

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieure de la Recherche Scientifique

المدرسة الوطنية العليا لعلوم البحر وتهيئة الساحل

Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement
du Littoral



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES EN VUE DE L'OBTENTION DU
DIPLOME D'INGENIEUR D'ETAT ET DE MASTER EN
SCIENCES DE LA MER

Option : Ingénierie de l'environnement marin et côtier

Thème :

*Contribution à l'étude du cycle annuel des flux air-mer
en CO₂ dans la baie de BOUISMAIL*

Présenté par :

- MEGARI Soria
- KHALFI Islem

Soutenu le 09 juillet 2024 devant le jury suivant :

H.Otmani	Maitre de conférences A	(ENSSMAL)	Président du jury
M.Keraghel	Maitre de conférences B	(ENSSMAL)	Examinatrice
M.AIT kaci	Master en science	(ENSSMAL)	Examineur
M.Zerrouki	Maitre-Assistant A	(ENSSMAL)	Promoteur
R.Harid	Maitre de conférence B	(ENSSMAL)	Co-promotrice

Remerciements

Ce mémoire reflète les efforts et les sacrifices consentis par plusieurs personnes que nous tenons à remercier chaleureusement.

Tout d'abord, nous exprimons notre gratitude envers Dieu, créateur de toutes choses, pour sa providence et ses innombrables bienfaits.

Nous adressons également nos sincères remerciements à notre promoteur, **M. ZERROUKI**, pour son accompagnement dans la conception et la réalisation de ce travail, ainsi que pour son dévouement professionnel malgré ses nombreuses responsabilités. Travailler sous votre direction a été un plaisir, et nous vous remercions pour votre amabilité, votre spontanéité, votre disponibilité et vos précieux conseils qui ont enrichi notre travail. Nous espérons que ce mémoire répondra à vos attentes et témoignera de la confiance que vous nous avez accordée.

Nous souhaitons également exprimer notre reconnaissance envers **Mme R. HARID**, notre co-promotrice, pour sa lecture attentive et ses corrections, ainsi que pour son implication, ses conseils et sa bienveillance constantes qui ont grandement contribué à la réussite de ce mémoire.

Nos remerciements s'adressent également aux membres du jury pour leur présence et leurs remarques constructives lors de la soutenance, ainsi qu'à nos enseignants dont l'enseignement a été précieux pour le développement de ce travail.

Nous tenons également à remercier tous les intervenants, enseignants et personnes ayant contribué de près ou de loin à ce projet et à notre parcours universitaire, en nous guidant, nous rencontrant, et en partageant leurs connaissances et leurs critiques pour enrichir nos réflexions.

Nous remercions également **l'ENSSMAL** pour avoir fourni un environnement propice à la recherche et à l'apprentissage. Nos remerciements vont également à notre famille et à nos amis pour leur soutien inconditionnel tout au long de cette période. Leur encouragement et leur amour ont été une source d'inspiration et de motivation.

Dédicace

À moi-même,

Pour avoir traversé les moments de doute avec résolution, pour ma persévérance inébranlable face aux défis et pour avoir maintenu ma passion pour la recherche intacte malgré les obstacles. Ce mémoire représente non seulement la culmination de mes efforts académiques, mais aussi le témoignage de ma détermination à contribuer au domaine avec rigueur et engagement. Que cette réalisation soit le début d'un parcours continu de croissance personnelle et professionnelle.

À mes chers parents,

Aucun mot, aussi signifiant soit-il, ne saurait exprimer le degré d'affection, de gratitude, de respect et de reconnaissance que j'éprouve pour vous. Votre présence à mes côtés m'a toujours apporté confiance et réconfort. Vous n'avez cessé de me soutenir et de m'encourager durant toutes les années de mes études, toujours présents à mes côtés pour me consoler quand il fallait et vos conseils ont toujours guidé mes pas vers la réussite. Que Dieu vous procure longue vie avec bonheur et santé chers parents, dont le mérite, les sacrifices et les qualités humaines m'ont permis de vivre ce jour.

À mes sœurs "Madjda", "Amira " et mon frère "Zakaria Rabah",

Pour nos fous rires, pour les liens solides qui nous unissent, je ne saurais exprimer les sentiments d'attachement que j'ai pour vous. Je vous souhaite beaucoup de bonheur et de courage dans vos vies.

À "Amina",

Celle qui n'est liée à moi ni par le sang, mais par la fragrance de l'amitié et de l'amour, ma fidèle amie qui m'a accompagnée durant mes études et les nuits d'examens qui nous ont réunies, à celle qui m'a entourée de patience et de courage, je te suis infiniment reconnaissante.

À mes amis, mes collègues

À mon binôme Islem

Soria

Dédicace

"Quand vous voulez, vous pouvez"

Le voyage n'était pas court, et il ne devait pas l'être, le rêve n'était pas proche, et le chemin n'était pas facile, mais je l'ai fait et j'ai réussi.

Louange à Dieu par amour, gratitude et reconnaissance, grâce à qui je regarde aujourd'hui un rêve longtemps attendu devenir réalité, dont je suis fier.

À mon ange pur et à ma force après Dieu, mon premier et éternel soutien, "ma mère", je te dédie cette réussite qui n'aurait pas pu se concrétiser sans tes sacrifices. Je suis reconnaissant que Dieu t'ait choisi parmi les humains comme le meilleur soutien et réconfort.

À celui qui m'a soutenu sans limites et donné sans contrepartie, "mon père".

À celui qui a tendu la main dans mes moments de faiblesse sans relâche, "mon frère unique Zinou", que Dieu te garde comme un soutien pour moi.

À mes amis, mes collègues

À mon binôme Soria

Islem

Liste des tableaux

Tableau 1: Dates et conditions météorologiques des sorties de prélèvement	27
Tableau 2: Les paramètres destinés à l'analyse et le nombre total des échantillons	28
Tableau 3: Les résultats obtenus des paramètres mesurés dans la baie de Bou Ismail	40

Liste de figures

Figure 1: Relation quasi-linéaire entre les émissions cumulées de CO ₂ et l'augmentation de la température à la surface du globe. Panneau supérieur. Source : GIEC [2021].	6
Figure 2: Schéma simplifié du cycle global du carbone Source : GIEC [2013].	8
Figure 3: Trois principales pompes océaniques régissent la régulation des changements naturels du CO ₂ atmosphérique par l'océan : la pompe de solubilité, la pompe biologique et la « contre-pompe » CaCO ₃ . Source : GIEC [2007].	10
Figure 4: Évolutions du pH dans les eaux méditerranéennes d'ici 2100 estimées selon le scénario climatique optimiste BI (trait en pointillés) et le scénario pessimiste A1F1 (trait plein) du GIEC (Goyet et al., 2016).	15
Figure 5: Image satellitale composite montrant les concentrations de chlorophylle de surface sur l'ensemble de la Méditerranée et révélant le gradient d'oligotrophie qui s'accroît d'ouest en est lié à la répartition des éléments nutritifs disponibles en profondeur (Raimbault, 2022).	20
Figure 6: Carte de la baie de Bouismail	22
Figure 7: Températures mensuelles entre 2014 et 2024 en Algérie	24
Figure 8 : Variation verticale de la température entre 2014 et 2024 dans la station SOMA au large	41
Figure 9 : Variation verticale de la salinité entre 2014 et 2024 dans la station SOMA au large	42
Figure 10 : Variation verticale du taux de saturation en oxygène entre 2014 et 2024 dans la station SOMA au large d'Ain Benian	43
Figure 11 : Variations des concentrations de la Chl a durant les mois de notre étude en fonction de la profondeur dans la station SOMA au large d'Ain Benian	44
Figure 12 : Variation verticale de l'alcalinité totale entre 2014 et 2024 dans la station SOMA au large d'Ain Benian	46
Figure 13 : Variation verticale de pCO ₂ entre 2014 et 2024 dans la station SOMA au large d'Ain Benian	47

Figure 14 : Comparaison de l'état de saturation de l'O₂ et pCO₂ entre 2015 et 2024 dans la station SOMA au large d'Ain Benian (1 : photosynthèse 2 : réchauffement 3 : refroidissement 4 : Respiration)49

Figure 15: Les cinq profils standard pour la [Chl a] identifiés par Lavigne et al. VI

Liste des abréviations

ENSSMAL : Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral

SOMA : Station d'Observation Marine Algérienne

GIEC : Groupe Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat

ODV: Ocean Data View

SMOW: Standard Mean Ocean Water

TRIS : 2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol

CO₂ : dioxyde de carbone

pH : Potentiel Hydrogène

AT/ TA : Alcalinité total

TCO₂ : Carbone Inorganique total

PCO₂ : Pression partielle de CO₂

DIC/CID : Carbone inorganique dissous

OD : oxygène dissous

SOMLIT : Service d'observation en milieu littorale

DCM: The deep chlorophyll maximum

Sommaire

Introduction.....	2
<i>1. Généralités.....</i>	<i>4</i>
1.1 Changement Climatique	5
1.2 Le cycle de carbone.....	7
1.2.1 Cycle naturel du carbone.....	7
1.2.2 Perturbation humaine	8
1.2.3 Le cycle océanique du carbone.....	9
1.2.4 Système des carbonates.....	10
1.3 Les flux de CO ₂ à l'interface océan atmosphère.....	13
1.4 Acidification de l'océan	14
1.5 Eutrophisation	16
1.5.1 Définition de L'eutrophisation	16
1.5.2 Indicateurs de l'eutrophisation	16
1.5.3 L'eutrophisation en méditerranée	19
<i>2. Zone d'étude.....</i>	<i>21</i>
2.1 Description géographique et présentation du site	22
2.2 Réseau hydrographique/apports terrigènes.....	23
2.3 Bathymétrie de la baie de bouismail	23
2.4 Sédimentologie de la zone	24
2.5 Climatologie	24
2.6 Sources potentielles de pollution	25
<i>3. Matériels et méthodes.....</i>	<i>26</i>
3.1 Conditionnement du matériel	27
3.2 Sortie en mer	27

3.3 Conditions météorologiques des sorties de prélèvement	27
3.4 Prélèvement	28
3.5 Mesure des paramètres physicochimiques et biologiques	29
3.5.1 Température et salinité.....	29
3.5.2 Oxygène dissous	29
3.5.3 Mesure du pH	32
3.5.4 Alcalinité totale	34
3.5.5 Chlorophylle a	35
3.5.6 Flux total de dioxyde de carbone.....	37
3.5.7 Étude du phytoplancton	38
Résultats et discussions.....	40
4.1 Température et salinité	41
4.2 Oxygène dissous et chlorophylle a.....	43
4.3 systèmes des carbonates	45
4.3.1 pH	45
4.3.2 Alcalinité totale	46
4.3.3 pCO ₂	47
4.4 Variations CO ₂ et OD.....	48
4.5 Flux air-mer en CO ₂	50
Conclusion	52
Références bibliographiques	55
Annexes	I

Introduction

Introduction

Depuis le début de l'industrialisation, les activités humaines ont provoqué une augmentation rapide des émissions de gaz à effet de serre dans l'atmosphère, principalement dues aux déversements anthropiques, notamment sous forme de dioxyde de carbone (CO₂) (IEA, 2017).

Actuellement, les teneurs en CO₂ atmosphérique ne cessent de croître. Exception faite d'une prise de conscience majeure et mondiale amenant à la réduction voire à l'arrêt de l'utilisation des énergies fossiles, cette augmentation perdurera (GIEC, 2021). En raison du lien étroit entre les divers réservoirs impliqués dans le cycle global du carbone, et notamment entre les compartiments océanique et atmosphérique, l'accumulation de CO₂ anthropique dans l'atmosphère impacte le cycle global du carbone, les flux entre les réservoirs naturels et, indéniablement, les capacités de stockage de ces derniers.

Le réchauffement climatique mondial entraîne divers impacts sur la planète, notamment une perturbation du cycle de l'eau, la fonte des glaces, l'élévation du niveau de la mer, des changements saisonniers dans les propriétés thermiques, une augmentation de la salinité et de la stratification des océans, ainsi qu'une intensification des événements climatiques extrêmes. Ces effets directs se traduisent également par des modifications des habitats naturels, des migrations d'espèces, une augmentation des zones à faible teneur en oxygène voire anoxiques, et des changements dans la chimie des carbonates océaniques, mettant en danger les organismes calcifiants planctoniques et benthiques (Wimart-Rousseau, 2021).

La mer Méditerranée est une mer marginale, semi fermée, qui représente 0,8 % de la surface océanique globale. Elle est connectée à l'océan Atlantique par le détroit de Gibraltar large de 14 km. Elle est l'une des zones marines où le changement climatique a déjà un impact détectable sur les caractéristiques et la circulation des masses d'eau, menaçant à court terme l'équilibre hydrique, les propriétés chimiques et les ressources biologiques. Dans ce cadre, la région méditerranéenne est confrontée à d'importants défis au XXI^e siècle pour s'adapter à ces conditions climatiques changeantes qui pourraient avoir des conséquences socio-économiques majeures. Elle doit être vue comme une sentinelle pour repérer les effets du changement climatique sur la dynamique et la biogéochimie des océans (Wimart-Rousseau, 2021).

Notre étude se concentre sur l'analyse des échanges de dioxyde de carbone (CO₂) entre l'air et la mer dans la baie de Bou Ismail, à travers diverses saisons. Nous avons exploré les

mécanismes régissant ces échanges, ainsi que le comportement de la baie en tant que source ou puits de CO₂ et d'oxygène (O₂) pour l'atmosphère. En outre, nous avons évalué l'état d'oxygénation de la baie et examiné comment les facteurs anthropiques influent sur le système des carbonates et l'activité biologique. Cette étude vise à éclairer notre compréhension des processus biogéochimiques dans cet écosystème côtier dynamique de l'Algérie, offrant ainsi des informations cruciales pour la gestion et la conservation des ressources marines et côtières.

Il existe un historique de données sur le système des carbonates dans la baie de Bou-Ismaïl (comme les travaux de Djaoudi & M'zyene. 2012, Djahnit & Yefsah. 2013, Zerrouki. 2014, Harid. 2014, Ait yakoub & Nasri. 2018, Aklouche & Bouraib. 2023).

Le travail a été organisé de la manière suivante :

- Trois sorties en mer ont été réalisées pour l'année 2024.
- Des mesures in situ et des analyses ont été effectuées.
- La 3^{ème} étape était de compiler les données de l'année 2024 avec toutes les données disponibles sur la région.
- Enfin, une présentation et discussion des résultats obtenus.

1. Généralités

Généralités

Le cycle du carbone, un processus complexe impliquant l'atmosphère, l'hydrosphère, lithosphère et la biosphère, est crucial pour la régulation climatique. Les océans, en absorbant le CO₂ atmosphérique, jouent un rôle majeur dans ce cycle. Cependant, leur capacité à agir en tant que puits de carbone est menacée par l'augmentation de l'absorption de CO₂ atmosphérique et le réchauffement climatique. Comprendre les échanges de CO₂ entre l'air et la mer est essentiel pour améliorer les modèles climatiques et anticiper les changements futurs. Ce chapitre met en lumière l'importance de ces échanges et les effets néfastes de l'eutrophisation, causée par un excès de nutriments d'origine humaine, sur les écosystèmes côtiers. En combinant ces analyses, elle offre des perspectives cruciales pour la gestion durable de l'environnement marin.

1.1 Changement Climatique

Le changement climatique, reconnu par la communauté scientifique, est largement attribué à l'activité humaine. Les gaz à effet de serre tels que le CO₂, H₂O, N₂O, CH₄, etc., présents naturellement dans l'atmosphère, contribuent à l'effet de serre qui régule la température terrestre autour de 15°C en retenant une partie du rayonnement infrarouge (Agence Parisienne du Climat, 2019). Cependant, l'augmentation des niveaux de CO₂, méthane et oxydes nitreux perturbe cet équilibre naturel, entraînant un réchauffement global de la surface terrestre (GIEC, 2021).

Depuis 1958, le taux de CO₂ atmosphérique a augmenté de façon constante, cette concentration n'a eu de cesse d'augmenter et a atteint la valeur moyenne globale de ~422.80 ppm pour l'année 2024[<https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/global.html>], un niveau jamais atteint depuis des millions d'années. Cette augmentation est principalement due aux émissions anthropiques de CO₂ provenant de l'utilisation de combustibles fossiles et de changements dans l'utilisation des terres (Wimart-Rousseau, 2021). Parallèlement, Les températures de surface globales sont à chaque décennie plus élevées que la précédente et la moyenne des températures de surface globale de la période 2011-2020 dépasse celle de la période 1850-1900 de 1,1 °C (figure 1), avec une hausse plus forte sur les continents (+1,6 °C) que sur les océans (+0,99 °C). Ainsi, d'après l'IPCC, la dernière période montrant une température de surface globale d'environ +1 °C au-dessus de la moyenne 1850-1900 avait probablement lieu il y a 6 500 ans (GIEC, 2021).

Comme le changement climatique se manifeste de manière globale avec des implications locales et planétaires, il a un impact majeur sur les océans. La fonte des glaciers et des calottes

glaciaires provoque une montée du niveau de la mer, mettant en danger les zones côtières et les écosystèmes marins. Les variations de température des océans perturbent les courants marins, modifiant les habitats et les migrations des espèces marines. De plus, les organismes marins et les récifs coralliens sont touchés par l'acidification des océans, qui est causée par une absorption accrue de dioxyde de carbone. Les événements météorologiques extrêmes, tels que les tempêtes et les ouragans, deviennent plus fréquents et plus intenses, provoquant des dommages aux écosystèmes marins et aux infrastructures côtières (Wimart-Rousseau, 2021).

