

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

المدرسة الوطنية العليا للعلوم البحر وتهيئة الساحل

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



MEMOIRE DE FIN d'ETUDE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME
D'INGENIEUR EN SCIENCES DE LA MER

OPTION : Environnement

Thème :

**Etude de l'oxygène dissous et des
paramètres du carbone dans la baie de Bou
Ismail en été 2014**

Présenté par :

M^{lle} Romaisa HARID

Soutenu le 25/09/2014 devant le jury suivant :

Mme Fouzia HOUMA-BACHARI	Professeur (ENSSMAL)	Présidente du jury
Mlle Ferial LOUANCHI	Professeur (ENSSMAL)	Promotrice
Mlle Nadira AIT-AMEUR	Docteur (ENSSMAL)	Examinatrice
Mme Safia CHERNAI-HAMDI	Docteur (ENSSMAL)	Examinatrice

Promotion : 2014

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et 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'ETUDE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME
D'INGENIEUR EN SCIENCES DE LA MER

OPTION : Environnement

Thème :

**Etude de l'oxygène dissous et des
paramètres du carbone dans la baie de Bou
Ismail en été 2014**

Présenté par :

M^{lle} RomaiSSa HARID

Soutenu le 25/09/2014 devant le jury suivant :

Mme Fouzia HOUMA-BACHARI	Professeur (ENSSMAL)	Présidente du jury
Mlle Ferial LOUANCHI	Professeur (ENSSMAL)	Promotrice
Mlle Nadira AIT-AMEUR	Docteur (ENSSMAL)	Examinatrice
Mme Safia CHERNAI-HAMDI	Docteur (ENSSMAL)	Examinatrice

Promotion : 2014

Remerciement

En préambule à ce mémoire, je souhaiterais adresser mes remerciements aux personnes ayant contribué de près ou de loin, à leur manière et à des degrés différents, à l'élaboration et à l'accomplissement de ce mémoire. Il s'agit pour moi, d'un devoir spontané de reconnaissance et de gratitude, envers toutes les personnes sans lesquelles ce mémoire n'aurait pas pu prendre forme. Ce travail est aussi le leur.

Un grand merci à ma promotrice, M^{elle} F. LOUANCHI, pour avoir suggéré un thème aussi passionnant et pertinent, d'avoir accepté de diriger ce travail malgré ses multiples occupations. Son implication dans ce travail, ses conseils ainsi que sa constante sollicitude, auront été indispensables à la bonne réalisation de ce mémoire.

Je tiens à remercier Madame F. BACHARI de m'avoir fait le grand honneur d'accepter la présidence du jury, qu'elle trouve ici l'expression de mon profond respect. Un grand merci également à Mme HAMDI et M^{elle} AIT AMEUR qui ont bien voulu faire partie du jury et d'apporter leurs vives contributions à l'enrichissement de ce travail par leurs commentaires constructives, leur bon sens et leur expérience.

Le présent travail est le fruit des efforts conjugués de tant de personnes à qui je voudrais exprimer mes plus vifs remerciements :

Je voudrai d'abord témoigner ma reconnaissance à mes parents. La réalisation de ce mémoire n'aurait pas été possible sans leur soutien moral et affectif. Je les remercie de m'avoir donné un environnement familial et matériel idéal, de m'avoir enseigné les valeurs essentielles de la vie (humilité, honnêteté, passion et rigueur). Merci d'avoir su me comprendre et me diriger dans les moments les plus difficiles, de m'avoir toujours fait confiance et de m'avoir comblés de votre tendresse et amitié.

Merci également à tous les professeurs et corps pédagogique qui ont contribué à ma formation durant ces cinq années passées à l'ENSSMAL.

Je suis particulièrement reconnaissante à M. ZERROUKI et M. KERAGHEL pour la disponibilité, le soutien, la bonne humeur et la collaboration, et grâce à qui mon premier contact avec la pratique s'est déroulé dans de très bonnes conditions.

Merci à Mr. Mekki d'avoir éclairé ma lanterne à maintes reprises. Merci également à l'ensemble des techniciens du laboratoire de l'ENSSMAL et de Sidi Fredj ainsi qu'aux bibliothécaires de l'école pour leur dévouement et leur collaboration.

A l'ensemble des collègues et amies de promotion, je dis merci pour ces belles années et amitié précieuse. Merci à Malik pour leur agréable compagnie et de franche fraternité. Pour ces années passionnantes, du fond du cœur : MERCI.

Pour finir, je prie le seigneur Dieu pour que mes aptitudes et mes travaux futurs puissent servir mon Pays et le rendre toujours meilleur.

Dédicace

*A ma mère et mon père,
Témoignage d'amour filial et de reconnaissance.*

*A mes sœurs et mes frères chéris(es),
(Nisrine, Aya, Sahar, M.Tahar et Abd El Krim)
Puisse ce faible gage de ma vive reconnaissance
compenser les nombreux sacrifices que faire pour moi.*

*A mes amies,
Mehdia, Mohammed, Malik
Témoignage de gratitude.*

A tous mes amis.

Romaissa H.

Liste des figures

Figure 1: <i>la pompe de solubilité (MILLERO, 2013)</i>	17
Figure 2: <i>la pompe biologique (MILLERO, 2013). DOM= Matière Organique Dissoutes ; POM= Matière Organique Particulaires.</i>	17
Figure 3: <i>Variation en fonction du pH des rapports $[CO_2] / CIT$, $[HCO_3^-] / CIT$ et $[CO_3^{2-}] / CIT$ en % dans une eau de salinité 35 et à 25°C sans échange avec l'atmosphère. Le domaine des pH habituels des eaux de mer (7,5 à 8,6) est délimité par des tirets (JACQUES, et al., 2008) .</i> 20	
Figure 4: <i>Circulation de l'eau atlantique modifiée MAW dans le bassin ouest de la méditerranée (MILLOT, 1989).</i>	22
Figure 5: <i>Image satellitaire de la baie de Bou Ismail.</i>	24
Figure 6: <i>Variation du débit mensuel moyen (m^3/s) au niveau de l'embouchure d'Oued Mazafran de 2003 à 2012 (annexe).</i>	25
Figure 7: <i>Températures mensuelles entre 2001 et 2010 de Bou Ismail (ONM, 2010).</i>	26
Figure 8: <i>Précipitations mensuelles entre 2001 et 2010 à Bou Ismail (ONM, 2010).</i>	26
Figure 9: <i>L'insolation mensuelle entre 2001 et 2010 de Bou Ismail (ONM, 2010)</i>	27
Figure 10: <i>Image satellitaire de la baie de Bou Ismail et le positionnement des stations échantillonnées.</i>	30
Figure 11: <i>Courbe d'étalonnage des salinités vraies en fonction des salinités mesurées</i>	33
Figure 12: <i>Courbe d'étalonnage de l'AT</i>	40
Figure 13: <i>Fonction de Gran en fonction du volume d'acide ajouté</i>	42
Figure 14: <i>Courbe de titrage pour l'alcalinité totale : pH en fonction du volume ajouté</i>	42
Figure 15: <i>Détermination du point équivalent par la méthode de Gran</i>	42
Figure 16: <i>Distribution horizontale de la température dans les eaux de surface de la baie de Bou Ismail</i>	46
Figure 17: <i>Distribution horizontale de la température dans les eaux profondes de la baie de Bou Ismail</i>	47
Figure 18: <i>Distribution horizontale de la salinité dans les eaux de surface de la baie de Bou Ismail</i>	48
Figure 19: <i>Distribution horizontale de la salinité dans les eaux profondes de la baie de Bou Ismail</i>	48
Figure 20: <i>Salinités mesurées en surface et en profondeur dans la baie de Bou Ismail</i>	49
Figure 21: <i>Evolution temporelle de la salinité moyenne dans la baie de Bou Ismail</i>	49
Figure 22: <i>Diagramme de corrélation température - salinité dans la baie de Bou Ismail</i>	50
Figure 23: <i>Distribution horizontale du pH dans les eaux de surface de la baie de Bou Ismail</i>	51

Figure 24: <i>Distribution horizontale du pH dans les eaux profondes de la baie de Bou Ismail</i>	51
Figure 25: <i>Evolution temporelle du pH dans la baie de Bou Ismail</i>	52
Figure 26: <i>Distribution horizontale de l'oxygène dissous dans les eaux de surface de la baie de Bou Ismail</i>	52
Figure 27: <i>Distribution horizontale de l'oxygène dissous dans les eaux profondes de la baie de Bou Ismail</i>	53
Figure 28: <i>Evolution temporelle des concentrations moyenne d'oxygène dissous dans la baie de Bou Ismail</i>	54
Figure 29: <i>Distribution horizontale d'UAO dans les eaux de surface de la baie de Bou Ismail</i>	54
Figure 30: <i>Distribution horizontale d'UAO dans les eaux profondes de la baie de Bou Ismail</i>	55
Figure 31: <i>Evolution temporelle d'UAO moyenne dans la baie de Bou Ismail</i>	55
Figure 32: <i>Distribution horizontale de l'AT dans les eaux de surface de la baie de Bou Ismail</i>	56
Figure 33: <i>Distribution horizontale de l'AT dans les eaux profondes de la baie de Bou Ismail</i>	56
Figure 34: <i>Evolution temporelle de l'alcalinité totale dans la baie de Bou Ismail</i>	57
Figure 35: <i>Distribution horizontale du TCO₂ dans les eaux de surface de la baie de Bou Ismail</i>	57
Figure 36: <i>Distribution horizontale du TCO₂ dans les eaux profondes de la baie de Bou Ismail</i>	58
Figure 37: <i>Evolution temporelle de TCO₂ dans la baie de Bou Ismail</i>	58
Figure 38: <i>Distribution horizontale du pCO₂ dans les eaux de surface de la baie de Bou Ismail</i>	59
Figure 39: <i>Distribution horizontale du pCO₂ dans les eaux profondes de la baie de Bou Ismail</i>	59
Figure 40: <i>Evolution temporelle de pCO₂ dans la baie de Bou Ismail</i>	60
Figure 41: <i>Distribution horizontale du flux air-mer de CO₂ de la baie de Bou Ismail</i>	60
Figure 42: <i>Distribution horizontale du flux air-mer d'O₂ de la baie de Bou Ismail</i>	61
Figure 43: <i>Relation TCO₂ – UAO dans la baie de Bou Ismail</i>	61
Figure 44: <i>Relation TCO₂ – T dans la baie de Bou Ismail</i>	62
Figure 45: <i>Relation TCO₂ – AT dans la baie de Bou Ismail</i>	62
Figure 46: <i>Relation AT - S dans la baie de Bou Ismail</i>	63
Figure 47: <i>Relation pCO₂ - T dans la baie de Bou Ismail</i>	63

Liste des tableaux

Tableau 1 : <i>Produits de solubilité de la calcite et de l'aragonite dans l'eau de mer. À $t = 25^{\circ}\text{C}$, $S = 35$ psu et $P = 1$ atm (PILSON, 2013).</i>	20
Tableau 2: <i>Débit des rejets d'eau usée dans la baie de Bou Ismail (Ministère de l'Aménagement de Territoire et de l'Environnement, 2006 in INAL, 2011).</i>	28
Tableau 3: <i>Les activités polluantes les plus importantes dans la baie de Bou Ismail (Ministère de l'Aménagement de Territoire et de l'Environnement, 2006 in INAL, 2011).</i>	28
Tableau 4: <i>Coordonnées géographiques des stations réalisées ainsi que leurs profondeurs maximales, les profondeurs de prélèvements et les doublons effectués.</i>	31
Tableau 5: <i>les paramètres destinés à l'analyse et le nombre total des échantillons</i>	32
Tableau 6: <i>Salinités vraies et salinités mesurées</i>	33
Tableau 7: <i>Les résultats obtenus des paramètres étudiés dans la baie de Bou Ismail</i>	46
Tableau 8: <i>Constantes de la formule du calcul de la température potentiel</i>	75
Tableau 9: <i>Les constantes de l'équation de solubilité pour l'O_2 ($P=1$ atm et 100% d'humidité)</i>	75
Tableau 10: <i>Coefficients expérimenté utilisés pour le calcul du nombre de Schmist dans l'eau de mer</i>	76
Tableau 11: <i>Composition de la solution tampon de pH (TRIS) de salinité 35 (DICKSON, et al., 2007).</i>	76
Tableau 12: <i>les mesures effectuées sur TRIS et AMP avant l'analyse.</i>	77
Tableau 13: <i>les mesures effectuées sur TRIS et AMP après l'analyse</i>	77
Tableau 14: <i>tableau des standards de l'alcalinité totale</i>	78
Tableau 15: <i>tests de répétabilité sur les échantillons ($\mu\text{mol.kg}^{-1}$).</i>	78
Tableau 16: <i>tests de répétabilité sur les standards ($\mu\text{mol.kg}^{-1}$)</i>	79
Tableau 17: <i>Débit mensuel en m^3/s d'Oued Mazafran entre 2003-2012</i>	82
Tableau 18: <i>Débit mensuel moyen au niveau de l'embouchure d'Oued Mazafran</i>	82

Liste des abréviations

AMP	2-aminopyridine
ENSSMAL	Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral
GIEC	Groupe Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat
LCVRM	Laboratoire de Conservation et Valorisation des Ressources Marines
ONM	Office National Météorologique
ODV	Ocean Data View
SMOW	Standard Mean Ocean Water
TRIS	2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol

Sommaire

Remerciement	2
Dédicace	3
Liste des figures	4
Liste des tableaux	6
Liste des abréviations	7
Sommaire	8
Introduction	13
1 Généralités	15
1.1 Description physico-chimique du milieu marin	15
1.1.1 Température	15
1.1.2 Salinité.....	15
1.1.3 L'oxygène dissous.....	15
1.1.3.1 Distribution verticale de l'oxygène dissous	15
1.1.4 Système des carbonates dans l'eau de mer.....	16
1.1.4.1 Equilibre chimique entre les formes dissoutes.....	17
1.1.4.2 Paramètres du système des carbonates dans l'eau de mer	17
1.1.4.2.1 La pression partielle du CO ₂ : $p\text{CO}_2$	17
1.1.4.2.2 Le pH.....	18
1.1.4.2.3 Alcalinité totale : AT.....	19
1.1.4.2.4 Le CO ₂ totale : TCO ₂	19
1.1.4.3 La précipitation et la dissolution du CaCO ₃ dans l'eau de mer	20
1.1.4.4 Distribution de flux air-mer de CO ₂ :.....	21
1.1.4.5 Acidification de l'eau de mer.....	21
1.1.5 L'eutrophisation	21
1.2 La circulation des eaux de surface dans le bassin algérien	21
2 Baie de Bou Ismail	24
2.1 Description géographique et présentation du site	24
2.2 Réseau hydrographique	24
2.3 Sédimentologie de la Baie de Bou Ismail	25
2.4 Climatologie	26
2.4.1 Température de l'air	26

2.4.2	Pluviométrie	26
2.4.3	Ensoleillement.....	27
2.4.4	Vent.....	27
2.5	Les sources potentielles de pollution dans la baie de Bou Ismail.....	27
3	Matériel et méthodes	30
3.1	Sortie en mer.....	30
3.2	Conditions météorologiques le jour de la sortie 22/06/2014	30
3.3	Choix et localisation des stations.....	30
3.4	Conditionnement du matériel.....	32
3.5	Prélèvement d'eau de mer	32
3.6	Mesure des paramètres physico-chimiques	32
3.6.1	Température et salinité	32
3.6.2	Oxygène dissous.....	33
3.6.2.1	Principe de la méthode.....	33
3.6.2.2	Analyses au laboratoire.....	34
3.6.2.2.1	Dosage des échantillons	34
3.6.2.2.2	Détermination du blanc chimique et du titre de thiosulfate	34
3.6.2.2.3	Test de répétabilité.....	35
3.6.2.3	Calcul d'incertitude.....	35
3.6.2.3.1	L'incertitude sur le titre d'iodate de potassium (KIO_3)	35
3.6.2.3.2	Incertitude sur le titrant thiosulfate ($Na_2S_2O_3$).....	35
3.6.2.3.3	Erreur sur la concentration d'oxygène	36
3.6.2.4	Calcul de l'UAO	36
3.6.2.5	Le pourcentage d'oxygène dissous	36
3.6.3	pH.....	36
3.6.3.1	Principe de la méthode.....	37
3.6.3.2	Prélèvement.....	37
3.6.3.3	Analyse au laboratoire	37
3.6.3.3.1	Etalonnage de l'appareil.....	37
3.6.3.3.2	La qualité de l'électrode.....	37
3.6.3.3.3	Mesure de pH.....	38
3.6.4	Alcalinité totale	39

3.6.4.1	Principe de la méthode	39
3.6.4.2	Prélèvement.....	39
3.6.4.3	Analyse au laboratoire	39
3.6.4.3.1	Etalonnage de la mesure de l'alcalinité.....	39
3.6.4.3.2	Le dosage	40
3.6.4.3.3	Tests de répétabilité	40
3.6.4.3.4	Expression des résultats	40
3.6.4.3.4.1	La dérivation de l'équation basique	40
3.6.4.3.4.2	Fonction de Gran.....	41
3.6.5	Calcul mathématique régissant l'équilibre des carbonates.....	43
3.6.6	Les flux air-mer.....	43
3.6.6.1	Calcul de flux total d'oxygène	43
3.6.6.2	Calcul de flux total de dioxyde du carbone.....	44
4	Résultats et discussion	46
4.1	Hydrologie de la baie de Bou Ismail	46
4.1.1	Température	46
4.1.2	Salinité.....	47
4.1.3	Diagramme T-S	49
4.2	Analyse de la biogéochimie dans baie de Bou Ismail	50
4.2.1	pH.....	50
4.2.2	Oxygène dissous.....	52
4.2.2.1	La teneur en oxygène dissous	52
4.2.2.2	Utilisation apparente d'oxygène UAO.....	54
4.2.3	Alcalinité total	55
4.2.4	Le carbone inorganique total TCO ₂	57
4.2.5	Pression partielle de CO ₂ (pCO ₂)	58
4.2.6	Les flux air-mer	60
4.2.6.1	Le flux air-mer en CO ₂	60
4.2.6.2	Flux air-mer en O ₂	61
4.2.7	Relations entre paramètres	61
4.2.7.1	Relation TCO ₂ –UAO	61
4.2.7.2	Relation TCO ₂ – T	62

4.2.7.3	Relation $\text{TCO}_2 - \text{AT}$	62
4.2.7.4	Relation $\text{AT} - \text{S}$	62
4.2.7.5	Relation $p\text{CO}_2 - \text{T}$	63
Conclusion	65
Bibliographie	68
Annexes	72

Introduction

Introduction

Le réchauffement climatique ne se résout pas uniquement par un accroissement de la température, c'est tout un ensemble de modifications physiques, écologiques et sociales qui résultent de l'activité anthropique (HO, 2006). Cette dernière perturbe particulièrement le milieu côtier et peut ainsi entraîner des flux air-mer de CO₂ largement supérieurs à ceux rencontrés dans les milieux océaniques.

On peut également envisager que les écosystèmes marins vont subir dans les années à venir l'évolution globale du système marin, en réponse au changement climatique qui perturbe les équilibres chimiques, physiques (changement de la circulation) et biologiques (modification de la pompe biologique) de l'eau de mer. En effet, l'accroissement de la concentration en CO₂ de l'atmosphère entraîne l'élévation de la pression $p\text{CO}_2$ des eaux, et la baisse concomitante du pH de l'eau qui entraîne une acidification des eaux marines (CALDEIRA, et al., 2003).

Des études indiquent que l'acidification en cours est bien plus rapide que celles qui se sont produites naturellement au cours des 50 derniers millions d'années. Le GIEC (Groupe Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat) ne s'est prononcé que tout récemment sur ce problème, dans le deuxième volet de son 5^{ème} rapport paru il y a quelques mois (Juillet 2014). Il précise pour la première fois l'impact de l'acidification des mers et des océans sur les organismes marins (« L'acidification des océans | France info », 2014).

Dans ce contexte, la baie de Bou Ismail a fait l'objet de quelques études durant ces dernières années (DJOUADI et M'ZYENE, 2012 ; DJAHNIT et YEFSAH, 2013). Ces dernières ont porté sur la distribution des paramètres du système des carbonates et ont mis en évidence l'impact des apports côtiers engendrés par l'activité anthropique sur les équilibres biogéochimiques, en particulier ceux des carbonates et de l'oxygène dissous.

Notre présent travail a porté sur l'étude des paramètres physico-chimiques dans la baie de Bou Ismail, située dans la partie ouest de la côte algéroise du bassin occidental de la Méditerranée. Ce travail s'inscrit dans le contexte du programme MERMEX (Marine Ecosystems Response in the Mediterranean Experiment), qui a pour objectif principal de cerner et d'identifier les impacts du réchauffement climatique et de l'activité humaine sur les différents flux biogéochimiques et sur les écosystèmes marins.

Le manuscrit est organisé de la manière suivante :

- Le contexte détaillé de l'étude est présenté dans le premier chapitre.
- Le deuxième chapitre est consacré à la description de notre zone d'études : la baie de Bou Ismail.
- Le troisième chapitre décrit les protocoles, le matériel et méthodes d'analyse sur le terrain ainsi qu'au laboratoire.
- La présentation et l'interprétation des résultats sont détaillées dans le quatrième chapitre.
- Enfin, ces chapitres sont suivis par des conclusions ainsi que par des perspectives pour les travaux postérieurs.

Généralités

1 Généralités

Ce chapitre est focalisé pour un contexte détaillé de l'étude et des caractéristiques de la baie de Bou Ismail. Pour mieux comprendre les changements physiques, chimiques et biologiques dans notre zone d'étude, les processus à l'origine de ces variations seront présentés.

1.1 Description physico-chimique du milieu marin

1.1.1 Température

La température étant une grandeur qui intervient dans le calcul de la plupart des variables qui permettent de caractériser et de modéliser l'océan (LE MENN, 2007). Ce paramètre est un facteur important du milieu, il influe sur la densité de l'eau, la solubilité des sels et des gaz, la conductivité électrique et les processus biologiques.

1.1.2 Salinité

La salinité est une propriété de l'eau de mer qui est fondamentale à l'étude du milieu marin. Elle permet de connaître la circulation océanique, identifier les masses d'eaux d'origines différentes et de suivre leurs mélanges au large comme à la côte ou dans les estuaires (AMINOT, et al., 2004). Elle correspond à la teneur en sels dissous.

1.1.3 L'oxygène dissous

Une teneur suffisante en oxygène dissous est un des principaux critères de qualité des eaux de surface. La plupart des organismes aquatiques, les poissons en premier lieu, ne peuvent vivre normalement que dans des eaux présentant au moins 3 mg/l d'oxygène (BILLEN, et al., 1999).

Parce que le niveau d'oxygénation de l'eau est la résultante d'un grand nombre de processus (micro)biologiques et physico-chimiques, il reflète très étroitement le fonctionnement de l'écosystème et est très sensible à tout déséquilibre de ce fonctionnement. Ainsi, la photosynthèse produit de l'oxygène tandis que la dégradation hétérotrophe de la matière organique, apportée par les effluents ou produite par les organismes, en consomme (BILLEN, et al., 1999). Enfin, les échanges d'oxygène à travers l'interface air-mer approvisionnent ou appauvrissent la colonne d'eau, selon que celle-ci est sous saturée ou sursaturée par rapport à l'atmosphère (AMINOT, et al., 2004).

1.1.3.1 Distribution verticale de l'oxygène dissous

Dans les eaux de surface, l'oxygène dissous se trouve enrichi par l'équilibre air-mer de ce gaz. Cet enrichissement concerne globalement toute la couche de mélange qui s'équilibre avec la couche atmosphérique subjacente en fonction des conditions météorologiques locales, notamment la température et la pression (AMINOT, et al., 2004). Dans la couche de surface, pendant certaines saisons (hivers et printemps), les eaux peuvent être enrichies encore en oxygène dissous par l'agitation des eaux et la photosynthèse (COPIN-MONTEGUT, 1996). En effet, Dans les eaux de surface en contact direct avec l'atmosphère et surtout dans la zone euphotique, la concentration de l'oxygène mesurée est très souvent supérieure à la concentration de saturation calculée (COPIN-MONTEGUT, 1996). Cette différence est due à une quantité non négligeable de l'oxygène qui s'ajoute à la concentration de saturation dans ces

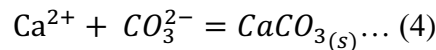
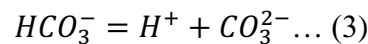
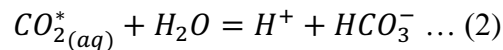
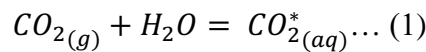
eaux. Cette quantité non quantifiable directement revient à deux principaux facteurs (MILLERO, 2013):

- L'un est l'injection des bulles d'air dans l'eau de mer par les vagues et la forte agitation des eaux (ce facteur est beaucoup plus important dans les eaux côtières).
- L'autre est la photosynthèse, les végétaux en synthétisant la matière organique produisent de l'oxygène.

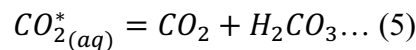
À partir d'une certaine profondeur, la concentration de l'oxygène dissous commence à diminuer du fait de son utilisation par les processus biogéochimiques, notamment l'oxydation de la matière organique qui chute par gravité à partir des eaux de surface (COPIN-MONTEGUT, 1996).

1.1.4 Système des carbonates dans l'eau de mer

Le carbone dans l'eau de mer est présent principalement en tant qu'élément du système des carbonates. Ce système implique les équilibres suivants (MILLERO, 2013):



La distinction entre la forme $H_2CO_{3(aq)}$ et CO_2 étant difficile, vu sa concentration, alors on se réfère à la somme ($CO_{2(aq)}^*$):



Le système des carbonates est très important puisqu'il règle le pH de l'eau de mer et commande la circulation du CO_2 entre la biosphère, la lithosphère, l'atmosphère et les océans.

Le CO_2 peut rentrer dans l'océan par des processus physiques appelés la pompe de solubilité (Figure 1) et des processus biologiques appelés la pompe biologique (Figure 2). En effet, une fois que le CO_2 entre dans les océans à travers l'interface air-mer et participe aux processus d'équilibre décrits par les équations 1, 2, 3, 4, il peut également être utilisé par des végétaux dans la productivité primaire (MILLERO, 2013).

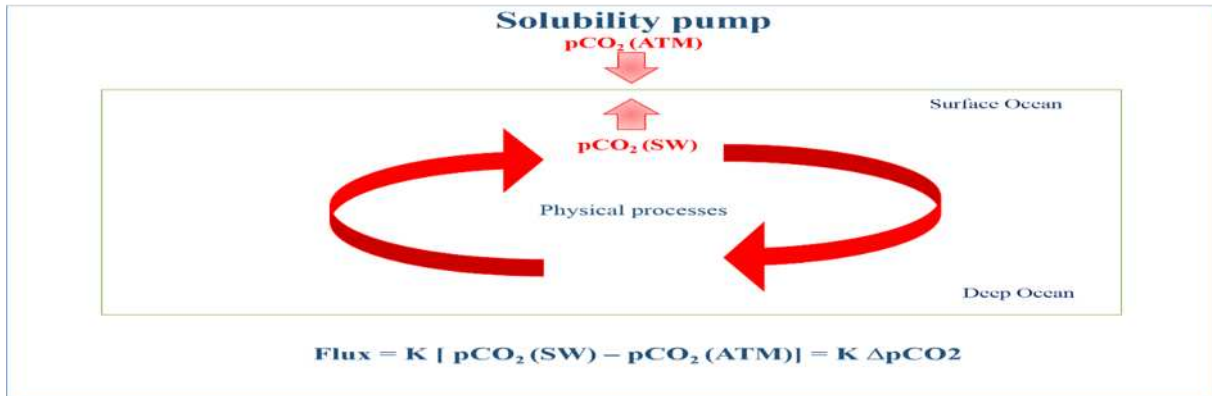


Figure 1: la pompe de solubilité (MILLERO, 2013)

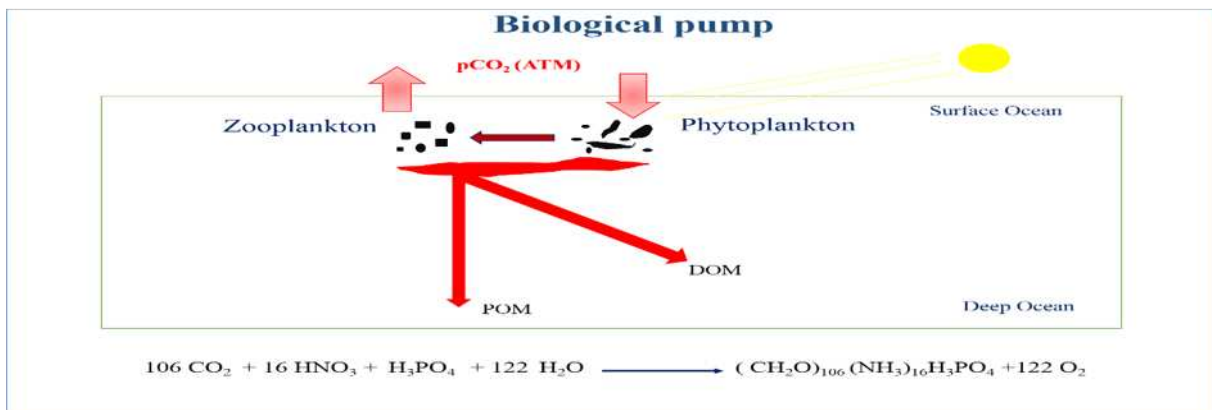


Figure 2: la pompe biologique (MILLERO, 2013). DOM= Matière Organique Dissoutes ; POM= Matière Organique Particulaires.

