N° d'ordre : / /2015

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

المدرسة الوطنية العليا لعلوم البحر و تهيئة 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'eutrophisation et du système des carbonates dans la baie de Bou-Ismail en Printemps 2015

Présenté par :

M^elle^ OURRADI Yasmina

M^elle^ SEKLAOUI Sabrina Yasmine

Soutenu le 03/09/2015, devant le jury suivant :

Mme Fouzia HOUMA-BACHARI	Professeur (ENSSMAL)	**Présidente**
Mlle Ferial LOUANCHI	Professeur (ENSSMAL)	**Promotrice**
Mr Mohamed ZERROUKI	Doctorant (ENSSMAL)	**Co-Promoteur**
Mme Safia CHERNAI-HAMDI	Docteur (ENSSMAL)	**Examinatrice**
Mlle Hassina ILLOUL	Maître Assistante A (ENSSMAL)	**Examinatrice**

Promotion : 2015

Remerciements

Tout d'abord, On adresse nos sincères remerciements à notre promotrice, **Melle Louanchi.F** *de nous avoir fait confiance pour entreprendre ce travail et de lui avoir accordé un intérêt tout au long de son élaboration. Merci de nous avoir guidées, de nous avoir données les moyens de mener à bien ce travail dans les meilleures conditions.*

On tient à remercier chaleureusement **Mme Houma Bachari** *d'avoir accepté de présider le jury de cette soutenance.*

C'est avec un grand plaisir que nous remercions **Mlle Illoul, Mme Hamdi** *qui ont bien voulu faire partie du jury et qui nous ont fait l'honneur de participer à l'évaluation de ce modeste travail.*

On exprime toute notre gratitude à **Mr Zerrouki Mohamed** *qui nous a ai*dées *pendant tout ce travail, nous le remercions pour le temps précieux qui nous a consacré toutes les fois que cela était nécessaire, ainsi qu'à Keraghel.M, Ait-Kaci.M et Harid.R.*

Merci également à l'ensemble des techniciens et ingénieurs du laboratoire de l'ENSSMAL et de Sidi Fredj ainsi qu'aux bibliothécaires de l'école pour leur collaboration.

Enfin, un remerciement tout particulier à nos parents qui nous ont toujours soutenues.

Souhaitant que le fruit de nos efforts fournis
jour et nuit, nous mènera vers le bonheur fleuri.

C'est avec ces mots simples mais débordant d'émotions que je dédie ce travail :

A mes chers parents

Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que vous méritez pour tous les sacrifices que vous n'avez cessé de me donner depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte. Puisse Dieu, le tout puissant, vous préserver et vous accorder santé, longue vie et bonheur.

Ce travail est le fruit de vos sacrifices que vous avez consentis pour mon éducation et ma formation.

A mon cher frère Larbi et mes sœurs Zola et Sabrine.
A ma grand-mère Zora, et à la mémoire de mes défunts grands-parents.

A toute ma famille ; oncles et tantes, cousins et cousines.

A ma chère binôme « Sabrina Yasmine» et à toute sa famille.

Au Docteur Nicole GAMBARELLI pour m'avoir redonné l'espoir de continuer mes études.

Je remercie vivement et profondément toutes personnes ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire et en particulier les membres du CEE avec qui j'ai passé des moments inoubliables. Je ne peux trouver les mots justes et sincères pour vous exprimer mon affection et mes pensées, vous êtes pour moi des frères, sœurs et des amis sur qui je peux compter.

En témoignage de l'amitié qui nous uni et des souvenirs de tous les moments que nous avons passé ensemble, je vous dédie ce travail et je vous souhaite une vie pleine de santé et de bonheur.
À Nadjib, Sofiane so, Ange de la nuit , Yousra, Katyy , Nezlii ,Nazim, Nassim, Oussama,Lamine, Hamza et Wafa.
A mes amis :Rebeka, Abir, Fifi, Djezia ,Sabrina,Yanis et Lamine.

Sans oublier, je dédie ce travail à moi-même.

& à la fin : À vous cher lecteur d'avoir consacré votre temps à lire ce travail.

"Some are born great,

some achieve greatness,

and some have greatness thrust upon them"

William Shakespeare

Yasmina

Henry Ford a dit : « Quiconque cesse d'apprendre est vieux, qu'il ait vingt ans ou quatre-vingt. Quiconque continue à apprendre reste jeune. »

Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut…Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, Le respect, la reconnaissance… Aussi, c'est tout simplement que Je dédie ce travail :

A mes chers parents

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit des sacrifices que vous avez consentis pour mon éducation et ma formation

A mes frère et sœurs ; Sofiane, Sonia, Samia et Sarah qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité

A toute la famille ; oncles et tantes, cousins et cousines

A toi Amrouche.T ; ton soutien moral et ta gentillesse sans égal m'ont beaucoup aidé à accomplir ce travail

A mes neveux Racim, Dana, Dania et Nadine que j'aime tant

A ma chère binôme Yamine ainsi qu'à toute sa famille

A mes copines Hana, Siham, Chiraz, Farida, Ibtissem, Nafissa, Yasmine, Asma, Rébéka et Racha

A tous les membres du CEE, ainsi qu'a toute personne ayant contribué de prés ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Sabrina yasmine

Liste des figures

Figure 1:Variation en fonction du pH des rapports $[CO_2]$ / CT, $[HCO_3^-]$ / CT et $[CO_3^{2-}]$/ CT 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 (Guy, et al., 2008). 21

Figure 2:Localisation géographique de la baie de Bou-Ismaïl (Google Earth, 2015). 23

Figure 3 : Carte sédimentologique de la baie de Bou-Ismail (LEM, 1998 in Bachari 2009) ... 24

Figure 4: Carte des pressions naturelles et anthropiques dans la baie de Bou-Ismail (Belkessa, et al., 2008 & Al Sid Chikh, et al., 2009). 26

Figure 5: Image satellitaire de la baie de Bou-Ismail et le positionnement des stations échantillonnées 29

Figure 6: Fonction de Gran en fonction du volume d'acide ajouté 38

Figure 7: L'auto Analyser San Plus 39

Figure 8: Distribution horizontale de la température (°C) dans les eaux de surface de la baie de Bou Ismail. 45

Figure 9: Distribution horizontale de la température (°C) dans les eaux profondes de la baie de Bou Ismail. 45

Figure 10 : Distribution horizontale de la salinité dans les eaux de surface de la baie de Bou Ismail. 46

Figure 11: Distribution horizontale de la salinité dans les eaux profondes de la baie de Bou Ismail. 46

Figure 12: Répartition de l'herbier à Posidonie dans la baie de Bou-Ismail (Grimes, et al., 2006) 47

Figure 13: Distribution horizontale de l'oxygène dissous (µmol.Kg^{-1}) dans les eaux de surface de la baie de Bou Ismail. 47

Figure 14: Distribution horizontale de l'oxygène dissous (µmol.Kg^{-1}) dans les eaux profondes de la baie de Bou Ismail. 47

Figure 15: Distribution horizontale des nitrates (µmol.Kg^{-1}) dans les eaux de surface de la baie de Bou Ismail. 48

Figure 16: Distribution horizontale des nitrates (µmol.Kg^{-1}) dans les eaux profondes de la baie de Bou Ismail. 48

Figure 17 : Distribution horizontale des nitrites (µmol.Kg^{-1}) dans les eaux de surface de la baie de Bou Ismail. 48

Figure 18 : Distribution horizontale des nitrites (µmol.Kg^{-1}) dans les eaux profondes de la baie de Bou Ismail. 48

Figure 19: Distribution horizontale des phosphates (µmol.Kg^{-1}) dans les eaux de surface de la baie de Bou Ismail. 49

Figure 20 : Distribution horizontale des phosphates (µmol.Kg^{-1}) dans les eaux profondes de la baie de Bou Ismail. 49

Figure 21 : Evolution des teneurs en phosphates et nitrates dans la baie de Bou-Ismail 50

Figure 22 : Distribution horizontale de l'ammonium (µmol.Kg^{-1}) dans les eaux de surface de la baie de Bou Ismail. 50

Figure 23:Distribution horizontale de l'ammonium (µmol.Kg^{-1}) dans les eaux profondes de la baie de Bou Ismail. 50

Figure 24: Distribution horizontale des silicates (µmol.Kg^{-1}) dans les eaux de surface de la baie de Bou Ismail. 51

Figure 25: Distribution horizontale des silicates (µmol.Kg^{-1}) dans les eaux profondes de la baie de Bou Ismail. 51

Figure 26: Distribution horizontale de la chlorophylle *a* (µg.l^{-1}) dans les eaux de surface de la baie de Bou Ismail. 52

Figure 27: Distribution horizontale de la chlorophylle *a* (µg.l^{-1}) dans les eaux profondes de la baie de Bou Ismail. 52

Figure 28: Distribution horizontale du pH dans les eaux de surface de la baie de Bou Ismail. 53

Figure 29: Distribution horizontale du pH dans les eaux profondes de la baie de Bou Ismail. 53

Figure 30: Distribution horizontale du pCO_2 (µatm) dans les eaux de surface de la baie de Bou Ismail. 53

Figure 31: Distribution horizontale du pCO_2 (µatm) dans les eaux profondes de la baie de Bou Ismail. 53

Figure 32: Distribution horizontale de l'AT (µmol.l^{-1}) dans les eaux de surface de la baie de Bou-Ismail. 55

Figure 33: Distribution verticale de l'AT (µmol.l^{-1}) dans les eaux profondes de la baie de Bou-Ismail. 55

Figure 34: Distribution horizontale du TCO_2 (µmol.kg^{-1}) dans les eaux de surface de la baie de Bou-Ismail. 55

Figure 35: Distribution horizontale du TCO_2 (µmol.kg^{-1}) dans les eaux profondes de la baie de Bou-Ismail. 55

Figure 36 : Distribution horizontale du flux air-mer de CO_2(mmol.m^{-2}.j^{-1}) de la bai de Bou-Ismail. 56

Figure 37 : Distribution horizontale du flux air-mer d'O_2 (mmol.m^{-2}.j^{-1}) de la baie de Bou-Ismail. 56

Figure 38 : Distribution horizontale du ΔPCO_2 dans les eaux de surface de la baie de Bou-Ismail. 56

Figure 39 : Distribution horizontale du $\%O_2$ dans les eaux de surface de la baie de Bou-Ismail. 56

Figure 40: Evolution des moyennes de température et de salinité observées dans la baie de Bou-Ismail durant ces quatre dernières années 57

Figure 41: Evolution de pCO_2 et de $\%O_2$ dans la baie de Bou-Ismail durant ces quatre dernières années 57

Figure 42: Evolution des moyennes d'Alcalinité et de pH observées dans la baie de Bou-Ismail durant ces quatre dernières années 58

Liste des acronymes

ANIREF	Agence Nationale d'Intermédiation et de Régulation Foncières
ANRH	Agence Nationale des Ressources Hydrauliques
A_T	Alcalinité totale
CRM	Matériaux de Référence Certifiés
ENSSMAL	Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du littoral
IBMB	Interaction Milieu-Biodiversité Marine
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
LCVRM	Laboratoire de Conservation et Valorisations des Ressources Marines
LEM	Laboratoire des Etudes Maritimes
MERMEX	Marine Ecosystems Response in the Mediterranean Experiment
NOOA	National Oceanic and Atmospheric Administration
ODV	Ocean Data View
ONM	Office National Météorologique
PNUE	Programme des Nations Unies pour l'Environnement
TRIS	2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol

Sommaire

Remerciements **1**

Liste des figures **5**

Liste des tableaux **7**

Liste des acronymes **8**

Sommaire **9**

Introduction **12**

1 Généralités **15**

1.1 Eutrophisation 15

1.1.1 Oxygène dissous 15

1.1.2 Les sels nutritifs 15

1.1.3 Chlorophylle a 17

1.2 Acidification des océans 17

1.2.1 Changement climatique 18

1.2.2 Cycle du carbone 18

1.2.3 Système des carbonates dans l'eau de mer 18

2 Zone d'étude **23**

2.1 Présentation de la baie de Bou-Ismaïl 23

2.2 Géomorphologie 23

2.3 Hydrographie 23

2.4 Sédimentologie 24

2.5 Bathymétrie 24

2.6 Les sources potentielles de pollution dans la baie de Bou-Ismail 25

3 Matériels et méthodes **28**

3.1 Conditions météorologiques les jours de la sortie 28

3.2 Choix et localisation des stations 28

3.3 Conditionnement du matériel 29

3.4 Prélèvement et stratégie d'échantillonnage 29

3.5 Mesure des paramètres physicochimiques 30

3.5.1 Température et salinité 30

3.5.2 Oxygène dissous 30

3.5.3 pH 33

3.5.4 Alcalinité totale 35
3.5.5 Sels nutritifs 38
3.5.6 Chlorophylle *a* 40
3.5.7 Calcul mathématique régissant l'équilibre des carbonates 41
3.5.8 Flux air-mer 41
4 Résultats et discussion 45
4.1 Hydrologie de la baie de Bou Ismail 45
4.1.1 Température 45
4.1.2 Salinité 45
4.1.3 Oxygène dissous 46
4.2 Sels nutritifs et chlorophylle *a* 47
4.2.1 Nitrates et Nitrites 47
4.2.2 Phosphates 49
4.2.3 Ammonium 50
4.2.4 Les silicates 50
4.2.5 Chlorophylle a 51
4.3 Système des carbonates 53
4.3.1 pH et pression partielle de CO2 ($\boldsymbol{pCO2}$) 53
4.3.2 Alcalinité totale et Carbone inorganique total $\boldsymbol{TCO2}$ 54
4.3.3 Echange air-mer : oxygène-carbone 55
4.3.4 Evolution des paramètres du système des carbonates et de l'oxygénation 57
5 Conclusion 61
Bibliographie 61
Annexes 68

Introduction

Introduction

L'océan est un régulateur de la teneur en dioxyde de carbone (CO_2) de l'atmosphère.On admet qu'il absorbe environ 30% de l'excès de CO_2 atmosphérique provenant de l'activité humaine. Une évaluation plus précise de ce pourcentage est très difficile (Bégovic, 2001). Cette absorption de CO_2 atmosphérique modifie l'équilibre chimique de l'eau de mer causant le phénomène connu par «acidification des océans » (Hassoun, 2014).

L'acidité de l'océan ne cesse d'augmenter depuis le début de la révolution industrielle et, si les émissions de CO_2 continuent à augmenter, le taux d'acidification va s'accélérer dans les décennies à venir. La vitesse de ce changement est, à notre connaissance, nettement plus rapide que les changements qui se sont produit au cours des derniers 250 millions d'années (Laffoley, et al., 2012).

L'augmentation rapide et continue du CO_2 atmosphérique et la diminution associée du pH de l'eau de mer devraient avoir un impact considérable sur les écosystèmes marins de la mer Méditerranée (EC, 2013).

Ainsi la mer Méditerranée souffre plus que jamais des pressions anthropiques exacerbées et du changement climatique mondial. Le fait de connaître l'évolution des paramètres du système des carbonates dans cette mer, où les conséquences de ces pressions sont rapidement exprimées (augmentation de la température et de la salinité, changement des zones de formation des eaux profondes, absorption excessive de CO_2 anthropique, acidification des eaux méditerranéennes, …), devient nécessaire pour bien comprendre les répercussions sur les écosystèmes marins (Hassoun, 2014).

En plus des problèmes cités ci-dessus, se rajoute celui de l'eutrophisation qui résulte de hautes charges de nutriments provenant de rivières et/ou d'effluents urbains et industriels. En Méditerranée, ce phénomène semble se limiter essentiellement aux zones offshores côtières spécifiques et adjacentes. Plusieurs cas, parfois graves, d'eutrophisation sont mis en évidence, notamment dans les baies côtières fermées qui reçoivent d'importantes charges de nutriments des rivières ainsi que des rejets directs de déchets domestiques et industriels non traités.

Dans cette optique, la baie de Bou-Ismail, zone côtière du bassin Algérien soumise à de nombreuses activités anthropiques de plus en plus intenses, a fait l'objet de plusieurs études ces dernières années (Djaoudi, et al., 2012 ; Djahnit, et al., 2013 ; Harid, 2014 et Zerrouki, 2014).

C'est dans ce contexte, que nous nous sommes intéressées à **l'étude de l'eutrophisation et du système des carbonates dans la baie de Bou-Ismail afin d'évaluer l'impact des activités anthropiques menaçant cette derniére**.

Ce travail s'insère dans le cadre 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.

Ce mémoire est structuré comme suit :

Introduction

- ✓ Nous parlons dans le premier chapitre, s'intitulant « Généralités », du problème d'eutrophisation en milieu côtier, du cycle du carbone et des changements climatiques ainsi que du système des carbonates dans l'eau de mer.
- ✓ Le second chapitre est réservé à la présentation de la baie de Bou-Ismail.
- ✓ Le troisième chapitre décrit les protocoles, le matériel et les méthodes d'analyse sur le terrain ainsi qu'au laboratoire.
- ✓ Et enfin, le dernier chapitre sera consacré aux résultats et discussions.

Généralités

1 Généralités

1.1 Eutrophisation

L'eutrophisation est définie, au sens habituel, comme l'enrichissement des eaux en nutriments ; essentiellement le phosphore et l'azote ; qui vont favoriser la croissance des végétaux pour finalement induire des proliférations algales responsables de phénomènes indésirables souvent catastrophiques pour la vie aquatique (désoxygénation, production de toxines et d'agrégats muqueux), (Lacaze, 1996).

Lorsqu'une trop forte accumulation locale de biomasse se produit, le milieu est rapidement épuisé à la fois en oxygène et en matière nutritive minérale, de sorte que la biomasse accumulée meurt et ne tarde pas à se décomposer, utilisant le peu d'oxygène qui reste dans le milieu (Frontier, et al., 1993).

1.1.1 Oxygène dissous

L'oxygène dissous dans l'eau de mer est un composé ubiquiste dont la concentration dans une masse d'eau est régie par des processus biotiques et abiotiques. Les propriétés thermodynamiques (température, salinité, pression), la dynamique physique (courant, mélange de masse d'eau, injection de bulles ou microbulles, échange air-mer), les processus de photo-oxydation, d'oxydation chimique et les processus biologiques (photosynthèse, respiration et nitrification en milieu aérobie) influent à des échelles diverses et variables sur la concentration en oxygène dissous en eau de mer.

Les processus mécaniques tendent à porter l'eau à la saturation en oxygène, alors que les processus physicochimiques et biologiques induisent des états de sous-saturation et de sursaturation où les processus biologiques ont une influence prépondérante sur la concentration en oxygène dissous (Aminot, et al., 1983).

1.1.1.1 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, 2004). Dans la couche de surface, pendant certaines saisons (hiver et printemps), les eaux peuvent être enrichies encore en oxygène dissous par l'agitation des eaux et la photosynthèse (Copin-Montégut, 1996).

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-Montégut, 1996).

1.1.2 Les sels nutritifs

Les éléments nutritifs (Azote, Phosphore et Silicium) sont des descripteurs hydrologiques indispensables à l'étude et à la caractérisation d'un écosystème marin. L'azote et le phosphore, qui sont nécessaires à la nutrition des organismes, ne représentent que 6% et 1%

de la biomasse, respectivement (Aminot, 2004). Quant au silicium, ce dernier participe à la formation des coquilles siliceuses.

Ces éléments chimiques sont à la base de la production primaire et forment un substrat chimique primordial pour le phytoplancton. (Bethoux, et al., 1998).

1.1.2.1 Origines des sels nutritifs

Les sels nutritifs dissous en milieu marin peuvent avoir diverses origines. Ces dernières peuvent être classées en deux sources principales : source interne et source externe.

- **Source interne**

C'est la régénération des sels nutritifs à partir de la matière organique produite par le plancton dans les eaux de surface. Cette origine, à elle seule, représente environ 97% ; le reste est représenté par la diffusion des sels nutritifs à partir des sédiments marin (Boulahdid, 1987).

- **Source externe**

Regroupe tous les apports continentaux par le transport fluviatile et éolien (Boulahdid, 1987).

1.1.2.2 Les différentes formes des sels nutritifs

En milieu marin, les principaux éléments nutritifs sont ceux à base d'azote (NO_3^- , NO_2^- et NH_4^+), de phosphore (PO_4^{3-}) et de silice (SiO_2^-).

- **Ammonium**

L'ammonium dans l'eau de mer provient de la décomposition par les bactéries de l'azote organique (ammonification) ou des rejets directs d'animaux (urines, excréments) (Office International de l'Eau, 2005).

L'ammonium est la forme d'azote préférée par le phytoplancton lors de la photosynthèse (Pilson, 2013), ce qui explique sa faible concentration dans des eaux bien oxygénées (Millero, 2013).

- **Nitrite**

Les ions nitrites, composés intermédiaires du cycle de l'azote, situés entre l'azote ammoniacal et les ions nitrates, ont des concentrations pouvant atteindre quelques micromoles par litre (Rodier, et al., 2009).

- **Nitrate**

Les nitrates sont la forme la plus répondue et la plus stable de l'azote dans l'océan. Ils représentent environ 65% du stock de l'azote (Aminot, et al., 1983).

Le nitrate absorbé par les algues est réduit selon le schéma réactionnel (Copin-Montégut, 1996) :

$$NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow NH_4^+ \rightarrow N_{Organique} \quad \dots (1)$$

- **Phosphate**

Le phosphore est essentiellement présent dans l'eau de mer sous forme d'ions phosphates, provenant de la dissociation à l'équilibre de l'acide orthophosphorique :

$$H_3PO_4 \rightarrow H_2\ PO_4^- + H^+ \rightarrow HPO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow PO_4^{3-} + 3H^+ \ldots(2)$$

La distribution des différentes formes de phosphate dans l'océan est contrôlée par des processus physiques et biologiques. Dans les eaux de surface ; les ions PO_4^{3-} sont utilisés par le phytoplancton durant la photosynthèse ((Millero, 2013).

- **La silice**

La silice est un composé essentiel de la structure solide des diatomées, des radiolaires et des spongiaires. Dans l'eau de mer, les concentrations de silicates varient entre 0 et 200 µM.

La distribution de SiO_2 dans les eaux côtières est généralement plus importante que celle de l'océan ouvert (Millero, 2013).

- **Le rapport de Redfield**

L'assimilation phytoplanctoniques et la régénération du carbone, de l'azote, du phosphore et de l'oxygène se font dans des proportions quasi constantes (Copin-Montégut, 1996).

Une relation existe entre l'oxygène et les éléments biochimiques. Cette relation est exprimée par les rapports biochimiques, dit de Redfield (Copin-Montégut, 1996) **:**

$$\mathbf{\Delta C/\Delta N/\Delta P\ /\Delta O_2 = 106/16/1/-138}\ \ldots(3)$$

1.1.3 Chlorophylle *a*

Le spectre d'action de la photosynthèse et le spectre d'absorption de la chlorophylle *a* sont similaires, ce qui prouve que la chlorophylle *a* est le principal pigment impliqué dans la photosynthèse (Raven , et al., 2007).

La chlorophylle est un paramètre clé des études en hydrologie marine, car il existe de nombreux liens entre le développement du phytoplancton et les variations de concentrations de plusieurs paramètres dont l'O_2 et le pH (Aminot, 2004).

1.2 Acidification des océans

Depuis plus de 250 ans, le taux de dioxyde de carbone atmosphérique a augmenté de presque 40% entre l'ère préindustrielle et 2007 (Solomon, et al., 2007). Cette augmentation est tempérée par l'absorption océanique, qui représente près d'un tiers du carbone anthropique ajouté à l'atmosphère (Sabine, et al., 2007 & Sabine, et al., 2004), provoquant ce que l'on appelle le phénomène d'acidification des océans.

L'augmentation des concentrations de CO_2 dans les eaux océaniques a modifié les proportions des différents composants du système des carbonates et borates, ainsi que des modifications dans la teneur de pH qui a diminué de 0,1 unité de pH (Pilson, 2013).

1.2.1 Changement climatique

Le changement climatique global est peut-être l'impact anthropogénique le plus préoccupant actuellement, non seulement pour l'océan, mais aussi pour l'ensemble de la planète (Beaugrand, et al., 2010).

Le Réchauffement atmosphérique, accompagnant ce changement climatique est extrêmement susceptible d'être dû à l'augmentation des émissions de gaz à effet de serre anthropiques et plus particulièrement, le dioxyde de carbone, le méthane et l'oxyde nitreux (IPCC, 2014).

Cette augmentation des températures a principalement concerné les océans, qui ont absorbé 84 % de la chaleur additionnée au système climatique pour une période couvrant les quatre dernières décennies (Barnett, et al., 2005 & Levitus, et al., 2005 & Levitus, et al., 2001). Le réchauffement, projeté par les modèles de circulation générale océan-atmosphère, varie entre 1,1 et 6,4°C pour la fin de ce siècle (IPCC, 2007).

1.2.2 Cycle du carbone

Le carbone joue un rôle important dans la chimie de l'eau de mer à divers titres (Roy-Barman, et al., 2011) :

- C'est le principal constituant de la matière organique.