Every tonne of CO₂ emissions adds to global warming

Global surface temperature increase since 1850–1900 (°C) as a function of cumulative CO₂ emissions (GtCO₂)

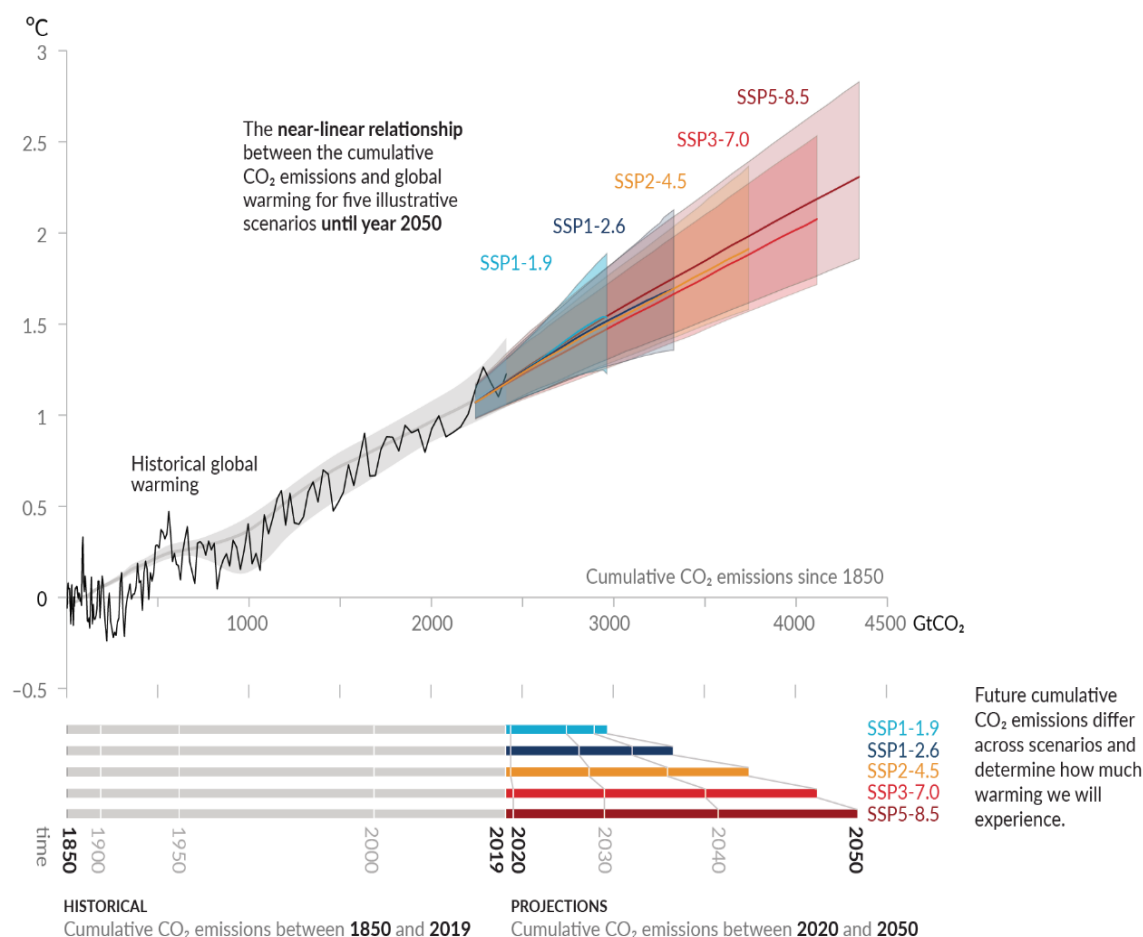


Figure 1: Relation quasi-linéaire entre les émissions cumulées de CO₂ et l'augmentation de la température à la surface du globe. Panneau supérieur. Source : GIEC [2021].

1.2 Le cycle de carbone

1.2.1 Cycle naturel du carbone

Le cycle du carbone est un processus fondamental caractérisé par des échanges dynamiques de carbone entre les réservoirs terrestres et atmosphériques. Chaque réservoir peut être une source de carbone en le relâchant ou un puits en l'absorbant (Gac, 2021). Ces échanges sont essentiels pour réguler les concentrations de dioxyde de carbone (CO₂) dans l'atmosphère et pour influencer le climat global. Le carbone circule à travers les réservoirs terrestres via des processus biologiques, chimiques et géologiques (figure 2), maintenant un équilibre dynamique. Il existe deux formes principales de carbone : organique et inorganique, présentes respectivement chez les organismes vivants et dans la croûte terrestre, l'atmosphère et l'hydrosphère. Les organismes utilisent le carbone pour créer de la matière organique et produire de l'énergie, essentiels à leur survie.

Les échanges de CO₂ entre les différents réservoirs sont régulés par des processus naturels tels que la photosynthèse, la respiration des êtres vivants, le dégazage des eaux, le volcanisme, l'altération des roches et l'érosion des sols. Cependant, les activités humaines perturbent ce cycle en émettant de CO₂, principalement par la combustion des énergies fossiles et la déforestation. Cette perturbation entraîne une augmentation du CO₂ atmosphérique, contribuant à l'effet de serre et au réchauffement climatique. Les océans jouent un rôle crucial en absorbant une partie du CO₂ atmosphérique, mais cette absorption entraîne une acidification des océans (Bauer et al., 2013).

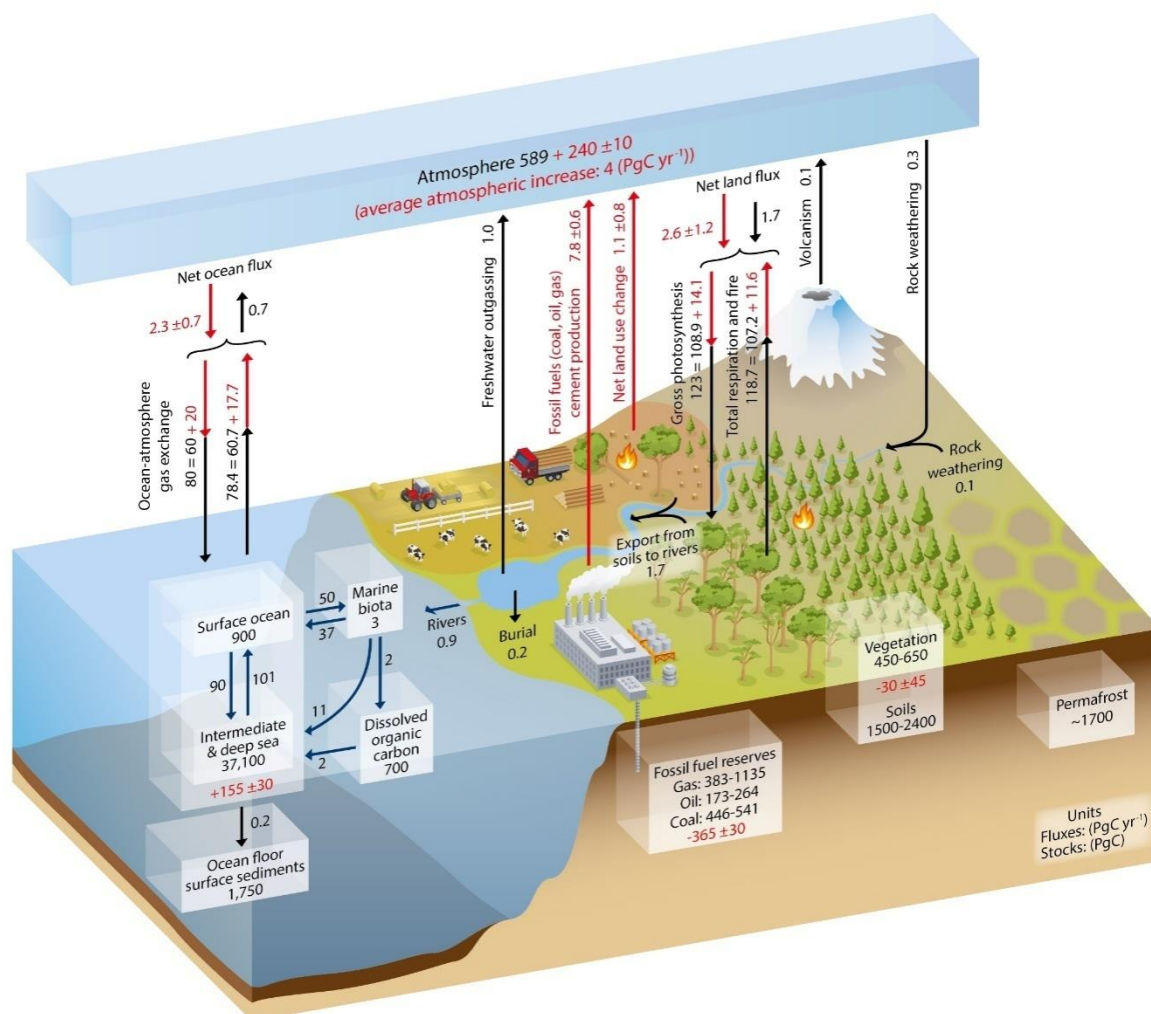


Figure 2: Schéma simplifié du cycle global du carbone Source : GIEC [2013].

1.2.2 Perturbation humaine

Les humains ont historiquement extrait et utilisé comme carburants fossiles des réservoirs enterrés sous terre, principalement pour satisfaire leurs besoins en énergie, notamment électrique et transport. Cependant, lorsque ces combustibles sont brûlés, ils libèrent du dioxyde de carbone (CO₂), qui avait été confiné dans les profondeurs de la Terre pendant des millions d'années. En principe, les environnements naturels, tels que l'océan et la biomasse végétale, possèdent une certaine capacité d'absorption du surplus de CO₂ libéré (Papaud & Poisson, 1985).

Cependant, malheureusement, l'homme aggrave encore plus la situation avec une déforestation intensive pour élargir son territoire et ses surfaces agricoles. Cette déforestation a deux effets négatifs, voire trois selon les perspectives : tout d'abord, elle s'oppose au

développement de la biomasse végétale nécessaire pour compenser la libération de CO₂, puis elle elle-même libère du CO₂ par la combustion du bois ou à cause de l'agriculture sur brûlis, qui peut dégrader définitivement le sol (Papaud & Poisson, 1985).

En outre, la déforestation provoque également la perte irréversible d'espèces animales qui habitaient cet écosystème. Ainsi, chaque année, l'humain libère en moyenne 30 gigatonnes (Gt) de CO₂, tandis que seulement 10 Gt de celui-ci sont absorbés par l'océan (Papaud & Poisson, 1985).

1.2.3 Le cycle océanique du carbone

Les océans interagissent constamment avec l'atmosphère en exprimant deux mécanismes principaux qui contribuent à transformer l'océan en réservoir de carbone atmosphérique :

Tout d'abord, La pompe physique (pompe de solubilité) de carbone est un mécanisme crucial qui régule l'accumulation de CO₂ dans l'atmosphère. Elle repose sur le fait que la température influence la solubilité du CO₂ dans l'eau. Les eaux chaudes des mers tropicales agissent comme des sources de CO₂, car elles retiennent moins de CO₂, tandis que les eaux froides des hautes latitudes agissent comme des puits de CO₂, car elles absorbent plus facilement le CO₂. Cette masse d'eau froide est plus dense va plonger en profondeur, ce qui engendre une séquestration de CO₂ atmosphérique. Ce processus est essentiel dans le cycle du carbone océan-atmosphère pour maintenir l'équilibre des niveaux de CO₂ dans l'atmosphère (Gac, 2021).

Deuxièmement, la pompe biologique dans les océans est un processus essentiel du cycle du carbone qui implique la capture et le stockage du carbone organique produit par la photosynthèse du phytoplancton dans les profondeurs marines. Ce processus est influencé par des facteurs tels que la disponibilité en lumière, la température, la profondeur de la couche mélangée et la disponibilité en nutriments (Longhurst & Glen Harrison, 1989).

Les organismes phytoplanctoniques et zooplanctoniques participent à un mécanisme dans les océans appelé contre-pompe des carbonates, où la formation de carbonate de calcium (CaCO₃) se produit. Consomme des ions bicarbonates (HCO₃⁻) et libère du CO₂. Ce processus réduit la quantité de carbone inorganique dissous dans l'eau de mer et agit à l'encontre de la pompe biologique en diminuant le transfert de carbone organique de la surface vers les profondeurs océaniques.

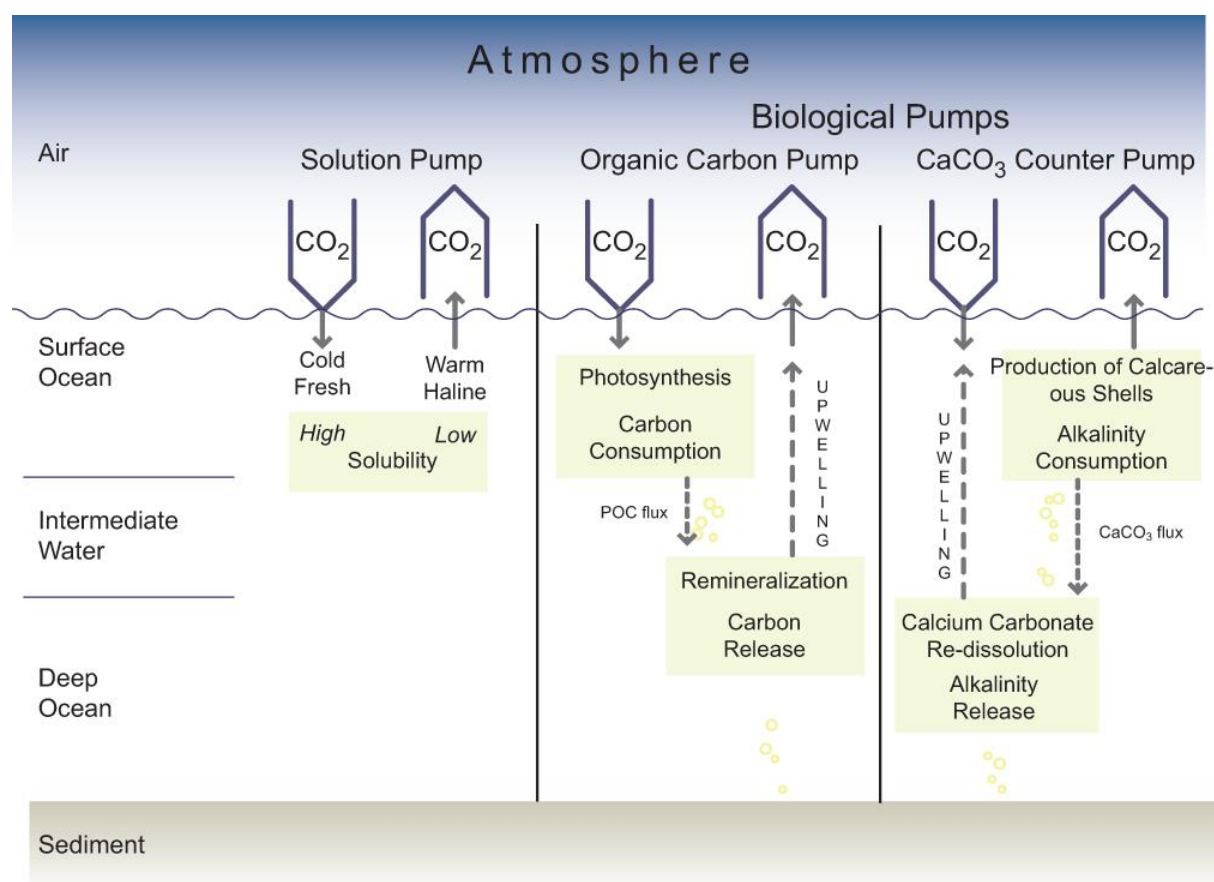


Figure 3: Trois principales pompes océaniques régissent la régulation des changements naturels du CO₂ atmosphérique par l'océan : la pompe de solubilité, la pompe biologique et la « contre-pompe » CaCO₃. Source : GIEC [2007].

1.2.4 Système des carbonates

La dissolution du CO₂ dans l'eau mène à la formation d'acide carbonique dont la dissociation induit une baisse du pH :



Le système des carbonates dans l'eau de mer est crucial pour maintenir l'équilibre du pH et réguler l'acidification des océans. Il implique des réactions chimiques complexes qui transforment le CO₂ en ions carbonates et bicarbonates (figure 3). Ces ions sont utilisés par les organismes marins pour construire des coquilles et des squelettes carbonatés. De plus, les ions carbonate interagissent avec les ions hydrogène pour maintenir le pH de l'eau de mer. Ce

système joue un rôle primordial dans le stockage du carbone inorganique total et l'absorption du CO₂ atmosphérique par les océans (Millero, 2013).

1.2.4.1 La pression partielle du CO₂ : pCO₂

La pression partielle d'un gaz est définie telle que (Roy-Barman and Jeandel, 2011):

$$p\text{CO}_2 = [\text{CO}_2] / \alpha\text{CO}_2$$

Où αCO_2 est la solubilité de CO₂

Les échanges de CO₂ entre l'air et la mer, les variations de température et de salinité, ainsi que l'activité biologique influencent la pression partielle de CO₂ à la surface des océans. Plus la salinité est élevée, moins la solubilité du CO₂ dans l'eau est importante, ce qui entraîne une réduction de la pression partielle de CO₂. Quant à la température, elle influence directement la solubilité du CO₂ dans l'eau : avec une température plus basse, la solubilité est plus grande, ce qui diminue la pression partielle du CO₂ dans l'eau.

1.2.4.2 Le pH :

Le pH est défini par :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

Où la concentration en ion hydrogène [H⁺] est exprimée en mol kg⁻¹ (D.O.E, 1994).

Dans l'eau de mer, trois échelles de pH différentes ont été mises en place pour la mesure du pH tel que : les échelles "Free", "Total" et "Seawater". Ces dernières ont été définies en fonction des espèces associées aux protons. (Wimart-Rousseau, 2021).

-L'échelle des protons libres ("Free scale" ; (Millero, 1977)) définit le pH tel que :

$$\text{pH}_F = -\log [\text{H}^+]_F$$

-L'échelle des protons totaux ("Total scale" ; (Dickson, 1993)) considère les protons libres et les protons associés aux sulfates tel que :

$$\text{pH}_T = -\log [\text{H}^+]_T = -\log ([\text{H}^+]_F + [\text{HSO}_4^-])$$

-L'échelle de l'eau de mer ("SWS, Sea Water Scale" ; **(Dickson & Millero, 1987)**) considère, en plus des protons libres, les protons associés aux sulfates et aux fluorures présents dans le milieu tel que :

$$\text{pH}_{\text{sws}} = -\log [\text{H}^+]_{\text{sws}} = -\log ([\text{H}^+]_{\text{F}} + [\text{HSO}_4^-] + [\text{HF}^-])$$

En moyenne, le pH des eaux de surface des océans ouverts varie entre 7,9 et 8,3, avec une tendance à la basicité (pH >7) généralement observée dans les eaux océaniques (GIEC, 2007). Il est noté que le pH de l'eau de mer commence à baisser de manière significative seulement lorsque la concentration en ions H⁺ atteint environ 3 mmol kg⁻¹ (Zeebe & Wolf-Gladrow, 2001).

1.2.4.3 Alcalinité Total : AT

La totalité de l'alcalinité d'un échantillon d'eau de mer est définie comme le nombre de molécules d'ions hydroxyde (OH⁻) correspondant à un excès de protons acceptants comparés aux protons donneurs présents dans un kilogramme de cette solution (D.O.E, 1994). Elle est définie par :

$$\text{TA} = [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2 [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{Si} [\text{OH}]^3] + [\text{NH}_3] + [\text{HS}^-] + \dots - [\text{H}^+]_{\text{F}} - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}] - [\text{H}_3\text{PO}_4] - \dots;$$

Dans le milieu marin, l'acidification est régulée par l'alcalinité totale (TA), contrairement à la concentration de dioxyde de carbone inorganique (DIC). L'alcalinité totale désigne la somme de tous les ions basiques faibles présents dans l'eau, qui peuvent être neutralisés par un acide fort jusqu'à atteindre l'équivalent du CO₂. Principalement constituée d'ions carbonates et bicarbonates, l'alcalinité totale joue un rôle crucial dans la neutralisation des ions H⁺ issus de la dissociation de l'acide carbonique. La concentration en ions CO₃²⁻ est un indicateur de la capacité tampon de l'eau de mer. Une diminution notable de la concentration en ions carbonates entraîne une diminution du pH de l'eau de mer. La dissociation de l'acide carbonique amplifie la capacité d'absorption du dioxyde de carbone atmosphérique par rapport à la simple dissolution du CO₂, en accord avec la loi de Henry.

