

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'ETUDES EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME
D'INGENIEUR D'ETAT EN SCIENCES DE LA MER

OPTION : ENVIRONNEMENT

Thème:

*Contribution à l'étude du système des carbonates et au suivi
de l'état d'eutrophisation de la Baie d'Alger en Avril 2011.*

Présenté par:

- Mr. BOZETINE Aziz
- Mr. ZERROUKI Mohamed

Soutenu le 20/07/2011 devant le jury suivant :

Mr. B. Hamdi	Professeur (ENSSMAL)	Président
Mr. H. Lourguioui	Maitre assistant (ENSSMAL)	Examineur
M ^{elle} . F. Louanchi	Professeur (ENSSMAL)	Examinatrice
M ^{elle} . N. Ait Ameer	Maître de conférences (ENSSMAL)	Promotrice

Promotion: 2011

Remerciements

Passionnés par la nature depuis notre plus jeune âge, nous sommes très reconnaissants en vers Ait Ameer qui à proposé un sujet si intéressant et de nous avoir permis d'apporter notre modeste contribution à un sujet si sensible qu'est le réchauffement planétaire et la pollution marine, ainsi que de nous avoir si bien encadrés, orientés et éclairés pour mener à bien notre travail.

Merci à Monsieur Hamdi qui nous a fait l'honneur de présider le jury, je remercie également Mademoiselle Louanchi et Monsieur Lourguioui d'avoir accepté d'examiner notre travail.

Nous n'oublions pas de remercier nos enseignants, qui tout au long du cycle d'étude nous ont transmis leur savoir que nous considérons « l'or de la vie ».

Nous exprimons notre profonde reconnaissance à Monsieur Azouz, Madame Eddalya et particulièrement à la charmante Lydia (étudiante en première année magister) avec qui nous avons formé une belle équipe qui a démontrée lors de la sortie en mer beaucoup de rigueur et de vivacité.

Nous remercions aussi le personnel de la bibliothèque de l'ENSSMAL et de la station de recherche de Sidi Fredj, pour leur précieuse aide.

Enfin, nous exprimons toute notre gratitude à notre promotrice, Mademoiselle Ait Ameer pour sa disponibilité, la confiance qu'elle nous a toujours témoignée et la sollicitude dont elle nous a entourée, et ce tout au long de l'élaboration du présent travail.

Dédicaces

Ce modeste mémoire est un fruit de longues années de travail au cours desquelles j'ai consacré une bonne partie de ma vie pour arriver aujourd'hui à cette étape que je considère comme une belle victoire et une réussite qui m'ouvrira les portes à un avenir prospère.

Je dédie mon travail :

A mes chers parents sans qui je n'aurais jamais pu le réaliser.

A ma grand mère qui n'a pu être avec nous pour voir son fils devenir un ingénieur. (Repose en paix ma chère car ton fils ne cessera jamais d'avancer et ne baissera jamais les bras).

A mes frères et sœurs qui m'ont tant aidé à mener mon combat de la vie avec confiance, courage et espoirs.

A mon beau frère et belles sœurs qui n'ont pas hésité à m'aider.

A mes amis intimes avec lesquels on a tout partagé, particulièrement mon ami Abderrahmane

Bozetine Aziz

Je dédie mon travail

A mon père et ma mère

A mes sœurs

A mon frère Ayoub

A mes amies Amina, Mehdiya, Abderrahmane, Ali, Mehrez,

et particulièrement Djoudi Abdelkrim

Zerrouki Mohamed

Sommaire

SOMMAIRE

Remerciement.

Dédicaces.

Liste des figures.

Liste des tableaux.

Introduction..... 1

Chapitre I. Généralités

I.1. Cycle océanique de carbone et réchauffement climatique	3
I.1.1. Effet de serre naturel et effet de serre anthropique	3
I.1.2. L'océan régulateur du climat.....	4
I.2. Systèmes des carbonates	6
I.2.1. Le carbone inorganique total :TCO ₂	6
I.2.2. Alcalinité totale (AT)	7
I.2.3. Potentiel d'hydrogène (pH).....	9
I.2.4. Pression partielle de CO ₂ (pCO ₂)	10
I.3. Les processus influençant le système des carbonates	11
I.3.1. Dissolution précipitation des carbonates de calcium	10
I.3.2. Photosynthèse /respiration :	11
I.3.3. Les échanges air-mer.....	12
I.4. Sels nutritifs en Méditerranée	12
I.4.1. Oligotrophie de la méditerranée	12
I.4.2. Rapports élémentaires dits de Redfield	13
I.4.3. Problème d'eutrophisation en milieu côtier	13
I.5. Le carbone en Méditerranée	14

Chapitre II. Présentation de la zone d'étude

II.1. Présentation de la baie d'Alger	15
II.2. Réseaux hydrographiques	15
II.2.1. Oued El Harrach :	15
II.2.2. Oued El Hamiz :.....	15
II.3. Facteurs hydrographiques	16
II.3.1. La houle	16
II.3.2. Les courants	16
II.3.2.1. Courant généraux.....	16
II.3.2.2. Le courant de retour.....	16
II.3.2.3. Les courants de dérive littorale.....	17
II.4. Sources de pollution dans la baie d'Alger	17
II.5. Sortie en mer et localisation des stations d'échantillonnage	18

Chapitre III. Matériels et Méthodes

III.1. Matériels de Prélèvements	21
III.2. Echantillonnage et conservation.....	21
III.3. mesure des paramètres physicochimiques	22
III.3.1. Mesures de la température et de la salinité.....	22
III.3.2. Mesure de pH	22
III.3.2.1. Préparation des tampons	23
III.3.2.2.Étalonnage du pH-mètre	23
III.3.2.3. Mesure des valeurs de pH	23
III.3.2.4. Erreur sur le pH	24
III.3.3. Mesures de l'oxygène dissous	24
III.3.3.1. Préparation de titrant	24
III.3.3.2.Préparation de la solution étalon	24
III.3.3.3. Appareil de dosage automatique.....	24
III.3.3.4. Principe de la méthode.....	25
III.3.3.5. Mode de dosage	25
III.3.3.6. Teste de reproductibilité.....	26
III.3.3.7. Mode d'étalonnage de Thiosulfate.....	26
III.3.3.8. Calcule des erreurs	26
III.3.3.9.Utilisation apparente de l'oxygène (UAO).....	27
III.4. Mesure des sels nutritifs dissouts	28
III.4.1. Protocole d'analyse.....	28
III.4.2. Gammes étalons	29
III.4.3. La reproductibilité des gammes	29
III.4.4. La reproductibilité sur les échantillons.....	29
III.5. Dosage de l'alcalinité total	29
III.5.1. Principe de la méthode	29
III.5.2. Préparation de titrant (HCl).....	30
III.5.3. Préparation de blanc	30
III.5.4. Préparation des standards	30
III.5.5. Procédé de dosage	30
III.5.6. L'étalonnage de protocole de dosage	31
III.5.7. Expression des résultats	32
III.5.8. Méthode de Gran	33
III.5.9. Testes de reproductibilité	34
III.5.10. Calcule de pCO_2 et TCO_2	34
III.5.11Calcul de ΔpCO_2 et du flux air-mer	35
III.5.12 Calcule d'erreur sur le TCO_2 et le pCO_2	35

III.5.13. Normalisation de l'AT, du TCO ₂ et du pCO ₂ ...	36
---	----

Chapitre IV. Résultats et discussions.

IV.1. Distribution et variations des paramètres mesurés	39
IV.1.1 Température.....	39
IV.1.2. Salinité	34
IV.1.3. Le pH	34
IV.1.4. L'oxygène dissous et l'UAO	41
IV.1.5. Sels nutritifs.....	41
IV.1.5.1. Nitrates (NO ₃ ⁻)	41
IV.1.5.2. Nitrites (NO ₂ ⁻)	42
IV.1.5.3. Ammonium (NH ₄ ⁺)	42
IV.1.5.4. Phosphate	43
IV.1.5.6. Les silicates	43
IV.1.6. Carbone inorganique dissous et Alcalinité totale	44
IV.1.7. pCO ₂ et flux de CO ₂	45
IV.2. Cartes de la distribution horizontale des paramètres mesurés.....	46
IV.2. Analyse binaire.....	53
IV.2.1 Diagramme température-salinité (T-S)	53
IV.2.2 Rapport Nitrates-Phosphates	55
IV.2.3 Diagramme Oxygène dissous- Température	56
IV.2.4 Diagramme TCO ₂ -température et TCO ₂ -salinité	57
IV.2.5 Relations entre AT, TCO ₂	58
IV.2.6 pCO ₂ en fonction de T et O ₂	59
Conclusion.....	61
Perspectives.....	61

Références bibliographiques.

Les annexes.

Annexe 1 : Préparation de réactifs pour l'oxygène (Alain et Roger. Ifremer,2004) et Les réactions d'oxydo-réduction de la méthode de Winkler

Annexe 2 : Composition de la solution tampon pH (TRIS) dans l'eau de mer artificiel de salinité 35 selon Dikson 1994

Annexe 3 : Les droits des gammes étalon des sels nutritifs

Annexe 4 : Préparation des standards de l'alcalinité

Annexe 5 : calcul de TCO₂ et de pCO₂

Annexe 6 : L'eutrophisation des eaux marines et saumâtres en Europe, en particulier en France.2001

Annexe 7 : Tableau : comparatif des sels nutritifs entre nos résultats et ceux obtenus par Eddalia et Taoudiat

Liste des figures

Figure1 : Evolution de la concentration en CO ₂ atmosphérique enregistré entre 1958 et 2005 à Mauna Loa.....	4
Figure 2 : Variations des rapports des espèces carbonatées avec TCO ₂ , en fonction du pH	10
Figure 3 : Principaux rejets d'eaux usées dans la baie d'Alger.....	17
Figure 4 : Baie d'Alger.....	18
Figure 5 : Bouteille NISKIN.....	21
Figure6 : Titrateur automatique pH/Redox.....	25
Figure 7 : chaîne automatisée SKALAR (Auto-analyzer SAN PLUS).....	28
Figure 8 : Droite d'étalonnage 1 pour l'alcalinité.....	31
Figure 9 : Droite d'étalonnage 2 pour l'alcalinité.....	32
Figure 10 : Courbe de titrage d'alcalinité totale pour déterminer le point équivalent on utilise la méthode de Gran.....	33
Figure 11 : Fonction de Gran en fonction du volume d'acide ajouté.....	34
Figure 12 : Détermination du point d'équivalence par la méthode de gran.....	34
Figure 13 : carte de la distribution horizontale de Température dans les eaux de surface..	46
Figure 14 : carte de la distribution horizontale de température dans les eaux de fond.....	46
Figure 15 : carte de la distribution horizontale de salinité dans les eaux de surface.....	46
Figure 16 : carte de la distribution horizontale de salinité dans les eaux de fond.....	47
Figure 17 : carte de la distribution horizontale de pH dans les eaux de surface.....	47
Figure 18 : carte de la distribution horizontale de pH dans les eaux de fond.....	47
Figure 19 : carte de la distribution horizontale de l'oxygène dans les eaux de surface.....	47
Figure 20 : carte de la distribution horizontale de l'oxygène dans les eaux de fond.....	47
Figure 21 : carte de la distribution horizontale d'UAO dans les eaux de surface.....	48
Figure 22 : carte de la distribution horizontale d'UAO dans les eaux de fond.....	48
Figure 23 : carte de la distribution horizontale de TCO ₂ dans les eaux de surface.....	48
Figure 24 : carte de la distribution horizontale de TCO ₂ dans les eaux de fond.....	48
Figure 25 : carte de la distribution horizontale d'alcalinité dans les eaux de surface.....	49
Figure 26 : carte de la distribution horizontale d'alcalinité dans les eaux de fond.....	49
Figure 27 : carte de la distribution horizontale des nitrates dans les eaux de surface.....	49
Figure 28 : carte de la distribution horizontale des nitrates dans les eaux de fond.....	49
Figure 29 : carte de la distribution horizontale des nitrites dans les eaux de surface.....	50
Figure 30 : carte de la distribution horizontale des nitrites dans les eaux de fond.....	50
Figure 31 : carte de la distribution horizontale d'ammonium dans les eaux de surface....	50
Figure 32 : carte de la distribution horizontale d'ammonium dans les eaux de fond.....	50
Figure 33 : carte de la distribution horizontale des phosphates dans les eaux de surface...	51
Figure 34 : carte de la distribution horizontale des phosphates dans les eaux de fond.....	51
Figure 35 : carte de la distribution horizontale des silicates dans les eaux de surface.....	51

Liste des figures

Figure 36 : carte de la distribution horizontale des silicates dans les eaux de fond.....	51
Figure 37 : carte de la distribution horizontale des PCO ₂ dans les eaux de surface.....	52
Figure 38 : carte de la distribution horizontale de flux air-mer dans les eaux de surface....	52
Figure 39 : Diagramme température-salinité dans les eaux de la baie d'Alger.....	53
Figure 40 : Diagramme de corrélation Nitrates-Phosphates normalisé dans la baie d'Alger.....	55
Figure 41 : Diagramme de corrélation O ₂ -t dans la baie d'Alger	56
Figure 42 : Diagramme de corrélation O ₂ -TCO ₂ normalisé dans la baie d'Alger	57
Figure 43 : Diagramme de corrélation TCO ₂ -température au niveau de la baie d'Alger...	57
Figure 44 : Diagramme de corrélation TCO ₂ -Salinité au niveau de la baie d'Alger.....	57
Figure 45 : Diagramme de corrélation AT normalisée-Salinité au niveau de la baie d'Alger.....	59
Figure 46 : Diagramme de corrélation de TCO ₂ en fonction d'AT.....	59
Figure 47 : Diagramme de corrélation de la pression partielle de CO ₂ dans l'eau de mer en fonction de la température.....	59
Figure 48 : Le diagramme pCO ₂ normalisé à la température en fonction de l'oxygène....	60

Liste des tableaux

Tableau 1 : Décrie les Coordonnées géographiques des stations réalisées.....	19
Tableau 2 : caractéristiques des flacons utilisés en fonction des paramètres mesurés....	21
Tableau 3 : les valeurs moyennes et extrêmes des paramètres étudiés dans les eaux de la baie d'Alger.....	39

Introduction

Introduction

Influencées par les eaux marines du large et par les eaux douces continentales, les zones côtières ont des caractéristiques physiques, chimiques et biologiques particulières. Le fonctionnement de l'écosystème marin côtier est tributaire de l'influence et l'interaction des deux milieux. Selon l'importance des bassins versants, de la densité de la population et de l'intensité des activités industrielles et agricoles, les eaux douces qui aboutissent en mer ont des qualités chimiques et biologiques différentes. Elles sont souvent très enrichies en sels nutritifs et confèrent ainsi aux zones côtières une forte capacité de production biologique. L'eutrophisation des eaux se manifeste par la prolifération algale pouvant conduire, lors de leur dégradation sous l'action bactérienne à une désoxygénation catastrophique pour la faune.

La plus part des activités socio-économiques en Algérie en particulier dans la capitale, sont situées sur la frange littorale. Un des aspects de la pollution chimique, est l'enrichissement quotidien et excessif en sels nutritifs et en matière organique des différents rejets (urbains, agricoles et industriels) qui peuvent engendrer l'eutrophisation du milieu marin. Ainsi le pourtour de la capitale, souffre d'importants rejets d'eaux usées qui polluent le littoral algérois, en particulier la baie d'Alger dont laquelle se déverse oued El Hamiz à l'est et oued El Harrach à l'ouest sans oublier les impacts du port.

A cela s'ajoute le problème du réchauffement planétaire dont le premier responsable est le dioxyde de carbone, dont les émissions ont augmenté de 30% depuis l'ère industrielle. Sa concentration dans l'atmosphère ne représente que 50% de celle qu'elle aurait dû être si tout le CO₂ émis restait dans l'atmosphère. Ceci est dû à sa séquestration dans ce qui est considéré depuis longtemps comme le plus grand réservoir à carbone (Revelle et Suess, 1956) : l'océan.

L'étude du rôle de l'océan dans l'absorption du CO₂ en excès et sa séquestration par les différents processus (pompe physique et biologique) est un élément clef pour la prévision de l'impact des activités humaines sur le climat au cours de ce siècle.

L'étude du cycle océanique de carbone est rendue complexe par sa variabilité spatiotemporelle liée à des processus physiques, chimique et biologiques. Il est nécessaire d'avoir une bonne connaissance de la répartition des variables du système des carbonates dans l'eau de mer. L'exemple de la baie d'Alger offre un cadre favorable pour une telle démarche, car il réunit sur une zone peu étendue une diversité de processus qui interviennent dans le cycle du carbone à l'échelle du bassin algérien. Nous présentons dans ce travail une première contribution à l'étude du système des carbonates dans la baie d'Alger et elle est complétée par une analyse des sels nutritifs et de l'oxygène dissous pour évaluer l'état d'eutrophisation et mieux comprendre ce système aquatique très fluctuant.

Notre travail à pour objectifs de :

- ✓ Comprendre le fonctionnement du système des carbonates et la contribution des apports côtiers sur la distribution et la variabilité de ses paramètres.
- ✓ Evaluer le rôle de la baie d'Alger comme source ou puits de carbone pour l'atmosphère au cours de la période d'étude.
- ✓ Evaluer l'état d'eutrophisation du milieu.

La démarche proposée consiste à :

- ✓ Mesurer l'oxygène dissous.
- ✓ Mesurer le pH et l'alcalinité totale des échantillons d'eau de mer.
- ✓ Calculer les autres paramètres des systèmes des carbonates (TCO_2 , pCO_2).
- ✓ Mesurer les sels nutritifs dissous.
- ✓ Calculer le ΔpCO_2 et le flux air-mer en CO_2 .

Notre travail est structuré comme suit :

Dans le premier chapitre, généralités, nous rappelons quelques notions de base qui concerne le cycle du carbone et l'origine des variations des différentes espèces du système des carbonates dans l'eau de mer. Nous parlerons aussi du problème d'eutrophisation et de ses indices en milieu côtier.

Le deuxième chapitre, zone d'étude et échantillonnage, décrit la dynamique des masses d'eau dans le bassin Algérien, la stratégie d'échantillonnage et la position géographique des différentes stations.

Le troisième chapitre, matériel et méthodes, décrit les protocoles de mesure des paramètres physicochimiques, les sels nutritifs, de l'alcalinité totale et de l'oxygène dissous. Dans cette partie nous présentons les calculs d'erreur et les testes de reproductibilité

Le quatrième chapitre, résultats et discussion, regroupe les interprétations des résultats obtenus.

En fin, une conclusion générale sera donnée avec quelques perspectives.

Chapitre I

Généralités

I.1. Cycle océanique du carbone et réchauffement climatique

La modification de la composition chimique de l'atmosphère depuis le début de l'ère industrielle est sans équivalent au cours de l'ère quaternaire, tant par son amplitude, que par la vitesse des évolutions constatées. C'est ce que montrent sans ambiguïté les analyses effectuées à partir des échantillons de glace polaire ou les mesures directes effectuées au cours des dernières décennies dans un nombre croissant d'observatoires. Certains gaz déjà présents dans l'atmosphère ont vu leur concentration augmenter de manière considérable. La teneur du dioxyde de carbone (CO_2) a augmenté de 280 ppm depuis l'ère industrielle à 394 ppm actuellement. Cette modification de la composition de l'atmosphère peut avoir des effets multiples. Le dioxyde de carbone atmosphérique agit directement sur les conditions de croissance de la végétation. Le souci le plus grave reste néanmoins celui d'une modification globale du climat de la planète.

I.1.1. Effet de serre naturel et effet de serre anthropique

L'atmosphère joue un rôle extrêmement important car elle régule l'échange d'énergie avec l'espace, qu'il s'agisse du rayonnement solaire, dont une moitié seulement atteint la surface de la planète ou du rayonnement infrarouge émis par la terre, dont une grande partie est absorbée par l'atmosphère, avant d'être réémis partiellement vers le sol. Ce dernier effet est connu sous le nom d'effet de serre. C'est cet effet de serre naturel qui maintient la température moyenne à la surface de notre planète aux environs de 15°C alors qu'elle serait sinon, voisine de -18°C .

Ce sont des gaz présents en très faible quantité dans l'atmosphère: la vapeur d'eau (H_2O), le dioxyde de carbone (CO_2), le méthane (CH_4) et le protoxyde d'azote (N_2O), qui vont réguler notre environnement terrestre, car ils ont la propriété d'absorber le rayonnement infrarouge.

La vapeur d'eau est le plus important de ces gaz, à la fois par sa concentration (environ 0.3% de la masse de l'atmosphère) et par son rôle climatique. On estime qu'elle est responsable d'un effet de serre naturel de $+20^\circ\text{C}$ alors que le CO_2 contribue à une élévation de la température d'équilibre à la surface de la Terre de $+10^\circ\text{C}$.

C'est cet effet de serre naturel qui est augmenté par la modification de la composition chimique de l'atmosphère. L'essor des activités industrielles et la déforestation ont introduit dans l'atmosphère des gaz à effet de serre par la combustion des combustibles fossiles (charbon, pétrole, gaz naturel). La plus grosse contribution à l'intensification de l'effet de serre, induisant un effet de serre additionnel est celle du CO_2 . Il contribue à 55% à l'effet de serre additionnel sur les années 1980 à 1990, et les gaz autres que le CO_2 (méthane, protoxyde d'azote, CFC, ozone troposphérique) sont désormais responsables d'une moitié environ du taux d'augmentation de l'effet de serre (IPCC, 2007). La perturbation engendrée par l'effet de serre additionnel pourrait être à l'origine de fluctuations climatiques dont on mesure mal les conséquences. Divers scénarios d'évolution climatique prévoient un réchauffement de la planète de 1.5°C à 5.8°C d'ici à 2100 par rapport à 1990, si l'augmentation du CO_2 dans l'atmosphère continue à se poursuivre au rythme actuel (IPCC, 2007).

Le CO₂ atmosphérique continuera à augmenter dans les décennies à venir quel que soit le scénario d'utilisation des énergies fossiles envisagé par le GIEC (Solomon et al., 2007) .La pCO₂ pourrait ainsi être de 700 ppm ou plus d'ici 2100.

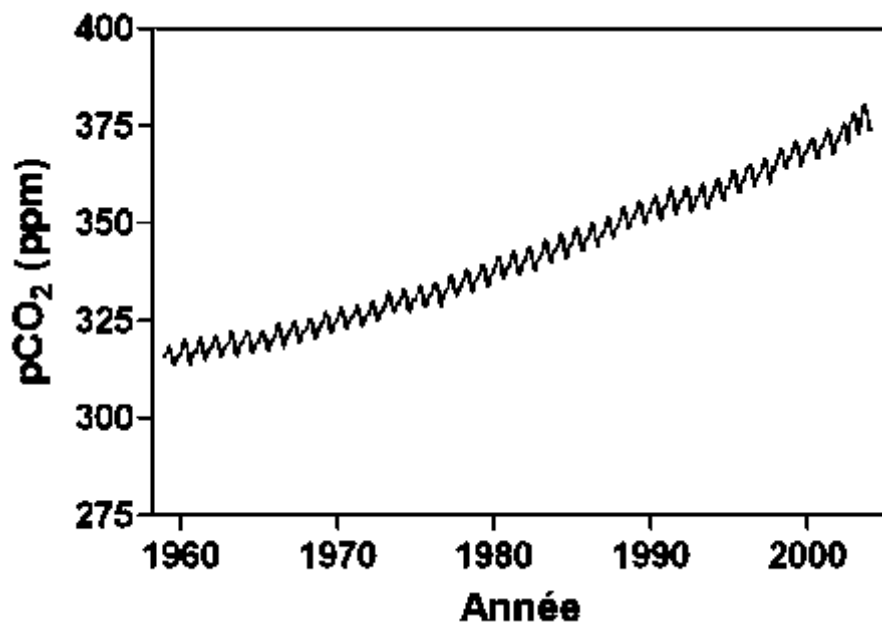


Figure1 : Evolution de la concentration en CO₂ atmosphérique enregistré entre 1958 et 2005 à Mauna Loa (Keeling and Whorf, 2005)

I.1.2. L'océan régulateur du climat

Les interactions entre l'océan et l'atmosphère sont très importantes pour le climat et sa variabilité car la surface terrestre est recouverte à 71% par les océans. Ces interactions se font par transferts thermiques et échanges gazeux, notamment des échanges de carbone. Trois phénomènes expliquent pourquoi l'océan est un important régulateur de la température terrestre :

- La majeure partie de l'énergie contenue dans le rayonnement solaire est transformée en énergie thermique dans la couche supérieure de l'océan.
- La capacité calorifique de l'eau étant très élevée, l'océan peut donc en partie réguler les fluctuations thermiques de l'atmosphère.
- Enfin, la circulation thermohaline, en assurant le transfert des masses d'eau de températures différentes, participe à cet équilibre thermique.

L'océan est un grands puits de carbone. A long terme, son influence sur l'accumulation de carbone dans l'atmosphère est plus grande que celle de la biosphère. En effet, la quantité de carbone dissoute dans l'eau est 20 fois plus grande que celle stockée dans le sol et 50 fois supérieure à celle emmagasinée dans l'atmosphère. Le stockage de carbone dans l'océan est déterminé essentiellement par deux mécanismes : l'un physique, appelé « pompe physique », l'autre dû à l'activité biologique marine, dénommé « pompe biologique ». Ces deux mécanismes sont étroitement liés à la température.

La pompe physique fonctionne grâce à la circulation thermohaline des océans qui est un gigantesque échangeur de chaleur. Aux pôles, l'eau de mer se refroidit considérablement, sa salinité augmente alors avec la formation de la banquise (le sel n'entrant pas dans la formation des glaces). Comme elle est plus froide et plus salée, l'eau est plus dense et elle s'enfonce dans les profondeurs océaniques où elle entame alors un long parcours vers les zones inter tropicales. L'eau s'y réchauffe, et perdant ainsi de sa densité, elle remonte vers la surface avant de repartir vers les pôles. Il est estimé qu'une molécule d'eau parcourt ce circuit de 80 milles kilomètre en un millénaire. C'est ce « tapis roulant » océanique qui aspire une partie du CO₂ de l'atmosphère. En effet, d'autant plus soluble dans l'eau que celle-ci est froide, le CO₂ est capturé en grandes quantités par les eaux des pôles, pour être ensuite entraîné vers les profondeurs. Plusieurs siècles plus tard, lorsque les eaux arrivent dans les zones intertropicales et se réchauffent, elles deviennent sursaturées en CO₂, qui retourne alors dans l'atmosphère. Néanmoins, une partie du carbone dissous dans l'eau n'a pas le temps de rejoindre ce circuit car il est directement consommé par le phytoplancton lors de la photosynthèse et par les organismes marins calcifiants. C'est le principe de la pompe biologique qui participe à l'abaissement des teneurs en CO₂ de manière indirecte en réduisant la fugacité du CO₂ à la surface des océans, qui en retour favorise la dissolution de ce CO₂. La matière organique issue de ces organismes marins est recyclée dans les eaux de surface, et, dans un laps de temps variant entre quelques jours et quelques mois, le CO₂ qu'elle contient retourne dans l'atmosphère. Toutefois, environ un dixième de cette masse organique et la totalité des tests calcaires des organismes calcifiants sont exportés vers les eaux plus profondes. Le carbone séjournera pour un siècle, un millénaire, ou pour des temps géologiques s'il est déposé sur le fond sous forme de sédiments marins. Ces deux mécanismes, la pompe physique surtout, et la pompe biologique dans une moindre mesure, ont pour effet de stocker, au moins temporairement, une grande partie du CO₂ anthropique rejeté dans l'atmosphère, (Anne-Sophie Perrin.,2008).

On suppose actuellement que l'océan stocke plus de gaz carbonique au fond de la mer qu'il n'en libère. Mais cette situation ne va pas perdurer, et les générations futures risquent de devoir faire face à une diminution importante des capacités de stockage de carbone par la pompe physique car la hausse des températures atmosphériques tend à diminuer la capacité des océans à dissoudre le CO₂. Par cet effet, il est estimé qu'à la fin du siècle, l'assimilation de CO₂ par les océans pourrait diminuer de 4 à 15% par rapport à ce qu'il serait sans changement de température (Gruber et Sarmiento., 2004).

Une autre conséquence du changement climatique est une augmentation de la stratification des océans, c'est-à-dire que le mélange vertical se réduit avec un grand nombre de conséquences complexes:

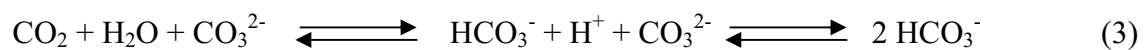
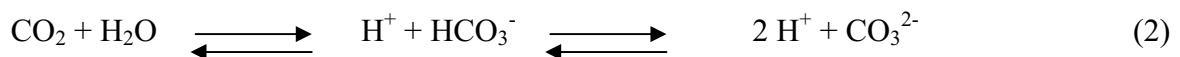
- le transport des eaux de surface enrichies en carbone à des profondeurs plus grandes sera certainement affaibli induisant un « effet puits » ralenti (Joos et al. 1999, in Anne-Sophie Perrin 2008)

- la productivité biologique pourrait être modifiée en raison d'une disponibilité altérée des nutriments tels que l'azote, le phosphore, le fer et la hausse de CO₂ devrait avoir un impact très réduit (Heimann, 1997, in Anne-Sophie Perrin 2008) et plutôt en défaveur de l'assimilation de carbone par les coccolithophoridés (Delille et al. 2005 in Anne-Sophie Perrin 2008).