- Les différentes formes de carbone inorganique dissous déterminent le pH de l'eau de mer.

- Par le contrôle qu'il exerce sur la teneur en CO_2 de l'atmosphère, le cycle océanique du carbone est au cœur de très nombreux programmes de recherche océanographique.

Le CO_2 atmosphérique est échangé à la surface de l'océan à travers l'interface air-mer. Ce flux d'échange, est dû à la différence de pression partielle de CO_2 entre l'air et la mer. Dans l'océan, le carbone est disponible principalement sous forme de carbone inorganique dissous (acide carbonique, carbonates et bicarbonates). En outre, l'océan contient également du carbone organique dissous (Hansell, et al., 2009).

La solubilité du CO_2 dans l'eau de mer augmentant quand la température diminue : on parle de « pompe thermodynamique ». A l'effet de la température s'ajoute celui de l'activité biologique : la photosynthèse transforme le CO_2 dissous en carbone organique particulaire, qui est rapidement isolé de l'atmosphère par sa chute vers les eaux profondes. On parle alors de « pompe biologique ». Enfin, la contre pompe des carbonates, qui correspond à la formation de$CaCO_3$, tempère légèrement la pompe biologique (Roy-Barman, et al., 2011).

1.2.3 Système des carbonates dans l'eau de mer

La majeure partie du carbone dans l'océan rentre dans le système des carbonates. Ce système implique les équilibres suivants : (Millero, 2013)

$$CO_{2_{(g)}} = CO_{2_{(aq)}} \dots (4)$$

$$CO_{2_{(g)}} + H_2O = H^+ + HCO_3^- \quad \dots(5)$$

$$HCO_3^- = H^+ + CO_3^{2-} \quad \dots(6)$$

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} = CaCO_{3_{(S)}} \quad \ldots(7)$$

Le système des carbonates est très important ; car il régule le pH de l'eau de mer et contrôle la circulation du CO_2 entre la biosphère, la lithosphère, l'atmosphère et les océans (Millero, 2013).

Lorsque le CO_2 rentre en contact avec l'eau de mer ; l'équilibre se produit selon les équations précédentes (Millero, 2013). Les espèces majoritaire 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) (Voir figure 01).

La constante de dissociation stœchiométrique pour la première ionisation (équation 2) est définit par (Millero, 2013) :

$$K_1^* = [H^+]_T \times [HCO_3^-]_T \,/\, [CO_2^*] \ldots(8)$$

$$K_2^* = [H^+]_T \times [CO_3^{2-}]_T / [HCO_3^-] \ldots(9)$$

Où : $[CO_2{*}] = [CO_2] + [H_2\,CO_3]$;

T : correspond aux concentrations totales.

1.2.3.1 Les paramètres influençant le système des carbonates dans l'eau de mer

- **Le pH**

La plupart des océans ont des valeurs de pH entre 7,6 et 8,3 (Millero, 2013). Ce pH varie en fonction de la température, la proportion des ions carbonates et du CO_2 dissous : 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 (Roy-Barman, et al., 2011), ceci est due à la dissolution de $CaCO_3$ dans les eaux profondes (Millero, 2013).

La mesure classique du pH repose sur une détermination potentiométrique. Le système de mesure comprend une électrode de référence plongée dans une solution standard S à potentiel connu et une électrode indicatrice réagissant aux protons dans une solution inconnue X.

Le pH est définit par l'expression suivante (Dickson , et al., 2007) :

$$pH(X) = pH(S) + \frac{E(S)-E(X)}{RT\ ln10/F} \ldots(10)$$

Avec : R = 8,3143 j.K^{-1}.mol^{-1} (constante thermodynamique) ; T (k) = t (°C) + 273,15 (Température thermodynamique) ; F = 96 487 C.mol^{-1} (valeur du faraday).

- **Les carbonates de calcium ($CaCO_3$)**

Les ions carbonates participent à la formation d'un minéral, le carbonate de calcium, selon l'équation :

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \leftrightarrow CaCO_3 \ldots (11)$$

Lors de sa formation, le carbonate de calcium précipite généralement dans l'une des deux formes cristallines majeures ; l'aragonite (orthorhombique) ou la calcite (rhomboédrique) (Pilson, 2013).

Généralités

La solubilité du $CaCO_3$ dans ses deux formes principales (la calcite et l'aragonite), est nécessaire pour étudier le système des carbonates. Le produit de solubilité stœchiométrique est donné par (Millero, 2013) :

$$K_{PS}^{*} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] \quad \ldots(12)$$

K_{PS} : Constante de solubilité de carbonate de calcium.

L'aragonite est moins stable et plus soluble que la calcite dans les conditions normales (Pilson, 2013). La solubilité de ces deux minéraux est différente dans l'eau de mer. Elle est exprimée par la relation suivante (Millero, 2013) :

$$K_{PS}(Aragonite) = 1{,}78\, K_{PS}(Calcite) \ldots (13)$$

Les valeurs de K_{PS} sont considérablement sensibles aux variations de la salinité. Une augmentation de la pression fait augmenter le K_{PS} et cet effet est plus prononcé à de basses températures (Pilson, 2013).

Le degré de saturation de $CaCO_3$ diminue avec l'augmentation de la pression (profondeur), avec la décroissance de la température, de pH et la concentration des carbonates (Copin-Montégut, 1996).

- **Alcalinité totale : AT**

L'alcalinité est la concentration en charges négatives susceptibles de neutraliser H^+. Elle se calcule en faisant la somme algébrique des charges d'acides et de bases faibles pouvant neutraliser H^+ (Roy-Barman, et al., 2011).

L'alcalinité totale est donnée par (Dickson , et al., 2007) :

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

Plus de 95% de l'alcalinité totale est représentée par les carbonates. Leur contribution est définie comme l'alcalinité des carbonates selon l'équation suivante (Williams, et al., 2011) :

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

- **La Pression partielle de CO_2 : pCO_2**

Contrairement à l'atmosphère, il n'existe pas autant de données historiques du pCO_2 dans les eaux de surface océanique. Néanmoins, les mesures répétitives ces 20 dernières années ont donné un aperçu sur le changement du pCO_2 dans les eaux de surface (Millero, 2013).

Les changements du pCO_2 dans les eaux de surface peuvent être causés par (Millero, 2013) :

→ La photosynthèse ;
→ La dissolution et la formation du $CaCO_3$;
→ L'oxydation de la matière organique ;
→ L'augmentation du CO_2 dans l'atmosphère par la combustion des fossiles ;

Quand les eaux de surface se réchauffent ou se refroidissent, la pCO_2 est fortement affectée (Pilson, 2013) (la pCO_2 diminue en hiver et augmente en été (Millero, 2013)). Cet effet est très important dans les échanges du CO_2 entre l'atmosphère et la mer. La sensibilité de cette relation est tellement forte que de petites erreurs de mesures de la température de surface peuvent affecter significativement le calcul des flux de ou vers l'océan (Pilson, 2013).

- **Le Carbone total : T$\boldsymbol{CO_2}$**

La dissolution du CO_2 se produit sous trois formes inorganique, principalement : le dioxyde de carbone aqueux CO_2 (aq), les bicarbonates HCO_3^- et les carbonates CO_3^{2-} . Une autre forme inorganique existe, mais mineur par rapport aux autres, c'est l'acide carbonique H_2CO_3 dont la concentration est inferieure à 0,3% de $[CO_2$ (aq)] (Zeebe, 2012).

La somme des espèces de carbonates dissous est notée : carbone total dissous (TCO_2) (Zeebe, 2012).

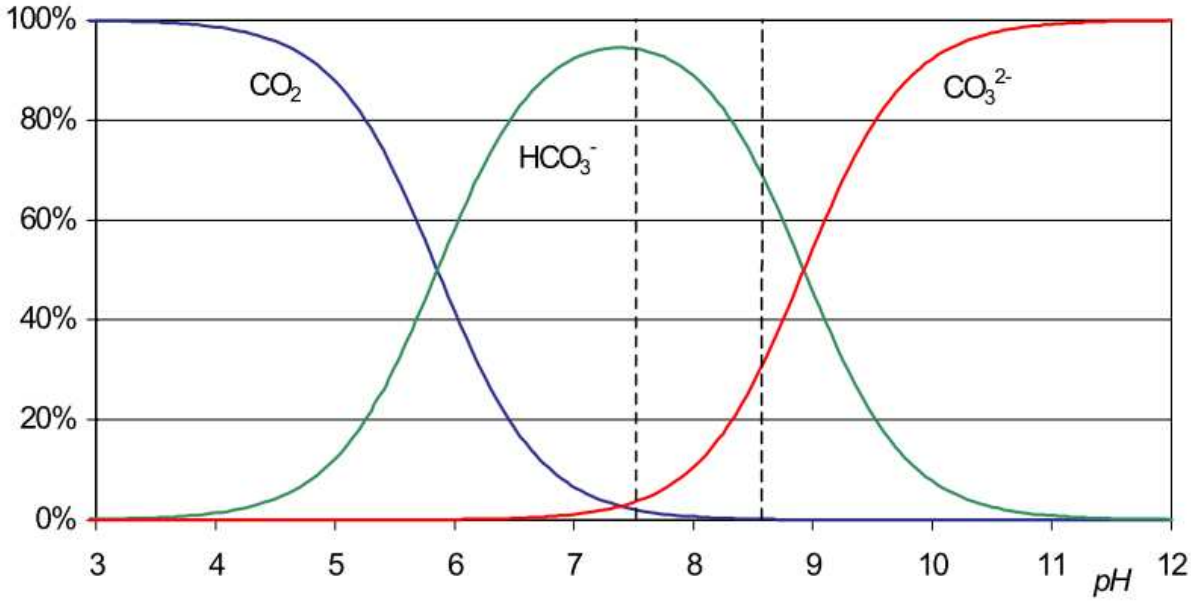

Figure 1: Variation en fonction du pH des rapports [$\boldsymbol{CO_2}$] / CT, [$\boldsymbol{HCO_3^-}$] / CT et [$\boldsymbol{CO_3^{2-}}$]/ CT en % dans une eau de salinité 35 et à 25°C sans échange avec l'atmosphère. Le domaine des pH habituels des eaux de mer (7,5 à 8,6) est délimité par des tirets (Guy, et al., 2008).

Le TCO_2 et l'alcalinité totale sont des éléments conservateurs, leurs concentrations sont insensibles aux variations de pression ou de température. Par conséquence, ce sont les traceurs préférés dans les modèles numériques du cycle de carbone dans l'océan (Zeebe, 2012).

Zone d’étude

2 Zone d'étude

2.1 Présentation de la baie de Bou-Ismaïl

Située dans la partie centrale du littoral algérien entre 2° 24' Ouest et 2° 54' Est, avec un linéaire côtier de plus de 60 km et une ouverture de l'ordre de 48 Km. La baie de Bou-Ismail se trouve dans la wilaya de Tipaza à 30 Km à l'Ouest d'Alger. Elle est délimitée par le cap du mont Chenoua à l'Ouest et Ras-Acrata à l'Est, la plaine de la Mitidja au Sud et la Méditerranée occidentale au Nord (voir figure 2).

Figure 2:Localisation géographique de la baie de Bou-Ismaïl (Google Earth, 2015).

2.2 Géomorphologie

Le plateau continental de la baie est étroit aux alentours des caps et massifs : 8 km au niveau de Chenoua et un peu plus de 3 km en face de Ras Acrata. Il s'élargit au milieu de la baie : 14 Km en face du Mazafran.

2.3 Hydrographie

La baie de Bou-Ismaïl est alimentée par trois oueds à régime irrégulier qui constituent l'une de principale source de pollution marine influençant les paramètres physico-chimiques de la zone ainsi que la nature des fonds.

Oued Nador : Avec un débit estimé à 0,89 m^3/s et une superficie de 230 km^2 (Braîk, 1989), il regroupe les oueds Bou Yersen, oued Bouardoin et Meurad, il débouche sous forme d'un collecteur dans la petite baie du Chenoua, entre Djebel Chenoua et Tipaza (ANRH, 2013).

Oued Béni Messous : Situé entre El Djamila et club des Pins. Cet oued a un débit faible ($0,245m^3/s$) comparé aux débits des autres oueds (ANRH, 2013).

Il déboucher au niveau des plages des Dunes et El Djamila (Braîk, 1989).

Oued Mazafran : C'est le plus important des oueds déversant dans la baie avec un débit annuel estimé entre 1969 et 2013 à $5,77m^3/s$ (ANRH, 2013) et une superficie de 1900 km^2 (Braîk, 1989). Cet oued débouche dans une plage sablonneuse entre Zéralda et Douaouda.

2.4 Sédimentologie

L'influence de l'hydrodynamisme, les activités biologiques et les apports terrigènes font que la baie de Bous Ismail présente une grande diversité des sédiments côtiers avec neufs faciès répartis de façon non homogène.

Les vases pures et les graviers envasés sont les faciès dominants de la baie de Bou Ismail.

Deux régions apparaissent ; la région Ouest où les vases sont très développées et forment une importante vasière littorale et la région Est, caractérisée par des graviers envasés.

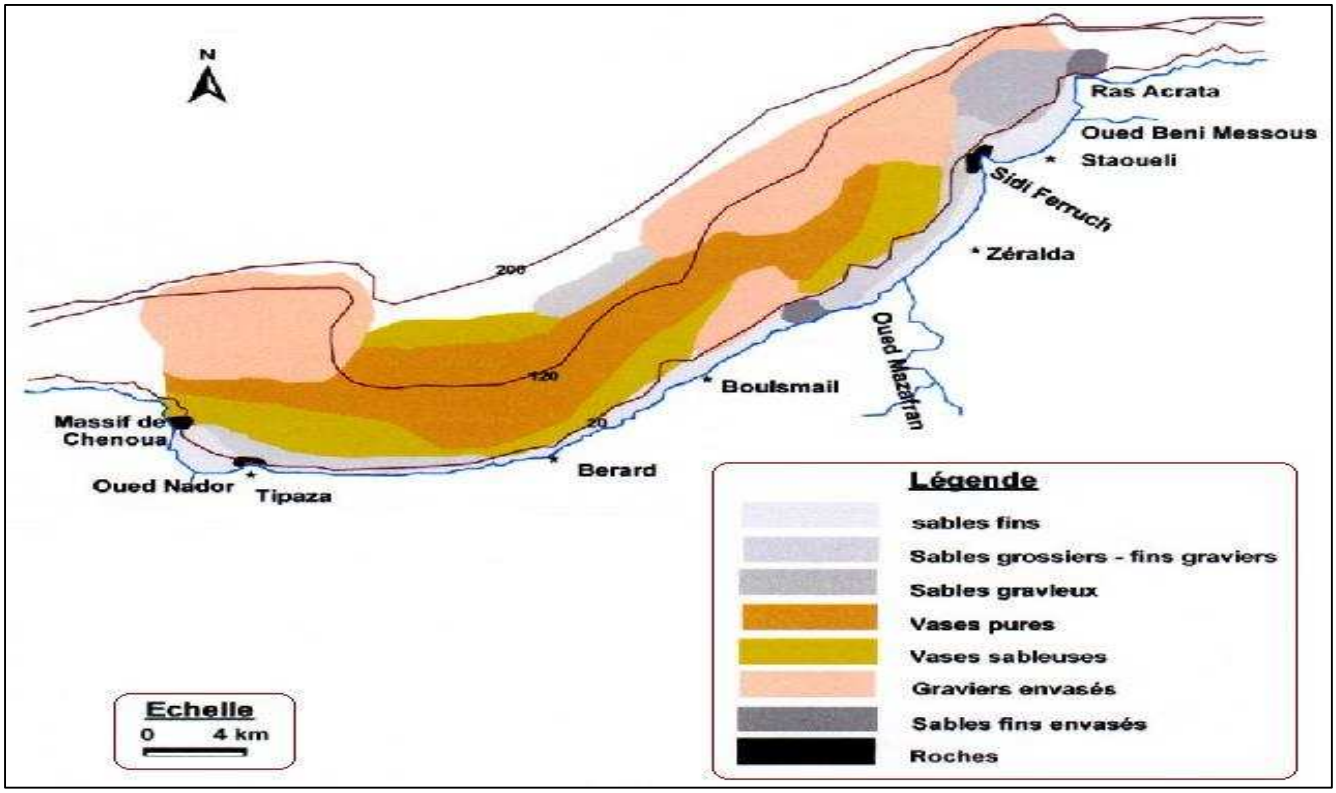

Figure 3 : Carte sédimentologique de la baie de Bou-Ismail (LEM, 1998 in Bachari 2009).

2.5 Bathymétrie

Le plateau continental est très étroit, atteignant un maximum de 13Km au niveau du Mont Chenoua et un minimum de 3Km entre Sidi Fredj et Alger, il est caractérisé par une pente de l'ordre de 2 à 3% et une faible déclinaison de l'ordre de 1% avec une ligne d'inflexion nette

autour de l'isobathe 100 m. Cette pente est perturbée par quelques pointements rocheux localisés au large du Mazafran et de Bou Ismail (Leclaire, 1972).

La surface du plateau continental de la baie de Bou Ismail est de 509 Km^2 avec 70% de la surface chalutable (Chavance, et al., 1986).

2.6 Les sources potentielles de pollution dans la baie de Bou-Ismail

La région de Bou Ismail est une zone à forte activité touristique, soumise à de nombreuses activités agricoles et industrielles ; provoquant des problèmes de pollution principalement de types domestique et agricole.

D'après l'ANIREF (2013), la population de la wilaya de Tipaza est estimée à 630.183 habitants en fin 2012, ce qui nous donne une idée 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.

Zone d'étude

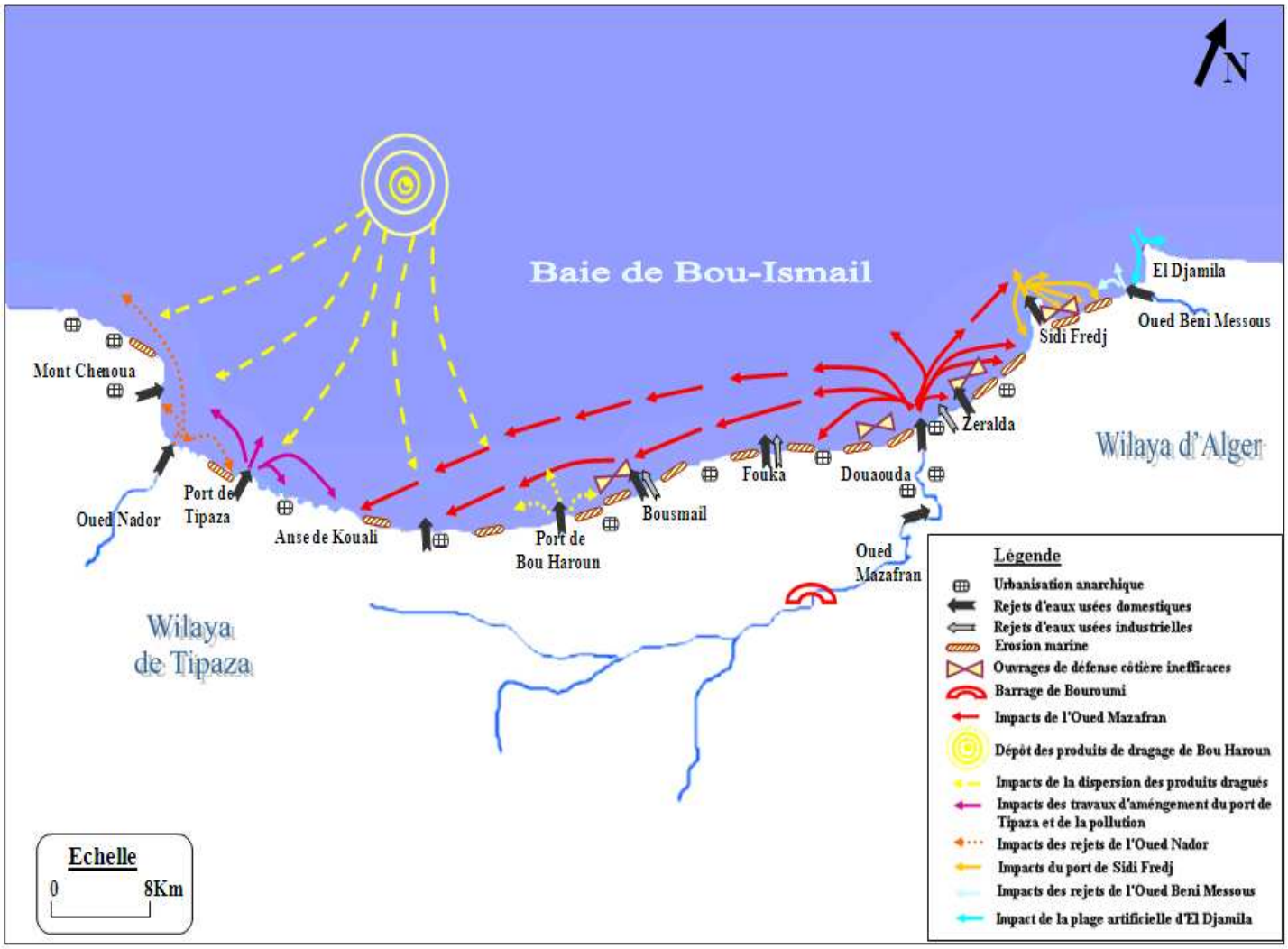

Figure 4: Carte des pressions naturelles et anthropiques dans la baie de Bou-Ismail (Belkessa, et al., 2008 in Al Sid Chikh, et al., 2009).

D'après des données communiquées par le Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement, 67 points de rejets d'eaux usées collectées par le réseau d'assainissement qui se déversent directement en mer sans aucun traitement.

Ces rejets ont pour source 12 industriels (installés dans une zone d'activité située au Sud-Ouest du chef-lieu) sur un total de 24 pour toute la wilaya de Tipaza.

Matériels et méthodes

3 Matériels et méthodes

Notre travail consiste à prélever, sur l'ensemble de la baie de Bou-Ismail, des échantillons d'eau de mer afin de faire un suivi des paramètres biogéochimiques majeurs et l'état de l'eutrophisation de la baie de Bou-Ismail.

Les analyses ont été effectuées au Laboratoire de Conservation et de Valorisation des Ressources Marines (LCVRM) de L'ENSSMAL à Sidi Fredj, ainsi qu'au Laboratoire de Chimie Marine de l'ENSSMAL à Dely Ibrahim.

Les méthodes d'analyses suivent les procédures décrites dans le manuel des analyses chimiques en milieu marin d'Aminot et Chaussepied (1983) pour les sels nutritifs et la chlorophylle, et le Handbook (version 3) de Dickson (2007) pour le pH et alcalinité.

3.1 Conditions météorologiques les jours de la sortie

Les sorties sur le terrain se sont déroulées pendant 2 jours successifs, durant lesquels les conditions météorologiques étaient relativement similaires.

-Le 30/03/2015 :

- Temps ensoleillé avec une température maximale de 23°C et minimale de 12°C.
- Humidité : 64%.
- Vent : 12Km.h^{-1}.
- Etat de la mer : le matin ; relativement calme, et l'après midi ; légèrement houleuse.

-Le 31/03/2015 :

- Temps ensoleillé avec une température maximale de 22°C et minimale de 14°C.
- Humidité : 67%.
- Vent : 11Km.h^{-1}.
- Etat de la mer : légèrement houleuse toute la journée.

3.2 Choix et localisation des stations

Le choix des stations a été fait de manière à balayer toute la baie de Bou-Ismail et de suivre la même stratégie d'échantillonnage que les années précédentes. De plus cette année, une autre station a été effectuée dans la baie d'El Djamila.

Les stations choisies sont des points stratégiques situés au niveau des embouchures d'oueds et à côté des agglomérations côtières.

La figure 5 montre la stratégie d'échantillonnage adoptée dans le cadre du programme

MERMEX-Algérie pour la baie de Bou Ismaïl.