1.2.4.4 Le CO₂ Total : TCO₂

Le carbone inorganique dissous (DIC) ou CO₂ total (TCO₂) dans l'eau de mer, représente la totalité des formes de carbone non organiques présentes dans une solution aqueuse, incluant le dioxyde de carbone dissous et d'autres composés comme le carbonate et le bicarbonate.

Le TCO₂ est défini par :

$$\text{TCO}_2 = [\text{CO}_2^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

Les proportions des différentes espèces sont d'environ 1% de CO₂, 90% de bicarbonate (HCO₃⁻) et 9% de carbonate (CO₃²⁻) (Gemayel, 2015).

1.3 Les flux de CO₂ à l'interface océan atmosphère

Les flux de CO₂ à l'interface océan-atmosphère représentent les échanges air-mer de dioxyde de carbone. L'océan absorbe une partie du CO₂ atmosphérique, mais il émet également du CO₂ dans l'atmosphère. Ils se produisent principalement via des mécanismes dynamiques et thermodynamiques. Malgré ces méthodes indirectes, on peut mesurer directement les flux de CO₂ grâce à diverses techniques (Rangama, 2004).

Le flux local de CO₂ à l'interface air-mer (F) peut s'écrire ainsi :

$$F = K \cdot [(S_{\text{eau}} \cdot p\text{CO}_{2\text{w}}) - (S_{\text{surf}} \cdot p\text{CO}_{2\text{atm}})]$$

Avec **F** : le flux local de CO₂ entre l'océan et l'atmosphère (positif quand il est dirigé de l'océan vers l'atmosphère).

K : la vitesse de transfert du gaz (cm h⁻¹). Caractérise la rapidité des échanges air-mer de CO₂.

S : la solubilité du gaz (mol m⁻³ atm⁻¹). Le terme 'eau' désigne la solubilité dans la couche de surface océanique et le terme 'surf', la solubilité à l'interface air-mer.

Et le flux global de CO₂ à l'interface air-mer :

$$F_{\text{global}} = \iint (k \cdot s \cdot \Delta p\text{CO}_2) dr_2 dt$$

Avec $\Delta p\text{CO}_2 = p\text{CO}_2 - p\text{CO}_{2\text{atm}}$ (μatm).

La variabilité du flux dépend donc de l'intégrale du produit de k_s et de $\Delta p\text{CO}_2$. D'après (Etcheto et Merlivat, 1988), k_s et $\Delta p\text{CO}_2$ sont très variables dans l'espace et dans le temps.

Donc, il est nécessaire de connaître d'abord leur variabilité respective.

$\Delta p\text{CO}_2$ est la différence de la pression partielle du CO_2 à l'interface air-mer. Elle détermine si l'eau de mer est sous-saturée ou sursaturée en CO_2 par rapport à l'atmosphère. Dans le cas où la pression partielle du CO_2 dans l'eau ($p\text{CO}_2$) est supérieure à celle dans l'air ($p\text{CO}_{2\text{atm}}$), une partie du CO_2 présent dans l'eau "s'échappe" vers l'atmosphère. Dans le cas contraire, le CO_2 atmosphérique est absorbé par l'océan. C'est donc $\Delta p\text{CO}_2$ qui dicte le sens des échanges du CO_2 entre l'océan et l'atmosphère (Rangama, 2004).

1.4 Acidification de l'océan

Depuis le début de l'ère industrielle, les océans ont joué un rôle crucial en absorbant environ un tiers du dioxyde de carbone (CO_2) émis par les activités humaines (Gruber et al., 2019). Cette absorption a contribué à limiter le réchauffement climatique en maintenant la concentration atmosphérique de CO_2 à un niveau moins élevé, atténuant ainsi les impacts sur le climat mondial. Toutefois, cette absorption a entraîné une acidification des océans, perturbant l'équilibre chimique de l'eau de mer. Cette acidification, qui varie d'une région à l'autre, est particulièrement prononcée en Méditerranée en raison du renouvellement rapide des eaux profondes et d'une alcalinité plus élevée favorisant la dissolution du CO_2 atmosphérique (Álvarez et al., 2014).

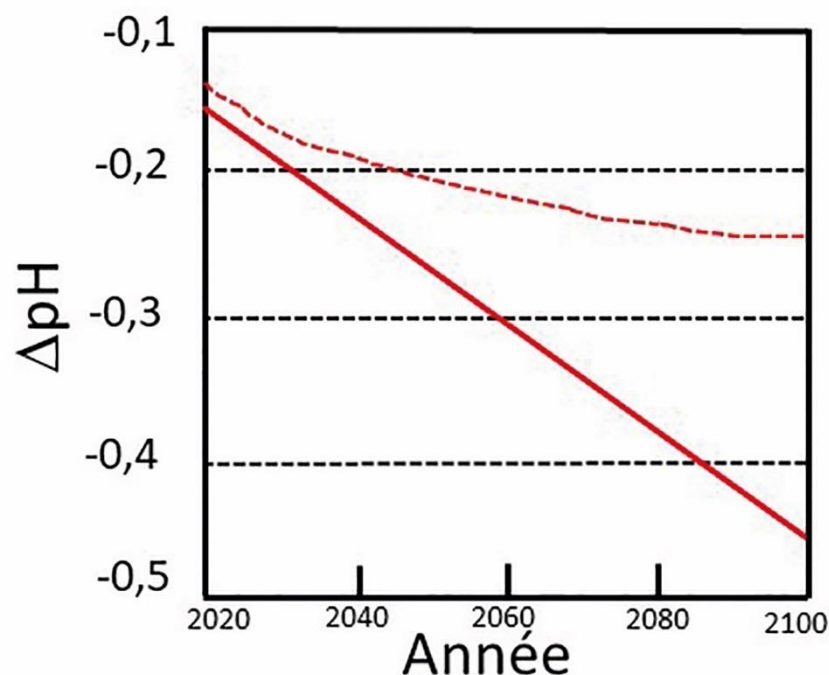


Figure 4: Évolutions du pH dans les eaux méditerranéennes d'ici 2100 estimées selon le scénario climatique optimiste BI (trait en pointillés) et le scénario pessimiste A1F1 (trait plein) du GIEC (Goyet et al., 2016).

Les données sur les variations des taux de CO_2 et du pH des océans sont encore limitées, mais les projections des modèles climatiques vont dans le même sens pour l'avenir (Raimbault, 2022). Selon différentes hypothèses climatiques, il est envisagé que le pH des océans puisse diminuer de manière significative d'ici 2100 (figure 4), avec des baisses attendues allant de -0,245 à -0,462 unité dans le bassin occidental et de -0,242 à -0,457 unité dans le bassin oriental (Raimbault, 2022). Cette acidification croissante des océans aura des conséquences graves sur la vie marine en perturbant la disponibilité des ions nécessaires à la formation de structures calcaires pour de nombreux organismes marins. Ces transformations menacent la chaîne alimentaire marine, la biodiversité et les ressources économiques liées aux océans (Raimbault, 2022).

1.5 Eutrophisation

1.5.1 Définition de L'eutrophisation

L'eutrophisation comme une augmentation des nutriments dans l'eau, entraînant divers changements indésirables tels que la croissance excessive d'algues et de plantes aquatiques, la dégradation de la qualité de l'eau, et d'autres altérations nuisibles à ses utilisations variées (Daouda M., 2010).

Elle se caractérise par l'augmentation des apports en matière organique (MO) et en éléments nutritifs (azote [N] et phosphore [P]) dans les écosystèmes aquatiques, stimulant ainsi leur production biologique. Cette augmentation de la production biologique entraîne des changements dans les caractéristiques de l'écosystème, tels qu'une accumulation accrue de sédiments et de MO, une réduction de l'oxygène dissous (OD) due à la décomposition bactérienne de la MO (créant des zones hypoxiques), une diminution de la biodiversité locale et un remplacement d'espèces par d'autres mieux adaptées aux nouvelles conditions. De nombreux facteurs influencent l'eutrophisation, notamment les nutriments (leur concentration, leurs formes, leurs ratios, etc.), la production primaire (la taxonomie, les assemblages spécifiques, la biomasse, etc.) et les caractéristiques physiques du milieu (la connectivité avec le milieu terrestre, les affluents, les courants, la bathymétrie, etc.), rendant ainsi son étude complexe (Howarth et collab., 2000 ; Smith et Schindler, 2009).

1.5.2 Indicateurs de l'eutrophisation

Les signes indicateurs de l'eutrophisation se manifestent dans les compartiments de l'écosystème touchés par les apports en éléments nutritifs dans l'eau permettent de déterminer l'état et/ou le niveau d'eutrophisation d'un écosystème aquatique (Daouda M., 2010).

1.5.2.1 Phytoplancton :

Les proliférations du phytoplancton, communément appelées blooms, sont intimement liées aux apports d'azote et de phosphore dans l'environnement aquatique. Pour évaluer ces proliférations, il est nécessaire de procéder à des comptages précis. Les taux de chlorophylle, qui servent d'indicateurs de la biomasse du phytoplancton, sont étroitement liés aux variables de routine mesurées.

Le terme "phytoplancton" désigne le plancton d'origine végétale, défini comme l'ensemble des organismes microscopiques mesurant entre 0,2 et 100 μm et flottant plus ou moins passivement dans les eaux, transportés par les courants (Messié, 2006). Ces organismes, autotrophes, produisent leur propre matière organique par photosynthèse (Del Rocio, 1988), captant ainsi l'énergie lumineuse, le CO_2 dissous et les éléments nutritifs présents dans l'eau de mer pour produire de l'oxygène et de la matière organique carbonée (Messié, 2006). Ils jouent ainsi un rôle de pompe biologique dans la fixation du gaz carbonique, participant au cycle du carbone. Le phytoplancton se compose d'une variété de microalgues unicellulaires, pouvant être solitaires ou regroupées en colonies, avec une taille variant de quelques microns à quelques centaines de microns, et une diversité morphologique souvent liée à l'adaptation à la mobilité (flottaison et mouvements verticaux).

L'équilibre entre la concentration de CO_2 dans l'atmosphère et celle dans les océans est maintenu. Pendant la photosynthèse, le phytoplancton diminue la concentration de CO_2 dans les eaux océaniques et libère de l'oxygène comme déchet. Cette diminution permet aux océans d'absorber du CO_2 supplémentaire provenant de l'atmosphère. De plus, lorsque le phytoplancton meurt, ses organismes tombent au fond des océans et sont recouverts par d'autres organismes morts et des sédiments. En piégeant le carbone de cette manière, les océans agissent comme un important puits (Jaquet et al., 1999).

1.5.2.2 Oxygène dissous :

Ce paramètre joue un rôle crucial dans la détermination de la qualité environnementale et exerce une influence prépondérante sur la plupart des processus biologiques au sein des écosystèmes aquatiques (Aminot et al., 1983). Il est utilisé essentiellement pour les eaux de surface et dans le diagnostic biologique du milieu eau et représente l'un des gaz dissous les plus significatifs dans l'eau de mer en termes de quantité. La mesure de ce paramètre se concentre exclusivement sur la quantification de l'oxygène moléculaire (O_2) en solution. Sa concentration et sa saturation dans l'eau de mer sont soumises à la régulation de multiples processus physiques, chimiques et biologiques :

- Echanges à l'interface air-mer ;
- Utilisation dans les réactions d'oxydation chimique ;
- Diffusion et mélange au sein des masses d'eau ;
- Utilisation par les organismes aquatique pour la respiration et photosynthèse ;

- Utilisation dans les phénomènes de photo-oxydation ;
- Production in situ par la photosynthèse.

La concentration de l'oxygène de l'eau est sous influence des processus biologiques. Ces derniers permettent soit, sa saturation dans les zones eutrophes (accroissement important du phytoplancton), une eau très aérée est généralement sursaturée en oxygène ou la sous-saturation de l'eau dans les zones riches en matières carbonées dégradables par des micro-organismes (oxydation de la matière organique, nitrification de l'azote ammoniacal) (Aminot et al., 1983).

Dans le cas de leur absence, sa concentration dans l'eau de mer en contact de l'air n'est qu'en fonction de la pression atmosphérique, la température et de la salinité de l'eau, on parle de la concentration d'équilibre ou saturation (Aminot and Kérouel, 2004).

1.5.2.3 Chlorophylle a

La chlorophylle-a (Chl-a) est le principal pigment impliqué dans la photosynthèse des plantes. Elle joue un rôle crucial dans le cycle mondial du carbone et sert d'indicateur essentiel pour évaluer la santé et la productivité des écosystèmes aquatiques (Righetti et al., 2019 ; Sun et coll., 2021 ; Mouw et al., 2016). Ce pigment étant commun à tous les organismes photosynthétiques aérobies, Il est très sensible à une élévation de température, une forte intensité lumineuse et des vapeurs acides (Protocole national chlorophylle,2023).

La concentration de Chl-a est directement liée à la quantité de phytoplancton dans les plans d'eau. Les variations de sa concentration peuvent signaler des changements dans l'équilibre de ces écosystèmes, comme la prolifération d'algues nuisibles ou une diminution de la productivité (Ho et al., 2019). Ainsi, une mesure précise et opportune de la concentration de chlorophylle-a est cruciale pour comprendre et prédire les flux de carbone et d'autres cycles élémentaires dans les océans (Laufkötter et al., 2016; Salgado-Hernanz et al., 2019).

1.5.2.4 Sels nutritifs

Des recherches ont montré que les éléments qui limitent le plus la photosynthèse sont l'azote, le phosphore et le silicium, ce qui les désigne comme des éléments nutritifs biolimitants. La présence abondante de ces éléments dans les eaux marines est un indicateur de leur fertilité. Les organismes photosynthétiques utilisent ces éléments, principalement sous forme oxydée tels que CO_2 , H_2O , NO_3^- , PO_4^- , et aussi $\text{Si}(\text{OH})_4$ pour les organismes à coques siliceuses, comme

substrats pour leur croissance. Les sels nutritifs présents dans l'eau de mer peuvent provenir de deux sources principales :

- Source internes : Les sources principales de ces éléments, à savoir l'azote, le phosphore et le silicium, incluent les sédiments, qui renferment une réserve importante de matière organique n'ayant pas eu le temps de se minéraliser avant son dépôt, ainsi que les remontées d'eaux profondes, qui sont enrichies en sels nutritifs.
- Sources externes : Les sources d'apports terrestres comprennent les déversements des voies fluviales ainsi que les apports directs, tandis que les apports atmosphériques proviennent des précipitations. Il est à noter que cette dernière source n'est pas applicable au phosphore.

Leur importance en milieu marin réside dans leur rôle de substrat chimique essentiel pour le phytoplancton. Ainsi, la fertilité d'une eau marine est reflétée par sa richesse en sels nutritifs. Ces composés agissent également en tant que traceurs chimiques non conservatifs, influencés par des facteurs physiques, chimiques et biologiques. Ils sont cruciaux pour la caractérisation et l'identification des masses d'eau, ainsi que pour la compréhension de divers phénomènes océaniques tels que la circulation des eaux, la production primaire marine et les cycles biogéochimiques de certains éléments chimiques, en particulier dans des régions telles que la Méditerranée.

1.5.3 L'eutrophisation en méditerranée

La mer Méditerranée est souvent considérée comme un bassin oligotrophe avec des zones riches en sels nutritifs principalement dues aux upwellings, ce qui influence sa productivité biologique. (Siokou-Frangou et al., 2010; Sournia, 1973). Les données de télédétection confirment cette idée en montrant une mer principalement oligotrophe, mais avec des zones rouges de productivité biologique dans certaines régions (figure 5).

Les mécanismes de cette productivité varient selon les régions, impliquant des facteurs tels que l'échange d'eau, les forces de marée et les apports fluviaux. Cependant, l'augmentation de la fertilisation des eaux côtières par les rivières en raison des activités humaines conduit à l'eutrophisation (Diaz 2001), menaçant les écosystèmes côtiers. L'excès de nutriments, en particulier l'azote et le phosphore, est crucial dans le développement des proliférations d'algues nuisibles.

L'eutrophisation entraîne également une diminution de l'oxygène, provoquant des zones d'hypoxie qui affectent la faune benthique. Ces problèmes ont augmenté mondialement ces dernières années, y compris le long de la côte nord de la mer Méditerranée, en relation avec la qualité de l'eau douce et la teneur en nutriments inorganiques.

À l'échelle mondiale, le nombre et l'étendue des zones anoxiques et hypoxiques ont considérablement augmenté ces dernières années (Diaz and Rosenberg, 2008), ce qui inclut plusieurs régions le long de la côte nord de la mer Méditerranée (Rabouille et al. 2008). Dans ce bassin, on a décrit comment l'évolution temporelle de la productivité globale de la mer Méditerranée est liée à la qualité de l'eau douce, en particulier à la teneur en nutriments inorganiques, au cours des 50 dernières années (Macias et al. 2014).

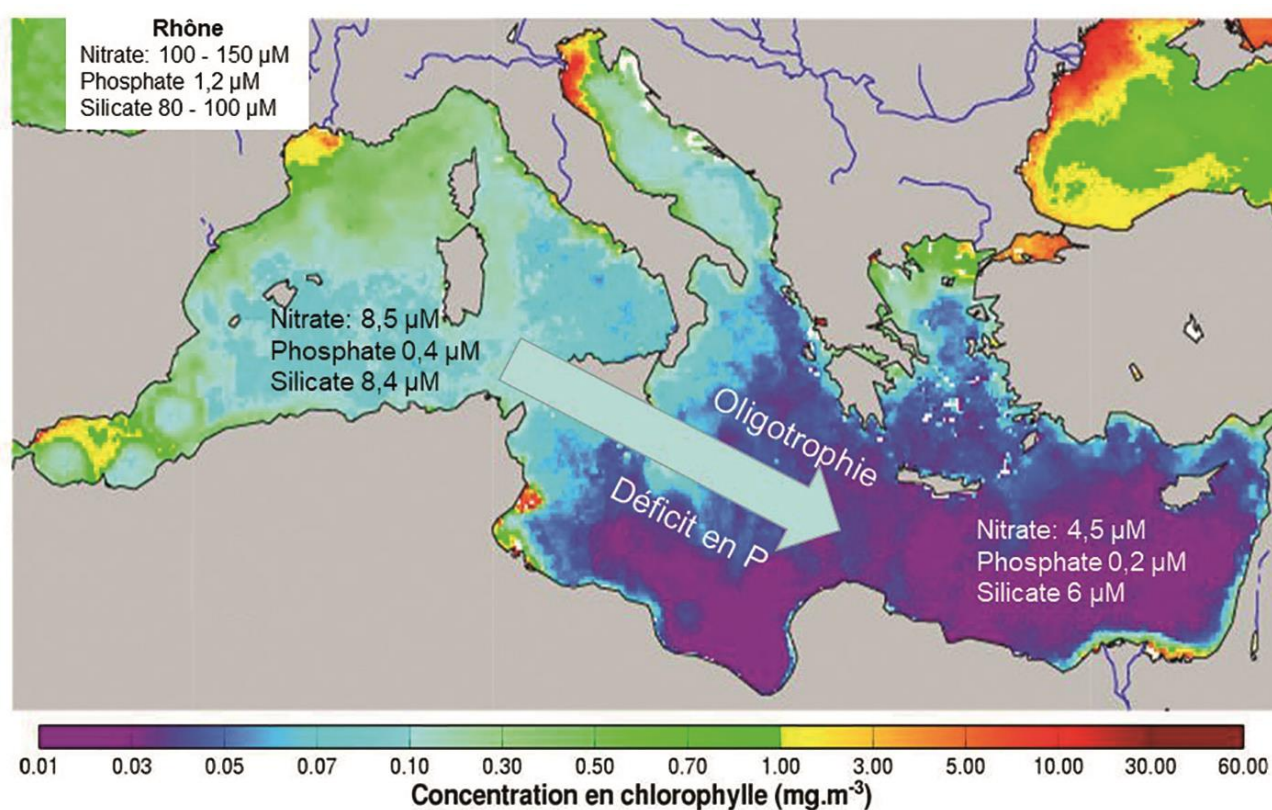


Figure 5: Image satellitale composite montrant les concentrations de chlorophylle de surface sur l'ensemble de la Méditerranée et révélant le gradient d'oligotrophie qui s'accroît d'ouest en est lié à la répartition des éléments nutritifs disponibles en profondeur (Raimbault, 2022).