L'effet tampon d'une solution est défini par la mesure du pouvoir de la solution à réduire les variations du pH lors de l'addition d'acide ou de base. Il se mesure par le rapport dpH/dC , où dC est la quantité d'acide ou de base nécessaire pour faire varier de dpH , le pH de la solution. Le CO_2 sous sa forme dissoute dans l'eau est un acide faible, donc il se dissocie partiellement: son addition ou sa soustraction s'effectuent donc à un pH relativement constant. Cet effet tampon de l'océan est important pour les organismes marins qui ne supportent pas de fortes variations de pH. La capacité de l'océan à absorber le CO_2 atmosphérique est limitée du fait de l'équilibre des carbonates. Effectivement, d'après l'équation (2), on remarque qu'un ajout de CO_2 à la couche de surface, augmente l'abondance des ions HCO_3^- tandis que celle des CO_3^{2-} diminue, c'est-à-dire qu'un ajout de CO_2 est partiellement neutralisé par l'ion carbonate. L'eau de mer a donc cette capacité de tamponner une augmentation de CO_2 atmosphérique, par réajustement de l'équilibre chimique. Le pouvoir tampon de l'eau de mer est caractérisé par le facteur de Revelle, R , qui exprime le rapport entre la variation relative de pCO_2 dans l'atmosphère et la variation relative de TCO_2 correspondante dans l'eau, à alcalinité, température et salinité constantes dans l'eau de mer en équilibre avec l'atmosphère (Revelle et Suess, 1957):

$$R = (\Delta pCO_2 / pCO_2) / (\Delta TCO_2 / TCO_2) \quad T, TA \quad (1)$$

Ce facteur dont la valeur moyenne est proche de 10 varie avec la température. Il est de l'ordre de 8 dans les eaux chaudes ($30^\circ C$) et de 14 dans les eaux froides ($2^\circ C$). Ce qui signifie que plus les eaux sont froides plus la variation relative de TCO_2 est faible à cause d'un effet tampon plus grand. Une valeur du facteur de Revelle de 10 signifie qu'une augmentation de pCO_2 dans l'eau de mer de 10% correspond à une augmentation de TCO_2 de 1%. (Begovic, 2003).

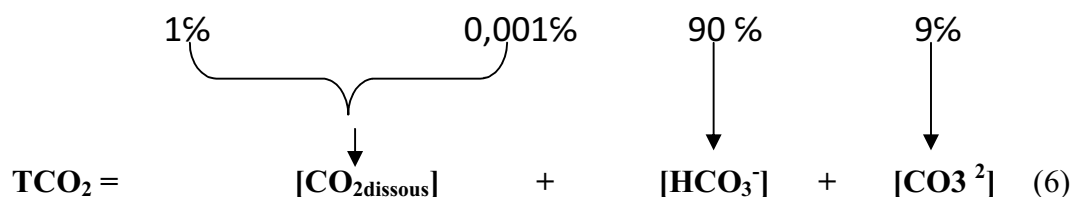
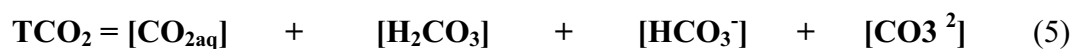


I.2. Systèmes des carbonates

Le système des carbonates peut être entièrement décrit, et les concentrations évaluées si l'on connaît deux espèces chimiques ainsi que la température et la salinité. En pratique, les grandeurs mesurables sont au nombre de quatre, il s'agit du TCO_2 , AT , pCO_2 et le pH.

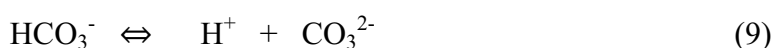
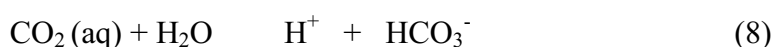
I.2.1. Le carbone inorganique total :(TCO₂)

Dans l'océan, plus de 95% du carbone se trouve sous forme de carbone inorganique dissous. Il présente la somme des concentrations des espèces de carbone inorganique dissous dans l'eau de mer, les formes CO_2 aqueux et H_2CO_3 (acide carbonique) sont des formes neutres que l'on ne dissocie pas en pratique et que l'on nomme CO_2 dissous, tandis que les formes ioniques sont HCO_3^- (bicarbonate) et CO_3^{2-} (carbonate).



Les proportions relatives présentées si dessus sont assez variables, et TCO_2 varie dans l'océan mondial de 1850 à 2300 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$, (Bégovic, 2001).

Equilibre thermodynamique :



Variations de TCO_2 :

TCO_2 augmente avec la profondeur, avec la minéralisation de la matière organique et la dissolution de CaCO_3 , et inversement (TCO_2 diminue avec la photosynthèse et formation de CaCO_3). TCO_2 augmente aussi avec les apports de carbone anthropique par les échanges air-mer.

Copin-Montegut and Begovic (2002), ont montré que la variabilité du TCO_2 dans les eaux de surface en méditerranée est fonction de la salinité, de l'activité biologique et des échanges air-mer.

Etant donné le peu de données en AT et TCO_2 dans le bassin algérien et en Méditerranée Boudjakdji (2008) montre à partir de l'utilisation de modèle dans le bassin algérien et en Méditerranée, que l'évolution du TCO_2 dans les eaux de surface, montre un important cycle saisonnier. D'une manière générale, il ya une diminution de TCO_2 en période estivale alors que les maxima sont obtenus en hivers. En plus, il ya dominance des effets du mélange sur les variations du TCO_2 en hiver et en automne. Les échanges atmosphériques ont une faible contribution aux changements du TCO_2 dans les deux bassins sauf en été où les variations de TCO_2 induite par le flux air-mer peuvent atteindre 16, 8 $\mu\text{mol/l}$. Enfin, l'activité biologique affecte le TCO_2 dans les eaux de surface négativement durant toute l'année.

I.2.2. Alcalinité totale (AT)

Dickson définit l'alcalinité totale (ou de titrage) comme le nombre de moles d'ions H^+ nécessaires pour neutraliser l'excès d'accepteur de protons. (Dickson, 1981)

$$\text{AT} = \sum \text{Base} - \sum \text{Acide} \quad (10)$$

Base : accepteur de protons. Acide : donneur de protons.

$$AT = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH}^+)] + [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_3^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{H}_3\text{SiO}_4] + [\text{NH}_3] + [\text{HS}^-] + \dots - [\text{H}^+]_F - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}] - [\text{H}_3\text{PO}_4] - \dots \quad (11)$$

$[\text{H}^+]_F$: concentration de protons H^+ libres.

... : indique la présence d'espèces dans des proportions tellement infimes qu'elles peuvent être négligées.

En pratique, on simplifie la définition de l'alcalinité aux principaux systèmes acido-basiques, et on appelle donc cette alcalinité alcalinité pratique (AP).

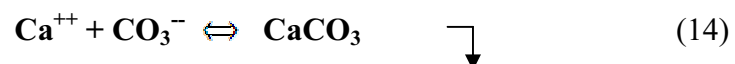
$$AP = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (\text{Alcalinité pratique.}) \quad (12)$$

$$AC = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \quad (\text{Alcalinité des carbonates.}) \quad (13)$$

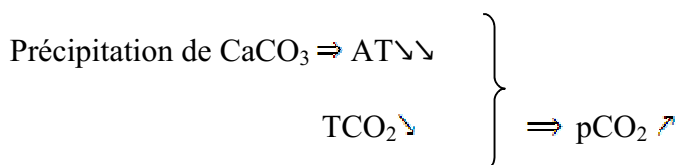
La distribution de l'alcalinité dans les eaux de surface au niveau de l'océan globale est principalement contrôlée par les facteurs qui gouvernent la salinité (Broeker and Peng, 1982). Au niveau de la Méditerranée, la forte évaporation ainsi que les apports d'eau de rivières de forte alcalinité et les eaux de la mer noire entrant dans le bassin contribuent à la variation de l'alcalinité (Schneider et al., 2007).

D'autres processus non conservatifs comme la précipitation et la dissolution des carbonates de calcium peuvent contribuer aux variations de l'alcalinité totale (Brewer and Goldman, 1976, In Millero et al., 1998). Ce processus est l'un des principaux facteurs influençant l'alcalinité au niveau de l'océan global (Wolf-Gladrow et al., 2007). En Méditerranée, Schneider a constaté que les eaux sont fortement sursaturées en calcite et en aragonite ce qui montre qu'il n'y a pas de dissolution des carbonates de calcium, donc seule la formation de CaCO_3 peut influencer l'AT (en terme de pompe biologique).

L'alcalinité totale varie en fonction de la profondeur, elle diminue avec la calcification dans l'eau de surface et augmente avec la dissolution du carbonate de calcium en profondeur.



La précipitation d'une mole de CaCO_3 induit la diminution de deux moles de l'AT et une mole de TCO_2 . Par conséquent, la pCO_2 augmente car l'effet d'AT est dominant. (Inversement pour la dissolution de CaCO_3).



Comme l'alcalinité est le caractère de basicité et pCO_2 est le caractère d'acidité alors ils évoluent en sens contraires. La photosynthèse / (reminéralisations+oxydation de la matière organique) ont très peu d'influence sur AT (Millero et al,1998). Elle est toutefois influencée par des processus biologiques tels que la nitrification qui diminue l'alcalinité de deux moles lors de formation d'une moles de NO_3^- (Wolf Gladrow et al 2007). Il faut noter que l'invasion de CO_2 ou son dégagement vers l'atmosphère ne modifie pas l'alcalinité.

I.2.3.Potentiel d'hydrogène (pH)

Le pH est relatif à la concentration en ion hydrogène dans un milieu. Dans l'eau de mer, le pH est compris entre 8 et 8,3, cela est du à la présence d'équilibre acido-basique impliquant surtout le système des carbonates

Le pH de l'eau de mer peut atteindre 8,5, dans les eaux de surface quand la consommation de CO_2 par la photosynthèse est forte. Dans les eaux sous-jacentes enrichies en carbone inorganique, par la décomposition de la matière organique, il atteint 7,5 dans la couche du minima d' O_2 dans le pacifique nord, (Copin- Montégut,1996).

Le pH montre un cycle saisonnier, en effet, il augmente en période estivale à cause de la consommation du CO_2 par la photosynthèse et le déplacement de l'équilibre des carbonates. En hiver, les échanges verticaux avec les couches profondes font décroître le pH, (Copin-Montégut and Begovic,2001). Ce qui a été observé au site Dyfamed.

Trois échelles de pH existent pour l'eau de mer, selon la prise en considération de l'effet de certains éléments ou pas.

Echelle des protons libres (Khoo et al, 1977 ; Ramette et al, 1977)

$$pH_F = -\log [H^+]_F \quad (15)$$

Echelle des protons totaux (Dickson, 1973 ; Hanson, 1973)

$$pH_T = -\log[H^+]_T = -\log([H^+]_F + (1 + [SO_4^{2-}]/K_S)) \quad (16)$$

$$pH_T \cong -\log([H^+]_F + [HSO_4^-]) \quad (17)$$

où $[SO_4^{2-}]_T = [SO_4^{2-}] + [HSO_4^-]$ qui est une fonction dépendante de la salinité, et K_S , la constante de dissociation des ions bisulfates qui dépend de la température et de la salinité.

Echelle de l'eau de mer (Dickson et Millero, 1987)

$$pH_{SWS} = -\log[H^+]_{SWS} = -\log([H^+]_F + [HSO_4^-] + [HF]) \quad (18)$$

Conversion entre les échelles :

$$pH_F = pH_T + \log (1 + S_T/K_S) = pH_{SWS} + \log (1 + S_T/K_S + F_T/K_F) \quad (19)$$

S_T : concentration totale des sulfates

F_T : concentration totale des fluors

K_S : Constante d'équilibre des Sulfates $\text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HSO}_4^{2-}$

K_F : Constante d'équilibre des Fluors $\text{F}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HF}$ (20)

La figure 2 montre que pour les pH habituels de l'eau de mer, l'ion HCO_3^- prédomine largement sur l'ion CO_3^{2-} et sur le CO_2 dissous

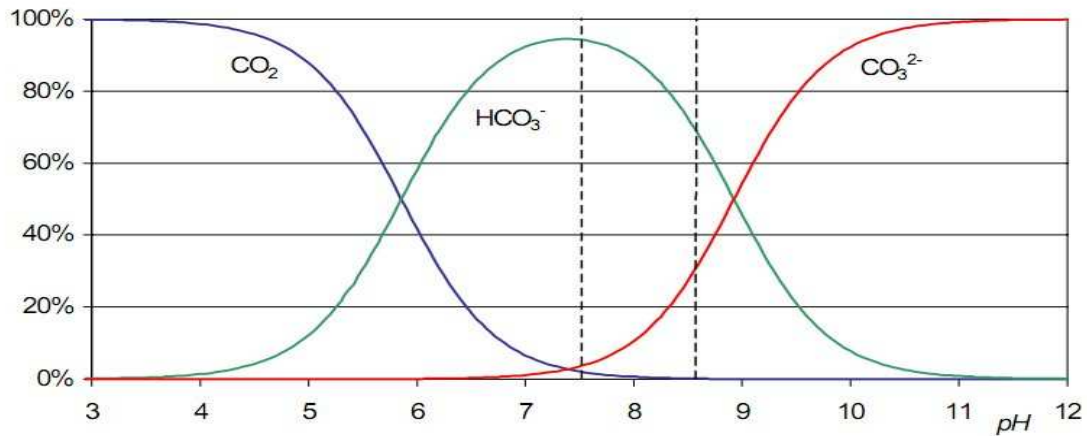


Figure 2 : Variations des rapports des espèces carbonatées avec TCO_2 , en fonction du pH dans une eau à $S=35$, $T=25^\circ\text{C}$ et sans échange avec l'atmosphère. Le domaine des pH habituels des eaux de mer (7,5 à 8,6) est délimité par des tirés (Copin-Montégut, 1996)

I.2.4. Pression partielle de CO_2 ($p\text{CO}_2$)

Le CO_2 est un gaz atmosphérique, sa pression partielle actuelle est de $394\mu\text{atm}$. Sa dissolution dans l'eau de mer obéit à la loi de Henry

$$[\text{CO}_2] = p\text{CO}_2 \quad (21)$$

$[\text{CO}_2]$: concentration du CO_2 dissous dans l'eau (mol/kg).

$p\text{CO}_2$: pression partielle de CO_2 dans l'atmosphère.

: coefficient de solubilité du CO_2 ($\text{mol} \cdot \text{Kg}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$), il dépend de T et S (Weiss, 1974), (Voir annexe5).

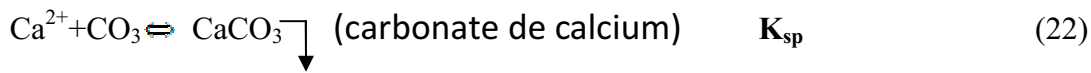
Dans les conditions naturelles, l'équilibre océan-atmosphère n'est presque jamais réalisé. Dans les eaux de surface, les phénomènes physiques et biologiques provoquent des écarts à la saturation que la lenteur des échanges avec l'atmosphère ne parvient pas à résorber. Quant aux eaux profondes, elles sont complètement isolées de l'atmosphère. L'accumulation et la décomposition des déchets organiques en leur sein provoquent des sursaturations (Copin-Montégut, 1996)

Rappelons que la pression totale d'un mélange de gaz parfait, selon la loi de DALTON, est la somme des pressions partielles des gaz qui le composent. D'autre part, la pression partielle d'un gaz parfait est la pression qu'aurait ce gaz s'il occupait seul l'espace considéré et s'il

n'avait aucune interaction avec les autres gaz. Or, le CO₂ n'est pas un gaz parfait, il est donc plus juste de parler de fugacité.

I.3. Les processus influençant le système des carbonates

I.3.1. Dissolution précipitation des carbonates de calcium



K_{sp} \longrightarrow produit de solubilité de CaCO₃ dans l'eau de mer.

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{équilibre}} \cdot [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{équilibre}} \quad (23)$$

Les carbonates de calcium sont présents sous deux formes, **calcite** et **aragonite**, composantes principales des organismes calcaires. Le degré de saturation (Ω) renseigne sur l'état de saturation du milieu en ce composé.

$$\Omega = [\text{Ca}^{2+}]_{sw} \cdot [\text{CO}_3^{2-}]_{sw} / K_{sp} \quad (24)$$

$\Omega > 1 \rightleftharpoons$ sursaturation.

$\Omega < 1 \rightleftharpoons$ sous-saturation.

$\Omega = 1 \rightleftharpoons$ saturation.

sw : sea water

Le degré de saturation de l'aragonite est plus petit que celui de la calcite, car l'aragonite est beaucoup plus soluble que la calcite, sa lysocline, niveau au delà duquel il ya sous saturation en CaCO₃, est plus proche de la surface que celle de la calcite (Zeeb and Wolf-Gladrow, 2001)

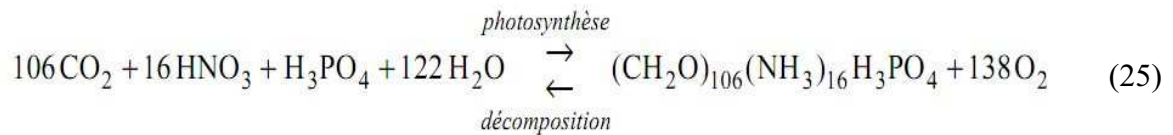
I.3.2. Photosynthèse /respiration :

L'activité biologique se déroule dans la couche euphotique et elle est composée de deux parties bien distinctes qui ont des effets opposés sur la pression partielle du CO₂ à la surface des océans. La photosynthèse fait diminuer le pCO₂ et inversement pour la respiration.

La photosynthèse :

Le phytoplancton sous l'effet de la lumière et présence de sel nutritifs et de CO₂ se développe, produit de la matière organique par photosynthèse et libère de l'O₂.

D'après Redfield et al., (1963), l'utilisation des sels nutritifs lors de la photosynthèse de la biomasse phytoplanctonique produit 138 moles d'O₂ par mol de phosphore, la décomposition du plancton en consomme la même quantité selon le bilan réactionnel ci-dessous :



La respiration :

La matière organique ainsi formée en surface est ensuite en grande partie oxydée et biodégradée par le processus de respiration (par dégradation bactérienne le plus souvent), soit à la surface, soit au cours de sa sédimentation dans les eaux profondes : les eaux sous-jacentes sont enrichies en CO_2 , les sels nutritifs y sont minéralisés et l'oxygène est utilisé lors de ces processus

I.3.3. Les échanges air-mer

Les échanges air-mer en CO_2 dépendent de la différence de pressions partielles de ce gaz à cette interface ainsi que de la température qui va définir le degré de solubilité de ce gaz. Le CO_2 comme tous les gaz, se déplace de la haute pression vers la basse pression. La connaissance du sens de déplacement du CO_2 dans une zone océanique est nécessaire pour comprendre le fonctionnement et la réponse du système des carbonates.

I.4. Sels nutritifs en Méditerranée

I.4.1. Oligotrophie de la méditerranée

La Méditerranée est une mer oligotrophe, cette situation est due à son régime hydrologique. Par le détroit de Gibraltar, elle reçoit un courant d'eau superficiel atlantique déjà appauvri en nutriment par l'activité biologique. A l'intérieur du bassin, les apports continentaux augmentent les teneurs initiales des eaux entrantes, mais les nutriments ne s'accumulent pas, ils sont captés et précipités par les organismes marins et évacués par le contre courant profond sortant de Gibraltar beaucoup plus riche que les eaux superficielles entrantes.

Même si le bassin algérien est comme toute la Méditerranée occidentale, considéré comme une zone oligotrophe, Bethoux et al., (1998b) ont constaté que celui-ci présente une augmentation des teneurs des phosphates et nitrates dans les eaux profondes et intermédiaires. Boudjakdji (2008), a confirmé que celui-ci et lors des décennies 50, 60, jusqu'aux années 90, présente une augmentation des teneurs des phosphates et nitrates. Ces auteurs attribuent cette hausse à l'augmentation des apports atmosphériques et telluriques, notamment les rejets sans traitement des eaux usées domestiques riches en polyphosphates des pays riverains

Lors de la campagne « Sémaphore » en 1994, Bethoux et al., (1998) ont montré que les profils de phosphate, nitrate et silicate correspondent aux 3 types d'eaux majeurs du bassin. Les eaux de surface, intermédiaires et profondes présentent une augmentation de concentration en fonction de la profondeur. Les valeurs maximales, correspondant à la

reminéralisation de la matière organique, se trouvant aux profondeurs intermédiaires, à partir de là ils se stabilisent autour d'une moyenne de 8,2 μM pour les nitrates et le silicate et de 0,45 μM pour les phosphates (Bethoux et al, 1998, Moutin et Raimbault, 2002)

L'eau Atlantique et les apports fluviaux contribuent à 90% des apports en phosphore en zones côtières, les 10% restant sont d'origine atmosphérique. En revanche, dans les zones du large, où les eaux de surface sont isolées du fond par le gradient thermique, les apports atmosphériques en P semblent plus importants (Migon et al., 2001) .

I.4.2. Rapport élémentaires dit de Redfield

L'assimilation des composants nutritifs et leur régénération à partir du matériel biogénique se fait dans des proportions bien déterminées qu'on a appelé rapport biochimique de Redfield. Après plusieurs travaux, Redfield et al (1963) ont donné les rapports suivants par l'analyse de la composition chimique de la matière organique : $\text{P/N/C/-O}_2 = 1/16/106/138$ (26)

Cependant les travaux menés par Anderson, (1995) sur la composition biochimique du plancton suggèrent que le rapport d'oxydation de la matière organique ($-\text{O}_2/\text{P}=138$) est sous-estimé si on prend en considération les résultats récents des analyses de la composition métabolique du phytoplancton marin. Cet auteur propose un rapport ($-\text{O}_2/\text{P}$) égal à 150.

En Méditerranée, le rapport de Redfield N/P est de 20 à 22 ce qui est plus grand que celui de 16 dans l'océan mondial, ceci est dû soit à la fixation de l'azote moléculaire atmosphérique par les cyanophycées, la présence des herbiers à posidonie dont le rapport N/P est égal à 39 environ ou par l'adsorption du phosphate sur les particules solides (Bethoux et al., 1999, Moutin et Raimbault., 2002) . Dans le bassin algérien, le rapport N/P est de l'ordre de 19 en moyenne avec une forte variation saisonnière entre l'hiver et l'été et le rapport Si/N est inférieur ou égale à 1 (Boudjakdji., 2008) . Les fortes valeurs de N/P, font que le phosphate est le sel nutritif le plus limitant en Méditerranée, surtout en période de stratification des eaux de surface.

I.4.3. Problème d'eutrophisation en milieu côtier

L'eutrophisation est un phénomène caractérisé par un déséquilibre écologique avec un enrichissement des eaux en éléments minéraux et matière organique, essentiellement de l'azote et du phosphore d'origine anthropique. Elle désigne à la fois les causes et les conséquences de la fertilisation du milieu (Lacaze., 1996).

Dans la couche de surface, les conditions de la photosynthèse sont réunies, ceci va induire une forte augmentation de la production organique, avec des efflorescences et des proliférations micros et macro algales, (Jacques et Tréguer., 1986).

Ensuite la décomposition et la dégradation ultérieure de cette matière organique dans la couche sous jacente provoque une diminution, voire un épuisement total des réserves en oxygène dissous. Cette anoxie va modifier les conditions chimiques du milieu, causant ainsi la mort de certains organismes et/ou le développement d'espèces opportunistes parfois indésirables.

Sensibilité d'un site marin côtier à l'eutrophisation

Un site côtier peut être plus ou moins sensible à l'eutrophisation en fonction :

- De la quantité des apports terrigènes et de nutriments par les bassins versants
- De la superficie des bassins versants côtiers
- De la présence de fertilisants agricoles en excès
- De l'hydrodynamisme : L'hydrodynamisme règle le transport et la dilution des nutriments dissous, des particules et des algues en suspension, conditionnant le temps de résidence moyen de ces dernières dans les eaux enrichies par les apports terrigènes.

Indicateur et critère d'évaluation de l'eutrophisation

Le niveau de l'eutrophisation peut être évalué à partir des paramètres suivants : (Voir annexe)

La turbidité

Teneur en oxygène

Chlorophylle et composition floristique.

Biomasse et biodiversité des macroalgues

Richesse en nutriments

La production primaire mesurée en g de C/m²/jour.

I.5.Le carbone en méditerranée

La Méditerranée est une mer semi-fermée avec une dynamique de bassin de concentration. La distribution du carbone inorganique total en Méditerranée est liée aux processus de mélanges entre les eaux atlantiques et méditerranéennes qui se passent au niveau du détroit de Gibraltar.

La Méditerranée est un bassin de reminéralisation et elle est considérée comme une source importante en CO₂ naturel et anthropique pour l'océan atlantique. En effet, les apports nets de TCO₂ vers l'océan atlantique varient entre 0,02 et 0,07 Pg.C.an⁻¹. (Ait-Ameur and Goyet., 2006). Ce flux sortant de TCO₂ dépend essentiellement du flux des eaux entre l'atlantique et la méditerranée qui dépend de plusieurs paramètres physiques.

Chapitre II

Zone d'étude

II.1. Présentation de la baie d'Alger

La baie d'Alger se trouve dans la partie centrale de la côte algérienne. Elle s'inscrit en creux dans la plaine de la Mitidja avec une forme semi-circulaire et une superficie approximative de l'ordre de 180 km², délimitée par deux caps, la Pointe Pescade (Rais Hamidou) à l'ouest et le cap Matifou (Bordj El Bahri) à l'est (Figure 3).

Le plateau continental est très étroit mais il s'élargit au centre de la baie. Ce dernier ne dépasse pas l'isobathe 120 m. En effet, l'isobathe 50 m est à 4,1km de la côte, celui de 100 m est à 7,6 km quant à celui de 1000 m il ne se trouve qu'à 12,1km de la côte.

La baie d'Alger est soumise à l'influence directe de deux milieux de nature différente : Elle reçoit d'une part l'influence continentale par la ville d'Alger et de sa banlieue, due à l'importance de la densité de la population algéroise et des activités industrielles. Elle constitue de se fait un déversoir où se jette quotidiennement une grande quantité des eaux usées et industrielles.

D'autre part, elle reçoit l'influence directe du milieu marin du large gouverné par le courant algérien. Ce dernier résulte de veine de l'eau atlantique qui longe les cotes algériennes où il prend sa dénomination.

II.2. Réseaux hydrographique

La baie d'Alger est alimentée par deux principaux cours d'eau ; Oued El Harrach et Oued El Hamiz. Ces cours d'eau prennent leur source dans l'Atlas Blidéen et passent par la plaine de la Mitidja avant de déboucher en mer. Le régime hydrographique de ces oueds se caractérise par un long étiage de 6 mois et des crues observées surtout en hiver et plus rarement au printemps.

II.2.1. Oued El Harrach :

Il se déverse dans le centre de la baie. Il coule pendant la majeure partie de l'année, Son bassin versant couvre une superficie de 970 km², son débit en période de pluie est de 1000 m³/seconde. C'est un bassin d'accès difficile caractérisé par de forts dénivelés, une végétation peu dense et une pluviométrie importante. A ces facteurs d'érosion, s'ajoute le caractère torrentiel de l'oued, qui entraîne une forte érosion et des apports importants en alluvions (LEM, 1998).

II .2.2. Oued El Hamiz :

Il se déverse à l'Est de la baie près du cap Matifou. La superficie du bassin versant est de 160 km². Leurs principaux affluents :

- Oued Segia (oued Bouira) .
- Oued Barek (dévié artificiellement dans l'oued El Hamiz).

Son débit est régularisé par un barrage, son embouchure est mal aménagée et les rejets affectent directement la surface de la mer.

II.3. Facteurs hydrodynamiques

II.3.1. La houle

Au niveau de la baie d'Alger, Les travaux sur la courantométrie sont très anciennes et il n y a pas de documents récents concernant l'hydrodynamisme de la zone.

D'après Leclair (1972), le régime saisonnier se caractérise par deux directions privilégiées :

En hiver : Les houles prédominantes sont W.N.W (pour plus de 80 %) avec une période moyenne de 8 à 9 secondes. Des périodes pouvant atteindre parfois 13 secondes ont été relevées lors des grandes tempêtes.

En été : La houle de direction N.N.E. se caractérise par une période moyenne plus faible de 6 à 7 secondes et des amplitudes moins élevées de 0.5 à 1 m. 50 % de ces houles ont une période de 6 à 9 secondes et n'atteignent que très rarement 3 m d'amplitude.

II.3.2. Les courants

II.3.2.1. Courant généraux

Très schématiquement, la circulation de surface en Méditerranée suit une boucle anticyclonique. L'eau atlantique peu salée pénètre en surface par le détroit de Gibraltar (AW). Au cours de son cheminement dans le bassin Algérien, elle est transformée en eau méditerranéenne (MW) plus dense qui ressort à son tour par Gibraltar, avec un temps de renouvellement qui en moyenne varie de 50 à 100 ans (Millot and Taupier-Letage, 2005). Les courants de surface influencés par la météorologie et les saisons présentent des variabilités temporelles allant de la journée à la saison et suivent des trajectoires tortueuses. Ils peuvent former de grands tourbillons de quelques centaines de kilomètres, dont la durée de vie varie de quelques mois à quelques années.

Ce courant qui rentre par le détroit de Gibraltar se méditerranise au fur et à mesure de sa progression vers l'est, le long des côtes algériennes, d'où l'appellation du courant algérien. Sa vitesse est généralement dans un ordre de grandeur de 0,5 à 1 m/s, au large des côtes algériennes. Ce courant général crée dans la plupart des baies de l'Algérie un contre courant littoral vers l'ouest (LEM, 1998; Benzohra, 1993).