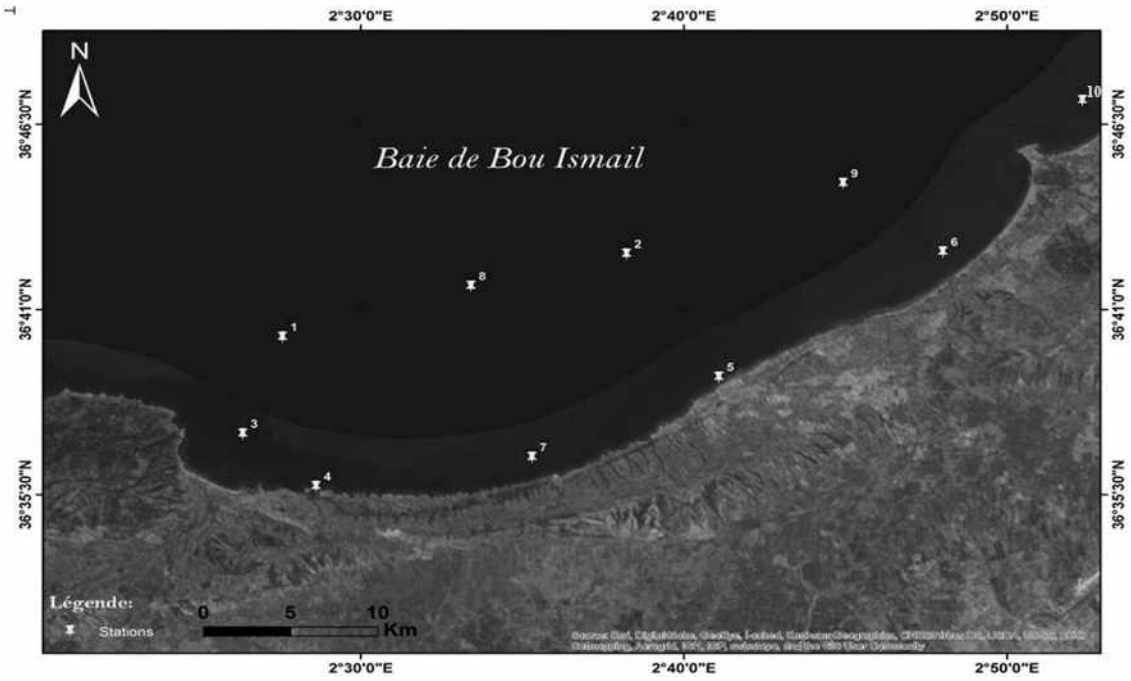

Figure 5: Image satellitaire de la baie de Bou-Ismail et le positionnement des stations échantillonnées

Les coordonnées géographiques des stations réalisées ainsi que leurs profondeurs maximales, les profondeurs de prélèvements et les doublons effectués sont présentés sous forme de tableau en annexe (1).

3.3 Conditionnement du matériel

Avant chaque sortie, les flacons sont lavés avec de l'eau de robinet, puis avec de l'eau acidulée à base d'acide chlorhydrique à 0,1N, ensuite avec l'eau distillée, séchés à l'étuve et numérotés.

3.4 Prélèvement et stratégie d'échantillonnage

Lors des sorties en mer, les prélèvements d'eau ont été effectués à bord de l'embarcation Baba Arroudj de l'ENSSMAL, à l'aide de deux Bouteilles de prélèvement du type Niskin d'une capacité de 5 L, pourvues d'un lest et d'un messager. Une fois les bouteilles remontées à bord, les flacons sont rincés deux fois avec l'échantillon, puis remplis de façon à éviter tout risque de contamination.

Tableau 1: Paramètres analysés et le nombre total d'échantillon

Paramètres	Nombre d'échantillons	Matériel	Bouchage	Volume (ml)
Température	Mesuré in situ	-	-	-
Salinité	Mesuré ex situ	-	-	-
Oxygène dissous	33	Flacon en verre rodé	Bouchon plongeant	Approximativement 250
Alcalinité	33	Flacon en	polyéthylène	Approximativement

		verre borosilicaté		500
pH	35	Flacon en plastique	Plastique	Approximativement 100
Ammonium	33	Flacon en plastique	Plastique	Approximativement 100
Silice	33	Flacon en plastique	Plastique	Approximativement 100
Sels nutritifs (nitrite, nitrates, phosphates)	33	Flacon en plastique	Plastique	Approximativement 300
Phytoplancton	24	Flacon en plastique	Plastique	Approximativement 200
Chlorophylle *a*	24	Flacon en plastique	Plastique	Approximativement 1000

L'ordre d'échantillonnage suivant a été respecté, afin d'éviter toute contamination par les gaz : oxygène dissous, alcalinité, pH, température, sels nutritifs, phytoplancton et chlorophylle *a*.

La salinité a été mesurée à postériori au laboratoire.

3.5 Mesure des paramètres physicochimiques

3.5.1 Température et salinité

La température a été mesurée in-situ, à l'aide d'une sonde de terrain de type HANNA Hl 9040, en introduisant la sonde dans la bouteille de prélèvement, juste après l'échantillonnage de l'oxygène dissous, de l'alcalinité et du pH.

Quant à la salinité, cette dernière a été mesurée au laboratoire de l'ENSSMAL, à l'aide d'un conductimètre de paillasse de type INOLAB COND 7310.

3.5.2 Oxygène dissous

L'oxygène dissous a été dosé le jour de la sortie, selon le protocole de Winkler.

3.5.2.1 Principe de la méthode

La méthode de Winkler est basée essentiellement sur le dosage indirect de l'oxygène dissous après une série de réactions d'oxydoréduction. Le précipité d'hydroxyde manganeux fixe complètement l'oxygène pour former l'oxyde manganique qui, en milieu acide, oxyde l'iodure de potassium préalablement introduit dans le réactif. L'iode libéré est titré par le thiosulfate de sodium à l'aide d'un titrateur automatique Schott. (Annexe 02).

3.5.2.2 Prélèvement

L'échantillonnage d'oxygène dissous s'est effectué en premier, dans des flacons en verre rodé à bouchon plongeant.

Une fois le flacon rempli, 3ml du réactif 1 puis 3ml du réactif 2 sont ajoutés immédiatement (Annexe 02).

3.5.2.3 Analyse au laboratoire

Le mode de dosage est décrit en annexe 02.

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

$$O_2(\text{Mol.l}^{-1}) = \frac{Nt \times (Ve - B)}{(Vf - V) \times 4} \ldots (16)$$

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

3.5.2.4 Détermination du blanc chimique et du titre de thiosulfate

Le contrôle de la qualité des réactifs et la solution de dosage (thiosulfate) est impératif avant chaque série de dosage, et pour chaque nouvelle préparation de ces solutions.

- Introduire 100 ml d'eau distillée et un barreau magnétique dans un bécher, et mettre en route l'agitation du Tetroline.
- Ajouter 3 ml du réactif 3, 3 ml du réactif 2 et 3 ml de réactif 1 (Annexe 02).
- Ajouter 1 ml de solution de KIO_3à 0,01 N ;
- Immerger l'électrode et le distributeur de titrant, titrer immédiatement par le thiosulfate.
- A la fin du titrage, le titreur affiche le point équivalent (V_{eq1}) et le volume final (V_f).
- Ajouter encore 1 ml de solution de KIO_3à 0,01 N, et titrer à nouveau avec le thiosulfate sans rajout de réactifs.
- Au point de virage, le Tetroline affiche le volume équivalent 2 (Veq_2).
- Refaire ce test deux fois.

Le blanc est calculé par l'équation suivante :

$$B = V_{eq1} - [(V_f - V_{eq1}) + V_{eq2}] \ldots (17)$$

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 du thiosulfate est donnée par l'équation suivante :

$$N_{thio}(\text{mol/l}) = \frac{N_{KIO_3} \times V_{KIO_3}}{V_{thio} - B} \ldots (18)$$

- V_{thio} : volume moyen de thiosulfate (ml).
- V_{KIO_3} : volume de KIO_3 (ml).
- N_{KIO_3}: concentration deKIO_3 (mol.l^{-1}).
- N_{thio} : concentration de thiosulfate (mol.l^{-1}).
- B : blanc chimique (ml).

Les résultats obtenus sont représentés en annexe 02.

3.5.2.5 Tests de répétabilité

Pour évaluer la méthode d'échantillonnage ainsi que la régularité lors de la manipulation, des doublons ont été effectués sur les stations à des profondeurs différentes.

La moyenne des écarts entre les réplicas (9 réplicas) est de 1,17 ±0,03 µmol.Kg^{-1}.

3.5.2.6 Calcul d'incertitude

- **Incertitude sur le titre d'iodate de potassium (KIO_3)**

$$\delta[KIO_3] = [KIO_3] \times \sqrt{\left(\frac{\delta\,\mathrm{m}}{\mathrm{m}}\right)^2 + \left(\frac{\delta\,\mathrm{M}}{\mathrm{M}}\right)^2 + \left(\frac{\delta\,\mathrm{V}}{\mathrm{V}}\right)^2} \quad \ldots(19)$$

- $\delta\,[KIO_3]$: incertitude sur la concentration du KIO_3.
- $[KIO_3]$: concentration du KIO_3 (0,01N).
- m : masse de KIO_3 (m=0,3567g) utilisé pour la préparation de l'étalon.
- δm : précision sur la pesée (précision de la balance ±0.0001g)
- M : masse molaire de KIO_3 (214,001 g.mol^{-1}).
- δM : précision sur la masse molaire (±0.02g.mol^{-1}).
- V : volume de la solution préparée (1 L).
- δV : la précision de la fiole utilisée (0.4ml).

- **Incertitude sur le titrant thiosulfate $Na_2S_2O_3$**

$$\delta[\mathrm{Na_2S_2O_3}] = [\mathrm{Na_2S_2O_3}] \times \sqrt{\left(\frac{\delta\,[\mathrm{KIO_3}]}{[\mathrm{KIO_3}]}\right)^2 + \left(\frac{\delta\,\mathrm{V_{[KIO_3]}}}{\mathrm{V_{[KIO_3]}}}\right)^2 + \left(\frac{\delta\,\mathrm{V_m}}{\mathrm{V_m}}\right)^2} \ldots(20)$$

- $\delta\,[\mathrm{Na_2S_2O_3}]$: incertitude sur la concentration de thiosulfate.
- $[\mathrm{Na_2S_2O_3}]$: 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 calculée à partir de l'équation (19).
- $[KIO_3]$: la concentration de l'iodate de potassium.
- $\delta V\,[KIO_3]$: erreur sur le volume de la pipette utilisée.
- $V[KIO_3]$: le volume de KIO_3 titré (1 ml).
- δVm : l'écart-type sur le volume de thiosulfate ajouté après deux tests d'étalonnage (Annexe 02).
- Vm : la moyenne sur les volumes de thiosulfate utilisé pour titrer le KIO_3 (Annexe 02).

- **Erreur/ Incertitude sur la concentration de l'oxygène**

$$\delta\,[\mathrm{O_2}] = [\mathrm{O_2}] \times \sqrt{\left(\frac{\delta\,[\mathrm{Na_2S_2O_3}]}{[\mathrm{Na_2S_2O_3}]}\right)^2 + \left(\frac{\delta\,\mathrm{V_{[Na_2S_2O_3]}}}{\mathrm{V_{[Na_2S_2O_3]}}}\right)^2 + \left(\frac{\delta\,\mathrm{V}}{\mathrm{V}}\right)^2 + \left(\frac{\delta\,\mathrm{V_f}}{\mathrm{V_f}}\right)^2} \quad \ldots(21)$$

- $\delta\,[O_2]$: 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 calculée à partir de l'équation
- (18).
- $[Na_2S_2O_3]$: la concentration de thiosulfate déterminée à partir du dosage duKIO_3.
- $\delta V[Na_2S_2O_3]$: erreur sur le volume de thiosulfate ajouté (ml).(Erreur sur la burette automatique).
- $V[Na_2S_2O_3]$: volume de thiosulfate ajouté pour titrer l'échantillon (ml).
- δVf : erreur associée au volume des flacons d'oxygène (ml).
- Vf : volume des flacons d'oxygène (ml).

L'erreur moyenne sur la concentration d'oxygène est 1,17 ±0,042 µmol.Kg^{-1}. Cette dernière a été calculée sans prendre en considération l'erreur sur le volume des réactifs ajoutés (R1+R2).

3.5.2.1 Le pourcentage de l'oxygène : degré de saturation

Le pourcentage d'oxygène dissous par rapport à la saturation se calcule simplement selon Aminot et al (1983) :

$$\mathbf{O_2}\% = \frac{\text{Concentration mesurée d'oxgène dissous}}{\text{Solubilité(oxygène à saturation)}} \times 100 \quad \ldots(22)$$

- $O_2\%$ >100% : masse d'eau sursaturée enO_2 .
- $O_2\%$ = 100% : masse d'eau saturée enO_2 .
- $O_2\%$ < 100% : masse d'eau sous-saturée enO_2.

3.5.3 pH

La méthode utilisée pour la mesure de pH est celle de Dickson(2007).

3.5.3.1 Principe de la méthode

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

Le prélèvement pour la mesure du pH s'est effectué après celui de l'oxygène et de l'alcalinité dans des flacons en plastique de 100ml.

Une fois le flacon rempli, 100µl de chlorures de mercure ($HgCl_2$) ont été ajouté immédiatement pour inhiber toute activité biologique, puis conservé dans une glacière jusqu'à l'arrivée au laboratoire pour l'analyse.

3.5.3.2 Analyse au laboratoire :

- **Appareillage**

Le pH est mesuré à l'aide d'un pH mètre de type METTLER TOLEDO S220.

- ***Etalonnage de l'appareil***

Avant chaque mesure de pH, il est nécessaire de faire un étalonnage de l'appareil ; avec trois solutions étalons à pH connu ; pH=4,01 ; pH=7,00 et pH=9,21.

L'eau de mer a une forte force ionique (environ 0.7) ; ce qui entraine une difficulté de mesure de pH en milieu marin. Les mesures de pH ne sont correctes que si la solution de pH inconnue ne diffère pas trop de la solution étalon, en particulier du point de vue ionique.

Pour cela, un étalonnage secondaire est nécessaire à l'aide d'une solution étalon TRIS à salinité connue proche de celle des échantillons (Annexe 03).

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) :

$$pH(s) = (11911{,}08 - 18{,}2499 \times S - 0.039336 \times S^2) \times \frac{1}{T(k°)} - 366{,}27059 + 0.53993607 \times S + 0.00016329 \times S^2 + (64{,}52243 - 0{,}084041 \times S) \times \ln\big(T(k°)\big) - 0.1114985 \times T(k°) \quad \ldots(23)$$

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

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

$$\text{Qualité de l'éléctrode} = \frac{\text{Pente calculée}}{\text{Pente idéale}} \times 100 \quad \ldots(24)$$

Pour des valeurs entre 97% et 103%, l'électrode est de bonne qualité et peut être exploitée pour les mesures de pH dans l'eau de mer.

La pente calculée indiquée par le pH mètre est de l'ordre de -60.26 mV/pH.

La pente idéale de Nernst est donnée par l'équation suivante :

$$\text{PIN} = -\text{RTln10/F} \quad \ldots(25)$$

- R : Constante des gaz parfait, R=8,3143 $J.K^{-1}.mol^{-1}$.
- T : Température en Kelvin.
- F: Constante de Faraday (96 487 $C.mol^{-1}$).

La qualité de l'électrode est de 101,9%, donc l'électrode est de bonne qualité.

3.5.3.3 Mesure du pH

Les échantillons doivent être à une température voisine de celle de l'étalon, et cela se fait en plaçant nos échantillons ainsi que le TRIS dans un bain thermostaté.

Pour la calibration et la mesure du pH ; on procède comme suit :

- Plonger l'électrode de pH dans la solution étalon à pH=4 puis pH=7 ensuite pH=10 tout en rinçant et essuyant l'électrode.
- Plonger l'électrode dans le TRIS, en mentionnant la différence de potentiel ainsi que la température.
- Introduire l'électrode de pH dans les échantillons, en rinçant préalablement avec ce dernier et on mentionne ainsi la différence de potentiel, et la température.

Le pH des échantillons est calculé par rapport au TRIS d'après la formule De Nernst :

$$pH(x) = pH(s) + \frac{E(s)-E(x)}{RTln10/F} \quad \ldots(26)$$

- pH (x) : pH de l'échantillon.
- pH (s) : pH calculé du tampon TRIS.
- ES : Différence de potentiel mesuré pour le tampon TRIS en (V).
- EX: Différence de potentiel mesuré pour l'échantillon d'eau de mer en (V).
- R : Constante des gaz parfait, R=8,3143 $J.K^{-1}.mol^{-1}$.
- T : Température en Kelvin.
- F: Constante de Faraday (96 487 $C.mol^{-1}$).

➢ La moyenne des écarts entre les réplicas (10) est de 0,0047 unité de pH.

3.5.4 Alcalinité totale

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

Les échantillons d'alcalinité sont titrés dans une cellule ouverte par un acide fort et à chaque étape on calcule la fonction de Gran (Annexe 04).

3.5.4.1 Principe de la méthode

Le principe de cette méthode est basé sur la titration d'un volume connu d'un échantillon d'eau de mer avec de l'acide chlorhydrique afin de neutraliser tous les accepteurs de protons jusqu'à un pH=3. Puis en utilisant la fonction Gran (1952), le volume équivalent exact (Veq) nécessaire pour neutraliser toutes les bases est déterminé.

3.5.4.2 Prélèvement

L'échantillonnage d'alcalinité a été effectué après celui de l'oxygène dissous, dans des flacons en verre borosilicaté de 500ml.

Après remplissage, 100µl de chlorures de mercure ont été ajouté immédiatement.

Les échantillons sont conservés au frais, jusqu'au jour de la mesure.

3.5.4.3 Analyse au laboratoire

La procédure de préparation du titrant ainsi que celle du dosage de l'alcalinité sont présentés en annexe 04.

3.5.4.4 Etalonnage de la meure d'alcalinité

Les valeurs d'alcalinités sont corrigées par des standards CRM (matériaux de référence certifiés) (BATCH 131) pour la mesure du système des carbonates, d'une salinité de 33,621 PSU et d'une alcalinité totale de 2241,35± 1,11 µmol.Kg^{-1} (2289,44 µmol.l^{-1}).

Pour un même flacon CRM, trois (03) tests pour chaque baie sont effectués (Annexe 04).

3.5.4.5 Tests de répétabilité

Avant chaque série de dosage, plusieurs mesures sont effectuées sur des échantillons d'eau de mer fixés au chlorure de mercure, afin de tester la répétabilité de la méthode de dosage (Annexe 04).

La moyenne des écarts entre les réplicas (06) est de 5,64µmol/l.

3.5.4.6 La méthode de calcul

L'alcalinité est calculée par la méthode suivante :

- La dérivation de l'équation basique :

Initialement, la concentration des ions hydrogènes est donnée par (Dickson , et al., 2007) :

$$[H^+] = [H^+]_F + [HSO_4^-] + [HF] + [H_3PO_4] - [HCO_3^-] - 2[CO_3^{2-}] - [B(OH)_4^-] - [OH^-] - [HPO_4^{2-}] - 2[PO_4^{3-}] - [SiO(OH)_3^-] - [NH_3] - [HS^-] \quad \ldots(27)$$

Après l'ajout des incréments d'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 :

$$[H^+] = \frac{-V_0\ AT + VC}{V_0 + V} \quad \ldots(28)$$

- V_0: volume initiale de l'échantillon.
- V : volume de l'acide ajouté.
- AT : alcalinité totale de l'échantillon.
- C : concentration de l'acide ajouté.

A partir de l'équation (27) et (28), on obtient :

$$\frac{-V_0\ AT + VC}{V_0 + V} = [H^+]_F + [HSO_4^-] + [HF] + [H_3PO_4] - [HCO_3^-] - 2[CO_3^{2-}] - [B(OH)_4^-] - [OH^-] - [HPO_4^{2-}] - 2[PO_4^{3-}] - [SiO(OH)_3^-] - [NH_3] - [HS^-] \quad \ldots(29)$$

L'équation (28) est utilisée pour estimer l'alcalinité à partir des données de titration par la méthode non linéaire des moindres carrées :

$$\frac{-V_0\ AT + VC}{V_0 + V} = [H^+] = exp\left(\frac{E - E^0}{RT/F}\right) = k\ exp\left(\frac{E}{RT/F}\right) \ldots(30)$$

L'équation (30) est réarrangée pour donner la fonction de Gran :

$$-V_0\ AT\ +\ VC = (V_0 +\ V) \times exp\left(\frac{E}{RT/F}\right) \ldots(31)$$

En mettant :

$$F = -V_0\ AT\ +\ VC \ldots(32)$$

On obtient :

$$F = (V_0 + V) exp\left(\frac{E}{RT/F}\right) \ldots(33)$$

- F : fonction de Gran.

- V_0: volume initiale de l'échantillon.
- V : volume de l'acide ajouté.
- k : constante de Boltzmann, $k = exp(\frac{E^0}{RT/F})$.
- E^0 : potentiel généré par la solution standard de l'électrode (V).
- E_i : potentiel de l'échantillon après ajout de l'acideHCl.
- R : constante des gaz parfait, R= 8,3143 $J.K^{-1}.mol^{-1}$.
- T : température en Kelvin.
- F : constante de Faraday (96487 $C.mol^{-1}$).

La méthode de Gran, considère 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$CO_3^{2-}, B(OH)_4\ et\ OH^-$ (Copin-Montégut, 1996).

Lorsque F=0, on a rajouté une quantité nécessaire de H^+ (V_{eq}) pour neutraliser tous les accepteurs de protons.

Delà, la formule d'alcalinité s'écrit comme suit :

$$AT = \frac{V_{eq} \times [HCl]}{V_0} \ldots (34)$$

Avec :

$$V_{eq} = \frac{b}{a} \ldots (35)$$

- AT : alcalinité totale.
- V_{eq} : volume d'acide nécessaire pour neutraliser l'alcalinité totale initiale.
- V_0 : volume initiale de l'échantillon.
- $[HCl]$: concentration de l'acide.
- a et b : représentent respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite fonction de Gran ($F= a.V_{ajouté} + b$).

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

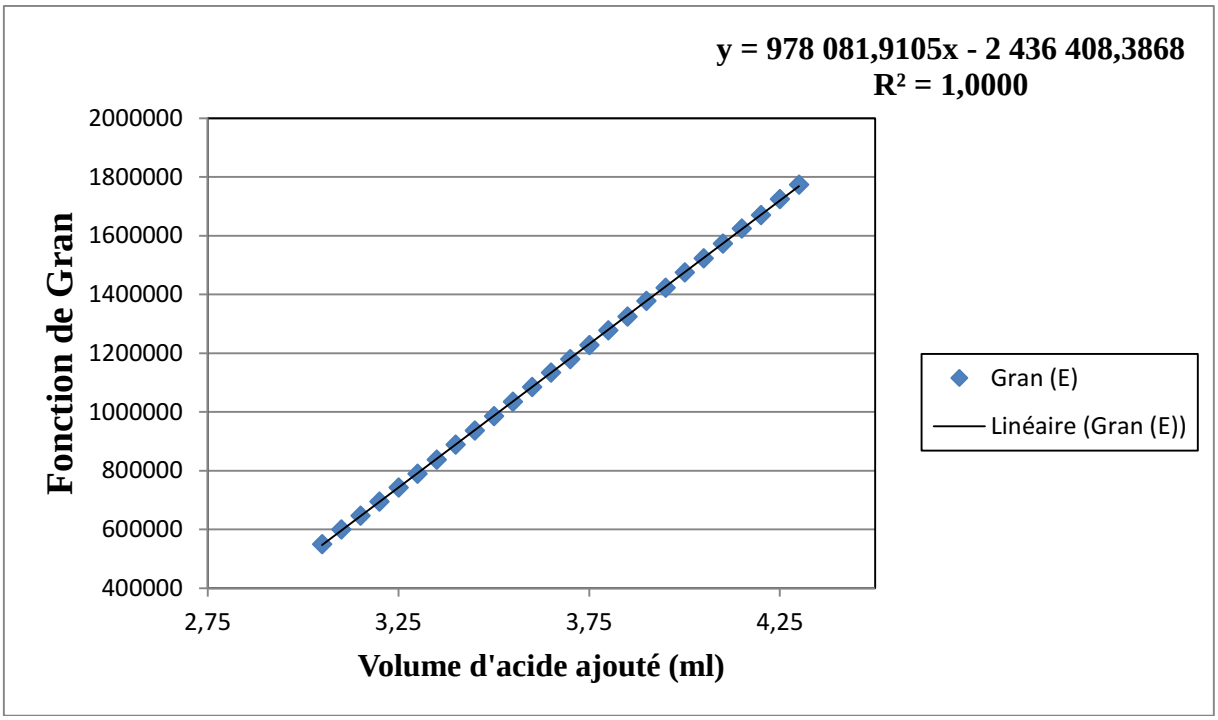

Figure 6: Fonction de Gran en fonction du volume d'acide ajouté

3.5.5 Sels nutritifs

L'analyse de sels nutritifs a été faite avec la méthode manuelle, par spectrophotométrie pour les silicates. Les nitrates et les nitrites ont été analysés par la méthode automatique SKALAR (Auto-Analyzer sur SAN PLUS).

Concernant les phosphates et l'ammonium, ces derniers ont été analysés avec les deux méthodes, manuelle et automatique.

3.5.5.1 Principe de la méthode manuelle

Le dosage des sels nutritifs se fait par colorimétrie, c'est une méthode de dosage chimique basée sur une réaction de coloration ; pendant laquelle le mélange entre le sel nutritif et les réactifs spécifiques aboutit à une solution finale qui tend vers une certaine coloration, et par conséquent absorbe l'énergie lumineuse à une certaine longueur d'onde.

L'absorbance de l'énergie lumineuse dépend de l'intensité de la coloration, qui est d'autant plus importante que la solution est concentrée en sel dosé.