2. Zone d'étude

Zone d'études

Ce chapitre examine de manière détaillée la baie de Bou-Ismaïl, en mettant en avant son contexte géographique et ses caractéristiques afin d'appuyer les objectifs de recherche. Sélectionné pour l'étude des échanges de CO₂ entre l'air et la mer ainsi que de l'eutrophisation,

Ce site est privilégié pour sa facilité d'accès à la fois géographiquement et opérationnellement, en raison de sa proximité avec les ports, les voies navigables, et sa profondeur. La baie est soumise à l'influence des activités humaines et de l'hydrodynamisme du courant algérien, ce qui en fait un environnement dynamique favorable à la recherche. Sa proximité avec des zones dotées de données historiques renforce son potentiel pour des analyses comparatives approfondies et une meilleure compréhension des phénomènes étudiés.

2.1 Description géographique et présentation du site

La station que nous avons nommée « Station d'Observation Marine Algérienne "SOMA" », est située dans la baie de Bou Ismaïl, qui est une baie significative de la côte algérienne en raison de ses ports économiquement importants, notamment le port de Bou Haroun. Elle est située au cœur du littoral algérien, à 50 km à l'ouest d'Alger, s'étendant entre les coordonnées géographiques 2°25' E et 36°38' N à l'ouest, et 2°55' E et 36°48' N à l'est. Ses limites sont définies par divers points géographiques, incluant Cap Caxine à l'est et le Mont Chenoua à l'ouest, couvrant une superficie d'environ 350 km². Cette baie est alimentée par plusieurs cours d'eau, dont les oueds Mazafran, Nador et Béni-messous.



Figure 6: Carte de la baie de bouismail

2.2 Réseau hydrographique/apports terrigènes

La baie de Bou Ismail accueille plusieurs oueds dont les apports sont fortement liés aux conditions climatiques locales (Bachari,2008).

-L'Oued Mazafran : le plus grand des oueds qui s'écoulent dans la baie, couvre un bassin versant de 1850 km² et sa production solide annuelle varie entre 1400 et 1800 tonnes par kilomètre carré. Sa production liquide atteint environ 43,8 millions de mètres cube par an, avec une production solide totale de près de trois millions de tonnes par an à l'embouchure. Les apports de l'oued dépendent fort du régime hydrologique local, caractérisé par un long étiage allant de juin jusqu'à début décembre, lorsque seulement 17,38 % du débit annuel est observé. De décembre à avril, les débits augmentent considérablement, représentant 82,61 % du débit annuel total, aboutissant à une plage sablonneuse située entre Douaouda et Zéralda avec un débit maximal de 7 566 m³/s (Bachari, 2008).

-L'oued Nador : Présente un bassin versant d'une superficie de 200 à 300 Km². Son débit Liquide est de 28 millions m³/an (0,89 m³/s). Il regroupe trois oueds qui jouent un rôle important dans les apports en eaux usées et sédimentation (Bachari, 2008).

-L'oued de Beni-Messous : Est situé entre El-Djamila et « club des pins » à 18 Km à l'ouest d'Alger. Son débit est faible par rapport au débit des oueds précédemment cités et estimé à 7.7 millions m³/an (0,245 m³/s) (Benzohra, 1993).

2.3 Bathymétrie de la baie de bouismail

La limite entre la marge continentale algérienne et les plaines abyssales est généralement marquée par la courbe bathymétrique des 200 mètres. Cette limite, qui présente une largeur moyenne de 24 kilomètres, s'étend jusqu'à 55 kilomètres au maximum dans la baie de Bou-Ismaïl. Le plateau continental, caractérisé par sa largeur étroite, varie de 3 kilomètres entre Sidi Fredj et Alger à un maximum de 13 kilomètres au niveau du Mont Chenoua. Sa pente, qui avoisine les 2 à 3%, subit une inflexion nette près de l'isobathe 100m. Quelques formations rocheuses émergent au large du Mazafran et de Bousmail, perturbant légèrement cette pente régulière (Bachari, 2008).

2.4 Sédimentologie de la zone

L'analyse des sédiments de la baie de Bou-Ismaïl montre une grande diversité sur le plan sédimentaire, neuf faciès identifiés : les sables fins, les sables fins envasés, les vases sableuses, les sables graveleux, les graviers envasés, les sables grossiers et fins graviers, les vases pures, le faciès rocheux et l'herbier Posidonies océanique (LEM, 1998).

La répartition de ces faciès n'est pas identique, ainsi deux régions apparaissent : la région est ou orientale et la région ouest ou occidentale. Chaque région présente des caractéristiques sédimentologique propres, fut déjà signalé par Belkessa (1999). Les vases pures sont très développées dans la région Ouest et forment ainsi une importante vasière littorale, tandis que les graviers envasés sont dans la région est. Le faciès des sables grossiers et des fins graviers, le faciès des sables graveleux n'est présent que dans la région orientale ; les sables graveleux se limitent au secteur oriental. (LEM, 1998).

La dynamique sédimentaire dans la baie de Bou-Ismaïl est principalement gouvernée par la dérive littorale due aux houles du Nord-Ouest et du Nord-Est. En particulier, les houles du Nord Est induisent des courants qui transportent les sédiments depuis les eaux plus profondes vers le port de Bouharoun par la passe d'entrée orientée Nord Est, comme décrit par Mokrani (1998).

2.5 Climatologie

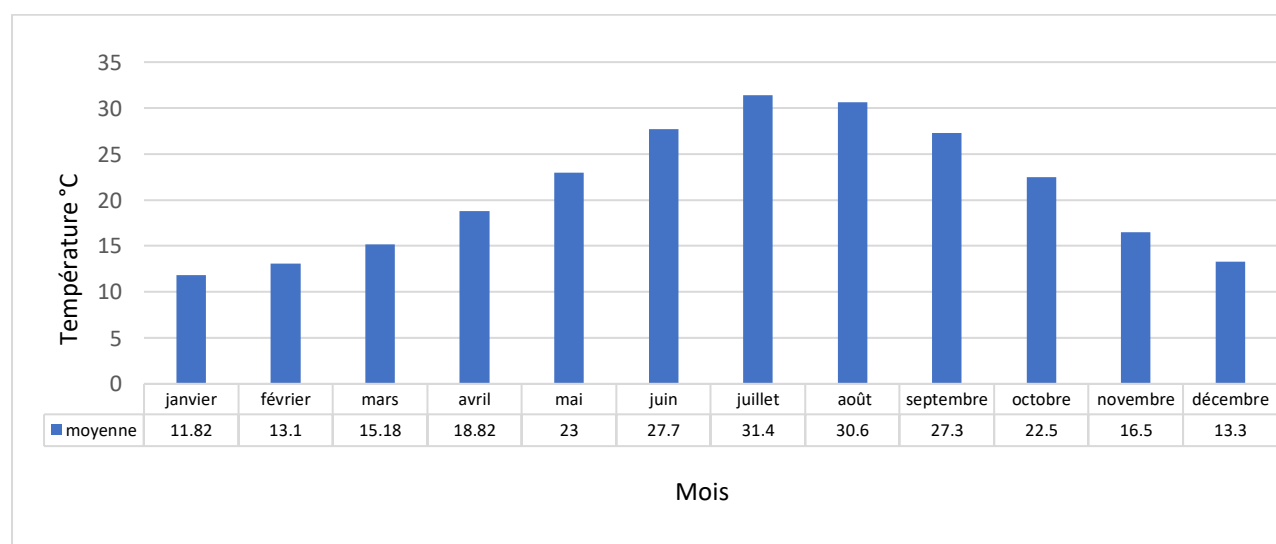


Figure 7:Températures mensuelles entre 2014 et 2024 en Algérie

L'analyse des moyennes de température mensuelle sur la période 2014-2024 indique que Janvier représente le mois le plus froid, tandis qu'août enregistre les températures moyennes

les plus élevées (figure 7). Les valeurs minimales et maximales observées durant cette période sont de 11,82°C et 31,4°C respectivement.

Les températures et les précipitations ont été obtenues à partir du site web (<https://www.historique-meteo.net/afrique/algerie/2014/>).

2.6 Sources potentielles de pollution

La baie de Bou Ismail est l'une des régions les plus polluées d'Algérie. Les différentes sources de pollution dans cette baie peuvent être résumées comme suit :

- Rejets domestiques : Les villes et les stations touristiques situées le long de la côte rejettent des eaux usées domestiques non traitées directement dans la mer.
- Oueds : Les oueds, cours d'eau intermittents, traversent les centres urbains et transportent les eaux usées provenant des terres agricoles, ainsi que les effluents urbains et industriels, jusqu'à la mer (Mazafran, Béni-Messous et Nador).
- Ruissellement agricole : Le ruissellement des activités agricoles, incluant l'utilisation d'engrais et de pesticides, peut se déverser dans la baie, contribuant ainsi à la pollution de l'eau.
- Effluents industriels : Les installations industrielles situées à proximité de la baie peuvent rejeter directement dans la mer des eaux usées non traitées ou partiellement traitées contenant divers polluants. Par exemple, l'entreprise DAEL, spécialisée dans la production de matériel électrique, ou Hippocampe, fabricant de céramique.
- Déchets solides : L'élimination inadéquate des déchets solides, y compris les plastiques et autres matériaux non biodégradables, peut entraîner une pollution marine par les déchets et le ruissellement.

3. Matériels et méthodes

Matériels et méthodes

Ce chapitre offre une vue d'ensemble des méthodes de recherche utilisées pour atteindre les objectifs de l'étude et répondre aux questions soulevées. Il couvre le matériel, les procédures expérimentales et les techniques analytiques appliquées pour la collecte et l'analyse des données. En présentant une méthodologie claire et reproductible, cette section garantit la rigueur scientifique et la fiabilité des résultats exposés dans le chapitre suivant. Une approche méthodique et bien structurée permet de formuler des conclusions pertinentes.

3.1 Conditionnement du matériel

Avant chaque sortie en mer, tous les flacons sont rincés avec de l'eau de robinet, puis avec de l'eau acidulée à base d'acide chlorhydrique à 0,1N, ensuite ils sont rincés avec l'eau distillée, séchés à l'étuve à 50°C ensuite ils sont numérotés et gardés à l'abri de la lumière, évitant toute contamination.

3.2 Sortie en mer

Les sorties en mer ont représenté une opportunité précieuse pour observer l'impact des changements induits par des facteurs anthropiques et le changement climatique dans cette baie. Ces sorties ont joué un rôle crucial dans la méthodologie, impliquant la navigation à travers la mer d'Ain Benian jusqu'à notre site de prélèvement situé à 36°49'30"N 2°51'45"E.

3.3 Conditions météorologiques des sorties de prélèvement

Tableau 1: Dates et conditions météorologiques des sorties de prélèvement

Sorties	Date	Temps	T°C max	T°C min	Etat de la mer
1	25/01/2024	Ensoleillée	22	14	Très calme
2	19/03/2024	Partiellement Ensoleillée	18	10	Calme
3	16/04/2024	Ensoleillée	19	12	Calme

3.4 Prélèvement

Des prélèvements d'eau de mer ont été réalisés à différentes profondeurs (1m, 5m, 10m, 25m, 50m, 75m) au sein d'une station. Les échantillons ont été collectés à l'aide d'une bouteille de prélèvement de type Niskin d'une capacité de 5 litres pourvues d'un lest et d'un messenger pour qu'elle se ferme à distance à la profondeur visée. Après avoir remonté les bouteilles à bord, les flacons ont été rincés deux fois avec de l'eau de mer à analyser pour éviter toute contamination, puis remplis sans provoquer de contaminations sur les échantillons.

Pour prévenir toute contamination par les gaz, les échantillons ont été analysés dans l'ordre suivant : oxygène dissous, alcalinité, pH, température, salinité, phytoplancton et enfin chlorophylle a (les gants étaient obligatoires pendant le prélèvement).

Tableau 2: Les paramètres destinés à l'analyse et le nombre total des échantillons

Paramètres	Nombres d'échantillons au total	Matériel	Bouchage	Volume
Température	Mesure in situ	-	-	-
Salinité	18	Flacon en verre Transparent	Plastique, à vis	≈100ml
Oxygène dissous	18	Flacon en verre Transparent a col rodé	Bouchage à doigt en verre	≈280ml
pH	18	Flacon en verre Transparent	Plastique, à vis	≈100ml
Alcalinité	18	Flacon en verre Transparent	Plastique, à vis	≈500ml
Phytoplancton	18	Plastique	Plastique, à vis	≈300ml
Chlorophylle a	18	Plastique	Plastique, à vis	≈2L

3.5 Mesure des paramètres physicochimiques et biologiques

3.5.1 Température et salinité

Les températures sont mesurées sur place à l'aide d'un thermomètre qui affiche uniquement la température. Pour réaliser ces mesures, l'électrode du thermomètre est immergée directement dans la bouteille de prélèvement juste après avoir échantillonné l'oxygène dissous, l'alcalinité et le pH.

Toutefois, il convient de noter que les mesures de salinité ont également été effectuées au laboratoire à l'aide d'un conductimètre de paillasse, car le conductimètre de terrain n'était pas disponible.

3.5.2 Oxygène dissous

Nous avons réalisé le dosage de l'oxygène dissous de manière manuelle dans des échantillons d'eau de mer prélevés le lendemain de chaque sortie, en utilisant une burette graduée de 25 ml conformément au protocole de Winkler.

3.5.2.1 Principe de la méthode

La méthode de Winkler repose sur une analyse chimique visant à immobiliser rapidement l'oxygène dissous en réagissant avec un précipité d'hydroxyde de manganèse pour éviter les interactions avec l'air. Après plusieurs étapes réactionnelles, la concentration de la solution d'iode restante, directement liée à l'oxygène dissous initial, peut être mesurée avec précision. Bien que très fiable, cette méthode demande des équipements de laboratoire, du matériel et une expertise technique plus avancée.

La méthode modifiée par Carpenter (1965) et Carritt et Carpenter (1966), reste toujours une méthode de référence pour le dosage de l'oxygène (Aminot and Kérouel, 2004).

3.5.2.1 Analyses au laboratoire

Détermination du blanc chimique et du titre de thiosulfate :

La solution de thiosulfate peut aussi réagir avec l'oxygène, ce qui la rend instable avec le temps lorsqu'elle est exposée à l'air. Par conséquent, il est crucial de contrôler la qualité de cette solution avant chaque série de dosages.

-Dans un bécher, mettre 100 ml d'eau distillée, ajouter le barreau magnétique et démarrer l'agitation. Ensuite, ajouter respectivement 2 ml de réactif 3 (acide sulfurique H₂SO₄), 2 ml de réactif 2 (solution basique d'iodure NaI) et 1,5 ml de solution de KIO₃ à 0,1 N la solution vire au jaune, et titrer avec le thiosulfate.

-Lorsque la solution atteint le point de virage où la couleur change et redevient transparente, Noter le volume équivalent 1 (V_{eq1}). Ensuite, ajouter à nouveau 1,5 ml de solution de KIO₃ à 0,1 N, titrer avec le thiosulfate et noter le volume équivalent 2 (V_{eq2}). Répéter cette procédure quatre fois pour obtenir des résultats fiables.

Le dosage est réalisé sans l'ajout du réactif 1 (solution de MnCl₂) afin d'éviter la formation d'un précipité de manganèse (Aminot and Kérrouel, 2004).

La valeur du blanc est obtenue en calculant la moyenne de plusieurs tests réalisés (\bar{B}), conformément à l'équation suivante :

$$B = V_{eq1} - V_{eq2}$$

Un résultat positif pour le blanc indique la présence d'iode dans les réactifs. En revanche, un résultat négatif suggère que des impuretés présentes dans les réactifs captent l'iode du KIO₃ ajouté.

La concentration de thiosulfate est déterminée comme suit :

$$N_{Thio} (\text{mol. l}^{-1}) = \frac{N_{(KIO_3)} * V_{(KIO_3)}}{V_{(Thio)} - B}$$

V_{thio} : volume moyen de thiosulfate (ml). (Obtenu par la moyenne des volumes de thiosulfate V_{eq1} ajouté dans chaque test).

V_{KIO3} : volume de KIO₃ utilisé pour la standardisation (ml).

N_{KIO3} : concentration de KIO₃ (mol/l).

N_{thio} : concentration de thiosulfate (mol/l).

B : blanc chimique (ml).

Dosage des échantillons

Les échantillons ont été dosés le jour suivant leur prélèvement. Le dosage initial a été réalisé dans les flacons de prélèvement sans transvaser leur contenu.

Ajouter rapidement 3 ml du réactif 3 (H₂SO₄) dans le flacon d'oxygène, Mettre délicatement le barreau magnétique, démarrer l'agitation, puis titrer avec la solution de thiosulfate tout en surveillant le point de virage de couleur et en notant le volume équivalent.

La concentration de l'oxygène dissous est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$[O_2] \text{ (mol. l}^{-1}\text{)} = \frac{Nt \times (V_{Thio} - B)}{(V_f - V) \times 4}$$

- Nt : titre du thiosulfate (mol/l).
- V_{thio} : volume de thiosulfate consommé par l'échantillon pour la titration (ml).
- V : volume de réactifs introduits (R₁ + R₂) (ml).
- B : blanc chimique (ml).
- V_f : volume du flacon d'échantillonnage (ml).

Le pourcentage d'oxygène dissous

Le pourcentage d'oxygène dissous par rapport à la saturation se calcule selon l'équation suivante (Aminot, et al., 1983):

$$O_2\% = \frac{\text{Concentration mesuré d'oxygène dissous}}{\text{Solubilité (oxygène à saturation)}} \times 100$$

- O₂% > 100% : eau sursaturée en O₂.
- O₂% = 100% : eau saturée en O₂.
- O₂% < 100% : eau sous-saturée en O₂.

3.5.3 Mesure du pH

3.5.3.1 Principe de la méthode

La mesure du pH est réalisée à l'aide d'une électrode en verre, dont le potentiel varie en fonction de la concentration des ions hydrogène selon l'équation de Nernst. Ce potentiel est ensuite mesuré par rapport à une électrode de référence à l'aide d'un potentiomètre à haute impédance, couramment appelé pH-mètre WTW.

