

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

المدرسة الوطنية العليا لعلوم البحر وتهيئة الساحل

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



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

OPTION : Environnement

**Thème**

Contribution à l'étude du cycle annuel des flux  
air-mer en CO<sub>2</sub> et à l'évaluation de l'état  
d'eutrophisation de la baie de Bou Ismail

**Présenté par :**

M<sup>elle</sup> AIT YAKOUB Massissilia

M<sup>elle</sup> NASRI Yasmine

Soutenu le 08/07/2018 devant le jury suivant

M <sup>me</sup> . BOUDJELLAL KAIDI N.	M A B (ENSSMAL)	Présidente
M. ZERROUKI M.	M A B (ENSSMAL)	Promoteur
M <sup>elle</sup> . LOUANCHI F.	Professeur (ENSSMAL)	Examinatrice
M <sup>elle</sup> . KERAGHEL M. A.	M A B (ENSSMAL)	Examinatrice

**Promotion 2018**

# Remerciements

# Remerciements

---

Avant tout, nous remercions dieu, le tout puissant, le miséricordieux de nous avoir donné le courage, la patience et la santé pour réaliser ce travail.

Nos vifs remerciements vont à **M<sup>me</sup> Kaidi-Boudjellal Nawal** pour le grand honneur qu'elle nous a fait, en présidant ce jury. Et à **M<sup>elle</sup> Louanchi.Ferial**, à **M<sup>elle</sup> Keraghel Mahdia Asma** pour l'intérêt qu'elles ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et d'apporter leurs vives contributions à l'enrichissement de ce travail par leurs commentaires constructifs, leur bon sens et leur expérience.

Et on tient aussi à adresser nos plus sincères remerciements et profondes reconnaissances à notre promoteur **M.Zerrouki Mouhamed**, pour avoir suggéré un thème aussi passionnant et pertinent, de nous encadrer durant ce travail malgré ses multiples occupations. Son implication dans ce travail, sa patience, ses conseils ainsi que sa constante sollicitude et présence à chaque étape du travail, auront été indispensables à la bonne réalisation de ce mémoire.

Nous tenons également à remercier, le personnel du laboratoire de Sidi Fredj **M.Boujlal Ben Yahia et M<sup>me</sup> Idalia Nabila**, de nous avoir accueilli, et pour l'aide qu'ils nous ont apporté. Et les ingénieurs de laboratoire de l'ENSSMAL **M. Youssef et M<sup>me</sup>.houda**.

On est particulièrement reconnaissantes à **M<sup>elle</sup> Kéraghel Mahdia Asma**, à **M<sup>elle</sup> Harid Romaiassa**, et à **Bellout Mouhamed**.

Nous remercions également le marin **Manil**, qui nous a aidé, et qui a tout mis en œuvre pour le bon déroulement de la sortie.

On voudra témoigner notre reconnaissance à nos parents. La réalisation de ce mémoire n'aurait pas été possible sans leur soutien moral et affectif. On les remercie de nous avoir donné un environnement familial et matériel idéal. Merci d'avoir su nous comprendre et nous diriger dans les moments les plus difficiles, de nous avoir toujours faits confiance et de nous avoir comblés de votre tendresse et amitié.

Enfin nous souhaiterons adresser nos remerciements aux personnes ayant contribué de près ou de loin, à leur manière et à des degrés différents, à l'élaboration et à l'accomplissement de ce mémoire.

Dédicace

## *Dédicace*

*A mes chers parents*

*Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être. Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours.*

*Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices, bien que je ne vous en acquitte jamais assez.*

*Puisse Dieu, le Très Haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie et faire en sorte que jamais je ne vous déçoive.*

*A ma sœur Sara et frères Yassine et Tarek*

*En témoignage de mon affection fraternelle, de ma profonde tendresse et reconnaissance, je vous souhaite une vie pleine de bonheur et de succès et que Dieu, le tout puissant, vous protège et vous garde.*