Le principe de colorimétrie obéit à la loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon \times l \times C \quad \ldots(36)$$

- Ɛ : le coefficient d'extinction moléculaire.
- l : le trajet optique (cm).
- C : la concentration de la solution absorbante ($mol.l^{-1}$).

Cette loi, permet de définir l'absorbance en fonction de la concentration, en effectuant les mesures d'absorbance pour diverses concentrations.

La courbe d'étalonnage permet ensuite de déterminer la concentration du sel nutritif de l'échantillon par simple mesure de son absorbance et report sur le graphe Abs= *f* (c).

3.5.5.2 Principe de la méthode automatique

Les protocoles suivis pour l'analyse des sels nutritifs par la méthode de colorimétrie à flux continu sur chaine automatisée SKALAR sont décrits par le constructeur SKALAR.

Le fonctionnement de l'appareil repose sur un principe dynamique simple, celui de l'analyse liquide en flux continu : une veine liquide propulsée en continu par une pompe péristaltique dans un circuit analytique spécifique à chaque paramètre analysé. Les réactions chimiques s'effectuent dans cette veine en progression. L'analyse des échantillons est réalisée par séquence, ce qui permet une grande cadence de travail. Cette chaine de mesure automatisée est totalement pilotée par un microordinateur doté d'un logiciel spécifique.

A la fin de l'analyse, ce dernier fourni un fichier numérique contenant les résultats accompagnés de toutes les informations relatives à l'analyse.

Figure 7: L'auto Analyser San Plus

3.5.5.3 Prélèvement

L'échantillonnage des sels nutritifs a été fait après celui des gaz, dans des flacons en plastiques, remplis au maximum aux trois quarts de son volume et ensuite fixé avec 100µl de chlorure de mercure.

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

3.5.5.4 Appareillage

L'appareil utilisé pour cette analyse, est un spectrophotomètre à double faisceau, de type UV 1240 SHIMADZU.

La cuve utilisée est d'un trajet optique de 1 cm.

L'appareil doit être allumé au minimum 30 minutes avant de débuter la lecture des absorbances et réglé à la longueur d'onde optimale pour chacun des sels.

3.5.6 Chlorophylle *a*

La chlorophylle *a* est le pigment photosynthétique principal du phytoplancton. La mesure de sa concentration est utilisée pour l'estimation de la production primaire.

La mesure des pigments phytoplanctoniques repose sur leurs caractéristiques spectroscopiques : absorption de lumière (spectrophotométrie) ou fluorescence (fluorimétrie).

La mesure de la chlorophylle *a* au laboratoire a été effectuée par la méthode fluorimétrique selon le protocole proposé par Aminot et Kérouel (2004).

3.5.6.1 Principe de mesure

La chlorophylle *a* est un paramètre « particulaire » qui, pour une mesure précise en laboratoire, nécessite la récolte du matériel en suspension par filtration, suivie d'une extraction du filtre par un solvant.

La méthode fluorimétrique classique pour la mesure de la chlorophylle *a* repose sur la mesure de la fluorescence de l'extrait à une longueur d'onde unique avant et après acidification.

Avec ces données, les concentrations en chlorophylle *a* et en phéopigments *a* sont calculées en appliquant les équations proposées par Holm-Hansen *et al.* (1965).

La fluorimétrie est au moins d'un ordre de grandeur plus sensible que la spectrophotométrie. Ceci rend la fluorimétrie plus attractive dans le cas des zones oligotrophes (en évitant de filtrer des volumes élevés) et indispensable lorsque l'on ne dispose que de petits échantillons ne permettant pas d'obtenir des absorbances suffisamment élevées.

3.5.6.2 Prélèvement

L'échantillonnage de la chlorophylle *a* s'est fait en dernier, dans des bouteilles en plastiques d'1,5 L. En effet, le volume d'échantillon doit être déterminé en fonction de la richesse en phytoplancton, de la précision souhaitée ainsi que de la méthode de mesure (100ml à 2 litres dans le domaine côtier).

Après le prélèvement, les échantillons sont placés à l'abri de la lumière.

3.5.6.3 Analyse au laboratoire

L'analyse de la chlorophylle nécessite une protection permanente contre la lumière à toutes les étapes du protocole analytique, car ces pigments sont photosensibles.

La filtration des échantillons de chlorophylles « *a* » a été effectuée le jour de la sortie au laboratoire. La procédure de filtration et le mode de dosage sont décrits en annexe (06).

La concentration de la chlorophylle « *a* » et des phéopigments « *a* » est donnée par les équations suivantes :

$$[Chlorophylle\ a\ ](\mu g/l) = K \times \frac{R\max}{(R\max - 1)} \times (F^{NA} - F^{A}) \times \frac{v}{1000 \times V} \ldots(37)$$

$$[\text{Phéopigments } a](\mu g/l) = K \times \frac{Rmax}{(Rmax-1)}(Rmax \times F^{A} - F^{NA}) \times \frac{v}{1000 \times V} \ldots(38)$$

Avec :

- K : coefficient d'étalonnage.
- Rmax : rapport d'acidification maximum: $Rmax = \frac{F^{NA}}{F^{A}}$.
- F^{NA} : fluorescence de l'échantillon non acidifié.
- F^{A} : fluorescence de l'échantillon acidifié.
- V : volume d'eau filtrée (l).
- v: volume du solvant d'extraction (ml).

3.5.6.4 Détermination du blanc et du blanc de filtre

Le blanc constitué d'acétone à 90% (annexe 06) est mesuré avant chaque échantillon. Il permet de régler le zéro de l'appareil.

Le blanc de filtre constitué d'un filtre vierge comme celui utilisé pour la chlorophylle, a subit la même procédure que les échantillons.

3.5.6.5 Préparation des standards

La préparation des standards de chlorophylle *a* ainsi que la méthode de détermination de sa concentration dans l'échantillon à partir de la loi de Beer-Lambert sont décrites en annexe (06).

3.5.7 Calcul mathématique régissant l'équilibre des carbonates

Le calcul des paramètres des carbonates ($[HCO_3^-], [CO_3^{2-}], [CO_2], TCO_2, pCO_2$) s'est effectué à partir du pH et de l'alcalinité déjà mesurés et les constants de dissociation de Meharbach (1973), mais en échelle totale du pH selon Lueker, et al (2000) à l'aide du programme FORTAN développé au sein de l'équipe Interaction Milieu-Biodiversité Marine (IMBM) du LCVRM de l'ENSSMAL.

Les équations sont reportées en annexe (04).

3.5.8 Flux air-mer

- **Calcul de flux total d'oxygène**

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

$$F_{O_2} = K \times 0.24 \times \rho \times ([O_2] - [O_2^*]) \ldots(39)$$

- F_{O_2} : Flux air-mer d'oxygène en mmol.m^{-2}.j^{-1}.
- ρ : Densité en kg.l^{-1}.
- $[O_2]$:Concentration d'oxygène mesurée en µmol.kg^{-1}.
- $[O_2^*]$:Solubilité d'oxygène calculée en µmol.kg^{-1}.
- 0,24: Facteur de conversion du cm.h^{-1} en m.j^{-1}.

- K_T: Coefficient d'échange gazeux en cm.h^{-1} calculé selon Wanninkhof (1992) par l'équation :

$$K_T = f \times U^2 \times \sqrt{(\frac{589}{S_c})} \ldots(40)$$

- f : Facteur de proportionnalité. *f*= 0,31.
- U : vitesse de vent en m.s^{-1}.*u* = 2,85 m.s^{-1} (ONM, 2010).
- S_c : Nombre de Schmidt, il est calculé selon Wanninkhof (1992) avec :

$$S_c = 2073{,}1 - 125{,}62T + 3{,}6276T^2 - 0{,}043219T^3 \ldots(41)$$

- T : température mesurée en °C.

➢ **Calcul de flux total de dioxyde de carbone**

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

$$F_{CO_2} = K_T \times 0.24 \times \rho \times \alpha_{CO_2} \times \left(p_{CO_{2(mer)}} - p_{CO_{2(air)}}\right) \ldots(42)$$

- F_{CO_2} : Flux air-mer de dioxyde du carbone en mmol.m^{-2}.j^{-1}.
- ρ : Densité en kg.l^{-1}.
- α_{CO_2} : coefficient de solubilité du CO_2 en µmol.kg^{-1}.µatm^{-1}.
- $p_{CO_2}(mer)$: pression partielle de CO_2 de la couche de surface de l'eau en µatm.
- $p_{CO_2}(air)$: pression partielle de CO_2 de l'air en µatm : ($p_{CO_2}(air)$ = 397µatm, d'après la NOAA).
- 0.24 : facteur de conversion.
- K_T : Coefficient d'échange gazeux en cm.h^{-1} calculée selon Wanninkhof (1992).

Avec :

$$K_T = f \times u^2 \times \sqrt{(\frac{660}{S_c})} \ldots(43)$$

- f: Facteur de proportionnalité, *f*= 0,31.
- u: vitesse de vent en m.s^{-1}.*u* = 2,85 m.$^{s-1}$ (ONM, 2010).
- S_c: Nombre de Schmidt, calculé selon Wanninkhof (1992) avec :

$$S_c = 2073{,}1 - 125{,}62T + 3{,}6276T^2 - 0{,}043219T^3 \ldots(44)$$

- T : température mesurée en °C.
- 660 : nombre de Schmidt à T=120°C.

Résultats et discussion

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 30 et 31 mars 2015 sont reportés sur les tableaux dans l'annexe 07 sous forme de valeurs moyennes et extrêmes.

4.1 Hydrologie de la baie de Bou Ismail

4.1.1 Température

Dans la baie de Bou Ismail, les valeurs de températures « *in situ* » observées varient entre 15 et 17,6°C avec une moyenne de 15,66 °C ±0,27°C.

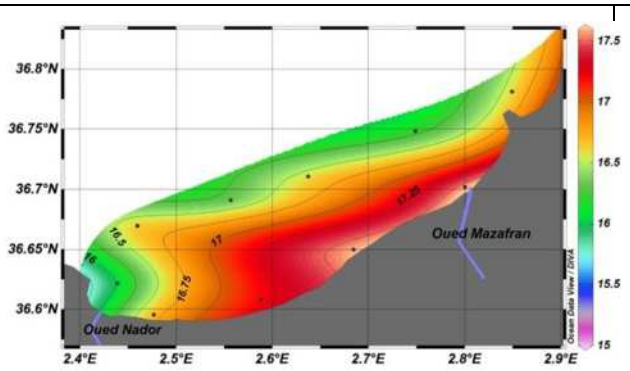

Figure 8: Distribution horizontale de la température (°C) dans les eaux de surface de la baie de Bou Ismail.

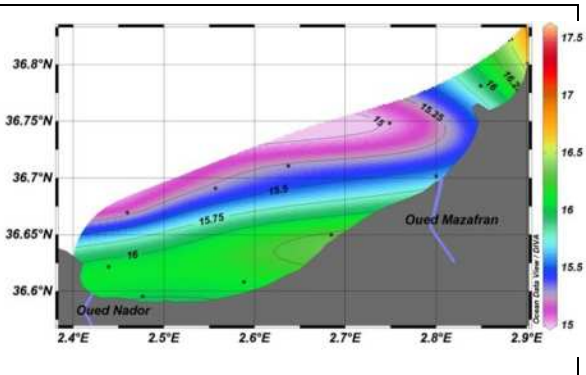

Figure 9: Distribution horizontale de la température (°C) dans les eaux profondes de la baie de Bou Ismail.

En surface la température varie entre 16°C et 17,6°C, avec une moyenne de 16,8°C.

La figure (08) montre la distribution de la température des eaux de surface de la baie. On observe une diminution de la température en allant de la côte vers le large, avec un maximum de 17,6°C dans les stations côtières peu profondes et un minimum de 16°C au large.

En profondeur, les températures sont plus froides qu'à la surface et varient entre 16,3 et 15°C avec une moyenne de 15,15°C (figure 09). On observe toujours le même gradient décroissant côte-large, avec des eaux légèrement plus froides dans la partie Est de la baie.

4.1.2 Salinité

Les valeurs de salinité « *in situ* » observées dans la baie de Bou Ismail, varient peu (36,3-36,5) avec une moyenne de 36,45±0,05.

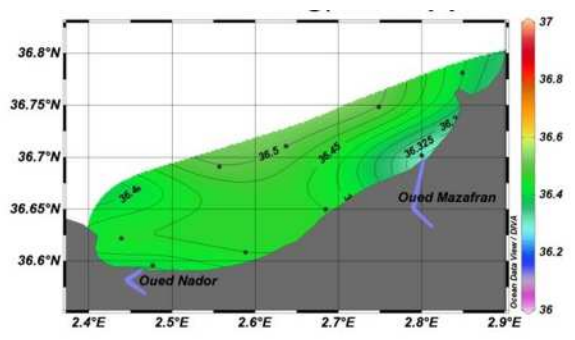

Figure 10 : Distribution horizontale de la salinité dans les eaux de surface de la baie de Bou Ismail.

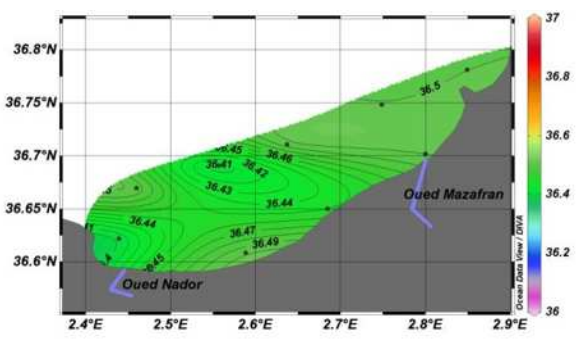

Figure 11: Distribution horizontale de la salinité dans les eaux profondes de la baie de Bou Ismail.

Que ce soit en surface ou en profondeur, les valeurs de salinité sont homogènes avec un minimum en face de l'Oued Mazafran.

4.1.3 Oxygène dissous

Les teneurs en oxygène dissous présentent un large éventail. En effet elles varient entre 274,54 et 239,2 µmol.Kg^{-1} ²avec une moyenne de 263,02±8,40 µmol.Kg^{-1}.

En surface, la concentration en oxygène dissous varie dans un intervalle de 257,37- 274,39 µmol.Kg^{-1} avec une moyenne de 265,37 µmol.Kg^{-1}.

En profondeur, les valeurs d'oxygène varient entre 239,2 et 272,48 µmol.Kg^{-1} avec une moyenne de 260,19 µmol.Kg^{-1}.

Que ce soit en surface ou en profondeur, les eaux de la partie Ouest sont plus oxygénées que celles de la partie Est, ceci peut être dû à la présence des herbiers à Posidonie utilisant les eaux usées domestiques de la ville riches en sels nutritifs (Voir figure 13 et 14). De plus, d'après la figure 14 qui montre la distribution d'oxygène dissous en profondeur, on observe un minimum d'oxygène dissous au niveau de l'Oued Mazafran qui peut être dû à l'absence d'herbier à Posidonie (PNUE, 2009) (voir figure 12). Cette figure montre également que les eaux du large à 50m de profondeur sont mieux oxygénées.

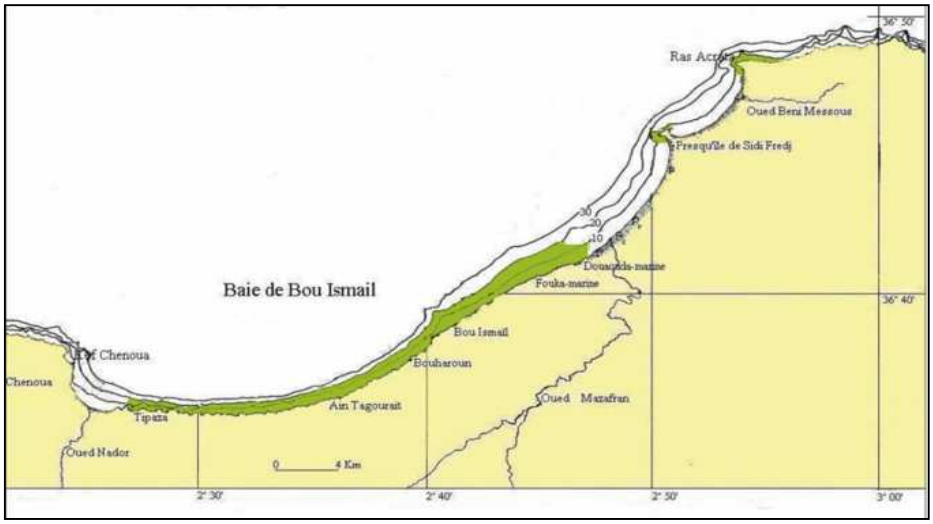

Figure 12: Répartition de l'herbier à Posidonie dans la baie de Bou-Ismail (Grimes, et al., 2006)

Les concentrations obtenues sont supérieures à celles observées dans la partie Est de la baie de Bou-Ismail (Djaoudi, et al., 2012) qui sont de 191,13±17,48 µmol.Kg^{-1} en moyenne pour le mois de Mai et aussi celles obtenues par (Harid, 2014) qui sont de 215,6±15,5 µmol.Kg^{-1} en moyenne pour le mois de juin.

Les fortes valeurs en oxygène dissous observées cette année à la fin du mois de mars, peuvent être dues aux basses températures observées, qui favorisent la solubilité de l'oxygène dans l'eau.

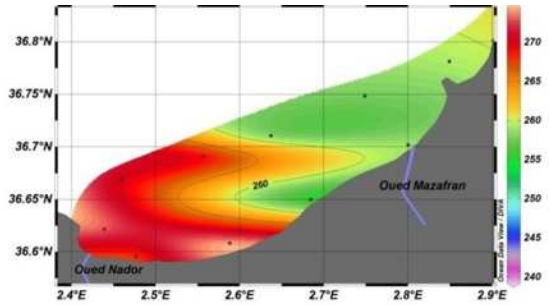

Figure 13: Distribution horizontale de l'oxygène dissous (µmol.Kg^{-1}) dans les eaux de surface de la baie de Bou Ismail.

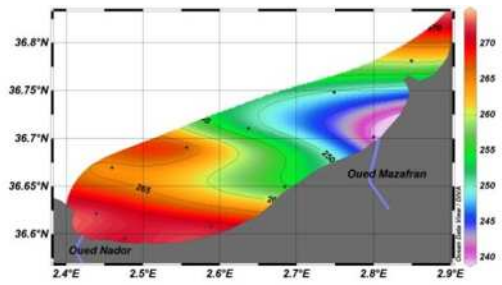

Figure 14: Distribution horizontale de l'oxygène dissous (µmol.Kg^{-1}) dans les eaux profondes de la baie de Bou Ismail.

4.2 Sels nutritifs et chlorophylle *a*

4.2.1 Nitrates et Nitrites

- Les concentrations en nitrates sont comprises entre 0,012 et 0,063 µmol.Kg^{-1} avec une moyenne de 0,0245±0,012 µmol.Kg^{-1}.

En surface, les valeurs de nitrates mesurées varient entre 0,012 et 0,028 µmol.Kg^{-1} avec une moyenne de 0,020 µmol.Kg^{-1}.

D'après la figure (15) qui représente la distribution des nitrates en surface de la baie, on remarque que les plus faibles concentrations se trouvent aux stations (10, 2 et 5) et le maximum de nitrates se trouve à la station 9 au large de l'Oued Mazafran.

En profondeur, les valeurs de nitrates mesurés varient entre 0,013 et 0,063 µmol.Kg^{-1} avec une moyenne de 0,028 µmol.Kg^{-1}.

La figure (16) montre de faibles concentrations de nitrates aux stations (10 et 5) et une concentration élevée à la station 1.

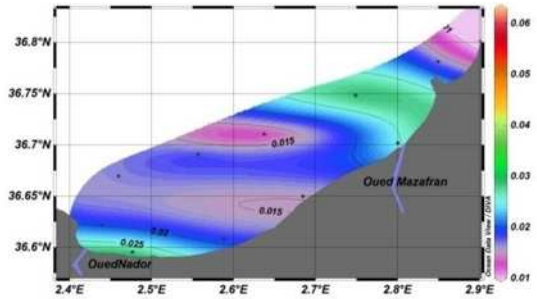

Figure 15: Distribution horizontale des nitrates (µmol.Kg^{-1}) dans les eaux de surface de la baie de Bou Ismail.

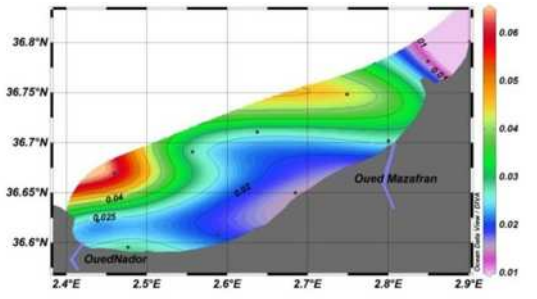

Figure 16: Distribution horizontale des nitrates (µmol.Kg^{-1}) dans les eaux profondes de la baie de Bou Ismail.

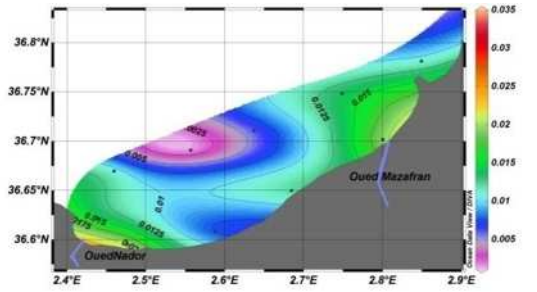

Figure 17 : Distribution horizontale des nitrites (µmol.Kg^{-1}) dans les eaux de surface de la baie de Bou Ismail.

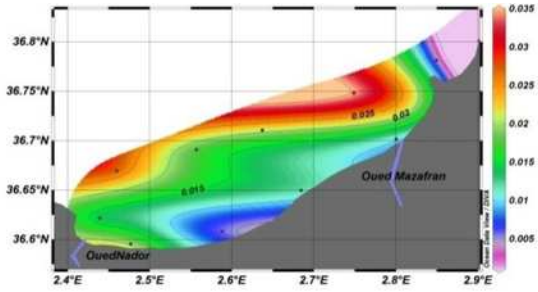

Figure 18 : Distribution horizontale des nitrites (µmol.Kg^{-1}) dans les eaux profondes de la baie de Bou Ismail.

- Les nitrites dans cette baie varient entre 0,001 à 0,035 µmol.Kg^{-1} avec une moyenne de 0,0145±0,008 µmol.Kg^{-1}.

En surface, les concentrations en nitrites varient entre 0,001 et 0,02 µmol.Kg^{-1} avec une moyenne de 0,011 µmol.Kg^{-1}.

D'après la figure (17) qui montre la distribution des nitrites en surface, on observe de faibles concentrations à l'exception de la station 4 et aux alentours de l'oued Mazafran, ceci peut être le résultat des apports directs en mer.

En profondeur, les concentrations en nitrites varient entre 0,0046 et 0,035 µmol.Kg^{-1} avec une moyenne de 0,016 µmol.Kg^{-1}.

On remarque, une diminution de la concentration en nitrites en allant de la côte vers le large, avec un maximum de 0,035 µmol.Kg^{-1} au niveau de la station 9 (figure 18).

Les concentrations de ces deux sels nutritifs obtenues dans notre période d'étude (Printemps) sont faibles comparées à celles trouvées par (Djaoudi, et al., 2012) qui sont de 0,22±0,16 µmol.Kg^{-1} en moyenne pour les nitrates et 0,040±0,047 µmol.Kg^{-1} pour les nitrites et de

(Djahnit, et al., 2013) qui sont de 1,02±0,51 µmol.Kg^{-1} en moyenne pour les nitrates et 0,15±0,08 µmol.Kg^{-1} pour les nitrites durant le mois de Mai.

On remarque qu'il n'y a pas grande différence en surface et en profondeur, ce qui suggère que les nitrates et nitrites sont consommés sur toute la colonne d'eau.

4.2.2 Phosphates

Les concentrations en phosphates observées dans la baie de Bou Ismail varient entre 0,246 et 2,503 µmol.Kg^{-1} avec une moyenne de 0,418±0,474 µmol.Kg^{-1}.

Que ce soit en surface ou en profondeur, les valeurs de phosphates sont homogènes.

Les valeurs les plus élevées sont observées en surface à l'extrémité de la partie Ouest de la Baie de Bou-Ismail et aussi en face de la ville de Bou-Ismail ; Ceci est peut être lié à un apport d'eau usée chargée en détergents riches en polyphosphates.

Nos résultats sont à peu près similaires à ceux obtenus par (Djaoudi, et al., 2012) et (Djahnit, et al., 2013) qui sont respectivement de 0,54 µmol.Kg^{-1} et 0,4 µmol.Kg^{-1} en moyenne.