3.5.3.2 Prélèvement

Le pH a été mesuré après l'oxygène et Chl a, en utilisant de petits flacons en verre borosilicaté équipés de bouchons en polyéthylène de 100 ml. Ils ont été immédiatement traités avec 100 µl de chlorure de mercure saturé (HgCl₂) pour inhiber l'activité biologique. Nos échantillons ont ensuite été stockés à 4°C jusqu'au jour de la mesure.

3.5.3.3 Analyse au laboratoire

- **Etalonnage de l'appareil**

Avant de procéder à chaque mesure de pH, il est essentiel de calibrer l'appareil en utilisant deux solutions étalons de pH connu, à savoir pH = 4 et pH = 7.

Cependant, mesurer le pH en milieu marin est complexe en raison de la force ionique de l'eau de mer, environ 0,7 mV, entraînant une variation du potentiel de jonction lors du passage d'un électrolyte dilué à un concentré tel que l'eau de mer. Les mesures de pH sont précises uniquement si la solution de pH inconnu n'est pas trop différente de la solution étalon, surtout du point de vue ionique. Ainsi, une correction secondaire selon Dickson (1994) est nécessaire, en utilisant une solution étalon TRIS avec une salinité connue proche de celle des échantillons. Et Puisque le TRIS commercial n'était pas disponible, nous avons opté pour la solution CRM (Certified Reference Material) de DICKSON (BATCH 131), pour laquelle les valeurs de DIC, de salinité, d'AT, et autres sont connues.

- **La qualité de l'électrode**

La qualité de l'électrode est déterminée par l'équation suivante :

$$\text{Qualité d'électrode} = \frac{\text{Pente calculée}}{\text{Pente théorique}} \times 100$$

➤ La pente calculée : est la différence de potentiel affichée par le pH-mètre vers la fin de l'étalonnage

($\Delta E/\Delta pH$).

➤ La pente théorique de Nerst est égale à $RT \ln(10) / F$ avec :

- R : constante des gazes parfaits, $R=8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$,

- T : température (Kelvin),

- F : constante de faraday, $F= 96 487 \text{ C.mol}^{-1}$.

La valeur de l'erreur doit être comprise entre 99.7% et 100.3%. Et Dans notre situation, l'électrode du pH-mètre que nous avons utilisée affiche une qualité de 100,3 %, ce qui signifie qu'elle est de très haute qualité.

- **Mesure de pH**

Le pH est affecté par la température, donc les échantillons et le CRM (Certified Reference Material) doivent être à la même température grâce à un bain thermostaté à 20°C environ une heure. Comme précisé précédemment, le pH-mètre doit être calibré avant chaque série de mesures.

- **La procédure de mesure est la suivante**

- Immerger l'électrode de pH dans la solution étalon à pH=4 puis pH=7, en vérifiant attentivement la pente indiquée par le pH-mètre.

- Placer l'électrode dans la solution CRM et noter la valeur du pH, la différence de potentiel et la température.

- Sans rinçage (juste un essuyage), insérer l'électrode de pH dans les échantillons, et noter la valeur du pH, la différence de potentiel et la température.

- **La valeur de pH des échantillons est calculée par rapport au CRM d'après la formule de Nernst**

$$\text{pH (x)} = \text{pH(s)} + \frac{(\text{Es} - \text{Ex})}{\text{R} * \text{T} * \ln(10)/\text{F}}$$

- pH (x) : pH mesuré de l'échantillons.
- pH (s) : pH du CRM. Ce dernier est calculé à partir des valeurs connues du TCO₂, salinité et D'AT du CRM par la macro Excel CO2SYS, version 2.1.
- Es : Différence de potentiel mesuré pour le CRM en (V).
- Ex : Différence de potentiel mesuré pour l'échantillon de l'eau de mer en (V).
- R : Constante des gaz parfait, R=8.3143 J.K⁻¹.mol⁻¹.
- T : Température en Kelvin.
- F : Constante de faraday (96 487 C.mol⁻¹).

3.5.4 Alcalinité totale

L'alcalinité est dosée en prélevant un échantillon dans des flacons en verre borosilicaté de 500 ml juste après le prélèvement de l'oxygène dissous. Chaque échantillon est traité immédiatement avec 100µl de chlorure de mercure (HgCl₂). Ces échantillons ont été conservés à l'abri de la lumière dans le laboratoire jusqu'à la mesure ultérieure.

3.5.4.1 Principe de la méthode

La technique utilisée pour mesurer l'alcalinité totale suit les directives du Handbook de **Dickson (2007)**. Elle repose sur une approche chimique et potentiométrique consistant à doser directement des échantillons d'eau de mer avec une solution d'acide chlorhydrique 0.1 N jusqu'à ce que le pH atteigne 3.

Le volume équivalent représente le point où la pente de dosage atteint son maximum. L'alcalinité totale est ensuite déterminée à partir de ce volume équivalent de titrant.

3.5.4.2 Analyse au laboratoire :

- **Étalonnage de la mesure de l'alcalinité**

Pour ajuster les mesures d'alcalinité, des standards CRM (matériaux de référence certifiés) ont été employés pour évaluer le système des carbonates, présentant une salinité de 33,621 PSU et une alcalinité totale de $2241,35 \pm 1,11 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Nous avons réalisé trois tests d'alcalinité pour chaque échantillon prélevé, en utilisant un flacon de standard CRM. Les mesures de l'alcalinité de ce standard ont été effectuées en respectant les mêmes procédures que celles appliquées à nos échantillons.

- **Procédé de dosage**

Le dosage se fait à l'aide d'un titreur automatique.

-Peser le bécher vide et noter son poids ensuite peser environ 50g de notre échantillon et transvaser dans un bécher d'environ 100 ml.

-Placez un barreau magnétique, une électrode pH (avec une précision de 0,001 unité de pH).

-Effectuer un prétitrage avec 0,9 ml d'acide.

-Initier le titrage et noter le volume équivalent (V_{eq}) à la fin du dosage.

La formule d'alcalinité s'écrit comme suit :

$$AT = \frac{V_{eq} \times [HCl]}{m} \times 10^6$$

-AT : l'alcalinité totale [$\mu\text{mol}/\text{kg}$].

- [HCl] : le titre de l'acide [mol/l].

-m : poids de l'échantillon [g].

- V_{eq} : volume d'acide correspondant au point équivalent en [ml].

3.5.5 Chlorophylle a

3.5.5.1 Principe de la méthode

Dans cette section, nous allons évaluer la concentration de chlorophylle a en utilisant la méthode spectrophotométrique décrite par (Aminot and Kérouel, 2004).

La méthode repose sur la mesure de l'absorbance de la chlorophylle à une longueur d'onde précise dans un solvant adapté. La mesure de la chlorophylle a servi à évaluer la masse totale de phytoplancton dans un environnement marin. Ce pigment se trouve chez tous les organismes photosynthétiques qui respirent de l'oxygène et est influencé par la lumière et la température, pouvant se décomposer en présence d'acide.

La concentration de chlorophylle est utilisée pour l'estimation de la production primaire (Eppley and Peterson, 1979).

3.5.5.2 Analyse au laboratoire

- **Filtration et extraction**

-L'eau de mer est filtrée le jour même de sa collecte en mer.

-Des échantillons de 2 litres sont filtrés à travers des disques filtrants en fibres de verre (type Wattman GF/C, diamètre 47 mm et une porosité de 0,7 μm). Le processus de filtration se déroule sur une rampe à filtration sous vide.

-Les filtres obtenus sont récupérés à l'aide de deux pincettes.

-Chaque filtre est ensuite placé dans un tube contenant 5 ml d'acétone à 90 %.

-Les filtres sont délicatement broyés à l'aide d'une tige en verre.

-Après le broyage initial, 5 ml d'acétone sont ajoutés.

-Le tube est ensuite couvert et conservé dans le réfrigérateur, à l'abri de la lumière, pendant 24 heures.

- **Centrifugation**

Après avoir terminé l'extraction, mettez les tubes dans la centrifugeuse pendant 5 minutes à 3500 tours par minute, puis retirez-les et tentez de faire tomber les résidus de filtre collés aux parois du tube en effectuant un léger mouvement. Centrifugez à nouveau pendant 10 minutes à 3500 tours par minute, puis transférez le surnageant dans une cuve de mesure spectrophotométrique à l'aide d'une micropipette, en veillant à ne pas aspirer de filtre.

- **Mesures des absorbances**

Les mesures sont effectuées en utilisant un spectrophotomètre à des longueurs d'onde de 665 nm et 750 nm, avant et après acidification, en ajoutant 10 µl d'acide chlorhydrique (0,3N) pour chaque 1 ml de l'échantillon.

La concentration de la chlorophylle a été calculée selon l'équation suivante :

$$[\text{Chl a}] (\mu\text{g/l}) = 27,7 (A_{\text{na } 665} - A_{\text{a}665}) \times \frac{v}{V.l}$$

$A_{\text{na } 665}$: absorbance nette corrigée (avant acidification).

$A_{\text{a}665}$: absorbance nette corrigée (après acidification).

v : volume de solvant d'extraction (ml).

V : volume d'eau filtrée (l).

l : longueur du trajet optique de la cuve de mesure (cm).

3.5.6 Flux total de dioxyde de carbone

Le flux total de dioxyde du carbone est calculé à la surface, à partir de la relation fondamentale de (Wanninkhof, 1992) :

$$FCO_2 = KT \times 0,24 \times \rho \times \alpha CO_2 \times (pCO_2(\text{mer}) - pCO_2(\text{air}))$$

FCO_2 : Flux air-mer de dioxyde du carbone en $\text{mmol.m}^{-2} \cdot \text{J}^{-1}$.

ρ : Densité en kg/l.

αCO_2 : coefficient de solubilité du CO_2 en $\mu\text{mol/kg}/\mu\text{atm}$.

$pCO_2(\text{mer})$: pression partielle de CO_2 de la couche de surface en μatm .

$pCO_2(\text{air})$: pression partielle de CO_2 de l'air en μatm . (394,44 μatm , NOAA).

KT : Coefficient d'échange gazeux en cm.h^{-1} calculée selon Wanninkhof (1992)

Avec :

$$KT = f \times u^2 \sqrt{\frac{660}{Sc}}$$

-f : Facteur de proportionnalité

-u : vitesse de vent en m.s⁻¹.

- Sc : Nombre de Schmidt, il est calculé selon Wanninkhof (1992) avec :

$$Sc = A - BT + CT^2 - DT^3$$

-T : Température mesurée en °C.

- A, B, C et D : Coefficients expérimentés et utilisés pour le calcul du nombre de Schmitt dans l'eau de mer pour l'oxygène dissous.

Les vitesses du vent ont été obtenues à partir du site web (<https://www.historique-meteo.net/afrique/algerie/2014/>).

Les valeurs de carbon organique dissous (DIC) et de la pression partielle de CO₂ (pCO_{2sw}) ont été calculées à l'aide de la macro CO2SYS, version 2.1 (Pierrot et al., 2006). Les paramètres ont été configurés selon les recommandations d'Álvarez et al. (2014) : les constantes d'équilibre K1 et K2 de Mehrbach et al. (1973), ajustées par Dickson et Millero (1987) ; la constante de dissociation du sulfate selon Dickson (1990) ; et la relation entre le bore total et la salinité d'Uppström (1974).

3.5.7 Étude du phytoplancton

L'échantillonnage a été réalisé, mais malheureusement le fixateur (Lugol) était de mauvaise qualité, donc les observations de phytoplancton n'ont pas pu être effectuées.

4. Résultats et discussion

Résultats et discussions

Ce chapitre, essentiel pour ce mémoire, présente et analyse les données collectées. Il examine les résultats des mesures, en soulignant les variations saisonnières et les facteurs environnementaux influençant les flux air-mer de CO₂. Cette section fournit une analyse exhaustive des données, visant à atteindre les objectifs de la recherche et à mieux comprendre les flux de CO₂ et l'oxygénation dans notre zone, ainsi que leur impact sur les écosystèmes marins.

Les données des paramètres physico-chimiques mesurés durant nos trois sorties (janvier, mars, avril 2024) que nous avons effectué dans la baie de Bou Ismail, sont résumées dans le tableau ci-dessous, incluant leurs moyennes et leurs valeurs extrêmes. Cela donne un aperçu complet des variations observées au cours de ces sorties.

Tableau 3: Les résultats obtenus des paramètres mesurés dans la baie de Bou Ismail

Paramètres	T	S	O ₂	pH	AT	TCO ₂	pCO ₂
Unité	°C	psu	μmol.kg ⁻¹		μmol.kg ⁻¹	μmol/kgSW	μatm
Moyenne	17,16	36,99	234,42	8,09	2 420,88	2135,6	366,57
Maximum	20,3	37,8	240,17	8,15	2 476,08	2 209,7	535,2
Minimum	15,7	36,7	221,06	7,94	2 388,30	2 082,7	303,9
Ecart-type	1,27	0,29	5,46	0,05	26,68	45	54,74

Pour mieux comprendre les phénomènes influençant la concentration de carbone et l'état d'oxygénation dans notre région, nous avons utilisé l'ensemble des données historiques recueillies à partir de la même station depuis 2014.

Depuis 2014, les mesures ont été réalisées en utilisant les mêmes méthodes que celles de l'analyse de 2024, et toutes les valeurs aberrantes (valeurs excessives) ont été éliminées visuellement.

4.1 Température et salinité

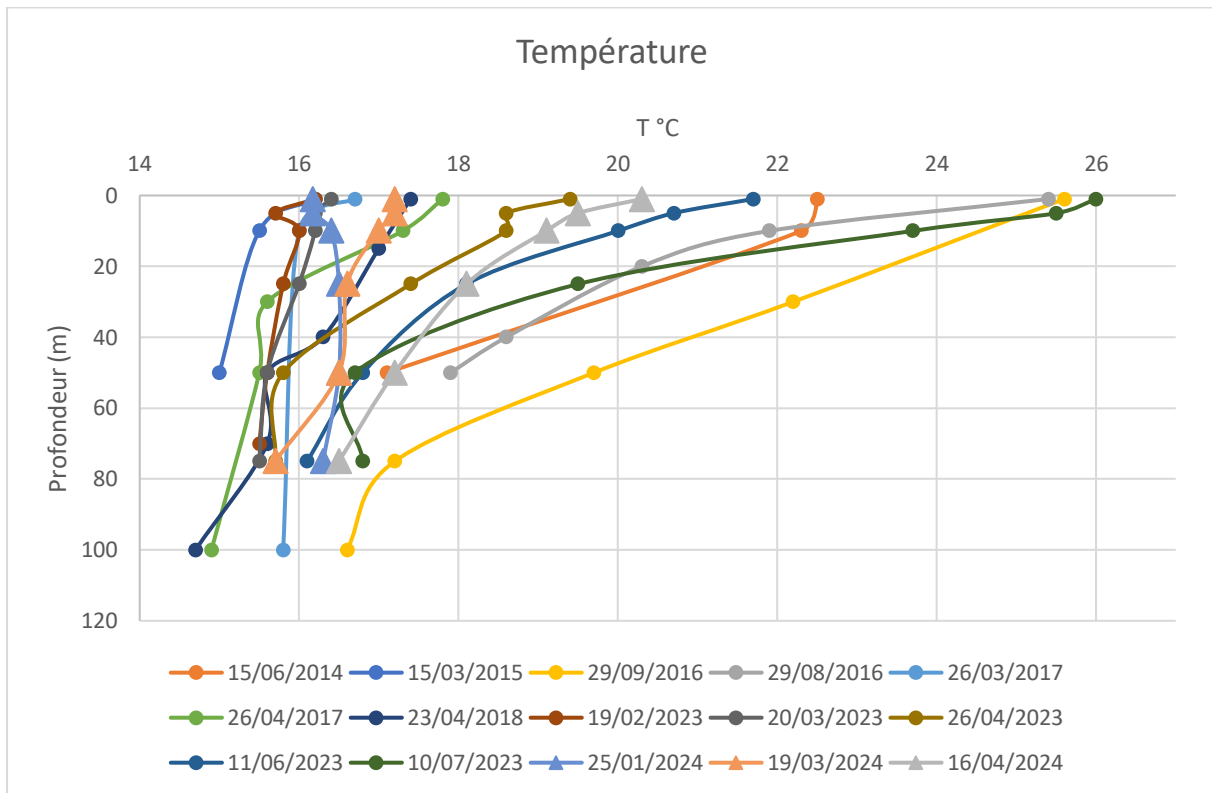


Figure 8 : Variation verticale de la température entre 2014 et 2024 dans la station SOMA au large

D'après la figure 8, les températures observées in situ montrent une variation de 14,7 °C (avril 2018) à 26°C (juillet 2023), avec une moyenne de $17,78 \pm 2,71$ °C. La température de l'eau de mer présente une variation saisonnière bien marquée, avec des valeurs plus basses en hiver et au printemps, et des valeurs plus élevées en été. Cette variation est plus prononcée près de la surface de l'eau. À mesure que l'on descend en profondeur, le gradient de température devient moins marqué. Au fil de la progression vers la saison estivale, on observe une augmentation significative de la variabilité de la température entre la surface et le fond exemple de septembre 2016. Cela signifie que pendant les mois d'été, la différence de température entre la couche supérieure et les profondeurs devient plus importante. À des profondeurs dépassant les 50 mètres, nous avons observé l'installation d'une thermocline, c'est-à-dire une couche de transition thermique distincte dans la colonne d'eau, Cette formation de thermocline indique une stratification thermique, qui est courante dans les environnements marins pendant certaines périodes de l'année. En revanche, les variations de la température de surface sont influencées par les fluctuations de la température de l'air au fil des saisons.