1.1.4.1 Equilibre chimique entre les formes dissoutes

Dans l'eau de mer, le CO_2 dissous ne représente qu'environ 1 % du carbone inorganique dissous. Les espèces majoritaires sont les ions bicarbonates (HCO_3^-) et carbonates (CO_3^{2-}) qui représentent respectivement 90% et 9% du carbone inorganique dans l'océan (WILLIAMS, et al., 2011). En effet, le CO_2 est un diacide qui se dissocie selon les réactions (2) et (3) (ROY-BARMAN, et al., 2011) :

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2^*(aq)]} \dots (6)$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \dots (7)$$

K_1 et K_2 sont des constants de dissociation des réactions (2) et (3) respectivement, dépendant de la température et de la salinité.

1.1.4.2 Paramètres du système des carbonates dans l'eau de mer

1.1.4.2.1 La pression partielle du CO_2 : $p\text{CO}_2$

Les changements de pression partielle en CO_2 dans les eaux de surface peuvent être causés par (MILLERO, 2013) :

- La photosynthèse

- La dissolution et la formation de coquilles en carbonate de calcium (CaCO_3)
- La température
- L'oxydation de la matière organique (reminéralisation)
- L'augmentation de CO_2 dans l'atmosphère par les combustibles fossiles

La pression partielle du CO_2 dans l'atmosphère est bien surveillée par les mesures *in situ* et varie peu dans l'espace. En revanche, la pression partielle du CO_2 dans l'océan, $p\text{CO}_2$, reste mal connue, bien que les mesures *in situ* se soient multipliées ces 30 dernières années, car elle est très variable dans l'espace et dans le temps (GRAU, 2000).

1.1.4.2.2 Le pH

Le pH de l'eau de mer varie en fonction de la température, de la proportion des ions carbonates et de CO_2 dissous (ROY-BARMAN, et al., 2011). Il est compris, généralement, entre 7,9 et 8,4 (PILSON, 2013). Ces valeurs sont dues à la présence d'équilibre acido-basique impliquant surtout le système des carbonates.

À température égale, une eau de mer prélevée en surface et appauvrie en CO_2 par la photosynthèse est un peu moins acide qu'une eau prélevée en profondeur et dans laquelle beaucoup de carbone organique a été reminéralisé en CO_2 (ROY-BARMAN, et al., 2011). Cette diminution de pH coïncide avec le minimum de l'oxygène dissous (O_2) et le maximum de $p\text{CO}_2$ (MILLERO, 2013).

Par définition, le pH mesure l'activité des protons en solution :

$$pH = -\log_{10} a_{H^+} \dots (8)$$

Où a_{H^+} étant d'activité du proton H^+ .

Comme il est impossible de mesurer l'activité d'un ion unique, le pH de la solution est défini selon la méthode opérationnelle qui sert à le mesurer (BEGOVIC, 2001). Il est déterminé à partir de la mesure de deux forces électromotrices (E), par rapport à une électrode de référence plongée dans la solution standard S à pH connu et une solution Inconnue X (AMINOT, et al., 2004).

Selon DICKSON, et al. (2007) le pH opérationnel est défini par l'expression :

$$pH(X) = pH(S) + \frac{E(S) - E(X)}{RT \ln 10 / F} \dots (9)$$

Avec : $R = 8,3143 \text{ j.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ (constante thermodynamique) ; $T = t (\text{°C}) + 273,15$ (température thermodynamique) ; $F = 96\,487 \text{ C.mol}^{-1}$ (valeur du faraday). La valeur idéale de Nernst ($RT \ln 10 / F$) est appelé aussi « facteur de pente ».

Cette relation est valable si l'on néglige la variabilité du potentiel de jonction liquide avec la force ionique de la solution.

Le pH mesuré dépend donc des solutions étalons de référence choisies. Plusieurs échelles de pH ont été définies en fonction de ce choix :

- Le pH dans l'échelle NBS (National Bureau of Standard) (BATES, 1973):

$$pH(NBS) = -\log_{10} a_{H^+} \dots (10)$$

- Dans l'échelle des protons libres (KHOO, et al., 1977 ; RAMETTE, et al., 1977) :

$$pH_F = -\log_{10} [H^+]_F \dots (11)$$

- L'échelle des protons totaux, pH_T tient compte des protons associés aux sulfates (DICKSON, 1993 ; HANSSON, 1973):

$$pH_T = -\log_{10} [H^+]_T = -\log_{10} ([H^+]_F (1 + [SO_4^{2-}]_T / K_{HSO_4^-}) \approx -\log_{10} ([H^+]_F + [HSO_4^-]) \dots (12)$$

Où $[SO_4^{2-}]_T = [SO_4^{2-}] + [HSO_4^-]$ et $K_{HSO_4^-}$, la constante de dissociation des ions bisulfates.

- Enfin, l'échelle de l'eau de mer (SWS, Sea Water Scale) prend en compte à la fois les sulfates et les fluorures présents dans l'eau de mer (DICKSON, et al., 1987 ; DICKSON, et al., 1979):

$$pH_{SWS} = -\log[H^+]_{SWS} = -\log([H^+]_F (1 + [SO_4^{2-}]_T / K_{HSO_4^-}) + [F^-]_T / K_{HF}) \approx -\log([H^+]_F + [HSO_4^-] + [HF]) \dots (13)$$

Où $[F^-]_T = [F^-] + [HF]$ et K_{HF} , la constante de dissociation de l'acide fluorique.

1.1.4.2.3 Alcalinité totale : AT

L'eau de mer a normalement un pH entre 7,9 et 8,4. Pour l'eau de surface, la valeur moyenne est près de 8,2, elle est donc alcaline (PILSON, 2013).

L'AT est définie comme la quantité de protons nécessaires pour neutraliser l'excès d'accepteurs de protons (les bases formées à partir des acides faibles de $pK > 4.5$) sur les donneurs de protons (les acides de $pK < 4.5$) (DICKSON, et al., 2007), L'alcalinité totale est donnée par (DICKSON, et al., 2007) :

$$AT = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [B(OH)_4^-] + [OH^-] + [HPO_4^{2-}] + 2[PO_4^{3-}] + [SiO(OH)_3^-] + [NH_3] + [HS^-] + \dots - [H^+]_F - [HSO_4^-] - [HF] - [H_3PO_4] - \dots \dots (14)$$

L'alcalinité des carbonates est une partie de l'alcalinité totale. Elle est donnée par l'équation suivante :

$$[AC] = 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] \dots (15)$$

L'alcalinité est fortement affectée par la formation et la dissolution du carbonate de calcium, ce qui enlève ou fournit des ions du calcium et du carbonate (équation 4).

1.1.4.2.4 Le CO₂ totale : TCO₂

Plus de 95% du carbone se trouve dans l'océan sous forme de carbone inorganique dissous (DIC) ou CO₂ total (TCO₂). Il se présente comme la somme des concentrations des espèces du carbone inorganique dissous dans l'eau de mer (BEGOVIC, 2001):

$$TCO_2 = [CO_2^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \dots (16)$$

Les bicarbonates (HCO_3^-) constituent environ 90% de TCO₂, les carbonates (CO_3^{2-}), 9%, le dioxyde de carbone (CO_2^*), 1,001%. Ces proportions relatives sont assez variables avec conditionnement du milieu (figure 3) (WILLIAMS, et al., 2011).

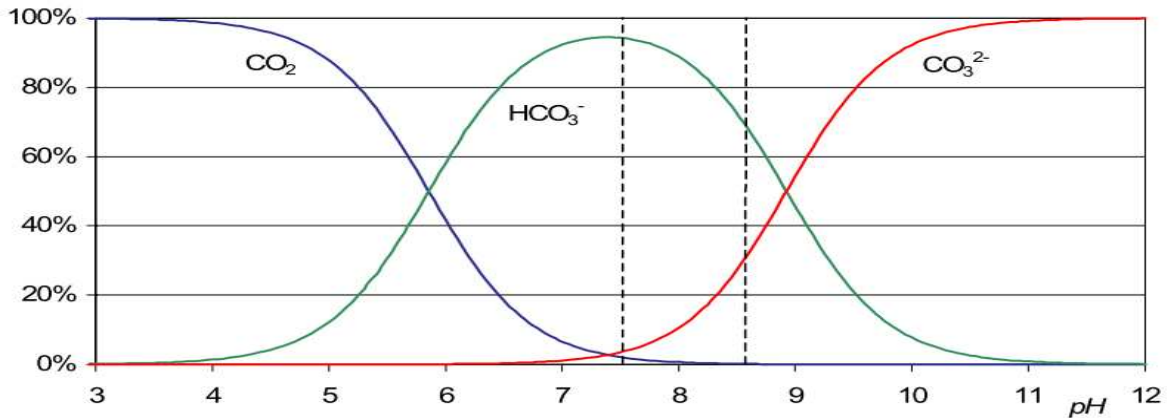


Figure 3: Variation en fonction du pH des rapports $[CO_2] / CIT$, $[HCO_3^-] / CIT$ et $[CO_3^{2-}] / CIT$ en % dans une eau de salinité 35 et à 25°C sans échange avec l'atmosphère. Le domaine des pH habituels des eaux de mer (7,5 à 8,6) est délimité par des tirets (JACQUES, et al., 2008)

1.1.4.3 La précipitation et la dissolution du CaCO₃ dans l'eau de mer

De nombreux organismes marins (coraux, coccolithophorides,...) extraient du carbonate de calcium CaCO₃ des eaux de mer pour élaborer leurs squelettes ou leurs coquilles. L'extraction de 1 mol de C s'accompagne de l'extraction de 1 mol de Ca²⁺ (COPIN-MONTEGUT, 1996).

Les carbonates de calcium (CaCO₃) dans l'eau de mer se trouvent sous deux formes cristallines : La **calcite** (rhomboédrique) et l'**aragonite** (orthorhombique). La solubilité de ces deux minéraux est différente dans l'eau de mer (tableau 1). Elle est exprimée par le produit de solubilité suivant (PILSON, 2013) :

$$K_{ps} = [Ca^{2+}]_{aq} * [CO_3^{2-}]_{aq} \dots (17)$$

K_{ps} : Constante de solubilité de carbonate de calcium (équation 4).

La calcite est plus stable et moins soluble, que l'aragonite est moins stable et plus soluble dans l'eau de mer.

Tableau 1 : Produits de solubilité de la calcite et de l'aragonite dans l'eau de mer. À t = 25°C, S = 35 psu et P = 1 atm (PILSON, 2013).

	Calcite	Aragonite
Produit de solubilité	3,35*10 ⁻⁹	5*10 ⁻⁹

Le degré de saturation de CaCO₃ diminue avec l'augmentation de la pression (profondeur), avec la décroissance de la température, de pH et la concentration des carbonates (MILLERO, 2013).

La formation d'une mole de CaCO₃ s'accompagne de la diminution d'une mole de TCO₂ et de deux moles d'alcalinité, ce qui a pour effet d'augmenter pCO₂. Ce mécanisme est appelé parfois "la contre-pompe des carbonates". La majeure partie de ces tests se re-dissolvent, en restituant des ions CO₃²⁻ et Ca²⁺ au milieu marin, sous une profondeur critique localisée bien en-dessous de la zone euphotique.

1.1.4.4 Distribution de flux air-mer de CO₂ :

Les zones côtières sont des zones de transition entre la côte et le large, ces zones reçoivent directement les perturbations anthropiques. Les travaux concernant les échanges air-mer de CO₂ dans les zones côtières sont peu nombreux.

Dans le golfe de Lion (AIT-AMEUR, et al., 2010) (zone de transition entre la côte et le large), la distribution de $\Delta p\text{CO}_2$ est contrôlée par de nombreux processus, tel que le phytoplanctons dont la productivité est accrue par les apports du Rhône en sels nutritifs.

Dans le golfe de Cádiz (AIT-AMEUR, et al., 2006), le flux air-mer de CO₂ est sous l'influence de nombreux facteurs physiques tel que la circulation complexe des masses d'eaux.

1.1.4.5 Acidification de l'eau de mer

L'océan a absorbé presque la moitié (118 milliards de tonnes de carbone) des émissions de dioxyde de carbone depuis 1800, ce qui a provoqué une réduction de 0,1 unité de pH (PILSON, 2013). Cette diminution du pH, qui peut paraître faible, représente une augmentation de 30 % de la concentration en ions hydrogène dans l'océan ainsi qu'une acidification substantielle (EISLER, 2012).

Si les émissions de dioxyde de carbone continuent au rythme actuel, l'acidification pourrait correspondre à une réduction du pH de 0,5 unité d'ici 2100, risquant d'entraver le processus de calcification de nombreux organismes marins tels que les coraux et certaines espèces planctoniques telles que foraminifères et mollusques ptéropodes (ORR, et al., 2005).

1.1.5 L'eutrophisation

A l'opposé des problèmes de limitation de la production primaire par les sels nutritifs, le domaine côtier doit aujourd'hui faire face aux apports croissants d'éléments nutritifs et de la matière organique provenant des rejets domestiques, industriels ou agricoles dans l'environnement.

L'eutrophisation, c'est-à-dire l'augmentation globale de la production biologique, est une conséquence de l'augmentation de la concentration des sels nutritifs et de la matière organique dans le milieu marin (ROY-BARMAN, et al., 2011).

Lorsqu'une trop forte accumulation locale de biomasse se produit, le milieu est rapidement épuisé à la fois en oxygène et en sels nutritifs. La décomposition de cette dernière va désoxygéner le milieu. Dans ce cas, l'excès de sels nutritifs induit, à un stade postérieur du cycle, un déséquilibre dû au dépassement des tolérances dans la possibilité de réoxygénation du milieu. Ce déséquilibre peut en cas extrême conduire à l'anoxie (LACAZE, 1996).

1.2 La circulation des eaux de surface dans le bassin algérien

La mer Méditerranée est caractérisée par le fait que les pertes d'eau par évaporation y sont plus importantes que les apports par précipitation et ruissellement, ce déficit, qui implique une concentration en sel, conduit à des entrées d'eau par le détroit de Gibraltar. L'eau océanique peu salée, qui circule ensuite en surface dans l'ensemble de la mer et passe par la côte algérienne, voit ses caractéristiques modifiées essentiellement par interaction avec l'atmosphère, elle prend alors la dénomination d'Eau Modifiée d'origine Atlantique (MAW)

(MILLOT, 1989). Cette eau forme un courant côtier relativement étroit (30-50 Km) et profond (200 m) qui s'écoule le long de talus continental algérien est appelé courant algérien (TESTOR, 2002), il devient plus large et plus mince à l'Est, avec son noyau légèrement détaché de la côte (figure 4).

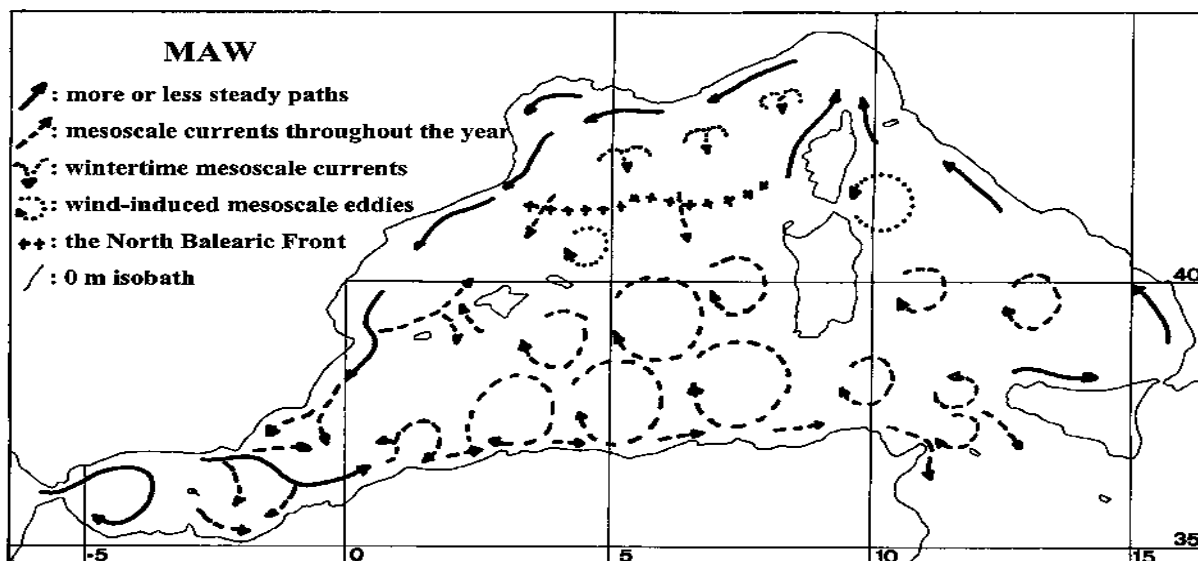


Figure 4: Circulation de l'eau atlantique modifiée MAW dans le bassin ouest de la méditerranée (MILLOT, 1989)

Zone d'étude

2 Baie de Bou Ismail

2.1 Description géographique et présentation du site

La bordure sous-marine de la région algéroise, est réduite à une mince couche de part et d'autre des deux élargissements de la Baie d'Alger et de la Baie de Bou Ismail (CAULET, 1972). Notre zone d'étude correspond à la Baie de Bou Ismail, qui s'étend du méridien du Mont Chenoua à l'Ouest ($2^{\circ}25' E$ et $36^{\circ}38' N$) à celui du Ras Acrata à l'Est ($2^{\circ}55' E$ et $36^{\circ}48' N$), la plaine de la Mitidja au Sud et le mer Méditerranée au Nord. Elle est située dans la Wilaya de Tipaza à 30 km à l'Ouest d'Alger. La baie de Bou Ismail présente une superficie de 509 km², avec un linéaire côtier de plus de 48 km. Elle est orientée du Sud Est au Nord Est.

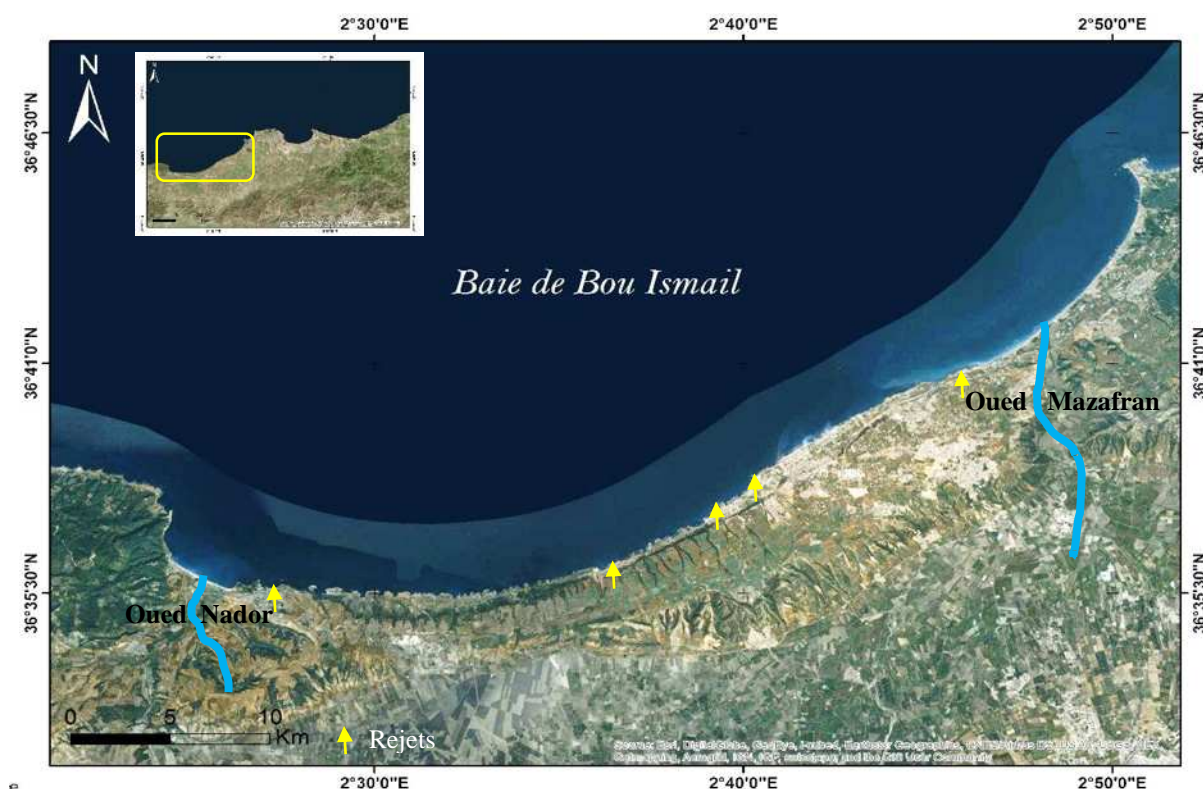


Figure 5: Image satellitaire de la baie de Bou Ismail.

2.2 Réseau hydrographique

Utilisés comme déversoirs naturels d'eaux usées (domestiques, industrielles et agricoles), les Oueds constituent l'un des principaux vecteurs des polluants en mer. Ils interviennent de très près sur la nature des fonds et les paramètres physico-chimiques de la zone de l'embouchure, et conditionnent de la sorte l'abondance et la diversité de ses peuplements. Tous les Oueds de la zone d'étude traversent la plaine de la Mitidja du Sud vers le Nord, contournant les obstacles qu'ils rencontrent, avant de se jeter dans la mer.

Trois Oueds débouchent dans la Baie de Bou Ismail :

Oued Nador : situé dans la partie occidentale, il draine, à partir des Oueds Bouyersen, Bouardoun et Meurad, tous les apports solides du massif du Chenoua. D'un débit de 0,89 m³/s et s'étendant sur 230 km² (BRAIK, 1989), il débouche sous forme d'un collecteur dans la petite Baie du Chenoua, entre Djebel Chenoua et Tipaza (ANRH, 2013).

Oued Béni Messous : avec son débit réduit ($0,245 \text{ m}^3/\text{s}$) (BRAIK, 1989), il ne participe que faiblement à l'enrichissement de cette baie. S'alimente à partir du massif de la Bouzaréah, il sera chargé essentiellement de résidus d'origine urbaine récoltés lors de son transit pour déboucher sur les plages des Dunes et d'El Djamila (Baie de Bou Ismail).

Oued Mazafran : c'est l'Oued le plus important de la région, il draine un bassin de 1900 km^2 (partie Ouest de la Mitidja) (BRAIK, 1989) et débouche sur la mer au niveau d'une petite plage sablonneuse à 30 km d'Alger, entre Zéralda et Douaouda. Il est caractérisé par des crues fortes et rapides en hiver-printemps qui augmentent la turbidité de la zone par la remise en suspension de substrat fin (PAUC, 1989) Trois Oueds secondaires lui sont afférents : Bou-Roumi, Chiffa et Djer.

Oued Mazafran est le plus important dans la baie de Bou Ismail avec ses rejets et son débit. D'après des données de l'ANRH (2014) (annexe), les débits moyens pluriannuels sont en augmentation depuis 2003 au 2012, de $1,75 \text{ m}^3/\text{s}$ à $11,92 \text{ m}^3/\text{s}$.

Le débit suit ainsi un cycle saisonnier avec des valeurs maximales en hiver et minimales en été. Sur le plus long terme, le débit montre une tendance nette (figure 6) à l'augmentation avec des valeurs plus au moins élevées suivant un cycle pluriannuel. Ces augmentations pourraient être liées aux variations climatiques agissant à l'échelle régionale.

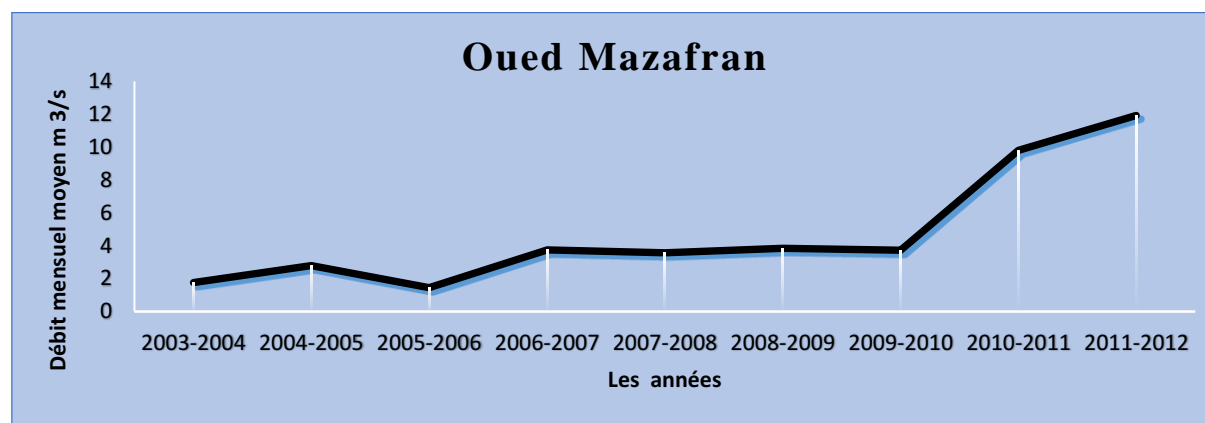


Figure 6: Variation du débit mensuel moyen (m^3/s) au niveau de l'embouchure d'Oued Mazafran de 2003 à 2012 (annexe).

2.3 Sédimentologie de la Baie de Bou Ismail

La surface est généralement couverte de vases et de boues argilo-siliceuses dont une grande partie provient sans doute des apports limoneux du Mazafran. Les sédiments calcaires de nature organogène ne forment que 4 ou 5 gisements principaux isolés et peu étendus. Les plus connus sont les fonds à gravelle signalés devant la baie (CAULET, 1972).

Deux régions apparaissent, la région orientale et la région occidentale et chaque région présente sa caractéristique sédimentologique propre. Les vases pures très développées dans la région occidentale forment une importante vase littorale, tandis que les graviers envasés sont dans la région orientale. De même, le faciès des sables grossiers et des fins graviers et le faciès des sables graveleux ne sont présents que dans la région orientale.

2.4 Climatologie

Les données utilisées dans ce travail nous ont été fournies par l'Office National Météorologique d'Alger (Dar El Beida) et concernent les années 2001 à 2010.

2.4.1 Température de l'air

La courbe des moyennes de température mensuelle entre 2001 et 2010, montre que le mois le plus froid est Janvier, le plus chaud étant Août (figure 9). Les valeurs moyennes minimales pour la période considérée, sont respectivement 11,1°C et 26,3°C, ce qui donne une amplitude de variations thermiques de 15,2°C (ONM, 2010).

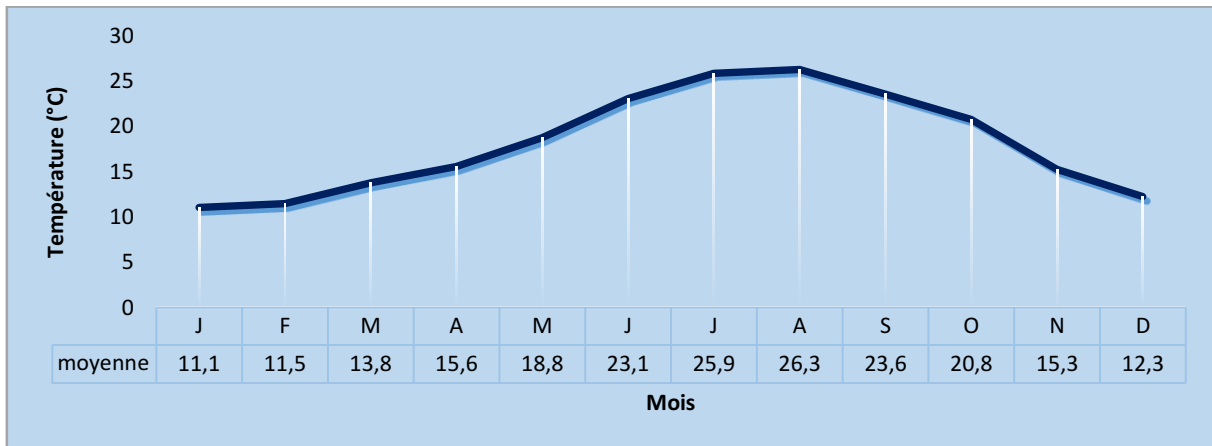


Figure 7: Températures mensuelles entre 2001 et 2010 de Bou Ismail (ONM, 2010)

Les moyennes annuelles se répartissent aux alentours de 17,4°C et 18,7°C (ONM, 2010).

2.4.2 Pluviométrie

La période pluvieuse se situe surtout de Novembre à Mars, mais elle commence fréquemment en Septembre. Elle correspond à la saison hivernale. La hauteur moyenne annuelle à Bou Ismail est de 801 mm en 2007 (ONM, 2010). Les précipitations importantes ont pour conséquence directe le grossissement des Oueds augmentant les apports d'eau douce dans la baie.