*A mon cher binôme*

*A mes Amis*

*A tous ceux qui me sont chers (L.T)*

*Massissilia*

## *Dédicace*

*Au meilleur des pères*

*A ma très chère maman*

*Qu'ils trouvent en moi la source de leur fierté. A qui je dois tout*

*A ma sœur Nadia Hadjer, Khaoula Rym et mon frère Ayoub*

*A qui je souhaite un avenir radieux plein de réussite*

*A mon cher binôme*

*A mes Amis*

*A tous ceux qui me sont chers*

*Yasmine*

# Table des matières

## Table des matières

<i>Remerciement</i> .....	i
Dédicace.....	vii
Liste des figures .....	vii
Liste des tableaux.....	vii
Liste des abréviations.....	vii
Introduction .....	2
1. Généralités .....	5
1.1 Changement climatique et acidification des océans.....	5
1.2 Cycle du carbone.....	5
1.2.1 Le système des carbonates .....	7
1.2.1.1 Pression partielle de CO <sub>2</sub> (pCO <sub>2</sub> ).....	7
1.2.1.2 Carbone inorganique totale (DIC).....	8
1.2.1.3 Alcalinité des eaux de mer .....	9
1.2.1.4 Le potentiel d'hydrogène pH .....	9
1.2.2 Le flux de CO <sub>2</sub> à l'interface océan-atmosphère .....	11
1.3 Effet de la biologie sur le système des carbonates .....	11
1.3.1 L'eutrophisation .....	12
2. Baie de Bou Ismail.....	15
2.1 Description géographique et présentation du site.....	15
2.2 Réseau hydrographique .....	15
2.3 La climatologie.....	16
2.3.1 Température de l'air .....	16
2.3.2 Pluviométrie .....	16
2.3.3 Vent.....	17
2.4 Les sources potentielles de pollution dans la baie de Bou Ismail .....	18
3. Matériels et méthodes .....	21
3.1 Conditions météorologiques le jour des sorties.....	21
3.2 Choix et localisation de la station .....	21
3.3 Conditionnement du matériel .....	22
3.4 Prélèvement d'eau de mer .....	22
3.5 Préparation des réactifs, titrants et les standards.....	23

3.5.1	Réactifs d'oxygène dissous .....	23
	Réactif 1 .....	23
	Réactif 2 .....	23
	Réactif 3 .....	23
	Solution de thiosulfate (0.02 N) .....	23
	Solution étalonne de KIO <sub>3</sub> (0.1 N) .....	23
3.5.2	Réactifs d'alcalinité totale .....	24
	Préparation du titrant HCl .....	24
3.5.3	Réactifs de chlorophylle-a.....	24
	Préparation de l'acétone à 90% .....	24
	Préparation de l'HCl 0.3N.....	24
3.6	Mesure des paramètres physico-chimiques.....	24
3.6.1	Température .....	24
3.6.2	Salinité.....	24
3.6.3	Oxygène dissous.....	25
	3.6.3.1 Principe de la méthode de Winkler.....	25
	3.6.3.2 Échantillonnage.....	25
	3.6.3.3 Analyse au laboratoire .....	26
	3.6.3.3.1 Mode de dosage .....	26
	3.6.3.3.2 Détermination du blanc chimique et du titre de thiosulfate.....	27
	3.6.3.3.3 Tests de répétabilité .....	28
3.6.4	pH.....	28
	3.6.4.1 Le principe de la méthode.....	28
	3.6.4.2 Echantillonnage.....	29
	3.6.4.3 Analyse au laboratoire .....	29
	3.6.4.3.1 Appareillage.....	29
	3.6.4.3.2 Etalonnage de l'appareille .....	29