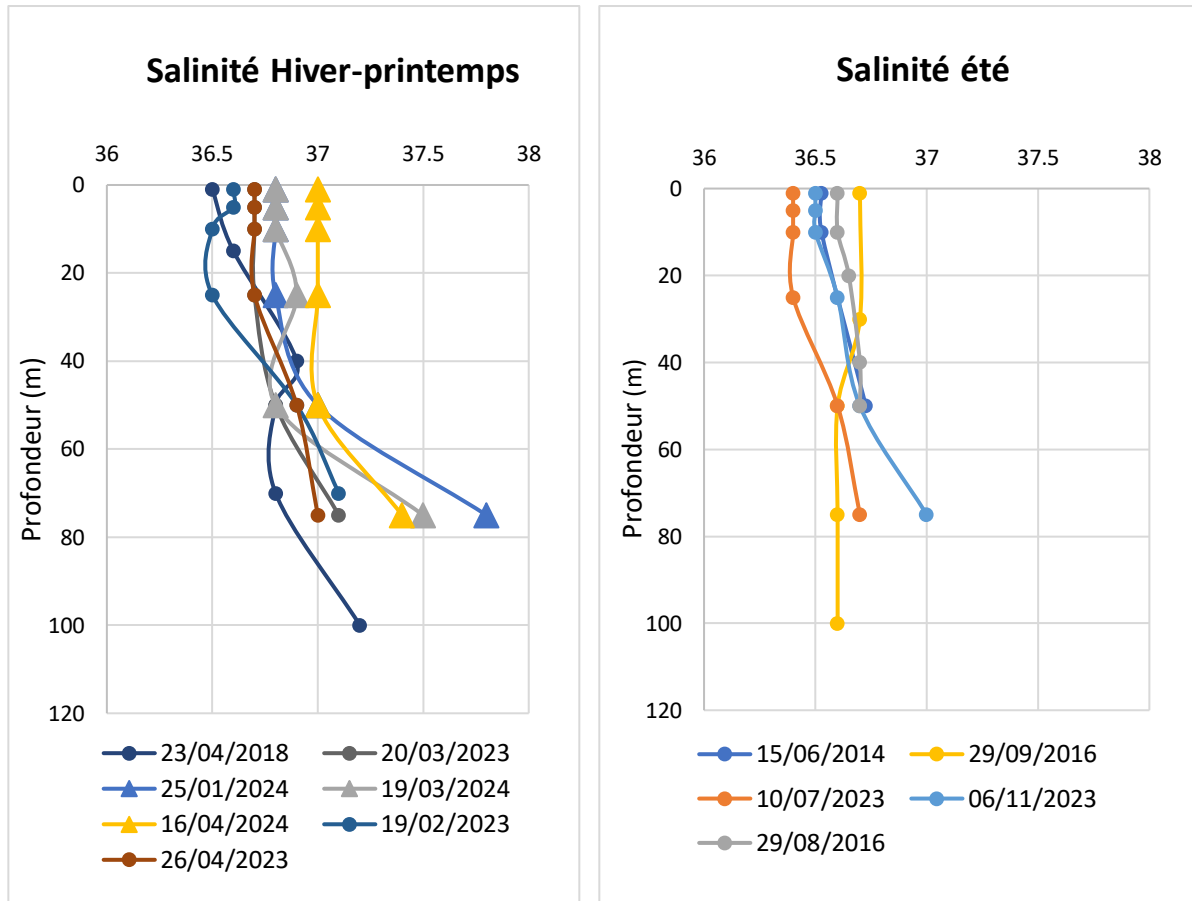


Figure 9 : Variation verticale de la salinité entre 2014 et 2024 dans la station SOMA au large

Les salinités observées in situ montrent une variation de 36,5psu (Avril 2018) à 37,8psu (janvier 2024), avec une moyenne de $36,8 \pm 0,3$ psu. Le profil vertical présente deux périodes, comme présent dans la figure 9.

Pendant la période estivale, la salinité de l'eau de mer présente généralement une faible variabilité. Cependant, une exception notable s'est produite en septembre 2016, où l'on a observé une légère diminution de la salinité en descendant vers les profondeurs. En revanche, durant les saisons hivernale et printanière, le gradient vertical de salinité est plus marqué par rapport à celui de la période estivale. Cela se traduit par une variation plus importante de la salinité en fonction de la profondeur. Il est remarquable que les profils verticaux de salinité restent globalement stables jusqu'à une profondeur d'environ 40 mètres. Au-delà de cette profondeur, la salinité augmente de manière significative, atteignant des valeurs supérieures à 37.

Les valeurs de la salinité et de la température observées durant toutes les campagnes de mesures correspondant à la gamme décrite par Benzohra and Millot, 1995 pour la masse d'eau Modified Atlantic Water (MAW) (entre 36,5 psu et 38 psu pour la salinité et entre 15 °C et 23 °C pour la température).

4.2 Oxygène dissous et chlorophylle a

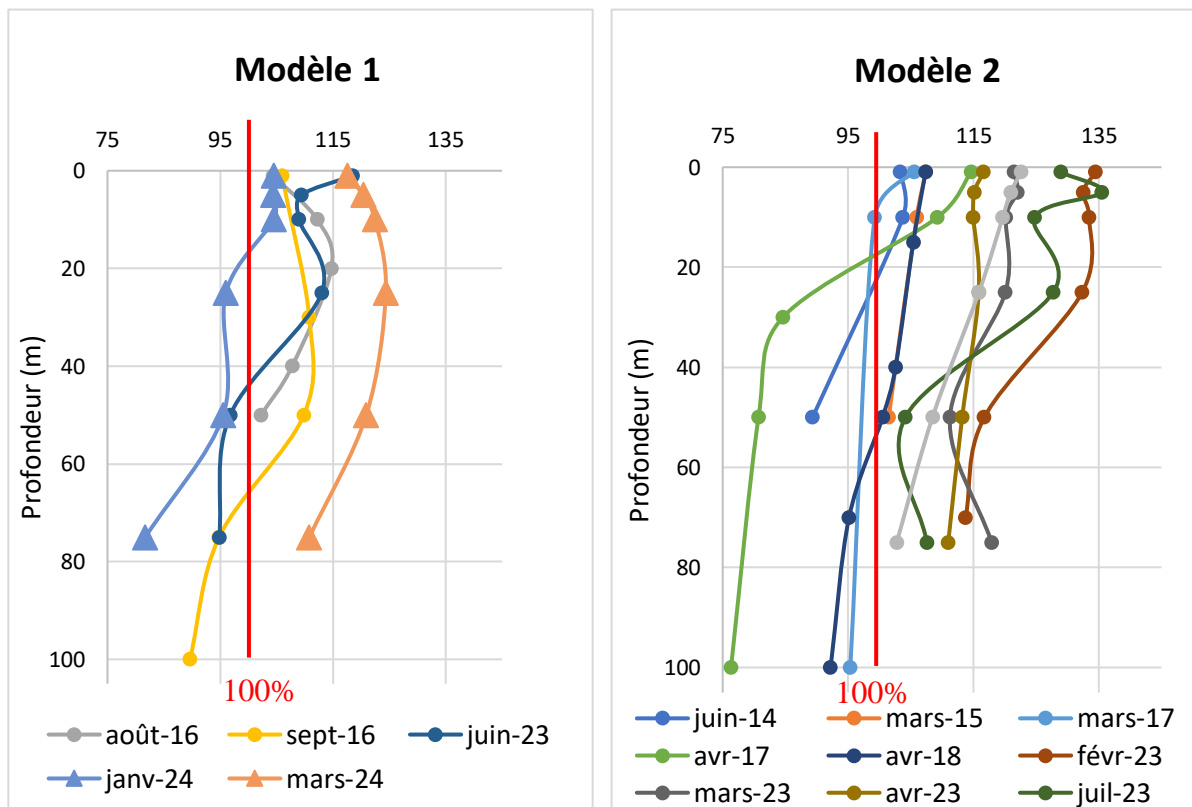


Figure 10 : Variation verticale du taux de saturation en oxygène entre 2014 et 2024 dans la station SOMA au large d’Ain Benian

Les concentrations d’oxygène montrent une variation de 186,4 $\mu\text{mol/kg}$ (Avril 2017) à 326,03 $\mu\text{mol/kg}$ (février 2023), avec une moyenne $248,96 \pm 28,82 \mu\text{mol/kg}$.

Pour interpréter la variabilité saisonnière, nous allons utiliser le degré de saturation en Oxygène.

Selon la figure 10, le taux de saturation en oxygène varie de 76,33 % en avril 2017 à 135,47 % en juillet 2023, avec une moyenne $109,73 \pm 12,73\%$.

Durant toutes les périodes de mesure, la surface de la colonne d'eau est sursaturée en oxygène. Le profil vertical présente deux modèles distincts, comme le montre la figure 10.

Dans le modèle 1, on observe une augmentation de la concentration d'oxygène jusqu'à un maximum à environ 25 mètres, suivie d'une diminution pouvant aller jusqu'à la sous-saturation en oxygène. Ce modèle est principalement observé dans les données collectées durant la période estivale. Et il est proche du profil A.DCM (The deep chlorophyll maximum) proposé par (Lavigne et al., 2015) Pour la chlorophylle (**voir annexe 4**).

Dans le deuxième modèle, on observe globalement une diminution du taux de saturation en oxygène de la surface vers le fond. Cette diminution peut être directe ou présenter une variation plus complexe. Ce comportement est similaire aux profils « F.Complex » (exemple de juillet 2023) et « C.HSC » (exemple d'avril 2017) proposés par (Lavigne et al., 2015) voir annexe 4. Ce modèle est principalement observé dans les profils réalisés majoritairement durant la période hivernale-printanière.

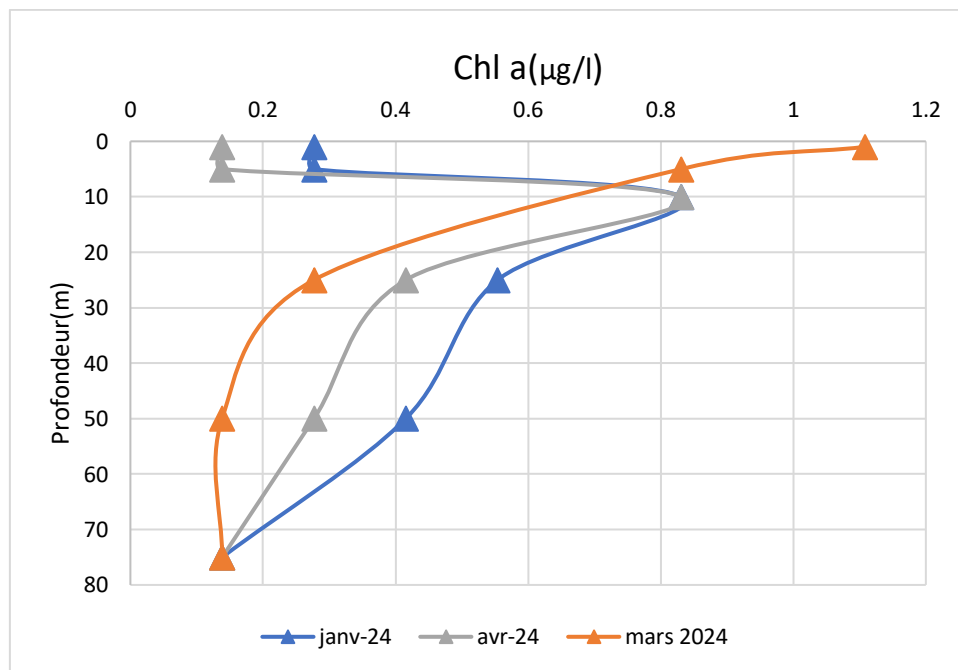


Figure 11 : Variations des concentrations de la Chl a durant les mois de notre étude en fonction de la profondeur dans la station SOMA au large d'Ain Benian

Lors de la comparaison de nos données avec celles disponibles dans l'étude de Lavigne en méditerrané sur la période de décembre à mars, nous avons observé que nos résultats montrent une tendance différente de la distribution verticale de la chlorophylle. En revanche, pendant la

période d'avril à novembre, nos résultats présentent un profil vertical similaire à celui décrit par (Lavigne et al., 2015).

4.3 systèmes des carbonates

4.3.1 pH

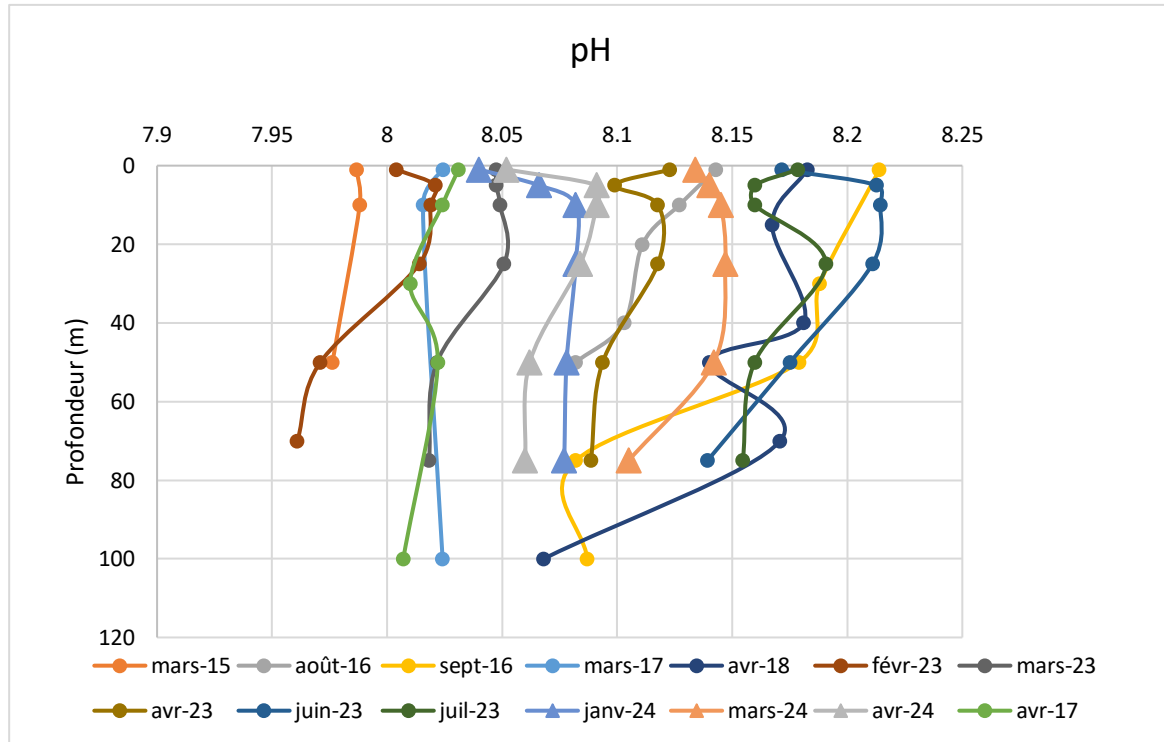


Figure 12 : Variation verticale du taux de pH entre 2015 et 2024 dans la station SOMA au large d'Ain Benian

Ces observations s'alignent avec les résultats obtenus lors de la campagne océanographique SOMBA 2014 (Keraghel et al., 2020), qui a couvert l'ensemble du bassin algérien. Durant cette campagne, les valeurs de pH dans les eaux de surface (0-150 m) ont varié entre 7,97 et 8,17, ce qui est en accord avec les valeurs mesurées dans notre étude.

Les valeurs de pH les plus basses sont observées au mois de février 2023 (figure 12), affichant une moyenne d'environ 7,84.

Pendant la période estivale, à mesure que la température de l'eau augmente, une hausse du pH est notée, avec une moyenne d'environ 8,21.

Cette tendance saisonnière se traduit également par un gradient de pH plus faible en profondeur.

Lors de la comparaison de nos données de surface avec celles disponibles sur le site de Marseille (“SOMLIT,”), il est observé une tendance similaire. En effet, une diminution du pH est notée au cours de la période printanière avec une valeur minimal 7,93, suivie d'une augmentation du pH durant la période estivale atteignant 8,016.

Cette évolution saisonnière du pH est un phénomène observé de manière cohérente dans différentes régions marines.

4.3.2 Alcalinité totale

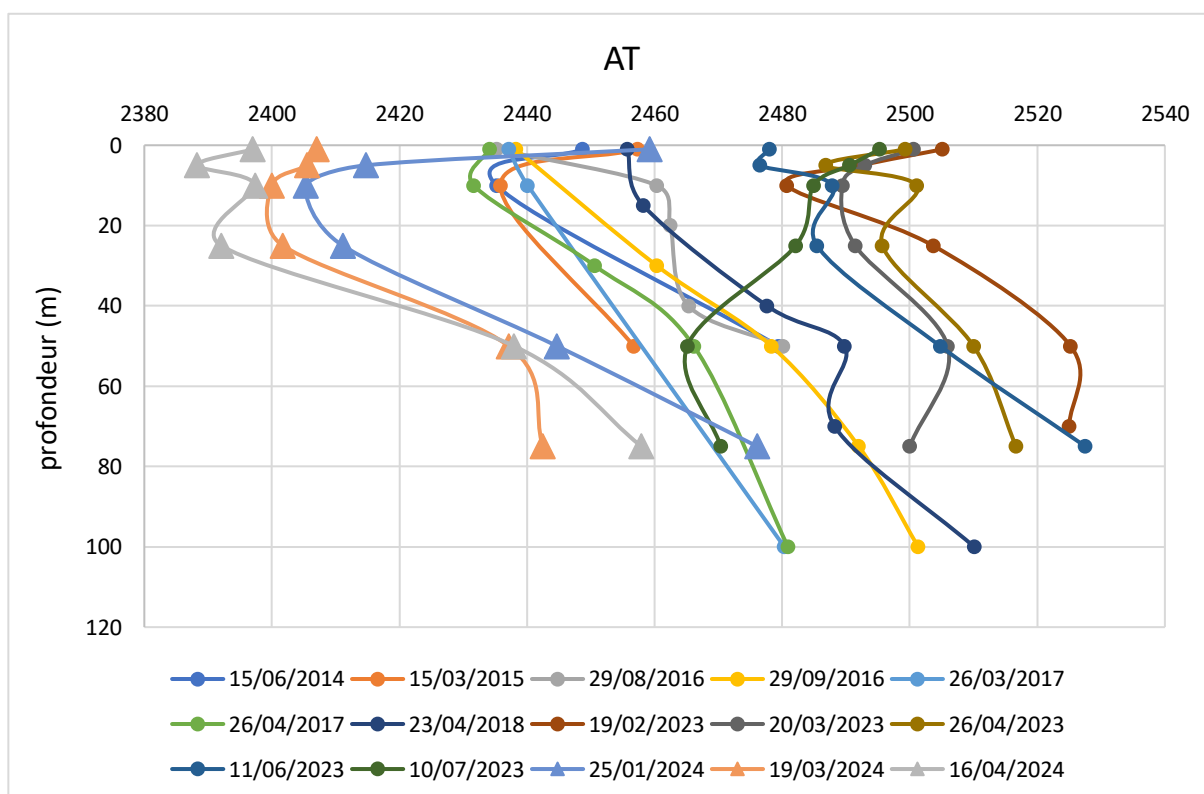


Figure 13 : Variation verticale de l'alcalinité totale entre 2014 et 2024 dans la station SOMA au large d'Ain Benian

Concernant l'alcalinité (figure 13), un gradient croissant de valeurs est observé en fonction de la profondeur, allant de 2388,3 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$ en avril 2018 à 2527,55 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$ en janvier 2024, avec une moyenne de $2465,83 \pm 35,38 \mu\text{mol.kg}^{-1}$. Cette tendance est particulièrement marquée en hiver, où les valeurs d'alcalinité atteignent leur maximum en profondeur. Ces valeurs sont comparables à celles des eaux de surface (0-150 m) observées lors de la campagne océanographique SOMBA 2014 (Keraghel et al., 2020), qui varient entre 2400 et 2600 $\mu\text{mol/kg}$,

à l'exception des mesures réalisées en 2024, présentant des valeurs plus faibles par rapport aux autres années et ne se situant pas dans l'intervalle de Keraghel.

En ce qui concerne les premiers 10 à 20 mètres, on observe une diminution des valeurs d'alcalinité, suivie d'une augmentation au-delà de cette profondeur. Cette tendance se manifeste durant toutes les périodes étudiées.