La fréquence et l'abondance des pluies varient selon les années et les mois. Entre Janvier 2001 et Décembre 2010, la quantité maximale est tombée en Novembre 2007, avec 250,1 mm et la quantité minimale en Juillet 2010 et Août 2005 avec une valeur de 0,1 mm (ONM, 2010).

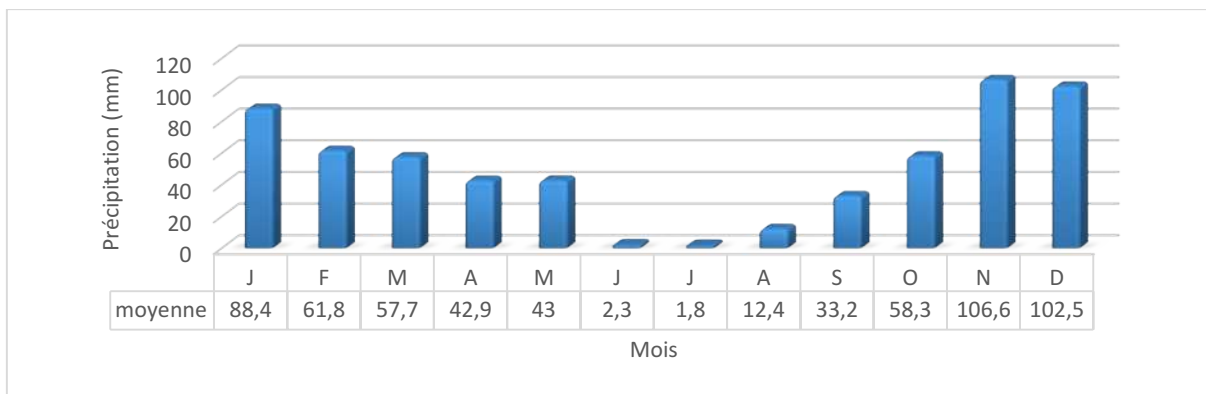


Figure 8: Précipitations mensuelles entre 2001 et 2010 à Bou Ismail (ONM, 2010)

2.4.3 Ensoleillement

L'ensoleillement minimal en hiver, croît progressivement jusqu'en Juillet où l'insolation est maximale avec une durée moyenne de 326,6 heures (figure 11) (ONM, 2010). Après cette période, il diminue jusqu'au mois de Décembre où l'insolation est minimale avec une durée de 157,2 heures. La durée moyenne annuelle d'ensoleillement enregistrée pendant dix ans (2001, 2010), a été de 2806,76 heures (ONM, 2010).

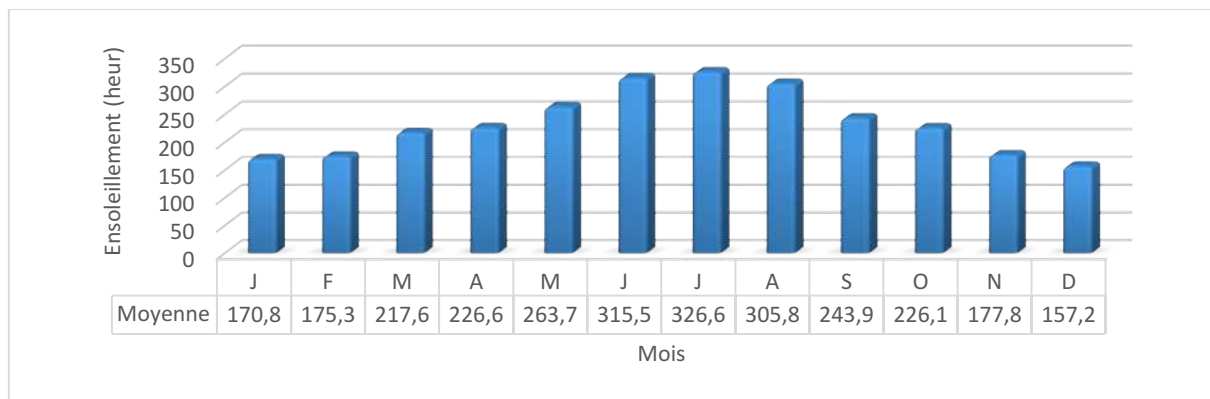


Figure 9: L'ensoleillement mensuel entre 2001 et 2010 de Bou Ismaïl (ONM, 2010)

2.4.4 Vent

D'une manière globale, une prédominance des vents NNW et NE est observée (LECLAIRE, 1972). L'hiver est caractérisé par une agitation quasi permanente au cours de laquelle les vents dominants proviennent des directions comprises entre NW et NNW. La saison estivale est relativement plus calme ou peu agitée, les vents du secteur NE et E étant dominants (BRAIK, 1989).

2.5 Les sources potentielles de pollution dans la baie de Bou Ismaïl

La baie de Bou Ismaïl se distingue par sa vocation touristique, activités industrielles et agricoles importante.

D'après l'ANIREF (2013), la population de la wilaya de Tipaza où se trouve la baie de Bou Ismaïl est de 630,183 habitants (fin 2012), soit une densité de 369 habitants par Km², ces données statistique nous donnent une vision sur les pollutions potentielles :

- Eaux usées domestiques de zones urbaines.
- Agglomération des complexes touristiques.
- Thalassothérapie à Sidi Fredj
- Ports localisés sur les côtes de la baie :
 - Port de Bou Haroun
 - Port de Khemisti
 - Port de Tipaza
 - Port de Sidi Fredj

Les eaux usées se déversent dans la baie sans aucun traitement et beaucoup plus en période estivale. D'après les données statistiques du Ministère de l'Aménagement de Territoire et de l'Environnement 37 points de rejets d'eau usées collectées par le réseau d'assainissement qui

se déversent directement en mer sans aucun traitement (Tableau 2). De plus, des rejets provenant de plusieurs pôles industriels se déversent également dans la baie (Tableau 3).

Tableau 2: Débit des rejets d'eau usée dans la baie de Bou Ismail (Ministère de l'Aménagement de Territoire et de l'Environnement, 2006 in INAL, 2011)

Communes	Nombre de rejets	Débit (m ³ .j ⁻¹)	Lieu de rejet
Bou-Ismaïl	9	4000	Mer
Bou-Haroun	4	320	Mer
Khemisti	6	400	Oued Khemisti et Mer
Fouka	5	3600	Mer
Douaouda	5	1600	Oued Mazafran et Mer
Tipaza	8	7140	Mer

Tableau 3: Les activités polluantes les plus importantes dans la baie de Bou Ismail (Ministère de l'Aménagement de Territoire et de l'Environnement, 2006 in INAL, 2011).

Dénomination de l'unité	Nature de l'activité	Nature de la pollution générée
SARL RESITECK	Production de peinture bâtiments	Apports importants de métaux lourds, huiles et lubrifiants
ALUFER ALUMINAL	Métallurgie	Chutes d'Aluminium et poussières de Fer
SARL PROCHIMAL	Fabrication des produits d'entretiens	Eaux usées chargées d'éléments chimique, rejets de savons
PLASTRAM	Transformation plastique	Eaux de nettoyage
PFIZER	Fabrication produits vétérinaires	Eaux usées chargées d'éléments chimiques
IMPRIMERIE SHELLIA	Utilisation importante d'encre	Déversement des encres avec les eaux domestiques
TONIC EMBALLAGE	Fabrication de boîte, gobelet	Rejet d'eaux usées domestiques, chutes de cartons, papiers, colorants, matières plastiques
TERRA CERAMIQUE	Production céramique et poteries	Lessivages d'argiles vers la mer

Matériels et méthodes

3 Matériel et méthodes

Les analyses ont été effectuées dans le Laboratoire de Conservation et Valorisation des Ressources Marines (LCVRM) de l'ENSSMAL à Sidi Fredj. Les méthodes d'analyses suivent les procédures décrites dans le manuel des analyses chimiques en milieu marin d'AMINOT et CHAUSSEPIED (1983) et le Handbook (version 3) de DICKSON (2007).

3.1 Sortie en mer

Le prélèvement et le prétraitement des échantillons d'eau ont été effectués en mer à bord de l'embarcation de l'association « RECIFS ».

Notre travail consiste à prélever des échantillons d'eau de mer, sur l'ensemble de la baie de Bou Ismail. Neuf (09) stations ont été échantillonnées afin d'obtenir une vue sur l'effet des changements physiques et chimiques induits par des facteurs anthropiques et de changement climatique dans la baie de Bou Ismail dans le cadre de projet MERMEX (Marine Ecosystems Response in the Mediterranean EXperiment) (<http://mERMEX.com.univ-mrs.fr/>).

3.2 Conditions météorologiques le jour de la sortie 22/06/2014

Temps ensoleillé, avec une température de l'air maximale de 26°C et minimale de 21°C. Mer calme pendant toute la journée.

3.3 Choix et localisation des stations

La figure 13 montre la stratégie d'échantillonnage adoptée dans le cadre de programme MERMEX pour la baie de Bou Ismaïl.

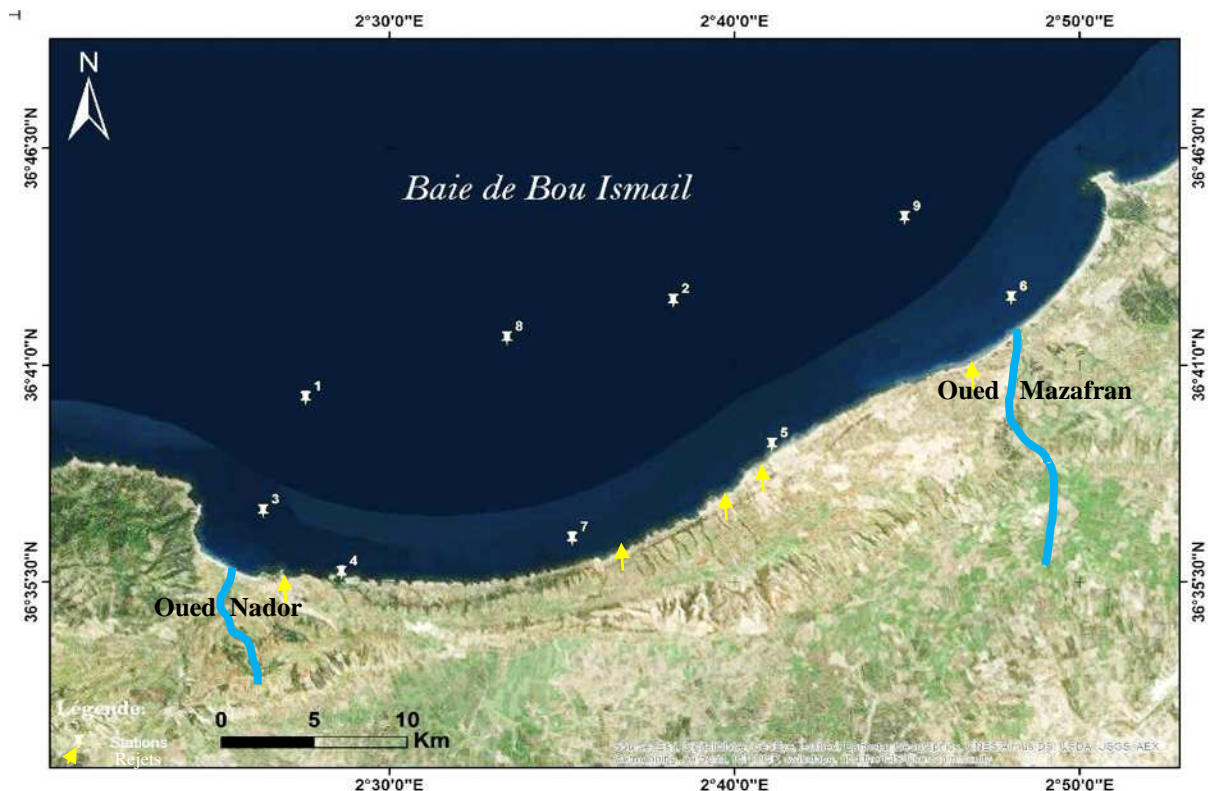


Figure 10: Image satellitaire de la baie de Bou Ismail et le positionnement des stations échantillonnées.

Tableau 4: *Coordonnées géographiques des stations réalisées ainsi que leurs profondeurs maximales, les profondeurs de prélèvements et les doublons effectués.*

N° de Station	Latitude	Longitude	Profondeur maximale (m)	Profondeur de prélèvement (m)	Doublons effectué	Lieu
1	36°40'10''N	2°27'35''E	50	1	réplicas sur l'alcalinité	Large Oued Nador
				10		
				50	Réplicas sur les sels nutritifs	
2	36°42'38''N	2°38'14''E	50	1	Réplicas sur l'alcalinité et l'oxygène dissous	Milieu de la baie
				10	Réplicas sur l'oxygène et les sels nutritifs	
				50		
3	36°37'18''N	2°26'21''E	40	1	Réplicas sur l'oxygène dissous	Face Oued Nador
				40		
4	36°35'44''N	2°28'37''E	19	1	Réplicas sur l'alcalinité	kouâli
				19	Réplicas sur les sels nutritifs	
5	38°36'59''N	2°41'05''E	5	1		Bou Ismail
				5		
6	36°42'06''N	2°48'01''E	10	1		Face Oued Mazafran
				10		
7	36°36'30''N	2°35'18''E	30	1	Réplicas sur les sels nutritifs	
				30		
8	36°41'27''N	2°33'25''E	50	1	Réplicas sur l'alcalinité, l'oxygène dissous, pH et les sels nutritifs	
				10	Réplicas sur l'alcalinité et silicate	
				50		
9	36°44'54''N	2°44'56''E	50	1	Réplicas sur les sels nutritifs	Large Oued Mazafran
				10		
				50		

3.4 Conditionnement du matériel

Avant la sortie en mer, tout le flaconnage a été préalablement rincé à l'eau de robinet, puis rincé une deuxième fois à l'eau acidulée à base d'acide chlorhydrique à 0,1N. Un autre rinçage est réalisé à l'eau distillée, les flacons sont séchés à l'étuve à 70 °C. Ces flacons seront numérotés et stockés à l'abri de la lumière afin d'éviter toute contamination.

3.5 Prélèvement d'eau de mer

Des échantillons d'eau de mer ont été récoltés à chaque station et à deux ou plusieurs niveaux de profondeur. Le positionnement exact de chaque station est relevé par un système GPS. Les prélèvements ont été effectués à l'aide de deux bouteilles de prélèvements NISKIN de 5 litres de capacité pourvue d'un lest et d'un messenger. Une fois les bouteilles de prélèvements remontées à bord, on rince deux fois nos flacons avec l'eau de mer à analyser, puis on remplit chaque flacon de façon à ne pas provoquer des contaminations sur nos échantillons. Ces échantillons sont destinés à l'analyse des paramètres suivants :

Tableau 5: les paramètres destinés à l'analyse et le nombre total des échantillons

Paramètres	Nombre d'échantillons au total	Matériel	Bouchage	Volume
Températures	Mesurée <i>in situ</i>	-	-	-
Salinité	Mesurée <i>in situ</i>	-	-	-
Oxygène dissous	26	Flacon en verre transparent	Bouchon à doigt en verre	Environ 280 ml
Alcalinité	27	Flacon en verre borosilicaté	polyéthylène	500 ml
pH	23	Flacon en verre borosilicaté	polyéthylène	300 ml
Sels nutritifs	29 (n'est pas réalisé)	Plastique	Plastique	300 ml
Chlorophylle a	22 (n'est pas réalisé)	Plastique	Plastique	1 l
Phytoplancton	23 (font l'objet d'une autre étude)	Plastique	Plastique	250 ml

Afin d'éviter toute contamination de nos échantillons par les gaz, on a respecté l'ordre d'échantillonnage suivant : l'oxygène dissous, alcalinité, pH, température, salinité, silicate, sels nutritifs, phytoplancton et enfin la chlorophylle, (les gants sont obligatoires pendant le prélèvement).

3.6 Mesure des paramètres physico-chimiques

3.6.1 Température et salinité

Les mesures de température et de salinité ont été effectuées *in situ* à l'aide d'une sonde conductimétrique de terrain (sonde de température intégrée) de type WTW, soit directement

dans le milieu (pour les prélèvements de surface), ou en introduisant la sonde dans la bouteille de prélèvement, juste après l'échantillonnage de l'oxygène dissous, de l'alcalinité et du pH.

Le conductimètre est calibré avant de sortir en mer par des solutions étalons de NaCl à salinités connues (33, 34, 35, 36, 37) g/kg et le blanc qu'est de l'eau distillée.

Tableau 6: Salinités vraies et salinités mesurées

Salinité vraie	0	33	34	35	36	37
Salinité mesurée	0	33	34,2	35	36	36,5

Cette calibration sert à corriger les valeurs de salinité mesurées lors de la sortie (du 22/06/2014) à partir de l'équation de la courbe d'étalonnage des salinités vraies en fonction des salinités mesurées.

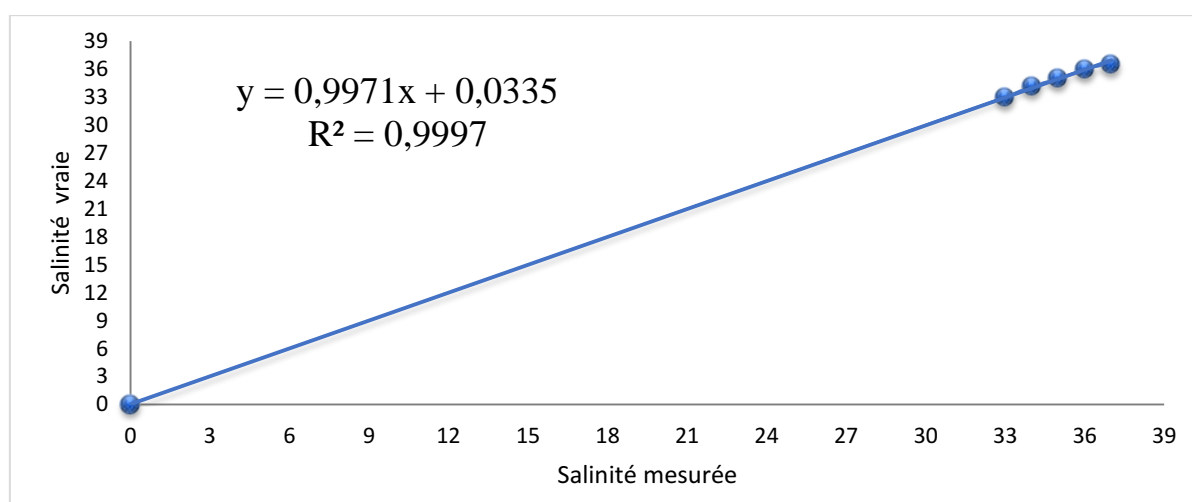


Figure 11: Courbe d'étalonnage des salinités vraies en fonction des salinités mesurées

3.6.2 Oxygène dissous

L'oxygène dissous est dosé selon le protocole de Winkler dans des échantillons d'eau de mer prélevés le lendemain de la sortie.

3.6.2.1 Principe de la méthode

La méthode de **WINKLER** optimisée par **CARPENTER (1965)** et **CARRITT** et **CARPENTER (1966)**, reste toujours une méthode de référence pour le dosage de l'oxygène (**AMINOT, et al., 1983**). C'est une méthode chimique basée essentiellement sur le dosage indirect de l'oxygène dissous après une série de réaction d'oxydo-réduction. Le précipité d'hydroxyde manganoux fixe complètement l'oxygène pour former de l'oxyde manganique qui, en milieu acide, oxyde l'iodure de potassium préalablement introduit. L'iode libéré est titré par le thiosulfate de sodium à l'aide d'un titreur automatique (les détails de la méthode sont en annexe).

3.6.2.2 Analyses au laboratoire

3.6.2.2.1 Dosage des échantillons

Le dosage des échantillons a été effectué le jour suivant la sortie. Le dosage est effectué pour la première fois dans les flacons de prélèvement sans transvaser le contenu des flacons.

Le mode de dosage est décrit dans l'annexe.

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

$$O_2(\text{mol. l}^{-1}) = \frac{N_t * (V_e - B)}{(V_f - V) * 4} \dots (18)$$

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

Pour avoir la concentration d'oxygène dissous en $\mu\text{mol.kg}^{-1}$, on doit calculer la densité de l'eau de mer, qu'est une fonction de température, salinité et pression (annexe).

La concentration de l'oxygène dissous en $\mu\text{mol.kg}^{-1}$ est donnée par :

$$O_2(\mu\text{mol. kg}^{-1}) = \frac{O_2(\mu\text{mol. l}^{-1})}{\rho_{sw}(\text{kg. m}^{-3})} * 10^3 \dots (19)$$

- ρ_{sw} : la densité de l'eau de mer en kg.m^{-3} .

3.6.2.2.2 Détermination du blanc chimique et du titre de thiosulfate

Avant chaque série de dosage, un contrôle de la qualité des réactifs doit être effectué au moins une fois avant chaque dosage et à chaque nouvelle préparation de réactifs.

- Dans un bécher, introduire 100 ml d'eau distillée, ainsi le barreau magnétique et mettre en route l'agitation de titroline.
- Ajouter 3 ml du réactif 3 (acide sulfurique), 3 ml du réactif 2 (solution basique d'iodure NaI) et 3 ml de réactif 1 (chlorure de manganèse MnCl_2) respectivement.
- Ajouter 1 ml de solution de KIO_3 à 0,1 N.
- Immerger l'électrode et distributeur de titrant, titrer immédiatement par le thiosulfate.
- Le titreur affiche à la fin du titrage le point équivalent (V_{eq1}) et le volume final (V_f).
- Ajouter un autre 1 ml de solution de KIO_3 à 0,1 N, et titrer avec le thiosulfate.
- Au point de virage, le titroline affiche le volume équivalent 2 (V_{eq2}).
- Refaire ce test deux fois.

Le blanc est calculé et pour la première fois par l'équation suivante :

$$B = V_{eq1} - [(V_f - V_{eq1}) + V_{eq2}] \dots (20)$$

Le blanc chimique est la moyenne des trois tests. Si le blanc est positif, les réactifs contiennent de l'iode. Si le blanc est négatif, des impuretés contenues dans les réactifs piègent l'iode contenu dans le KIO_3 ajouté.

La concentration de thiosulfate est déterminée comme suit :

$$N_{thio} (mol.l^{-1}) = \frac{N_{KIO_3} * V_{KIO_3}}{V_{thio} - B} \dots (21)$$

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

V_{KIO_3} : volume de KIO_3 utilisé pour la standardisation (ml).

N_{KIO_3} : concentration de KIO_3 (mol/l).

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

B : blanc chimique (ml).

Les résultats obtenus lors de chaque série de dosage sont représentés en annexe.

3.6.2.2.3 Test de répétabilité

Pour évaluer la méthode d'échantillonnage ainsi que la régularité lors de la manipulation, on a effectuée des réplicats sur quelques stations à des profondeurs différentes.

La moyenne des écarts entre les réplicats (5 réplicats) est de $0,58 \pm 0,29 \mu mol.kg^{-1}$.

3.6.2.3 Calcul d'incertitude

3.6.2.3.1 L'incertitude sur le titre d'iodate de potassium (KIO_3)

$$\delta[KIO_3] = [KIO_3] * \sqrt{\left(\frac{\delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\delta M}{M}\right)^2 + \left(\frac{\delta V}{V}\right)^2} \dots (22)$$

- $\delta[KIO_3]$: incertitude sur la concentration du KIO_3 .
- $[KIO_3]$: concentration du KIO_3 (0,1 N).
- m : masse de KIO_3 (3,567 g de 99,7 à 100%) utilisé pour la préparation de l'étalon.
- δm : précision sur la pesée (précision de la balance $\pm 0,0001$ g).
- M : masse molaire de KIO_3 (214 g/mol).
- δM : précision sur la masse molaire ($\pm 0,02$ g/mol).
- V : volume de la solution préparée (1 l).
- δV : est la précision de la fiole utilisée ($\pm 0,004$ ml).

3.6.2.3.2 Incertitude sur le titrant thiosulfate ($Na_2S_2O_3$)

$$\delta[Na_2S_2O_3] = [Na_2S_2O_3] * \sqrt{\left(\frac{\delta[KIO_3]}{[KIO_3]}\right)^2 + \left(\frac{\delta V_{[KIO_3]}}{V_{[KIO_3]}}\right)^2 + \left(\frac{\delta V_m}{V_m}\right)^2} \dots (23)$$

- $\delta[Na_2S_2O_3]$: incertitude sur la concentration de thiosulfate.
- $[Na_2S_2O_3]$: la concentration de thiosulfate déterminée à partir du dosage du KIO_3 (la moyenne entre les trois tests).
- $\delta[KIO_3]$: erreur sur la concentration de l'iodate de potassium
- $[KIO_3]$: la concentration de l'iodate de potassium.
- $\delta V_{[KIO_3]}$: erreur sur le volume de la pipette utilisé.
- $V_{[KIO_3]}$: le volume de KIO_3 titré (1 ml).
- δV_m : l'écart-type sur le volume de thiosulfate ajouté après deux tests d'étalonnage

- V_m : la moyenne sur les volumes de thiosulfate utilisé pour titrer le KIO_3 (annexe).

3.6.2.3.3 Erreur sur la concentration d'oxygène

$$\delta[O_2] = [O_2] * \sqrt{\left(\frac{\delta[Na_2S_2O_3]}{[Na_2S_2O_3]}\right)^2 + \left(\frac{\delta V_{[Na_2S_2O_3]}}{V_{[Na_2S_2O_3]}}\right)^2 + \left(\frac{\delta V}{V}\right)^2 + \left(\frac{\delta V_f}{V_f}\right)^2} \dots (24)$$

- $\delta[O_2]$: erreur sur la concentration en oxygène dissous.
- $[O_2]$: concentration en oxygène dissous de l'échantillon.
- $\delta[Na_2S_2O_3]$: erreur sur la concentration de thiosulfate
- $[Na_2S_2O_3]$: la concentration de thiosulfate déterminée à partir du dosage du KIO_3 .
- $\delta V_{[Na_2S_2O_3]}$: erreur sur le volume de thiosulfate ajouté (ml).
- $V_{[Na_2S_2O_3]}$: volume de thiosulfate ajouté pour titrer l'échantillon (ml).
- δV_f : erreur associée au volume des flacons d'oxygène (ml).
- V_f : volume des flacons d'oxygène (ml).

L'erreur moyenne sur la concentration d'oxygène est de $0,63 \pm 0,11 \mu\text{mol.l}^{-1}$. Cette dernière a été calculée sans prendre en considération l'erreur sur le volume des réactifs ajoutés (R_1+R_2).

3.6.2.4 Calcul de l'UAO

Pour le calcul de l'UAO (Utilisation Apparente de l'Oxygène) on a utilisé l'équation suivante :

$$UAO (\mu\text{mol.kg}^{-1}) = [O_2]^* - [O_2] \dots (25)$$

Avec :

- $[O_2]$: concentration de l'oxygène mesuré dans l'eau de mer en $\mu\text{mol.kg}^{-1}$.
- $[O_2]^*$: concentration de l'oxygène à saturation en $\mu\text{mol.kg}^{-1}$, calculé en fonction de la température potentielle en degré Kelvin et de la salinité, à partir du polynôme de [WEISS \(1970\)](#). Le détail du calcul de la solubilité de l' O_2 est donné en annexe.

3.6.2.5 Le pourcentage d'oxygène dissous

Le pourcentage d'oxygène dissous par rapport à la saturation se calcule simplement selon ([AMINOT, et al., 1983](#)):

$$O_2\% = \frac{\text{Concentration mesurée d'oxygène dissous}}{\text{Solubilité (oxygène à saturation)}} * 100 \dots (26)$$

$O_2\% > 100\%$: masse d'eau sursaturée en O_2 .

$O_2\% = 100\%$: masse d'eau saturée en O_2 .

$O_2\% < 100\%$: masse d'eau sous-saturée en O_2 .

3.6.3 pH

La méthode de mesure utilisée pour le pH est celle décrite dans le Handbook (version 3) de [DICKSON \(2007\)](#).

3.6.3.1 Principe de la méthode

Le pH est mesuré à partir de la différence des potentiels mesurés en plongeant successivement une électrode dans une solution standard appelé TRIS de pH connu et notre échantillon.

Nous avons évalué la qualité de l'électrode par le calcul de la pente de Nernst en mesurant la différence de potentiel dans l'AMP et le TRIS (annexe).

3.6.3.2 Prélèvement

L'échantillonnage du pH a été fait après celui de l'oxygène et de l'alcalinité, dans des petits flacons en verre borosilicaté avec des bouchons de polyéthylène de 300 ml, et immédiatement empoisonné par 100 µl de chlorure de mercure saturé (HgCl₂) pour stopper l'activité biologique.

Nos échantillons ont été conservés après la sortie au froid à 4°C jusqu'au jour de la mesure.

3.6.3.3 Analyse au laboratoire

3.6.3.3.1 Etalonnage de l'appareil

Avant chaque mesure de pH, il est nécessaire de faire un étalonnage de l'appareil avec deux solutions étalons à pH connu, pH = 4 et pH = 7.

Les mesures de pH ne sont donc correctes que si la solution de pH inconnu ne diffère pas trop de la solution étalon, en particulier du point de vue ionique (l'eau de mer a une très forte force ionique par apport aux tampons). Pour cela un étalonnage secondaire doit être fait à l'aide d'une solution étalon TRIS à salinité connue et proche de celle des échantillons.