II.3.2.2. Le courant de retour

Ce courant de retour engendre un flot de retour vers le large au lieu d'un déferlement de la houle sur la côte. Ces courants possèdent une vitesse qui dépend de l'énergie de la houle et de la pente de la plage. Ces courants sont responsables de la dispersion d'une partie des sédiments côtiers vers le large.

II.3.2.3. Les courants de dérive littorale

Lorsque la houle arrive à la côte avec une incidence oblique, celle-ci donne naissance à un courant de dérive littorale. La vitesse de ce courant est maximale pour un angle d'incidence de 45 % à 50%. La dérive littorale prend naissance au niveau de la zone de déferlement où l'énergie est maximale (Millot, 1987).

II.4. Sources de pollution dans la baie d'Alger

La zone côtière algéroise constitue le réceptacle de plusieurs types de pollution. Ces eaux usées sont chargées en matière organique, matière en suspension, détergents et des huiles lubrifiantes ; ce qui génèrent des pollutions organiques et chimiques ; cette situation est aggravée par l'absence de traitement des eaux. (LEM, 1998).

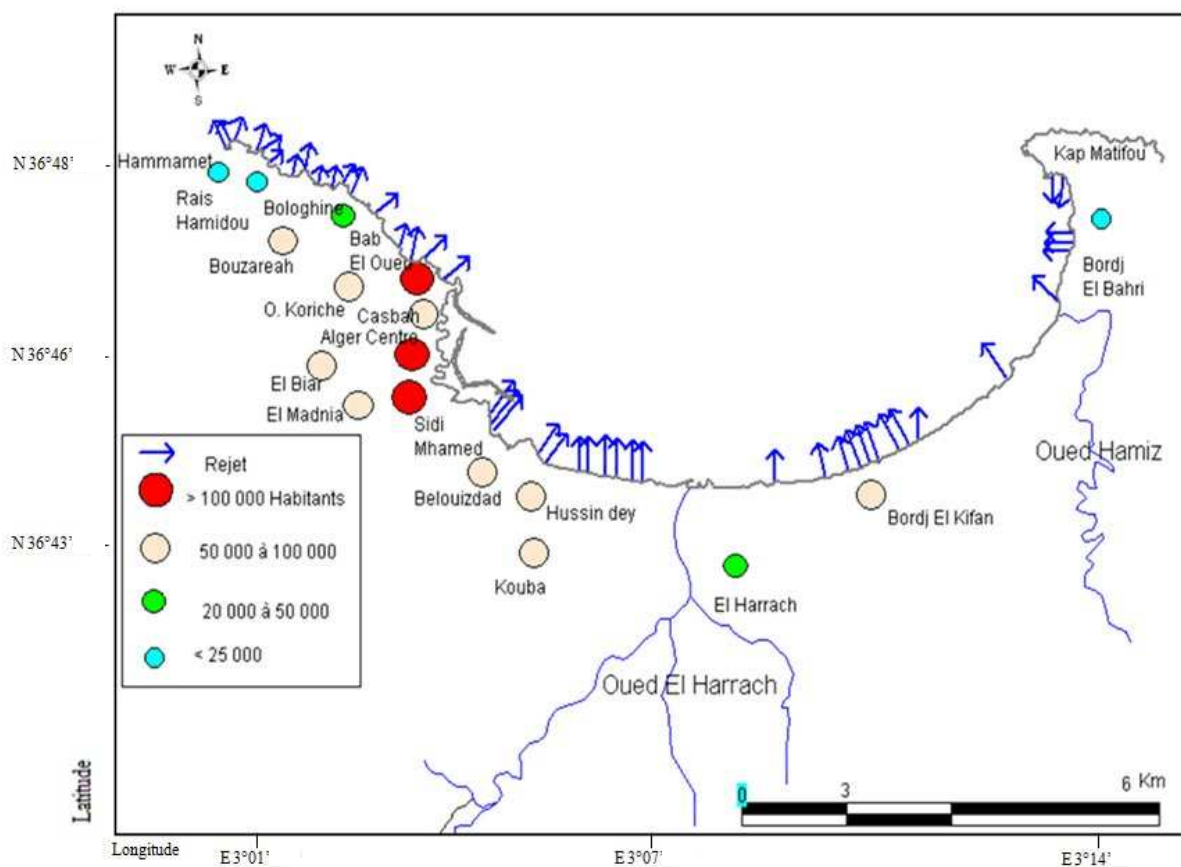


Figure 3 : Principaux rejets d'eaux usées dans la baie d'Alger (LEM, 1998).

II.5. Sortie en mer et localisation des stations d'échantillonnage

La campagne s'est déroulée du 26 au 28 avril 2011

Pour la localisation et le nombre de stations (23 stations) effectuées, nous étions limités par le temps ainsi que par les capacités du bateau « BABA ARROUDJ ».

Chaque jour, nous avons passé 7 à 8 heures en mer pour effectuer nos prélèvements sur des profondeurs allant de 3 à 20 m dans les zones côtières et de 3 à 67 m dans les zones plus vers le large. Trois niveaux de profondeur ont été échantillonnés à chaque station.

Pendant cette campagne, 400 échantillons ont été prélevés pour l'analyse de paramètres physicochimiques (température, salinité, oxygène dissous, potentiel d'hydrogène) le jour de la sortie. L'analyse des sels nutritifs et de l'alcalinité totale a été effectuée au laboratoire.

La figure 4 montre toutes les stations échantillonnées pendant la sortie :

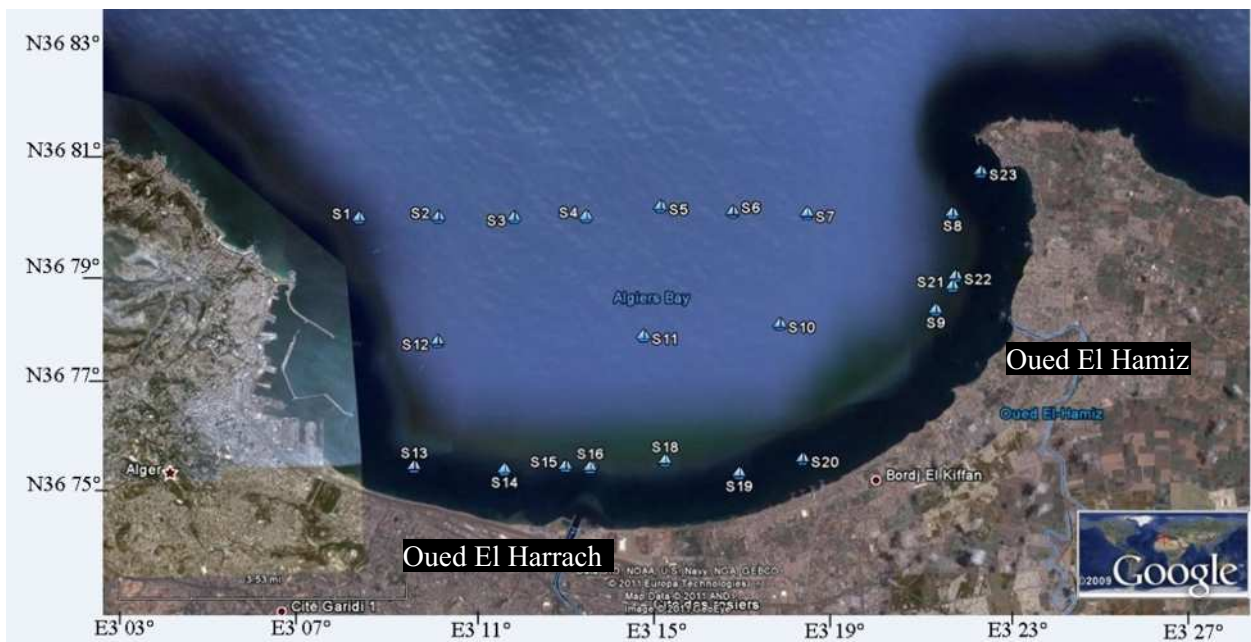


Figure 4: Baie d'Alger (google earth, 2011)

Le tableau 1 décrit les Coordonnées géographiques des stations réalisées ainsi que leurs profondeurs maximales, les profondeurs de prélèvements et les doublons effectués pour présenter la stratégie d'échantillonnage lors de la campagne en mer.

Tableau 1 : Coordonnées géographiques des stations réalisées dans la baie d'Alger.

N°station	latitude	longitude	profondeur max de fond	profondeur	doublons effectuer
1	36° 47',487N	03°05'034E	51	3	/
				25	/
				50	/
2	36° 47',448N	03°06'079E	57	3	/
				25	/
				57	/
3	36° 47',478N	03°07'092E	61	3	2 répliques sur O ₂
				25	2 répliques sur AT
				61	/
4	36° 47',480N	03°08'076E	61	3	2 répliques sur O ₂
				25	/
				57	2 répliques sur AT
5	36° 47',540N	03°09'081E	60	3	/
				25	/
				60	2 répliques sur O ₂
6	36° 47',500N	03°10'662E	49	3	/
				25	/
				49	/
7	36° 47',484N	03°11'684E	33	3	/
				34	/
8	36° 47',475N	03°13'047E	18	3	/
				18	/
9	36° 46',447N	03°12'502E	15	3	/
				15	/
10	36° 46',346N	03°10'437E	32	3	/
				15	/
				30	/
11	36° 46',301N	03°08'530E	35	3	/
				15	/
				35	/
12	36° 46',280N	03°06'605E	33	3	/
				33	/
13	36° 45',684N	03°05'460E	20	3	/
				20	/
14	36° 45',042N	03°06'591E	10	3	/
				20	/
15	36° 45',610N	03°07'486E	20	3	2 répliques sur O ₂
				20	2 répliques sur O ₂
16	36° 45',049N	03°08'086E	10	3	/
				20	/
17	36° 45',618N	03°08'975E	22	3	/

				20	2 réplias sur AT
18	36° 45',088,N	03°09'936E	10	3	2 réplias sur SN
				20	2 réplias sur O ₂
19	36° 45'N	03°10'926E	23	3	/
				20	2 réplias sur O ₂ et AT
20	36° 45',790N	03°12'009E	10	3	2 réplias sur AT
				20	2 réplias sur AT
21	36° 47',01N	03°13'040E	15	3	2 réplias sur AT
				20	2 réplias sur AT et SN
22	36° 47',661N	03°13'699E	10	3	2 réplias sur O ₂
				20	2 réplias sur O ₂
23	36° 48',142N	03°13'281E	18	3	/
				20	/

Chapitre III

Matériel et méthodes

III.1. Matériel de Prélèvements

Le prélèvement d'eau en profondeur se fait par la bouteille Niskin de 5 L (qui est munie d'un petit tuyau en silicone de façon que le remplissage des flacons se fasse par le fond). La bouteille Niskin se ferme à distance par un messenger à la profondeur visée. Après l'élévation de la bouteille, on évite toute ouverture avant l'échantillonnage pour les gaz.



Figure 5 : Bouteille NISKIN

➤ Flacons d'échantillonnage

Il est impératif d'utiliser des conditionnements spécifiques pour chaque paramètre mesuré. Le tableau (2) suivant présente toutes les caractéristiques des flacons utilisés en fonction des paramètres mesurés:

Tableau 2 : choix du type des flacons et des bouchons en fonction des paramètres mesurés

Paramètre	Matériel	Bouchage	Volume (ml)
Oxygène	Verre (transparent)	Rodage normalisé avec des bouchons à doigt	Environ 280 ml
Alcalinité	Verre borosilicate	polyéthylène	500ml
pH	Plastique	Plastique, à vis	Environ 125ml
Sels nutritifs Chlorophylle Matière organique	Plastique	A vis, sans joint	Environ 300ml

Les flacons sont nettoyés d'abord à l'eau douce puis à l'acide chlorhydrique HCl (0,1N) et enfin rincés à l'eau distillée.

III.2. Echantillonnage et conservation

L'échantillonnage se fait dans l'ordre suivant : les gaz en premier (oxygène ensuite CO₂) ensuite les autres éléments, pour éviter toute contamination par les gaz atmosphériques. Il est important de rincer chaque type de flacon par l'eau prélevée avant l'échantillonnage.

L'échantillonnage pour l'oxygène, l'alcalinité et le pH se fait en premier en respectant l'ordre donné en évitant tout barbotage avec l'air et autres sources de contamination. Après rinçage, les flacons sont remplis en laissant déborder une fois et sans arrêter l'écoulement, on remonte le tuyau sous la surface de l'eau d'environ 1 cm et on arrête l'écoulement et rapidement on retire le tuyau. Enfin, on rajoute les fixateurs immédiatement sans introduire de bulles d'air.

Pour fixer l'oxygène, on ajoute une dose (5 ml) de Réactif 1 (chlorure de manganèse, annexe 1) suivie par une dose de (5ml) réactif 2 (solution basique d'iodure, annexe 1), [On remarque une coloration marron] ensuite on bouche sans emprisonner de l'air, on agite et on laisse reposer à l'abri de la lumière. Un dépôt marron se forme au fond du flacon, ce dépôt marron est un précipité d'hydroxyde de manganèse qui piège l'oxygène dans l'échantillon (annexe 1).

Pour l'alcalinité et le pH, on ajoute par une micropipette 100 μL de solution de chlorure de mercure saturée (HgCl_2) pour inhiber toute activité biologique. Les flacons de pH sont ensuite mis dans la glacière et ceux de l'alcalinité à l'abri de la lumière et au frais.

L'échantillonnage pour les sels nutritifs se fait par simple remplissage des flacons en plastique ($\approx 280\text{ml}$). Ils sont placés dans la glacière le temps d'échantillonnage en suite filtrés à bord du Benyahia sur des filtres (GF/F), de diamètre de $0.45\mu\text{m}$ puis congelés, sauf pour la silice, ils sont stockés au frais et la filtration a été fait plus tard (manque des filtres en cellulose le jour de la sortie en mer).

III.3. mesure des paramètres physicochimiques

III.3.1. Mesures de la température et de la salinité

Ces mesures sont faites par un conductimètre de terrain(WTW) qui affiche en même temps la température et la salinité avec une précision sur la température de $0,1^\circ\text{C}$ et une précision sur la salinité de 0,1. Ce conductimètre est muni d'une sonde que nous plongeons dans l'eau prélevée dans le béccher après échantillonnage pour l'oxygène, l'alcalinité et le pH.

Les valeurs de salinité affichées sont ensuite corrigées par rapport à des étalons de différentes salinités que nous avons préparés avec du NaCl et de l'eau distillée. [(33, 34, 35, 36, 37, 38) g /kg d' H_2O]. (L'idéal est d'utiliser une un salinomètre à induction magnétique pour les mesures de la salinité).

Avant chaque sortie en mer, on mesure, avec le même conductimètre, la salinité des étalons et on trace la courbe étalon des salinités vraies des etalons en fonction des salinités mesurées de ces étalons, et à partir de l'équation de la courbe on corrige nos mesures.

III.3.2. Mesure de pH

Les mesures doivent être précises au centième d'unité ou mieux.

Une mesure de pH est une mesure de différence de potentiel. Lorsqu'une électrode pH est étalonnée avec les solutions standards, la différence de potentiel de jonction entre les étalons NBS (faible force ionique) et l'eau de mer (forte force ionique $\approx 0,7$) introduit une erreur systématique sur le pH ce qui nous oblige à utiliser des étalons secondaires à force ionique identique à celle des échantillons pour améliorer la précision et la reproductibilité des mesures de pH en eau de mer.

III.3.2.1. Préparation des tampons

Le tampon préparé est le TRIS à base d'eau de mer artificielle avec une salinité de 35g/kg décrit par Dickson (1994) (Voir annexe 2)

Le pH de ce tampon est fonction de la température et la salinité de ce tampon. Ce pH est calculé par la formule proposée par Dickson (1994) :

$$pH = \frac{14.00 - 0.0549256 * S}{0.121538T - \log(1 - 0.00106 * S)} - 381,3088 - 0,011634 * S + 67.63163 \ln T - \quad (27)$$

pH(s) : pH du TRIS préparé.

S : salinité en g/kg du tampon.

T : température en degré Kelvin.

III.3.2.2.Étalonnage de pH-mètre

L'étalonnage de pH-mètre se fait avant chaque série de dosage en deux étapes, un étalonnage par des tampons à pH=4 et pH =7. Ensuite on plonge immédiatement l'électrode dans le TRIS et on note la valeur mesurée de pH, la température ainsi que la différence de potentiel pour la correction des valeurs de pH des échantillons. Il est nécessaire que les tampons TRIS et les échantillons soient à la même température à $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$. Malheureusement nous ne disposons pas de bain thermostaté.

III.3.2.3. Mesure des valeurs de pH :

Les mesures de pH sont faites au laboratoire avec un pH-mètre d'une précision de 0.01 unité de pH qui est muni d'une électrode en verre et une sonde de température intégrée .

Les mesures sont faites directement en plongeant l'électrode dans Les flacons remplis de l'eau de mer prélevée pour les mesures de pH. Parfois, il faut attendre deux ou trois minutes pour la stabilisation du pH. Entre deux mesures de pH sur l'eau de mer, il est important de ne pas rincer l'électrode avec l'eau distillée.

Il est important de noter qu'il faut mettre tout les flacons (tampon et eau de mer) dans un bain thermostaté afin d'aboutir à la même température entre les tampons et les échantillons (la température doit rester constante pendant les mesures pour que la loi de Nernst soit respectée et que la pente soit constante car elle dépend de la température). Malheureusement, au laboratoire, il n'y en avait pas. Par conséquent, le calcul d'erreur sur la mesure de pH et son influence sur les composants du système des carbonates est expliqué dans la partie dosage de l'alcalinité.

La valeur de pH des échantillons est calculée par rapport au TRIS d'après la formule de Dickson (1993) :

$$\text{pH (x)} = \text{pH(s)} + \frac{-}{* * () /} \quad (28)$$

pH (x) : est le pH mesuré de l'échantillons.

pH (s) : est le pH du tampon TRIS calculé à la température de mesure.

E_S : est la différence de potentielle mesuré pour le tampon en (V).

E_x : est la différence de potentiel mesuré pour l'échantillon de l'eau de mer en (V).

R : constant des gaz parfait.

T : température en Kelvin.

III.3.2.4. Erreur sur le pH

A cause des écarts et des variations de température entre l'échantillon et le TRIS au moment de mesure, il se produit une erreur ($\Delta\text{pH}_{\text{TRIS}}$) sur la valeur calculée du pH TRIS qui va engendrer une erreur sur le pH des échantillons ($\Delta\text{pH}_{\text{ech}}$).

$\Delta\text{pH}_{\text{TRIS}}$ est l'écart entre le pH de TRIS (calculé avec l'équation 27) à la température du TRIS d'une part et à la température de l'échantillon de l'eau de mer. D'autre part

Pour un écart moyen de 0,4°C de température : $\Delta\text{pH}_{\text{TRIS}} = 0,01$ ce qui fait que $\Delta\text{pH}_{\text{ech}} = 0,03$.

III.3.3. Mesures de l'oxygène dissous

Le dosage de l'oxygène dissous suit le protocole de Winkler. Ces dosages ont été effectués à bord du bateau (Mohamed Sedik Benyahia), le soir juste après l'échantillonnage.

III.3.3.1. Préparation de titrant : solution de thiosulfate de normalité 0,02 N

Produit à utiliser : thiosulfate de sodium penta hydraté ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $M=248,2\text{g/mol}$).

Dissoudre 5,0 g de thiosulfate de sodium par litre de solution. Cette solution, maintenue à température ambiante, doit impérativement être étalonnée avec précision avant chaque série de dosage et au moins une fois par jour (solution instable), par référence à l'iodate de potassium (annexe 1)

III.3.3.3. Appareil de dosage automatique

Le dosage se fait par un titrateur automatique (Schott TitroLine à burette automatique) qui affiche directement le volume d'acide ajouté à la neutralisation, cet appareil est composé d'une unité de contrôle et d'affichage, d'une électrode qui mesure le potentiel d'oxydoréduction de la

solution et d'une sonde de température, d'un agitateur magnétique et d'une burette automatique à piston (figure 6).



Figure6 : Titrateur automatique pH/Redox

III.4.3.4. Principe de la méthode

L'oxygène dissous est dosé selon la méthode classique de WINKLER, dans les conditions données par Murray et Riley IN CNEXO,(1969). Cette méthode reste la méthode de référence qui se base sur l'oxydation quantitative de manganèse divalent en milieu alcalin par l'oxygène dissous. Ultérieurement, quand cette solution est acidifiée (H_2SO_4 à 10M), le manganèse oxydé retourne à l'état divalent en présence d'ion iodure avec libération d'iode en quantité équivalente à l'oxygène dissous dans l'échantillon d'eau de mer. L'iode est ensuite dosé avec le thiosulfate de sodium ($Na_2S_2O_3$) dont le titre est déterminé avant chaque série de dosage et la concentration en oxygène est calculée par le protocole de WINKLER.

Une mole de $Na_2S_2O_3$ (consommé) est équivalente à 1/4 de mole d' O_2 (dans l'échantillon)

Les réactions d'oxydo-réduction de la méthode de WINKLER sont données dans l'annexe 1.

III.3.3.5. Mode de dosage

Le dosage est fait à bord du bateau selon les étapes suivantes :

- Ajouter 5ml de réactif 3(acide sulfurique, annexe 1) dans le flacon d'échantillonnage (on remarque une coloration jaune) et verser la solution dans un bécher de 500ml bien propre. Bien rincer le flacon avec de l'eau bidistillée et le verser dans le même bécher.
- Plonger l'électrode et la sonde de température dans la solution et mettre en route l'agitation.
- Commencer le dosage et pendant le dosage noter le volume correspondant à la décoloration de la solution et à la fin de dosage noter le volume indiqué par le titroline.

La concentration de l'oxygène est égale à :

$$[\text{O}_2] = \frac{V_T \cdot [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]}{V_X} \quad \text{mol/l} \quad (29)$$

V_T : volume de titrant à neutralisation en ml.

$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$: la concentration de titrant en mol/l.

V_X : volume de l'échantillon dosé en ml.

III.4.3.6. Teste de reproductibilité

Pour testé la reproductibilité sur la stratégie d'échantillonnage d'oxygène on a effectué des doublons (2 échantillons prélevées sur la même bouteille Niskin) sur 6 stations différentes. On a eu une moyenne des écarts entre les doublons est de $2,23 \pm 2,43 \mu\text{mol/l}$.

III.3.3.7. Mode d'étalonnage du Thiosulfate

Pour bien suivre l'évolution de la concentration du Thiosulfate, au moins trois dosages de l'Iodate de Potassium sont effectués avant et après chaque série d'analyses et au moins une fois par jour. L'étalonnage se fait en suivant ces étapes :

Introduire à la pipette, dans un bécher bien propre, exactement 10,00 ml de l'étalon de KIO_3 et compléter le volume à 100 ml avec de l'eau bidistillée.

Ajouter une dose de réactif 3 et une dose de réactif 2. Sans attendre, titrer ce mélange comme un échantillon d'eau de mer.

III.3.3.8. Calcul des erreurs

Calcul de la précision sur l'étalon :

$$\delta [\text{KIO}_3] = [\text{KIO}_3] \cdot \left(\frac{\delta m}{m} + \frac{\delta M}{M} + \frac{\delta V}{V} \right) \quad (30)$$

m : la masse de KIO_3 utilisé pour la préparation de l'étalon

δm : précision sur la pesée (précision de la balance $\pm 0,0001 \text{g}$).

M : masse molaire de KIO_3

ΔM : est la précision sur la masse molaire ($\pm 0,02 \text{g/mol}$).

V : est le volume de la solution préparée (1l)

δV est la précision de la fiole utilisée ($\pm 4,2 \text{ml}$).

Calcul d'erreur sur le titrant ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)

Après les trois tests d'étalonnage, on aura une moyenne sur le volume de thiosulfate (V_m) et un écart type (δV_m) sur le volume d'acide ajouté lors du dosage. On aura aussi une moyenne et un écart type sur la concentration de thiosulfate ($[Na_2S_2O_3]_m$). L'erreur sur la concentration de thiosulfate est égale à :

$$\delta [Na_2S_2O_3] = [Na_2S_2O_3]_m * \sqrt{\left(\frac{\delta []}{[]}\right)^2 + \left(\frac{\delta []}{[]}\right)^2} + \left(\frac{\delta}{[]}\right) \quad (31)$$

$\delta [Na_2S_2O_3]$: erreur sur la concentration de thiosulfate.

$[Na_2S_2O_3]_m$: la moyenne sur la concentration de thiosulfate après les trois tests d'étalonnage.

$\delta [KIO_3]$: erreur sur la concentration de l'iodate de potassium calculer avec l'équation (30).

$[KIO_3]$: la concentration de l'iodate de potassium.

V_m : la moyenne sur le volume de thiosulfate ajouté après trois tests d'étalonnage

δV_m : l'écart type sur le volume de thiosulfate ajouté après trois tests d'étalonnage

$V_{[KIO_3]}$: est le volume de KIO_3 titré (10ml)

$\delta V_{[KIO_3]}$: est l'erreur sur le volume de la pipette utilisé (0,1ml)

Calcul de l'erreur sur la concentration d'oxygène :

$$\delta [O_2] = [O_2] * \sqrt{\left(\frac{\delta []}{[]}\right)^2 + \left(\frac{\delta []}{[]}\right)^2} + \left(\frac{\delta}{[]}\right) \quad (32)$$

V : est le volume des flacons d'oxygène .

δV : est l'erreur associée au volume des flacons d'oxygène .

$V[Na_2S_2O_3]$: est le volume de thiosulfate ajouté.

$\delta V[Na_2S_2O_3]$: est l'erreur sur le volume de thiosulfate ajouté (erreur de la burette automatique).

$\delta [Na_2S_2O_3]$: erreur sur la concentration de thiosulfate calculé avec l'équation (31).

$[Na_2S_2O_3]_m$: la moyenne sur la concentration de thiosulfate après les trois tests d'étalonnage.

$\delta [O_2]$: est l'erreur sur la concentration en oxygène dissous.

$[O_2]$: est la concentration en oxygène dissous calculée avec l'équation (29).

Pour le premier jour des dosages à bord du bateau, la moyenne des erreurs sur la concentration d'oxygène est de $2,26 \pm 0,21 \mu\text{mol/l}$.

Pour le deuxième jour des dosages à bord du bateau la moyenne des erreurs sur la concentration d'oxygène est de $2,14 \pm 0,21 \mu\text{mol/l}$.

III.3.3.9. Calcul de l'UAO

Le calcul de l'UAO (Utilisation Apparente de l'Oxygène) est donné par l'équation suivante :

$$\text{UAO } (\mu\text{mol.l}^{-1}) = [\text{O}_2]^* - [\text{O}_2] \quad (33)$$

Avec :

$[\text{O}_2]$: concentration de l'oxygène mesure dans l'eau de mer en $\mu\text{mol.l}^{-1}$.

$[\text{O}_2]^*$: l'oxygène à saturation en $\mu\text{mol.l}^{-1}$, calculé en fonction de la température en degré Kelvin et de la salinité, à partir du polynôme de Weiss (1970). In Bendaas et Mebarki, (2009).

III.4. Mesure des sels nutritifs dissous

Les dosages des sels nutritifs sont faits dans au laboratoire de Sidi Fredj sur une chaîne automatisée SKALAR (Auto-analyzer SAN PLUS), Selon les protocoles associés à cette appareille, les échantillons ont été filtrés le jour de l'échantillonnage.

Le principe général du dosage des sels nutritifs est basé sur les réactions de coloration et d'absorbance de chaque sel. Chaque type de sel est analysé différemment par une méthode appropriée à ce sel donnée dans le CNEXO :

La méthode de Murphy et Riley (1962) pour l'analyse des phosphates

La méthode de Korolef (1969) pour l'ammonium.

La méthode de Bendschneider et Robinson (1952) pour les nitrites (les nitrates sont réduits en nitrites et on utilise la même méthode).

Et la méthode de Mullin et Reily pour les silicates (1955).

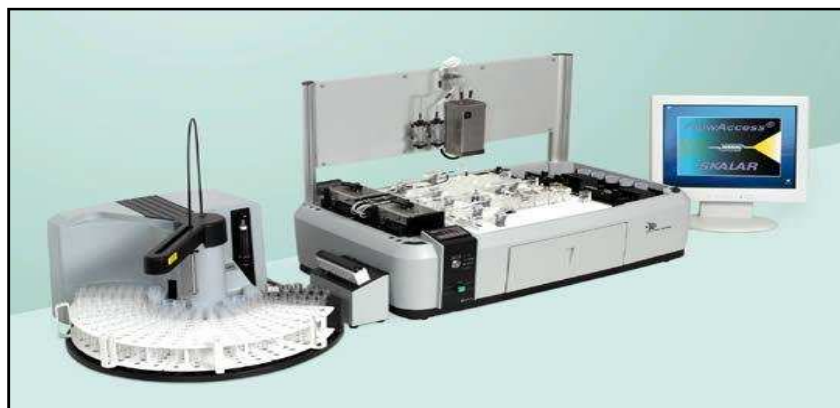


Figure 7 : chaîne automatisée SKALAR (Auto-analyzer SAN PLUS)

III.4.1. Protocole d'analyse

Pour analyser les formes d'un sel nutritif dissous dans l'eau de mer, on prend les échantillons déjà filtrés à bord de bateau sur des filtres en fibre de verre ($0,45\mu\text{m}$) (sauf pour les sels de silicates pour lesquels la filtration est faite au laboratoire sur des filtres en cellulose ($0,45\mu\text{m}$)).