4.3.3 pCO₂

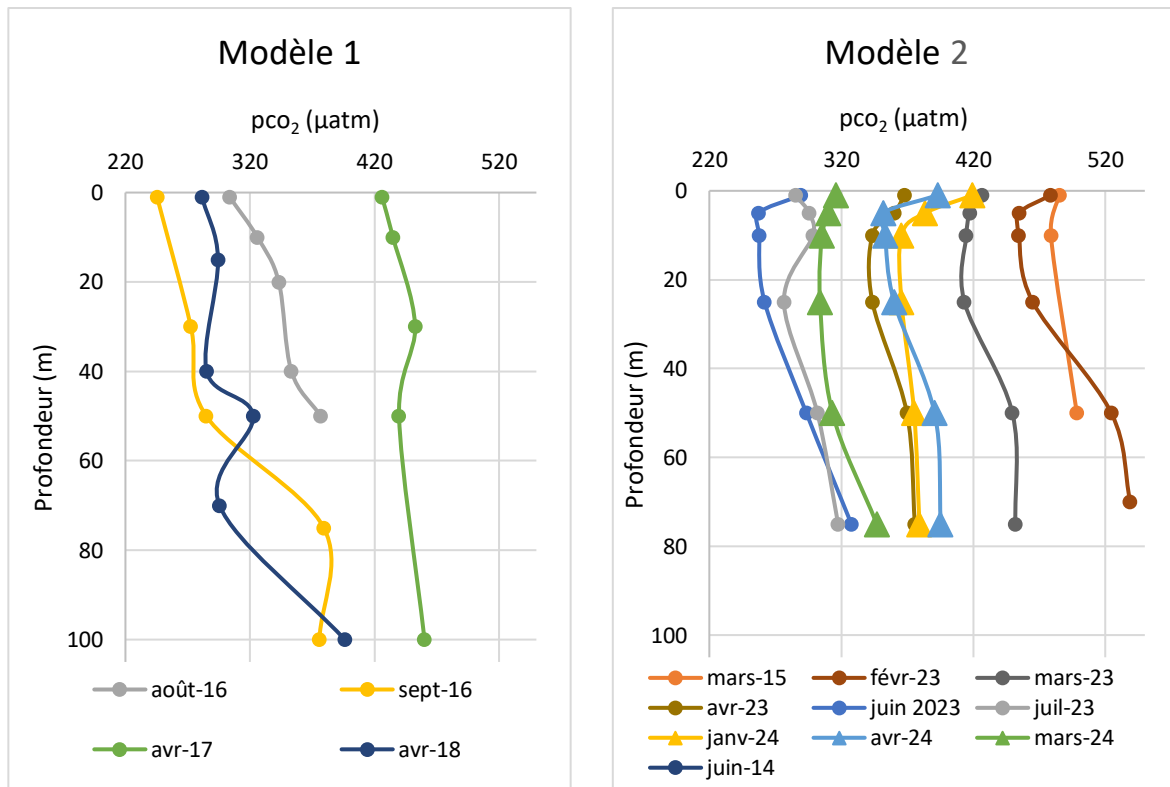


Figure 14 : Variation verticale de pCO₂ entre 2014 et 2024 dans la station SOMA au large d'Ain Benian

Ces observations s'alignent avec les résultats obtenus lors de la campagne océanographique SOMBA 2014 (Keraghel et al., 2020), où le pCO₂ varie entre 294 et 502 µatm.

Le profil vertical présente deux modèles distincts, comme le montre la figure 14.

Dans le modèle 1, une augmentation de la pCO₂ est observée en fonction de la profondeur. En revanche, le modèle 2 montre une diminution de la pCO₂ jusqu'à atteindre un minimum à environ 10 mètres, suivie d'une augmentation progressive.

Nous observons des valeurs plus élevées au début de la période printanière, avec un maximum de 538,93 μatm en profondeur. À mesure que l'on se rapproche de l'été, les pCO_2 présentent des fluctuations qui atteignant un minimum de 245,41 μatm en surface de septembre 2016.

En revanche, durant la période estivale, bien que la température de l'eau augmente, les niveaux de pCO_2 montrent une diminution significative. Cette baisse notable des concentrations de pCO_2 en été contraste avec les niveaux plus élevés observés en hiver et au printemps.

Ces observations révèlent des variations saisonnières distinctes des niveaux de pCO_2 dans la baie de Bou Ismail, mettant en évidence une dynamique complexe impliquant des facteurs biologiques, thermodynamiques et les échanges de CO_2 dans cette région.

4.4 Variations CO_2 et OD

Une analyse comparative des distributions des gaz dissous biologiquement réactifs, tels que le CO_2 et l'oxygène dissous (OD), peut fournir des informations précieuses sur les processus physiques (thermiques) et biologiques régissant leurs concentrations. En réponse à la température, les variations de la solubilité des gaz se produisent dans la même direction pour le CO_2 et l'OD, tandis que la production biologique et la respiration influencent le CO_2 et l'OD dans des directions opposées. L'état de saturation (pourcentage de saturation) du CO_2 et de l'OD, selon l'approche de Carrillo et al. (2004), par rapport à l'atmosphère, a été comparé pour déterminer l'importance relative des effets de la température (réchauffement ou refroidissement) et de l'activité biologique (photosynthèse ou respiration) dans les eaux de surface pour notre point d'échantillonnage (figure 15).

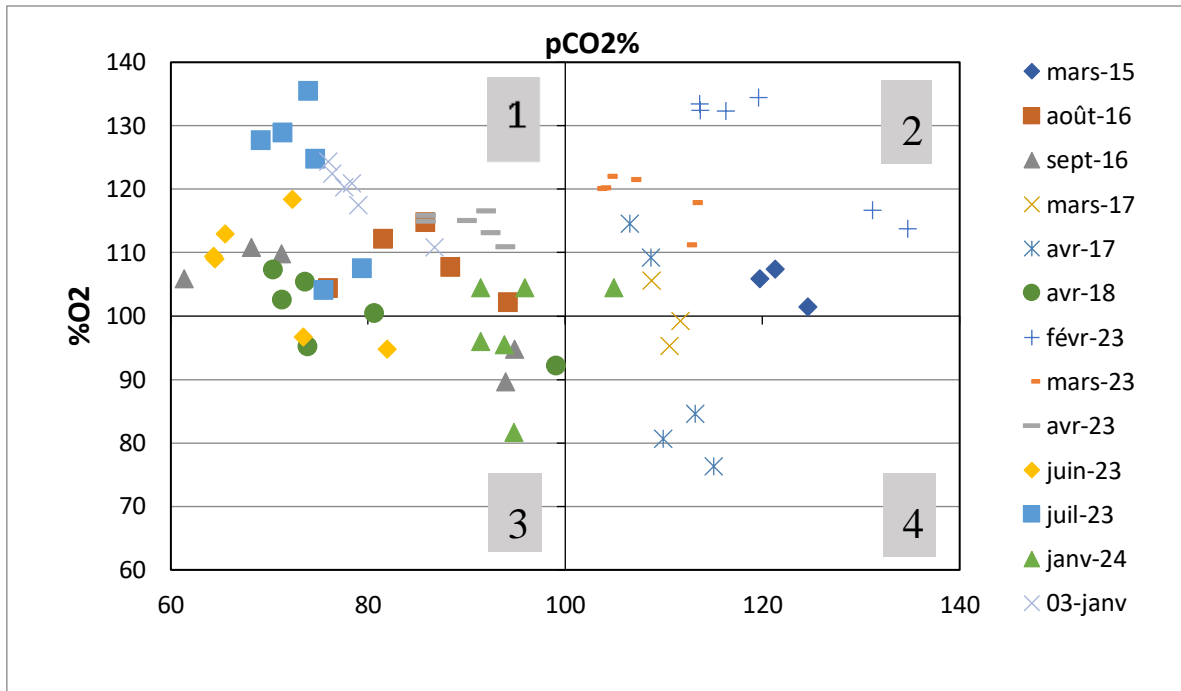


Figure 15 : Comparaison de l'état de saturation de l'O₂ et pCO₂ entre 2015 et 2024 dans la station SOMA au large d'Ain Benian (1 : photosynthèse 2 : réchauffement 3 : refroidissement 4 : Respiration)

Pour évaluer les principaux facteurs influençant les concentrations des gaz O₂ et CO₂, nous adopterons une représentation selon (Carrillo et al., 2004). Cette représentation montre le taux de saturation en O₂ par rapport au taux de saturation en pCO₂, avec un point d'origine fixé à 100 %. En examinant les quatre quadrants (voir figure 15), il est observé qu'au début du printemps, le réchauffement des eaux constitue le facteur prédominant, tandis que de la fin du printemps à l'été, la photosynthèse devient le facteur principal qui dépasse même l'influence de réchauffement d'eau de mer.

4.5 Flux air-mer en CO₂

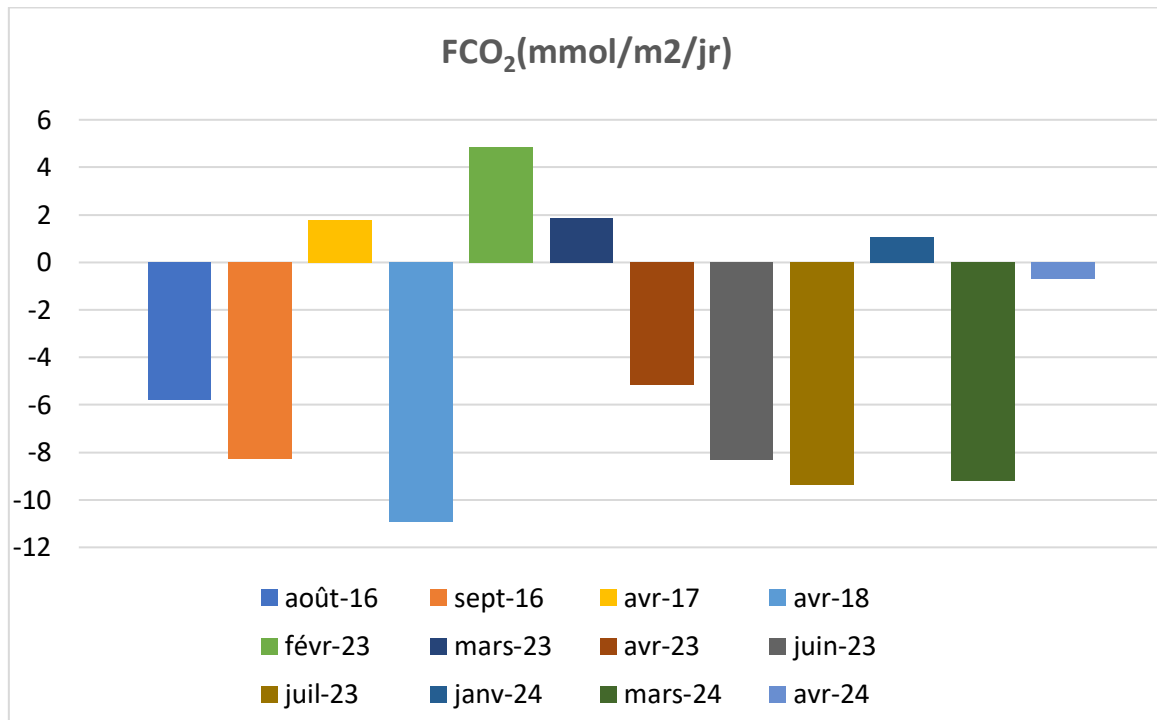


Figure 16 : Variation des flux air-mer entre 2014 et 2024 dans la station SOMA au large d’Ain Benian

D'après l'analyse de la figure 16, il est évident que notre site joue le rôle des fonctions de source et de puits de CO₂ pour l'atmosphère.

Durant la période estivale, le site se comporte principalement comme un puits de CO₂, absorbant une quantité significative de dioxyde de carbone.

La période printanière, quant à elle, montre une grande variabilité avec des transitions entre le rôle de source et celui de puits de CO₂, comme observé au printemps 2023. En janvier 2024, notre site se manifeste comme une source de CO₂, bien que de manière modérée.

Conclusion

Conclusion

À l'issue de cette recherche portant sur l'analyse du cycle annuel des échanges air-mer de CO₂, nous avons examiné la distribution de divers paramètres physico-chimiques, notamment la température, la salinité, le pH, l'oxygène dissous, l'alcalinité totale, la chlorophylle tout au long d'une colonne d'eau, ce qui a permis de recueillir des résultats et des informations significatifs.

En conclusion, cette étude revêt une importance cruciale dans le contexte environnemental de l'Algérie, en éclairant les flux air-mer de CO₂ dans la baie de Bou-Ismaïl. Nos travaux ont apporté une contribution substantielle à la compréhension de ces phénomènes peu étudiés dans notre région sud méditerranéenne. Grâce à une collecte méticuleuse et régulière de données sur le terrain, ainsi qu'à des analyses de laboratoire précises, nous avons élaboré un schéma détaillé de cette zone côtière pour les saisons hivernale, printanière et estivale.

En résumé, notre étude propose le schéma suivant pour notre zone d'étude :

- Pendant la période hivernale, un mélange vertical important est observé, avec une sursaturation en oxygène sur toute la colonne d'eau et la zone présente une source de CO₂ pour l'atmosphère.
- Au printemps, malgré le pic d'activité photosynthétique, nous constatons une diminution du pH des eaux accompagnée d'une augmentation de la pression partielle de CO₂, transformant la région entre le rôle de source et celui de puits de CO₂ pour l'atmosphère.
- En été, malgré l'augmentation de la température, notre zone d'étude joue un rôle de puits de CO₂, avec une stratification thermique de la colonne d'eau et des eaux légèrement sous-saturées en oxygène en profondeur.

Perspectives et recommandations :

Pour envisager l'avenir de manière scientifique, il est impératif de poursuivre cette étude approfondie sur les processus influençant la variabilité saisonnière du pCO₂ dans la baie de Bou-Ismaïl, afin de mieux comprendre le cycle annuel. Les actions recommandées incluent :

- Augmenter la fréquence des échantillonnages pour capturer des données plus détaillées sur les fluctuations saisonnières.

- Acquérir et étalonner des capteurs in situ pour la mesure précise de la température et de la salinité.
- Développer la méthode de mesure de la chlorophylle a par HPLC afin d'améliorer la précision des analyses biologiques.
- L'évaluation de la production primaire est nécessaire pour la compréhension des processus régulant les flux air-mer de CO₂.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

Agence Parisienne du Climat. (2019). Le changement climatique. Agence Parisienne du Climat. [En ligne]. [Consulté le 02/06/2024]. Disponible sur le site : <https://monimmeuble.com/nos-partenaires/agence-parisienne-du-climat#:~:text=En%202019%2C%20l'Agence%20Parisienne,pour%20sensibiliser%20le%20grand%20public.>

Aklouche.Y, Bouraib.L. (2023). Contribution à l'étude du cycle annuel des flux air-mer en CO₂ et l'évaluation de l'état de l'eutrophisation dans la baie de BOUISMAIL. Mémoire d'ingénieure. Environnement. Alger : ENSSMAL.

Álvarez, M, H. Sanleón-Bartolomé, T. Tanhua, L. Mintrop, A. Luchetta, C. Cantoni, K. Schroeder et G. Civitarese. (2014). The CO₂ system in the Mediterranean Sea: a basin wide perspective. Vol.10, P.P 69–92.

Aminot, A et Chaussepied, M. (1983). Manuel des analyses chimiques en milieu marin. Paris : CNEXO, 1983.

Aminot, A et Kérouel, R. (2004). Hydrologie des Ecosystèmes Marins : Paramètres et Analyses. France : Ifremer, 2004.

BACHARI, N, I, ABDELLAOUI.A, HOUMA, F. (2008). Modélisation des données multi sources pour l'étude de la pollution de la baie d'Alger à base d'un système d'information géographique. n°59.P 07.

Bauer, J.E., Cai, W.-J., Raymond, P.A., Bianchi, T.S., Hopkinson, C.S., Regnier, P.A.G., 2013. The changing carbon cycle of the coastal ocean. Vol.504, P.P 61–70.

Bauer, J.E., Cai, W.-J., Raymond, P.A., Bianchi, T.S., Hopkinson, C.S., Regnier, P.A.G., 2013. The changing carbon cycle of the coastal ocean. Vol.504, P.P61–70.

Benzohra, M et Millot, C. (1995). Characteristics and circulation of the surface and intermediate water masses off Algeria. Elsevier Science. Pergamon, 1995, Vol. 42, n°10, P.P 1803–1830.

Carrillo, C, Smith, R.C., Karl, D.M. (2004). Processes regulating oxygen and carbon dioxide in surface waters west of the Antarctic Peninsula, Mar. Chem., Vol 84, P.P 161–179

- Daouda M., (2010).** Méthodologie et résultats du diagnostic de l'eutrophisation du Lac Noköue (Bénin), Thèse de Doctorat. Chimie et microbiologie de l'eau. France : Université Limoges, 177p.
- Diaz, R.J., Rosenberg, R., 2008.** Spreading Dead Zones and Consequences for Marine Ecosystems. Vol. 321, P.P 926–929.
- Dickson, A G et Millero, F J. (1987).** A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media. Deep-Sea Research. Pergamon Press, 1987, Vol. 34, n° 10. P.P 1733-1743
- Dickson, A. G. & Goyet, C. (1994).** Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water. Version 2. P187
- Dickson, A. G. (1993).** The measurement of seawater pH. Marine Chemistry, V.44, n° (2–4), P.P 131-142.
- Djehnit, N et Yefsah, H. 2013.** Impacts des apports de l'Oued Mazafran sur le système des carbonates dans la partie Est de la baie de Bou Ismail : Etat des lieux. Mémoire d'ingénieur. Environnement. Alger : ENSSMAL
- Djouadi, K et M'zyene, S. 2012.** Etude des paramètres physico-chimiques et du système des carbonates et sur les paramètres du milieu de la partie Est de la baie de Bou Ismail. Mémoire d'ingénieur. Environnement. Alger : ENSSMAL
- Eppley, R.W., Peterson, B.J., 1979.** Particulate organic matter flux and planktonic new production in the deep ocean. Vol.282, P.P677–680.
- Gac, J.-P. (2021).** Etude multi-échelles des échanges air-mer de CO₂ et de l'acidification océanique en Manche Occidentale. Thèse de doctorat. Chimie marine. Sorbonne Université : Ecole doctorale des Sciences de l'Environnement. P 240.
- Gemayel, E. (2015).** Contribution à l'estimation des paramètres du système des carbonates en Mer Méditerranée. Thèse de doctorat. Océanologie. France : UNIVERSITE DE PERPIGNAN. P 240.
- GIEC. (2007).** Climate Change 2007 : The physical science basis. Contribution of working group I to the fourth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Rapport d'activité. University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

- GIEC. (2013).** Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate. Rapport d'activité. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- GIEC. (2021).** Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Rapport d'activité Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Gruber, N., Clement, D., Carter, B.R., Feely, R.A., van Heuven, S., Hoppema, M., Ishii, M., Key, R.M., Kozyr, A., Lauvset, S.K., Lo Monaco, C., Mathis, J.T., Murata, A., Olsen, A., Perez, F.F., Sabine, C.L., Tanhua, T., Wanninkhof, R., 2019.** The oceanic sink for anthropogenic CO₂ from 1994 to 2007. Vol.363, P.P 1193–1199.
- Harid.R.(2014).** Etude de l'oxygène dissous et des paramètres du carbone dans la baie de BouIsmaïl en été 2014.Mémoire d'ingénieur. Environnement. Dely Brahim: ENSSMAL
- IEA (2017).** World Energy Outlook 2017, IEA. Rapport d'activité. Paris
- Jacqueline Etcheto, Liliane Merlivat,1988.** Satellite determination of the carbon dioxide exchange coefficient at the ocean-atmosphere interface: A first step. Journal of Geophysical Research, 1988, Vol.93, p.p.15 669–15 678.
- Keraghel, M.A., Louanchi, F., Zerrouki, M., Aït Kaci, M., Aït-Ameur, N., Labaste, M., Legoff, H., Taillandier, V., Harid, R., Mortier, L. (2020).** Carbonate system properties and anthropogenic carbon inventory in the Algerian Basin during SOMBA cruise (2014): Acidification estimate Vol. 221, p.p.103783.
- Lan, X., Tans, P. and K.W. (2024).** Thoning: Trends in globally-averaged CO₂ determined from NOAA Global Monitoring Laboratory measurements. [En ligne]. [Consulté le 30/05/2024]. Disponible sur le site web : https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/gl_data.html
- Laufkötter, C., Vogt, M., Gruber, N., Aumont, O., Bopp, L., Doney, S.C., Dunne, J.P., Hauck, J., John, J.G., Lima, I.D., Seferian, R., Völker, C., 2016.** Projected decreases in future marine export production: the role of the carbon flux through the upper ocean ecosystem.Vol.13, P.P.4023–4047.