Le TRIS sert à corriger les valeurs du pH mesuré par l'électrode. Son pH varie selon la température et la salinité.

Le pH du TRIS est calculé par la formule (DICKSON, et al., 2007):

$$pH(s) = (11911.08 - 18.2499 * S - 0.039336 * S^2) * \frac{1}{T(K^\circ)} - 366.27059 + 0.53993607 * S + 0.00016329 * S^2 + (64.52243 - 0.084041 * S) * \ln(T(K^\circ)) - 0.11149858 * T(K^\circ) \dots (27)$$

- **pH(s)** : pH calculé du TRIS préparé en fonction de la température et de la salinité.
- **S** : salinité en g/kg du tampon.
- **T** : température de l'échantillon au moment de la mesure en degré Kelvin.

3.6.3.3.2 La qualité de l'électrode

Pour évaluer la qualité de l'électrode, il faut calculer la pente de Nernst en mesurant la différence de potentiel et le pH dans AMP et le TRIS.

La pente est calculée par l'équation suivante :

$$pente\ calculée = \frac{E_{AMP} - E_{TRIS}}{pH_{TRIS} - pH_{AMP}} \dots (28)$$

Avec :

- **E_{AMP}** : différence de potentiel mesurée dans la solution AMP.

- E_{TRIS} : différence de potentiel mesurée dans le solution TRIS.
- pH_{AMP} : pH de la solution AMP calculé en fonction de la température et la salinité de la solution au moment de la mesure comme suit :

$$pH_{AMP} = (111.35 + 5.44875 * S) * \frac{1}{T (K^{\circ})} + 41.6775 - 0.015683 * S - 6.20815 * \ln(T(K^{\circ})) - \log_{10}(1 - 0.00106 * S) \dots (29)$$

- pH_{TRIS} : pH calculé du TRIS en fonction de la température et la salinité (équation 27).

La réponse de l'électrode peut être calculée par deux méthodes :

- 1) On compare la valeur de la pente calculée à la pente idéale de Nernst (pente théorique) : $RT \ln 10 / F$ (R : constante des gaz parfait, T : température, F : constante de Faraday), si elle est supérieure à **0.3%** de différence, l'électrode doit être changée.
- 2) On calcule la qualité de l'électrode par l'équation suivante :

$$Qualité\ de\ l'\acute{e}lectrode = \frac{pente\ calcul\acute{e}}{pente\ th\acute{e}orique} * 100 \dots (30)$$

Pente calculée : c'est la différence de potentiel afficher par le pH mètre vers la fin de l'étalonnage ($\Delta E / \Delta pH$).

Pente théorique : la pente idéale de Nernst $RT \ln 10 / F$ (R : constante des gaz parfait, T : température, F : constante de Faraday).

La valeur de l'erreur doit être comprise entre **99.7%** et **100.3%**.

3.6.3.3.3 Mesure de pH

Le pH est un paramètre qui est influencé par la température, c'est pour cette raison que les échantillons et le TRIS doivent être à la même température, et ce par le biais d'un bain thermostaté.

La calibration et la mesure de pH se font comme suit :

- Plonger l'électrode de pH dans la solution étalon à pH=4 puis pH=7, (bien vérifier la pente donnée par le pH-mètre).
- Plonger l'électrode dans le TRIS, en mentionnant la valeur du pH, la différence de potentiel ainsi que la température.
- Sans la rincer (juste en essuyant), on introduit l'électrode de pH dans les échantillons, et on mentionne ainsi la valeur du pH, la différence de potentiel, et la température.

Vérifier toujours que le TRIS et les échantillons soient à la même température.

La valeur de pH des échantillons est calculée par rapport au TRIS d'après la formule de Nernst :

$$pH(X) = pH(S) + \frac{E(S) - E(X)}{RT \ln 10 / F} \dots (31)$$

- $pH(x)$: pH mesuré de l'échantillons.
- $pH(s)$: pH du tampon TRIS.
- E_s : Différence de potentiel mesuré pour le tampon TRIS en (V).
- E_x : Différence de potentiel mesuré pour l'échantillon de l'eau de mer en (V).

- **R** : Constante des gaz parfait, $R=8.3143 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.
- **T** : Température en Kelvin.
- **F**: Constante de faraday ($96\,487 \text{ C.mol}^{-1}$).

3.6.4 Alcalinité totale

La méthode utilisée pour le dosage de l'alcalinité totale est celle décrite dans le Handbook (version 3) de DICKSON (2007).

On titre en système ouvert l'échantillon par un acide fort, à chaque pas, on calcule la fonction de Gran (annexe).

3.6.4.1 Principe de la méthode

C'est une méthode chimique et potentiométrique basée essentiellement sur le dosage direct d'échantillons d'eau de mer placé dans une cellule ouverte par une solution d'acide chlorhydrique 0,1 N (contient une quantité de chlorure de sodium, afin d'approcher la force ionique de l'eau de mer et éviter les problèmes de potentiel de jonction) avec la présence d'une électrode de référence jusqu'à l'obtention d'un pH égal à 3.

L'alcalinité totale est calculée à partir du volume de titrant et le pH suivant la loi des moindres carrées, on repère le point d'équivalence par la méthode de [Gran \(1952\)](#) et on corrige par rapport à la gamme d'étalonnage.

3.6.4.2 Prélèvement

L'échantillonnage de l'alcalinité a été fait après celui de l'oxygène, dans des flacons en verre borosilicaté de 500 ml, avec des bouchons de polyéthylène de 500 ml, et immédiatement l'empoisonné par 100 μl de chlorure de mercure saturé (HgCl_2) pour stopper l'activité biologique.

L'échantillon est soutiré de la bouteille à l'aide d'un tuyau souple plongeant jusqu'au fond de flacon avec un contrôle de débit et en débordement pour éviter toute contamination par l'air.

Nos échantillons ont été conservés après la sortie à l'abri de la lumière dans l'aboratoire jusqu'au jour de la mesure.

3.6.4.3 Analyse au laboratoire

Les procédures de préparation du titrant, le blanc et les standards sont présentés dans l'annexe.

3.6.4.3.1 Etalonnage de la mesure de l'alcalinité

Les standards préparés d'alcalinité connue sont titrés deux fois pour chacun des standards avant de commencer les dosages et à la fin de tous les dosages.

Pour une vraie mesure de l'alcalinité, on a corrigé les valeurs obtenues de l'alcalinité des standards déjà préparé à l'aide de l'alcalinité mesuré du blanc.

$\text{Valeur mesurée corrigée} = \text{valeur mesurée} - \text{valeur mesurée du blanc}$

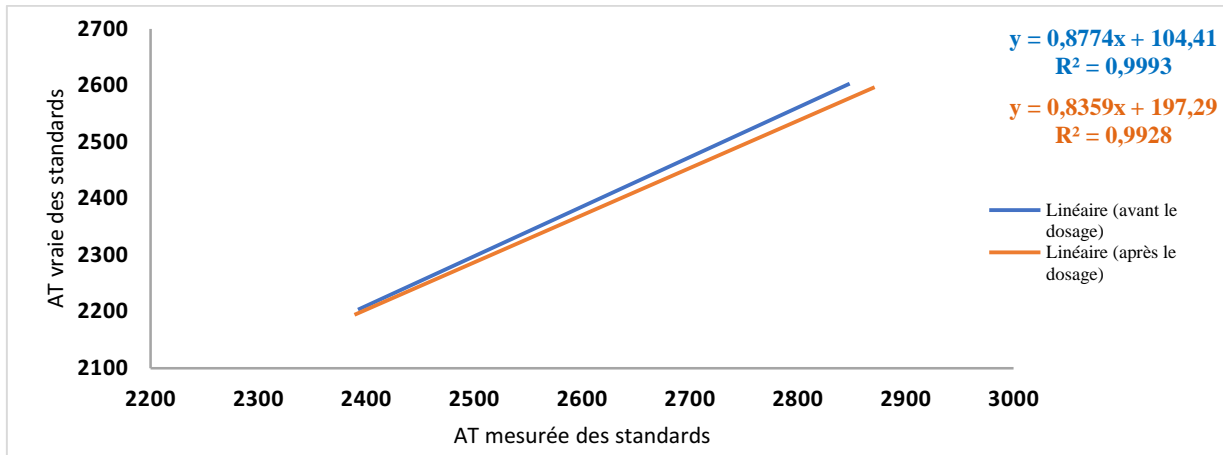


Figure 12: Courbe d'étalonnage de l'AT

3.6.4.3.2 Le dosage

- Mesurer 100 ml de l'échantillon à l'aide d'une éprouvette graduée et transvaser dans un flacon borosilicaté de 300 ml.
- Introduire un barreau magnétique, une électrode pH (d'une précision de 0,001 unité de pH) et la sonde de température dans l'échantillon et noter le pH de départ.
- Sous agitation modérée, ajouter de l'acide en commençant par des incréments de 0,5 ml dans l'échantillon, dès que la valeur du pH avoisine les 4,5 ; ajouter des incréments de 0,02 ml tout en notant le pH.
- Arrivant à pH égal à 3, suffisamment d'acide est ajouté, et le dosage est terminé, la courbe de titrage peut être tracé.

Afin d'obtenir une bonne précision et une bonne répétabilité, il faut avoir suffisamment de point entre pH=4,5 et pH=3 (30 à 45) dans la courbe de Gran, ainsi le nombre d'incrément est très important.

Avant chaque série de dosage, il est important d'effectuer deux à trois tests de reproductibilité sur l'eau de mer (annexe).

3.6.4.3.3 Tests de répétabilité

Avant de commencer les dosages sur les échantillons prélevés, différentes mesures ont été effectuées sur des échantillons d'eau de mer fixés au chlorure de mercure, afin de tester la répétabilité et d'optimiser la méthode de dosage (annexe).

3.6.4.3.4 Expression des résultats

3.6.4.3.4.1 La dérivation de l'équation basique

Lors de la titration, l'équation de l'alcalinité va se dériver (annexe).

Avant l'ajout de l'acide à l'échantillon d'eau de mer, la concentration des ions H^+ est donnée par (DICKSON, 1981):

$$[H^+] = -AT \dots (32)$$

- $[H^+]$: concentration des ions H^+ .
- **AT** : alcalinité totale de l'échantillon.

Après l'ajout de l'acide à l'échantillon d'eau de mer, la concentration des ions H^+ à n'importe quel point lors de la titration est donnée par :

$$[H^+] = \frac{[HCl] * V_{HCl} - AT * V_0}{V_0 + V_{HCl}} \dots (33)$$

C'est-à-dire :

$$[H^+] + \frac{AT * V_0}{V_0 + V_{HCl}} = \frac{[HCl] * V_{HCl}}{V_0 + V_{HCl}} \dots (34)$$

- $[H^+]$: concentration des ions H^+ au cours de la titration.
- $[HCl]$: la concentration de l'acide HCl.
- V_{HCl} : volume de l'acide HCl ajouté.
- V_0 : volume de l'échantillon. - AT : alcalinité totale de l'échantillon.

Les données de titrage peuvent être traitées en utilisant une fonction modifiée de Gran. Au-delà du point équivalent, la courbe de titrage (la concentration en ions hydrogène en fonction du volume d'acide ajouté) est une droite. L'extrapolation de cette portion rectiligne de pH 4,5 et 3,0 permet de déterminer sur la courbe le point (V_{eq}) correspondant à l'AT de l'échantillon.

3.6.4.3.4.2 Fonction de Gran

Selon [COPIN-MONTEGUT \(1996\)](#), [GRAN \(1952\)](#) a considéré qu'au-delà du point d'équivalence, la concentration en ions HCO_3^- devient rapidement négligeable comme le sont déjà depuis longtemps les autres espèces CO_3^{2-} , $B(OH)_4$ et OH^- .

A l'équilibre V_{eq} (électro-neutralité), la concentration des ions H^+ est nulle ($C_{H^+} = 0$) donc l'équation (34) devient :

$$\frac{AT * V_0}{V_0 + V_{eq}} = \frac{[HCl] * V_{eq}}{V_0 + V_{eq}} \dots (35)$$

- $[HCl]$: la concentration de l'acide HCl.
- V_{eq} : volume de l'acide HCl ajouté.
- V_0 : volume de l'échantillon.
- AT : alcalinité totale de l'échantillon.

On remplace l'équation (35) dans l'équation (33) on trouve :

$$[H^+] = [HCl] * \frac{V_{HCl} - V_{eq}}{V_0 + V_{eq}} \dots (36)$$

La fonction de Gran est donnée par :

$$G = (V_{HCl} + V_0) * 10^{-pH} \dots (37)$$

- G : la fonction de Gran, est donc égale au nombre de protons libre en solution.
- V_0 : volume initial de l'échantillon.
- V_{HCl} : volume de l'acide ajouté.

La représentation graphique de la fonction de Gran en fonction du volume ajouté de l'acide est donnée par :

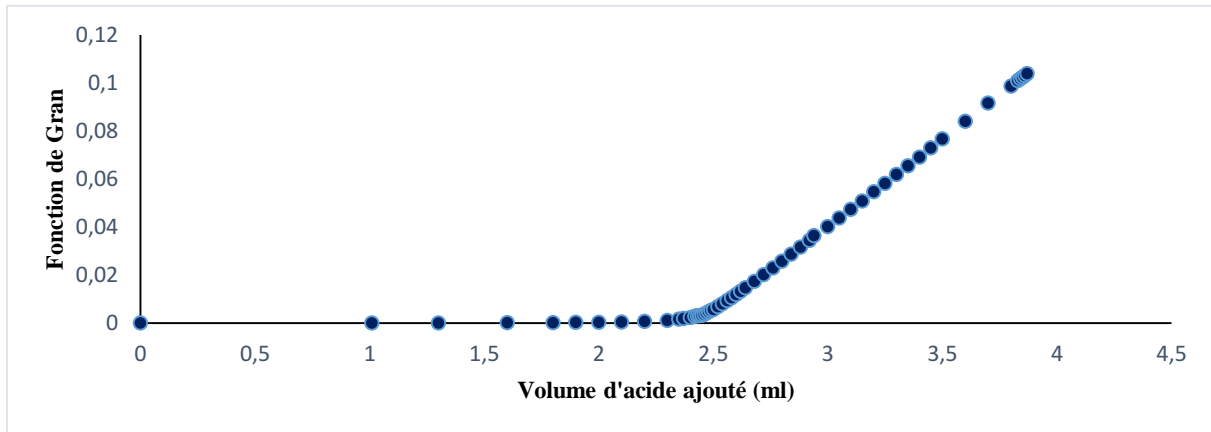


Figure 13: *Fonction de Gran en fonction du volume d'acide ajouté*

L'alcalinité diminue linéairement avec le volume d'acide fort ajouté, si bien qu'une courbe de titration est équivalente à une courbe (pH - Alcalinité) (STUMM, et al., 1970).

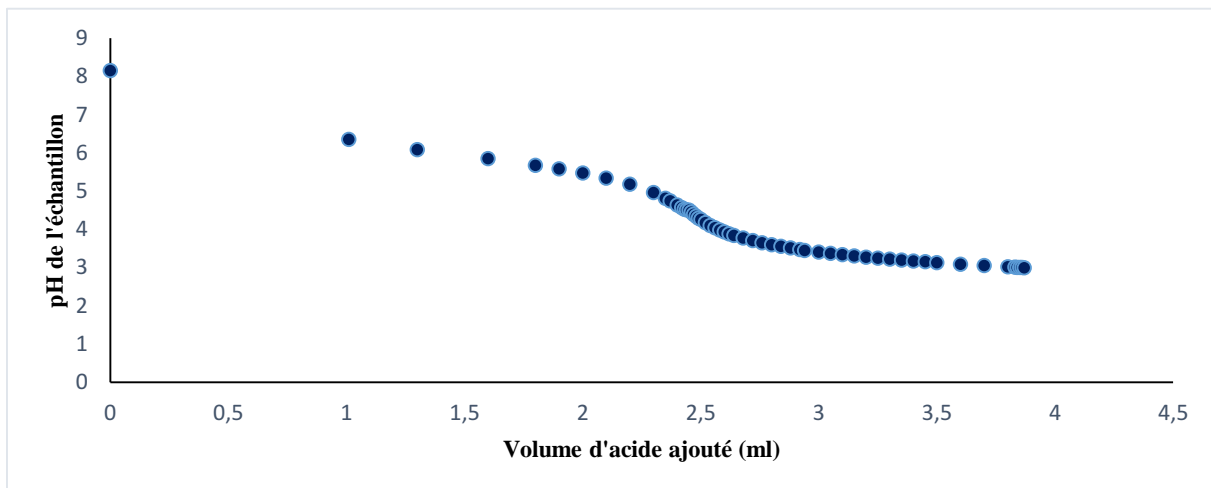


Figure 14: *Courbe de titrage pour l'alcalinité totale : pH en fonction du volume ajouté*

Les points singuliers de la courbe de titration correspondent donc aux points singuliers de la fonction Alcalinité = f (pH), la dérivée de l'alcalinité au pouvoir tampon de la solution, et sa dérivée seconde s'annule aux points d'inflexion de la courbe de titration (KELLER, et al., 1987).

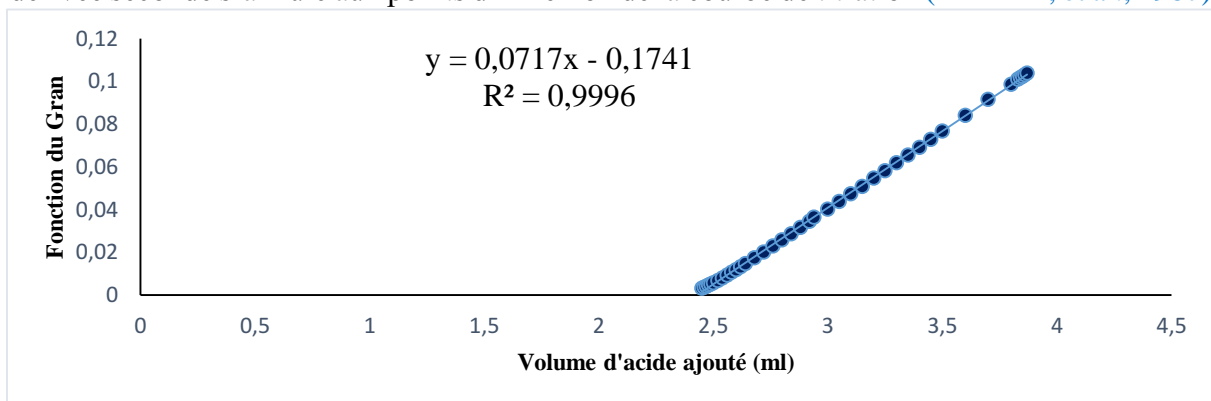


Figure 15: *Détermination du point équivalent par la méthode de Gran*

L'extrapolation à l'origine de la droite permet de déterminer V_{eq} , volume d'acide nécessaire pour neutraliser l'alcalinité totale initiale, et l'on a :

$$AT = \frac{V_{eq}}{V_0} * [HCl] \dots (38) \quad \text{Avec :} \quad V_{eq} = \frac{b}{a} \dots (39)$$

- **AT** : alcalinité totale.
- **V_{eq}** : volume d'acide nécessaire pour neutraliser l'alcalinité totale initiale.
- **[HCl]** : le titre de l'acide.
- **a & b** : respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine de la fonction de Gran.

3.6.5 Calcul mathématique régissant l'équilibre des carbonates

Le système des carbonates contient plusieurs inconnues, parmi eux, quatre seulement sont mesurables en pratique, à savoir le pH, l'alcalinité totale AT, la pression partielle en CO_2 et le carbone inorganique dissous TCO_2 (COPIN-MONTEGUT, 1996). Dans notre travail, on a mesuré le pH et l'AT, et on va calculer les paramètres suivants : $[H^+]$, alcalinité des carbonates AC, $[HCO_3^-]$, $[CO_3^{2-}]$, TCO_2 , $[CO_2^*]$, pCO_2 .

Le calcul de ces paramètres est effectué à partir du pH et AT déjà mesurées, et les constantes de dissociations de MEHRBACH (1973) mais en échelle totale du pH selon LUEKER et al (2000), à l'aide du programme FORTRAN développé au sein de l'équipe IMBM du LCVRM de l'ENSSMAL.

Les équations sont indiquées dans l'annexe.

3.6.6 Les flux air-mer

3.6.6.1 Calcul de flux total d'oxygène

Le flux total d'oxygène est calculé à la surface, à partir de la relation suivante (WANNINKHOF, 1992) :

$$F_{O_2} = K_T * 0,24 * \rho * ([O_2] - [O_2^*]) \dots (40)$$

- **F_{O_2}** : Flux air-mer d'oxygène en mmol/m/j.
- **ρ** : Densité en kg/l.
- **$[O_2]$** : Concentration d'oxygène mesurée en $\mu\text{mol.kg}^{-1}$.
- **$[O_2^*]$** : Solubilité d'oxygène calculée en $\mu\text{mol.kg}^{-1}$.
- **0,24**: Facteur de conversion de cm.h^{-1} en m.j^{-1} .
- **K_T** : Coefficient d'échange gazeux en cm.h^{-1} calculée selon Wanninkhof (1992) avec :

$$K_T = f * u^2 * \sqrt{\left(\frac{589}{Sc}\right)} \dots (41)$$

- **f** : Facteur de proportionnalité. $f = 0,31$.
- **u** : vitesse de vent en m.s^{-1} . $u = 2,85 \text{ m.s}^{-1}$ (ONM, 2014).
- **Sc** : Nombre de Schmidt, il est calculé selon Wanninkhof (1992) avec :

$$Sc = A - BT + CT^2 - DT^3 \dots (42)$$

- **T** : température mesurée en $^{\circ}\text{C}$.
- **A, B, C et D** : Coefficients expérimenté et utilisés pour le calcul du nombre de Schmitt dans l'eau de mer pour l'oxygène dissous (annexe).

3.6.6.2 Calcul de flux total de dioxyde du carbone

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

$$F_{CO_2} = K_T * 0,24 * \rho * \alpha_{CO_2} (p_{CO_2(mer)} - p_{CO_2(air)}) \dots (43)$$

- F_{O_2} : Flux air-mer de dioxyde du carbone en $mmol.m^{-2}.j^{-1}$.
- ρ : Densité en kg/l .
- α_{CO_2} : coefficient de solubilité du CO_2 en $\mu mol/kg/\mu atm$.
- $p_{CO_2(mer)}$: pression partielle de CO_2 de la couche de surface en μatm .
- $p_{CO_2(air)}$: pression partielle de CO_2 de l'air en μatm . (394,44 μatm , NOAA).
- **0,24**: Facteur de conversion.
- K_T : Coefficient d'échange gazeux en $cm.h^{-1}$ calculée selon Wanninkhof (1992) avec :

$$K_T = f * u^2 * \sqrt{\left(\frac{660}{Sc}\right)} \dots (44)$$

- f : Facteur de proportionnalité. $f = 0,31$.
- u : vitesse de vent en $m.s^{-1}$. $u = 2,85 m.s^{-1}$ (ONM, 2014).
- Sc : Nombre de Schmidt, il est calculé selon Wanninkhof (1992) avec :

$$Sc = A - BT + CT^2 - DT^3 \dots (45)$$

- T : température mesurée en $^{\circ}C$.
- **A, B, C** et **D**: Coefficients expérimenté et utilisés pour le calcul du nombre de Schmitt dans l'eau de mer pour l'oxygène dissous (annexe).

Remarque :

La répartition spatiale des résultats obtenus est effectuée à l'aide d'un logiciel de traitement de données, appelé Ocean Data View (ODV, 2013).

Résultats et discussions

4 Résultats et discussion

Les résultats de mesure des paramètres physicochimiques obtenus lors de la sortie sur terrain dans la baie de Bou Ismail le 22/06/2014 sont reportés sur le tableau ci-dessous sous forme de valeurs moyennes et extrêmes.

Tableau 7: Les résultats obtenus des paramètres étudiés dans la baie de Bou Ismail

Paramètres	T	S	pH	O ₂	O ₂	UAO	AT	TCO ₂	pCO ₂
Unité	°C	psu		μmol.kg ⁻¹	mg.l ⁻¹	μmol.kg ⁻¹	μmol.kg ⁻¹	μmol.kg ⁻¹	μmol.kg ⁻¹
Moyenne	21,02	36,68	7,86	215,63	7,07	3,44	2448,65	2300,6	890,35
Maximum	23	37,02	7,9	242,82	7,97	49,2	2484,61	2362,2	945,46
Minimum	16,9	7,83	7,83	161,94	5,31	-29,3	2409,76	2248,75	811,55
Ecart type	1,79	0,14	0,01	15,57	0,51	13,91	13,25	20,72	26,35

4.1 Hydrologie de la baie de Bou Ismail

4.1.1 Température

Les valeurs de température « *in situ* » observées dans la baie de Bou Ismail, varient entre 16,9 et 23°C avec une moyenne de 21,02±1,79°C.

En surface la température varie entre 22,4°C (stations 2.6.8) et 23°C (stations 3.4.5) avec une moyenne de 22,63°C.

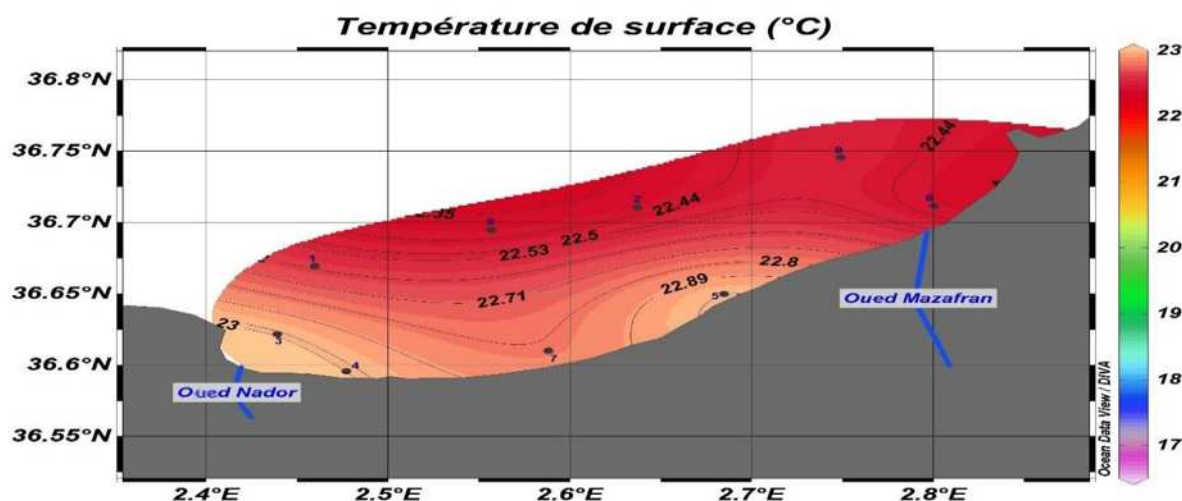


Figure 16: Distribution horizontale de la température dans les eaux de surface de la baie de Bou Ismail

La figure (16) montre la température de surface de la baie. On remarque, que dans les eaux superficielles, les températures mesurées aux stations sont presque homogènes, elles peuvent atteindre un maximum de 23°C aux stations côtières (stations 3.4.5) et diminuent progressivement en allant vers le large de la baie jusqu'à atteindre un minimum de 22,4°C.

En profondeur la température varie entre 16,9°C (station 2) et 22,6°C (station 5) avec une moyenne de 19,63°C.

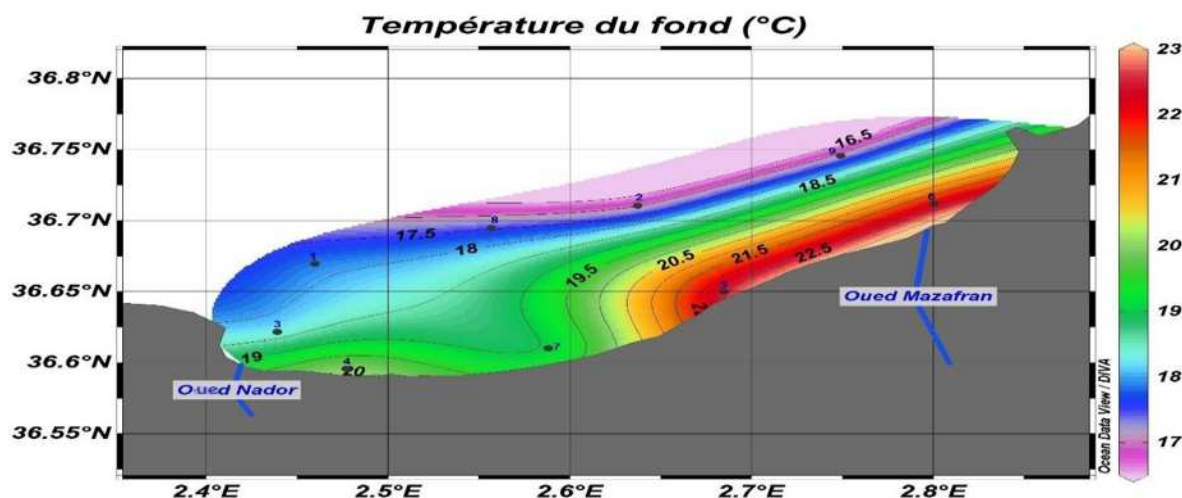


Figure 17: Distribution horizontale de la température dans les eaux profondes de la baie de Bou Ismail

La figure (17) montre la température des eaux profondes de la baie. On remarque, que dans la partie Ouest de la baie, la température des eaux profondes peut atteindre un maximum de 21,1°C (station côtière 4) et un minimum de 17,5°C (station au large 8). Dans la partie Est, les températures du fond au niveau des stations situées au large de la baie sont inférieures à celles de l'Ouest, par contre les températures du fond au niveau des stations côtières (stations 5,6) sont supérieures à celles de l'Ouest, et cela peut être dû au débit de oued Mazafran qui augmente le mélange des eaux superficielles chaudes avec l'eau sous-jacente.