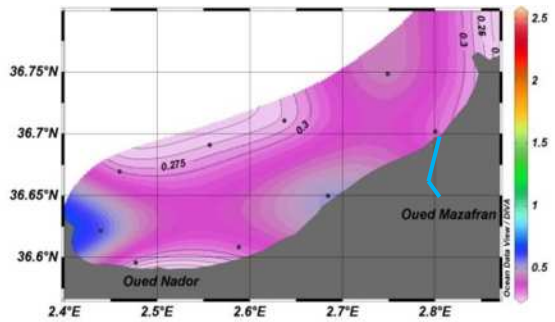

Figure 19: Distribution horizontale des phosphates (µmol.Kg^{-1}) dans les eaux de surface de la baie de Bou Ismail.

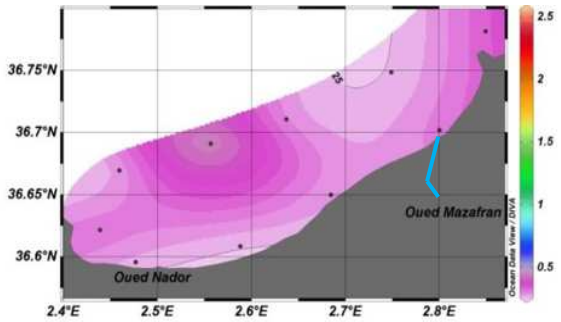

Figure 20 : Distribution horizontale des phosphates (µmol.Kg^{-1}) dans les eaux profondes de la baie de Bou Ismail.

Si on compare nos résultats avec les travaux précédents effectués dans la baie de Bou-Ismail depuis 2002 (Hadouche (2002), Khaouni (2003), Djahnit (2013)), on remarque une augmentation des teneurs en phosphates durant ces douze (12) ans, avec une diminution des teneurs en nitrates (figure 21) due à la réduction des terrains agricoles et le développement de l'urbanisation.

On remarque également que les rapports N/P calculés diminuent d'une période à l'autre. Ces rapports sont perturbés par la pollution et les rejets directs en mer.

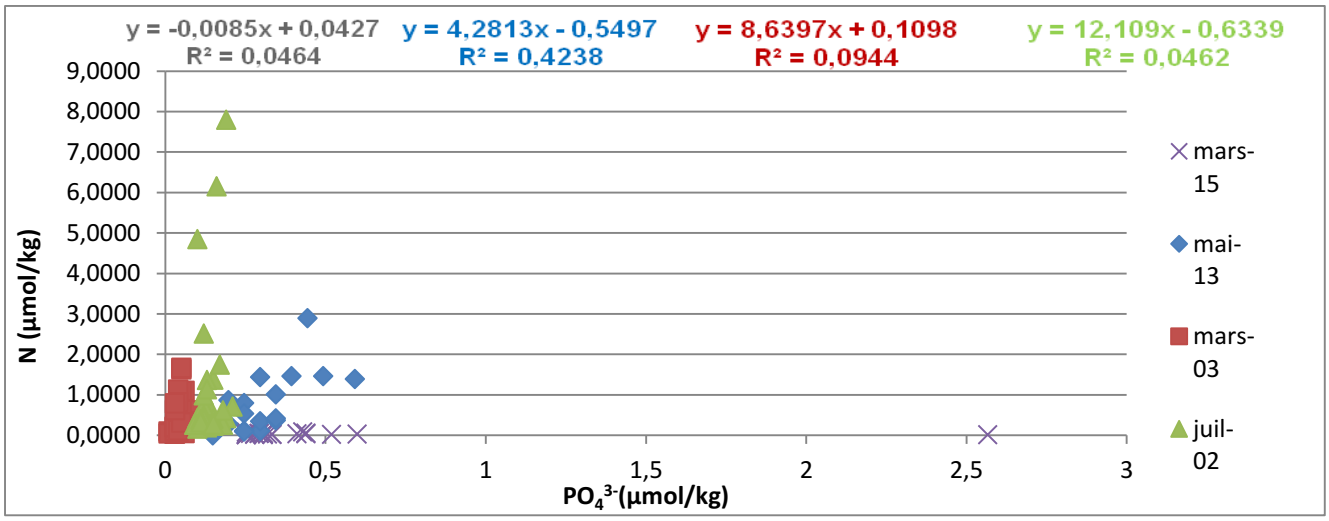

Figure 21 : Evolution des teneurs en phosphates et nitrates dans la baie de Bou-Ismail

4.2.3 Ammonium

Les teneurs en ammonium fluctuent entre 1,294 et 5,413 µmol.Kg^{-1} avec une moyenne de 2,404±0,995 µmol.Kg^{-1}.

En surface, les concentrations d'ammonium varient entre 1,29 et 5,41µmol/kg avec une moyenne de 2,70 µmol.Kg^{-1}.

Que ce soit en surface ou en profondeur (figure 22 et 23), on remarque une décroissance des teneurs en ammonium de la côte vers le large, avec une valeur maximale au niveau de la station 7 qui est probablement due aux rejets côtiers d'eaux usées industrielles et domestiques dans cette baie qui subit une anthropisation.

Ces concentrations sont plus faibles par rapport à celles trouvées par (Djahnit, et al., 2013) qui sont de 6,57 ± 4,029 µmol.Kg^{-1} en moyenne.

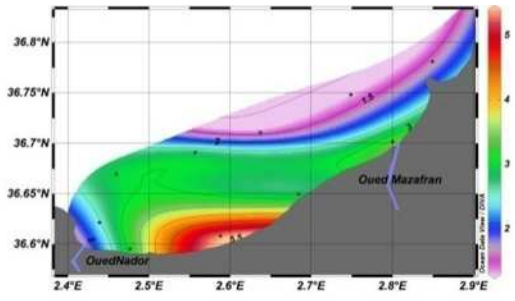

Figure 22 : Distribution horizontale de l'ammonium (µmol.Kg^{-1}) dans les eaux de surface de la baie de Bou Ismail.

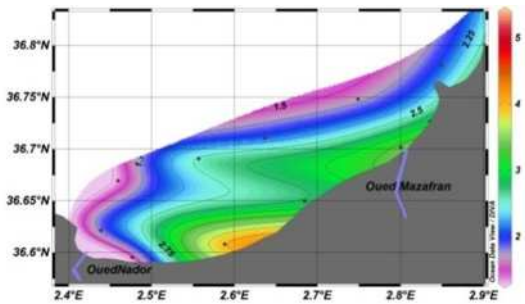

Figure 23:Distribution horizontale de l'ammonium (µmol.Kg^{-1}) dans les eaux profondes de la baie de Bou Ismail.

4.2.4 Les silicates

Les valeurs de silicates observées dans la baie de Bou Ismail varient entre 1,35 et 2,89µmol/kg avec une moyenne de 1,68±0,33 µmol.Kg^{-1}.

En surface, les concentrations varient dans un intervalle compris entre 1,35 – 2,89 µmol.Kg^{-1} avec une moyenne de 1,74 µmol.Kg^{-1}.

En profondeur, les concentrations en silicates varient entre 1,40 et 1,75 µmol.Kg^{-1} avec une moyenne de 1,58 µmol.Kg^{-1}.

Les valeurs observées sont inférieures à celles obtenues par (Djahnit, et al., 2013) qui sont de 2,58 ± 1,54 µmol.Kg^{-1} en moyenne et similaires à celles obtenues par (Djaoudi, et al., 2012) qui sont de 1,28 ±0,61 µmol.Kg^{-1} .

Le maximum de silicates est observé près de l'embouchure de Mazafran. Comme pour l'ammonium, on observe un gradient décroissant côte large. Le point chaud pour la silice est l'oued Mazafran et pour l'ammonium ce sont les zones à fortes concentration urbaine (Bouharoune et Bou Ismail). Ce gradient côte-large reflète l'intensité des activités anthropiques côtières qui expliquent les fortes teneurs en ammonium et silicates et leur atténuation en allant vers le large.

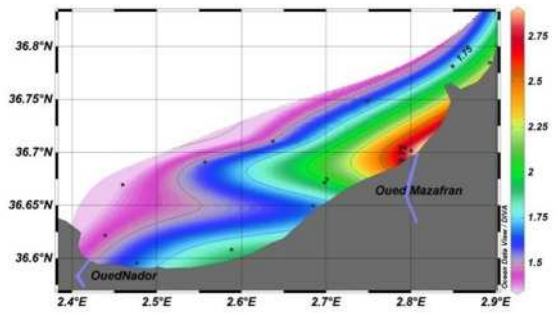

Figure 24: Distribution horizontale des silicates (µmol.Kg^{-1}) dans les eaux de surface de la baie de Bou Ismail.

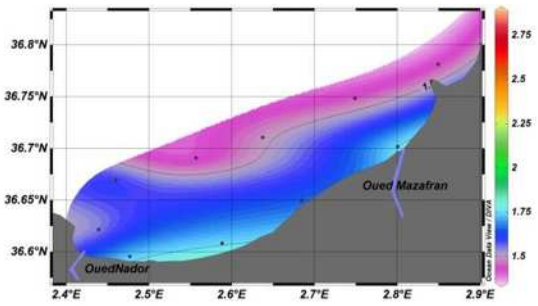

Figure 25: Distribution horizontale des silicates (µmol.Kg^{-1}) dans les eaux profondes de la baie de Bou Ismail.

4.2.5 Chlorophylle *a*

Les valeurs de la chlorophylle *a* observées dans la baie de Bou Ismail varient entre 0,41 et 1,43 µg.l^{-1}avec une moyenne de 0,89±0,25 µg.l^{-1}.

En surface, la concentration en chlorophylle varie entre 0,60 et 1,12 µg.l^{-1}avec une moyenne de 0,84 µg.l^{-1}.

La figure (26) montre la distribution de la chlorophylle *a* en surface de la baie. On observe qu'il y'a plus de chlorophylle *a* dans la partie Est que dans la partie Ouest de la baie, avec un maximum au niveau de la station 9.

En profondeur (environ 50m), la concentration en chlorophylle « *a* » varie entre 0,41 et 1,43 µg.l^{-1}avec une moyenne de 0,94 µg.l^{-1}. Cette moyenne est supérieure à celle de surface.

On remarque une distribution hétérogène de la chlorophylle *a* dans les eaux du fond de la baie, avec un minimum au niveau de la station 8 et un maximum au niveau de la station 1 (figure 27).

Les concentrations obtenues pendant ce début de printemps 2015, sont supérieures à celles observées par (Djaoudi, et al., 2012) qui sont de 0,064±0,03 µg.l^{-1}en moyenne pendant le mois de Mai, et inférieures à celles observées par (Djahnit, et al., 2013) qui sont de 5,14±2,73 µg.l^{-1}pendant le mois de Mai.

Le constat établi après comparaison de nos résultats avec ceux de (Djaoudi, et al., 2012), est qu'il existe une corrélation inverse entre la chlorophylle *a* et les nitrates. Dans notre cas, le maximum de chlorophylle *a* correspond au minimum de nitrates.

On remarque également, en comparant avec les résultats d'ammonium, que le maximum de chlorophylle *a* correspond au minimum d'ammonium ; ce qui peut être expliqué par sa consommation lors de la photosynthèse.

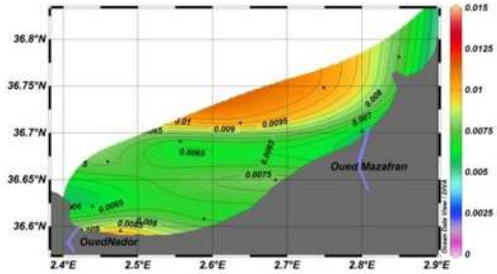

Figure 26: Distribution horizontale de la chlorophylle *a* (µg.l^{-1}) dans les eaux de surface de la baie de Bou Ismail.

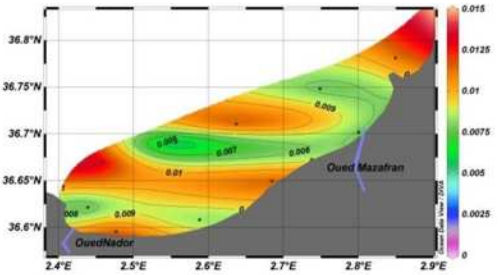

Figure 27: Distribution horizontale de la chlorophylle *a* (µg.l^{-1}) dans les eaux profondes de la baie de Bou Ismail.

D'après ces observations (température, oxygène dissous, sels nutritifs et chlorophylle *a*), les fortes valeurs d'oxygène dissous peuvent être expliquées par la forte solubilité de ce dernier dans l'eau de mer, dues aux basses températures, ainsi qu'à une activité photosynthétique pendant cette période (fin mars). *L*es faibles concentrations de sels nutritifs corroborent cette hypothèse.

4.3 Système des carbonates

4.3.1 pH et pression partielle de CO2 (pCO_2)

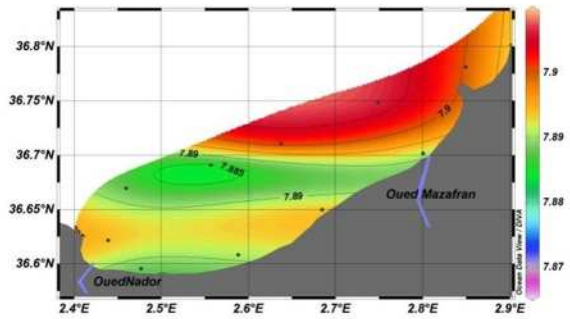

Figure 28: Distribution horizontale du pH dans les eaux de surface de la baie de Bou Ismail.

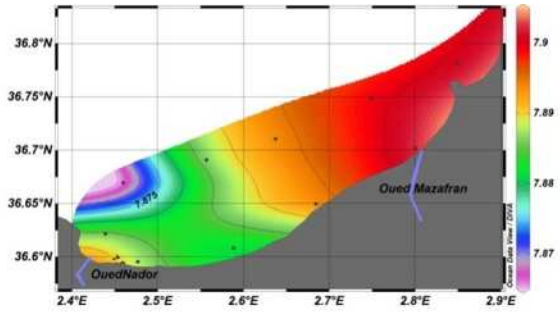

Figure 29: Distribution horizontale du pH dans les eaux profondes de la baie de Bou Ismail.

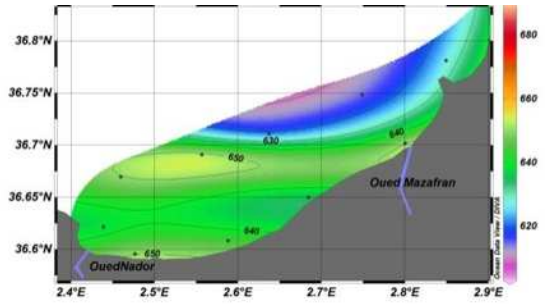

Figure 30: Distribution horizontale du pCO_2 (µatm) dans les eaux de surface de la baie de Bou Ismail.

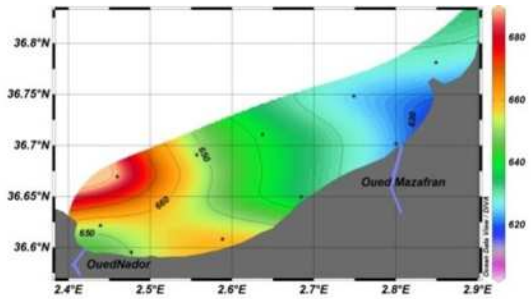

Figure 31: Distribution horizontale du pCO_2 (µatm) dans les eaux profondes de la baie de Bou Ismail.

Le pH total varie autour d'une moyenne de 7,971±0,01.

Que ce soit en surface ou en profondeur, les valeurs les plus élevées de pH sont observées dans la partie Est de la baie. (figure 28-29). En surface le maximum de pH correspond au maximum de chlorophylle *a*.

Les valeurs de pH observées dans la baie de Bou Ismail en ce printemps 2015 sont similaires à celles trouvées par (Harid, 2014) qui sont de 7,860±0,01 en moyenne.

Les valeurs du pCO_2 varient entre 689,13 et 602,95 µatm avec une moyenne de 640,95±19,69µatm.

La moyenne de pCO_2 en surface est de 638,56µatm et de 644,48µatm en profondeur.

En surface, les valeurs les plus faibles de pCO_2 se trouvent au large, avec un minimum au niveau de la station 2 (figure 30).

En profondeur, les valeurs les plus faibles de pCO_2 sont observées au niveau de l'Oued Mazafran.

Les résultats trouvés sont faibles comparés aux valeurs trouvées par Zerrouki (2014) qui sont de 924,39±22,61µatm en moyenne. Ces faibles valeurs peuvent être induites par les faibles 0températures trouvées en ce printemps 2015.

De façon générale le pH de la partie Est de la Baie de Bou-Ismail est légèrement supérieur au pH observé dans la partie Ouest bien que cette partie est la plus oxygénée à cause de la présence de phanérogames marines.

4.3.2 Alcalinité totale et Carbone inorganique total TCO_2

Les valeurs d'alcalinité totale observées dans la baie de Bou Ismail varient entre 2490,93 et 2427,23 µmol.l^{-1} avec une moyenne de 2465,57±15,21 µmol.l^{-1}.

Lda concentration moyenne d'alcalinité totale est de 2466 µmol.l^{-1} dans les eaux de surface et de 2470,59 µmol.l^{-1} en profondeur.

En surface, les valeurs d'alcalinité les plus élevées se situent au tour de l'Oued Mazafran avec une légère décroissance en allant vers le large (figure 32).

En profondeur, on remarque que les valeurs les plus élevées d'AT se trouvent dans les deux extrémités Est (Station d'El Djamila) et Ouest (Oued Nador) de la baie (figure 33).

Les résultats obtenus sont supérieurs à ceux trouvés par (Zerrouki, 2014) qui sont compris entre 2395,16 et 2479,43 µmol.kg^{-1} et inferieures aux valeurs trouvées

Les valeurs du carbone inorganique total observées fluctuent entre 2327,32 et 2261,55 µmol.kg^{-1} avec une moyenne de 2294±16,98 µmol.kg^{-1}.

En surface, le TCO_2 varie entre 2269,33 et 2309,28 µmol.kg^{-1} avec une moyenne de 2290,94 µmol.kg^{-1}.

Dans les eaux superficielles de la baie, on observe un maximum de TCO_2 au niveau d'Oued Mazafran. Cela est probablement dû à l'oxydation de la matière organique apportée par les apports continentaux.

En profondeur, le TCO_2 varie entre 2279,5 et 2327,32 µmol.kg^{-1} avec une moyenne de 2301,89 µmol.kg^{-1}.

On remarque, une diminution du TCO_2 en allant de l'Ouest vers l'Est, avec un maximum au large de Oued Nador et un minimum au niveau de la station 5 (figure 34).

Les valeurs trouvées sont similaires à celles de Zerrouki (2014) qui tournent autour de 2234,35 et 2356,73µmol.kg^{-1}, inferieures à celles trouvées par Djahnit et al. (2013) et supérieures à celles trouvées par Djaoudi et al. (2012) qui sont de 2327,77 ± 26,11 µmol.kg^{-1} et 2028,35 µmol.kg-1 en moyenne respectivement.

Au large, on observe un minimum d'AT accompagné d'un minimum de TCO_2 et pCO_2, avec un maximum de chlorophylle *a* et de pH, ceci est probablement dû à une activité photosynthétique phytoplanctonique associée à une activité calcifiante.

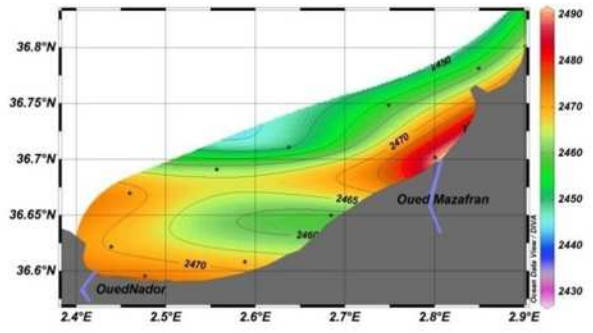

Figure 32: Distribution horizontale de l'AT (µmol.l^{-1}) dans les eaux de surface de la baie de Bou-Ismail.

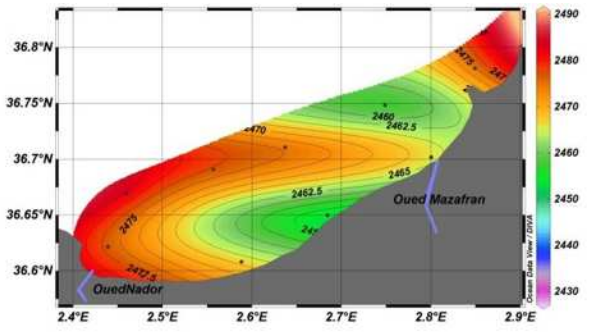

Figure 33: Distribution verticale de l'AT (µmol.l^{-1}) dans les eaux profondes de la baie de Bou-Ismail.

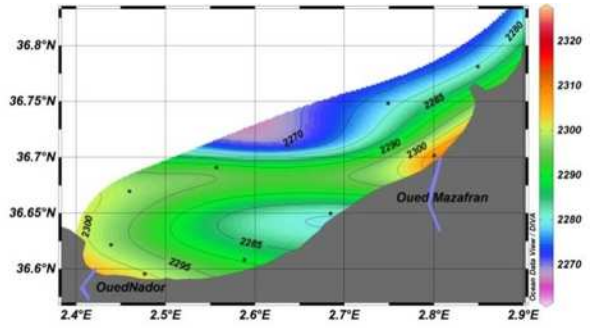

Figure 34: Distribution horizontale du TCO_2 (µmol.kg^{-1}) dans les eaux de surface de la baie de Bou-Ismail.

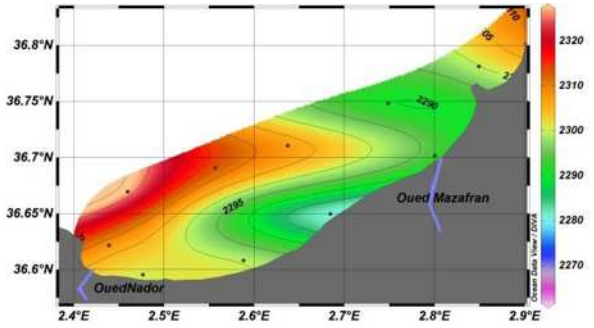

Figure 35: Distribution horizontale du TCO_2 (µmol.kg^{-1}) dans les eaux profondes de la baie de Bou-Ismail.

4.3.3 Echange air-mer : oxygène-carbone

Les eaux de cette baie sont sursaturées en oxygène, surtout celles de la partie Ouest ; due à la présence de Posidonie (figure 37).

La figure 37 montre que le minimum de ΔpCO_2 se trouve au large de l'Oued Mazafran, ceci coïncide avec le maximum de chlorophylle *a* (figure 26), et donc la forte consommation du CO_2 dans cette partie est due à une importante activité photosynthétique.

Les valeurs des flux air-mer de CO_2 observées dans la baie de Bou-Ismail varient entre 1,846 et 6,966 mmol.m^{-2}.j^{-1} avec une moyenne de 3,884 ±2,351 mmol.m^{-2}.j^{-1}, et ceux des flux air-mer d'O_2 observées, varient entre 6,993 et 21,663 mmol.m^{-2}.j^{-1} avec une moyenne de 12,05 ± 5,606 mmol.m^{-2}.j^{-1}.

Les flux air-mer en O_2 obtenues sont supérieures à ceux de (Zerrouki, 2014) qui tournent autour d'une moyenne de -9,34 mmol.m^{-2}.j^{-1} en Juin 2014. Alors que les flux air-mer en CO_2 sont inférieurs.

Les valeurs calculées des flux air-mer en O_2 et en CO_2 montrent que la baie de Bou-Ismail se comporte comme une importante source d'oxygène pour l'atmosphère, et une faible source de CO_2. Que ce soit pour l'O_2 ou pour le CO_2, l'intensité des flux dans la partie Est de la baie est plus importante.

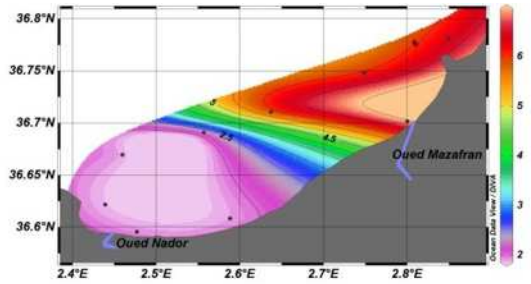

Figure 36 : Distribution horizontale du flux air-mer de $\boldsymbol{CO_2}$ (mmol.m^{-2}.j^{-1}) de la bai de Bou-Ismail.

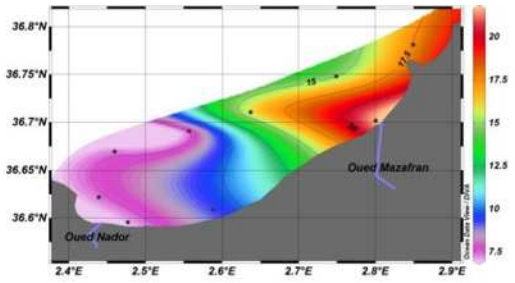

Figure 37 : Distribution horizontale du flux air-mer d'$\boldsymbol{O_2}$ (mmol.m^{-2}.j^{-1}) de la baie de Bou-Ismail.