III.4.2. Gammes étalons

Pour chaque type de sels nutritifs analysés, on prépare trois gammes étalons à partir d'une solution mère concentrée et on teste la reproductibilité sur les trois gammes étalons. Les gammes étalons ainsi que leurs droites d'étalonnage sont représentées dans l'annexe 4. Pour le calcul des teneurs des sels nutritifs on utilise la gamme 1.

III.4.3. La reproductibilité des gammes

Pour estimer cette reproductibilité on calcule la concentration d'une absorbance mesuré en utilisant les trois gammes étalon préparées. Les résultats ci-dessous indiquent la moyenne des trois concentrations calculées et leurs écarts types qui représentent la reproductibilité des gammes pour chaque sel nutritif :

Les nitrites : pour une absorbance de 583,5 on aura $[\text{NO}_2]=1,205\pm 0,027\mu\text{mol/l}$, donc $\% \delta [\text{NO}_2]=2,2\%$.

L'ammonium : pour une absorbance de 1034 on aura $[\text{NH}_4]=1,5\pm 0,001\mu\text{mol/l}$. donc $\% \delta [\text{NH}_4]=0,6\%$

Les phosphates : pour une absorbance de 314 on aura $[\text{PO}_4]=4.8\pm 0,02\mu\text{mol/l}$. donc $\% \delta [\text{PO}_4]=0,4\%$

Les silicates : pour une absorbance de 430 on aura $[\text{SiO}_4]=3,4\pm 0,1\mu\text{mol/l}$. donc $\% \delta [\text{SiO}_4]=2,9\%$

III.4.4. La reproductibilité sur les échantillons

Pour un échantillon prélevé à la station 7 sur une profondeur de 34m , nous avons effectué 7 tests de répétabilité avec le SKALAR pour les analyse de chaque type de sels nutritifs les résultats ci dessous indiquent les moyennes et les écarts type sur les 7 mesures effectuées :

Pour les nitrites : $0,032\pm 0,0001\mu\text{mol/l}$

Pour les nitrates : $0,026\pm 0,0001\mu\text{mol/l}$

Pour les phosphates : $0,339\pm 0,0003\mu\text{mol/l}$

Pour l'ammonium : $6,70\pm 0,0001\mu\text{mol/l}$

III.5. Dosage d'alcalinité totale

Le dosage de l'alcalinité totale est effectué au laboratoire de Sidi-Fredj dans la semaine qui a suivi l'échantillonnage après plusieurs tests pour améliorer le protocole et la reproductibilité.

III.5.1. Principe de la méthode

La méthode utilisée pour la mesure de l'alcalinité est la méthode potentiométrique décrite par Dikson en (1994) qui utilise une cellule fermée. Pour la cellule ouverte, on suppose qu'il n'y a pas eu d'échange de CO_2 entre l'échantillon et l'air.

Le principe de cette méthode consiste à déterminer le pH initial d'un échantillon d'eau de mer de volume connu ainsi que le pH après addition d'une quantité d'acide chlorhydrique connue. En suite, on repère le point d'équivalence par la méthode de Gran et on corrige par rapport à la gamme d'étalonnage.

III.5.2. Préparation de titrant (HCL)

Le dosage de l'alcalinité se fait par l'acide fort (HCl). Pour préparer HCl à 0.1N, on prélève 8.24 ml de HCl concentré à 37% de pureté et de 1.19 de masse volumique et on le verse sur un fond d'eau distillée dans une fiole de 1l et on complète jusqu'au trait de jauge, puis on ajoute 35g de NaCl. Enfin, on fait un dégazage de cette solution avec l'ultrason.

Le titrant est étalonné (trois tests) avant chaque série de mesure avec une solution de NaOH à 0,1N pour déterminer le titre exact de la solution d'HCl utilisée lors du dosage.

III.5.3. Préparation du blanc

Le blanc reflète la présence des impuretés alcalines dans le sel NaCl utilisé ainsi que dans l'eau distillée utilisée pour la préparation des standards. Pour le préparer, on fait dissoudre 35g de NaCl dans un litre d'eau distillée.

III.5.4. Préparation des standards

Les standards sont utilisés pour tracer une gamme étalon pour étalonner la méthode de dosage de l'alcalinité totale. Pour cela, on a préparé 4 standards d'alcalinité différentes (2000; 2250; 2500;2700 $\mu\text{mol/l}$) à base de carbonates de sodium. Le protocole est donné dans l'annexe 4.

III.5.5. Procédé de dosage

Pour titrer l'alcalinité totale, on utilise la burette automatique (titroline) avec l'électrode de pH en suivant la procédure suivante :

Mesurer 100 ml d'échantillon à l'aide d'une éprouvette puis verser toute la quantité dans un bécher de 250 ml et introduire le barreau magnétique, l'électrode de pH et la sonde de température dans l'échantillon. Démarrer l'agitation (éviter la forte agitation et la formation des bulles d'air). Noter le pH, la température et même le potentiel de départ après qu'il soit stable. Ensuite ajouter des incréments de 0,1ml d'acide jusqu'au pH environ 4,5, puis passer à des incréments plus petites (0,01ml) et noter à chaque fois le volume d'acide ajouté et le pH correspondant jusqu'à avoir un $\text{pH}=3$ (l'erreur sur l'alcalinité associée à la précision de l'éprouvette est de 0,1% de la valeur calculée).au début de chaque dosage il est nécessaire de mesurer le pH, le potentiel et la

température de TRIS pour calculer le pH initial de l'échantillon qui nous sert à calculer le TCO_2 . De plus avant chaque série de mesure, il est important d'effectuer deux à trois tests de reproductibilité sur l'eau de mer. Il est important de noter que ce dosage est très long (25 à 30min).

Pendant ce dosage le nombre d'incrément ajouté est très important, il faut avoir suffisamment de points (30 à 45) dans la courbe de Gran (expliqué dans la partie suivante) pour une bonne précision et une meilleure reproductibilité sur les dosages.

Avant et après chaque dosage, il est important de rincer et essuyer l'électrode de pH et la sonde de température.

III.5.6. L'étalonnage de la mesure de l'alcalinité

Les standards préparés d'alcalinité connue sont ensuite titrés trois fois pour chacun des standards avant de commencer les dosages et à la fin de tous les dosages après une semaine (ils sont gardés au frais).

L'alcalinité totale de chaque standard est égale à l'alcalinité mesurée du standard moins l'alcalinité mesurée du blanc.

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

Avant le dosage des échantillons :

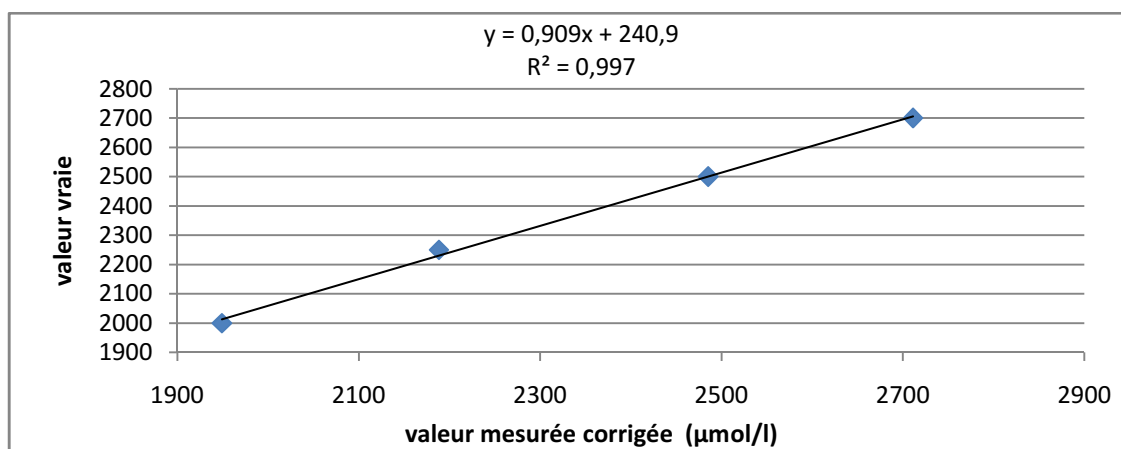


Figure 8 : Droite d'étalonnage 1 pour l'alcalinité

Après le dosage de tous les échantillons :

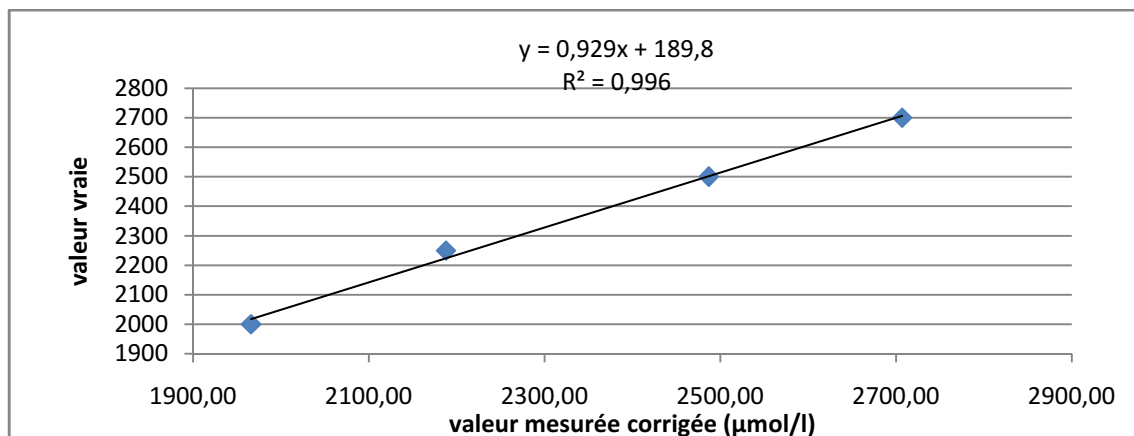


Figure 9 : Droite d'étalonnage 2 pour l'alcalinité

III.5.7. Expression des résultats

En pratique, dans la mesure d'alcalinité par titrage potentiométrique, l'échantillon d'eau de mer de volume V_0 (ml) est titré par une solution étalon d'acide chlorhydrique de titre C (mol/l). Et V (ml) est le volume d'acide ajouté par incréments successifs. La relation d'électroneutralité devra donc s'écrire :

$$(C \cdot V) / (V_0 + V) = AT \cdot V_0 / (V_0 + V) + [H^+] - [HCO_3^-] - 2[CO_3^{2-}] - [B(OH)_4^-] - [OH^-] \quad (34)$$

Dans cette expression, AT est la valeur initiale de l'alcalinité, tandis que les autres concentrations entre crochets correspondent aux concentrations en tous points du dosage.

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

$$AT = (V_{eq} \cdot C) / V_0 \quad (\text{mol/l}) \quad (35)$$

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

C : concentration du titrant [mol/l]

V_0 : volume de l'échantillon [ml]

V_{eq} : volume d'acide correspondant au point équivalent en [ml], déterminé par la fonction de Gran (voir la partie suivante)

Les données de titrage d'alcalinité pour un échantillon d'eau de mer, sont représentées par le pH en fonction du volume d'acide ajouté dans ce graphique :

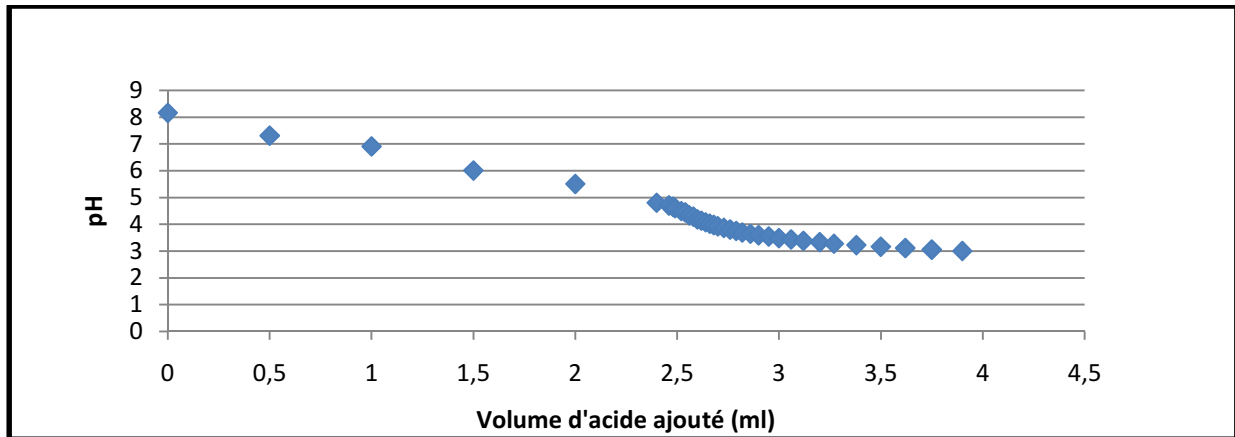


Figure 10 : Courbe de titrage d'alcalinité totale : pH en fonction du volume d'acide ajouté

Pour déterminer le point équivalent, il faut avoir suffisamment de point (30 à 45) dans la courbe de Gran pour avoir une meilleur précision sur le volume de neutralisation (point équivalent) d'où une bonne reproductibilité on utilise la méthode de gran.

III.5.8. Méthode de Gran :

Elle consiste à considérer 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-} , $\text{B}(\text{OH})_4$ et OH^- (Copin Montégut, 1996). La relation d'électroneutralité se réduit donc dans cette zone à :

$$(\text{C} \cdot \text{V}) / (\text{V}_0 + \text{V}) = - \text{AT} \cdot \text{V}_0 / (\text{V}_0 + \text{V}) + [\text{H}^+] \quad (36)$$

Autrement dit, dans cette zone la concentration en ions H^+ devient égale à la concentration de l'excès d'acide ajouté à partir du point équivalent.

Sachant que $\text{AT} = (\text{V}_{\text{eq}} \cdot \text{C}) / \text{V}$, on pourra écrire :

$$(\text{V} - \text{V}_{\text{eq}}) \cdot \text{C} = (\text{V}_0 + \text{V}) 10^{-\text{pH}} \quad (37)$$

On peut ensuite porter sur un diagramme la fonction dite fonction de Gran (G) :

$$\text{G} = (\text{V}_0 + \text{V}) 10^{-\text{pH}} \quad (38)$$

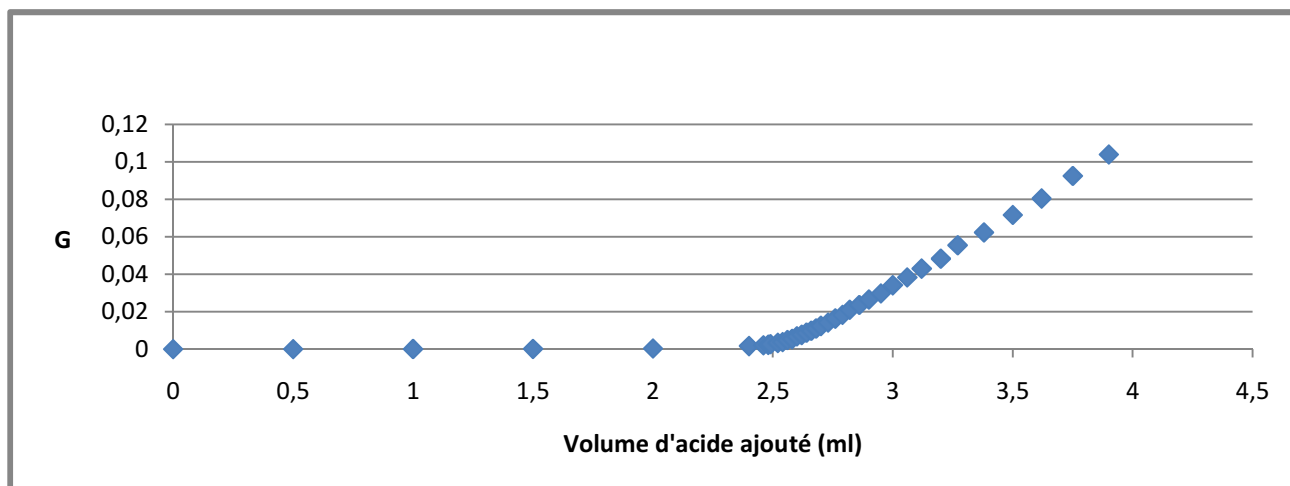


Figure11 : Fonction de Gran en fonction du volume d'acide ajouté

Pour les valeurs du pH comprises entre 4,5 et 3 on obtient une droite dont l'extrapolation à 0 donne la valeur de V_{eq}

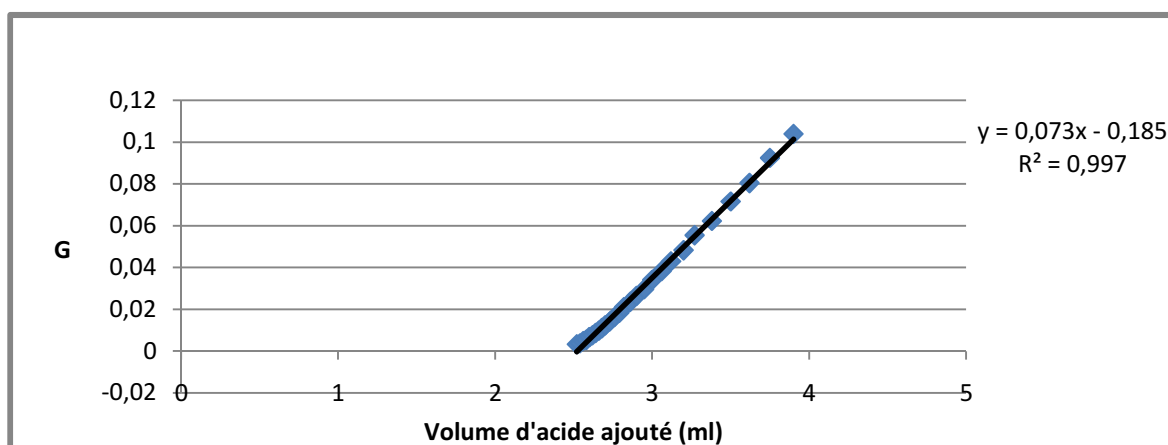


Figure12 : Détermination du point d'équivalence par la méthode de Gran

L'extrapolation à 0 de la droite d'ajustement fournit la valeur du point d'équivalence.

Sachant que :

$$V_{eq} = b/a \quad (38)$$

Où a et b sont respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine de la fonction de Gran.

III.5.9. Tests de reproductibilité :

Pour des mesures d'alcalinité sur l'eau de mer prélevée pour tester la reproductibilité de la méthode de mesure, les résultats sont représentés par leurs moyennes et l'écart type associé : $2859 \pm 4,19 \mu\text{mol/l}$.

Pour les standards de la gamme étalon, nous avons effectué trois tests de reproductibilité pour chaque standard. Les résultats ci-dessous indiquent la moyenne et l'écart type pour chaque standard :

standard1: $2097,06 \pm 1,22 \mu\text{mol/l}$

standard2: $2335,36 \pm 0,97 \mu\text{mol/l}$

standard3: $2631,42 \pm 1,42 \mu\text{mol/l}$

standard4: $2856,32 \pm 2,07 \mu\text{mol/l}$

Pour tester la reproductibilité sur la stratégie d'échantillonnage pour l'alcalinité totale on a effectué 2 réplicats sur 5 stations différentes avec une moyenne des écarts entre les réplicats de $5,8 \pm 2,7 \mu\text{mol/l}$.

III.5.10. Calcul du $p\text{CO}_2$ et TCO_2

Le calcul du TCO_2 est effectué à partir du couple (Alcalinité, pH) et les constantes de dissociation de Mehrbach (1973) calculées à partir de la température et de la salinité. Pour calculer la $p\text{CO}_2$ on utilise le couple (TCO_2 , AT) ainsi que le coefficient de solubilité du CO_2 de Weiss (1974) annexe 6. Un programme FORTRAN (Louanchi, F. et Aitfreoukhe .L communication personnelle) permet d'effectuer tous ces calculs. Les équations sont indiquées dans l'annexe 5.

III.5.11. Calcul de $\Delta p\text{CO}_2$ et des flux air-mer :

$\Delta p\text{CO}_2$ est la différence entre la pression partielle de CO_2 océanique et atmosphérique à laquelle elle est proportionnelle.

$$\Delta p\text{CO}_2 = p\text{CO}_2_{\text{edm}} - p\text{CO}_2_{\text{atm}} \quad (39)$$

$p\text{CO}_2_{\text{edm}}$: pression partielle de CO_2 dans l'eau de mer en μatm .

$p\text{CO}_2_{\text{atm}}$: pression partielle de CO_2 dans l'air en μatm .

Pour la $p\text{CO}_2$ atmosphérique, nous avons utilisé les données mesurées de la station située à l'Assekrem en Algérie dans le cadre du programme GAW (Global Atmospheric Watch) de l'OMN (World meteorological organisation). On a utilisé la tendance annuel des observations de 2010 pour extrapoler la valeur de $p\text{CO}_2$ pendant notre période d'échantillonnage ($394 \mu\text{atm}$).

L'échange de CO_2 entre l'océan et l'atmosphère à travers l'interface air-mer est le résultat de la vitesse de transfert de gaz K, de la solubilité (α), et de la différence entre la pression partielle de CO_2 de l'océan et de l'atmosphère $\Delta p\text{CO}_2$ est donnée par l'équation suivante :

$$\text{FCO}_2 = K * \alpha_{\text{CO}_2} * \Delta p\text{CO}_2 \quad (40)$$

FCO_2 : le flux net de CO_2 à travers l'interface air-mer [$\text{mmol.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$]

K: la vitesse de transfert de CO_2 [$\text{m}.\text{j}^{-1}$] ; K est donné par l'équation de Wanninkhof (1992) (Voir l'annexe 5)

α_{CO_2} : Coefficient de solubilité de CO_2 en $\text{mol.kg}^{-1}.\text{atm}^{-1}$ convertie en $\text{mmol.m}^{-3}.\mu\text{atm}^{-1}$ (Voir l'annexe5)

$\Delta p\text{CO}_2$: différence de la pression partielle de CO_2 entre l'eau et l'air en μatm

La valeur de K est déterminée en fonction du vent (v), et du nombre de Schmidt (Sc), les valeurs de vents on été pris de l'historique de journal El Watan pendant notre période d'échantillonnage (2,3 m/s). Pour le nombre de Schmidt (Sc) lui-même dépendant de la nature du gaz, de la température et de la salinité, le nombre de Schmidt pour le CO_2 est calculé à partir de la formulation proposée par Keeling et al.(1987) (annexe 6)

III.5.12 Calcul d'erreur sur le TCO_2 et le $p\text{CO}_2$:

Cette erreur est due à l'erreur sur pH qui est due à la différence entre la température du TRIS et celle de l'échantillon au moment du dosage, ce qui va engendrer une erreur sur le calcul de TCO_2 et donc sur la $p\text{CO}_2$.

Les écarts en température varient en moyenne de 0 à 0,4°C ce qui engendre une erreur maximal sur TCO_2 et $p\text{CO}_2$ qui sera calculée de la manière suivante :

- 1- on calcule le TCO_2 à partir des valeurs moyennes de T, S, AT et de pH.
 - 2- On calcule le $p\text{CO}_2$ à partir des valeurs moyennes de T, S, AT, pH et de TCO_2
- 2- ensuite on les recalcule en utilisant les valeurs moyennes associées aux erreurs (T+ δT , S+ δS , AT+ δAT , pH+ δpH)
- $\delta T=0,1$
 $\delta S=0,1$
 $\delta AT=5$
 $\delta pH=0,03$

Nous indiquons ci-dessous les écarts (δTCO_2 et $\delta p\text{CO}_2$) entre les valeurs de TCO_2 et $p\text{CO}_2$ calculer par les moyennes de chaque paramètre et les valeurs de TCO_2 et $p\text{CO}_2$ calculées par les moyennes plus les erreurs de chaque paramètre.

Un écart de température de 0,4°C engendre un $\delta pH=0,03$ ce qui induit une erreur sur le TCO_2 et $p\text{CO}_2$ égale à :

$$\delta\text{TCO}_2=4,57\mu\text{mol/kg et } \delta p\text{CO}_2=13,23\mu\text{atm.}$$

Remarque : le $\delta p\text{CO}_2$ a été calculé à partir de δT , δS , δAT , δpH et δTCO_2

III.5.13. Normalisation d'AT, TCO_2 , $P\text{CO}_2$:

La normalisation permet d'éliminer l'effet d'un paramètre sur la variation d'un autre paramètre. la normalisation de l'alcalinité à une salinité constante permet d'éliminer l'effet de la salinité sur l'alcalinité.

Normalisation de l'alcalinité à salinité constante :

-méthode 1 : pour normaliser l'AT en fonction de la valeur de salinité moyenne (S_m), on suit la loi suivant :

$$AT_i(N) = AT_i * S_m / S_i$$

$AT_i(N)$: est la valeur du AT normalisés pour l'échantillon (i).

AT_i : est la valeur du AT pour l'échantillon (i).

S_m : la moyenne de la salinité (35,58) dans la zone d'étude.

S_i : la valeur de la salinité pour le même échantillon (i).

-méthode 2 :

on peut utiliser la méthode décrite par Schneider et al., (2007) qui consiste à normaliser l'alcalinité à salinité constante pour éliminer l'effet de l'évaporation et de la variation de la salinité sur l'alcalinité, cela se fait selon l'équation suivante :

$$(AT_N = [(AT - AT^{S=0}) * S_m / S] + AT^{S=0}) \quad (41)$$

AT_N : L'alcalinité totale normalisée à salinité nulle.

AT : L'alcalinité mesurée de l'échantillon.

$AT^{S=0}$: L'alcalinité à salinité égale à zéro.

S_m : Salinité moyenne.

S : Salinité mesurée de l'échantillon.

Normalisation de TCO₂ à température constante :

pour normalisé le TCO₂ en fonction de la valeur de température moyenne (T_m), on suit la loi suivant :

$$TCO_{2i}(N) = TCO_{2i} * T_m / T_i$$

$TCO_{2i}(N)$: est la valeur du TCO₂ normalisés pour l'échantillon (i).

TCO_{2i} : est la valeur du TCO₂ pour l'échantillon (i).

T_m : la moyenne du température (17,72 °C) dans la zone d'étude.

T_i : la valeur de température pour le même échantillon (i).

Normalisation de pCO₂ à température constante :

pour normalisé le pCO₂ en fonction de la valeur de température moyenne (T_m), on suit la loi suivant :

$$pCO_{2i} (N) = TCO_{2i} * T_m / T_i$$

pCO_{2i} (N) : est la valeur du pCO₂ normalisés pour l'échantillon (i).

pCO_{2i} : est la valeur du pCO₂ pour l'échantillon (i).

T_m : la moyenne du température (17,72 °C) dans la zone d'étude.

T_i : la valeur de température pour le même échantillon (i).

Chapitre IV

Résultats et discussion

IV.1.Distribution et variations des paramètres mesurés

Les données acquises dans la baie d'Alger sont résumées ci-dessous sous forme de valeurs moyennes et extrêmes.

Tableau 3: les valeurs moyennes et extrêmes des paramètres étudiés dans les eaux de la baie d'Alger.

Paramètre	Température	Salinité	pH	O ₂ dissous	TCO ₂	AT	UAO
unité	(°c)			μmol/kg	μmol/kg	μmol/kg	μmol/kg
Maximum	19,6	36,05	8,24	240,7	2433,78	2695,38	93,35
Minimum	16,5	34,9	8,03	143,94	2160,37	2399,86	-5,37
Moyenne	17,72	35,58	8,14	207,36	2297,68	2577,66	26,45
Ecart type	0,71	0,24	0,07	18,78	68,96	59,38	18,65

paramètre	pCO ₂	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺	PO ₄ ⁻	SI(OH) ₄ ⁻
unité	μ atm	μmol/l	μmol/l	μmol/l	μmol/l	μmol/l
Maximum	545,72	0,36	0,11	13,36	0,63	0,39
Minimum	314,6	0,01	0,01	1,17	0,27	0,04
Moyenne	419,75	0,12	0,04	6,97	0,40	0,16
Ecart type	77,56	0,07	0,03	2,28	0,06	0,06

IV.1.1Température

Les valeurs thermiques au niveau de la baie d'Alger reflètent une situation typique de la période printanière. Elles sont comprises entre 19,6 °C au niveau de la station 14 en surface et 16,5°C au niveau de la station 6 à 49 m de profondeur. La moyenne des températures est de $17,72 \pm 0,71$ °C.

La couche superficielle, présente les plus fortes valeurs avec une moyenne de 18,22°C et un écart type de 0,60°C. Le maximum est de 19,60°C près du port et de la côte dans la partie ouest de la baie d'Alger. Alors que les températures de la couche d'eau profonde sont plus faibles avec une moyenne de $17,31 \pm 0,50$ °C.

La distribution de la température en surface de la baie d'Alger (figure13) est légèrement hétérogène avec quelques anomalies.

Au niveau de la côte, on remarque une augmentation de la température en face des oueds qui est due à la rencontre des eaux douces plus chaudes presque stagnantes de l'oued El Harrach avec l'eau de mer dans une zone moins profonde ce qui facilite le réchauffement des eaux sous l'influence des conditions météorologiques. On a constaté que les eaux au niveau du côté Ouest de la baie face à l'oued El Harrach sont plus chaudes que celles qui sont en face de l'oued El Hamiz. Ceci a déjà été observé par Nouah en Avril 2011 (20,4°C à l'aval de oued El Harrach et 18,3°C à l'aval de oued El Hamiz).