Les différences de température entre la côte et le large sont démontrées par un écart-type de 0,21°C en surface et 1,8°C en profondeur. Les différences les plus importantes sont observées entre les températures du fond des stations côtières et du large, mais aussi entre les températures du fonds et celles de la surface.

L'analyse des données hydrologiques et climatologiques acquises avant et pendant la sortie, nous indiquent que les valeurs de température mesurées correspondent à la saison d'échantillonnage.

4.1.2 Salinité

Les valeurs de la salinité « *in situ* » observées dans la baie de Bou Ismail, varient dans un intervalle compris entre 36,42 et 37,02 psu avec une moyenne de $36,68 \pm 0,14$ psu.

En surface, la salinité varie entre 36,42 psu (station 7) et 36,82 psu (station 1) avec une moyenne de 36,64 psu.

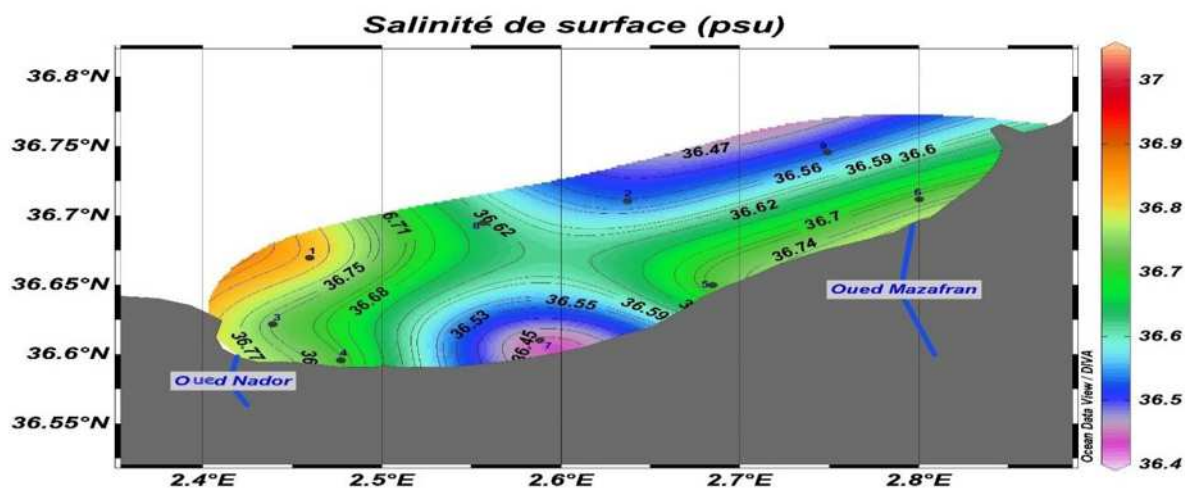


Figure 18: Distribution horizontale de la salinité dans les eaux de surface de la baie de Bou Ismail

La figure (18) montre la salinité de surface de la baie. On remarque, que dans les eaux superficielles, la salinité mesurée aux stations côtières (stations 3.4.5.6) présente la même valeur (36,72 psu). La salinité est plus faible, 36,42 psu, à la station côtière (station 7) qui se trouve à Bou Haroun, ce qui peut s'expliquer par les apports d'eau douce. La salinité mesurée au niveau des stations du large (station 2.8.9) est comprise entre 36,52 et 36,62 psu qui sont inférieures aux salinités côtières, à l'exception de la station (1) qui a une salinité un peu plus grande que 36,82 psu qui pourrait être dû à la résurgence côtière.

En profondeur, la salinité varie entre 36,42 psu (station 4.5) et 37,02 psu (station 1), avec une moyenne de 36,75 psu.

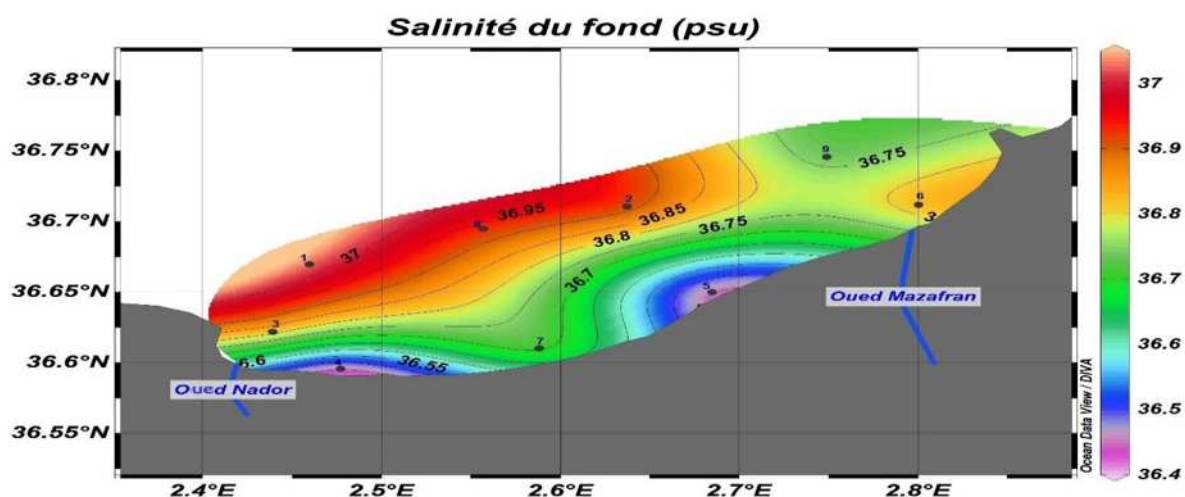


Figure 19: Distribution horizontale de la salinité dans les eaux profondes de la baie de Bou Ismail

La figure (19) montre la salinité du fond de la baie. On remarque, que dans les eaux profondes, la salinité mesurée au niveau des stations côtières sont de 36,42 psu (stations 4 et 5) et 36,72 psu (station 7) et 36,82 psu (stations 3.6). Les valeurs les plus faibles de salinité sont localisées au niveau des stations :

- (4) qui se trouve proche d'oued Nador.
- (5) qui se trouve proche d'oued Mazafran.

Ce qui peut facilement être expliqué par les apports en eau douce par les cours d'eau. La salinité mesurée des stations du large est supérieure aux salinités côtières, elle est de 36,72 psu (station 9) et 36,92 psu (stations 2.8) et 37,02 psu (station 1).

La masse d'eau côtière de la baie de Bou Ismail étant soumise à des apports d'eaux douces, Les différences de salinité entre la côte et le large sont démontrées par un faible écart-type de 0,1 psu en surface et 0,16 psu en profondeur.

La salinité augmente alors avec la profondeur jusqu'à un maximum de 37,02 psu. Cette valeur reste assez faible pour être typiquement méditerranéenne. En effet, la salinité des eaux méditerranéennes est légèrement plus élevée par rapport aux eaux atlantiques qui présentent une salinité de 36,15 à 36,18 au détroit de Gibraltar (OBATON, 1998). On est donc en présence d'une eau de mélange soumise à une influence saisonnière des apports côtiers.

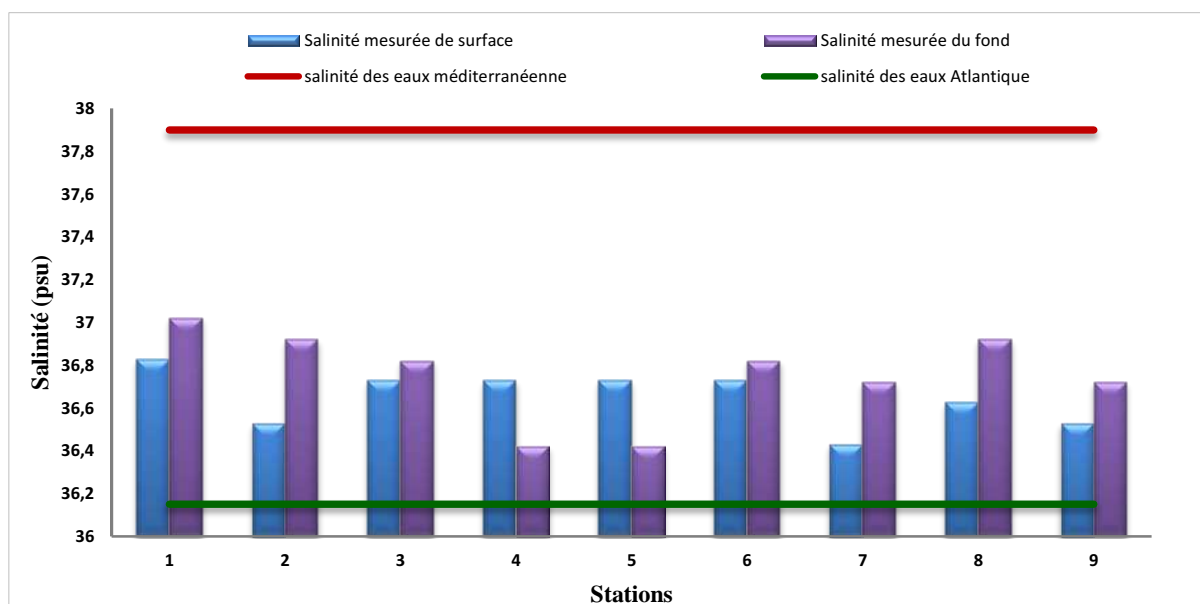


Figure 20: Salinités mesurées en surface et en profondeur dans la baie de Bou Ismail

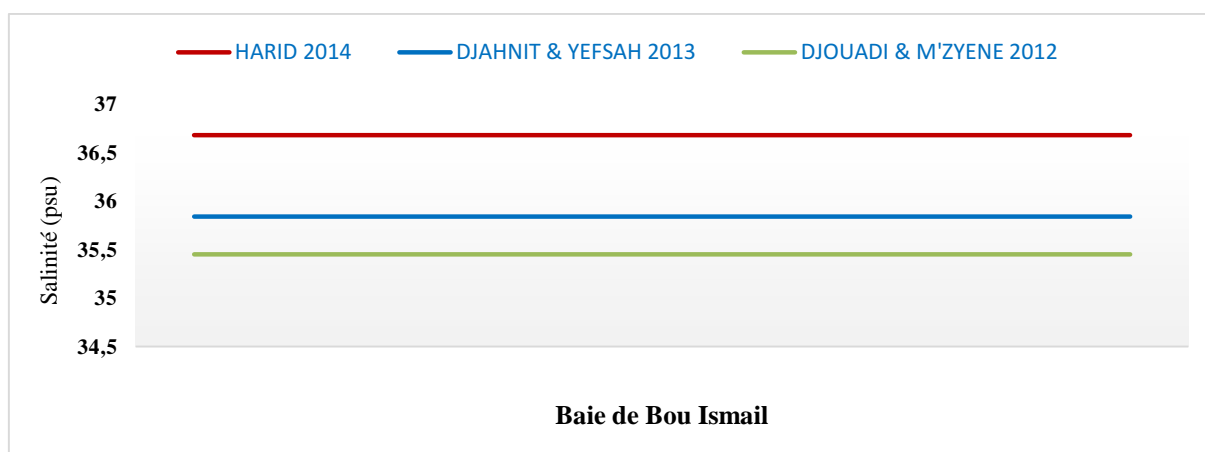


Figure 21: Evolution temporelle de la salinité moyenne dans la baie de Bou Ismail

4.1.3 Diagramme T-S

L'analyse du diagramme température-salinité nous a servi pour identifier les masses d'eaux présentes dans la baie de Bou Ismail.

Le diagramme T/S nous montre deux nuages de points traduisant la présence de deux masses d'eaux (figure 22) :

- La première masse d'eau représente une eau de surface chaude avec des températures comprises entre 20 et 23°C (en été, le degré d'ensoleillement très fort que subit la côte algérienne (ONM, 2010) les températures de surface de la mer) et des salinités comprises entre 36,42 et 36,82 psu, ce qui est typique à l'eau Atlantique modifiée (MAW) (BENZOHRRA, et al., 1995).
- La deuxième masse d'eau présente des températures entre 16,9 et 18,9°C et des salinités supérieures à 36,7 psu (entre 36,72 psu et 37,02 psu), ce sont donc des eaux de sub-surface méditerranéennes, provenant d'une résurgence côtière.

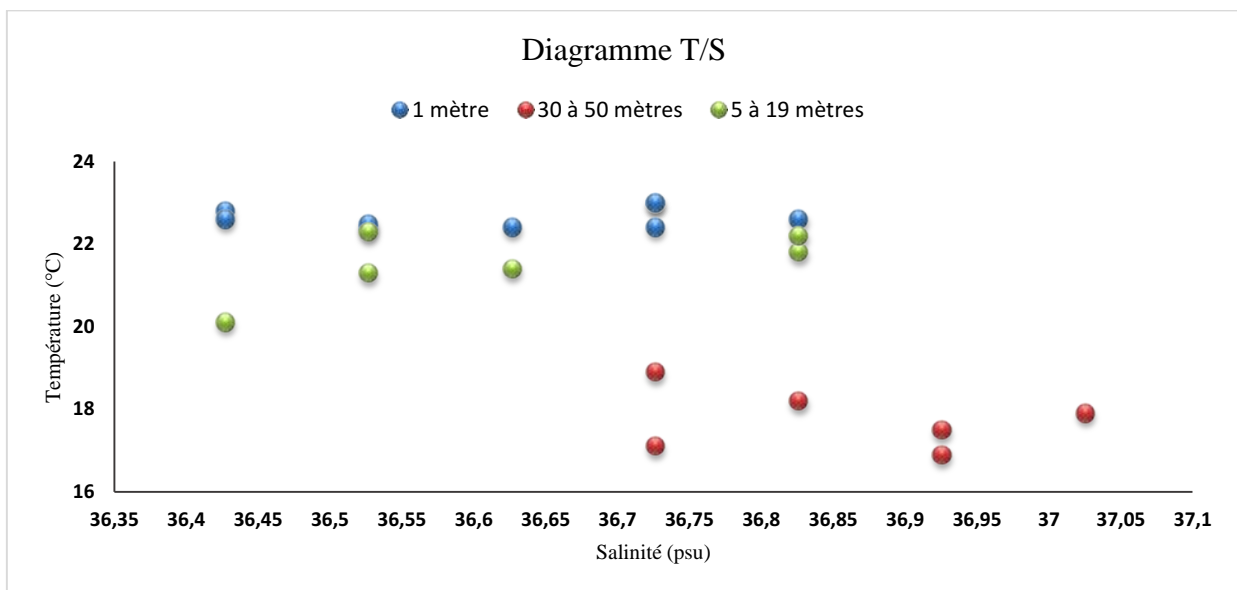


Figure 22: Diagramme de corrélation température - salinité dans la baie de Bou Ismaïl

4.2 Analyse de la biogéochimie dans baie de Bou Ismaïl

L'analyse biogéochimique sert à évaluer le comportement des paramètres étudiés et l'état de baie de la Bou Ismaïl par rapport aux résultats obtenus.

4.2.1 pH

Les valeurs de pH observées dans la baie de Bou Ismaïl varient dans un intervalle compris entre 7,833 et 7,902 avec une moyenne de $7,860 \pm 0,01$.

En surface, le pH varie entre 7,840 (station 6) et 7,875 (station 1) avec une moyenne de 7,585.

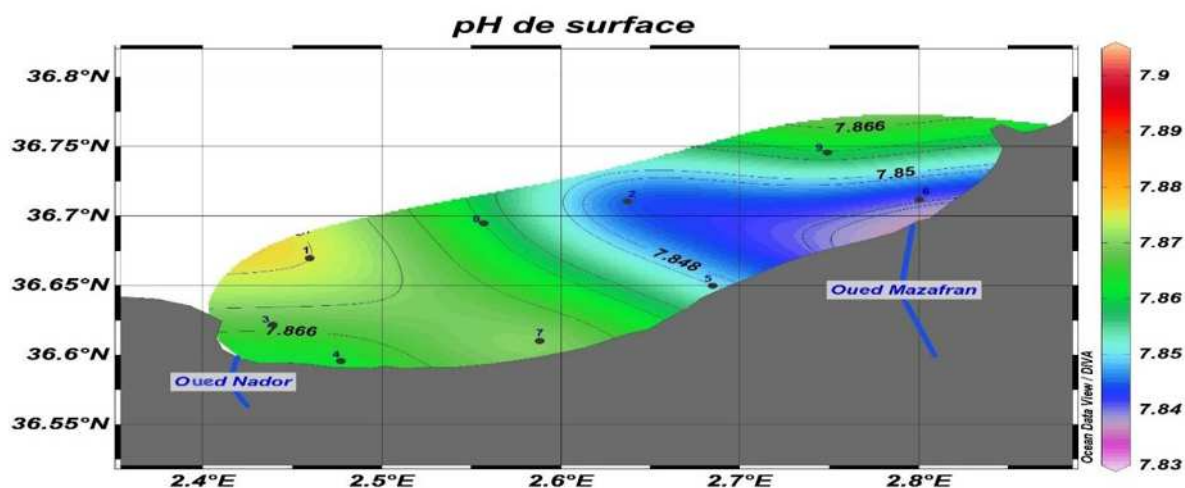


Figure 23: Distribution horizontale du pH dans les eaux de surface de la baie de Bou Ismail

La figure (23) montre le pH de surface au niveau de la baie. On remarque, que dans les eaux superficielles, le pH mesuré aux stations côtières diminue de Ouest en Est, la valeur la plus faible est localisée à la station (6) 7,840 où se trouve l'embouchure de oued Mazafran. Le pH des stations du large diminue aussi d'Ouest en Est avec une faible valeur à la station (2) 7,843 qui se trouve en face de Bou Ismail où il y a un rejet d'eaux urbaines (eau douce).

En profondeur, le pH varie entre 7,833 (station 2) et 7,902 (station 5) avec une moyenne de 7,857.

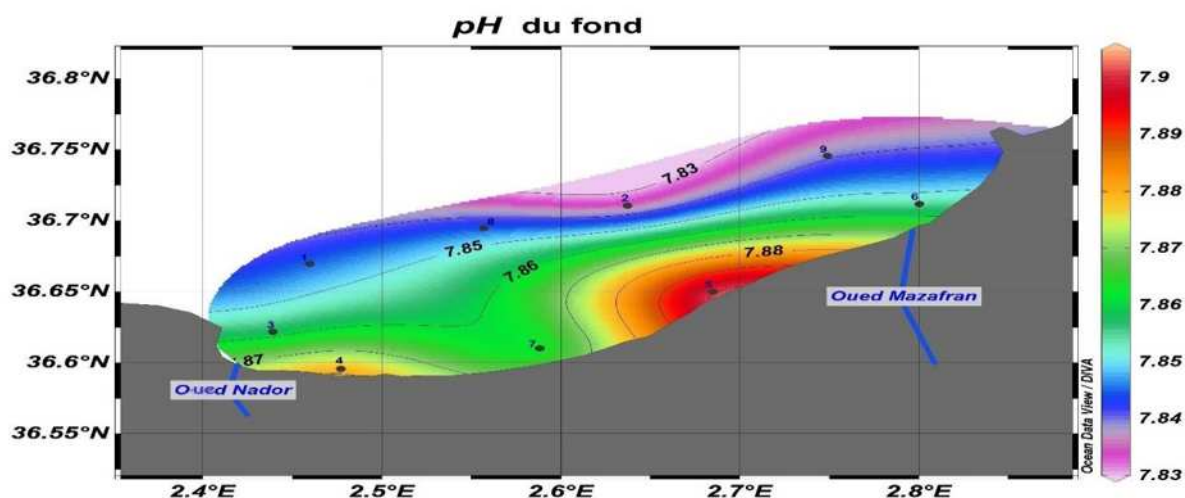


Figure 24: Distribution horizontale du pH dans les eaux profondes de la baie de Bou Ismail

La figure (24) montre le pH mesuré en profondeur dans la baie. On remarque, que dans les stations côtières le pH mesuré est plus important par rapport aux stations du large. La plus faible valeur du pH des stations côtières se trouve à la station (6) 7,853 où il y a l'embouchure d'oued Mazafran (apport d'eau douce). La plus faible valeur des stations du large est au niveau de la station (2) 7,833 situé en face à Bou Ismail où il y a un rejet des eaux urbaines (eau douce).

On remarque aussi que les valeurs de pH mesurés en profondeur sont inférieure à celles mesurés en surface, à l'exception des stations (4.5.6).

Le pH de la baie de Bou Ismail apparaît relativement homogène. Les différences entre la côte et le large sont démontrées par un très faible écart-type de 0,009 en surface et 0,015 en profondeur.

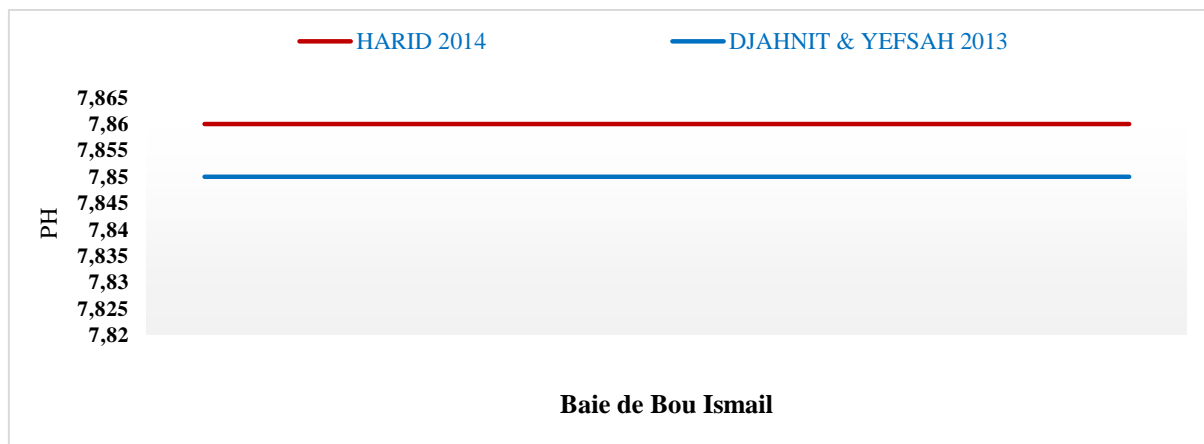


Figure 25: Evolution temporelle du pH dans la baie de Bou Ismail

4.2.2 Oxygène dissous

4.2.2.1 La teneur en oxygène dissous

Les valeurs de l'oxygène dissous observées dans la baie de Bou Ismail varient entre $161,9 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ et $242,8 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ avec une moyenne de $215,6 \pm 15,5 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ et une amplitude de $80,8 \mu\text{mol.kg}^{-1}$.

En surface, la concentration en oxygène dissous varie entre $161,9 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ (station 3) et $228,3 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ (station 5) avec une moyenne de $119,2 \mu\text{mol.kg}^{-1}$.

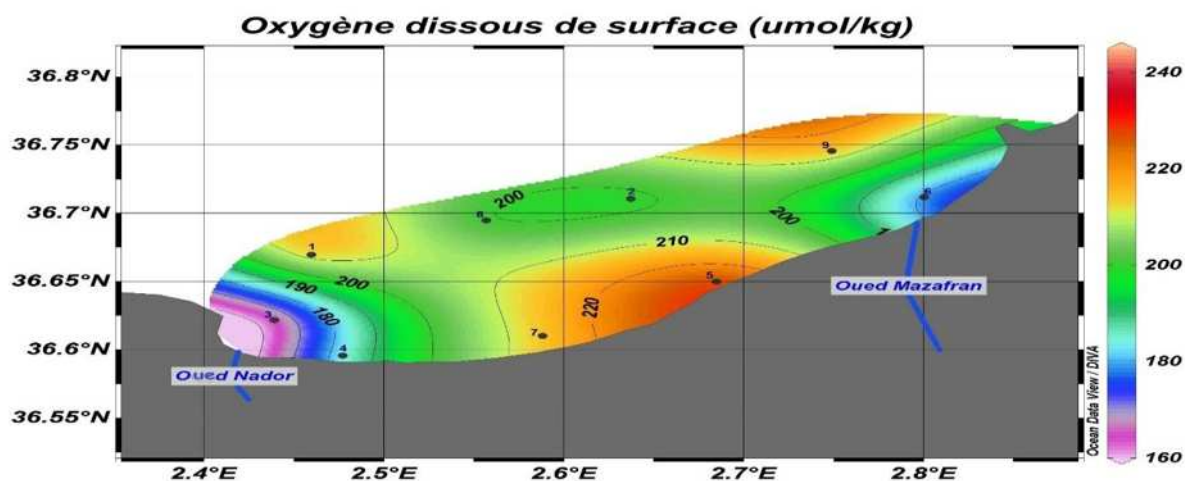


Figure 26: Distribution horizontale de l'oxygène dissous dans les eaux de surface de la baie de Bou Ismail

La figure (26) montre la concentration d'oxygène dissous en surface de la baie. Elle est comprise entre $161,9 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ (station 3) et $228,3 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ (station 5) pour les stations côtières. Les plus faibles valeurs de la concentration d'oxygène dissous sont localisées au niveau des stations :

- (3) $161,9 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ qui se trouve à l'embouchure d'oued Nador.
- (6) $177,6 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ qui se trouve à l'embouchure d'oued Mazafran.

Ce qui peut être expliqué par les apports en eaux polluées (usées), conduisant à la dominance du phénomène d'oxydation. Il est important de noter aussi, que le jour de prélèvement, on a observé une nappe fine d'hydrocarbures au niveau des stations (3) et (4) (vidange des embarcations).

On remarque aussi qu'au centre de la baie, la concentration de l'oxygène dissous diminue de la côte vers le large :

- Stations côtière (7) 213,6 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$ où il y a le rejet d'eau douce domestique.
- Station du large (8) 199,4 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$ situé en face de la station (7).
- Station côtière (5) 228,3 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$ où il y a un rejet direct d'eau urbain en mer.
- Station du large (2) 198,1 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$ situé en face de la station (5).

L'augmentation de la teneur en oxygène dissous au niveau des stations (5) et (7) peut être liée aux apports d'eaux douces usées (cité plus haut) riche en nutriments spécifiquement en ammonium (NH_4^+) et phosphates PO_4^{2-} (généralement les eaux domestique sont riche en ammonium et en phosphate).

En profondeur, la concentration en oxygène dissous varie entre 204,7 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$ (station 9) et 242,8 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$ (station 4) avec une moyenne de 230,8 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$.

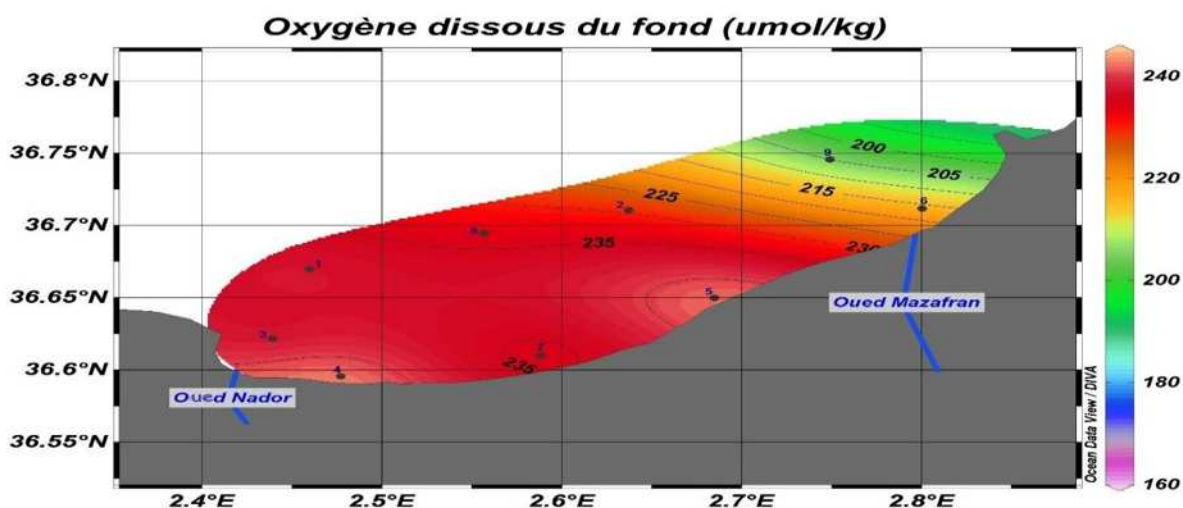


Figure 27: Distribution horizontale de l'oxygène dissous dans les eaux profondes de la baie de Bou Ismail

La figure (27) montre la concentration d'oxygène dissous dans la masse d'eau profonde de la baie. Dans les eaux profondes, la teneur en oxygène dissous présente une diminution d'Ouest en Est et une légère diminution aussi de la côte vers le large, cela peut être lié aux déferlements des vagues. Les plus faibles valeurs en profondeur sont situées au niveau des stations :

- (6) 216,4 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$ (la concentration en oxygène dissous est inférieure à celle de la surface) où se trouve l'embouchure d'oued Mazafran.
- (9) 204,7 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$ se trouve en face d'oued Mazafran.