3.6.4.3.2.1	La correction du pH par CRM et non pas TRIS préparer.....	30
3.6.4.3.2.2	Contrôle de la qualité d'électrode.....	30
3.6.4.4	Mesure du pH.....	30
3.6.5	Alcalinité totale .....	31
3.6.5.1	Principe de la méthode.....	31
3.6.5.2	Echantillonnage.....	31
3.6.5.3	Analyse au laboratoire .....	32
3.6.5.3.1	Mode de dosage .....	32
3.6.5.3.2	Expression des résultats de dosage.....	32
3.6.5.3.3	Détermination du point d'équivalence par la méthode de Gran.....	33
3.6.5.3.4	Tests de reproductibilité .....	34
3.6.5.3.5	Tests de répétabilité .....	34
3.6.5.3.6	Correction des résultats d'alcalinité .....	34
3.6.6	Sels nutritifs.....	34
3.6.6.1	Principe de la méthode.....	35
3.6.6.2	Echantillonnage.....	35
3.6.6.3	Analyse au laboratoire .....	35
3.6.6.4	Test de reproductibilité : .....	35
3.6.7	Chlorophylle a.....	36
3.6.7.1	Principe de la méthode.....	36
3.6.7.2	Echantillonnage.....	36
3.6.7.3	Analyse au laboratoire .....	36
3.6.7.3.1	Filtration des échantillons.....	36
3.6.7.3.2	Extraction de la chlorophylle-a.....	36
3.6.7.3.3	Mesure de la chlorophylle-a par le fluorimètre .....	37
3.6.7.3.3.1	Mesure du blanc.....	37
3.6.7.3.3.2	Mesure de la fluorescence des échantillons.....	37

3.6.7.3.4	Détermination de la droite d'étalonnage .....	37
3.6.7.3.4.1	Détermination de la concentration de la solution-mère de chlorophylle a par spectrophotométrie .....	37
3.6.7.3.5	Préparation de la gamme étalon.....	38
3.6.7.4	Calcul de la concentration en chlorophylle-a des échantillons .....	39
3.6.7.5	Evaluation de la méthode .....	39
3.7	Récolte de données .....	40
4.	Résultats et discussions .....	43
4.1	Température et salinité : .....	43
4.2	Oxygène dissous : .....	43
4.2.1	Résultats de tests de reproductibilité : .....	43
4.2.2	Résultats de test de répétabilité : .....	44
4.2.3	Les résultats de calcul d'incertitudes : .....	44
4.3	pH : .....	44
4.3.1	La qualité d'électrode : .....	44
4.4	Alcalinité : .....	45
4.4.1	Résultats des tests de reproductibilité : .....	45
5.1.1	Résultats de test de répétabilité : .....	45
5.2	Sels nutritifs : .....	45
5.2.1	Résultats des tests de reproductibilité /répétabilité : .....	45
5.3	Chlorophylle-a : .....	46
5.3.1	Résultats de test d'évaluation de la méthode d'extraction : .....	46
5.4	Hydrologie de la station étudiée .....	46
5.4.1	Température et salinité .....	46
5.5	Analyse de la biogéochimie dans la station étudiée .....	51
5.5.1	Oxygène .....	51
5.5.2	Chlorophylle-a.....	53
5.5.3	pH.....	55

5.5.4	Alcalinité .....	57
5.5.5	Pression partielle de CO <sub>2</sub> .....	59
	Conclusion.....	62
	Bibliographies .....	65
	Annexes .....	I