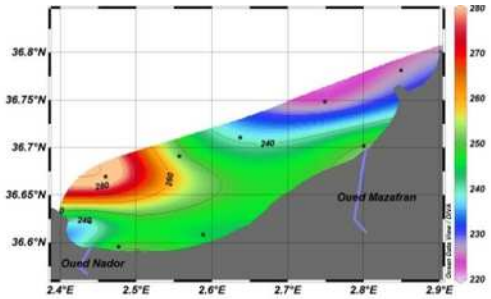

Figure 38 : Distribution horizontale du $\Delta p\boldsymbol{CO_2}$ dans les eaux de surface de la baie de Bou-Ismail.

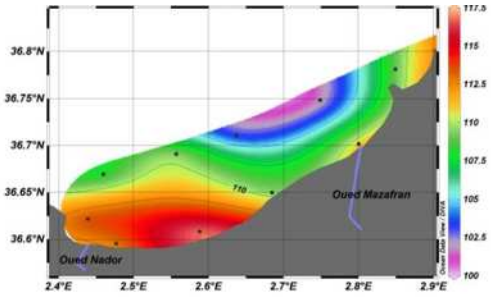

Figure 39 : Distribution horizontale du $\%\boldsymbol{O_2}$ dans les eaux de surface de la baie de Bou-Ismail.

4.3.4 Evolution des paramètres du système des carbonates et de l'oxygénation

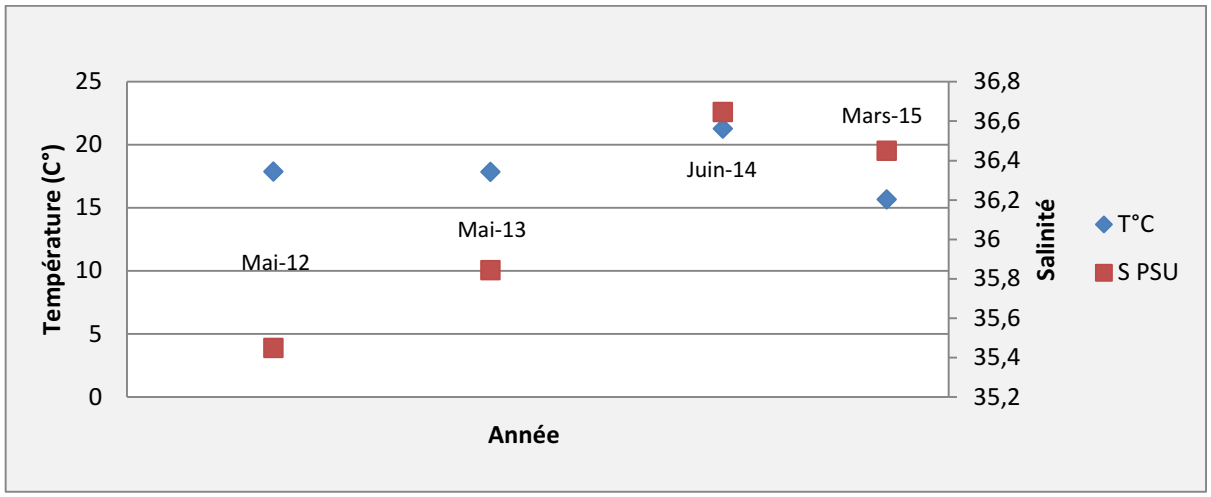

Figure 40: Evolution des moyennes de température et de salinité observées dans la baie de Bou-Ismail durant ces quatre dernières années

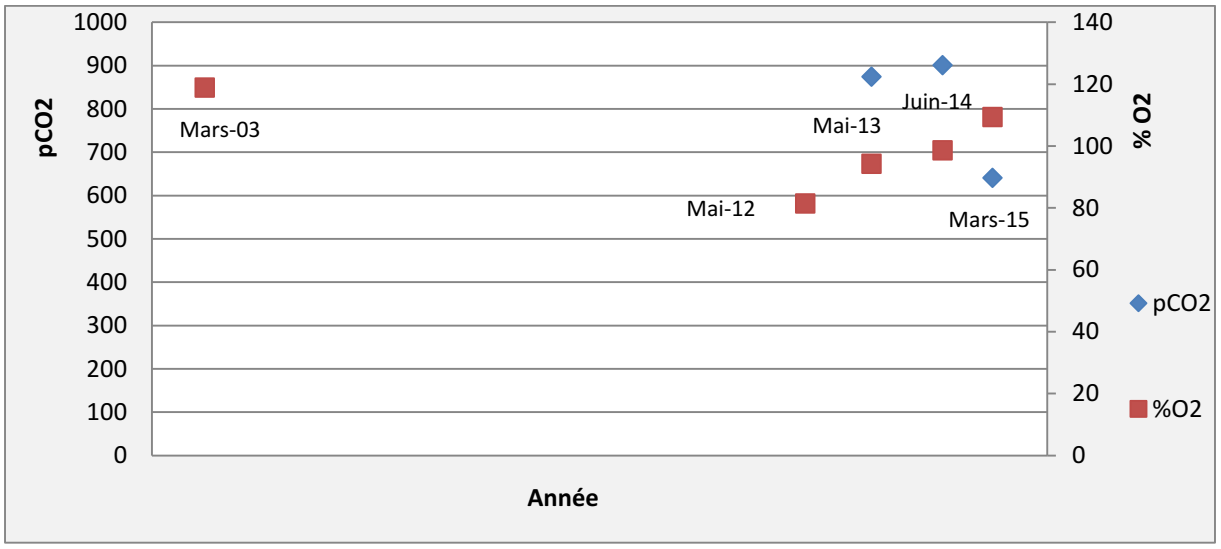

Figure 41: Evolution de pCO_2 et de $\%O_2$ dans la baie de Bou-Ismail durant ces quatre dernières années

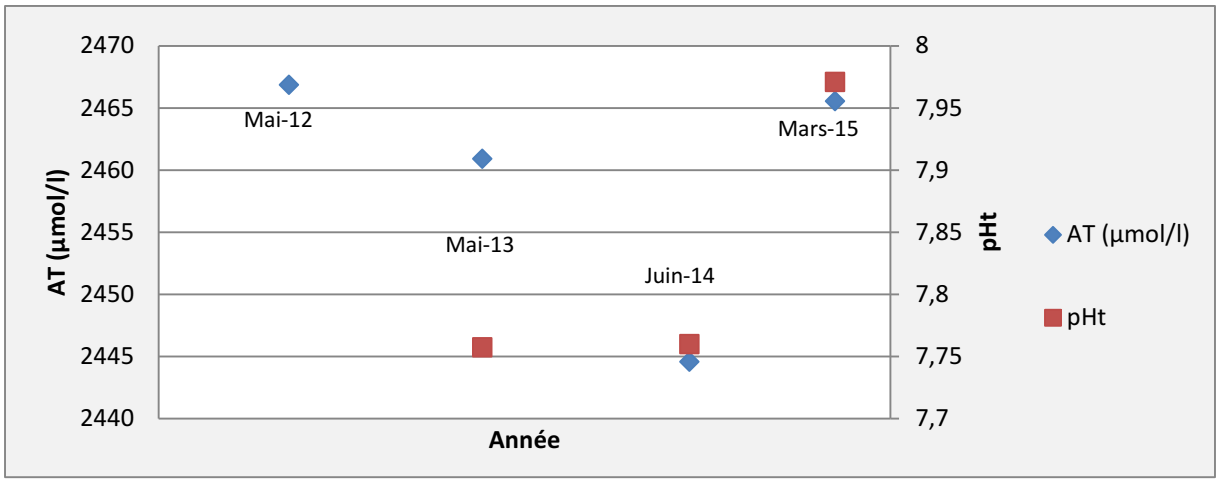

Figure 42: Evolution des moyennes d'Alcalinité et de pH observées dans la baie de Bou-Ismail durant ces quatre dernières années

En comparant les résultats obtenus en ce début de printemps 2015 par rapport aux travaux antérieurs, les températures trouvées sont les plus faibles avec des salinités variant entre 36.3 et 36.5 (figure 40).

Pour l'oxygène dissous et le pCO_2, les eaux de la baie dans notre période d'étude sont les plus saturées en O_2 à l'exception des travaux de (Khaouni et al., 2003) ; ce qui peut être expliqué par des facteurs physiques dont les faibles températures obtenues qui accentuent la solubilité de l'oxygène dans l'eau mais aussi modifie la thermodynamique du CO_2 faisant qu'on a obtenue les pCO_2 les plus faibles dans la baie, ainsi qu'à des facteurs biologiques notamment la photosynthèse (figure 41).

Conclusion

5 Conclusion

Les objectifs de ce travail étaient, dans un premier temps d'acquérir les différentes méthodes de mesure qui nous ont permis de mener à bien et à terme et non sans difficultés ce travail.

De plus, l'étude de l'eutrophisation et des paramètres du carbone dans la baie de Bou-Ismail ; afin d'évaluer la distribution des paramètres physico-chimiques et géochimiques (température, salinité, pH, oxygène dissous, alcalinité totale, TCO_2, PCO_2 , chlorophylle, sels nutritifs et flux air-mer) a permis d'obtenir une aperçu sur les effets du changement climatique et activités anthropiques dans la baie de Bou-Ismail ; objectif important du programme MERMEX .

Au terme de ce travail, nous sommes arrivées à certaines conclusions, nous citons :

- ✓ La distribution de la salinité est homogène dans toute la baie.
- ✓ De faibles températures induisant des eaux sursaturées en oxygène et les pCO_2 les plus faibles.
- ✓ La partie Ouest de la baie est mieux saturée en oxygène que la partie Est.
- ✓ D'importants gradients décroissants côte-large observés.
- ✓ Activité photosynthétique au large de la baie, associée à une activité calcifiante.
- ✓ Teneurs faibles en sels nutritifs par rapport aux travaux antérieurs.
- ✓ La baie de Bou-Ismail se comporte comme étant une source importante d'O_2 et contrairement aux résultats précédents, une faible source de CO_2.
- ✓ Dans notre cas, on n'a pas pu distinguer l'eutrophisation du signal saisonnier naturel.

Recommandations et perspectives :

- ✓ Inter-calibration par rapport aux autres laboratoires concernant les sels nutritifs.
- ✓ Une étude courantologique, permettant de mieux comprendre la dispersion de la pollution.
- ✓ Estimations récentes des débits des Oueds et des rejets d'eaux usées et leurs natures.
- ✓ Une identification des espèces phytoplanctonique permettrait de mieux comprendre les processus de production.
- ✓ Plus d'études sur la baie de Bou-Ismail, pourrait aider à mieux comprendre les phénomènes physico-chimiques et biologiques de cette baie.
- ✓ Un suivi mensuel de la baie, permettrait de suivre l'évolution de la pollution, le cycle du pH, le comportement de la zone comme source ou puits de carbone et oxygène dans cette baie.
- ✓ Homogénéisation des méthodes et protocoles de mesure pour des résultats comparables.

Bibliographie

Bibliographie

Al Sid Chikh, S et al. (2009). *Diagnostic du Littoral ouest algérois pour une gestion intégrée. (The 5 th International Symposium on Sandy beaches,* Rabat Octobre 19-23, 2009).

Aminot, A et al. (1983). *Manuel des analyses chimiques en milieu marin .* France: CNEXO, 395 p.

Aminot, A et al. (2004). *Hydrologie des écosystème marin.. Paramètres et analyses. France: Ifremer,* 336 p.

ANRH. (2013). *Agence Nationale des Ressources Hydroliques.* Alger : ANRH.

Barnett, T.P et al.

(2005). Penetration of human-induced warming into the world's oceans.*Science, Vol.*309, pp. 284-287.

Beaugrand, G et al. (2010). Conséquences des changements climatiques en milieu océanique. *VertigO, Vol.8, pp. 10-33.*

Bégovic, M. (2001). *Contribution à l'étude du système des carbonates en Méditerranée-Distribution et variation spatio-temporelle de la présion partielle de CO2 dans les eaux superficielles du bassin Liguro-Provençal.*France.

Belkessa, R et al. (2008). *Protection Works Of The Sea Coast In Algeria. Copedec , VII.*

Benschneider, K et al. (1952). A new spectrophotometric determination of nitrite in seawtaer. *Journal Marine Research ,Vol.*11, pp. 23-31.

Bethoux, I.P (1980). Le phosphore et l'azote en mer méditerranée, bilan et fertilité potentielle. *Marine chemistry , Vol.*10, pp. 141-158.

Bethoux, P et al. (1998). Nutients in the mediterranean sea, mass balance and statistical analysis of concentration with respect to environnemental change. *Marine chemistry ,* Vol.63, pp. 155-169.

Boulahdid, M. (1987). *Analyse des sels nutritifs dans l'eau de mer: Etude du mélange des masses d'eaux et de l'oxydation de la matière organique dans l'ocean.Th.: Géochimie fondamentale,* France.

Braîk, D.J. (1989). *Etude de la dynamique sédimentaire devant Bouismail-Sédimentologie-Problèmes d'érosion du littora-Aménagement. Magister,* Algérie : U.S.T.H.B , 174 p.

Carbiener, R (1992). *Compositions lessivielles avec eau sans phosphates et protection des milieux aquatiques.Rapport au secrétaire d'état auprés du premier minister chargé de l'environnement. 182 p.*

Chavance, P et al. (1986). Niveau d'exploitation en 1982 et potentialité régionale de la pêcherie chalutière algérienne.Application d'un modèle de production composite. *FAO.fish.rep , Vol.*347, pp. 113-134.

Bibliographie

Copin-Montégut, G (1996). *Chimie de l'eau de mer France: Institut Océanographique ,* 319 p.

Dickson, A et al. (2007). *Guide to the best practices for ocean CO2 measurements.*North Pacific Marine Sciences Organisation, PICES,Vol.3, pp. 191.

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 , Vol.28A, pp. 609-623.

Dickson, A.G et al. (1987). A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in sea water media.*Deep-Sea Research ,* Vol.34, pp. 1733-1743.

Dickson, A.G et al. (1979). The estimation of acid dissociation constants in sea water media from potentiometric titrations with strong base.*Marine Chemistry* ,Vol.7, pp. 89-99.

Dickson, A.G (1993). pH buffers for sea water media based on the total hydrogen ion concentration scale.*Deep-sea Research , Vol.*40, pp. 107-118.

Djahnit, N et al. (2013). *Imapacts des apports de l'Oued Mazafran sur le système des corbonates et sur les paramètres du milieu de la partie Est de la baie de Bou-Ismail. Ingénieurat,Algérie :* ENSSMAL , 77 p.

Djaoudi, K et al. (2012). *Etude des paramètres physico-chimiques et du système des carbonates dans la partie Est de la baie de Bou Ismail.Etat des lieux. Ingéniorat, Algérie :* ENSSMAL, 54 p.

Frontier, S et al. (1993). *Ecosystème Structure Fonctionnement Evolution Collecte d'écologie. France :* . Masson , 447 p.

Grimes, S et al. (2006). Programme d'aménagement côtier algérois.Bilan et Diagnostic.Protection des sites sensibles naturels marins du secteur Cap Djenet au Mont Chenoua.Partie II / Flore et Végétation marines, Algérie : *CAR/PAP-PAM-PNUE* , pp. 1-123.

Guy, J et al. (2008). *Les puits de carbone.* France : Lavoisier , 171 p.

Hansell, D.A et al. (2009). Dissolved organic matter in the ocean: A controversy stimulates new insights.*Oceanography , Vol.*22, pp. 202-211.

Hansson, I (1973). A new set of acidity constants for carbonic acid and boric acid in seawater.*Deep-sea research , Vol.20, pp. 100-9.*

Harid, R (2014). *Etude de l'oxygène dissous et des paramètres du carbone dans la baie de Bou-Ismail en été 2014. Ingéniorat, Algérie : ENSSMAL , 58 p.*

Hassoun, A.R (2014). *Analyse et Modélisation de l'Acidification en Mer Méditerranée.Environmental Science. Doctorat,* France : Université de Perpignan Via Domitia , 155 p.

IPCC. (2014). *Climate change 2014: Synthesis Report*.

IPCC. (2007). *Climate Change2007: the physical science basis.* Cambridge.

Bibliographie

Khaouni, L (2003). *Etude des variations spatio-temporelles des sels nutritifs et de l'oxygène dissous dans la baie de Bou-Ismail.* Ingéniorat, Algérie : ENSSMAL , 56 p.

Khoo, K.H (1977). Determination of hydrogen ion concentrations in sea waterfrom 5 to 40 °C: Strandard potentials at salinities from 20 to 40%.*Analytical Chemistry* , Vol.49, pp. 29-39.

Koroleff, F (1969). Direct determination of ammonia in natural waters as indophenol blue. *Hydrography Committee, Vol.4.*

Lacaze, J.C (1996). *L'eutrophisation des eaux marines et continentales. France :* Ellipses , 192 p.

Leclaire, L (1972). *La sédimentologie Holocène Sur le Versant Méridional du Bassin Algéro-Baléares.* France : Museum , 391p.

Levitus, S et al. (2001). Anthropogenic warming of earth's climate system.*Science* , Vol.292 , pp. 267-270.

Levitus, S et al. (2005). Warming of the world ocean, 1955-2003. *Geophisical Research Letters , Vol*32.

Lueker, T.J et al. (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.*Marine chemistry , Vol.70, pp. 105-119.

Meharbach, C (1973). Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure.th.Limnology and Oceanography *, Vol.18, pp. 897-907.*

Millero, F.J (2013). *Chemical oceanography.USA :* CRC Press , 290 p.

Millero, F.J (1995). Thermodynamics of the carbon dioxyde system in the oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta ,Vol* 44, pp. 661-677.

Moutin, T et al. (2002). Primery production, carbon export and nutrients availability in western and estern Mediterranean Sea in early summer 1996 (MINOS cruise). *Journal Marine Systems , Vol.*33-34, pp. 273-288.

Office International de l'Eau. (2005).

ONM. (2010). *Office National Météorologique.*

Patton, C et al. (1977). *Spectrophotométric and kinetics investigation of the Berthelot reaction for the determination of ammonia.Anal.Chem , Vol.49, pp.* 464-469.

Pilson, M.Q.E (2013). *An introduction to the chemistry of the sea.* UK : CAMBRIDGE , 533 p.

PNUE. (2009). Etat des connaissances relatif à la répartition des herbiers de magnolophytes marines en Méditerranée. *Plan d'Action pour la Méditerranée.*

Ramette, R.W et al. (1977). Acid-base properties of tris (hydroxymethyl) aminomethane (tris) buffers in sea waterfrom 5 to 40°C.*Analytical Chemistry* , Vol.49, pp. 867-870.

Bibliographie

Raven, P.H (2007). *Biologie végétale.* Belgique : De Boeck et Larcier , 733 p.

Riebesell, U et al. (2009). Sensitivities of marine carbon fluxes to ocean change.*PNAS* ,Vol.106.

Rodier, J (1996). *Analyse de l'eau: eaux naturelles eaux résiduaires eau de mer; chimie, physico-chimie, microbiologie, biologie, interprétation des résultats.France :* DUNOD , 1383 p.

Rodier, J et al. (2009). *L'analyse de l'eau.* France : DUNOD , 1600 p.

Roy-Barman, M et al. (2011). *Géochimie marine: Circulation océanique, cycle du carbone et changement climatique.* France : Vuibert , 376 p.

Roy-Barman, J (2011). *Géochimie marine: Circulation océanique, Cycle du carbone et changement climatique France :* Vuibert , 79 p.

Sabine, C.L et al. (2007). *The oceanic sink for carbon dioxide.In Greenhouse Gas Sinks*.Pacific Marine Environmental Laboratory , pp. 31-49.

Sabine, C.L et al. (2004). The oceanic sink for anthropogenic CO2.*Science* ,Vol.305, pp. 367-371.

Solomon, S et al. (2007). *Climate Change.IPCC*.

Solomon, S et al. (2008). Irreversible climate change due to carbon dioxide emissions.*PNAS* ,Vol.106, pp. 1704-1709.

Wanninkhof, R (1992). *Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean.Journal of Geophysical Recherch ,Vol. 97,* pp. 7373-7382.

Williams, R.J et al. (2011). *Ocean Dynamics and the Carbon Cycle .UK :* Cambridge , 434 p.

Wood, E.D et al. (1967). Determination of nitrate in sea water by cadmium-copper reduction to nitrite.Journal of the Marine Biological Association ,Vol.47, pp. 23-31.

Zeebe, R.E (2012). History of Seawater Carbonate Chemistry, Atmospheric CO2 andOcean Acidification.*Earth and Planetary Sciences* , Vol.40, pp. 141-165.

Zerrouki, M (2014). *Etude de l'Acidification et l'Oxygènation de la côte Algéroise : Eté 2014. Magister, Algérie : ENSSMAL ,* 86 p.

Annexes

Annexes

Annexe01-Choix et localisation des stations-

Tableau 1 : Coordonnées géographiques des stations réalisées ainsi que leurs profondeurs maximales, les profondeurs de prélèvement et les doublons effectués

N° de station	Latitude	Longitude	Profondeur maximale (m)	Profondeur de prélèvement (m)	Duplicatas effectués	Lieu
9	36°44’54’’ N	2°44’56’’ E	83	1	réplica oxygène dissous	
				10	réplica pH	
				50	réplica pH, sels nutritifs	
2	36°42’38’’N	2°38’14’’ E	110	1	réplica alcalinité	
				10	Réplica oxygène dissous, silicates, ammonium	
				50	Réplica pH, nitrite, nitrate, phosphates	
5	38°36’59’’ N	2°41’05’’	18	1	réplica oxygène dissous, sels nutritifs	
				10	réplica alcalinité, pH	
6	36°42’06’’ N	2°48’01’’		1	réplica sels nutritifs	
				10	réplica alcalinité, pH	
El Djamila	36°46'874’’	2°50'959’’		1	réplica alcalinité, pH	Baie d’El Djamila

			17,9	10	réplica oxygène dissous	
8	36°41’27’’ N	2°33’25’’ E	173	1	réplica oxygène dissous	
				10	réplica alcalinité, pH	
				50	réplica sels nutritifs	
1	36°40’10’’ N	2°27’35’’ E	78	1	réplica alcalinité nitrite, nitrate phosphates	
				10	réplica pH, sels nutritifs	
				50	réplica oxygène dissous, pH	
3	36°37’18’’ N	2°26’21’’ E	54	1	Réplica alcalinité, pH	
				10	réplica oxygène dissous, sels nutritifs	
4	36°35’44’’ N	2°28’37’’ E	14	1	réplica oxygène dissous, sels nutritifs	
				10	réplica alcalinité, pH	
7	36°36’30’’ N	2°35’18’’ E	33	1	réplica alcalinité, pH	
				10	réplica oxygène dissous, sels nutritifs	

Annexe 02-Oxygène dissous-

- Réactions chimiques d’Oxygène :

On ajoute à l’échantillon une solution de manganèse II que l’on précipite par une base forte :

$$Mn^{2+} + 2\ OH^- \longrightarrow Mn(OH)_2 \downarrow$$

Annexes

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

$$2\,Mn(OH)_2\downarrow + \tfrac{1}{2}\,O_2 + H_2O \longrightarrow 2\,Mn(OH)_3\downarrow$$

Et:

$$Mn(OH)_2\downarrow + \tfrac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow MnO(OH)_2\downarrow$$

Ensuite, on acidifie le milieu pour dissoudre le précipité et le manganèse revient à l'état d'oxydation II en oxydant I^- en I_2 (solution I^- est introduite au début) :

$$2\,Mn(OH)_3\downarrow + 2\,I^- + 6\,H^+ \longrightarrow 2\,Mn^{2+} + 6\,H_2O + I_2$$

ET:

$$MnO(OH)_2\downarrow + 2\,I^- + 4\,H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 3\,H_2O + I_2$$

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

$$I_2 + I^- \longrightarrow I_3^-$$

L'iode libéré est dosé par le thiosulfate :

$$2\,S_2O_3^{2-} + I_3 \longrightarrow S_4O_6^{2-} + 3\,I^-$$

Deux moles de $S_2O_3^{2-}$ sont nécessaires pour doser 1 mole d'I^- libérée par ½ mole d'oxygène.

Et donc ; **quatre moles de** $\boldsymbol{Na_2S_2O_3}$ (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 $MnCl_2, 4H_2O$ de 98 % de pureté dans 400ml d'eau distillée et compléter à 1L. Cette solution se conserve indéfiniment dans des bouteilles en verre ou en plastique.

Dose à utiliser : 3 ml par environ 250ml d'échantillon.

Réactif 2 : Solution basique d'iodure (NaI) – Hydroxyde de sodium (NaOH)

-Dissoudre 300g NaI de 98% dans 100ml d'eau distillée.

-Dissoudre 150g NaOH dans 100ml d'eau distillée dans un bécher de 500ml.