L'enrichissement en oxygène dissous des eaux profondes de la partie Ouest de baie pourrait être lié à la présence d'herbier de *Posidonia oceanica* où l'activité photosynthétique est importante.

La masse d'eau du centre de la baie est la plus riche en oxygène dissous. Les différences de concentrations entre la côte et le large sont démontrées par un écart-type de $16,5 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ en surface et $9,2 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ en profondeur.

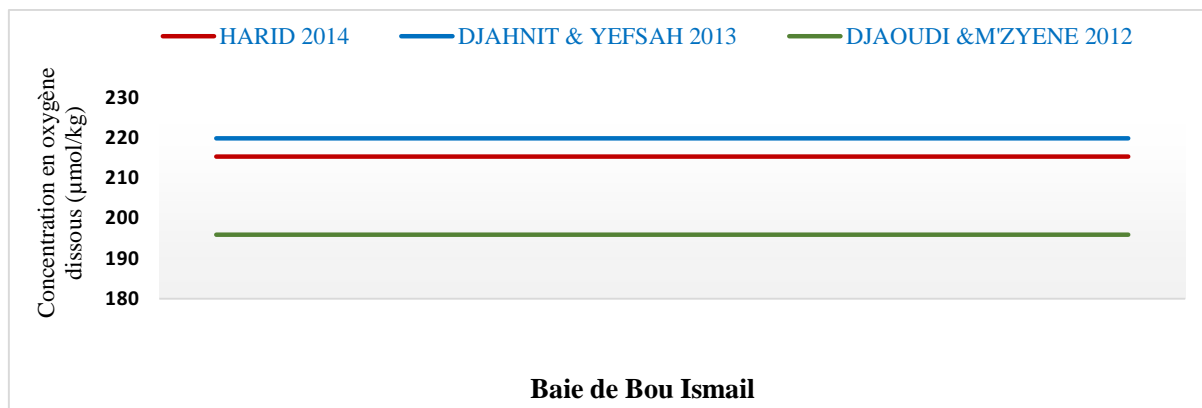


Figure 28: Evolution temporelle des concentrations moyennes d'oxygène dissous dans la baie de Bou Ismail

4.2.2.2 Utilisation apparente d'oxygène UAO

Les valeurs d'UAO observées dans la baie de Bou Ismail varient entre $-29,3 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ et $49,2 \mu\text{mol.kg}^{-1}$, avec une moyenne de $3,4 \pm 13,9 \mu\text{mol.kg}^{-1}$.

Les valeurs négatives d'UAO, correspondent aux zones à forte oxygénation, tandis que les valeurs positives reflètent les zones appauvries en oxygène dissous.

En surface, l'UAO varie entre $-15,6 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ (station 5) et $49,2 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ (station 3) avec une moyenne de $13,3 \mu\text{mol.kg}^{-1}$.

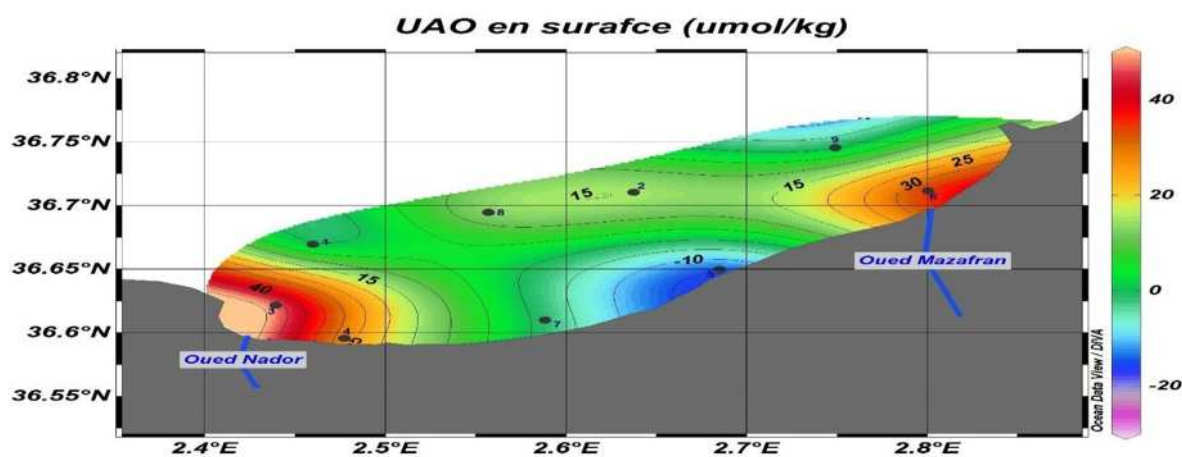


Figure 29: Distribution horizontale d'UAO dans les eaux de surface de la baie de Bou Ismail

D'après la moyenne d'UAO ($13,3 \mu\text{mol.kg}^{-1}$) calculée pour les eaux de surface, les eaux superficielles de la baie sont pauvres en oxygène dissous. Cela est beaucoup plus marqué au niveau des embouchures d'oued (Oued Nador et oued Mazafran). Ces valeurs élevées d'UAO pourraient être expliquées par l'oxydation de la matière organique rejetée par les effluents côtiers urbains qui se déversent pour la plupart dans les oueds. De plus, ces faibles concentrations d'oxygène sont associées à des TCO₂ élevés.

En profondeur, l'UAO varie entre $-29,3 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ (station 5) et $30,2 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ (station 9) avec une moyenne de $-4,0 \mu\text{mol.kg}^{-1}$.

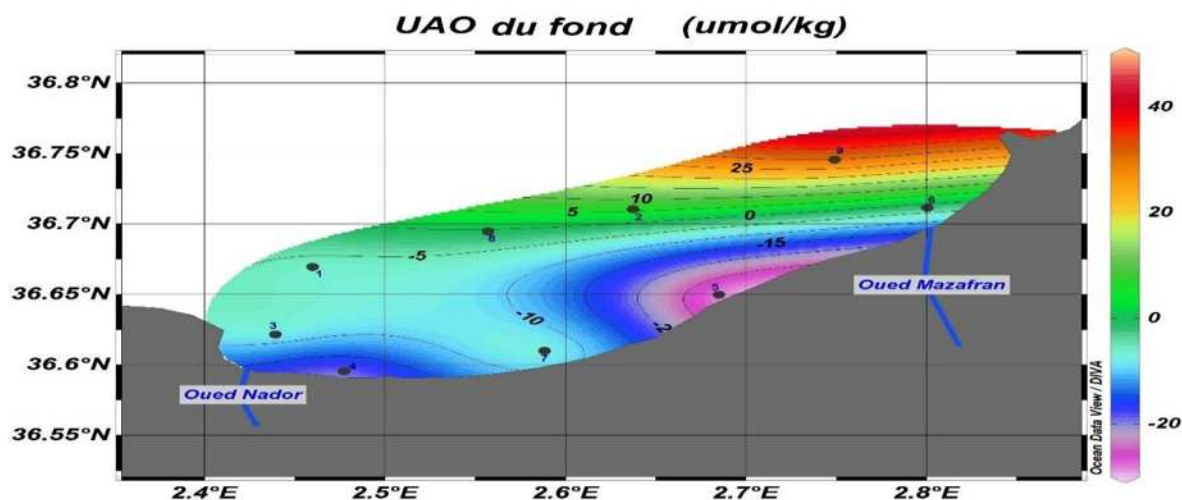


Figure 30: Distribution horizontale d'UAO dans les eaux profondes de la baie de Bou Ismail

D'après la moyenne d'UAO ($-4,0 \mu\text{mol.kg}^{-1}$) calculée pour les eaux profondes, la masse d'eau profonde de la baie est riche en oxygène dissous (beaucoup plus en Ouest), cela est probablement dû à la présence de l'herbier de *Posidonia oceanica* où la photosynthèse est dominante. En effet, l'UAO dépend du mélange des masses d'eau, de l'oxydation de la matière organique particulaire et de la photosynthèse.

Les différences entre la côte et le large sont démontrées par un écart-type de $16,4 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ en surface et $10,9 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ en profondeur.

En comparant la moyenne des valeurs d'UAO obtenues avec celles des travaux effectués ultérieurement sur la même baie, on constate une diminution de l'UAO (figure 31).

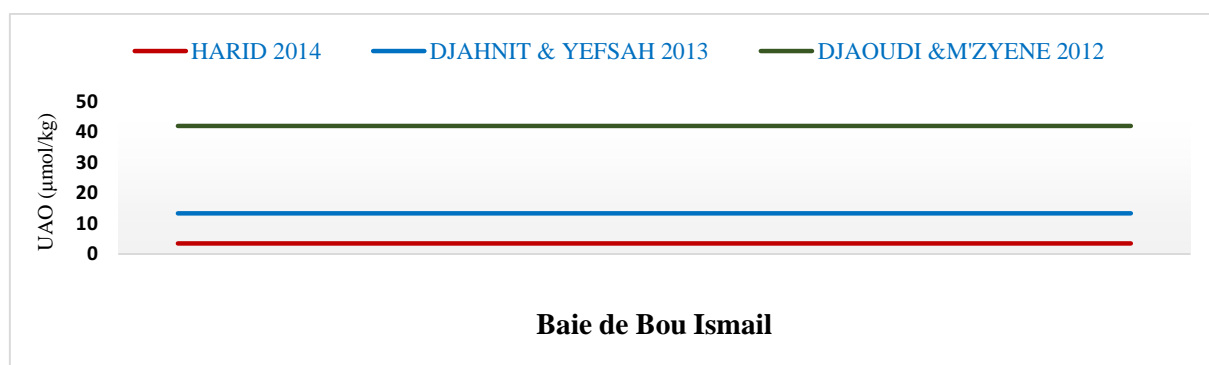


Figure 31: Evolution temporelle d'UAO moyenne dans la baie de Bou Ismail

4.2.3 Alcalinité total

Les valeurs de l'alcalinité totale observées dans la baie de Bou Ismail varient entre $2409,7 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ et $2484,6 \mu\text{mol.kg}^{-1}$, avec une moyenne de $2448,6 \pm 13,2 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ et une amplitude de $74,8 \mu\text{mol.kg}^{-1}$.

En surface, l'AT varie entre $2483,7 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ (station 5) et $2409,7 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ (station 1) avec une moyenne de $2443,6 \pm 13,2 \mu\text{mol.kg}^{-1}$.

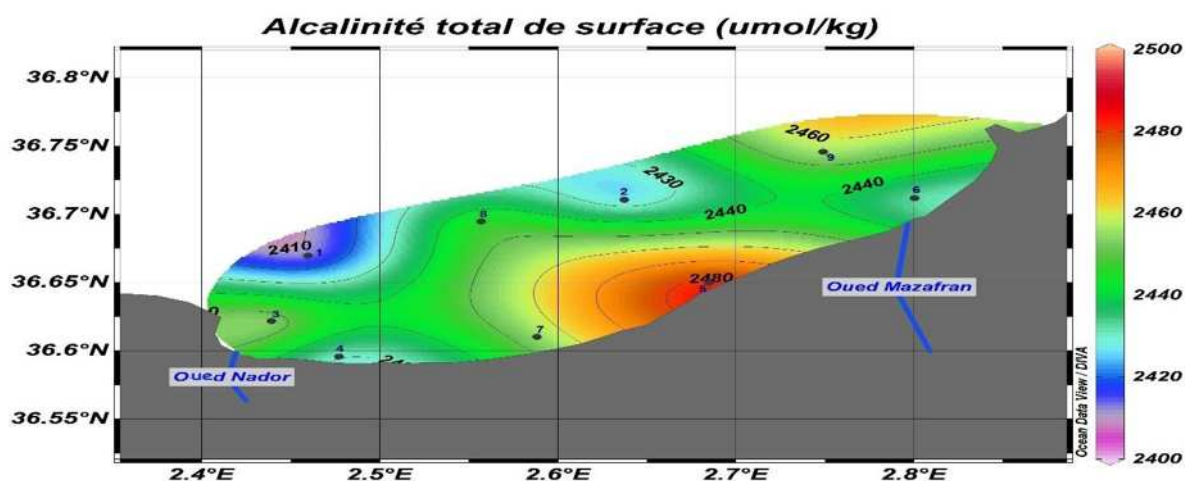


Figure 32: Distribution horizontale de l'AT dans les eaux de surface de la baie de Bou Ismaïl

La figure (32) montre l'AT en surface de la baie. Dans les eaux superficielles, on remarque une légère décroissance de l'AT d'Ouest en Est. Les valeurs élevées de l'AT sont associées à des températures élevées. La valeur la plus élevée est de $2483,7 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ (station 5), associé au maximum d'oxygène dissous (station 5), cela peut être expliqué par la dominance de l'activité photosynthétique et l'impact des apports côtiers.

En profondeur, l'AT varie entre $2434,5 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ (station 8) et $2484,6 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ (station 9) avec une moyenne de $2456,4 \mu\text{mol.kg}^{-1}$.

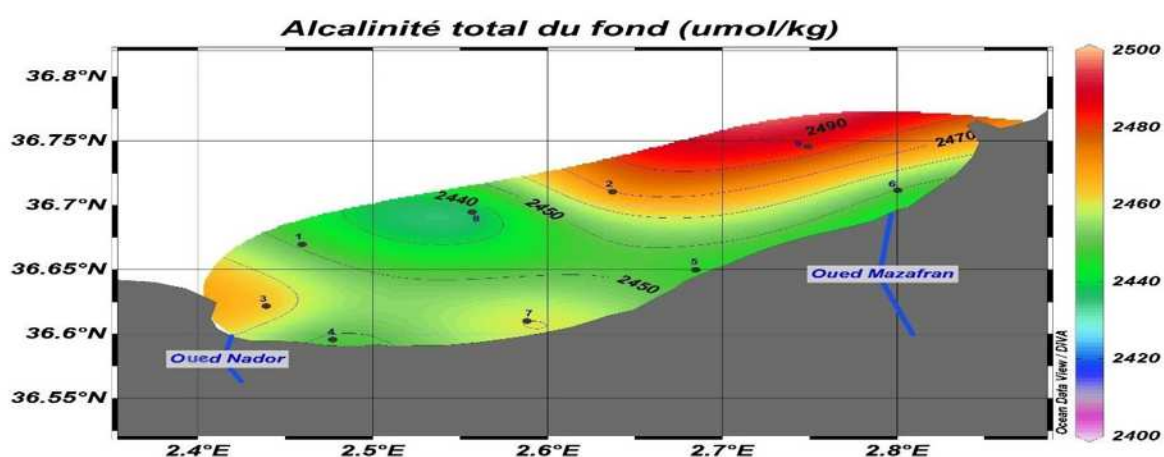


Figure 33: Distribution horizontale de l'AT dans les eaux profondes de la baie de Bou Ismaïl

La figure (33), montre l'AT dans les eaux profondes de la baie. Au fond de la baie, l'AT augmente d'Ouest en Est. Le maximum d'AT se trouve à la station (9) $2484,61 \mu\text{mol.kg}^{-1}$, située au large en face d'oued Mazafran. Ce maximum est associé au minimum de la salinité (influence des apports côtiers), au minimum de la température, au maximum de TCO₂ et au minimum d'oxygène. Au large de la baie, les valeurs élevées de l'AT sont associées au maximum de la salinité et au minimum de température. Au niveau de la côte, les valeurs sont homogènes et un peu faibles par rapport large.

L'AT de la baie de Bou Ismail apparaît relativement homogène. Les différences de l'AT entre la côte et le large sont démontrées par un faible écart-type de $18,2 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ en surface et $12,7 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ en profondeur.

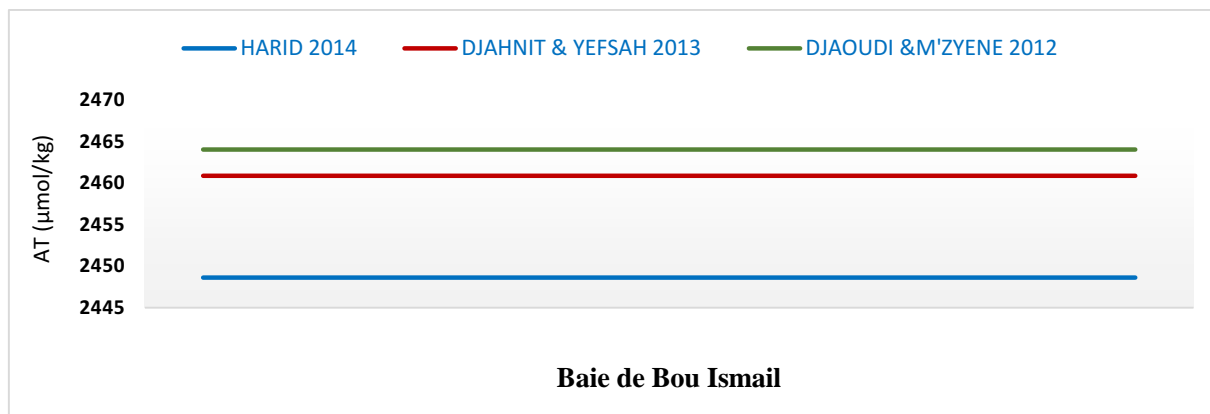


Figure 34: Evolution temporelle de l'alcalinité totale dans la baie de Bou Ismail

4.2.4 Le carbone inorganique total TCO₂

Les valeurs du carbone inorganique total observées dans la baie de Bou Ismail varient entre $2362,2 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ et $2270,6 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ avec une moyenne de $2303,0 \pm 20,7 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ et une amplitude de $91,5 \mu\text{mol.kg}^{-1}$.

En surface, le TCO₂ varie entre $2331,2 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ (station 5) et $2248,7 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ (station 1) avec une moyenne de $2289,1 \mu\text{mol.kg}^{-1}$.

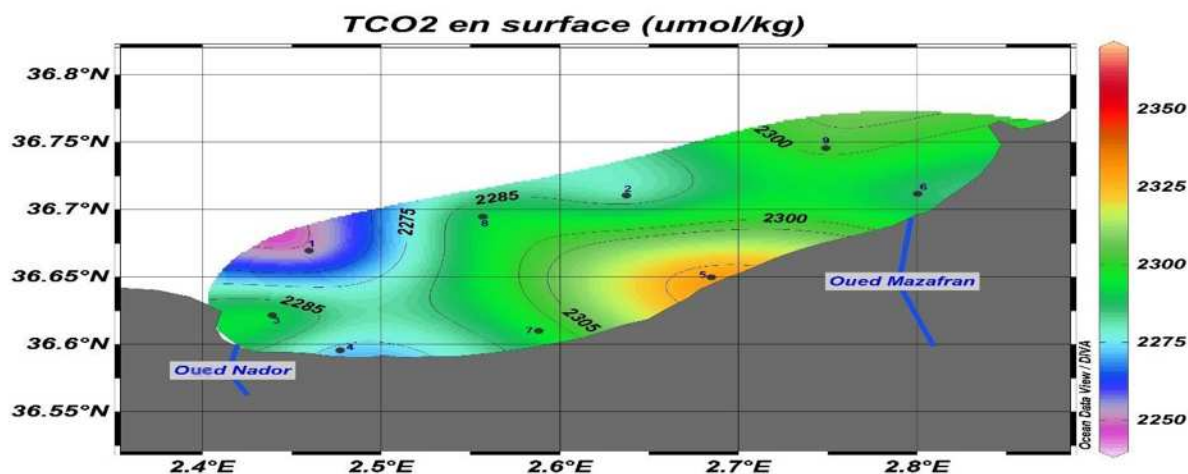


Figure 35: Distribution horizontale du TCO₂ dans les eaux de surface de la baie de Bou Ismail

La figure (35) montre la variation de TCO₂ en surface. Dans les eaux superficielles, le TCO₂ diminue d'Ouest en Est. Les valeurs élevées de TCO₂ sont associées à des valeurs relativement élevées en AT. Cette augmentation est due en partie aux processus d'oxydation de la matière organique. Les valeurs les plus faibles sont associées à des faibles valeurs de l'AT, cette diminution peut être affectée par l'activité photosynthétique (consommation de CO₂). Il faut noter aussi que les eaux côtières de surface de la baie sont influencées par les apports côtiers.

En profondeur, le TCO₂ varie entre $2362,2 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ et $2272,8 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ avec une moyenne de $2318,3 \mu\text{mol.kg}^{-1}$.

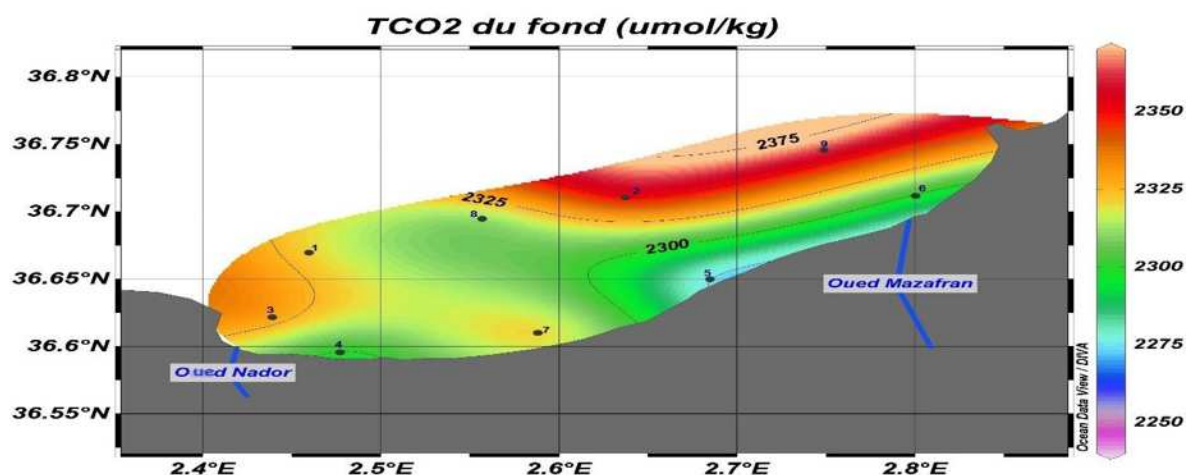


Figure 36: Distribution horizontale du TCO₂ dans les eaux profondes de la baie de Bou Ismail

La figure (36) montre la variation de TCO₂ dans les eaux profondes. En profondeur, le TCO₂ augmente d'Ouest en Est. Les valeurs les plus élevées (Est) sont associées à des teneurs élevées en AT, cela pourrait être dû à la reminéralisation de la matière organique. Les valeurs les plus faibles (Ouest) sont associées à des valeurs faibles en AT, et des teneurs élevées en oxygène dissous, cette diminution est liée à la présence de l'herbier à *Posidonia oceanica* où l'activité photosynthétique est importante (consommation de CO₂).

Les eaux profondes sont plus riches en TCO₂ par apport aux eaux superficielles, car depuis leur départ de la couche superficielle, elles ne sont plus soumises qu'à des apports de matière organique particulière en cours de sédimentation et à la reminéralisation de la matière organique. Les différences de TCO₂ entre la côte et le large sont démontrées par un écart type de 16,1 µmol.kg⁻¹ en surface et 21,6 µmol.kg⁻¹ en profondeur.

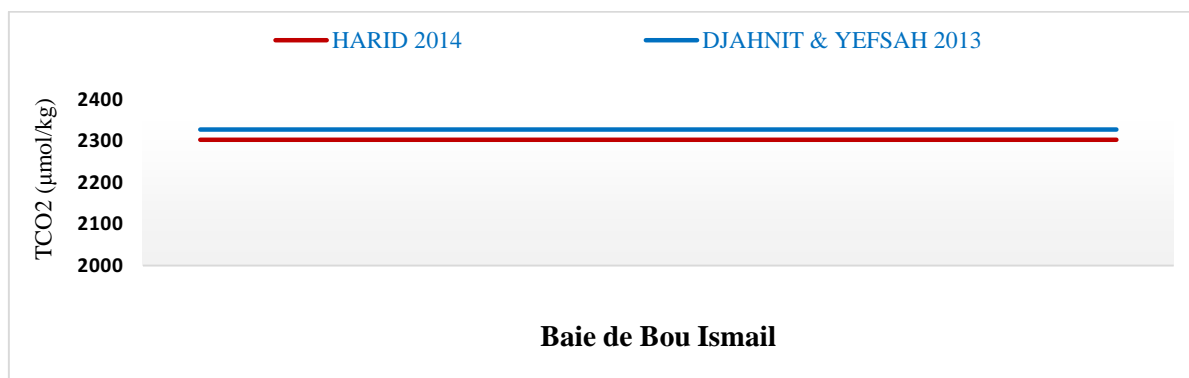


Figure 37: Evolution temporelle de TCO₂ dans la baie de Bou Ismail

4.2.5 Pression partielle de CO₂ (pCO₂)

Les valeurs de la pression partielle (pCO₂) observées dans la baie de Bou Ismail varient entre 811,5 µatm et 945,4 µatm avec une moyenne de 890,3±26,3 µatm et une amplitude de 133,9 µatm.

En surface, la pCO₂ varie entre 856,3 µatm (station 6) et 945,4 µatm (station 9) et avec une moyenne de 908,3 µatm.

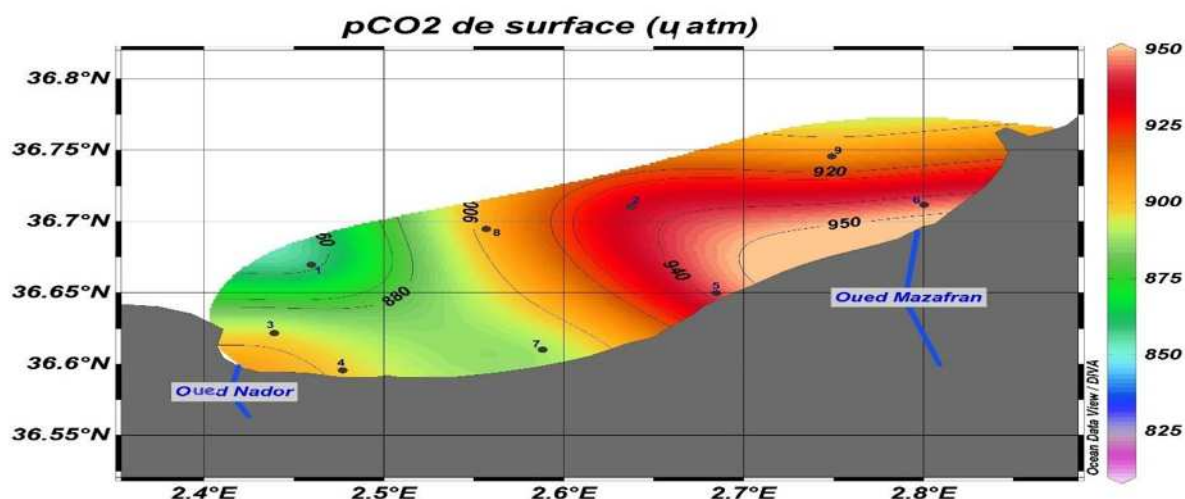


Figure 38: Distribution horizontale du pCO_2 dans les eaux de surface de la baie de Bou Ismail

La figure (38) montre le pCO_2 des eaux de surface de la baie. Dans les eaux superficielles, le pCO_2 augmente d'Ouest en Est. Les valeurs les plus élevées en surface sont associées au pH et TCO_2 relativement élevés. Aussi au niveau des stations :

- (6) 945,4 μatm et (9) 908,9 μatm situées en face de l'embouchure de oued Mazafran.
- (5) 943,4 μatm et (2) 935,1 μatm situées en face de Bou Ismail où il y a des rejets d'eaux domestiques.

Les valeurs élevées des stations citées en dessus sont dû essentiellement au phénomène de la dégradation de la matière organique avec consommation d'oxygène et augmentation de la teneur en CO_2 (apports d'eaux usées riches en matières organiques).

Les plus faibles valeurs en surface sont au niveau des stations (1) 896,5 μatm et la station (7) 876,8 μatm .

En profondeur, la pCO_2 varie entre 811,5 μatm (station 5) et 923,3 μatm (station 2) avec une moyenne de 882,9 μatm .