La distribution subhorizontale au niveau du fond (figure 14) présente une faible hétérogénéité qui représente des mélanges entre des eaux qui arrivent du large et des eaux continentales.

Au niveau de la station 11 et au centre de la baie, on peut remarquer la présence d'eau plus froide que les eaux adjacentes ($17,6^{\circ}\text{C}$) qui est la valeur minimale observée en surface.

IV.1.2.Salinité :

La salinité au niveau de la baie d'Alger varie entre 34,9 et 36,05 avec une moyenne de $35,58 \pm 0,24$. Les valeurs les plus faibles sont rencontrées au niveau des embouchures de l'oued El Harrach au niveau de la station 15 (à la surface). Par contre les valeurs les plus élevées sont observées juste en face du port d'Alger dans la partie ouest de la baie.

En surface (figure 15) et près de la côte, on remarque trois zones où la salinité de l'eau est faible ; en face de l'oued El Harrach et l'oued El Hamiz et aussi près du port de Tamanfouste qui est peut être due à un apport d'eau usée.

Au niveau du fond (figure 16), la distribution présente une certaine homogénéité. Les valeurs de salinités du fond sont plus élevées que celles observées en surface.

Au niveau de la station 11 (figure15) (où on a remarqué le minimum de température) on remarque une augmentation de la salinité (a une valeur proche de celle de fond dans cette zone) ce qui coupe le flux d'eau douce de l'oued El Harrach et de l'oued El Hamiz, cela nous permet de supposer l'existence d'une résurgence côtière au centre de la baie dont on va discuter plus loin.

IV.1.3.Le pH :

Le pH au niveau de la baie d'Alger, varie autour d'une moyenne de $8,14 \pm 0,07$. Le maximum est de 8,24 observé au niveau de la station15 au fond et à la surface de la station 16 située à l'ouest de la baie et près de la côte. Le minimum est de 8,03 au niveau de la station 2 (à une profondeur de 20m) située loin de la côte.

La distribution du pH dans les eaux de surface (figure17) de la baie d'Alger met en évidence trois zones : une zone près de la côte et en face d'oued El Harrach où le pH est le plus basique, une zone Est près du port de TAMENFOUST à pH plus faible que la précédente et une zone au large qui présente les pH les plus faibles. Les pH observés sont tous basiques.

La distribution du PH dans les eaux profondes (figure18) de la baie d'Alger suit presque la même distribution que les eaux de surface avec une augmentation légère du pH par rapport aux eaux de surface.

IV.1.4.L'oxygène dissous et l'utilisation apparente en oxygène

Au niveau de la baie d'Alger, les résultats révèlent des fluctuations assez importantes concernant l'oxygène dissous. Ces valeurs varient de 143,94 $\mu\text{mol/kg}$ à 240,70 $\mu\text{mol/kg}$, avec une moyenne de 207,36 \pm 18,75 $\mu\text{mol/kg}$. Ces variations sont probablement dues à la variabilité des facteurs intervenant dans son cycle (photosynthèse, échange air-mer, mélange des masses d'eau, oxydation de la matière organique), qui sont discutés plus loin.

La valeur moyenne de l'UAO pour l'ensemble des stations est égale à 26,45 \pm 18,65 $\mu\text{mol/kg}$. Les eaux sont globalement sous-saturées en oxygène (UAO>0), à l'exception des stations 11 et 8 où les valeurs de l'UAO sont respectivement (-5,37 et -2,25) $\mu\text{mol/kg}$. Pour ces deux stations il y a une sursaturation en oxygène qui peut s'expliquer par la dominance de la photosynthèse. La sous-saturation est expliquée par la dominance des phénomènes d'oxydation consommateurs d'oxygène.

La distribution des eaux de surface et celle du fond (figure19 à figure22), montre qu'au niveau de la côte et en face d'Oued d' El Harrach on remarque des eaux pauvres en Oxygène avec des valeurs élevées en UAO due à la dégradation de la matière organique apportée par Oued El Harrach.

La station 11 présente en surface les teneurs les plus élevées en oxygène et les plus faibles en UAO par contre dans les eaux du fond elle présente les valeurs les plus faibles en oxygène et les plus élevées en UAO, ce qui appuie l'hypothèse de la résurgence au centre de la baie.

IV.1.5.Sels nutritifs

IV.1.5.1.Nitrates (NO_3^-)

Au niveau de la baie d'Alger, les concentrations des nitrates varient entre 0,01 $\mu\text{mol/l}$ et 0,36 $\mu\text{mol/l}$ avec une moyenne de 0,12 \pm 0,07 $\mu\text{mol/l}$.

Ces concentrations semblent être faibles par rapport à celles de Taoudiat en Mars 2009 qui a trouvé une moyenne de 1,37 \pm 1,29 $\mu\text{mol/l}$ et même remarque si on compare nos résultats avec ceux d'Eddalia en 1989. (voir annexe7)

En surface, les valeurs de nitrates sont, pour la plus part des stations, faibles par rapport au fond à l'exception de certaines valeurs comme celles de la station 1 qui se situe près du port et la station 15 face à l'oued El Harrach, pour laquelle on a remarqué un maximum de 0,36 $\mu\text{mol/l}$.

La distribution du nitrate dans la surface (figure27) montre une faible variabilité des teneurs en ce nutriment avec une légère différence en faveur du coté ouest de la baie qui est plus proche du port d'Alger et de l'embouchure d'oued El Harrach à l'exception de la station 23 à l'Est de la baie et près du port de Tamenfouste.

Au fond (figure28), on peut distinguer deux zones, une zone côtière avec des concentrations légèrement élevées (particulièrement en face de l'embouchure de l'oued el

Harrach) et une zone plus au large avec des valeurs plus ou moins faibles par rapport à celles observées dans la zone côtière.

IV.1.5.2 Nitrites (NO_2^-) :

L'azote nitreux dans la baie varie entre $0,01\mu\text{mol/l}$ et $0,11\mu\text{mol/l}$ avec une moyenne de $0,04\pm 0,03\mu\text{mol/l}$, alors que les valeurs enregistrées en Mars 2009 par Taoudiat avaient une moyenne de $0,17\mu\text{mol/l}$.

Les valeurs minimales en surface sont localisées vers le large où l'influence côtière se fait beaucoup moins sentir en raison probablement de la dilution par le mélange avec les eaux du large.

Le maximum des nitrites est observé au niveau de la station 14 à 3m de profondeur, cette station est située près de la côte, entre l'embouchure de l'oued EL Harrach et la passe sud du port d'Alger. Les apports en eaux usées non traitées où celles du port peuvent être la cause de cette observation.

Le nitrite est une forme intermédiaire entre le nitrate et l'ammonium, ce qui explique sa faible teneur au niveau de la baie d'Alger. La représentation horizontale en surface (figure29) de la concentration des nitrites est comparable à celle des autres sels (nitrates et phosphates) avec une distinction notable entre le large et la côte.

La distribution horizontale des eaux du fond (figure30) présente une hétérogénéité en teneur des nitrites.

IV.1.5.3. Ammonium (NH_4^+) :

Les concentrations en ammonium sont comprises entre $1,17\mu\text{mol/l}$ et $13,36\mu\text{mol/l}$ avec une moyenne de $6,97\pm 2,28\mu\text{mol/l}$. Ces fortes valeurs semblent être liées aux effluents d'origine urbaine et industrielle qui caractérisent la baie d'Alger ou à la photo-oxydation de la matière organique apportée par les oueds. En effet, les mesures de sels nutritifs effectuées par Kaci et Nemmar (2009) au niveau des embouchures de l'oued El Harrach et Hamiz donnent des valeurs de concentration très élevées en NH_4^+ ($77,77\mu\text{mol/l}$ pour Hamiz et $480\mu\text{mol/l}$ pour El Harrach).

En surface, les teneurs en ammonium présentent une moyenne de $7,41\pm 2,42\mu\text{mol/l}$ avec un maximum de $12,66\mu\text{mol/l}$ au niveau de la station 12 située en face du port, et $3,05\mu\text{mol/l}$ au niveau de la station 11 située au centre de la baie.

En profondeur, les concentrations varient de $0,72\mu\text{mol/l}$ à $13,36\mu\text{mol/l}$ avec une moyenne de $6,67\pm 2,72\mu\text{mol/l}$.

D'une manière générale la moyenne des valeurs observées au niveau de la côte ($7,67\mu\text{mol/l}$) est plus élevée par rapport à celle observée dans les eaux plus au large ($6,91\mu\text{mol/l}$).

L'ammonium au niveau de la surface (figure 31) présente des grandes variations qui sont due à différents facteurs affectant leurs teneurs dans l'eau de mer (photosynthèse, oxydation de la matière organique et les apports par les eaux usées).

Cette représentation horizontale permet de distinguer deux zones avec des concentrations différentes. Une zone Ouest près du port et en face d'oued El Harrach avec des teneurs élevées par rapport à la zone Est qui présente des concentrations plus faibles. Ceci peut être dû aux apports de l'oued El Harrach et du port et aussi l'apport des eaux usées domestiques près du port.

IV.1.5.4.Phosphate :

Dans cette étude, Les concentrations en phosphates sont comprises entre 0,27 et 0,63 $\mu\text{mol/l}$, avec une moyenne de $0,4 \pm 0,06 \mu\text{mol/l}$. Ces concentrations semblent être plus faibles que celles obtenues en Mars 2009 par Taoudiat ($0,37 \pm 0,22 \mu\text{mol/l}$).

En surface les valeurs varient entre un maximum de $0,63 \mu\text{mol/l}$ et un minimum de $0,34 \mu\text{mol/l}$ avec une moyenne de $0,41 \pm 0,07 \mu\text{mol/l}$. Le maximum est observé au niveau de la station 14 en face de l'oued El Harrach qui peut s'expliquer par les rejets urbains chargés en détergents évacués et déversés par ce dernier dans le milieu marin.

En profondeur, les concentrations varient au tour d'une moyenne de $0,39 \pm 0,06 \mu\text{mol/l}$. La valeur maximale est observée au niveau de la station 19 ($0,49 \mu\text{mol/l}$) située entre les deux embouchures et elle est proche de la côte .Les concentrations élevées du fond sont souvent interprétées comme le résultat de la décomposition de la matière organique produite en surface (Bethoux, 1980) ainsi que par la diffusion à partir du sédiment marin (Tréguer et al.1985).

Nos valeurs sont un peu plus faibles que celles observées par Taoudiat (2009) et par Eddalia(1989). IL faut préciser que la zone échantillonnée n'est pas identique en tout point à la notre, leurs zones comportent des eaux plus profondes (100m) et des stations dans le port. Ce qui pourrait expliquer cet écart

En surface (figure 33), on distingue bien deux zones avec une zone côtière très chargée en phosphates apportées par des eaux continentales et une zone plus au large appauvrie par rapport à la zone côtière.

IV.1.5.6.Les silicates :

Les teneurs en silicates sont comprises entre $0,39 \mu\text{mol/l}$ et $0,04 \mu\text{mol/l}$ avec une moyenne de $0,16 \pm 0,06 \mu\text{mol/l}$.

Dans les eaux de surface, la concentration moyenne des silicates est de $0,17 \pm 0,07 \mu\text{mol/l}$ Le maximum des concentrations est observée au niveau de la station 14 avec une valeur de $0,39 \mu\text{mol/l}$. Cette station est située à l'ouest de la baie et très proche de l'embouchure de l'oued El Harrach.

Dans les eaux du fond, la concentration moyenne des silicates est égale à $0,22 \pm 0,06 \mu\text{mol/l}$. Le maximum des concentrations est de $0,26 \mu\text{mol/l}$ observée au niveau de la station 19 située près de la côte entre les deux embouchures de la baie d'Alger.

Les concentrations des silicates observées par Eddalia (1989) et Taoudiat (2009) au niveau de la baie d'Alger sont plus élevées par rapport à celles observées sur nos échantillons. Il est important de noter que nous avons filtré nos échantillons alors que cela n'a pas été mentionné dans les deux autres travaux d'une part et que d'autre part il y a eu les problèmes de filtres à bord du bateau ce qui nous a obligé à faire les filtrations au laboratoire une semaine après l'échantillonnage.

La distribution des silicates en surface et au fond (figure 35 et figure 36) suit la même tendance de que celle des phosphates avec une zone concentrée près des côtes et une zone appauvrie au large. Au niveau de la station 11, on observe une forte concentration. En comparant l'impact des deux oueds sur les eaux de la baie, on constate que Les teneurs en nitrates et en ammonium sont plus élevées en face de l'oued El Harrach qu'au niveau de l'oued El Hamiz. Cela peut être expliqué par la présence d'un barrage au niveau de l'oued El Hamiz.

IV.1.6. Carbone inorganique dissous et Alcalinité totale :

Les valeurs de TCO_2 sont comprises entre $2160,37 \mu\text{mol/kg}$ et $2433,78 \mu\text{mol/kg}$ avec une moyenne de $2297,68 \pm 68,96 \mu\text{mol/kg}$.

Les valeurs d'AT sont comprises entre $2399,86 \mu\text{mol/kg}$ et $2695,38 \mu\text{mol/kg}$, avec une moyenne de $2577,66 \pm 59,38 \mu\text{mol/kg}$ pour l'ensemble des stations.

En profondeur, l'AT varie de $2449,68 \mu\text{mol/kg}$ à $2654,23 \mu\text{mol/kg}$ avec une concentration moyenne de $2576,92 \pm 58,06 \mu\text{mol/kg}$. Les valeurs de l'AT à la surface présentent plus de variabilité par rapport à celle du fond allant de $2399,86 \mu\text{mol/kg}$ à $2695,38 \mu\text{mol/kg}$, avec une moyenne de $2576,44 \pm 64,46 \mu\text{mol/kg}$ cette valeur est élevée par rapport à celle observée dans la surface du bassin algérien en face des côtes algéroises ($2456 \mu\text{mol/kg}$) en 2006 par Bendaas et Mebarki (2010)

La distribution horizontale de l'alcalinité à la surface (figure 25) de la baie présente une certaine hétérogénéité. La figure nous permet d'observer des concentrations plus élevées au niveau de l'oued El Harrach qui doivent influencer la distribution de ce paramètre dans le reste de la baie.

En profondeur (figure 26), l'alcalinité ne suit pas en tous points la même distribution que les eaux de surface. Cela est dû à différents facteurs qui affectent l'alcalinité au fond surtout l'augmentation de la salinité.

Le TCO_2 dans les eaux de surface et celles du fond (figure 23 et 24) présente une distribution hétérogène. On peut observer l'influence des flux des deux oueds sur les concentrations de TCO_2 qui coupent le flux de courant qui rentre dans la baie en surface.

Pour estimer l'alcalinité additionnée par les apports côtiers, on peut utiliser la méthode décrite par Schneider et al., (2007) (Voir équation 41 p 37).

Ensuite, on soustrait l'alcalinité totale normalisé de l'alcalinité totale mesurée. Cette différence représente l'alcalinité en excès due aux apports côtiers.

$AT_1(\text{en excès})=13,55\mu\text{mol/kg}$ (Calculée en utilisant $AT^{S=0}=5485\mu\text{mol/kg}$ qui est la valeur de AT à $S=0$ déterminé à partir de l'équation de la droite de régression (AT-S))

$AT_2(\text{en excès})=5,33\mu\text{mol/kg}$ (Calculée en utilisant $AT^{S=0}=286\mu\text{mol/kg}$ qui est la valeur de AT à $S=0$ déterminé à partir de la régression AT-S de Schneider dans toute la Méditerranée)

IV.1.7. $p\text{CO}_2$ et flux de CO_2 :

La $p\text{CO}_2$ à la surface des eaux de la baie d'Alger varie de $314,6 \mu\text{atm}$ à $548,72 \mu\text{atm}$ avec une moyenne de $419,75\pm 77,56 \mu\text{atm}$.

La distribution horizontale (figure 37) de $p\text{CO}_2$ dans la baie d'Alger permet de distinguer deux zones une zone côtière à faible valeur en $p\text{CO}_2$ et une zone plus au large avec des valeurs plus élevées que la précédente.

La distribution de $\Delta p\text{CO}_2$ au niveau de baie d'Alger montre clairement que cette zone se comporte différemment vis-à-vis de l'atmosphère. En effet, au niveau de la zone côtière, les valeurs de $\Delta p\text{CO}_2$ sont globalement négatives, ce qui signifie que cette zone est un puits de CO_2 pour l'atmosphère avec un flux moyen de $-0,7 \text{ mmol/m}^2/\text{j}$. Au large, c'est tout à fait le contraire, la zone est une source en CO_2 pour l'atmosphère avec une moyenne de $+ 1,21 \text{ mmol/m}^2/\text{j}$. Le flux net sur la totalité de la zone est de $0,5 \text{ mmol/m}^2/\text{j}$. (Figure 38).

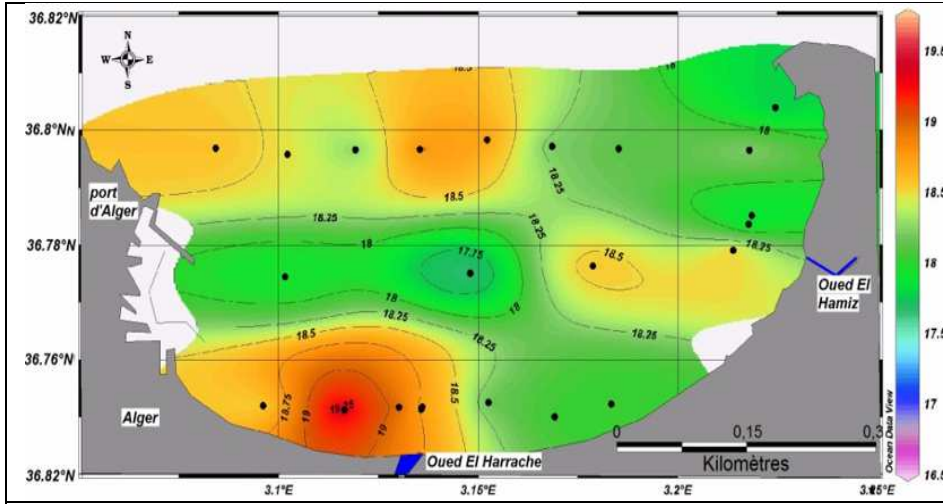


Figure 13 : carte de la distribution horizontale de Température dans les eaux de surface

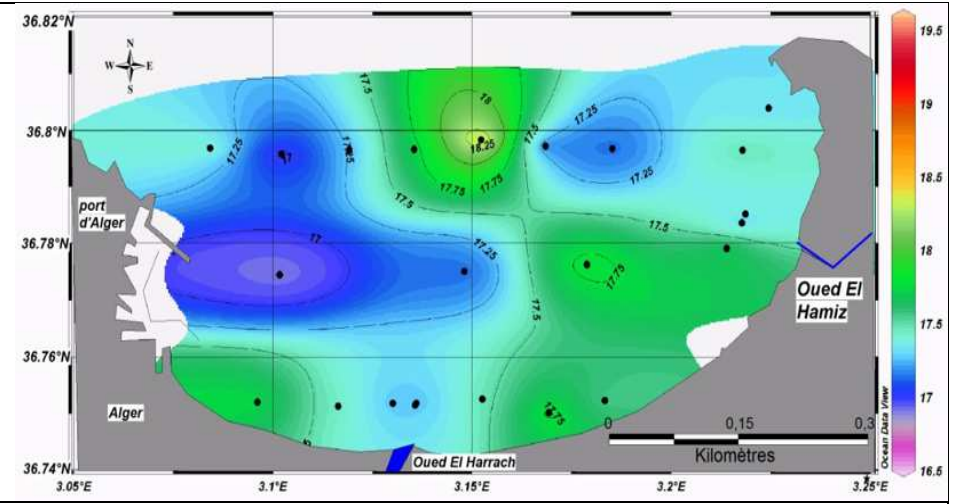


Figure 14 : carte de la distribution horizontale de température dans les eaux de fond

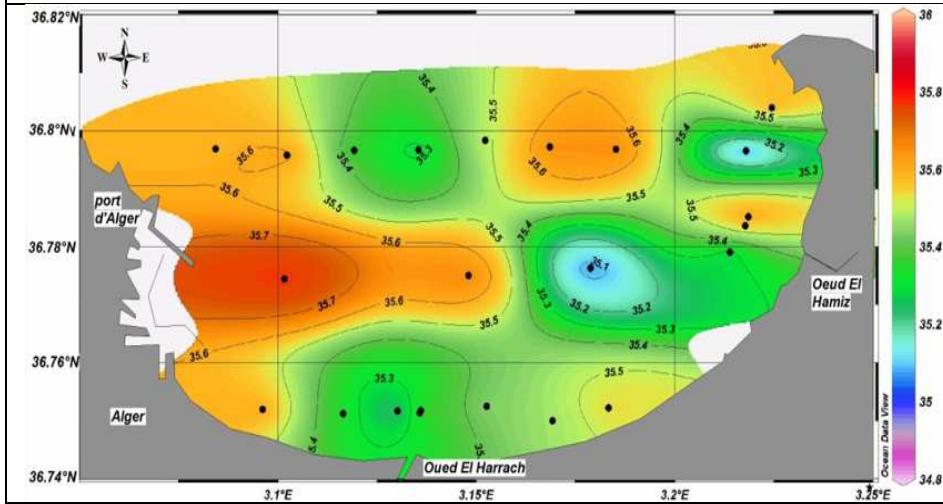


Figure 15 : carte de la distribution horizontale de salinité dans les eaux de surface

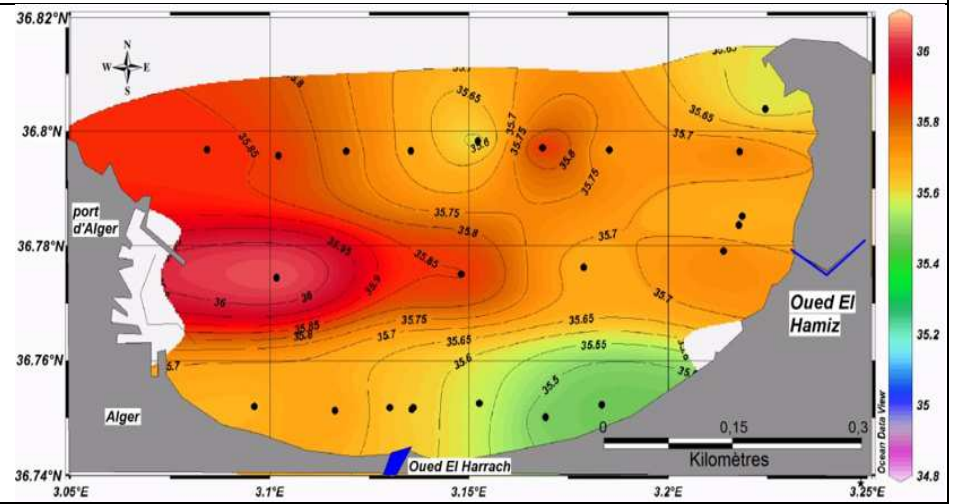


Figure 16 : carte de la distribution horizontale de salinité dans les eaux de fond

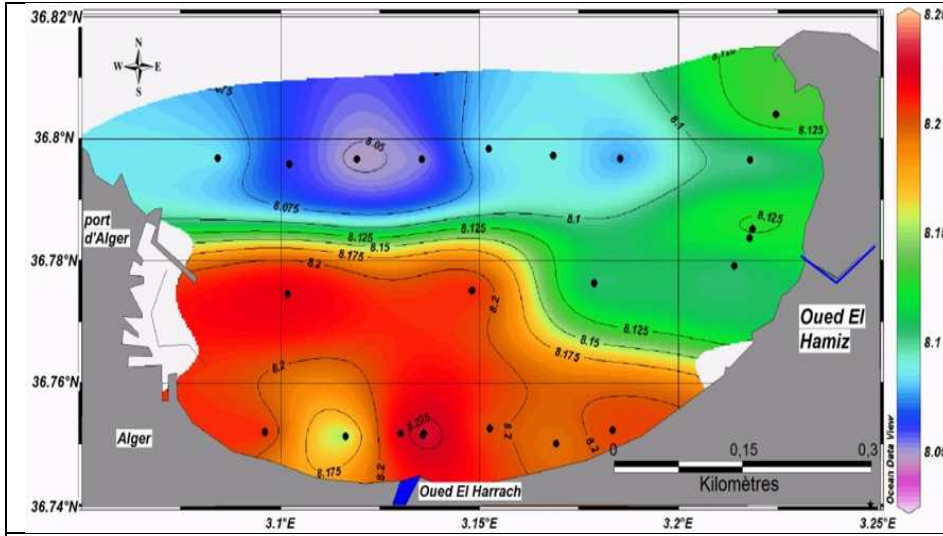


Figure 17 : carte de la distribution horizontale de pH dans les eaux de surface

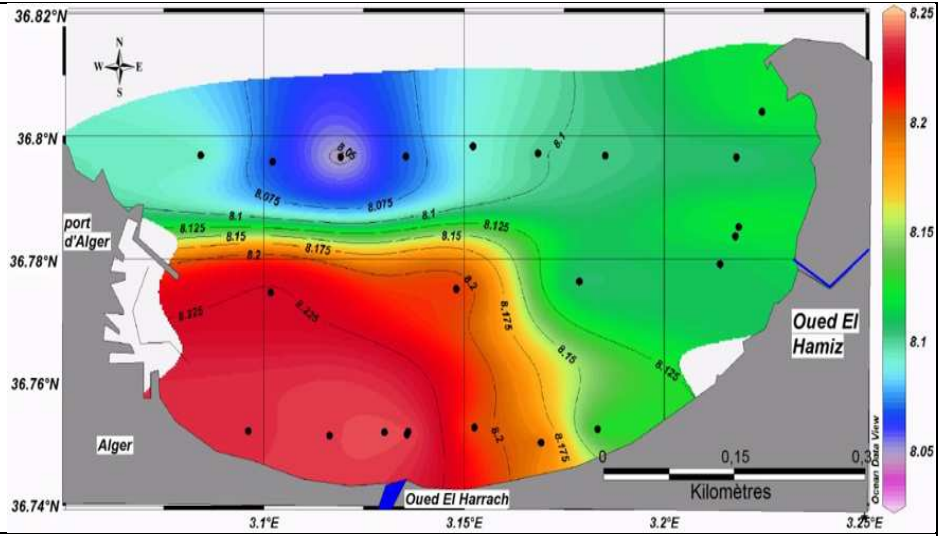


Figure 18 : carte de la distribution horizontale de pH dans les eaux de fond

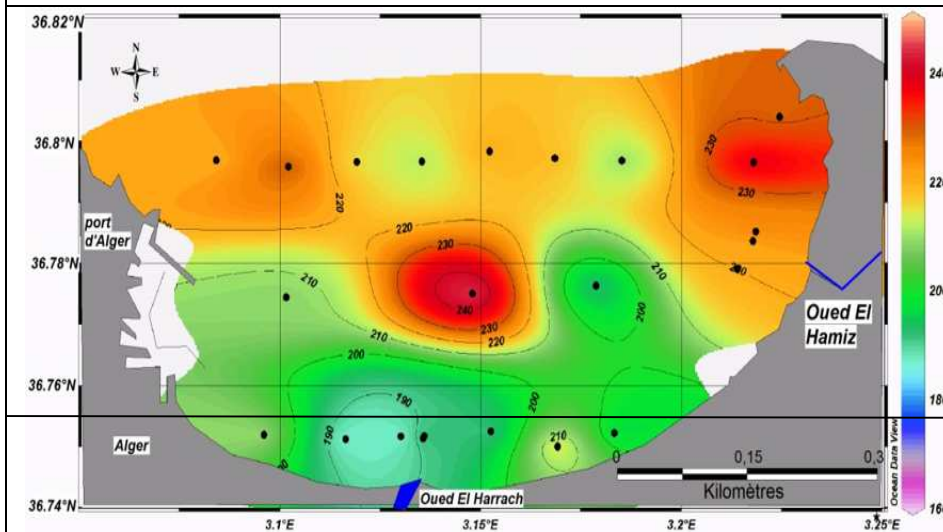


Figure 19 : carte de la distribution horizontale de l'oxygène dans les eaux de surface

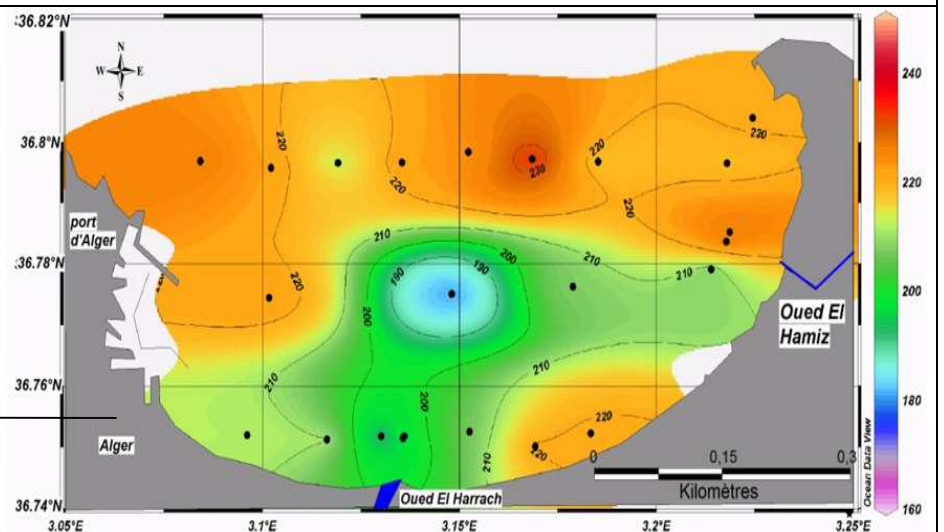


Figure 20 : carte de la distribution horizontale de l'oxygène dans les eaux de fond