-Mélanger les 2 réactifs en versant rapidement le NaOH dans le NaI (et non l'inverse afin d'éviter la formation d'un précipité) mettre sous agitation magnétique jusqu'à la décoloration totale de la solution et compléter à un 1L.

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

-Dose à utiliser : 3 ml par environ 250ml d'échantillon.*

Réactif 3 : Acide sulfurique (H_2SO_4)

-Dans de l'eau distillée environ 700ml, 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.

-Dose à utiliser : 3 ml par environ 250 ml d'échantillon.

Solution de thiosulfate (0.02 N)

-Dissoudre 4,95 g de $Na_2S_2O_3$, 5 H_2O à 100% de pureté dans un litre d'eau distillée (dans une fiole de classe A avec une erreur de ±0.4ml). Cette solution est instable et donc doit être préparée tous les 15 jours, même si elle est titrée avec le KIO_3 . Comme elle doit être conservé à l'abri de la lumière et à température ambiante.

Solution étalonne de KIO_3 (0.01 N)

-Sécher le KIO_3à 99,85% de pureté, pendant 1 heure à 105°C.

-Après refroidissement au dessiccateur, peser 0,3567g et le dissoudre dans un 1 litre d'eau distillée.

- Cette solution se conserve à l'abri de la lumière et dans des flacons hermétiques.

Préparation des flacons

-Laver les flacons à l'eau de robinet, puis à l'eau acidulée à (0.1N), et ensuite à l'eau distillée. Les sécher à l'étuve pendant 24 h.

- Retirer les flacons de l'étuve et les laisser revenir à température ambiante avant de les boucher.

-Numéroter les flacons ainsi que leurs bouchons.

-Peser 3 fois les flacons vides, pour avoir le (P1).

-Les remplir d'eau distillée et les boucher sans emprisonner de bulles d'air, puis les essuyer avec du papier absorbant non pelucheux.

-Les peser remplis 2 fois pour avoir le (P2).

Le volume de chaque flacon, se calcule par la relation suivante :

$$V(ml) = \frac{P2\ (g) - P1\ (g)}{\rho_t\ (g.cm^{-3})}$$

- V : volume du flacon d'oxygène (ml).
- P_1 : le poids du flacon vide avec le bouchon (g).
- P_2 : le poids du flacon remplit avec le bouchon (g).
- ρt : la masse volumique de l'eau distillée à la température t (°C).

Mode de dosage

Le dosage se fait de la manière suivante :

- Rejeter 20 ml d'échantillon (le surnageant) à l'aide dune micropipette.

- Ajouter 3 ml du réactif 3 (Acide sulfurique) dans le flacon d'oxygène.

Annexes

- 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).

- A la fin du dosage le volume ajouté de thiosulfate est affiché sur le Tetroline.

Tests sur le blanc et de reproductibilité de thiosulfate

Le 30/03/2015

Tests	Veq1 (ml)	Vf (ml)	Vf – Veq1	Veq2 (ml)	B
1	0,52	0,62	0,1	0,41	0,01
2	0,52	0,67	0,15	0,35	0.02

Le blanc chimique présente la moyenne entre les deux **: B = 0.015**

Le 31/03/2015

Tests	Veq1 (ml)	Vf (ml)	Vf – Veq1	Veq2	B
1	0,54	0,70	0,16	0,36	0
2	0,54	0,78	0,24	0,20	0,1

Le blanc chimique présente la moyenne entre les deux : B = 0,05

Calcule de la concentration de thiosulfate

- **V_{KIO_3} = 1ml**
- **N_{KIO_3} = 0,01N**

	V_{thio} (ml)	**N_{thio} (mol/l)**
30/03/2015	0.52	0,01980198
31/03/2015	0,54	0,02083333

- V_{thio}: Volume moyen de thiosulfate (ml).
- V_{KIO_3}: volume de KIO_3 utilisé pour la standardisation (ml).
- N_{KIO_3}: concentration de KIO_3 (mol.l^{-1}).
- N_{thio} : concentration de thiosulfate (mol.l^{-1}).

La densité d'eau de mer

D'après (Dickson , et al., 2007) :

$$\rho_{sw}\ (kg.m^{-3}) = \rho_{smow}\ (kg.m^{-3}) + AS + BS^{1,5} + CS^{2}$$

Avec :

$$\rho_{SMOW}(kg.m^{-3}) = 999{,}842594 + (6{,}793952 \times 10^{-2} * T) - (9{,}095290 \times 10^{-3} \times T^2) + (1.001685 \times 10^{-4} \times T^3) - (1{,}120083 \times 10^{-6} \times T^4) + (6{,}536332 \times 10^{-9} \times T^5)$$

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.

Annexe 03-pH-

Calibration du pH-mètre

Le pH mètre a été calibré avec 3 solutions standards (pH=4, pH=7, et pH =10) de type BIOCHEM.

Préparation du TRIS

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

Tableau 2 : Composition de la solution tampon de pH (TRIS) de salinité 35 (Dickson , et al., 2007)

Constituants	Moles	Masse (g)
NaCl	0.38762	22.6446
KCl	0.01058	0.7884
$MgCl_2$	0.05474	5.2118
$CaCl_2$	0.01075	1.5964
Na_2So_4	0.02927	4.1563
HCl	0.04000	3.3122ml
2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol (TRIS)	0.0800	9.6837

Le TRIS est préparé dans un litre d'eau distillée et conservé (pendant 6 mois) au froid à 4°C dans un flacon en verre.

Mode opératoire :

-Mettre une quantité suffisante de chacun des composés : NaCl, KCl et Na_2SO_4 dans un four à moufle à 110°C pendant 2 heures, après dans le dessiccateur pour éviter toute l'humidité de l'air.

-Peser 1kg d'eau distillée, sur une balance de 0,01g de précision.

-Mettre dans une fiole de 1L. Verser les 3,3122ml de HCl, puis rajouter les masses présentes dans le tableau, respectivement. Compléter avec 1kg d'eau distillée.

Annexe 04-Alcalinité totale

Préparation du titrant HCl

Le dosage d'alcalinité se fait par l'acide fort HCl à 0,1N, préparé comme suit :

-Dans une fiole classe A de 1l avec un fond d'eau distillée, dissoudre 35g de $NaCl$.

-Prélever 8,28ml d'acide chlorhydrique concentré à 37% de pureté et de 1.19 de densité, et l'ajouté au mélange précédent.

-Compléter le volume à 1l avec de l'eau distillée.

-Passer dans l'ultrason, afin d'homogénéiser.

Mode de dosage

-A l'aide d'une éprouvette graduée, mesurer 100ml d'échantillon et transvaser dans un bécher de 250ml.

-Introduire un barreau magnétique et une électrode de pH de ±0,002 unité de pH et noter le pH de départ et le potentiel.

-Sous agitation modérée, ajouter 3ml de HCl et on note le potentiel.

-Après 6 minutes, on rajoute des petits incréments d'acide jusqu'à ce que les valeurs de pH avoisinent 3 et on note le potentiel à chaque fois.

NB : Durant le dosage, on a maintenu une même température.

-Une fois arrivé à un pH=3, le dosage est terminé.

Il est recommandé d'avoir un maximum de points entre pH = 3,5 et pH = 3 dans la courbe de Gran, afin d'avoir une bonne précision et une bonne répétabilité.

Test de répétabilité

- Test de répétabilité sur les échantillons

Tableau 3 : Tests de répétabilité sur les échantillons (µmol/kg).

Date	Test 1	Test 2	Moyenne	Ecart type
03/06/2015	2271,71	2271,43	2271,57	0,19

09/06/2015	2257,87	2255,08	2256,47	1.97
11/06/2015	2328,94	2328.26	2328.60	0.48

Equations de calcul du système des carbonates

$$CO_{(g)} + H_2O = CO^*_{2(aq)}$$
$$CO^*_{2(aq)} + H_2O = H^+ + HCO_3^-$$
$$HCO_3^- = H^+ + CO_3^{2-}$$

Les constantes d'équilibre :

$$K_0 = \frac{[CO^*_{2(aq)}]}{f_{CO_2}}$$

$$K_1 = \frac{[H^+] + [HCO_3^-]}{[CO^*_{2(aq)}]}$$

$$K_2 = \frac{[H^+] + [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

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

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

A partir du pH et de l'alcalinité, on peut calculer :

$$[H^+] = 10^{-pH}$$

$$AC = AT - ([BOH_4^-] + [HPO_4^{2-}] + 2[PO_4^{3-}] + [SiO(OH)_3^-] + [OH^-] - [H^+] - [HSO_4^-] - [H_3PO_4]$$

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

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

$$[CO_2^*] = \frac{AC * [H^{+^2}]}{K_1 * ([H^+] + 2K_2)}$$

$$TCO_2 = [CO_2^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$$

$$fCO_2 = \frac{[CO_2^*]}{K_0}$$

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

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

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

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

$$[HPO_4^{2-}] = \frac{P_T * K_{P1} * K_{P2} * [H^+]}{([H^{+3}] + K_{1P} * [H^{+2}] + K_{1P} * K_{2P} * [H^{+2}] + K_{1P} * K_{2P} * K_{3P})}$$

$$[PO_4^{3-}] = \frac{P_T * K_{P1} * K_{P2} * K_{3P}}{([H^{+3}] + K_{1P} * [H^{+2}] + K_{1P} * K_{2P} * [H^{+2}] + K_{1P} * K_{2P} * K_{3P})}$$

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

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

Avec :

- $B_T = [B(OH)_4^-] + [BOH_3]$

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

-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 Meharbach (1973) mais en echelle totale du pH selon Lueker et al (2000) sont (Lueker, et al., 2000) :

$$pK_1 = (3633.86/T) - 61.2172 + (9.6777 * lnT) - (0.011555 * S) + (0.0001152 * S^2)$$

$$pK_2 = (471.78/T) + 25.929 - (3.16967 * lnT) - (0.01781 * S) + (0.0001122 * S^2)$$

$$lnK_0 = \left(93.4517 * (\frac{100}{T})\right) - 60.2409 + \left(23.3585 \ln(\frac{T}{100})\right) + S * [0.023517 - \left(0.023656 * \left(\frac{T}{100}\right)\right) + \left(0.0047036 * \left(\frac{T}{100}\right)^2\right)]$$

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

Annexes

$$lnK_S = (-4276.1/T) + 141.328 - (23.093lnT) + ((\frac{-13856}{T} + 324.57 - (47.986lnT)) * (\frac{19.924 * S}{1000 - 1.005 * S})^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{35474}{T} - 771.54 + 114.723lnT\right) * \left(\frac{19.924 * S}{1000 - 1.005 * S}\right) - (\frac{2698}{T} * \left(\frac{19.924 * S}{1000 - 1.005 * S}\right)^{\frac{3}{2}}) + \left(\frac{1776}{T} * (\frac{19.924 * S}{1000 - 1.005 * S})^2\right) + \ln(1 - 0.001005 * S)$$

$$lnK_B = \frac{-8966.9 - \left(2890.53 * S^{1/2}\right) - (77.942 * S) + \left(1.728 * S^{3/2}\right) - (0.0996 * S^2)}{T} + \left(148.0248 + \left(137 * 1942 * S^{1/2}\right) + (1.62142 * S)\right) + \left(-24.4344 - \left(25.085 * S^{1/2}\right) - (0.2474 * S)\right) lnT + 0.053105 * S^{1/2} * T$$

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

$$lnK_{1P} = \frac{-4576.752}{T} + 115.525 - 18.453 * lnT + \left(\frac{-106.736}{T} + 0.69171\right) * S^{1/2} + \left(-\frac{0.65643}{T} - 0.01844\right) * S$$

$$lnK_{2P} = \frac{-8814.715}{T} + 172.0883 - 27.927 * lnT + \left(\frac{-160.34}{T} + 1.3566\right) * S^{1/2} + \left(\frac{0.37335}{T} - 0.05778\right) * S$$

$$lnK_{3P} = \frac{-3070.75}{T} - 18.141 + \left(\frac{17.27039}{T} + 2.81197\right) * S^{1/2} + \left(\frac{-44.99486}{T} - 0.09984\right) * S$$

$$lnK_{Si} = \frac{-8904.2}{T} + 117.385 - 19.334 * lnT + \left(\frac{-458.79}{T} + 3.5913\right) * \left(\frac{19.924 * S}{10000 - 1.005 * S}\right)^{1/2} + \left(\frac{188.74}{T} - 1.5998\right) * \left(\frac{19.924 * S}{10000 - 1.005 * S}\right) + (\frac{-12.1652}{T} + 0.07871 * \left(\frac{19.924 * S}{10000 - 1.005 * S}\right)^2 + \ln(1 - 0.001005 * S)$$

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

$$lnK_{eau} = \frac{-13847.26}{T} + 148.9652 - (23.6521 * lnT) + \left(\frac{118.67}{T} - 5.977 + (1.0495 * lnT)\right) * S^{1/2} - (0.01615 * S)$$

- T : température en Kelvin.
- S : salinité de l'eau de mer.

Annexe 05-Sels nutritifs-

Préparation d'eau de mer artificielle

La préparation de l'eau de mer artificielle s'est fait selon le protocole de (Aminot, 2004) :

Dissoudre dans 800ml d'eau distillée, les masses ci-dessous et compléter jusqu'à 1l avec de l'eau distillée.

Tableau 4 : Composition de l'eau de mer artificielle.

Les sels	Masses (g)
$NaCl$	32
$MgSO_4, 7H_2O$	14
$NaHCO_3$	0,2

Chlorinité : 19,4% Salinité : 34,2

Protocole de dosage des sels nutritifs

Dosage de l'azote ammoniacal (NH_4^+)

I. Méthode manuelle :

- Principe de dosage

La méthode décrite est celle de (Koroleff, 1969) qui est simple et qui offre une bonne précision ainsi qu'une bonne sensibilité.

Dans un premier temps, l'ammoniac forme une monochloramine avec l'hypochlorite en milieu légèrement basique. Cette dernière réagit avec le phénol en présence d'un excès d'hypochlorite pour former le bleu de d'indophénol absorbant à 630mm (Patton, et al., 1977).

Protocole

- Préparation des réactifs

Réactif 1 : Solution de phénol-nitroprussiate

-Dissoudre 32.5g de phénol dans 400ml d'eau distillée.

-Ajouter et dissoudre 0,75g de nitroprussiate, et compléter jusqu'à 500ml.

-Cette solution se conserve au réfrigérateur, et dure 2 à 3 semaines.

Réactif 2 : Solution complèxante au chlore :

-Solution alcaline compléxante : Dissoudre 375g de citrate et 30g de soude dans 800ml d'eau distillée. Cette solution est stable plusieurs mois à température ambiante.

-Prendre 500ml de la solution alcaline compléxante et y ajouter 4g de dichloroisocyanurate de sodium dihydraté.

-Cette solution se conserve au réfrigérateur et ne dure qu'une semaine.

- Standard

Solution étalon mère à 10000µmol/l :

-Sécher le sulfate d'ammonium à 105°C pendant une heure.

-Peser 0,661 de sulfate d'ammonium pour 1l de la solution préparée.

-Cette solution se conserve à l'abri de la lumière et dure une année.

Solution fille à 500 µmol/l :

-Prélever 12,5ml de la solution mère et compléter jusqu'à 250ml avec de l'eau distillée.

- Etalonnage

-Introduire dans des fioles jaugées de 500ml, des volumes de la solution fille, puis compléter à 500ml avec de l'eau distillée.

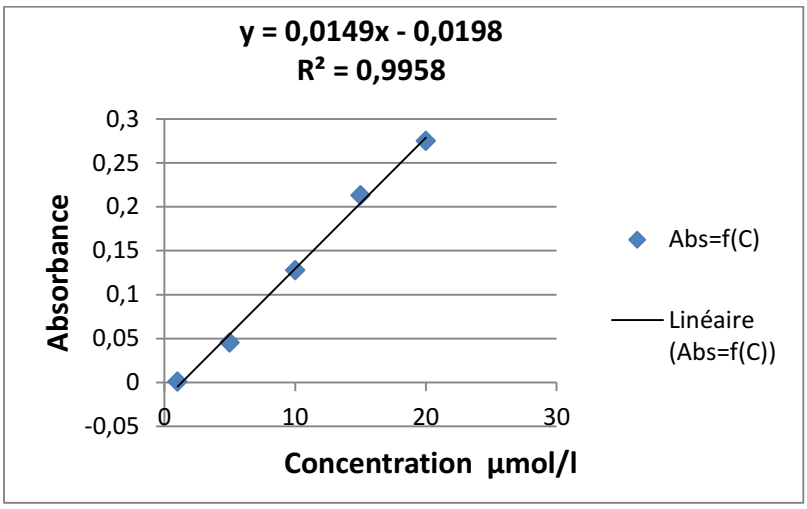

Figure 01 : Courbe d'étalonnage d'ammonium

- Le dosage

- Prendre 50ml de la solution (étalons et échantillons).

- Ajouter 5,0 ml du réactif 1, boucher et bien mélanger.

- Ajouter sans attendre 5,0 ml du réactif 2, boucher et mélanger à nouveau.

- Placer les flacons immédiatement à l'abri de la lumière, à température ambiante, pendant au moins 6 heures.

- Mesurer l'absorbance à la longueur d'onde de 630nm.

II. Méthode automatique :

- Préparation des réactifs :

Réactifs 1 : Solution tampon **:**

Annexes

Dissoudre 33 g de Tartrate de potassium et de sodium ($C_4H_4O_6KN_a4H_2O$) dans ± 800 ml d'eau distillée. Ajouter 24 g de Citrate de sodium ($C_5H_5O_7Na_32H_2O$) et laisser le dissoudre. Ajuster le pH à 5 avec la solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) à 1N. Compléter le volume à 1 litre avec l'eau distillée puis ajouter 2ml de Brij 35 et mélanger.

La solution est stable pendant 1 semaine. Conserver à 4°C quand la solution n'est pas utiliser.

Réactifs 2 : Solution de phénol :

Dissoudre 83 g de phénol (C_6H_5OH) dans ± 50 ml d'eau distillée. Ajouter 40 g d'hydroxyde de sodiumN_aOH. Ajuster à 1 litre avec de l'eau distillée et mélanger.

La solution est stable pendant 1 semaine.

Réactifs 3 : Solution d'hypochlorite de sodium :

Diluer 200 ml de solution d'hypochlorite de sodium dans ± 700 ml 'eau distillée. Ajuster à 1 litre avec de l'eau distillée et mélanger.

Réactifs 4 : Solution de nitroprussiate de sodium :

Dissoudre 0,5 g de nitroprussiate de sodium ($Na_2[Fe(CN)5NO]2H_2O$) ± 800 ml d'eau distillée. Ajuster à 1 litre avec de l'eau distillée et mélanger.

Conserver dans une bouteille à couleur sombre.

La solution est stable pendant 1 semaine et la conserver à 4 °C quand elle n'est pas utilisée.

Liquide de rinçage :

Eau fraichement distillée.

Réactifs 5 : Solution d'acide sulfurique (5 N) :

Diluer soigneusement 139 ml d'acide sulfurique H_2SO_4 à 97% dans ± 800 ml d'eau distillée. Ajuster à 1 litre avec de l'eau distillée et mélanger.

- Standards :

Solution mère de 100 ppm N (*)

Dissoudre 0,3819 g chlorure d'ammonium NH_4Cl dans ± 800 ml d'eau distillée. Ajuster à 1 litre avec de l'eau distillée et mélanger.

La solution est stable pendant 1 mois. Conserver à 4 °C quand elle n'est pas utilisée

(*) : Les concentrations des solutions étalons sont transformées en µmoles/l de NH4+

Solution fille de 10 ppm N

Diluer 10 ml de la solution mère à 100 ppm N dans 100 ml d'eau distillée.

Préparer la solution fille à 10 ppm chaque semaine et les standards chaque jours.

- Etalonnage :

	S1	S2	S3	S4	S5	S6
[C]µmol/l	0,1093	0,4786	0,8985	1,4897	2,6037	5,0680

Dosage du phosphore minéral dissous (PO_4^{3-})

I. Méthode manuelle :

- Principe du dosage

Le principe de base est la formation puis la réduction du complexe phosphomolybdique pour produire une intense coloration bleue. Développée par Murphy & Riley (1958) pour l'eau de mer, avec l'acide ascorbique comme réducteur, la méthode a été améliorée par ajout d'antimoine (Aminot, 2004).

- Préparation des réactifs :

Solution d'acide sulfurique 2,9 mol/l :

-Ajouter lentement et en agitant 160ml d'acide sulfurique d'une pureté de 95% à 97% dans 800 ml d'eau distillée, puis après refroidissement on complète le volume à 1l.

-Cette solution se conserve indéfiniment.

Réactif 1 : Solution d'acide ascorbique :

-Dissoudre 12,5g d'acide ascorbique ($C_6H_8O_6$, M= 176g /mol) dans 250ml d'acide sulfurique. Cette solution se conserve au réfrigérateur et ne dure que quelques semaines.

Réactif 2 : Solution d'acide de molybdène et d'antimoine :

-Dissoudre dans 450ml d'acide sulfurique 13g d'Heptamolybdate d'ammonium tétrahydratée [$\{(NH_4)_6Mo_7O_{24}, 4H_2O)\}$, M = 1236 g/mol].

-Dans 50 ml d'eau distillée, dissoudre 0,30 g de l'oxytartrate d'antimoine, puis l'ajouter à la solution précédente en mélangeant.

-Cette solution est stable plusieurs mois à température ambiante.

- Les standards :

Solution étalon mère à 5000 µmol /l

-Sécher à 105°C pendant une heure, une quantité suffisante de Dihydrogénophoshate de potassium anhydre (KH_2PO_4). Puis dissoudre 0,6805g dans 1l d'eau distillée.

-Cette solution se conserve plus d'un an à température ambiante et l'abri de la lumière en évitant l'évaporation.

Solution étalon fille à 50µmol/l

-Diluer 100 fois la solution mère : prendre 1ml de la solution mère et compléter à 100ml avec de l'eau de mer artificielle.

- Etalonnage :

-Introduire, dans des fioles jaugées de 100ml, des volumes de la solution fille, puis compléter à 100ml avec de l'eau de mer artificielle.

Annexes

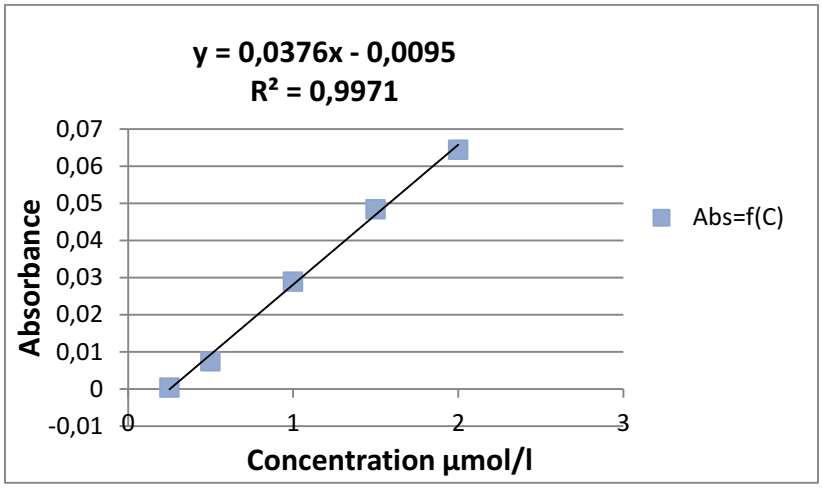

Figure 02 : Courbe d'étalonnage des phosphates

- Le dosage :

-Pour le dosage prendre 50ml de la solution (étalons et échantillons).

-Ajouter 2ml du réactif 1 tout en mélangeant.

-Ajouter 2ml du réactif 2 en mélangeant.

-Laisser agir 5mn mais pas plus de 30mn.

-Mesurer l'absorbance à la longueur d'onde de 880nm.

II. <u>Méthode automatique</u> :

- Préparation des réactifs :

Réactifs 1 : Solution de molybdate d'ammonium :

Dissoudre 230 g de tartrate de potassium et d'antimoine ($K(SbO)C_4H_4O_6 . 5H_2O$) dans ± 800 ml d'eau distillée. Ajouter soigneusement 69,4 d'acide sulfurique (H_2SO_4) en mélangeant constamment. Ajouter 6g de molybdate d'ammonium ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} . 4H_2O$) et dissoudre. Ajuster à 1 litre avec l'eau distillée puis ajouter 2 ml de FFD6 et mélanger.

Note : Ne pas employer de cuillères en métal pour le molybdate d'ammonium. La sensibilité peut être augmentée de 50 % en employant 35 ml d'acide sulfurique concentré au lieu de 69,4 ml. Avec 35 ml l'interférence des silicates est 10 % pour 300 ppb Si et 10 % pour 10 ppb P. Le pH final doit être inférieur à 1.

La solution est stable pendant 5 jours. Conserver à 4° C quand la solution n'est pas utilisée.