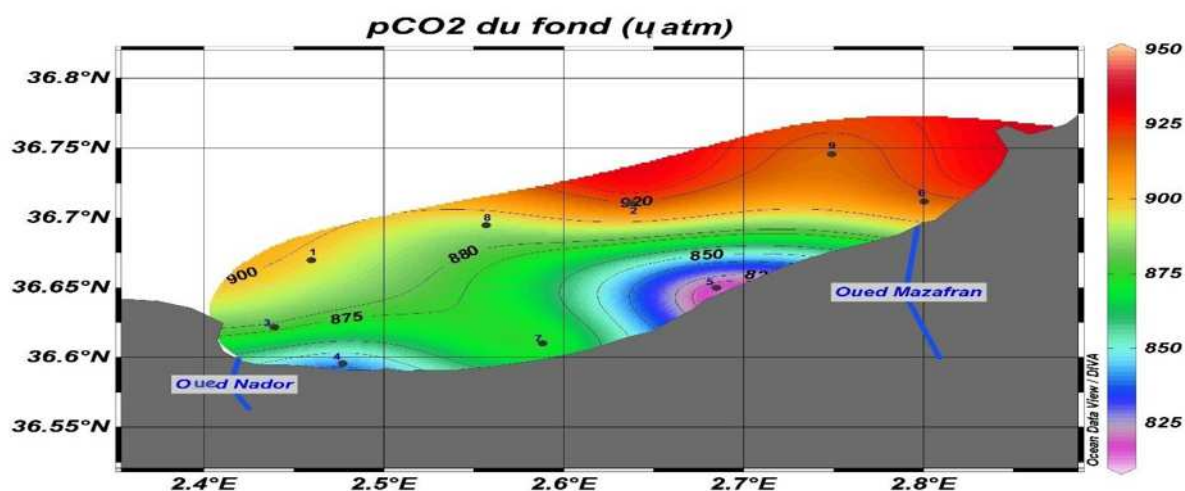


Figure 39: Distribution horizontale du pCO_2 dans les eaux profondes de la baie de Bou Ismail

La figure (39) montre le $p\text{CO}_2$ dans les eaux profondes de la baie. En profondeur, on remarque la présence d'un gradient entre la côte et le large. Les valeurs les plus élevées situées au niveau des stations du large. Les plus faibles valeurs $811,5 \mu\text{atm}$ (station 5) et $838,4 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ (station 4), sont accompagnées par des augmentations du pH, diminution de TCO_2 et température relativement élevée.

Les eaux de surface ont un $p\text{CO}_2$ plus élevé que les eaux profondes de la baie. L'enchaînement de processus physiques et biologiques explique la distribution de la différence de $p\text{CO}_2$ entre la mer et l'atmosphère. Les différences de $p\text{CO}_2$ entre la côte et le large sont démontrées par un écart type de $22,1 \mu\text{atm}$ en surface et $27,9 \mu\text{atm}$ en profondeur.

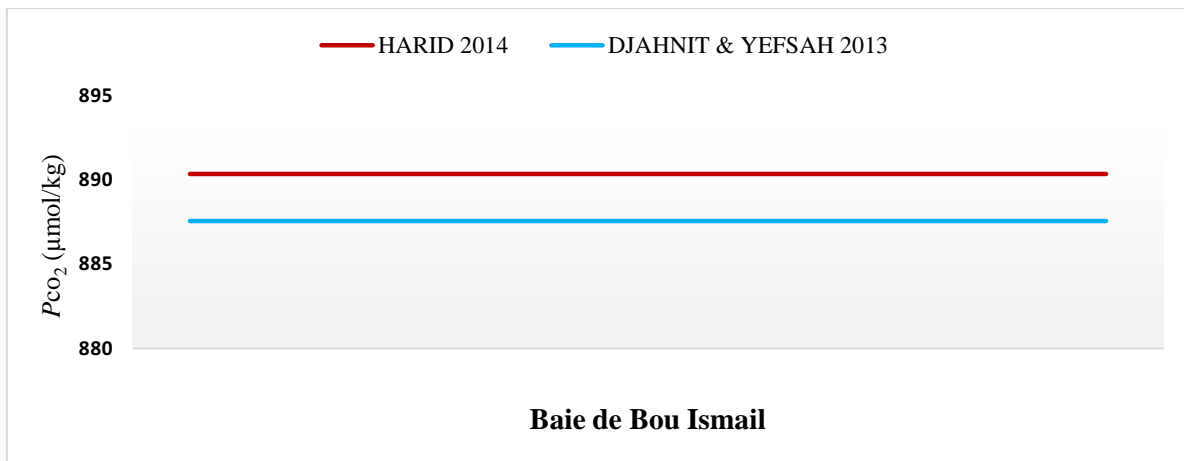


Figure 40: Evolution temporelle de $p\text{CO}_2$ dans la baie de Bou Ismail

4.2.6 Les flux air-mer

4.2.6.1 Le flux air-mer en CO_2

Les valeurs des flux air-mer de CO_2 (F_{CO_2}) observées dans la baie de Bou Ismail varient entre $9,96 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{jr}^{-1}$ et $11,66 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{jr}^{-1}$ avec une moyenne de $10,85 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{jr}^{-1}$.

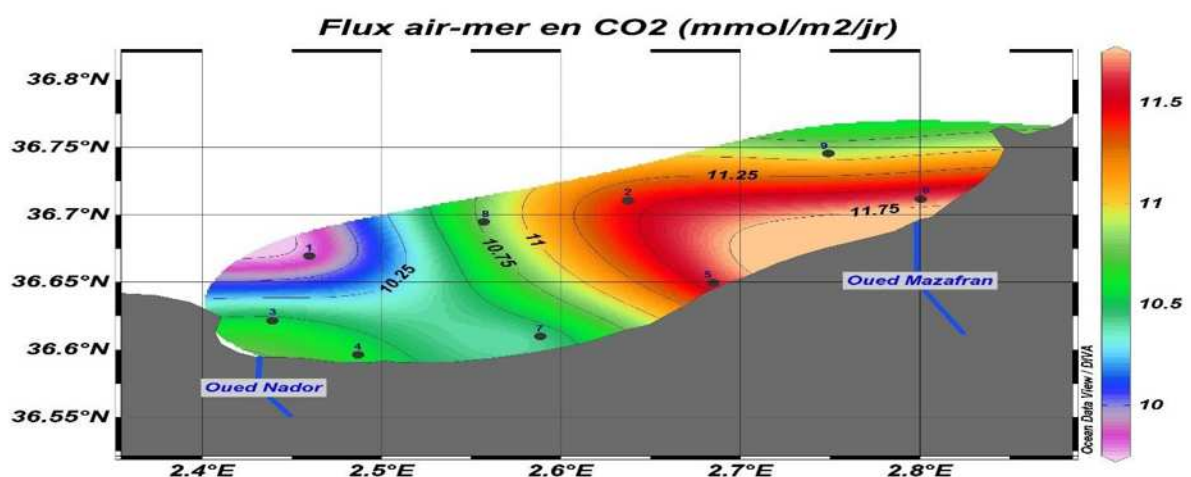


Figure 41: Distribution horizontale du flux air-mer de CO_2 de la baie de Bou Ismail

La moyenne des valeurs calculées des flux air-mer en CO_2 est positive ($10,85 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{jr}^{-1}$). Elle montre clairement que la baie de Bou Ismail se comporte comme une source de CO_2 pour l'atmosphère. Ce qui confirme les résultats obtenues pour le $p\text{CO}_2$.

4.2.6.2 Flux air-mer en O₂

Les valeurs des flux air-mer d'O₂ (F_{O₂}) observées dans la baie de Bou Ismail varient entre -34,55 mmol.m⁻².jr⁻¹ et 10,91 mmol.m⁻².jr⁻¹ avec une moyenne de -9,35 mmol.m⁻².jr⁻¹.

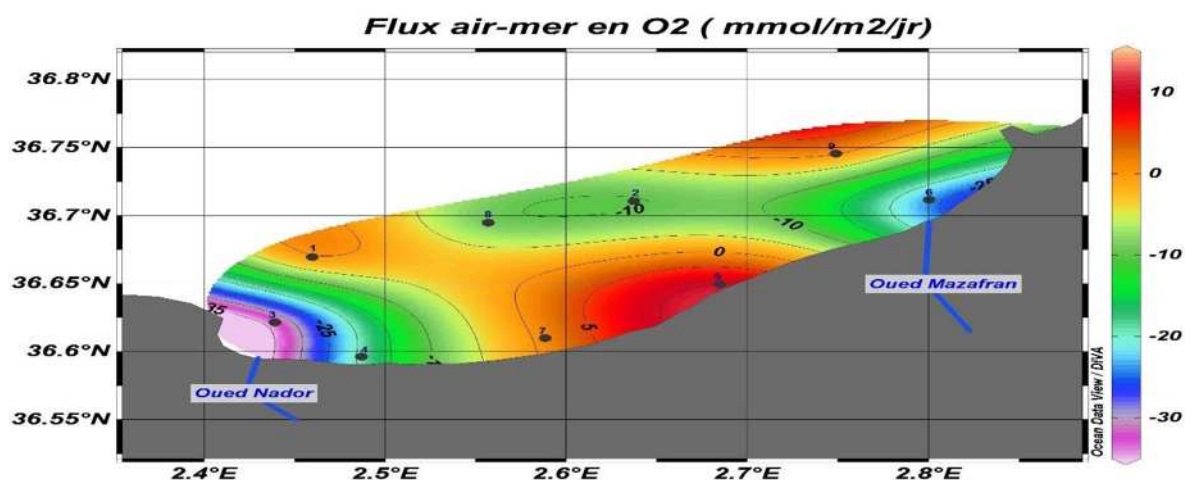


Figure 42: Distribution horizontale du flux air-mer d'O₂ de la baie de Bou Ismail

La moyenne des valeurs calculées de flux air-mer en O₂ est négative (-9,35 mmol.m⁻².jr⁻¹). Elle montre clairement que la baie de Bou Ismail se comporte comme un puits d'O₂.

4.2.7 Relations entre paramètres

Dans cette partie, nous décrivons les relations de corrélation potentielle entre deux paramètres.

4.2.7.1 Relation TCO₂ – UAO

Le diagramme représente une diffusion des points avec un R² = 0,0008 (TCO₂ – UAO). Il n'y a donc pas de corrélation entre le TCO₂ et l'oxygène. Dans ce cas, ce n'est ni la photosynthèse ni la respiration qui dominent mais probablement l'influence des apports côtiers sur ces deux paramètres.

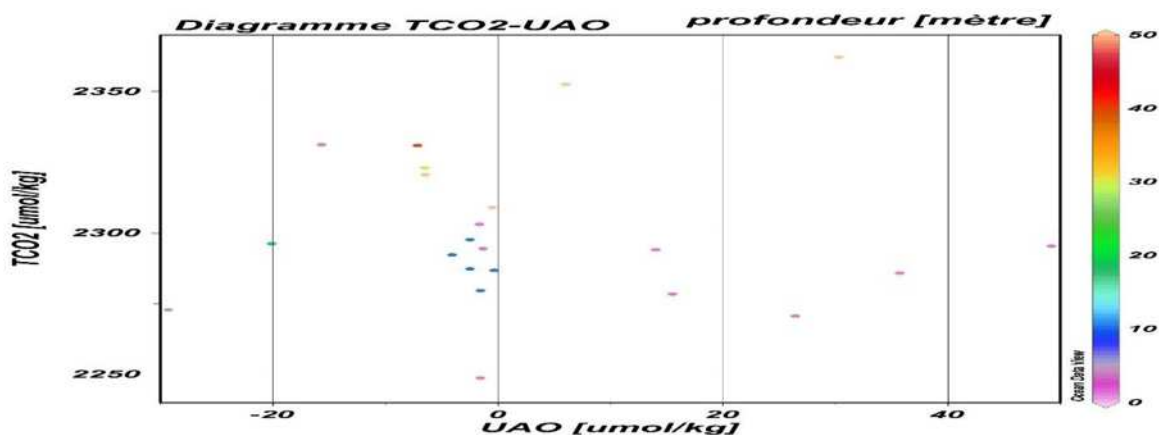


Figure 43: Relation TCO₂ – UAO dans la baie de Bou Ismail

4.2.7.2 Relation TCO₂ – T

Le diagramme de la figure 48 montre une corrélation entre ces deux paramètres avec un $R^2 = 0,556$. Une partie de la variation de TCO₂ peut être expliquée par la variation de la température.

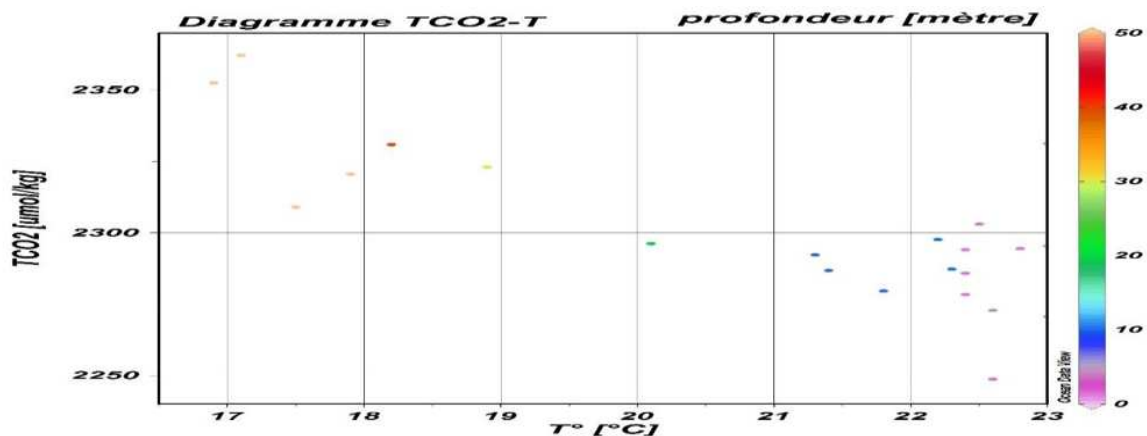


Figure 44: Relation TCO₂ – T dans la baie de Bou Ismail

4.2.7.3 Relation TCO₂ – AT

Le diagramme confirme l'existence d'une corrélation linéaire positive entre le TCO₂ et l'AT avec un $R^2 = 0,7655$.

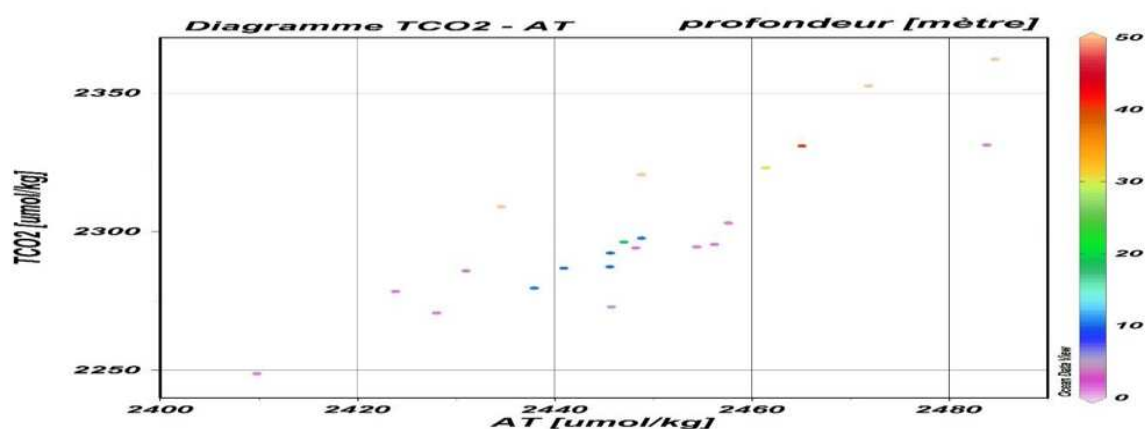


Figure 45: Relation TCO₂ – AT dans la baie de Bou Ismail

4.2.7.4 Relation AT – S

Le diagramme montre qu'il n'y a pas de corrélation entre l'AT et la salinité avec un $R^2 = 0,0027$. Généralement, dans les eaux de la Méditerranée (et mondiales), de bonnes corrélations existent entre AT et salinité. Dans notre cas, en zone côtière, d'autres facteurs interviennent dans la distribution de l'AT : les apports côtiers et la formation de coquilles calcaires des organismes marins calcifiants.

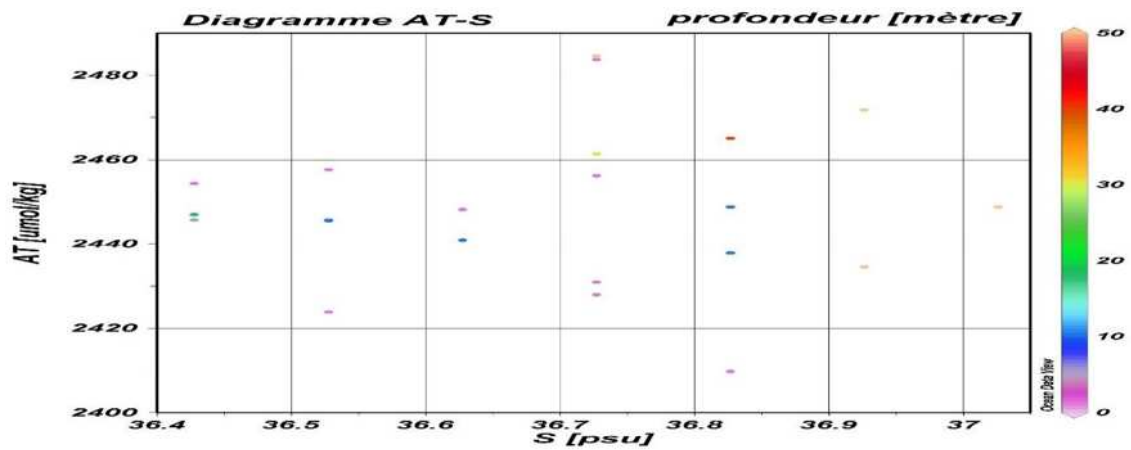


Figure 46: Relation AT - S dans la baie de Bou Ismail

4.2.7.5 Relation $p\text{CO}_2$ – T

Le diagramme montre l'existence d'une corrélation pour les eaux profondes entre le $p\text{CO}_2$ et la température avec un $R^2 = 0,7911$. Les données de surface pour les stations du large présentent, quant-à-elles, un $R^2 = 0,7526$. On estime donc qu'au large de la baie et en profondeur, le $p\text{CO}_2$ dépend de la température, alors qu'à la côte il est influencé par d'autres facteurs.

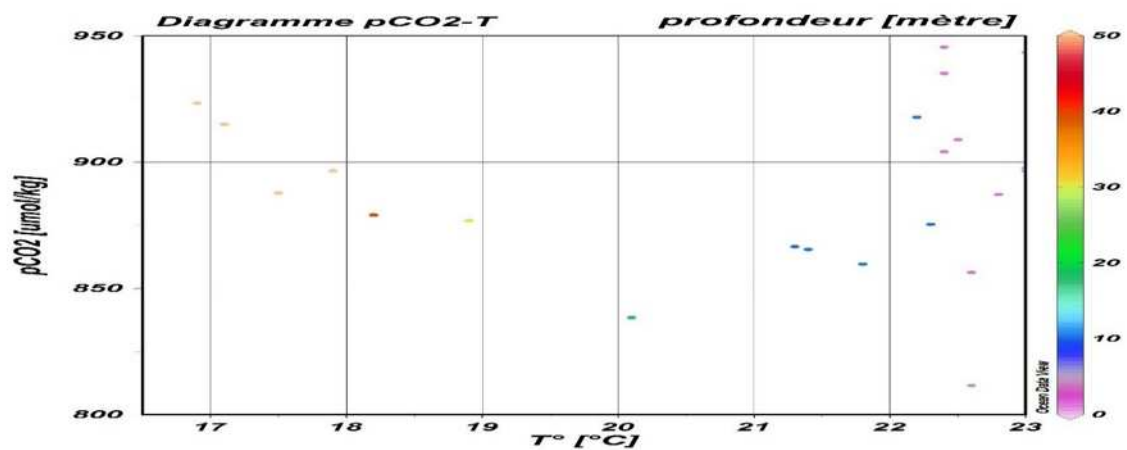


Figure 47: Relation $p\text{CO}_2$ - T dans la baie de Bou Ismail

Conclusion

Conclusion

Le premier objectif du travail présenté dans ce manuscrit étant l'étude de l'oxygène dissous et les paramètres du carbone dans la baie de Bou Ismail.

Le second objectif était d'évaluer la distribution des paramètres physico-chimiques (température, salinité, pH, oxygène dissous, TCO_2 , $p\text{CO}_2$, AT, flux air-mer), afin d'obtenir une vue sur l'effet des changements physiques, chimiques et biologiques induits par des facteurs anthropiques et par le changement climatique dans la baie de Bou Ismail.

Cette étude s'est faite avec des données obtenues à partir d'une campagne (sortie en mer) effectuée au mois de Juin 2014.

Ce travail a permis de couvrir tout le cycle d'acquisition des données, en allant de la préparation d'une campagne en mer jusqu'au traitement et analyse des résultats, en passant par la collecte des échantillons et les analyses physico-chimiques.

L'analyse de la distribution des différents paramètres étudiés, nous a permis de répondre à notre problématique. A partir de cette analyse, nous résumons ci-dessous, les conclusions majeures de ce travail :

- Un gradient côte-large (dans la baie) a été mis en évidence pour tous les paramètres. L'existence de ce gradient est attribué dans la baie à l'influence des apports côtiers.
- La répartition de l'oxygène dans la baie de Bou Ismail est presque toujours en rapport direct avec celle de la salinité, température et TCO_2 . Ainsi la masse d'eau de la baie de Bou Ismail est sous-saturée avec un pourcentage d'oxygène moyen de 98,39% et une concentration moyenne en oxygène dissous de 7,07 mg.l^{-1} .
- Une diminution de pH a été observée au niveau de la baie par rapport aux années précédentes, associée à une augmentation de TCO_2 et de $p\text{CO}_2$, ce qui pourrait correspondre à une acidification risquant d'entraver le processus de calcification de nombreux organismes marins à long terme.
- Les variations de TCO_2 , AT et $p\text{CO}_2$ sont essentiellement expliquées par les processus physiques, chimiques et biologiques. Les eaux profondes de la baie sont plus riches en TCO_2 , car elles ne sont soumises qu'à la reminéralisation de la matière organique. Ces eaux de fond sont donc riches en CO_2 lorsqu'elles remontent en surface par une résurgence côtière ou par le déferlement des vagues.
L'enchaînement de processus physiques et biologiques explique la distribution de la différence de $p\text{CO}_2$ entre la masse d'eau de la baie et l'atmosphère.
- Durant la période de notre étude (été 2014), la baie de Bou Ismail se comporte comme une source de CO_2 pour l'atmosphère avec un flux moyen de 10,85 $\text{mmol.m}^{-2}.\text{jr}^{-1}$, car la respiration et l'oxydation de la matière organique (conséquence des apports côtiers) produisent plus de CO_2 dans l'écosystème marin de la baie que la photosynthèse n'en consomme.

Perspectives et recommandations :

- Une meilleure couverture spatiale et un échantillonnage plus dense dans la baie de Bou Ismail permettrait d'améliorer les relations entre les différents paramètres mesurés.

- L'extrapolation des relations établies dans notre période d'échantillonnage (mois de juin) à tous les mois de l'année, demande à être validée par des mesures pour chaque mois afin de tenir compte de la variabilité mensuelle des différents paramètres.
- Face à l'accroissement des apports côtiers et de la forte activité anthropique dans cette région dynamique (surtout en période estivale), l'évolution temporelle de l'oxygène dissous et des paramètres de carbone reste encore à déterminer. Un suivi à long terme de ces paramètres permettrait de quantifier l'évolution de chaque paramètre.

Bibliographie

Bibliographie

- AIT-AMEUR, N et GOYET, C. (2006).** Distribution and transport of natural and anthropogenic CO₂ in the Golf of Cadiz. *Elsevier. Deep-Sea Research* , Vol. 2, 53.
- AIT-AMEUR, N et GOYET, C. (2010).** *Distribution du pCO₂ et des flux air-mer de CO₂ dans le golf du Lion (Méditerranée occidentale)*. France : IMAGES.
- AMINOT, A et CHAUSSEPIED, M. (1983).** *Manuel des analyses chimiques en milieu marin*. Paris : CNEXO.
- AMINOT, A et KEROUEL, R. (2004).** *Hydrologie des Ecosystèmes Marins : Paramètres et Analyses*. France : Ifremer.
- ANRH. 2013.** *Agence Nationale des Ressources Hydrauliques*. Alger : ANRH.
- BATES, R G. (1973).** Determination of pH, theory and practice. *Wiley*. p. 479.
- BEGOVIC, M. (2001).** *Contribution à l'Étude du Système des Carbonates en Méditerranée-Distribution et variation Spatio-Temporelle de la pression Partielle de CO₂ dans les Eaux Superficielle du Bassin Liguro-Provençal. Thèse de Doctorat. Océanographie, Météorologie, Envi*. Paris : Université Paris VI.
- BENZOHR, M et MILLOT, C. (1995).** Characteristics and circulation of the surface and intermediate water masses off Algeria. *Elsevier Science. Pergamon*, Vol. 42, 10.
- BILLEN, G. (1999).** *L'Oxygène : Un Témoin du Fonctionnement Microbiologique*. France : Ifremer.
- BRAIK, D J. (1989).** *Etude de la dynamique sédimentaire devant Bou Ismail -Sédimentologie-Problèmes d'érosion du littoral-Aménagement. thèse Magistrale en Géologie*. Alger : U.S.T.H.B. p. 174.
- CALDEIRA, K et WICKETT, M E. (2003).** Anthropogenic carbon and ocean pH. *Nature*. pp. 425-365.
- CAULET, J. 1972.** *Les Sédiments Organogènes de Précontinent Algérien*. PARIS : MUSEUN.
- COPIN-MONTEGUT, G. (1996).** *Chimie de l'Eau de Mer*. Paris : Institut Océanographique.
- DICKSON , A G. (1981).** An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data. *Deep-Sea Research*. Pergamon Press, Vol. 28A, 6, pp. 609-623.
- 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, Vol. 34, 10.
- DICKSON , A G et RILEY, J P. (1979).** The estimation of acid dissociation constants in sea water media from potentiometric titrations with strong base. *Elsevier Scientific Publishing Company, Amstardam. Marine Chemistry*, Vol. 7.
- DICKSON, A G. (1993).** pH buffers for sea water media based on the total hydrogen ion concentration scale. *Deep-Sea Research*. Pergamon Press, Vol. 40, 1.

- DICKSON, A L, SABINE, C L et CHRISTIAN , J R. (2007).** *Guide to best practices for ocean CO₂ measurements. version 3.* Sidney, British Columbia : North Pacific Marine Science Organization.
- DJEHNIT, N et YEFSAH, H. (2013).** *Impacts des apports de l'Oued Mazafran sur le système des carbonates et sur les paramètres du milieu de la partie Est de la baie de Bou Ismail. Mémoire Ingénieur.* Alger : ENSSMAL.
- DJOUADI, K et M'ZYENE, S. (2012).** *Etude des paramètres physico-chimiques et du système des carbonates dans la partie Est de la baie de Bou Ismail: Etat des lieux. Mémoire Ingénieur: Environnement.* Alger : ENSSMAL.
- EISLER, R. (2012).** *Oceanic acidification: A comprehensive overview.* New York : CRC Press.
- GRAU, G. (2000).** *Apport de l'observation et de la mesure spatiale à la connaissance des océans.* Paris : Oceanis.
- HANSSON, I. (1973).** A new set of acidity constants for carbonic acid and boric in sea water. *Deep-Sea Research.* Pergamon Press, Vol. 20.
- HO, M. (2006).** Global Warming is happening. *Institute of Science in Society.* ISIS.
- INAL, A. (2011).** *les métaux traces dans les sédiments de la baie de Bou Ismail: surveillance de la pollution et étude des processus géochimiques. Mémoire de Magister: Gestion et surveillance de l'environnement marin et littoral.* Alger : ENSSMAL.
- JACQUES, G et SAUGIER, B. (2008).** *Les puits de carbone.* Paris : Lavoisier.
- KELLER, C, BOURRIE, G et VEDY, J C. (1987).** Formes de l'alcalinité dans les eaux gravitaires influence des métaux lourds contenus dans des composts. *Science du sol.* Vol. 25, 1, pp. 17-29.
- LACAZE, J C. (1996).** *L'eutrophisation des eaux marines et continentales.* Paris : ellipses.
- LE MENN, M. (2007).** *Instrumentation et métrologie en océanographie physique.* Paris : Lavoisier.
- LECLAIRE, L. (1972).** *La Sédimentation Holocène Sur le Versant Méridional du Bassin Algéro-Baléares.* Paris : MUSEUM.
- LUEKER, T J, DICKSON, A G et KEELING, C D. (2000).** Ocean pCO₂ calculated from dissolved inorganic carbon, alkalinity, and equations for K₁ and K₂: validation based on laboratory measurements of CO₂ in gas and seawater at equilibrium. *Elsevier.* Marine chemistry, Vol. 70.
- MEHRBACH, C. (1973).** *Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure.th: Oceanography.* New York : Oregon State University.
- MILLERO, F J. (2013).** *Chemical Oceanography.* New York : CRC Press.
- MILLERO, F J. (1995).** Thermodynamics of the carbon dioxide system in the oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* Vol. 44, pp. 661-677.

MILLOT, C. (1989). La circulation générale en méditerranée occidentale. *Annales de géographie*. 549.

OBATON, D. (1998). *Circulation et modélisation de la Méditerranée occidentale et du Golf de Lion: synthèse des connaissances et des travaux existants*. Brest : Ifremer.

ODV. 2013. *Ocean Data View 4*. Germany : R. Schlitzer.

ONM. 2010. *Office National Météorologique*. Alger : ONM.

ORR, J. C., FABRY, V. J., AUMONT, O., BOPP, L., DONEY, S. C., FEELY, R. A., YOOL, A. (2005). *Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms*. New York: Nature.