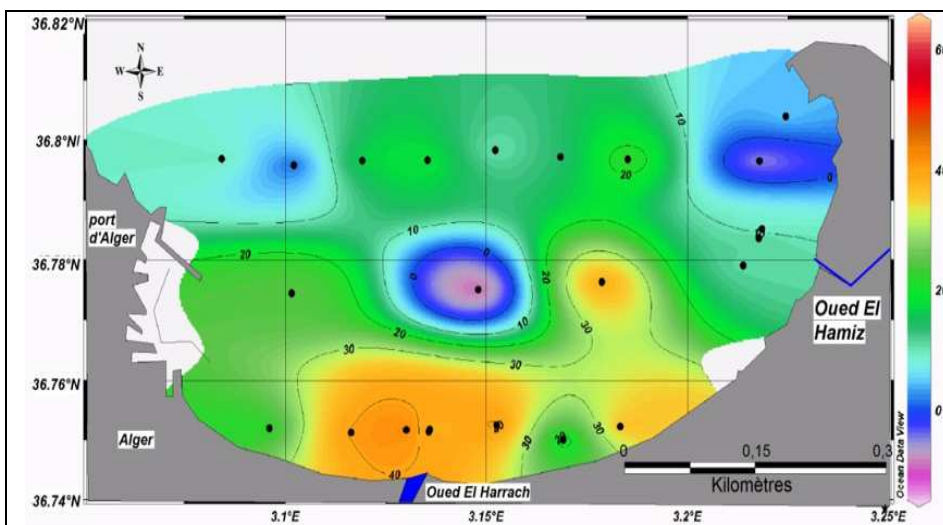


Figure 21 : carte de la distribution horizontale d'UAO dans les eaux de surface

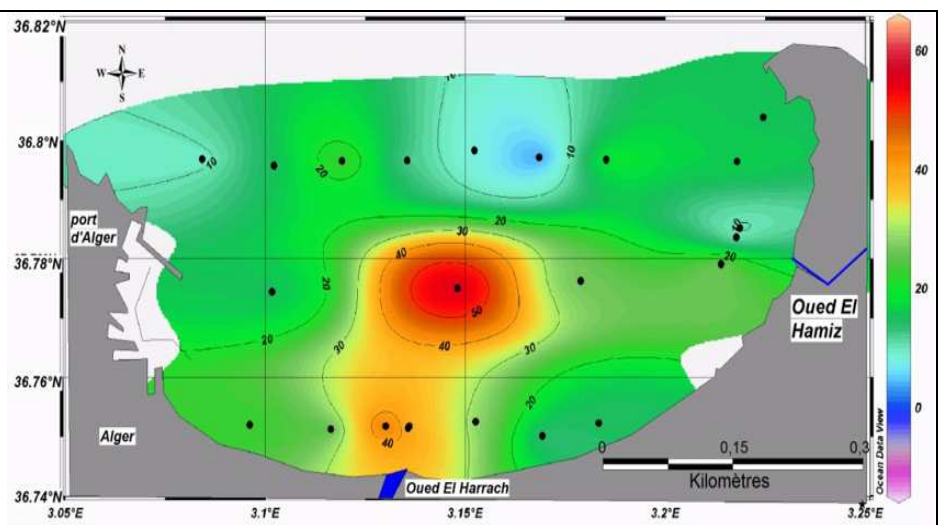


Figure 22 : carte de la distribution horizontale d'UAO dans les eaux de fond

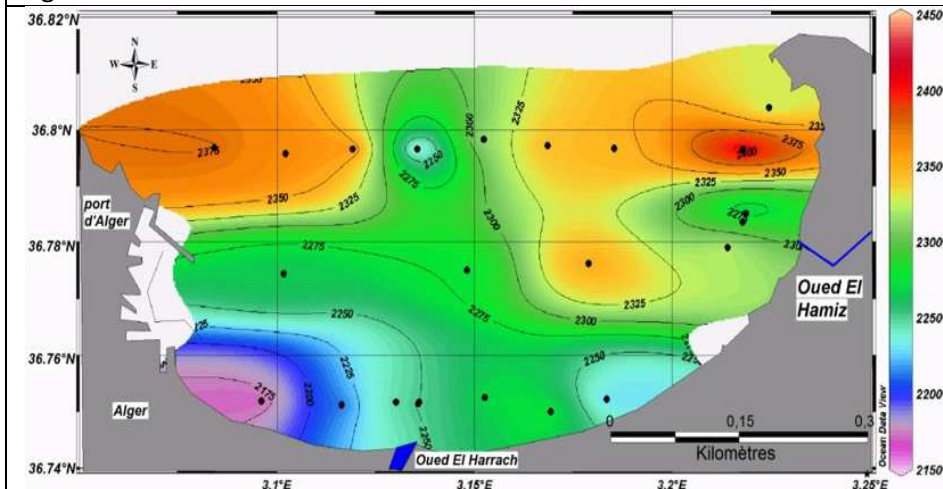


Figure 23 : carte de la distribution horizontale de TCO2 dans les eaux de surface

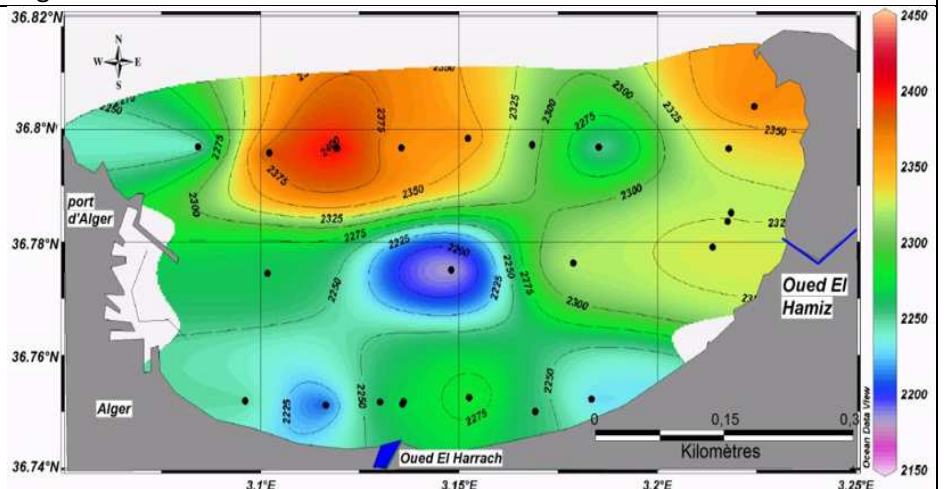


Figure 24 : carte de la distribution horizontale de TCO2 dans les eaux de fond

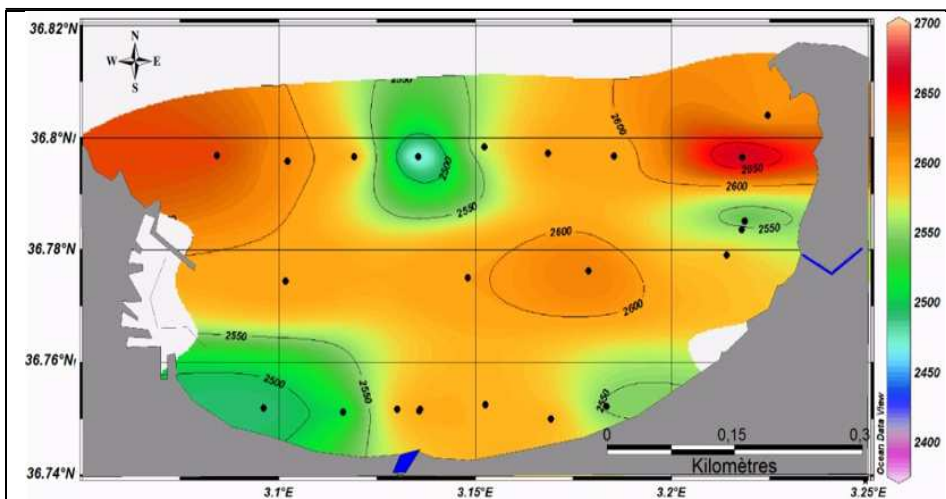


Figure 25 : carte de la distribution horizontale d'alcalinité dans les eaux de surface

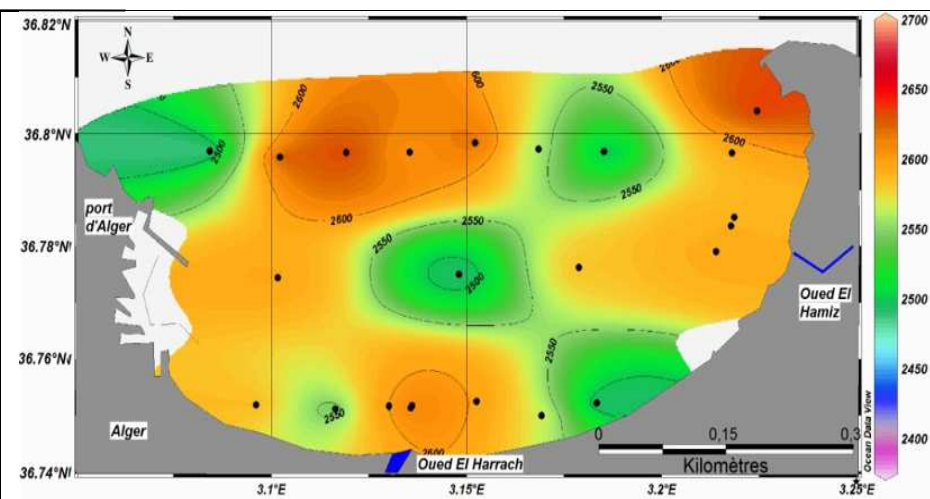


Figure 26 : carte de la distribution horizontale d'alcalinité dans les eaux de fond

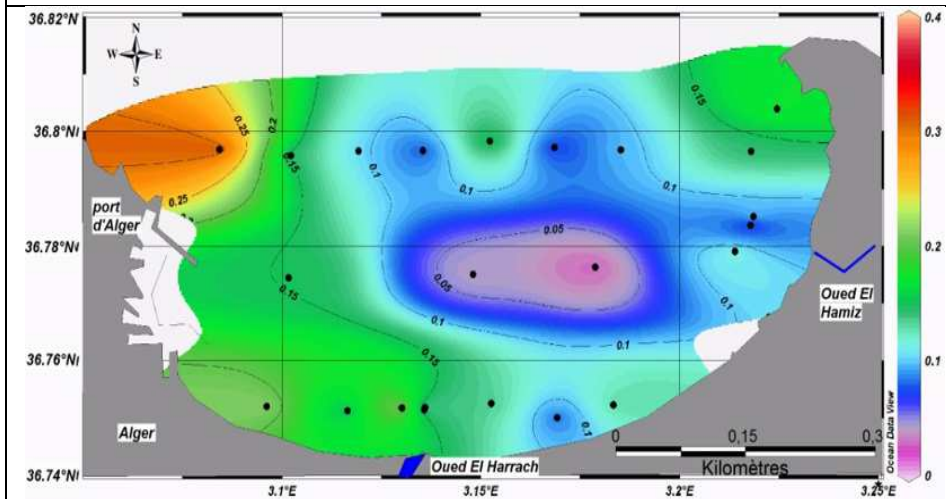


Figure 27 : carte de la distribution horizontale des nitrates dans les eaux de surface

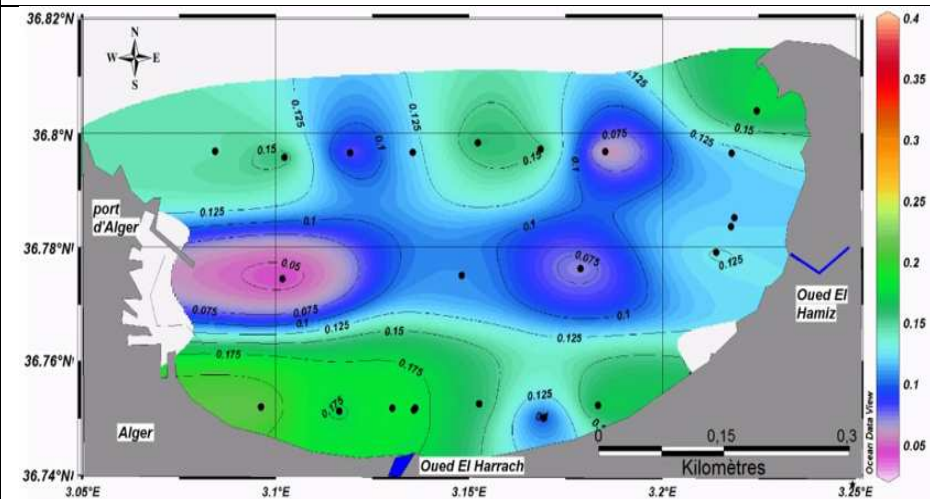


Figure 28 : carte de la distribution horizontale des nitrates dans les eaux de fond

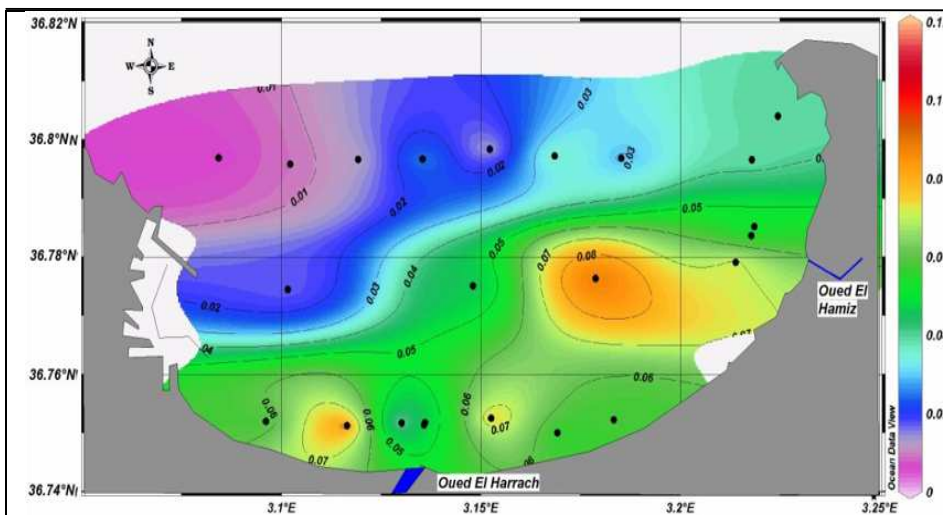


Figure 29 : carte de la distribution horizontale des nitrites dans les eaux de surface

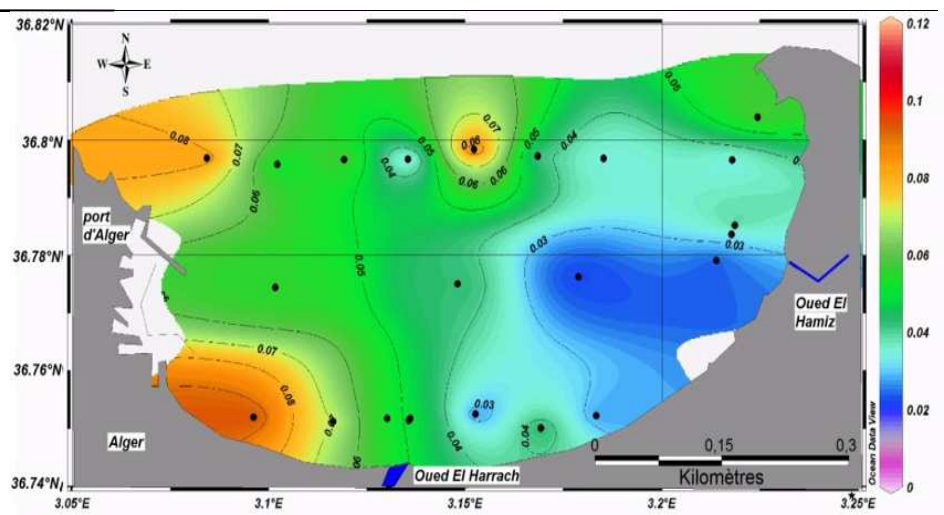


Figure 30 : carte de la distribution horizontale des nitrites dans les eaux de fond

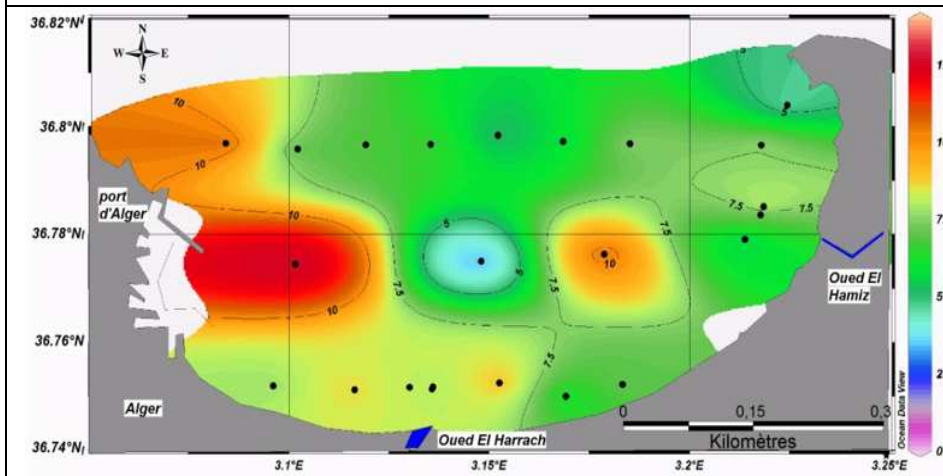


Figure 31 : carte de la distribution horizontale d'ammonium dans les eaux de surface

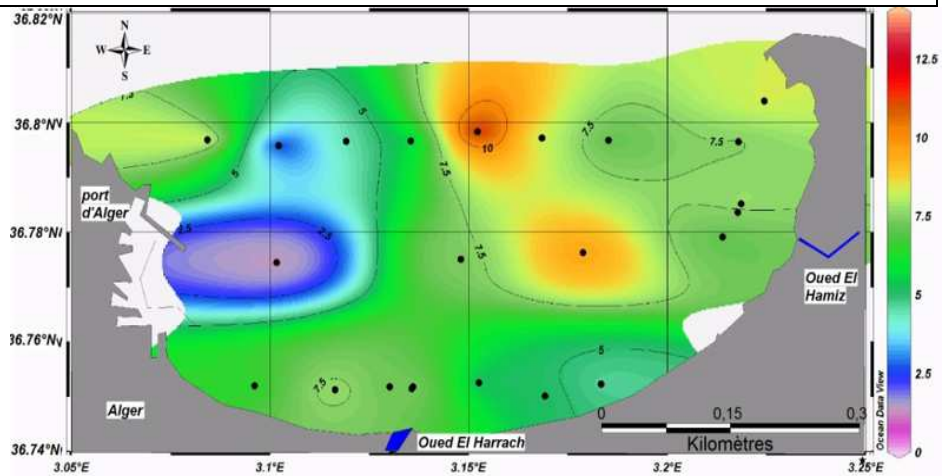


Figure 32 : carte de la distribution horizontale d'ammonium dans les eaux de fond

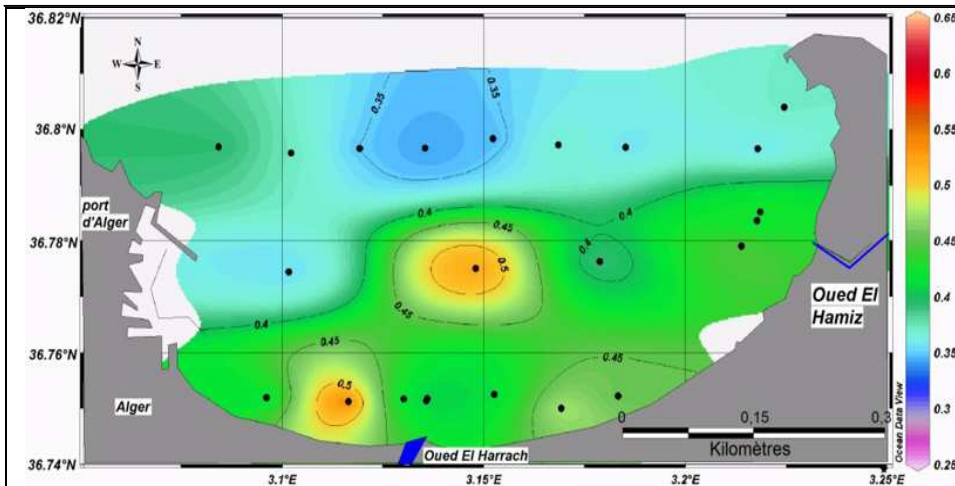


Figure 33 : carte de la distribution horizontale des phosphates dans les eaux de surface

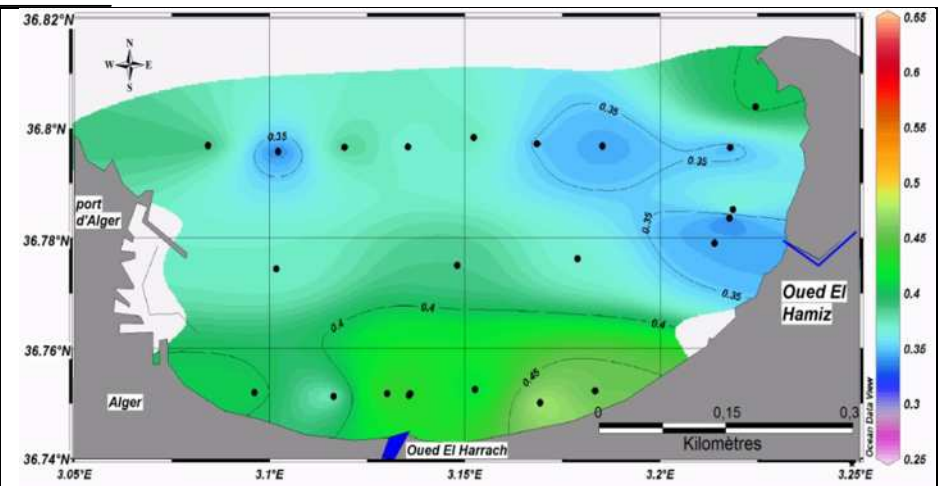


Figure 34 : carte de la distribution horizontale des phosphates dans les eaux de fond

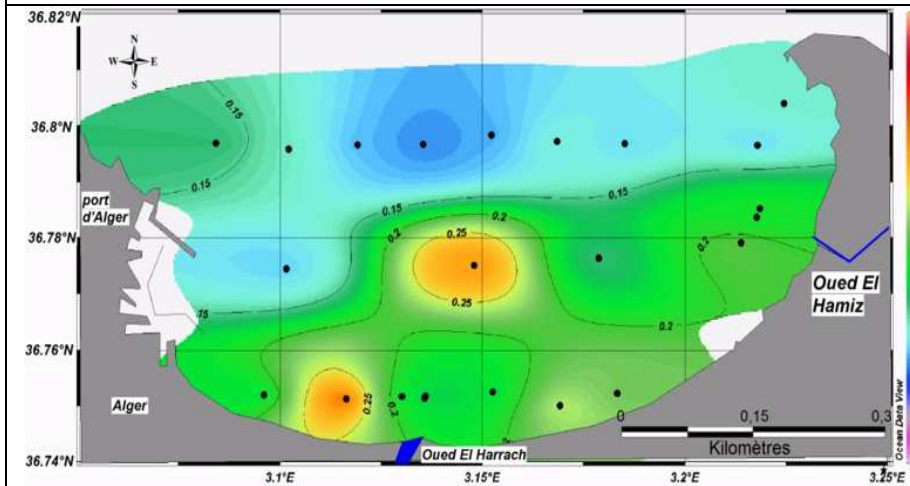


Figure 35 : carte de la distribution horizontale des silicates dans les eaux de surface

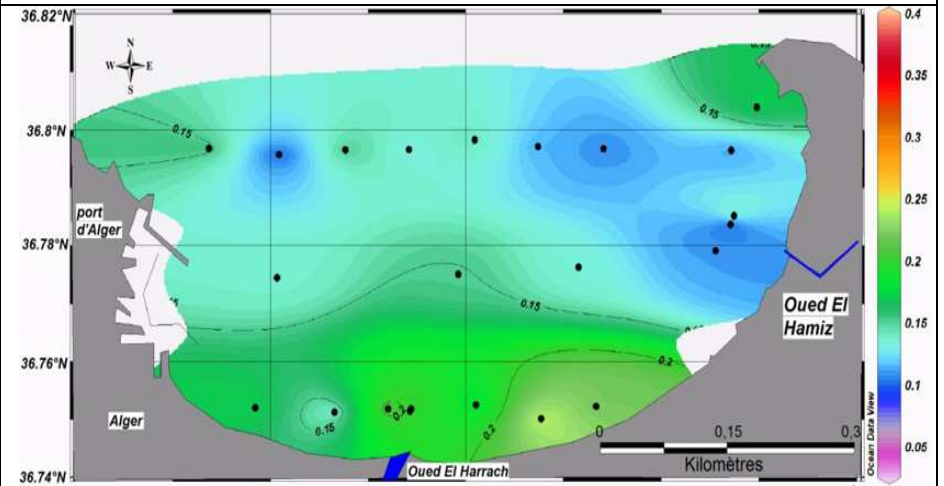


Figure 36 : carte de la distribution horizontale des silicates dans les eaux de fond

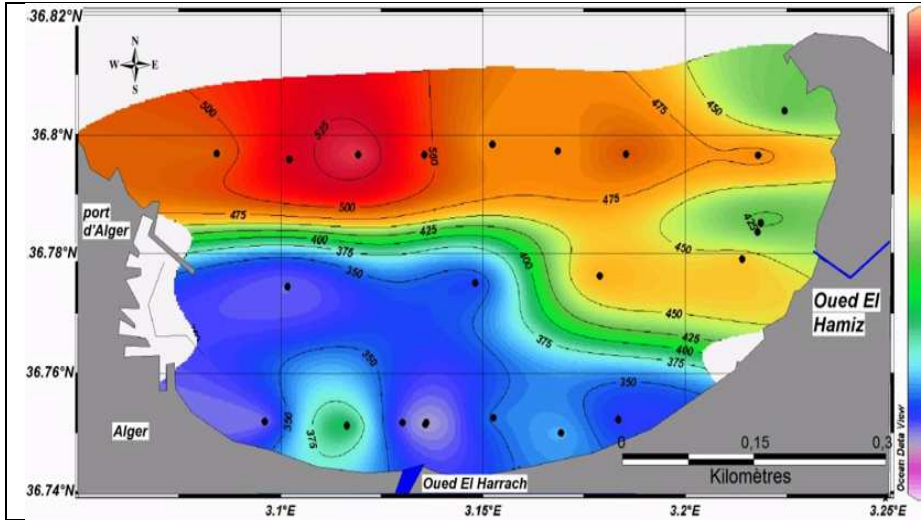


Figure 37 : carte de la distribution horizontale des PCO2 dans les eaux de surface

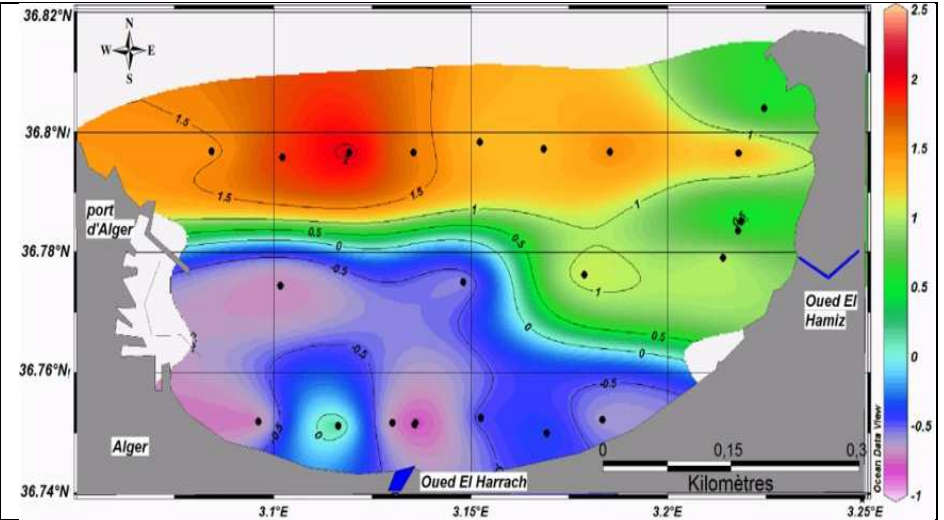


Figure 38 : carte de la distribution horizontale de flux air-mer dans les eaux de surface

IV.3.2 Rapport Nitrates-phosphates :

Le rapport biochimique ($\Delta\text{NO}_3^-/\Delta\text{PO}_4^{3-}$) a été établi dans la baie d'Alger à partir des concentrations molaires. Il s'agit d'un rapport d'abondance qui permet de caractériser les niveaux de stock entre les deux éléments (azote et phosphore minéraux) et indique leur origine (biogénique ou anthropique).

La corrélation entre les nitrates et les phosphates (figure 40) donne une distribution totalement diffuse où on ne peut pas nuancer une linéarité ($R^2 = 0,02$). Cette distribution semble montrer qu'il n'y a aucune dépendance entre les deux paramètres. Au niveau de la baie d'Alger, l'influence continentale et la multiplicité des sources de pollution d'origines et d'importances différentes (le port d'Alger, l'oued El Harrach, l'oued El Hamiz, rejets urbains et industrielles...) peut être la cause de la non linéarité de la distribution des nitrates en fonction des phosphates.