# Liste des figures

<b>Figure 1</b> Le cycle du carbone océanique. Les processus physiques et chimiques sont en rouge, les processus biologiques sont en vert. (Poids du carbone en gigatonne/an) (IPCC 2007) .....	6
<b>Figure 2</b> Système du carbone et des carbonates. A avant l'augmentation massive de la pCO <sub>2</sub> de l'air. B dans un contexte d'acidification des océans. Les flèches rouges montrent le déplacement de l'équilibre et la diminution de pH induite par l'augmentation des ions H <sup>+</sup> .....	8
<b>Figure 3</b> Variations des espèces carbonatés en% dans une eau de salinité 35 et à 25°C sans échange avec l'atmosphère. Le domaine de pH habituel des eaux de mer (7,5à 8,6) est délimité par des tirets (Jacques, et al., 2008).....	9
<b>Figure 4</b> Effets sur le DIC et TA de la formation/dissolution du carbonate de calcium, de la biologie (photosynthèse/respiration) et de l'absorption et du dégazage du CO <sub>2</sub> par l'océan à température constante. Les isocontours du pH (traits pointillés) et du [CO <sub>2</sub> ] en fonction du DIC et de TA sont aussi superposés à ce diagramme. Cette figure est issue de la figure 1.1.3 de Zeebe and Wolf-Gladrow (2001) .....	12
<b>Figure 6</b> Image satellitaire de la baie de Bou Ismail. (Google earth).....	15
<b>Figure 7</b> Températures mensuelles entre 2013 et 2017 de Bou Ismail (Tutiempo,2018) .....	16
<b>Figure 8</b> Précipitations mensuelles entre 2013 et 2017 à Bou Ismail (Tutiempo, 2018) .....	17
<b>Figure 9</b> Vitesse mensuelle du vent entre 2013 et 2017 à Bou Ismail (Tutiempo, 2018) .....	18
<b>Figure 10</b> image satellitaire du point de prélèvement .....	21
<b>Figure 11</b> affichage du volume équivalent par le titrateur a la fin du dosage .....	26
<b>Figure 12</b> la fonction de Gran en fonction du volume d'acide ajouté .....	33
<b>Figure 13</b> détermination du point équivalent par la méthode de Gran .....	33
<b>Figure 14</b> Droite d'étalonnage de la chlorophylle-a .....	39
<b>Figure 15</b> Distribution verticale de température à la station d'étude (Baie de Bou Ismail)...	46
<b>Figure 16</b> Distribution verticale de la salinité à la station d'étude (Baie de Bou Ismail) .....	46
<b>Figure 17</b> Distributions verticales des températures pour différentes saisons .....	47
<b>Figure 18</b> Distribution verticale de la salinité pour la saison automniale .....	48
<b>Figure 19</b> Distributions verticales de la salinité pour la saison printanier .....	48
<b>Figure 20</b> Variations de la salinité en période estivale pour différente années .....	49
<b>Figure 21</b> variations saisonnières et annuelles de la salinité et de la précipitation (Tutiempo, 2018).....	50
<b>Figure 22</b> Température de l'air (°C) en fonction du temps(années).....	51
<b>Figure 23</b> Concentration d'oxygène dissous (µmol/l) du mois d'Avril 2018 en fonction de la profondeur .....	51

<b>Figure 24</b> Variations des teneurs d'oxygène pour la période estivale et automnale en fonction de la profondeur .....	52
<b>Figure 25</b> Variations des teneurs d'oxygène pour la période printanière en fonction de la profondeur .....	52
<b>Figure 26</b> Variations des concentrations de la chlorophylle-a ( $\mu\text{g/l}$ ) pour mois d'Avril 2018 en fonction de la profondeur .....	53
<b>Figure 27</b> Distribution verticale du pH pour le mois d'Avril 2018.....	55
<b>Figure 28</b> Distribution verticale du pH pour les saisons estivale, automnale, et printanière ..	56
<b>Figure 29</b> Distribution verticale de l'Alcalinité totale ( $\mu\text{mol/Kg}$ ) pour le mois d'Avril 2018 .....	57
<b>Figure 30</b> Distribution verticale de l'Alcalinité totale pour différentes saisons.....	58
<b>Figure 31</b> distribution verticale de $\text{pCO}_2$ du mois d'avril 2018.....	59
<b>Figure 32</b> distribution verticale de $\text{pCO}_2$ en fonction des saisons.....	60
<b>Figure 33</b> distribution de $\Delta\text{pCO}_2$ dans de l'eau de mer et l'air a 1m de profondeur en fonction des années.....	61
<b>Figure 34</b> Mesures de température des eaux de surface ( $^{\circ}\text{C}$ ) en fonction des années (2016,2017,2018) (SOMLIT).....	VII
<b>Figure 35</b> Mesures de salinité des eaux de surface (PSU)en fonction des années (2016,2017,2018) (SOMLIT).....	VII
<b>Figure 36</b> Mesures de pH des eaux de surface en fonction des années (2016,2017,2018) (SOMLIT) .....	VIII
<b>Figure 37</b> Mesures du carbone organique particulaire (COP)[ $\mu\text{g/l}$ ] des eaux de surface en fonction des années (2016,2017,2018) (SOMLIT) .....	VIII
<b>Figure 38</b> Mesures de la chlorophylle-a [ $\mu\text{g/l}$ ] pour les eaux de surface en fonction des années (2016,2017,2018) (SOMLIT).....	VIII
<b>Figure 39</b> Mesures des concentrations des nitrates ( $\text{NO}_3$ ) [ $\mu\text{mol/l}$ ] pour les eaux de surface en fonction des années (2016,2017,2018) (SOMLIT) .....	IX
<b>Figure 40</b> Mesures des concentrations des nitrites ( $\text{NO}_2$ ) [ $\mu\text{mol/l}$ ] pour les eaux de surface en fonction des années (2016,2017,2018) (SOMLIT) .....	IX
<b>Figure 41</b> Mesures des concentrations des phosphates ( $\text{PO}_4$ ) [ $\mu\text{mol/l}$ ] pour les eaux de surface en fonction des années (2016,2017,2018) (SOMLIT).....	IX
<b>Figure 42</b> Température de l'air( $^{\circ}\text{C}$ ) en fonction du temps(années) (Tutiempo, 2018).....	X
<b>Figure 43</b> Température des eaux de surfaces( $^{\circ}\text{C}$ ) en fonction du temps(années) (Tutiempo, 2018).....	X