- Lavigne, H., D'Ortenzio, F., Ribera D'Alcalá, M., Claustre, H., Sauzède, R., Gacic, M., 2015.** On the vertical distribution of the chlorophyll & concentration in the Mediterranean Sea: a basin-scale and seasonal approach. Vol.12, P.P.5021–5039.
- Longhurst, A.R., Glen Harrison, W., 1989.** The biological pump: Profiles of plankton production and consumption in the upper ocean. Prog. Oceanogr. Vol. 22, P.P.47–123.
- Météo en Algérie en 2014.** Quel temps faisait-il ? [En ligne]. [Consulté le 14/05/2024]. Disponible sur le site web : <https://www.historique-meteo.net/afrique/algerie/2014/>
- Millero, F.J., 2013.** Chemical Oceanography. 4th edition. Press Boca Raton. P.591.
- Papaud, A, Poisson, A, 1985.** Le cycle du carbone et sa perturbation par les activités humaines : un aperçu du problème. Vol.8, n°2. P.14
- Raimbault, P., 2022.** Changement climatique et composition physico-chimique de la Méditerranée, in : Demeester, M.-L., Mercier, V. (Eds.), La mer Méditerranée : Changement climatique et ressources durables, Droit des affaires. Presses universitaires d'Aix-Marseille, Aix-en-Provence, P.P. 25–45.
- Rangama, Y., 2004.** Variabilité spatio-temporelle des flux air-mer de CO₂ dans l'océan sud : apport des mesures satellitaires. Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI. P 215.
- Roy-Barman, M et Jeandel, C. (2011).** *Géochimie Marine : Circulation Océanique, Cycle de Carbone et Changement Climatique.* Paris : Vuibert, 2011.
- Siokou-Frangou, I., Christaki, U., Mazzocchi, M.G., Montresor, M., Ribera d'Alcalá, M., Vaqué, D., Zingone, A., 2010.** Plankton in the open Mediterranean Sea: a review. Biogeosciences Vol.7, P.P 1543–1586.
- SOMLIT : Service d'Observation en Milieu Littoral (2024).** [En ligne]. [Consulté le 30/06/2024]. Disponible sur le site web : <https://www.somlit.fr/>
- Sournia, A., 1973.** La Production primaire planctonique en Méditerranée. Cooperative Investigations in the Mediterranean, International Coordinator and Operational Unit ; Étude en commun de la Méditerranée, Coordonnateur international et Unité opérationnelle. P. 128.

WANNINKHOF, R. (1992). Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. *Journal of Geophysical Research: Oceans* (1978-2012). Vol.97, P.P. 7373-7382.

Wimart-Rousseau, C. (2021). Dynamiques saisonnière et pluriannuelle du système des carbonates dans les eaux de surface en mer Méditerranée. Thèse de doctorat. *Océanographie*. Aix-Marseille Université.P.222.

Zeebe, R.E., Wolf-Gladrow, D., 2001. CO₂ in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes. Gulf Professional Publishing. Paris : Elsevier.P 346.

Zerrouki.M.(2014). Etude de l'Acidification et de l'Oxygénation de la côte Algéroise : Eté 2014.Mémoire de magister. *Géo-Risque et aménagement du littoral*. Dely Brahim : ENSSMAL.

Annexes

Annexes

Annexe 1 : Echantillonnage et conservation

Pour l'échantillonnage Tout d'abord, pour l'oxygène dissous, l'alcalinité et le pH, les flacons ont été rincés avec l'eau de mer à analyser, puis remplis en laissant déborder une fois sans interruption de l'écoulement. Ensuite, les fixateurs ont été ajoutés immédiatement après le retrait du tuyau, sans créer de bulles d'air. Pour stabiliser l'oxygène dissous, un mélange de réactifs, 2ml du réactif 1 (chlorure de manganèse, $MnCl_2$) et 2ml du réactif 2 (solution basique d'iodure, NaI), a été ajouté et le flacon a été scellé, agité et laissé à l'abri de la lumière.

Pour l'alcalinité et le pH, 10 μ ml de solution de chlorure de mercure saturée ($HgCl_2$) a été ajouté à l'aide d'une micropipette pour inhiber toute activité biologique, puis les flacons ont été rapidement placés dans une glacière pour être conservés à basse température. Les échantillons ont ensuite été maintenus à 4°C jusqu'à leur analyse ultérieure.

Concernant les sels nutritifs et la chlorophylle a, les flacons ont été simplement remplis et placés dans une glacière. Les échantillons de sels nutritifs ont été congelés jusqu'à leur analyse, tandis que ceux de la chlorophylle a ont été filtrés le jour même.

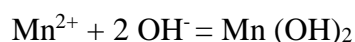
Pour l'échantillonnage du phytoplancton, les flacons ont été remplis, du Lugol a été ajouté pour stopper toute activité biologique, puis ils ont été conservés à l'abri de la lumière.

Annexe 2 : oxygène dissous

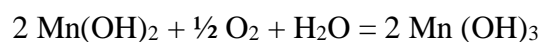
Réactions chimiques d'oxygène

Réactions chimiques pour le dosage de l'oxygène dissous (Aminot, et al., 1983) :

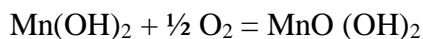
On ajoute Mn^{2+} à l'échantillon que l'on précipite à l'aide d'une base forte :



L'oxygène dissous est fixé par le précipité quand Mn passe à des degrés d'oxydation supérieure (III et IV) :



Et :



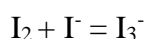
Quand l'oxygène dissous est complètement fixé, on ajoute de l'acide pour dissoudre le précipité et Mn repasse à l'état d'oxydation II en oxydant I- en I₂ (solution I- a été mise au début) :



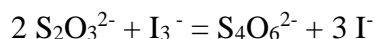
Et:



En présence de l'excès d'iodure il s'établit l'équilibre :



- L'iode libéré est dosé par le thiosulfate :



-Deux moles de S₂O₃²⁻ pour doser 1 mole d'I – libérée par ½ mole d'oxygène.

-Une mole d'oxygène dans l'échantillon est équivalente à quatre moles de Na₂S₂O₃ consommées.

Réactifs d'oxygène

Réactif 1 : Solution de chlorure de manganèse (MnCl₂)

Pour préparer la solution, dissolvez 600 g de MnCl₂, 4H₂O avec une pureté de 98 % dans 600 ml d'eau distillée, puis ajustez à un litre. Cette solution peut être stockée indéfiniment dans des bouteilles en verre ou en plastique. Pour une dose, utilisez 3 ml pour environ 280 ml d'échantillon.

Réactif 2 : Solution basique d'iodure (NaI)

Pour préparer une solution basique d'iodure de sodium d'un demi-litre, commencez par dissoudre 300 g de NaI dans 150 ml d'eau distillée. En parallèle, refroidissez et dissolvez 160 g de NaOH dans 150 ml d'eau distillée. L'utilisation d'un agitateur automatique avec un barreau magnétique est recommandée pour garantir une bonne dissolution des solides dans l'eau distillée. Une fois les deux solutions préparées, versez rapidement la solution de NaOH dans la solution de NaI tout en les mélangeant pour obtenir votre solution basique d'iodure de sodium.

Réactif 3 : Acide sulfurique (H₂SO₄)

En refroidissant, diluez 145 ml d'H₂SO₄ dans 500 ml d'eau distillée.

- Solution de thiosulfate (0.02 N) :

Diluer 4,96 g de Na₂S₂O₃,5 H₂O à une pureté de 99% dans un volume d'un litre d'eau distillée. Cette solution peut être conservée à température ambiante, à condition qu'elle soit protégée de la lumière.

- Solution étalonne de KIO₃ (0.1 N) :

Faire sécher à 105°C pendant une heure du KIO₃, laisser ensuite refroidir dans un dessiccateur, puis peser précisément 0,3567 g et le dissoudre dans 100 ml d'eau distillée. Cette solution doit être conservée à l'abri de la lumière, dans des flacons hermétiques.

Préparation des flacons

Les flacons destinés aux échantillons d'oxygène dissous sont préparés de la manière suivante :

-Chaque flacon est numéroté, y compris son bouchon.

-Les flacons sont lavés avec de l'eau du robinet, puis rincés deux fois avec de l'eau acidulée, et enfin abondamment à l'eau distillée. Ensuite, ils sont séchés à l'étuve pendant 24 heures.

-Après avoir été retirés de l'étuve, les flacons sont laissés revenir à température ambiante avant d'être bouchés.

-Les flacons vides sont pesés trois fois après avoir été soigneusement essuyés avec un papier absorbant non pelucheux pour obtenir le poids (P₁).

-Les flacons sont ensuite remplis d'eau distillée, bouchés sans laisser de bulles d'air emprisonnées, et parfaitement essuyés avec un papier absorbant non pelucheux.

-Ensuite, ils sont pesés à nouveau, et cette opération de remplissage et de pesée est répétée deux fois de plus pour obtenir le poids (P₂).

Calculer le volume pour chaque pesée d'après la relation :

$$V \text{ (ml)} = (P_2 \text{ (g)} - P_1 \text{ (g)}) / \rho_t \text{ (g.cm}^{-3}\text{)}$$

- V : volume du flacon d'oxygène (ml).
- P₁ : le poids du flacon vide avec le bouchon (g).
- P₂ : le poids du flacon rempli avec le bouchon (g).
- ρ_t : la masse volumique de l'eau distillée à la température t (°C).

Conservation des flacons

Après leur utilisation en soirée, les flacons sont maintenus dans l'obscurité au laboratoire afin de prévenir le dessèchement du rodage et les changements de température. Pour empêcher toute entrée d'air dans les flacons, ces derniers sont immergés complètement sous l'eau. Un délai minimum de 6 heures après l'échantillonnage est requis avant de pouvoir commencer le dosage.

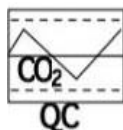
Annexe 03 : pH et Alcalinité

- Préparation du titrant HCl:

L'alcalinité est dosée à l'aide d'acide chlorhydrique (HCl), avec une concentration de 0.1 N obtenue en prélevant 8,28 ml d'acide chlorhydrique concentré à 37% de pureté. Ce processus est essentiel pour assurer la précision des analyses ultérieures.

Calibration du pH-mètre

- Allumer le pH-mètre (InoLab pH Level 1).
- Brancher l'électrode de connecteur DIN au pH-mètre.
- Rincer l'électrode avec de l'eau distillée et bien l'essuyer.
- Appuyer sur la touche CAL de pH-mètre, attendre l'affichage de Ct1.
- Entrer l'électrode dans la première solution tampon à pH 4 (Panreac pH 4.00±0.02 à 20°C), appuyer sur la touche RUN ENTER.
- Attendre jusqu'à l'affichage de Ct2, entrer l'électrode dans la deuxième solution tampon à pH 7 (Panreac pH 7.00±0.02 à 20°C), appuyer sur la touche RUN ENTER.
- Attendre jusqu'à l'affichage de la pente.
- Appuyer sur RUN ENTER, pour avoir la valeur de l'asymétrie.



<http://andrew.ucsd.edu/co2qc/>

University of California, San Diego
Scripps Institution of Oceanography
Marine Physical Laboratory
9500 Gilman Drive
La Jolla, CA 92093-0244

Certificate of Analysis

Reference material for oceanic CO₂ measurements

Batch 131 (Bottled on June 28, 2013)

This reference material consists of natural sea water sterilized by a combination of filtration, ultra-violet radiation and addition of mercuric chloride.

Analysis Results

The various procedures used for these analyses are detailed overleaf.

Salinity	33.621	
Total dissolved inorganic carbon		2028.99 ± 0.65 μmol·kg ⁻¹ (9; 9)
Total alkalinity		2241.35 ± 1.11 μmol·kg ⁻¹ (30; 15)
Phosphate	0.47 μmol·kg ⁻¹	
Silicate	3.8 μmol·kg ⁻¹	
Nitrite	0.0 μmol·kg ⁻¹	
Nitrate	0.63 μmol·kg ⁻¹	

The cited uncertainties represent the standard deviation. Figures in parentheses are the number of analyses made (total number of analyses; number of separate bottles analysed). The nutrient levels may have changed on storage, their stability has not been examined. CO₂ analyses were performed over a period of time to confirm that the batch is stable.

The 95% confidence limits for the certified analyses are thus:

Total dissolved inorganic carbon	2028.99 ± 0.50 μmol·kg ⁻¹
Total alkalinity	2241.35 ± 0.41 μmol·kg ⁻¹

STORAGE: The bottles should be stored out of direct sunlight, and preferably at or below room temperature (25 °C). They should not be allowed to freeze!

Andrew Dickson

Andrew G. Dickson
September 20, 2013

Annexe 04

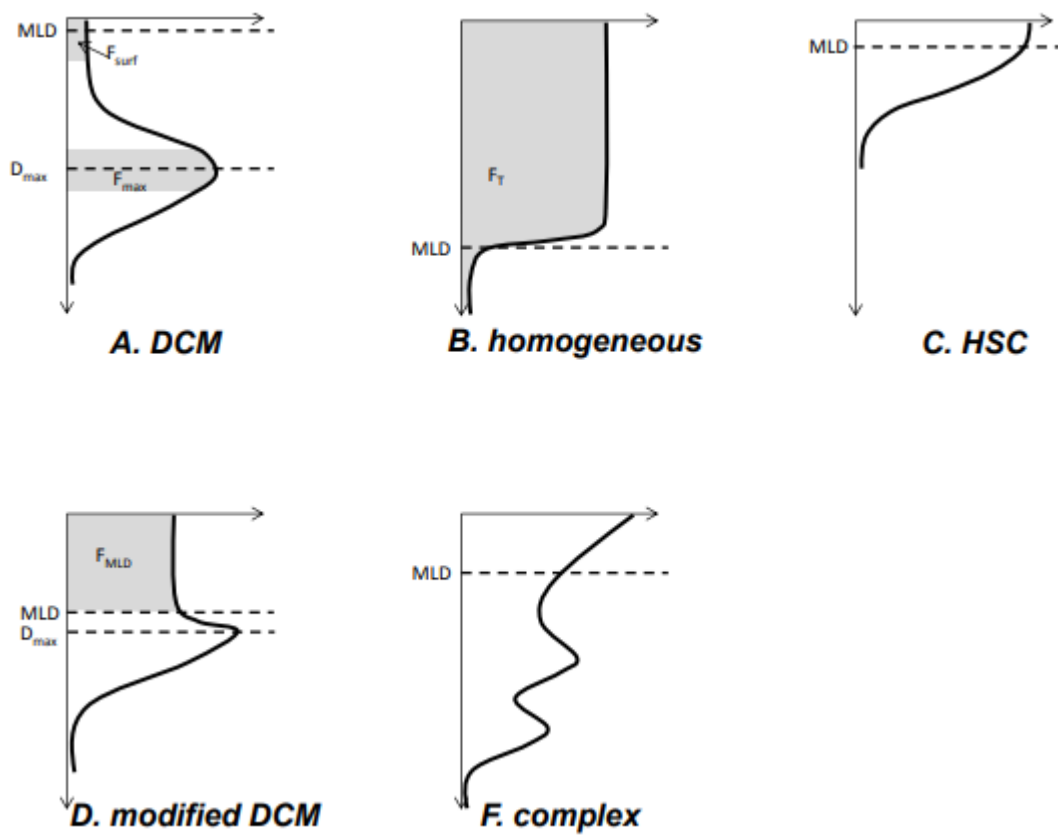


Figure 12: Les cinq profils standard pour la [Chl a] identifiés par Lavigne et al.

Résumé

Cette étude se focalise sur l'analyse des cycles annuels des flux de CO₂ air-mer dans la baie de Bou-Ismaïl, en Algérie. Grâce à une collecte méticuleuse de données physico-chimiques, telles que la température, la salinité, le pH, l'oxygène dissous, l'alcalinité totale, la chlorophylle et le phytoplancton, cette recherche apporte une contribution significative à la compréhension de ces processus.

Les principales conclusions de cette étude sont les suivantes :

En hiver, la baie de Bou-Ismaïl fonctionne comme une source de CO₂ pour l'atmosphère, caractérisée par un mélange vertical prononcé et une sursaturation en oxygène dans toute la colonne d'eau.

Au printemps, l'augmentation de l'activité photosynthétique entraîne une diminution du pH de l'eau et une augmentation de la pression partielle de CO₂, transformant ainsi la région entre le rôle de source et celui de puits de CO₂ pour l'atmosphère.

En été, malgré l'augmentation de la température, la baie continue de servir de puits de CO₂, avec une stratification thermique de la colonne d'eau et des eaux légèrement sous-saturées en oxygène en profondeur.

Ces résultats sont cruciaux dans le contexte environnemental de l'Algérie et contribuent à une meilleure compréhension des cycles biogéochimiques ainsi que des impacts potentiels du changement climatique sur cette région côtière.

Abstract

This study focuses on the analysis of annual cycles of air-sea CO₂ fluxes in the Bay of Bou-Ismaïl, Algeria. Through meticulous collection of physicochemical data, such as temperature, salinity, pH, dissolved oxygen, total alkalinity, chlorophyll and phytoplankton, this research makes a significant contribution to the understanding of these processes.

The main conclusions of this study are as follows:

In winter, Bou-Ismaïl Bay functions as a source of CO₂ for the atmosphere, characterized by pronounced vertical mixing and oxygen supersaturation throughout the water column.

In spring, increased photosynthetic activity leads to a decrease in water pH and an increase in the partial pressure of CO₂, thus transitioning the region from acting as a CO₂ sink to becoming a CO₂ source for the atmosphere.

During summer, despite higher temperatures, the bay continues to act as a CO₂ sink. There is thermal stratification in the water column, with deeper waters being slightly undersaturated in oxygen.

These results are crucial in the environmental context of Algeria and contribute to a better understanding of biogeochemical cycles as well as the potential impacts of climate change on this coastal region.