Réactifs 2 : Solution d'acide ascorbique :

Dissoudre 6 g d'acide ascorbique (C_6H_6O) dans ± 800 ml d'eau distillée. Puis ajouter 60 ml d'acétone (C_3H_6O). Ajuster à 1 litre avec de l'eau distillée puis ajouter 2 ml de FFD6 et mélanger.
La solution est stable pendant 5 jours. Conserver à 4° C quand la solution n'est pas utilisée.
Liquide de rinçage :

Eau fraîchement distillée H2O (régénérée chaque semaine).

- Les standards :

Solution mère de 100 ppm P (*)

Dissoudre 0,4394 g de dihydrogène o-phosphate de potassium (KH_2PO_4) dans ± 800 ml d'eau distillée. Ajuster à 1 litre avec de l'eau distillée et mélanger.

La solution est stable pendant 4 semaines. Conserver à 4° C quand la solution n'est pas utilisée.

(*) : Les concentrations des solutions étalons sont transformées en µmoles/l de PO4-.

Solution fille de 10 ppm P

Diluer 10 ml de la solution mère à 100 ppm P dans 100 ml d'eau distillée.

Préparer la solution fille à 10 ppm P chaque semaine et les standards chaque jour.

- Etalonnage :

	S1	S2	S3	S4	S5	S6
[C] µmol/l	0,1415	0,5239	0,5331	0,7649	0,9548	1,2149

Dosage des silicates

- Principe de dosage :

Le principe de base de l'analyse des silicates est la formation d'acide silicomolybdique, lequel est ensuite réduit pour produire une coloration (bleue) intense (Aminot, 2004).

Préparation des réactifs :

Réactif 1 : Solution d'acide sulfurique 4,5 mol/l

Pour 1l de solution, ajouter lentement et en agitant constamment 250ml d'acide sulfurique H_2SO_2 95-97 % dans 750ml d'eau distillée et compléter au volume après refroidissement.

Transvaser rapidement dans un flacon en plastique ou elle est conservé indéfiniment.

Réactif 2 : Solution acide de molybdate

Dans 400 ml d'eau distillée, dissoudre 60gr de molybdate.

Ajouter lentement la totalité de la solution de molybdate à 200ml d'acide sulfurique 4,5mol/l en mélangeant régulièrement.

Conservée dans un flacon en plastique à l'abri de la lumière, cette solution est stable plusieurs mois à température ambiante.

Réactif 3 : Solution d'acide oxalique

Dans 100 ml d'eau distillée, dissoudre 10 g d'acide oxalique dihydraté ($(COOH)_2, 2H_2O$).

Conservée dans un flacon en plastique, cette solution est stable indéfiniment à température ambiante.

Réactif 4 : Solution d'acide ascorbique

Annexes

Dans 100 ml d'eau distillée, dissoudre 2,8 g d'acide ascorbique $(C_6H_8O_6)$.

Conservée au réfrigérateur, cette solution est stable plusieurs semaines. La renouveler si elle brunit.

- Les standards :

Solution mère de silicates a 5000µmol/l :

-Dissoudre 0,9403g d'Hexafluorosilicate de sodium anhydre, dans 300ml d'eau distillée sans un bécher en plastique, puis le mettre sous agitation magnétique jusqu'à dissolution complète (environ 30mn).

-Transférer la solution dans une fiole en plastique de 1l et compléter le volume avec de l'eau distillée.

-Transvaser dans un flacon en plastique bien hermétique.

-Cette solution se conserve plusieurs années à température ambiante et à l'abri de la lumière.

- Etalonnage :

Introduire, dans des fioles jaugées de 250ml, des volumes de la solution mère, correspondant puis compléter avec de l'eau de mer artificielle.

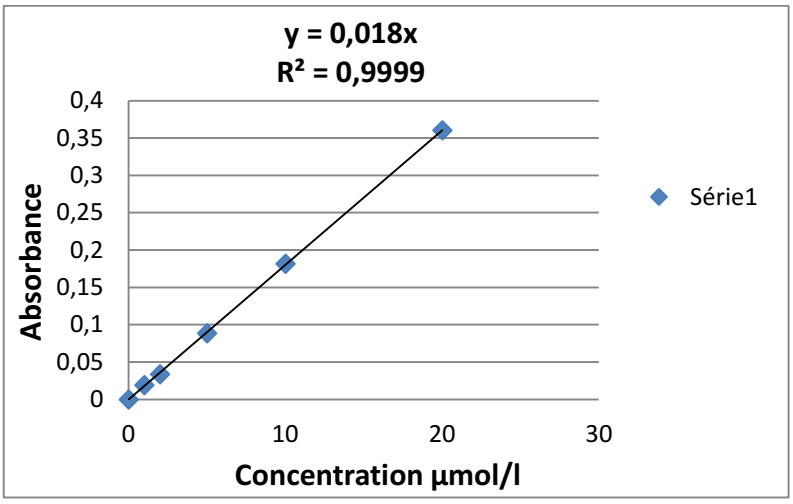

Figure 03 : Courbe d'étalonnage des silicates

- Le dosage :

-Prendre 50ml des étalons avec une éprouvette en plastique.

-Ajouter 2ml du réactif 1 tout en mélangeant rapidement, et attendre 7 à 13mn maximum (Voir annexe).

-Ajouter 2ml du réactif 2 en mélangeant (voir annexe).

-Ajouter sans attendre 1ml du réactifs 3 et mélanger (voir annexe).

-Placer les flacons à l'abri de la lumière, et laisser reposer 30mn à 2h.

-Mesurer l'absorbance à la longueur d'onde de 810 nm.

Dosage des Nitrites et nitrates :

Méthode automatique :

- Principe de dosage :

Dosage des nitrites: Les nitrites (NO_2^-) forment un diazoïque par action avec la sulfanilamide en milieu acide pH<2. Ce composé formera ensuite en présence de N-naphtylethylénediamine un composé azoïque de couleur rose absorbant la lumière à 540 nm (Benschneider, et al., 1952).

Dosage des nitrates: La méthode est basée sur la réduction des nitrates (NO_3^-) en nitrites (NO_2^-) par le passage de l'échantillon à travers une colonne réductrice de cadmium traité au cuivre (Wood, et al., 1967). Il suffira alors d'en déduire la concentration des nitrites déterminée directement (sans passage de l'échantillon sur la colonne réductrice) pour trouver les concentrations des nitrates (Rodier, 1996).

- Préparation des réactifs :

Réactifs 1 : solution tampon :

Dissoudre 50 g de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) dans 800 ml d'eau distillée. Ajuster le pH à 8,2 avec l'ajout de ±1 ml da solution d'ammonium NH_4OH à 25%. Ajouter 5 g d'hydroxyde de sodium $NaOH$ et dissoudre. Ajuster à 1 litre avec de l'eau distillée, ajouter 3 ml de Bridj 35 et mélanger.

La solution est stable pendant 1 semaine. Conserver à 4° C quand la solution n'est pas utilisée.

Réactifs 2 : Réactifs colorant :

Diluer 150 ml d'acide o-phosphporique H_3PO_4 à 85% dans ±700 ml d'eau distillée. Ajouter 10 g de Sulfanilamide ($C_6H_8N_2O_2S$) et 0,5 g de α - Naphtyléthylène diamine dihydrochloride ($C_{12}H_{16}C_{12}N_2$) et dissoudre. Ajuster à 1 litre avec de l'eau distillée et mélanger.

La solution est stable pendant 2 semaines. Conserver dans une bouteille à couleur sombre.

Liquide de rinçage :

Eau fraîchement distillée H2O (régénérée chaque semaine).

- Les standards :

Solution mère de 100 ppm N (*) :

Dissoudre 0,6068 de nitrate de sodium ($NaNO_3$) dans ± 800 ml d'eau distillée. Ajuster à 1 litre avec de l'eau distillée et mélanger.

La solution est stable pendant 4 semaines. Conserver à 4° C quand la solution n'est pas utilisée.

(*) : Les concentrations des solutions étalons sont transformées en µmoles/l de N-NO3- ou de N-NO2- puis en µmoles/l de NO3- ou de NO2-.

Annexes

Solution fille de 10 ppm N :

Diluer 10 ml de la solution mère à 100 ppm N dans 100 ml d'eau distillée.

Préparer la solution fille à 10 ppm chaque semaine et les standards chaque jour.

- Préparation de la colonne réductrice

Solution d'acide chlorhydrique (4N) :

Diluer 400 ml d'acide chlorhydrique HCl à 32% dans 600 ml d'eau distillée.

Solution de sulfate de cuivre :

Dissoudre 20 g de sulfate de cuivre ($CuSO_4.5H_2O$) dans ± 800 ml d'eau distillée. Ajuster à 1 litre avec de l'eau distillée et mélanger.

Cadmium :

- Procédure de remplissage **:**

-Mélanger 2,5 g de Granules de cadmium tamisé (taille de 0,3 à 1mm) avec ± 30 ml de la solution d'acide chlorhydrique (4N).

-Agiter pendant 1 minute.

-Ajouter environ 50 ml de solution de sulfate de cuivre et agiter pendant 5 minutes.

-Laver la saleté entre les granules avec l'eau distillée.

-Sécher les granules de cadmium.

-Ajouter, à l'aide d'un entonnoir, les granules dans une colonne sèche, en secouant de temps en temps pour empaqueter la colonne des deux côtés.

-Remplir jusqu'à ± 5 mm du sommet.

-Placer un petit morceau de tube en polyéthylène, dans la colonne pour éviter que les granules ne sortent de la colonne.

-Remplir la colonne, à l'aide d'une seringue contenant la solution tampon (réactif 1 -1 préparé précédemment).

-placer la colonne dans le système.

Note : Eviter que l'air rentre dans la colonne. Les granules de cadmium activés peuvent être stockés sec, dans une bouteille bien fermée.

- Etalonnage :

Nitrate :

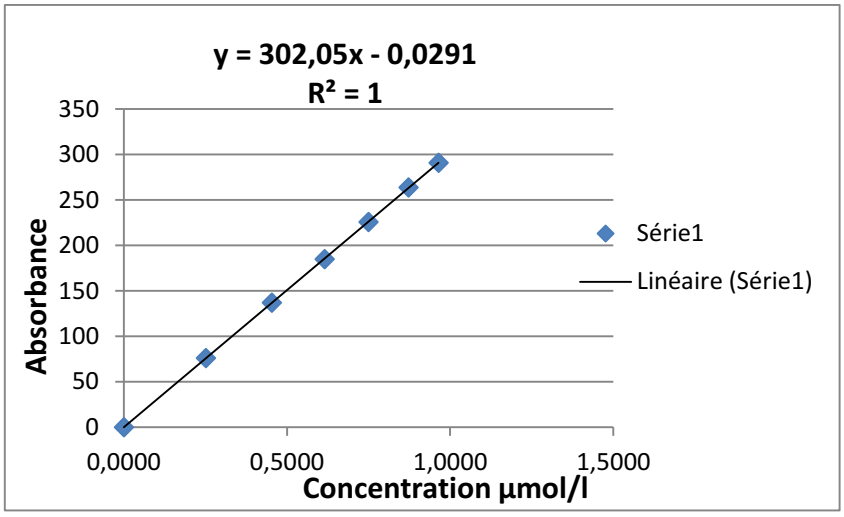

Figure 04 : courbe d'étalonnage des nitrates

Nitrite :

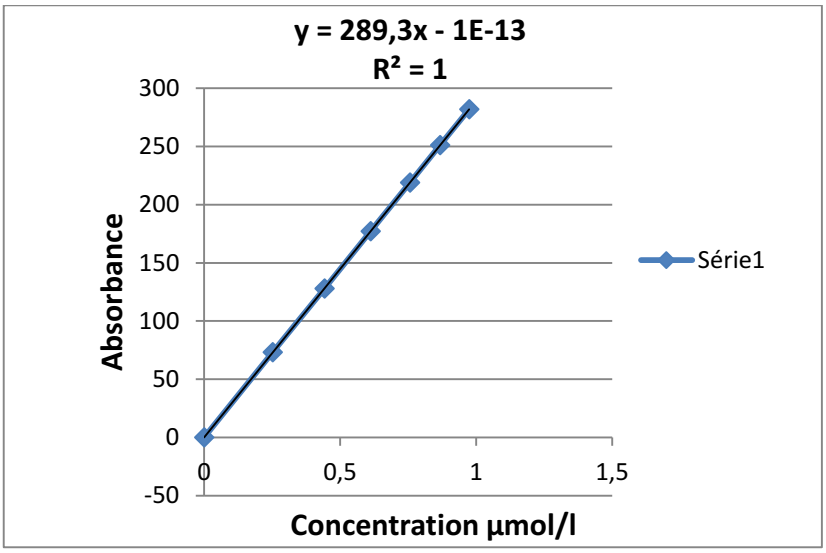

Figure 05 : Courbe d'étalonnage des nitrites

Annexe 06-Chlorophylle *a*-

- **Préparation des réactifs**

Solvant d'extraction : acétone à 90 %

Pour 500 ml d'acétone à 90 %, introduire exactement 50 ml d'eau distillée dans une fiole jaugée et compléter au volume avec l'acétone déshydratée.

Le volume de solvant préparé doit être adapté aux besoins. Tout excès ne sera ensuite utilisé qu'au rinçage du matériel.

Annexes

Solution d'acide chlorhydrique 0,3 mol/1

Diluer 40 fois de l'acide chlorhydrique concentré (12 mol/1) dans de l'eau déminéralisée : 2,5 ml d'acide pour 100 ml de solution.

- **Mode opératoire**

1- La filtration :

La filtration des échantillons de chlorophylle par aspiration sous vide doit être réalisée le plus rapidement possible après le prélèvement (quelques heures).

Les filtres utilisés sont de type Whatman GF/F en fibre de verre de 0,7µm.

Utiliser des pinces à bouts plats et bords biseautés pour manipuler les filtres.

L'utilisation du carbonate de magnésium $MgCO_3$ est déconseillée car il adsorbe certains pigments.

Après filtration, récupérer les filtres et les enrober dans du papier aluminium numérotés.

Mettre les filtres au congélateur et à l'abri de la lumière si l'extraction ne se fait pas immédiatement.

Pour éviter les chocs osmotiques, récupérer l'eau de mer filtrée après la filtration d'un échantillon pour rincer le dispositif de filtration.

2- L'extraction :

-Placer, dans des tubes à centrifuger conditionnés auparavant, les filtres, et ajouter 10ml d'acétone.

-Déchiqueter le filtre à l'aide d'une baguette ou un tube en verre, puis boucher et agiter pour disperser les fibres.

-Envelopper les tubes à centrifuger de papier aluminium et laisser l'extraction acétonique se poursuivre toute une nuit au réfrigérateur.

-La même procédure est réalisée pour un filtre vierge du même type que celui utilisé pour la chlorophylle. Ce filtre servira pour la correction des résultats trouvés.

3- La centrifugation:

Une fois l'extraction terminée, centrifugé l'extrait dans une centrifugeuse comme suit :

-Sortir les tubes du réfrigérateur et les agiter.

-Vérifier que l'équilibre entre le poids des tubes est établi avant de placer les tubes dans la centrifugeuse.

-Centrifuger les tubes durant une minute à 3500 tr par minute puis les sortir de la centrifugeuse et faire tomber les fibres de verres qui adhèrent à la paroi au-dessus de la surface du solvant par un léger mouvement d'agitation.

-Centrifuger à nouveau pendant 5mn à 3500 tr par minute.

-Transférer le surnageant de centrifugation dans une cuve de mesure, en veillant à ne pas prendre de fibres.

Annexes

La centrifugeuse utilisée est de type HERMLE Z 323 K.

4- La mesure :

-Allumer le fluorimètre environ 1 heure avant les mesures.

-Pour chaque échantillon régler le zéro de fluorescence avec le blanc constitué d'acétone à 90%.

-Rincer plusieurs fois la cuve avec le solvant pour éliminer toute trace d'acidité de l'échantillon précédent.

-Rincer également une fois la cuve avec un peu de l'extrait à analyser.

-Transférer dans la cuve assez de volume pour faire la mesure en évitant d'entraîner des fibres du filtre.

-Mesurer la fluorescence de l'échantillon non acidifié : F^{NA}.

-Sortir la cuve et acidifier l'extrait en lui ajoutant directement 40 µl d'acide chlorhydrique.

-Laisser l'acide agir de 1 à 2 minutes.

-Mesurer la fluorescence de l'échantillon acidifié: F^{A}.

Le fluorimètre utilisé est de type HITACHI 650-10 S.

- Préparation des standards

-Afin de tracer la courbe d'étalonnage, une gamme de 5 standards de concentrations différentes ont été préparés à partir d'une solution pure de chlorophylle a.

	S1	S2	S3	S4	S5
[chlorophylle] (µg/l)	2	5	10	20	40
V à prélever (ml)	0,5	1,25	2,5	5	10

Annexes

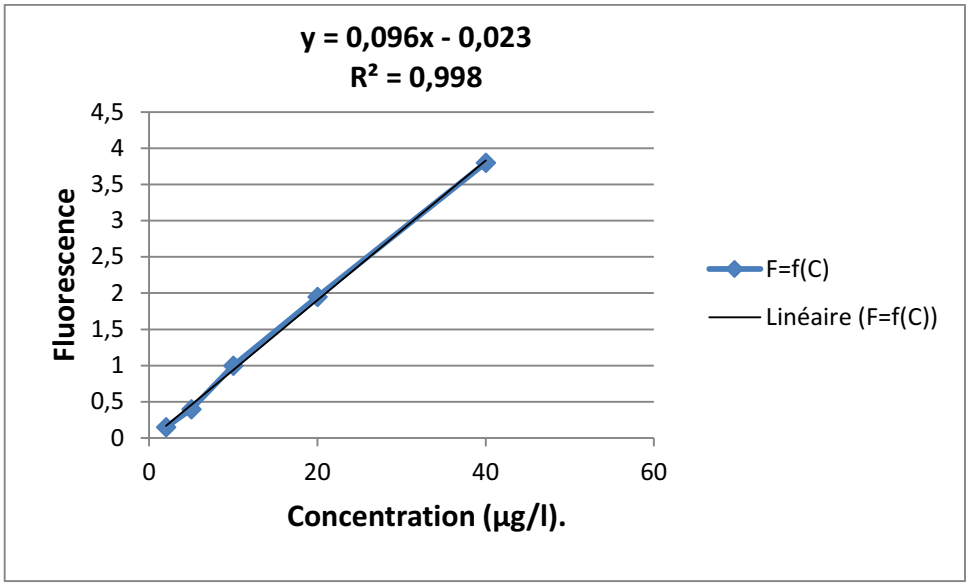

Figure 06 : Courbe d'étalonnage de la chlorophylle a

-A l'origine, cette solution était à 4mg/l de concentration, mais sa mauvaise conservation a fait changer sa concentration initiale.

-La détermination de la nouvelle concentration de la solution mère a été effectuée par spectrophotométrie par application de la loi de Beer-Lambert :

$$Abs = Ɛ.l.[Chlorophylle\ a]$$

Avec : Ɛ=87,67

-Les résultats obtenus sont les suivants :

Abs = 0,218.

[Chlorophylle] = 2,486mg/l.

-Puis la gamme a été préparée après la détermination de la concentration réelle de la solution mère.

-Mesurer pour chaque standard sa fluorescence.

-Tracer la droite d'étalonnage, et en déduire la pente de calibration qui est le coefficient d'étalonnage K.

Annexes 07 : Résultats et Discussion

Tableau 5: Les paramètres hydrologiques dans la baie de Bou Ismail

Paramètres	Température (°C)	Salinité (PSU)	Oxygène (µmol/Kg)
Moyenne	15,66	36,45	263.02
Maximum	17,6	36,5	274,54

Annexes

Minimum	15	36,3	239,20
Ecart type	0,72	0,055	8.40

Tableau 6 : Sels nutritifs et chlorophylle a dans la baie de Bou Ismail

paramètres	Chlorophylle *a* **(µg/l)**	Nitrite **(µmol/Kg)**	Nitrate (**µmol/Kg)**	Ammonium **(µmol/Kg)**	Silicates **(µmol/Kg)**	Phosphates **(µmol/Kg)**
Moyenne	0,89	0,0145	0,0245	2,404	1,681	0.418
Maximum	1.43	0,035	0,063	5,413	2,896	2.503
Minimum	0,41	0,0011	0,012	1,294	1,353	0.246
Ecart- type	0,25	0,0086	0,012	0,995	0,335	0,474

Tableau 7 : Les paramètres du système des carbonates dans la baie de Bou Ismail

Paramètres	pH mesuré	pH total	Alcalinité **(µmol/l)**	PCO_2 **(µatm)**	TCO_2 **(µmol/Kg)**
Moyenne	7,97	7,89	2465,57	640,95	2294,01
Maximum	7,99	7,91	2490,93	689,13	2327,32
Minimum	7,94	7,86	2427,23	602,95	2261,55
Ecart-type	0,01	0,01	15,21	19,69	16,9884

Tableau 8 : Les flux air-mer et le degré de saturation en oxygène dans la baie de Bou Ismail

Paramètre	Flux d'O_2 Mmol/m2/jr	Flux de CO_2 Mmol/m2/jr	Degrés de saturation en O_2
Moyenne	12,050661	3,8843667	109,43485
Maximum	21,663239	6,96633	116,82631
Minimum	6,99340643	1,8467	98,7238714
Ecart-type	5,6062173	2,35113265	4,52131601

Tableau 09 : Les valeurs moyennes des données collectées dans la baie de Bou-Ismail.

Année	**Station**	**T** °C	**S**	**O_2** Mg/l	**PO_4^{3-}** µmol/l	**$Si(OH)_4^-$** µmol/l	**NH_4^+** µmol/l	**NO_2^-** µmol/l	**NO_3^-** µmol/l
Jui-2002	**1(Est)**	**18,55**	**36,5**	**8,87**	**0,118**	**2,004**	**0,202**	**0,598**	**0,029**
	2(Centre)	**20,89**	**36,8**	**8,39**	**0,136**	**2,846**	**0,213**	**1,082**	**0,054**
	3(Ouest)	**20,47**	**36,9**	**8,58**	**0,161**	**2,735**	**0,159**	**0,655**	**0,030**
Mars 2003	**1(Est)**	**15,84**	**36,6**	**-**	**0,044**	**6,836**	**16,36**	**0,029**	**0,374**
	2(Centre)	**15,27**	**36,9**	**9,22**	**0,036**	**6,173**	**13,18**	**0,018**	**0,168**
	3(Ouest)	**15,30**	**36,8**	**9,24**	**0,045**	**6,817**	**18,38**	**0,155**	**0,735**
Mai 2012	**1(Est)**	**17,60**	**35,3**	**6,21**	**0,531**	**0,580**	**2,751**	**0,041**	**0,215**
Avril-Mai 2013	**1(Est)**	**17,82**	**35,7**	**7,32**	**0,405**	**2,739**	**6,24**	**0,175**	**0,860**
Juin 2014	**1(Est)**	**20,78**	**36,6**	**6,81**	**-**	**-**	**-**	**-**	**-**
	2(Centre)	**20,50**	**36 ,6**	**7,41**	**-**	**-**	**-**	**-**	**-**
	3(Ouest)	**20,68**	**36,7**	**7,25**	**-**	**-**	**-**	**-**	**-**

Tableau 10 : Tests de reproductibilité du SKALAR

Echantillon	NO3 µmol/l	NO2 µmol/l	NH4 µmol/l	PO4 µmol/l	SIO2 µmol/l
1	2,1459	1,8861	8,8059	0,1321	2,0863
1	2,1459	1,9608	8,8059	0,1425	2,0863
1	2,2330	1,8674	8,5055	0,1564	1,8667
2	2,2673	1,8861	8,6835	0,1530	2,0863
2	2,3411	1,8114	8,8257	0,1495	2,1961
2	2,3594	1,8487	8,7800	0,1547	1,7569
3	2,3785	1,7927	8,8529	0,1425	2,0863
3	2,3174	1,7927	8,5516	0,1460	2,0863
3	2,1295	1,8674	8,7253	0,1599	2,0863
4	2,8541	1,7554	8,9648	0,1703	1,2745
4	2,8541	1,7927	8,8963	0,1495	1,2745
4	2,8329	1,8301	8,7116	0,1495	1,2745
5	3,0866	1,7367	8,9921	0,1530	1,8235
5	3,0866	1,7554	9,0948	0,1477	1,8235
5	3,1500	1,7554	8,7595	0,1616	1,8235
6	3,2135	1,8114	9,3548	0,1686	1,8784
6	3,2558	1,7927	9,1974	0,1773	1,8784
6	3,2558	1,8114	9,6628	0,1512	1,8784

Pour effectué des tests de reproductibilité sur le SKALAR, on a prélevé 6 flacons de la même eau, puis chaque flacon est analysé par le SKALAR 3 fois. Le tableau ci-dessus représente les résultats des doublons.

Contenu de ces résultats, on a opté pour les résultats de la méthode manuelle.