<b>Figure 44</b> Distribution du $\Delta p\text{CO}_2$ ( $\mu\text{atm}$ ) des eaux de surface du golfe du Lion en fonction de la longitude pour les mois de février, mai, juin et septembre 2001. (Ait-Ameur, et al., 2001)	XI
<b>Figure 46</b> Spatial distribution of the clusters obtained from the k-means analysis.....	XIV
<b>Figure 47</b> Temporal evolution of the centers of the clusters obtained from the k-means analysis. The colors of the curves follow the same color scale of Fig. 4. Lower panels “Bloom” and “Intermittently blooming” areas (clusters #4 and #5). Middle panels “No-bloom” regions (clusters #1, #2, #3). Upper panels “Coastal” regions (clusters #6 and #7). Continuous lines indicate the relative +/- one standard deviation (see text).....	XIV
<b>Figure 48</b> distribution verticale annuelle de la chlorophylle-a dans la Méditerranée sud occidentale (Lavigne, et al., 2015) .....	XV

# Liste des tableaux

Tableau 1: les techniques du conditionnement du matériels utilisé .....	22
Tableau 2: les paramètres destinés à l'analyse et le nombre total des échantillons.....	22
Tableau 3: Résultats de correction du pH avec TRIS et CRM.....	30
Tableau 4 : Le volume de la solution mer à prélevé pour préparer la gamme étalon .....	38
Tableau 5: Tableaux des données des années précédentes récolté et utilisé pour compléter nos résultats.....	40
Tableau 6: Résultats obtenue pour la température et la salinité et la précision pour chaque appareil utilisé .....	43
Tableau 7: Résultats des tests de reproductibilité de l'oxygène dissous .....	43
Tableau 8: la concentration de thiosulfate calculé .....	44
Tableau 9: Résultats de test de répétabilité de l'oxygène dissous .....	44
Tableau 10: l'incertitudes de l'oxygène dissous .....	44
Tableau 11: Résultats obtenue du pH et la précision de pH mètre.....	44
5. Tableau 12 : Les résultats des tests de reproductibilité.....	45
Tableau 13: Résultats de test de répétabilité d'AT .....	45
Tableau 14: Résultats des tests de reproductibilité des sels nutritifs .....	45
Tableau 15: Résultats de tests d'évaluation de la méthode d'extraction de la chlorophylle-a..	46
Tableau 16 Composition de la solution tampon de pH (TRIS) de salinité 35 (Dickson, et al., 2007).....	XVI