Cette distribution nous donne un rapport N/P de 0,1. Au paravent, Eddalia 1989 a montré que ce rapport dans la baie d'Alger est de (N/P=1,6), qui est dix fois plus faible que celui de Redfield et al. (1963). Ce rapport a diminué encore (0,496) dans les observations de Taoudiat (2009). Ces auteurs expliquent la diminution du rapport N/P par l'augmentation des teneurs en phosphates due aux apports anthropiques, Ces apports polluants peuvent être actuellement plus importants qu'il y a huit ans, ce qui expliquerait notre rapport de 0,195. D'autre part, bien que les concentrations en NH_4^+ soient élevées, il faut noter qu'il n'y a pas de corrélation entre l'Ammonium et les phosphates.

On comparant le rapport N/P au niveau de la baie d'Alger (0,195) avec celui de la méditerranée (22 dans le bassin ouest et 24 à l'Est) et avec celui du Golf de Lion(5),(Ait Aneur.,2010). On constate que notre rapport est très faible. Cela peut être expliqué par une augmentation des Phosphates et/ou une diminution des nitrates.

En effet, d'après les travaux de Nouah et Touazi (en avril 2011) sur les deux oueds El Harrach et El Hamiz, les apports en nitrates sont très faible par rapport à ceux des phosphates. Cela peut être due à la diminution du degré de la fertilisation des sols agricoles et à l'augmentation des rejets domestiques et industrielle. Ce qui affaiblit le rapport N/P au niveau de la baie. L'absence de stations d'épuration des eaux usées (riche en détergent donc en phosphates) peut expliquer la diminution des rapports N/P.

Pour évaluer l'état d'eutrophisation au niveau de la baie d'Alger, nous avons comparé nos résultats avec les normes définies par IFERMER (annexe 7), et on a constaté que les concentrations des sels nutritifs obtenues et l'écart à la saturation en O_2 ne définissent pas une eutrophisation pendant la période d'échantillonnage. Nous supposons que la dynamique des eaux dans la baie permet un renouvellement des eaux qui évite une eutrophisation.

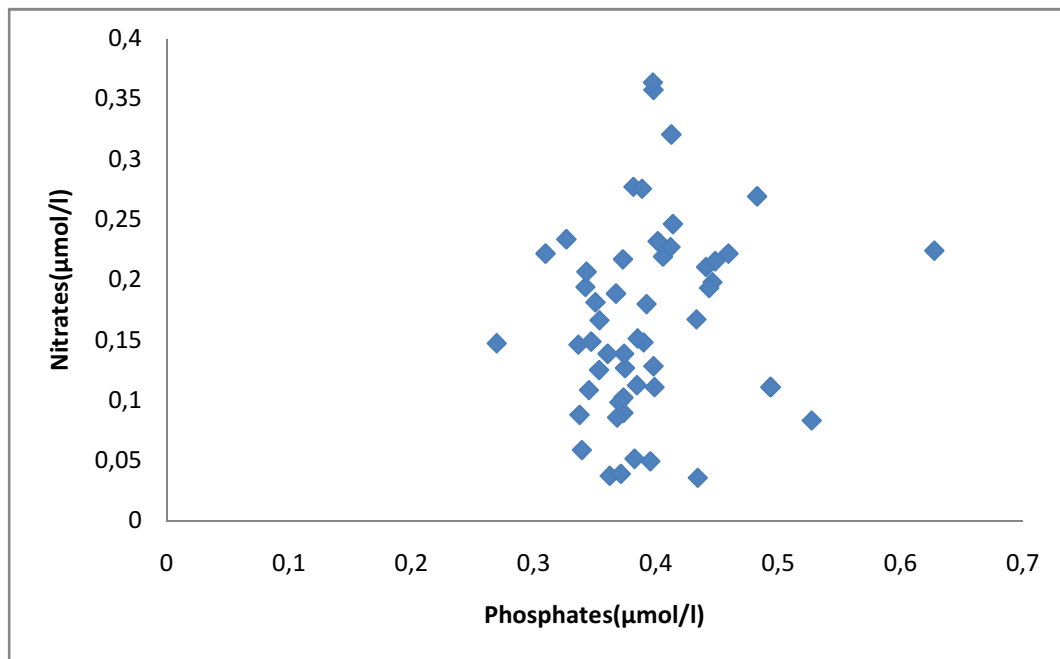


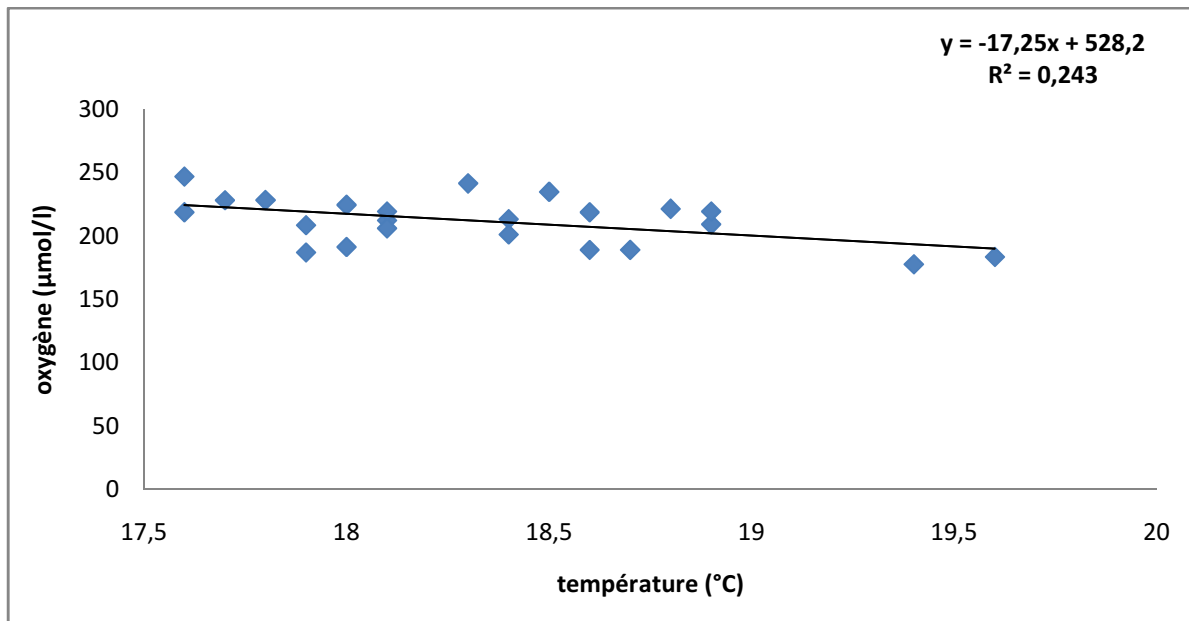
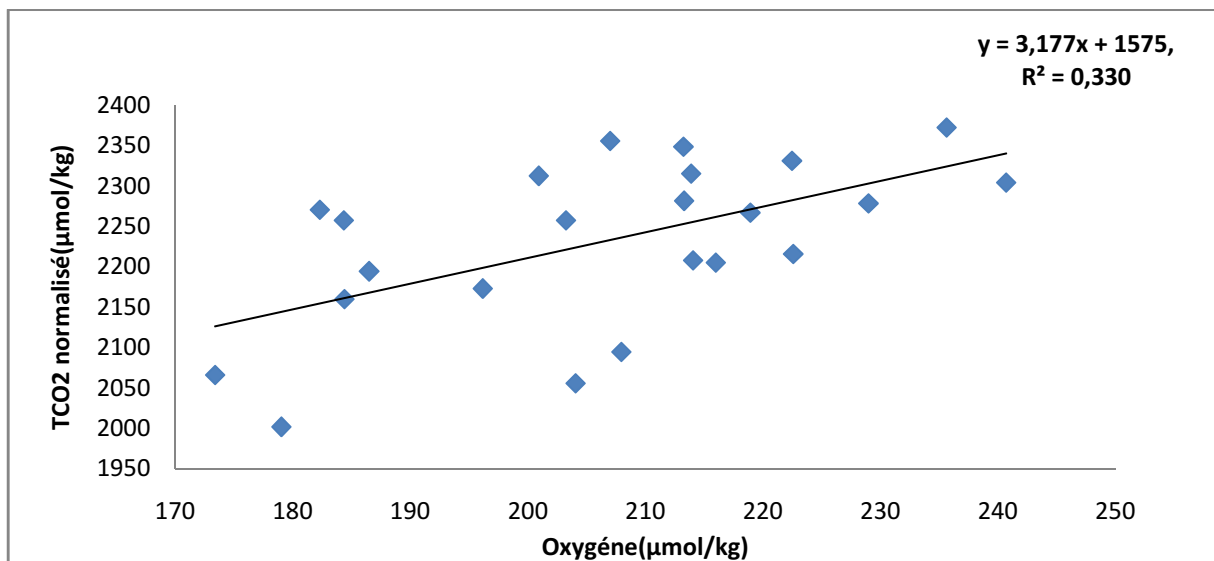
Figure 40: Diagramme de corrélation Nitrates-Phosphates dans la baie d'Alger

IV.33 Diagramme Oxygène dissous- Température et Oxygène dissous-TCO₂

L'étude du diagramme (oxygène-température) dans le milieu marin constitue une approche très intéressante pour appréhender en plus des facteurs physiques, l'influence des processus biologiques sur les teneurs et la distribution de l'oxygène.

La distribution de l'O₂ en surface en fonction de la température (figure41) présente une tendance linéaire avec ($R^2=0,243$).

La distribution de l'oxygène en surface en fonction de TCO₂ normalisé à température constante suivant l'équation 41 page 36 (figure42) présente aussi une linéarité avec un coefficient de corrélation ($R^2=0,33$). Cette corrélation est positive avec une pente de 3,177 ce qui nous permet de dire qu'en surface ce n'est pas seulement la biologie qui contrôle la variation de l'O₂ mais aussi la température donc les échanges air-mer.

Figure 41 : Diagramme de corrélation O₂-t dans la baie d'AlgerFigure 42 : Diagramme de corrélation O₂-TCO₂ normalisé dans la baie d'Alger

IV.3.4. Diagramme TCO₂-température et TCO₂-salinité :

La variabilité de TCO₂ dans les eaux de surface est fonction de la salinité, de l'activité biologique et des échanges air-mer. (Copin- Montégut and Begoivc, 2002)

Copin-Montégut(1993) a montré qu'il y a une forte corrélation dans les eaux de surface entre TCO₂ et S avec un $R^2=0,985$

$$TCO_2=102,3\pm 1,8S-1628\pm 66$$

Le diagramme TCO_2 en fonction de la température ne montre pas de corrélation, la distribution est complètement diffuse (figure 43), donc ce n'est pas la température qui contrôle la variation de TCO_2 au niveau de la zone étudiée.

On n'a pas observé non plus une corrélation entre le TCO_2 et la salinité (figure 44) avec une diffusion totale des points ($R^2=0,027$).

Le fait qu'il n'y ait pas de corrélation entre (TCO_2 et T), (TCO_2 et S), cela met en évidence qu'il y a d'autres paramètres qui affectent la distribution du TCO_2 autre que les échanges air-mer et la salinité, et puisque la zone étudiée est côtière influencée par des apports divers qualitativement et quantitativement nous laisse supposer l'influence de ces derniers sur le TCO_2 .

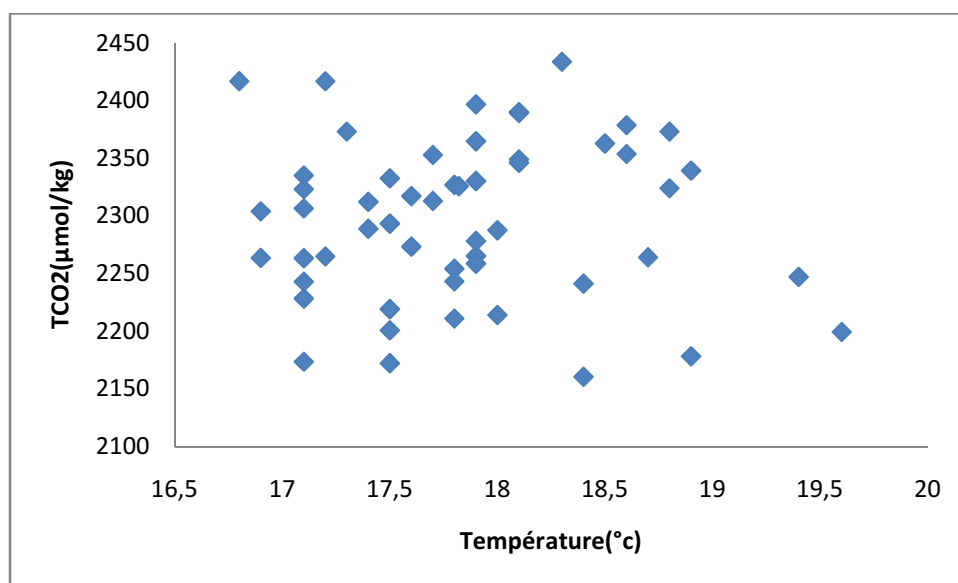


Figure 43 : Diagramme de corrélation TCO_2 -température au niveau de la baie d'Alger

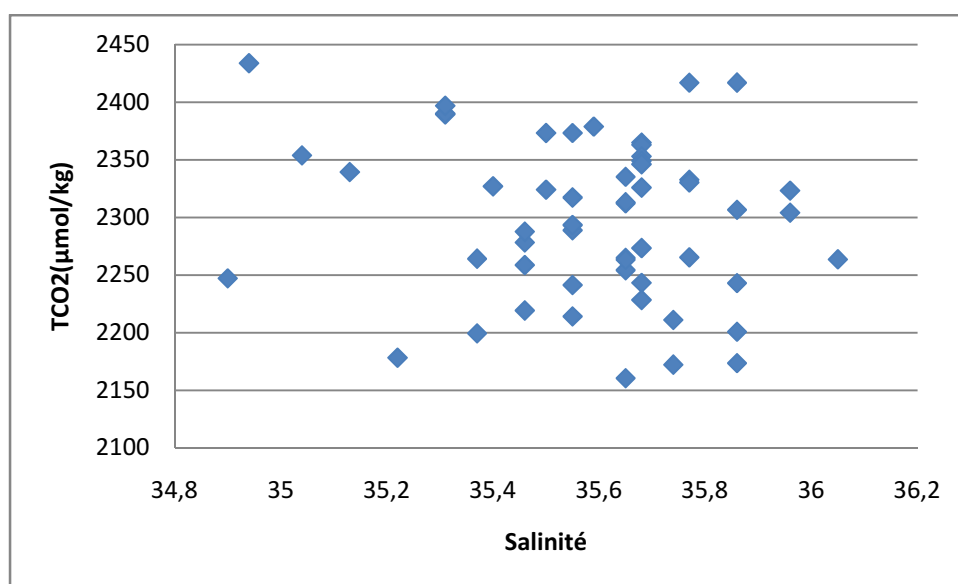


Figure 44 : Diagramme de corrélation TCO_2 -Salinité au niveau de la baie d'Alger

La distribution de TCO_2 en fonction de l'UAO montre une corrélation négative avec un $R^2=0,125$. Cela montre que dans la zone étudiée, ce n'est pas la minéralisation de la matière organique qui contrôle le TCO_2 .

IV.3.5 Relations entre AT/S et AT/ TCO_2 :

La distribution de l'alcalinité totale (AT) normalisée en fonction de la salinité (S) (figure 45) montre une légère corrélation ($R^2= 0,249$).

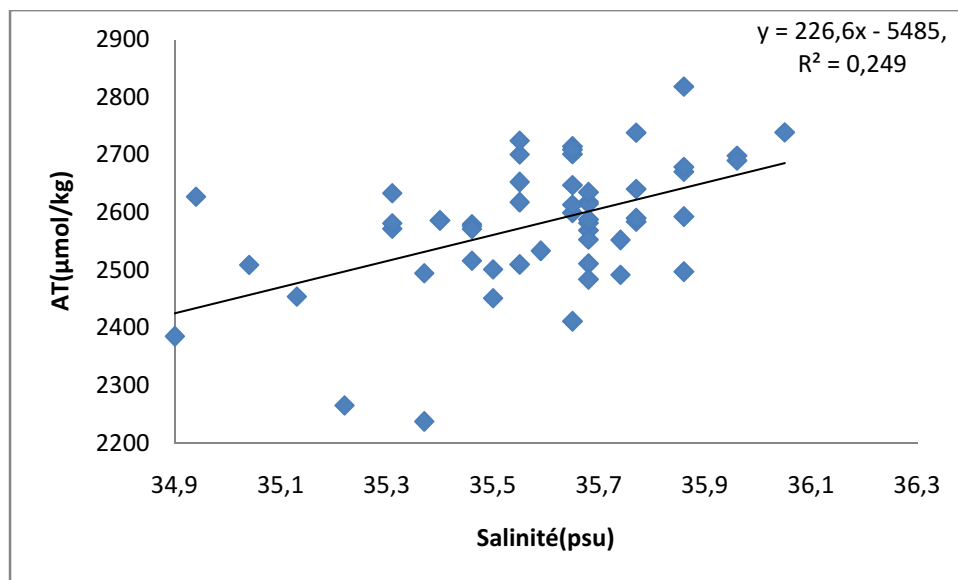


Figure 45 : Diagramme de corrélation AT normalisée-Salinité au niveau de la baie d'Alger.

La corrélation entre AT et S est mise en évidence en 2007 par Schneider et al. Sur l'ensemble de la Méditerranée.

$$AT=73,7(\pm 3).S-285,7(\pm 114,94) \mu\text{mol/l} \quad (R^2=0,98)$$

Dans la mer d'Alboran, la corrélation de l'alcalinité avec la salinité dans les eaux de surface (<40m de profondeur) est forte et présente un coefficient de corrélation de 0,998. la régression linéaire est présentée ci-dessous :

$$AT = 94, 85 \pm 0, 4 S - 1072, 6 \pm 16 \mu\text{mol/kg} \quad (R^2=0,998) \quad (\text{Copin-Montégut, 1993}).$$

Selon les mesures effectuées à DYFAMED entre août 2003 et décembre 2004 (Ait- Aneur, 2007), l'alcalinité totale est linéairement corrélée à la salinité suivant la relation :

$$AT=112, 15(\pm 3, 2) S - 1734, 5(\pm 123, 05) \mu\text{mol/kg} \quad (R^2=0, 82)$$

Ainsi les travaux de Bendaas et Mebarki (2009) dans le bassin algérien ont montré une corrélation linéaire entre AT et S

$$AT = 89, 69, S - 856 \quad (\mu\text{mol/kg}) \quad (R^2=0,822)$$

Le diagramme TCO_2 en fonction de l'AT (figure 46) confirme l'existence d'une corrélation linéaire, avec un coefficient de corrélation ($R^2=0,942$) et une pente de 0,954 pour les eaux du large. La pente avoisinant 1 met en évidence que la variabilité de l'alcalinité totale n'est pas contrôlée par la biocalcification car le rapport TCO_2/AT est différent de $\frac{1}{2}$, ce qui appuie l'hypothèse de l'influence des apports côtiers sur AT et TCO_2 .

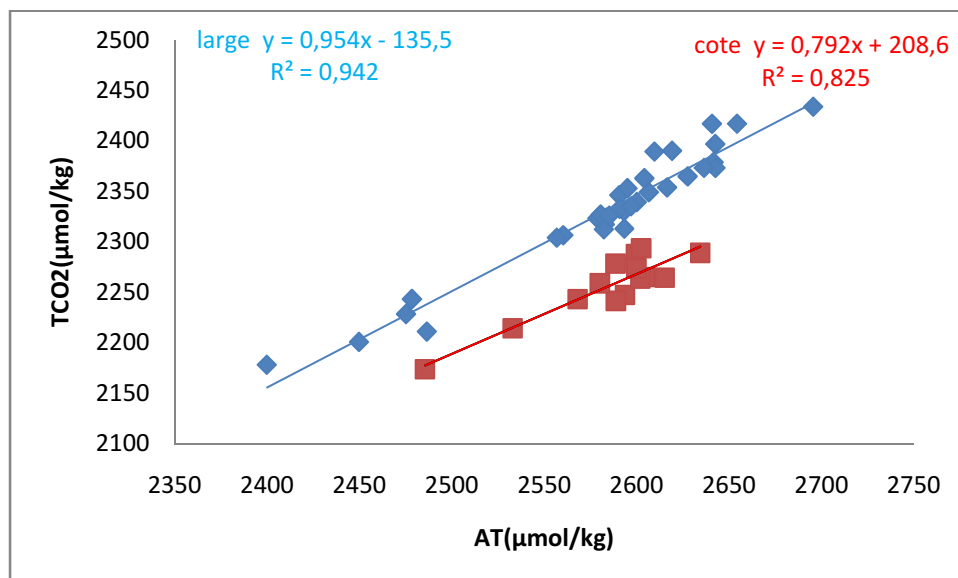


Figure 46 : Diagramme de corrélation de TCO_2 en fonction de l'AT au niveau de la baie d'Alger.

Pour les eaux côtières qui sont proches des embouchures, la pente de la droite de régression est de 0,792 ce qui suppose des apports côtiers qui sont riche en CO_3^{2-} . La richesse des lessivages côtiers en CO_3^{2-} peut être due à la nature du sol du bassin versant qui présente des quantités élevée en CaCO_3 . Nous supposant aussi que la station de dessalement d'El Hamma contribue aussi à augmenter l'AT des eaux côtières en rejetant les sels après dessalement des eaux.

IV.3.6 $\text{pCO}_2\text{-T}$ et $\text{pCO}_2\text{-O}_2$:

Dans la baie d'Alger, le diagramme de corrélation ($\text{pCO}_2\text{-t}$) montre deux nuages de point qui présente chacun l'existence d'une corrélation négative entre pCO_2 et la température.

On a constaté que pour la même température, pCO_2 côtière est inférieure à pCO_2 du large, cela peut être du aux apports en alcalinité (caractère de basicité) qui vont réagir et donc agir sur la pCO_2 (caractère d'acidité). A la côte, le coefficient de corrélation est égale à 0,352 alors qu'au large, elle est de 0,396.

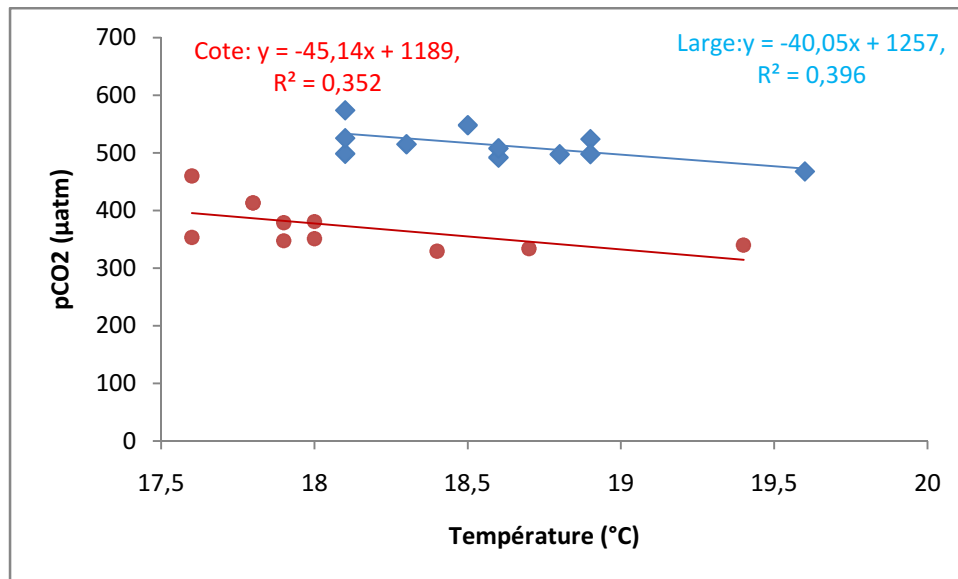


Figure 47 : Diagramme de corrélation de la pression partielle de CO₂ dans l'eau de mer en fonction de la température au niveau de la baie d'Alger.

Le diagramme pCO₂ normalisé à la température en fonction de l'oxygène dissous présente une faible corrélation ce qui montre que le pCO₂ est soumise à d'autres influences que la biologie et la température. Cela confirme notre hypothèse concernant les apports en alcalinité qui influence la distribution de pCO₂ dans la baie.

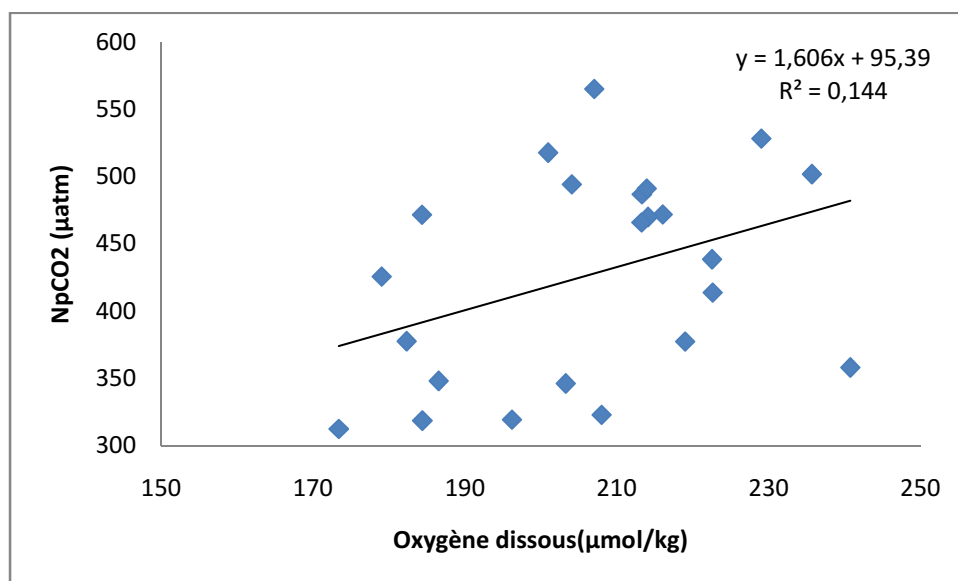


Figure 48 : Le diagramme pCO₂ normalisé à la température en fonction de l'oxygène

Conclusion

Conclusion

Conclusion générale

L'analyse des résultats obtenus à partir des différentes mesures effectuées dans la baie d'Alger en Avril 2011 et les calculs qui ont été fait nous permettent de conclure en quelques points essentiels :

- ✓ L'existence d'un mélange entre l'eau atlantique modifiée et les eaux douces continentales qui conditionnent les caractéristiques physiques et chimiques des eaux au niveau de la baie.
- ✓ Nous avons aussi observé les signes d'une résurgence côtière au centre de la baie.
- ✓ La distribution des paramètres du système des carbonates est influencée par les apports côtiers qui font augmenter l'AT et T CO₂ et diminuer la pCO₂edm
- ✓ Le flux moyen de CO₂ dans la baie d'Alger est égal à (+ 0,37) m.mol/m²/jour donc la baie est en moyenne une faible source de CO₂ pour l'atmosphère à cette période.
- ✓ Des apports considérables en sels nutritifs par les oueds qui enrichissent le milieu en faveur des phosphates et abaissent le rapport N/P.
- ✓ Un renouvellement des eaux qui ne favorise pas l'eutrophisation du milieu.

Recommandations et perspectives

Pour améliorer la compréhension du système des carbonates, les échanges air-mer en CO₂ et l'état d'eutrophisation des eaux au niveau de la baie d'Alger, nous proposons :

- ✓ Une étude des courants au niveau de la baie. Cela permet de comprendre la dynamique des eaux et donc le déplacement des polluants.
- ✓ des dosages de la chlorophylle permettant d'estimer la production et l'activité biologique.
- ✓ des mesure des paramètres (T, pH, AT, Sels nutritifs...) au niveau de l'oued El Harrach et El Hamiz et l'estimation des flux des apports côtiers pour mieux comprendre l'influence de ces derniers sur la distribution des paramètres étudiés sur les eaux de la baie.
- ✓ une étude d'impact des rejets de la station de dessalement d'El Hama sur les eaux de la baie.
- ✓ de suivre le phénomène de résurgence au centre de la baie d'Alger.

Enfin, nous voulons préciser l'importance de l'adoption et l'homogénéisation des protocoles de mesures recommandés et reconnus par la communauté scientifique pour aboutir à des résultats corrects et comparables.

Bibliographie

Références bibliographiques

Aït-Ameur N., Goyet C., (2006), Distribution and transport of natural and anthropogenic CO₂ in the Gulf of Cádiz, *Deep-Sea Research II*, Vol, 53,1329–1343p.

Aït-Ameur N., (2007), Contribution à la quantification du CO₂ anthropique en mer Méditerranée et en mer de Ross. Thèse de doctorat en "Océanologie, Bio-géochimie et Environnement", Université Via Domitia de Perpignan France, 236 p.

Aminot A., Chaussepied M., (1983), Manuel des analyses chimiques en milieu marin. Edt CNEXO, *Brest*. 395p.

Aminot A., Kerouel R., (2004), Hydrologie des écosystèmes marins. Paramètres et analyses. Edt *Ifremer*. 336 p.

Anderson L.A., (1995), On the hydrogen and oxygen content of marine phytoplankton, *deep sea research I*, vol 42,9,1675-1680.