PAUC, H. (1989). L'Intrusion saline et la dynamique des matériaux en suspension au contact fluvio-marin: Regime de crue et regime d'etiage dans l'Oued Mazafran (Ouest Algérois). *Elsevier science publishers. Marine Geology*. Vol. 87, pp. 95-102.

PILSON, M. (2013). *An introduction to the chemistry of the sea*. New York : Cambridge University Press.

RAMETTE, R, CULBERSON, c et BATES, R. (1977). Acid-base properties of tris (hydroxymethy) aminomethane (tris) buffers in sea water from 5 to 40 degree C. *Analytical Chemistry*. Vol. 49, 6.

ROY-BARMAN, M et JEANDEL, C. (2011). *Géochimie Marine: Circulation Océanique, Cycle de Carbone et Changement Climatique*. Paris : Vuibert.

STUMM, W et MORGAN, J J. (1970). *Aquatic chemistry*. Wiley. 1, p. 583.

TESTOR, P. (2002). *Etude lagrongienne de circulations turbillonnaires de submésos et mésoéchelle en méditerranée occidentale sur la base d'observations et de simulations numériques: phénoménologie et interaction avec la circulation générale*.th:Océanographie physique. Paris : Paris 6.

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

WEISS, R F. (1970). The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and sea water. *Deep-Sea Research*. Pergamon, Vol. 17, pp. 721-735.

WILLIAMS, R et FOLLOWS, M. (2011). *Ocean Dynamics and the Carbon Cycle*. New York : Cambridge.

Site internet :

- <http://www.franceinfo.fr/emission/info-sciences/2014-ete/info-sciences-ete-2014-du-25-08-2014-08-25-2014-09-40>

Annexes

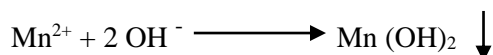
Annexes

1. Oxygène dissous

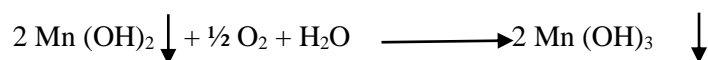
Réactions chimiques d'oxygène

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

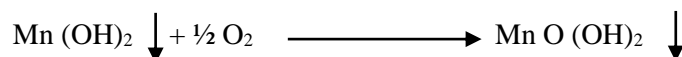
On ajoute Mn^{2+} à l'échantillon que l'on précipite à l'aide d'une base forte :



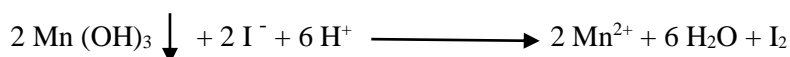
L'oxygène dissous est fixé par le précipité quand Mn passe à des degrés d'oxydation supérieure (III et IV) :



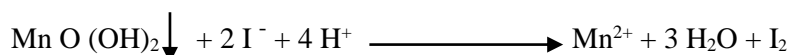
et:



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 I_2 (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 $S_2O_3^{2-}$ pour doser 1 mole d' I^{-} libérée par $\frac{1}{2}$ mole d'oxygène.

Quatre moles de $Na_2S_2O_3$ (consommé) sont équivalentes à une mole d'oxygène (dans l'échantillon)

Réactifs d'oxygène

Réactif 1 : Solution de chlorure de manganèse ($MnCl_2$)

Dissoudre 600g de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ de 98 % de pureté dans 600ml d'eau distillée et ajuster à 1l. Cette solution se conserve indéfiniment dans des bouteilles en verre ou en plastique

Réactif 2 : Solution basique d'iodure (NaI)

Dissoudre 600g d'Iodure de sodium de 98% de pureté dans 300 ml d'eau Milli-Q Dissoudre en chauffant 320g de soude ($NaOH$) de 97% de pureté, dans 400ml d'eau Milli-Q Mélanger ces deux solutions en versant rapidement la solution de ($NaOH$) dans la solution de NaI et ajuster à un litre.

Cette solution se conserve indéfiniment à température ambiante et à renouveler dès qu'elle prend une coloration brunâtre.

Réactif 3 : Acide sulfurique (H₂ SO₄)

Dans de l'eau distillée environ 700 ml, ajouter lentement 280 ml d'acide sulfurique à 96-98% de pureté. Laisser refroidir et ajuster à 1 litre (La réaction est exotherme). Transférer cette solution dans un flacon bien hermétique, et est à conserver indéfiniment à température ambiante.

Solution de thiosulfate (0,02 N)

Dissoudre 4,96 g de Na₂S₂O₃ · 5 H₂O à 99% de pureté dans un litre d'eau distillée. Cette solution se conserve à température ambiante et à l'abri de la lumière. Cette solution est instable et doit être préparée tous les 15 jours, même si elle est titrée avec le KIO₃.

Solution étalonne de KIO₃ (0,1 N)

Sécher à 105°C pendant 1 heure du KIO₃ à 99,85 % de pureté, laisser refroidir au dessiccateur et peser exactement 3,567 g et le dissoudre dans un litre d'eau distillée. Cette solution se conserve à l'abri de la lumière et dans des flacons hermétiques.

Préparation des flacons

Les flacons pour les échantillons d'oxygène dissous sont préalablement laver et peser de la manière suivante :

- Numéroter chaque flacon ainsi que son bouchon.
- Laver les flacons à l'eau de robinet, puis à l'eau acidulée à deux reprises, et les rincer abondamment à l'eau distillée, puis les sécher à l'étuve pendant 24 h.
- Peser 3 fois les flacons vides après les avoir bien essuyé avec un papier absorbant non pelucheux, pour avoir le (P1).
- Les remplir d'eau distillée et les boucher sans emprisonner de bulle d'air, puis les essuyer parfaitement avec un papier absorbant non pelucheux.
- Peser, et recommencer l'opération de remplissage et de pesée 2 fois, pour avoir le (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 la sortie (le soir), les flacons sont conservés à l'obscurité au laboratoire pour éviter le dessèchement du rodage et les variations de température.

Pour éviter toute entrée d'air dans les flacons, on a immergé complètement les flacons sous l'eau. Pour commencer le dosage, il faut attendre au minimum 6 heures après l'échantillonnage.

Mode de dosage

Le dosage se fait comme suit :

- Rejeter 10 ml d'échantillon (le surnageant) pour permettre l'addition du titrant, à l'aide d'une micropipette de 10 000 μ mol.
- Ajouter 3,5 ml du réactif 3 (Acide sulfurique) dans le flacon d'oxygène, mettre le barreau magnétique délicatement, et activer l'agitation.
- Introduire l'électrode et le distributeur de titrant dans le flacon, et passer au dosage de l'échantillon par le thiosulfate, en surveillant le point d'équivalence (décoloration de l'échantillon).

Tests sur le blanc et de reproductibilité de thiosulfate

Le 22/06/2014

Tests	V _{eq1} (ml)	V _r (ml)	V _r - V _{eq1}	V _{eq2} (ml)	B
1	5.16	5.25	0.09	5.02	0.05
2	5.16	5.27	0.11	5.06	- 0.01
Après l'analyse	5.17	-	-	-	-

Le blanc chimique présente la moyenne entre les deux : **B = 0,02**

Le 23/06/2014

Tests	V _{eq1} (ml)	V _r (ml)	V _r - V _{eq1}	V _{eq2} (ml)	B
1	5.21	5.29	0.08	5.07	0.06
2	5.21	5.29	0.08	5.12	0.01
Après l'analyse	5.20	-	-	-	-

Le blanc chimique présente la moyenne entre les deux : **B = 0,035**

Calcul de la concentration de thiosulfate :

- V_{KIO₃} = 1 ml
- N_{KIO₃} = 0,1 N

Date	V _{thio} (ml)	N _{thio}
22/06/2014	5.16	0,019379845
23/06/2014	5.21	0,019193858

- V_{thio} : volume moyen de thiosulfate (ml).
- V_{KIO₃} : volume de KIO₃ utilisé pour la standardisation (ml).
- N_{KIO₃} : concentration de KIO₃ (mol/l).
- N_{thio} : concentration de thiosulfate (mol/l).

Solubilité de l'oxygène dissous

D'après [FRANK J. MILLERO \(2013\)](#), la solubilité des gaz (concentration en $\mu\text{mol.Kg}^{-1}$) dans l'eau de mer a été mise en équation par ([WEISS, 1970](#)):

$$\ln C_{O_2}^* = A_1 + A_2 * \left(\frac{100}{T}\right) + A_3 * \ln\left(\frac{T}{100}\right) + A_4 * \left(\frac{T}{100}\right) + S * \left[B_1 + B_2 \left(\frac{T}{100}\right) + B_3 * \left(\frac{T}{100}\right)^2 \right]$$

$C_{O_2}^*$: Solubilité de l'oxygène en $\mu\text{mol.kg}^{-1}$, S : Salinité de l'eau de mer (g.kg^{-1}), T : température absolue de l'eau : $T (\text{K}) = \theta (\text{°C}) + 273,15$. Avec : $\theta (\text{°C})$ la température potentiel calculée par la formule de Bryden (1973) adoptée par l'UNISCO (1983) :

$$\theta (\text{°C}) = T - (((A_1 * T + A_2) * T + A_3) * p + ((B_1 * T + B_2) * (S - 35)) + ((C_1 * T + C_2) * T + C_3) * T + D_1 * p + E_1 * T + E_2 * S - 35 + F_1 * T + F_2 * T + F_3 * T + G_1)$$

θ : température potentiel en °C , T : température mesurée de l'eau en °C , P : pression à une profondeur Z . ($p = Z/10$)

$A_1, A_2, A_3, B_1, B_2, C_1, C_2, C_3, D_1, E_1, E_2, F_1, F_2, F_3, G_1$: constants.

Constantes de la formule du calcul de la température potentiel

Tableau 8: Constantes de la formule du calcul de la température potentiel

Constantes	A ₁	A ₂	A ₃	B ₁	B ₂
Valeurs	-2,1687*10 ⁻¹⁶	1,8676*10 ⁻¹⁴	-4,6206*10 ⁻¹³	2,7759*10 ⁻¹²	-1,1351*10 ⁻¹⁰
Constantes	C ₁	C ₂	C ₃	D ₁	E ₁
Valeurs	-5,4481*10 ⁻¹⁴	8,733*10 ⁻¹²	-6,7795*10 ⁻¹⁰	1,8741*10 ⁻⁸	-4,2393*10 ⁻⁸
Constantes	E ₂	F ₁	F ₂	F ₃	G ₁
Valeurs	1,8932*10 ⁻⁶	6,6228*10 ⁻¹⁰	-6,836*10 ⁻⁸	8,5258*10 ⁻⁶	3,5803*10 ⁻⁵

Tableau 9: Les constantes de l'équation de solubilité pour l'O₂ (P=1 atm et 100% d'humidité)

Gaz	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	B ₁	B ₂	B ₃
O ₂	-173,9894	255,5907	146,4813	-22,2040	-0,037362	0,016504	-0,0020564

La densité de l'eau de mer

D'après [MILLERO et POISSON \(1981\)](#) ([DICKSON, et al., 2007](#)) :

$$\rho_{SW} (\text{kg.m}^{-3}) = \rho_{SMOW} (\text{kg.m}^{-3}) + AS + BS^{1.5} + CS^2$$

Avec :

$$\rho_{SMOW} (\text{kg.m}^{-3}) = 999,842594 + (6,793952 * 10^{-2} * T) - (9,095290 * 10^{-3} * T^2) + (1,001685 * 10^{-4} * T^3) - (1,120083 * 10^{-6} * T^4) + (6,536332 * 10^{-9} * T^5)$$

$$A = (8,24493 * 10^{-1}) - (4,0899 * 10^{-3} * T) + (7,6438 * 10^{-5} * T^2) - (8,2467 * 10^{-7} * T^3) + (5,3875 * 10^{-9} * T^4)$$

$$B = (-5,72466 * 10^{-3}) + (1,0227 * 10^{-4} * T) - (1,6546 * 10^{-6} * T^2)$$

$$C = 4,8314 * 10^{-4}$$

T : température en °C , S : salinité en psu.

Constantes de Schmidt

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

- **T** : température mesurée en °C, - A, B, C et D : Coefficients expérimenté utilisés pour le calcul du nombre de Schmist dans l'eau de mer pour l'oxygène dissous.

Tableau 10: Coefficients expérimenté utilisés pour le calcul du nombre de Schmist dans l'eau de mer

Gaz	A	B	C	D
O ₂	1953,4	128,00	3,9918	0,050091
CO ₂	2073,1	125,62	3,6276	0,043219

2. pH

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.

Pour une bonne calibration il faut :

Pente [mV/pH]	Asymétrie [mV]
[-60,5 ; -58]	[-15 ; +15]

Pour avoir de bonnes résultats sur nos échantillons, est très important de laisser l'électrode au moins 12 heures immergé dans l'eau de mer avant de commencer les mesures.

Préparation du TRIS

Le TRIS est une solution tampon (eau de mer artificielle) à une salinité de 35g/kg décrit par Dickson (1994) :

Tableau 11: Composition de la solution tampon de pH (TRIS) de salinité 35 (DICKSON, et al., 2007)

Constituent	Moles	Masse (g)
NaCl	0.38762	22.6525
KCl	0.01058	0.7888
MgCl ₂	0.05474	11.1292
CaCl ₂	0.01075	1.5805
Na ₂ SO ₄	0.02927	4.1575

HCl	0.04000	3.3123 ml
2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol (TRIS)	0.08000	9.6912
2-aminopyridine	0.08000	7.6048

Le TRIS et AMP sont préparés dans un litre d'eau distillée et conservé (pendant 6 mois) au froid à 4°C dans des flacons en verre.

Mode opératoire :

- Mettre une quantité suffisante de NaCl, KCl, Na₂SO₄ dans un four à moufle à 110°C pendant 2 heures, après dans le dessiccateur pour éviter tout l'humidité de l'air.
- Peser tous les masses présentées dans le tableau en dessus avec précision.
- Sur une balance de 0,01 g de précision, peser 1 kg d'eau distillée.
- A l'aide d'un agitateur, dissoudre tous les masses présentées dans le tableau 11 sauf le 2-aminopyridine dans une fiole jaugé de 1 l et compléter avec tous le volume de 1 kg d'eau distillée pour obtenir le TRIS.
- A l'aide d'un agitateur, dissoudre tous les masses présentées dans le tableau 11 sauf le 2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol (TRIS) dans une fiole jaugé de 1 l et compléter avec tous le volume de 1 kg d'eau distillée pour obtenir l'AMP.

Résultats de la qualité de l'électrode

Avant l'analyse

Tableau 12: les mesures effectuées sur TRIS et AMP avant l'analyse.

	T (°C)	pH mesuré	pH calculé	E (V)
TRIS	27,2°	8,283	8,025	-82,5 *10 ³
AMP	27,2°	6,99	6,733	-5,6 *10 ³

Après l'analyse

Tableau 13: les mesures effectuées sur TRIS et AMP après l'analyse

	T (°C)	pH mesuré	pH calculé	E (V)
TRIS	27,3°	8,216	8,022	-82,3 *10 ³
AMP	27,3°	6,916	6,731	-5,4 *10 ³

Qualité de l'électrode

	Méthode (1)	Méthode (2)
Avant l'analyse	0.10%	99.89%
Après l'analyse	0.08%	99.91%

3. Alcalinité totale

Préparation du titrant HCl

Le dosage de l'alcalinité se fait par l'acide fort (HCl). Pour préparer HCl à 0,1 N :

- Prélever 8,28 ml d'acide chlorhydrique concentré à 37 % de pureté et de 1,19 de densité.
- Le verser sur un fond d'eau distillée dans une fiole de 1 l, compléter jusqu'au trait de jauge.
- Ajouter 35 g de NaCl.
- Procéder un dégazage avec l'ultrason.

Préparation du blanc

Le blanc reflète la présence des impuretés alcalines dans le sel NaCl utilisé ainsi que dans l'eau distillée utilisée pour la préparation des standards.

Dissoudre 35 g de NaCl (pesé à l'aide d'une balance de précision 10^{-4}) dans 1L d'eau distillée.

Préparation des standards

Les standards sont utilisés pour tracer une gamme étalon pour corriger les valeurs de l'alcalinité totale. Pour cela, on a préparé 5 standards d'alcalinité différentes (2000,2200, 2400, 2500,2600) à base de carbonate de sodium.

-Sécher le carbonate de sodium dans un four à moufle pendant 2 heures à 280°C ensuite laisser refroidir dans le dessiccateur pendant toute la nuit.

-Peser une quantité précise à $\pm 0,0001$ g de carbonates de sodium qui correspondent à chaque standard, compléter à 1L avec de l'eau distillée, ajouté vers la fin 35 g de NaCl :

Tableau 14: *tableau des standards de l'alcalinité totale*

Standards	Alcalinité ($\mu\text{mol.l}^{-1}$)	La pesée en carbonate de sodium (g)
Standard 1	2000	0.1059
Standard 2	2200	0.1165
Standard 3	2400	0.1271
Standard 4	2500	0.1324
Standard 5	2600	0.1377

Tests de répétabilité

Tests de répétabilité sur les échantillons

Tableau 15: *tests de répétabilité sur les échantillons ($\mu\text{mol.kg}^{-1}$)*

Date	Test 1	Test 2	Moyenne	Ecart type
27/08/2014	2448,31	2442,79	2445,55	2,76
31/08/2014	2481,33	2487,89	2484,61	3,28
01/09/2014	2470,03	2473,57	2471,8	1,77
02/09/2014	2448,9	2442,58	2445,74	3,16

03/09/2014	2458,31	2450,45	2454,38	3,93
04/09/2014	2419,9	2427,78	2423,84	3,94

Tests de répétabilité sur les standards

Tableau 16: tests de répétabilité sur les standards ($\mu\text{mol.kg}^{-1}$)

Standard	Test 1	Test 2	Moyenne	Ecart type
St 1	2396,43	2400	2398,21	1,78
St 2	2625	2605,79	2615,39	9,6
St 3	2741,93	2729,6	2735,77	6,16
St 4	2854,87	2853,19	2854,03	0,83

Déviation de l'équation basique

L'équation de l'alcalinité totale (AT) (DICKSON, et al., 2007):

$$AT = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] + [\text{NH}_3] + [\text{HS}^-] + \dots - [\text{H}^+]_F - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}] - [\text{H}_3\text{PO}_4] - \dots$$

A partir de l'équation de l'alcalinité totale, on définit l'équation suivante au point équivalent (DICKSON, et al., 2007):

$$[\text{H}^+]_F + [\text{HSO}_4^-] + [\text{HF}] + [\text{H}_3\text{PO}_4] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] + [\text{NH}_3] + [\text{HS}^-]$$

Si on ignore les espèces mineures dans cette équation, la concentration des ions hydrogène C_{H^+} est donnée par l'équation suivante (DICKSON, et al., 2007):

$$C_{\text{H}^+} = [\text{H}^+]_F + [\text{HSO}_4^-] + [\text{HF}] + [\text{H}_3\text{PO}_4] - [\text{HCO}_3^-] - 2[\text{CO}_3^{2-}] - [\text{B}(\text{OH})_4^-] - [\text{OH}^-] - [\text{HPO}_4^{2-}] - 2[\text{PO}_4^{3-}] - [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] - [\text{NH}_3] - [\text{HS}^-]$$

Fonction de Gran

La concentration des ions H^+ est donnée par :

$$C_{\text{H}^+} = C_{\text{HCl}} * \frac{V_{\text{HCl}} - V_{\text{eq}}}{V_0 + V_{\text{eq}}} \quad -\log C_{\text{H}^+} = -\log \left[C_{\text{HCl}} * \frac{V_{\text{HCl}} - V_{\text{eq}}}{V_0 + V_{\text{eq}}} \right]$$

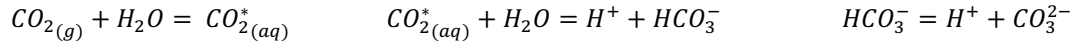
$$pH = -\log \left[C_{\text{HCl}} * \frac{V_{\text{HCl}} - V_{\text{eq}}}{V_0 + V_{\text{eq}}} \right] \quad 10^{-pH} = C_{\text{HCl}} * \frac{V_{\text{HCl}} - V_{\text{eq}}}{V_0 + V_{\text{eq}}}$$

$$(V_0 + V_{\text{HCl}}) * 10^{-pH} = C_{\text{HCl}} * (V_{\text{HCl}} - V_{\text{eq}}) \quad G = (V_0 + V_{\text{HCl}}) * 10^{-pH}$$

G : la fonction de Gran, est donc égale aux nombre de protons libre en solution, **V₀** : volume initial de l'échantillon, **V_{HCl}** : volume de l'acide ajouté.

Equations de calcul du système des carbonates

pH et AT comme données :



Les constants d'équilibre:

$$K_0 = \frac{[CO_{2(aq)}^*]}{f_{CO_2}} \quad K_1 = \frac{[H^+] + [HCO_3^-]}{[CO_{2(aq)}^*]} \quad K_2 = \frac{[H^+] + [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad K_{eau} = [H^+] * [OH^-]$$

$$AC = [HCO_3^-] + 2 [CO_3^{2-}]$$

À partir du pH et de l'AT on peut calculer :

$$AC = AT - ([B(OH)_4^-] + [HPO_4^{2-}] + 2[PO_4^{3-}] + [SiO(OH)_3^-] + [OH^-] - [H^+] - [HSO_4^-] - [H_3PO_4])$$

$$[H^+] = 10^{-pH} \quad [HCO_3^-] = \frac{AC * [H^+]}{2K_2 + [H^+]} \quad [CO_3^{2-}] = \frac{AC * K_2}{2K_2 + [H^+]}$$

$$[CO_2^*] = \frac{AC * [H^+]^2}{K_1 * ([H^+] + 2K_2)} \quad TCO_2 = [CO_2^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad f_{CO_2} = \frac{[CO_2^*]}{K_0}$$

Les concentrations des espèces des carbonates ($[B(OH)_4^-]$), $[HSO_4^-]$, $[HF]$, $[OH^-]$, $[H^+]$) qui contribuent à l'alcalinité totale sont calculées en utilisant les expressions de conservation de la masse, et leurs constantes de dissociation (DICKSON, et al., 2007) :

$$[B(OH)_4^-] = \frac{B_T}{(1 + [H^+]/K_B)}$$

$$[HSO_4^-] = \frac{S_T}{(1 + K_S/[H^+]_F)}$$

$$[H_3PO_4] = \frac{P_T * [H^+]^3}{([H^+]^3 + K_{1P} * [H^+]^2 + K_{1P} * K_{2P} * [H^+] + K_{1P} * K_{2P} * K_{3P})}$$

$$[HPO_4^{2-}] = \frac{P_T * K_{1P} * K_{2P} * [H^+]}{([H^+]^3 + K_{1P} * [H^+]^2 + K_{1P} * K_{2P} * [H^+] + K_{1P} * K_{2P} * K_{3P})}$$

$$[PO_4^{3-}] = \frac{P_T * K_{1P} * K_{2P} * K_{3P}}{([H^+]^3 + K_{1P} * [H^+]^2 + K_{1P} * K_{2P} * [H^+] + K_{1P} * K_{2P} * K_{3P})}$$

$$[H^+]_F = \frac{[H^+]}{(1 + S_T/K_S)}$$

$$[OH^-] = \frac{K_{eau}}{[H^+]}$$

Avec :

$$B_T = [B(OH)_4^-] + [B(OH)_3]$$

$$S_T = [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}]$$

K_{eau} : Constante d'équilibre de l'eau.

K_B : Constante d'équilibre des borates.

K_P : Constante d'équilibre des phosphates.

K_S : Constante d'équilibre des sulfates.

B_T : La teneur totale des borates.

S_T : La teneur totale des sulfates.

Equations de calcul des constantes d'équilibre

Les constantes d'équilibre des espèces carbonatées, données par MEHRBACH (1973) mais en échelle totale du pH selon LUEKER et al (2000) sont (LUEKER, et al., 2000) :

$$pK_1 = (3633,86/T) - 61,2172 + (9,6777 * \ln T) - (0,011555 * S) + (0,0001152 * S^2)$$

$$pK_2 = (471,78/T) + 25,929 - (3,16967 * \ln T) - (0,01781 * S) + (0,0001122 * S^2)$$

$$\ln K_0 = \left(93,4517 * \left(\frac{100}{T} \right) \right) - 60,2409 + \left(23,3585 \ln \left(\frac{T}{100} \right) \right) + S * [0,023517 - \left(0,023656 * \left(\frac{T}{100} \right) \right) + \left(0,0047036 * \left(\frac{T}{100} \right)^2 \right)]$$

Les constantes d'équilibre des espèces non-carbonatées (DICKSON, et al., 2007) :

$$\ln K_s = \frac{-4276,1}{T} + 141,328 - (23,093 \ln T) + \left(\frac{-13856}{T} + 324,57 - (47,986 \ln T) \right) * \left(\frac{19,924 * S}{1000 - 1,005 * S} \right)^{1/2} + \left(\frac{35474}{T} - 771,54 + 114,723 \ln T \right) * \left(\frac{19,924 * S}{1000 - 1,005 * S} \right) - \left(\frac{2698}{T} * \left(\frac{19,924 * S}{1000 - 1,005 * S} \right)^{3/2} \right) + \left(\frac{1776}{T} * \left(\frac{19,924 * S}{1000 - 1,005 * S} \right)^2 \right) + \ln(1 - 0,001005 * S)$$

$$\ln K_B = \frac{-8966,9 - (2890,53 * S^{1/2}) - (77,942 * S) + (1,728 * S^{3/2}) - (0,0996 * S^2)}{T} + \left(148,0248 + (137,1942 * S^{1/2}) + (1,62142 * S) \right) + \left(-24,4344 - (25,085 * S^{1/2}) - (0,2474 * S) \right) \ln T + 0,053105 * S^{1/2} * T$$

Les constantes d'équilibre des espèces non-carbonatées (MILLERO, 1995) :

$$\ln K_{1P} = \frac{-4576,752}{T} + 115,525 - 18,453 * \ln T + \left(\frac{-106,736}{T} + ,69171 \right) * S^{1/2} + \left(-\frac{0,65643}{T} - 0,01844 \right) * S$$

$$\ln K_{2P} = \frac{-8814,715}{T} + 172,0883 - 27,927 * \ln T + \left(\frac{-160,34}{T} + 1,3566 \right) * S^{1/2} + \left(\frac{0,37335}{T} - 0,05778 \right) * S$$

$$\ln K_{3P} = \frac{-3070,75}{T} - 18,141 + \left(\frac{17,27039}{T} + 2,81197 \right) * S^{1/2} + \left(\frac{-44,99486}{T} - 0,09984 \right) * S$$

$$\ln K_{Si} = \frac{-8904,2}{T} + 117,385 - 19,334 * \ln T + \left(\frac{-458,79}{T} + 3,5913 \right) * \left(\frac{19,924 * S}{10000 - 1,005 * S} \right)^{1/2} + \left(\frac{188,74}{T} - 1,5998 \right) * \left(\frac{19,924 * S}{10000 - 1,005 * S} \right) + \left(\frac{-12,1652}{T} + 0,07871 * \left(\frac{19,924 * S}{10000 - 1,005 * S} \right)^2 \right) + \ln(1 - 0,001005 * S)$$

La constante d'équilibre de l'eau (MILLERO, 1995) :

$$\ln K_{eau} = \frac{-13847,26}{T} + 148,9652 - (23,6521 * \ln T) + \left(\frac{118,67}{T} - 5,977 + (1,0495 * \ln T) \right) * S^{1/2} - (0,01615 * S)$$

T : température en Kelvin.

S : salinité de l'eau de mer.

4. Résultats et discussion

Débit Mazafran

Tableau 17: Débit mensuel en m³/s d'Oued Mazafran entre 2003-2012

	S	O	N	D	J	F	M	A	M	J	J	A
2003-2004	0,16	0.18	0.94	2.80	4.53	1.81	3.91	1.86	3.33	1.12	0.19	0.18
2004-2005	0.23	0.28	1.15	2.77	3.20	9.84	9.45	2.65	0.79	0.17	0.15	-
2005-2006	0,19	0.35	0.45	-	-	-	6.96	1.35	-	0.46	0.32	-
2006-2007	0,43	0.28	0.38	2.31	0.73	1.43	22.26	12.44	3.36	0.56	0.62	0.21
2007-2008	0,86	1.71	16.96	7.33	5.76	2.68	3.31	1.89	1.01	0.8	0.25	0.22
2008-2009	0,15	0.82	3.52	9.15	15.81	4.54	4.39	5.12	1.57	0.43	0.28	0.24
2009-2010	0,90	0.5	1.25	4.55	4.02	11.48	18.00	2.21	0.94	0.42	0.2	0.3
2010-2011	0,37	1.33	5.49	4.65	4.94	35.41	20.12	10.16	28.73	5.79	0.38	0.25
2011-2012	0,37	0.82	3.68	2.91	2.77	42.34	41.80	41.26	5.15	1.1	0.33	0.57

Tableau 18: Débit mensuel moyen au niveau de l'embouchure d'Oued Mazafran

Années	Débit mensuel moyen (m ³ /s)
2003-2004	1.754859358
2004-2005	2.794548173
2005-2006	1.441167486
2006-2007	3.751141083
2007-2008	3.56486615
2008-2009	3.833525567
2009-2010	3.7304726
2010-2011	9.802772142
2011-2012	11.92517539