Begovic M., (2001), Contribution à l'étude du système des carbonates en méditerranée Distribution et variation spatio-temporelle de la pression partielle de CO₂ dans les eaux superficielles du bassin liguro-provençal, Thèse de doctorat, Université Paris VI, 188pp.

Begovic M., Copin-Montegut C., (2001), Process controlling annual variations in the partial pressure of CO₂ in surface waters of the central northwestern Mediterranean sea dyfamed site, *Deep-sea research II*, Vol, 49, 2031-2047p.

Bendaas et Merabarki, (2010), Etude de paramètres de systèmes des carbonates dans le bassin algérien : Mesures et Interprétation. Mémoire d'ingénieur en science de la mer.

Benzohra M., (1993), Les structures hydrodynamiques le long des côtes Algériennes. Centre d'Océanologie de Marseille, 33 p.

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

Béthoux J.P., Gentili B., Tailliez. D., (1998), Warming and freshwater budget change in the Mediterranean since the 1940s, their possible relation to the greenhouse effect. *Geophysical Research Letters*. Vol. 25. 1023–1026 p.

Bethoux J.P., Morin P., Ruiz-Pino D.P., (2001), Temporal trends in nutriment ratios: chemical evidence of méditerrananean ecosystemem changes driven by human activity

Bethoux J.P.,Gentili B., (1999),Functioning of Mediteranean Sea, coastal and deep-sea : past and present changes related to frech water input and climate changes, *journal of marin systems*, 20,33.

Boudjakdji .M., (2008), Etude du cycle biogéochimique du carbone dans le bassin Algero-provençal. Mémoire de magister en sciences de la mer, ISMAL, 90p.

Broecker and Peng, (1982), Tracers in the sea. Edited by LDGO. University of Columbia.Palisades, New York.

Copin- Montégut and Begoivc, (2002), Distribution of carbonate properties an oxygen along the water column (0-2000m) in the central part of the NW Mediterranean Sea (Dyfamed sit): influence of winter vertical mixing on air-sea CO₂ and O₂ exchanges. *Deep-Sea Research II*, Vol.49, 2049-2066.

Copin-Montégut C., (1993), Alkalinity and carbon budget in the Mediterranean sea, *Global Biogeochemical Cycles*,Vol.7,4,p.915-926.

Copin-Montégut G., (1996), Chimie de l'eau de mer, Collection Synthèse, Institut océanographique, Paris,319p

Dickson A.G., (1981), An exact definition of total alkalinity and procedure for the estimation of alkalinity and inorganic total carbon from titration data. *Deep-Sea Research*.Vol.28.609-623 p

Dickson A.G., Millero F.J., (1987), A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media.*Deep-Sea Research*.Vol.34.1733-1743p

Eddalia N. (1990), les sels nutritifs et la matière en suspension dans la baie d'Alger et le golfe d'Arzew identification des masses d'eau.

Eppley R.W., Peterson B.J., (1979), Particulate organic matter flux and planktonic new production in the deep ocean., *Nature*, Vol, 282, 677- 680.

Frédéric D., (2008), Biogéochimical and ecological functioning of the low salinity water lenses in the rejoin of the Rohon rivier freshwater influence , NW Mediterranean Sea.

Gruber et Sarmiento, (2004), Sinks for anthropogenic carbon, *Physics today*, 30-36

Hanson I., (1973), A new set of pH-scales and standard buffers for seawater. *Deep -Sea Research*.Vol.20.479-491p.

IPCC, (1990), Climate Change, the IPCC scientific assessment, 365pp.

IPCC, (2001), Bilan des changements climatiques. Rapport de synthèse, résumé à l'intention des décideurs et résumé technique ,89p.

IPCC, (2007), Rapport de synthèse., Résumé à l'intention des décideurs et résumé technique.

Kaci L.,Nemmar M.,(2009), Evaluation de la pollution des principaux rejets au niveau du littoral algérois., Mémoire de DEUA.

Keeling and Whorf, (2005), L'acidification des océans et ses conséquences *lettre pigb-pmrc France n°21 changement global*. 108p

Khoo K.H., Ramette R. W., Culberson, Bates, R.G., (1977),Determination of Hydrogen ion concentrations in seawater from 5 to 40°C: standard potentials at salinities from 20 to 45 %.*Analytical Chemistry*. Vol. 49 .29-34 p.

Leclaire L., (1972), La sédimentation holocène sur le versant Méridional du bassin Algéro- Baléares (Précontinent Algérien). *Tome XXIV. Edition de Muséum, Paris, France, 391 P.*

Louanchi F. Najjar R.G., (2000), A globale monthly climatology of phosphate nitrate and silicates in the upper pcean :spring-summer production and shallow remininralization., *Globale biogeochimicale cycles*, vol 14,957-977.

Mehrbach C.,Culberson C.H., Hawley J.E., pitkowitz R.M.,(1973), Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospherique pressure. *Limnology and Oceanology* .Vol.18.897-907p.

Migon C., Sandroni V., Béthoux J.P.,(2001), Atmospheric imputof anthropogenic phosphorus to the northwest mediteranean under oligotrophic conditions, *Marine environmental Research* 52, 413-426.

Millero F.J., Graham T.B., Huang F., Bustos-Serrano H., Pierrot D.,(2006), Dissociation constants of carbonic acid in sea water as a function of salinity and temperature, *Marine Chemistry*,100,80-94.

Millero F.J.,Lee K., Roche M., (1998), Distribution of alkalinity in the surface waters of the major Oceans, *Marine Chemistry* ,60, 111-130.

Millot C., (1987), Circulation in the western Mediterranean sea. *Oceanologica Acte*. Vol 10; .n°2,p: 143- 149.

Millot C., Taupier-Letage I., (2005), Circulation in the Mediterranean Sea. The Handbook of Environmental Chemistry, Vol1 (The Natural Environment and the Biological cycles), Springer-Verlag Editor. <http://www.awi-potsdam.de/Carbon/calcif-d.html>

Minster J.F., Boulahdid, M., (1987), Redfield ratios along isopycnal surfaces, A complementary study, *Deep-Sea Research*, Vol.34, N°12:1981-2003.

Moutin and Raimbault, (2002), Primary production,carbone export and nutrients availability in western and eastern Mediterranean sea in early summer 1996MINOS cruise, *Journal of marin Systems*,33-34, 273-288.

Nouah et Touazi, (2011), Pollution par les principaux rejets au niveau du littoral algérois. Mémoire de DEUA.

Perrin A., (2008), Rôle des fertilisants azotés dans l'érosion chimique des bassins versants Carbonatés : Implication dans la consommation de CO₂ et la composition Chimique des eaux de surface. Thèse en vue d'obtention de doctorat de l'université de Toulouse, 308p.

Rapport **IFREMER DEL/EC/01.02** - janvier (2001), L'eutrophisation des eaux marines et saumâtres en Europe, en particulier en France.p 64

Redfield A.C., Ketchumb B.H., Richards F.A., (1963), The influence of organisms on the composition of sea water. In the sea. Vol 2, Edited by .M.N.HILL. Intersciences. New York, 26-77.

Scheneidre A., Douglas W.R., Wallace et Arne Kortzinger, (2007), Alkalinity of the Mediterranean Sea, *geophysical research letters*, vol, 34 , L15608.

Taoudiat S., (2009), Hydrologie et sels nutritif dans les eaux de la baie d'Alger.Memoire d'ingénieur en science de la mer., 55p.

Weiss R.F., (1974), Carbon dioxid in water and sea water : the solubility of a non-ideal gas, *Marine Chemistry*,2,203-215.

Wolf-Gladrow D.A.,Zeeb R.,Klaas C.,Kortzinger A., Dickson A.,G.,(2007), Total alkalinity: The explicit conservative expression and its application to biogeochemical process, *Marine Chemistry*,106,287-300.

Zeeb and Wolf-Gladrow d. (2001), CO₂ in sea water: equilibrium, Kinetiks, isotopes, Elsevier Oceanography series.

Annexes

Annaxel :**Préparation de réactifs pour l'oxygène** (Alain et Roger. Ifremer,2004) :

On utilisé dans tout les cas des produit chimiques de pureté garantie et de l'eau déminéralisée de bonne qualité :

réactif1 : solution de chlorure de manganèse Mn (II) 3mol/l :

Dissoudre 600g de chlorure de manganèse par litre de solution. Cette solution se conserve indéfiniment à température ambiante. La dose à utiliser par échantillon est de 5,0ml.

réactif2 : solution basique d'iodure (OH^- :8 mol/l ; I^- :4mol/l) :

Dissoudre 320 g de soude dans le minimum d'eau (environ 300ml). Ensuite dans cette premier solution dissoudre en chauffant et on agitant 600g d'iodure de sodium. Enfin, on ajuste le mélange à un litre avec de l'eau distillé. Cette solution se conserve indéfiniment à température ambiante. La dose à utiliser par échantillon est de 5.0 ml.

réactif3 : acide sulfurique (H^+ :10mol/l)

Dans un récipient de pyrex, diluer avec précaution 280 ml d'acide dans 700 ml d'eau déminéralisée. Laisser refroidir et compléter à 1000 ml.

Cette solution se conserve indéfiniment à température ambiante en flacon bien hermétique. La dose à utiliser par échantillon est de 5.0 ml.

Préparation de la solution étalon : solution étalon d'iodate de potassium (normalité : 0.01N)

Sécher de l'iodate de potassium (KIO_3 ; $M=214.0$ g/mol) à 105°C pendant une heure et laisser refroidir au dessiccateur. Ensuite peser exactement 0,3567 g pour 1 litre de solution préparée en fiole jaugée. Cette solution est stable indéfiniment à condition d'éviter toute évaporation.

Les réactions d'oxydo-réduction ;

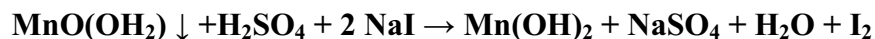
Aussitôt après le prélèvement, on ajoute à l'eau à analyser une solution de manganèse que l'on précipite par une base forte :



Par une réaction en milieu hétérogène, l'oxygène dissous est fixé par le précipité :

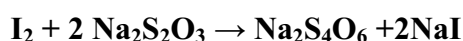


L'oxygène réagit en quelques minutes et, à ce stade, on considère l'échantillon comme stabilisé. La seconde étape consiste à acidifier le milieu, Le précipité se dissout alors et le manganèse repasse au degré d'oxydation II en oxydant à l'état d'iode les ions iodure présents, introduits en solution avec la base forte :



Il faut des conditions finales de pH relativement strictes: $pH < 2,7$ pour que la dissolution du précipité et la réaction de l'iode avec le manganèse soient rapides.

Il faut doser l'iode directement dans le flacon d'échantillonnage (pour minimiser la perte d'iode), Le titrage volumétrique de l'iode est effectué au thiosulfate selon :



On constate qu'il faut 2 moles de thiosulfate pour doser une mole d'iode I_2 , elle-même libérée par 1/2 mole de dioxygène. Au total, 4 moles de thiosulfate équivalent donc à 1 mole d'oxygène dissous.

Annexe 2 :

Composition de la solution tampon pH (TRIS) dans l'eau de mer artificiel de salinité 35 selon Dikson 1994 :

Constituant	moles	Masse(g)
NaCl	0.38762	22.6446
KCl	0.01058	0.7884
MgCl₂	0.05474	—
CaCl₂	0.01075	—
Na₂SO₄	0.02927	4.1563
HCl	0.04000	—
2-amino-2-Hydroxymethy1-1, 3-propanediol (tris)	0.08000	9.6837

Annexe 3 :**Les droits des gammes étalon :**

Les droits d'étalonnage pour chaque sel nutritif sont présentées dans les diagrammes suivants :

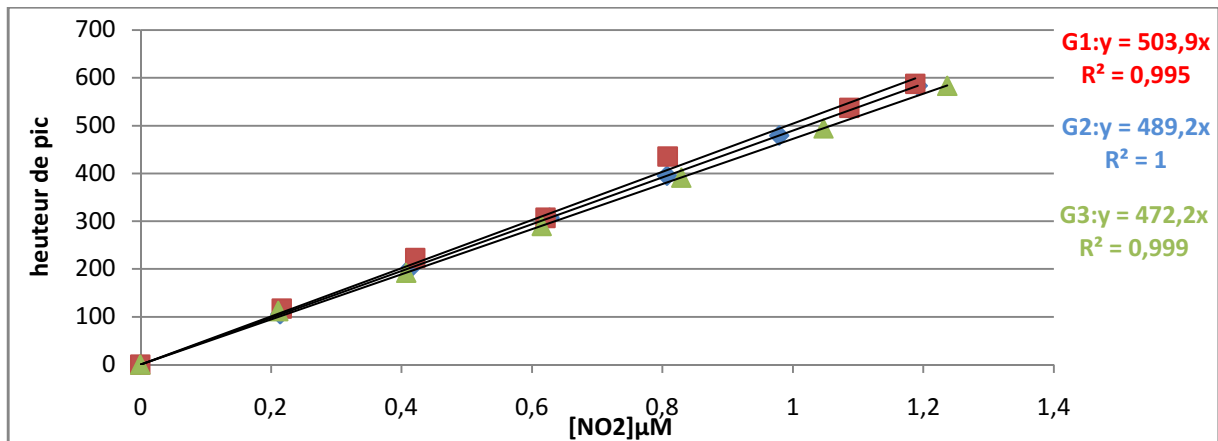
Les Nitrites :

Figure : Courbes étalon des nitrites

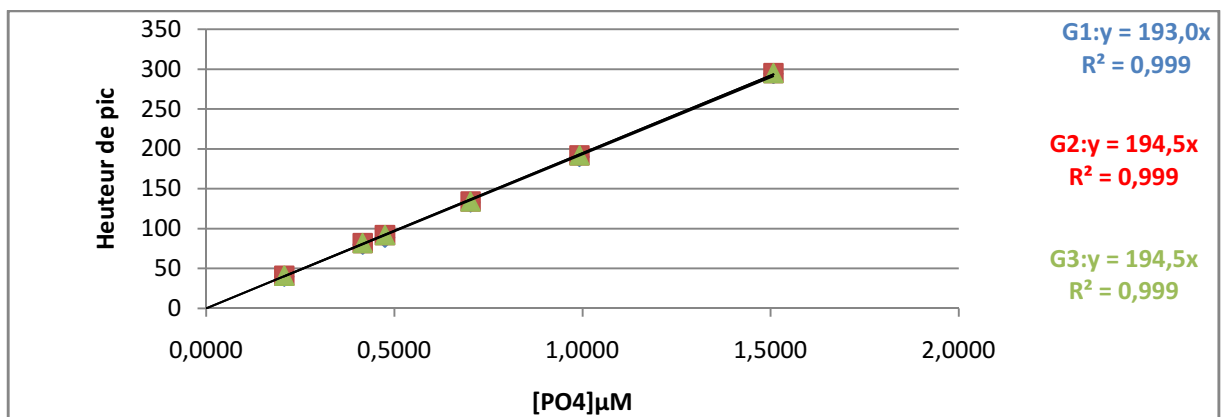
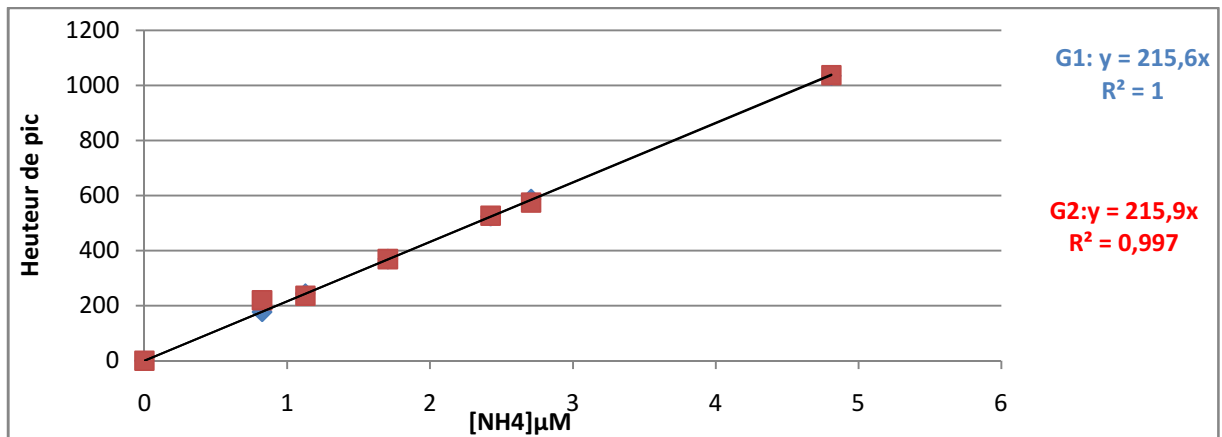
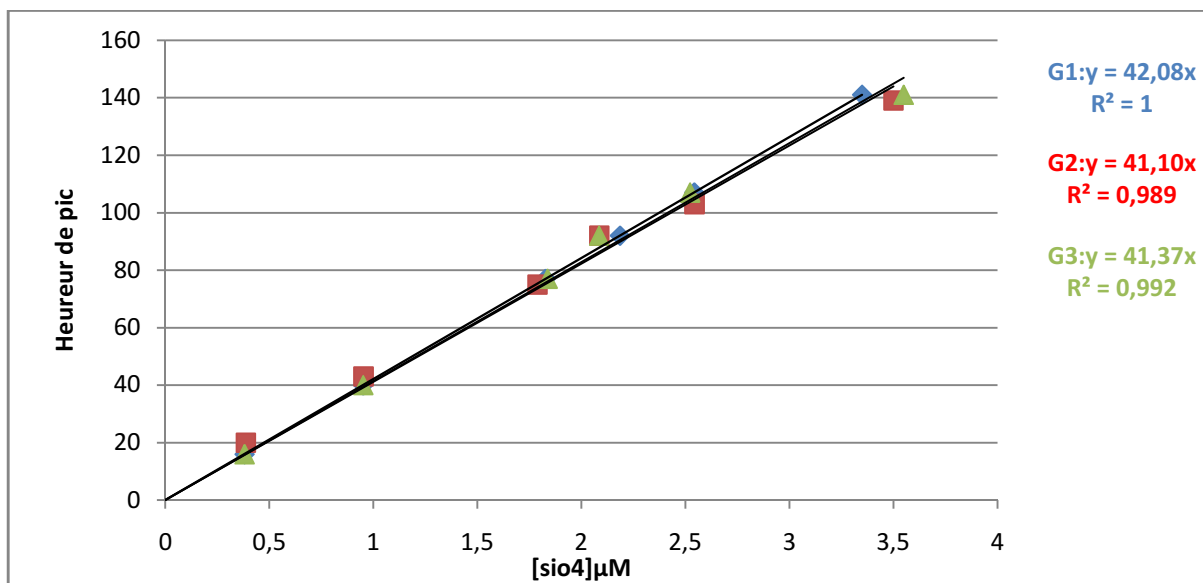
Les phosphates :

Figure : Courbes étalon des phosphates

L'ammonium :**Figure :** Courbes étalon de l'ammonium**les Silicates :****Figure :** Courbes étalon des silicates

Annexe 4 :

Préparation des standards de l'alcalinité :

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

_ peser une quantité précise à $\pm 0,0001$ g de carbonates de sodium qui correspondent a chaque standard (voir tableau suivant) :

	Alcalinité ($\mu\text{mol/l}$)	La pesée en carbonate de sodium (g)
S1	2000	0,1059
S2	2250	0,1192
S3	2500	0,1324
S4	2700	0,1430

Tableau : quantité nécessaire de carbonates de sodium pour la préparation des standards

_ Dissoudre chaque quantité dans 1L d'eau distillée et ajouter 35g de NaCl et on fait à chaque standard

_ Dégazer à l'ultrason (tout les standards sont conservés au frais).

Annexe 5 :**Carbone inorganique dissous totale (TCO₂) :**

Selon Dickson l'alcalinité totale est une somme de contribution ionique diverse :

$$AT = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B(OH)}_4^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]_F - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}]$$

Le carbone inorganique dissous (TCO₂) est défini par la somme de toutes les formes dissoutes de carbone inorganique (en $\mu\text{mol.kg}^{-1}$):

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

On commence par calculer l'alcalinité des carbonates :

$$AC = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$$

Et on a:

$$K_1 = [\text{HCO}_3^-] * [\text{H}^+] / [\text{CO}_2]$$

$$K_2 = [\text{CO}_3^{2-}] * [\text{H}^+] / [\text{HCO}_3^-]$$

K₁, K₂ constante de dissociation des carbonates .

Donc on aura :

$$[\text{HCO}_3^-] = \text{TCO}_2 / (1 + (K_2 / [\text{H}^+]) + ([\text{H}^+] / K_1))$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \text{TCO}_2 / (1 + ([\text{H}^+] / K_2) + ([\text{H}^+]^2 / K_1 * K_2))$$

Les concentrations des espèces non-carbonatées (B(OH)_4^- , $[\text{HSO}_4^-]$, $[\text{HF}]$) qui contribuent à l'Alcalinité totale sont calculées en utilisant les expressions de conservation de la masse, et leurs constantes de dissociation qui sont données par Dickson ,1990 :

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

$$[\text{OH}^-] - [\text{H}^+]_F = K_W / [\text{H}^+]_F - [\text{H}^+]_F$$

$$[\text{HSO}_4^-] = S_T / (1 + K_S / [\text{H}^+]_F)$$

$$[\text{HF}] = F_T / (1 + K_F / [\text{H}^+]_T)$$

K_B : constante de dissociation des borates.

K_S : constante de dissociation des sulfates.

K_F : constante de dissociation des fluore.

K_W : constante de dissociation d'eau.

Les équations de conservation de la masse :

$$- B_T = [B(OH)_4^-] + [B(OH)_3] \quad \text{mol/kg}_{(soln)}$$

$$- B_T = 4.16 \cdot 10^{-4} * S/35$$

$$- S_T = [SO_4^{2-}] + [HSO_4^-] \quad \text{mol/kg}_{(soln)}$$

$$- S_T = 0.02924 * S/35$$

$$- F_T = [F^-] + [HF] \quad \text{mol/kg}_{(soln)}$$

$$- F_T = 7 \cdot 10^{-5} * S/35$$

B_T : la teneur des borates total.

S_T : la teneur des sulfates total.

F_T : la teneur des fluore tota

Calcul des constantes d'équilibre :

Constantes d'équilibre de dissociation des carbonatées donnees par :C. MEHRBACH, C. H. CULBERSON, J. E. HAWLEY, AND R. M. PYTKOWICXZ (novembre 1973) :

$$pK1 = -13,7201 + (0,031334 * T) + (3235,76/T) + (1,3 * 10^{-5} * S * T) - (0,1032 * S^{1/2})$$

$$pK2 = 5371,9645 + (1,671221 * T) + (0,22913 * S) + (18,3802 * \log(S)) - (128375,28/T) - (2194,3055 * \log(T)) - (8,0944 * 10^{-4} * T * S - 5617,11 * \log(S)/T) + (2,136 * S/T)$$

Constant d'équilibre des espèces non carbonaté donné par DICKSON(1990) :

$$\begin{aligned} \ln K_B = & [(- 8966,90 - 2890,53 * S^{1/2} - 77,942 * S + 1,728 * S^{3/2} - 0,0996 * S^2)/T] + 148,0248 \\ & + 137,1942 * S^{1/2} + 1,62142 * S - (24,4344 + 25,085 * S^{1/2} + 0,2474 * S)/T \\ & + 0,053105 * S^{1/2} * T \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln K_S = & -4276,1/T + 141,328 - 23,093 * \ln T + (-13856/T + 324,57 - 47,986 * \ln T) * I^{1/2} + \\ & (35474/T - 771,54 + 144,723 * \ln T) * I - (2698/T) * I^{3/2} + (1776/T) * I^2 \\ & + \ln(1 - 0,001005 * S) \end{aligned}$$

$$\ln K_F = 1590,2/T - 12,641 + 1,525 * I^{1/2} + \ln(1 - 0,001005 * S) + \ln(1 + S_T / K_S)$$

Constant d'équilibre de H₂O donné par MILLERO (1994) :

$$\begin{aligned} \ln K_E = & 148,96502 - 13847,26/T - 23,6521 * \ln T + [118,67/T - 5,977 + 1,0495 * \ln T]^{1/2} \\ & - 0,01615 * S \end{aligned}$$

Avec:

I: la force ionique [$I = (19,924 * S) / (1000 - 1,005 * S)$]

T : Température de l'eau de mer en Kelvin

S : salinité de l'eau de mer

A partir des équations précédentes, on peut déduire le TCO_2 :

$$TCO_2 = (AT + ST / (1 + K_S / [H^+]_F) + FT / (1 + K_F / [H^+]_F) + [H^+]_F - K_W / [H^+]_F - BT / (1 + [H^+]_F / K_B)) * (1 + [H^+]_{SWS} / K_1 + K_2 / [H^+]_{SWS}) / (1 + 2K_2 / [H^+]_{SWS})$$

$[H^+]_F$: concentration d'hydrogène à l'échelle libre

$[H^+]_{SWS}$: concentration d'hydrogène à l'échelle de l'eau de mer calculé dans l'équation 18

La pression partielle de CO_2 océanique :

La pression partielle du CO_2 océanique (pCO_2_{edm}) est donnée par l'équation suivante :

$$pCO_2_{edm} = [CO_2] / \alpha$$

Avec:

$$[CO_2] = TCO_2 / (1 + K_1 / [H^+]_{SWS} + K_1 * K_2 / [H^+]_{SWS}^2)$$

pCO_2_{edm} : en (μatm).

$[CO_2]$: concentration du gaz carbonique en $\mu mol.kg^{-1}$.

α : le coefficient de solubilité apparent du CO_2 . Obtenue d'après les données de MURRAY & RILEY (1971) résumées par l'algorithme de WEISS (1974) :

$$\ln(\alpha) = -60,2409 + 93,4517(100 / T) + 23,3585 \ln(T / 100) + S [0,023517 - 0,023656(T / 100) + 0,0047036(T / 100)^2]$$

Avec :

α : coefficient de solubilité du gaz carbonique en $moles.kg^{-1}.atm^{-1}$.

T : température de l'eau de mer en Kelvin.

S : salinité de l'eau de mer.

Annexe 6 :

La construction des seuils pour les différentes variables a été donnée en prenant en compte les états des lagunes obtenus à partir du diagnostic de l'eutrophisation. Les bases bibliographiques ont permis de vérifier que les données obtenues sur l'eau étaient cohérentes avec celles obtenues de façon générale dans les milieux côtiers. Dans l'objectif de réduire les coûts, une grille se limitant à la période estivale est aussi construite avec quelques modifications sur les seuils (Ifremer ; L'eutrophisation des eaux marines et saumâtres en Europe, en particulier en France.2001) :

ANNEE			BLEU	VERT	JAUNE	ORANGE	ROUGE
$\Delta\%O_2$ SAT		0	20	22%	30	40	50
TUR	(NTU)	0	10	20	30	40	50
PO ₄ ³⁻	(μ mol/l)	0	0,3	0,4	1,5	4	5
NID	(μ mol/l)	0	15	20	40	60	70
NITRI	(μ mol/l)	0	0,04	0,5	1	5	10
NITRA	(μ mol/l)	0	0,12	7	10	20	30
AMMO	(μ mol/l)	0	6,97	10	20	30	40
Chl a	(mg/m ³)	0	5	7	10	15	20
Chl a phe	(mg/m ³)	0	7	10	15	20	30
NT	(μ mol/l)	0	50	75	100	120	150
PT	(μ mol/l)	0	1	2	5	8	10

-Etat bleu : Les crises anoxiques sont absentes et la diversité des macrophytes est satisfaisante.

-Etat vert : possibilité de crises anoxiques locales exceptionnelles. La diversité est satisfaisante.

-Etat jaune : des crises anoxiques locales mais récurrentes. La diversité est satisfaisante.

-Etat orange : peuvent produire des anoxies générales. La diversité est réduite.

-Etat rouge : des crises anoxiques générales et récurrentes. La diversité est faible.

L'établissement d'un tel diagnostic nécessite par exemple l'élaboration de cartographies des macrophytes et des paramètres sédimentaires (matière organique, azote et phosphore) ce qui ne peut être effectué en routine et sur un grand nombre d'écosystèmes.

Remarque : Les valeurs entourées en rouge sont les données de notre étude sur la baie d'Alger (en Avril 2011).

Annexe 7 : Tableau : comparatif des sels nutritifs entre nos résultats et ceux obtenus par Eddalia et Taoudiat.

	periode	nombre de station	Phosphates		Nitrites		Nitrates		Silicates	
			surface (µatg/l)	Fond (µatg/l)	surface (µatg/l)	Fond (µatg/l)	surface (µatg/l)	Fond (µatg/l)	surface (µatg/l)	Fond (µatg/l)
Eddalia	Mai 1989	30*	0,085 à 0,4	0,2 à 1,58	0,03 à 0,16	0,1 à 0,4	0,23 à 0,96	0,2 à 1,58	0,7 à 2,7	1,12 à 5,6
Taoudiat	Mars 2009	42**	Intervalle (µmol/l)	Moyenne (µmol/l)	Intervalle (µmol/l)	Moyenne (µmol/l)	Intervalle (µmol/l)	Moyenne (µmol/l)	Intervalle (µmol/l)	Moyenne (µmol/l)
			0,01 à 0,95	0,37±0,22	0 à 1,74	0,17±0,25	0 à 6,19	1,37±1,29	0,0 à 5,02	0,93±1,04

* : les stations sont proche de port d'Alger et il y a des stations plus vers le large.

** : il y a des stations à l'intérieur de port et des stations