# Liste des abréviations

IPCC: Intergovernmental Panel on Climate Change

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

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

LIW: Levantine Intermédiaire Waters

MAW: Modified Atlantic Water

MDW: Mediterranean Depth Water

DCM: Deep Chlorophyll Max

CO<sub>2</sub> : dioxyde de carbone

pH : Potentiel Hydrogène

AT/ TA : Alcalinité total

TCO<sub>2</sub>/ DIC : Carbone Inorganique total

pCO<sub>2</sub> : Pression partielle de CO<sub>2</sub>

CaCO<sub>3</sub> : Carbonate de calcium

CRM : Certified Référence Matériel

DIC/CID : Carbone inorganique dissous

KiO<sub>3</sub> : Iodate de potassium

POC : carbone inorganique particulaire

COD : carbone organique dissous

# Introduction

## Introduction

C'est un fait bien connu aujourd'hui que l'océan est un bon régulateur de la teneur de CO<sub>2</sub> atmosphérique, et joue un rôle très important dans le cycle atmosphérique du gaz carbonique, car il peut fixer le CO<sub>2</sub> de l'air et ainsi freiner l'augmentation de ce dernier. Mais ce pouvoir régulateur est devenu instable avec une sursaturation des eaux en CO<sub>2</sub> après l'air industriel et le changement climatique, qui est un facteur majeur de l'augmentation du CO<sub>2</sub> atmosphérique. Tous cela va causer une diminution progressive du pH à la surface de l'océan ce qui conduit à une acidification des eaux. D'autre part s'ajoute le phénomène d'eutrophisation des zone côtiers qui contribue à son tour à l'accélération de cette acidification.

Ainsi la mer Méditerranée souffre plus que jamais des pressions anthropiques exacerbées et du changement climatique mondial. Le fait de connaître l'évolution des paramètres du système des carbonates dans cette mer, où les conséquences de ces pressions sont rapidement exprimées (augmentation de la température et de la salinité, changement des zones de formation des eaux profondes, absorption excessive de CO<sub>2</sub> anthropique, acidification des eaux méditerranéennes, ...), devient nécessaire pour bien comprendre les répercussions sur les écosystèmes marins.

Notre présent travail a porté sur l'étude du flux air-mer en CO<sub>2</sub>, et des paramètres physico-chimiques sur une seule station dans la baie de Bou Ismail, située dans la partie ouest de la côte algéroise du bassin occidental de la Méditerranée. Ce travail s'inscrit dans les travaux du projet ATR suivi de l'eutrophisation des eaux marines et de son impact sur les écosystèmes marins en baie de Bou-Ismaïl.

Le manuscrit est organisé de la manière suivante

- Nous parlerons dans le premier chapitre, intitulé « généralités » des changements climatiques et du cycle du carbone et ainsi que du système des carbonates dans l'eau de mer ; du problème d'eutrophisation en milieu côtier. Par la suite une synthèse qui représente un ensemble des résultats qui ont été obtenus sur la même problématique dans différentes régions dans le monde. Enfin, une brève présentation de la zone d'étude de la baie de Bou Smail sera faite ;
- Le second chapitre décrit les protocoles, le matériel et les méthodes d'analyse sur le terrain ainsi qu'au niveau du laboratoire ;

## INTRODUCTION

- La présentation et l'interprétation des résultats sont détaillées dans le troisième chapitre du manuscrit ;
- Enfin, nous terminerons par des conclusions, et par des perspectives.

# Généralités

## 1. Généralités

L'objectif de ce chapitre est de faire une synthèse des notions de base et de quelques travaux antérieurs, avec lesquels nous allons comparer nos résultats de flux air-mer du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et de l'eutrophisation dans notre zone d'étude (baie de Bou Ismail).

### 1.1 Changement climatique et acidification des océans

Depuis la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle, une augmentation de la température moyenne de la Terre de 0,6°C a été observée ; seule la prise en compte d'un effet de serre additionnel lié à l'activité humaine permet d'expliquer ces variations de température. (Roy-Barman, et al., 2011)

L'utilisation massive de combustible fossile (charbon, pétrole, gaz naturel) et la déforestation ont conduit à une croissance exponentielle des rejets de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère. En réponse, la teneur en CO<sub>2</sub> atmosphérique est passé de 280ppm avant la révolution industrielle à environ 400ppm en 2017 (IPCC) ; cette augmentation ne représente que 55% des rejets, les 45% restant ayant déjà été réabsorbés par l'océan et par la biosphère continentale. (Roy-Barman, et al., 2011)

On peut voir l'absorption du CO<sub>2</sub> anthropique par l'océan comme une réaction de titration d'une base qui est l'ion carbonate (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) par un acide (CO<sub>2</sub>). Il résulte de cette réaction une diminution progressive du pH de l'eau de mer à la surface de l'océan on parle d'acidification de l'océan (Roy-Barman, et al., 2011)

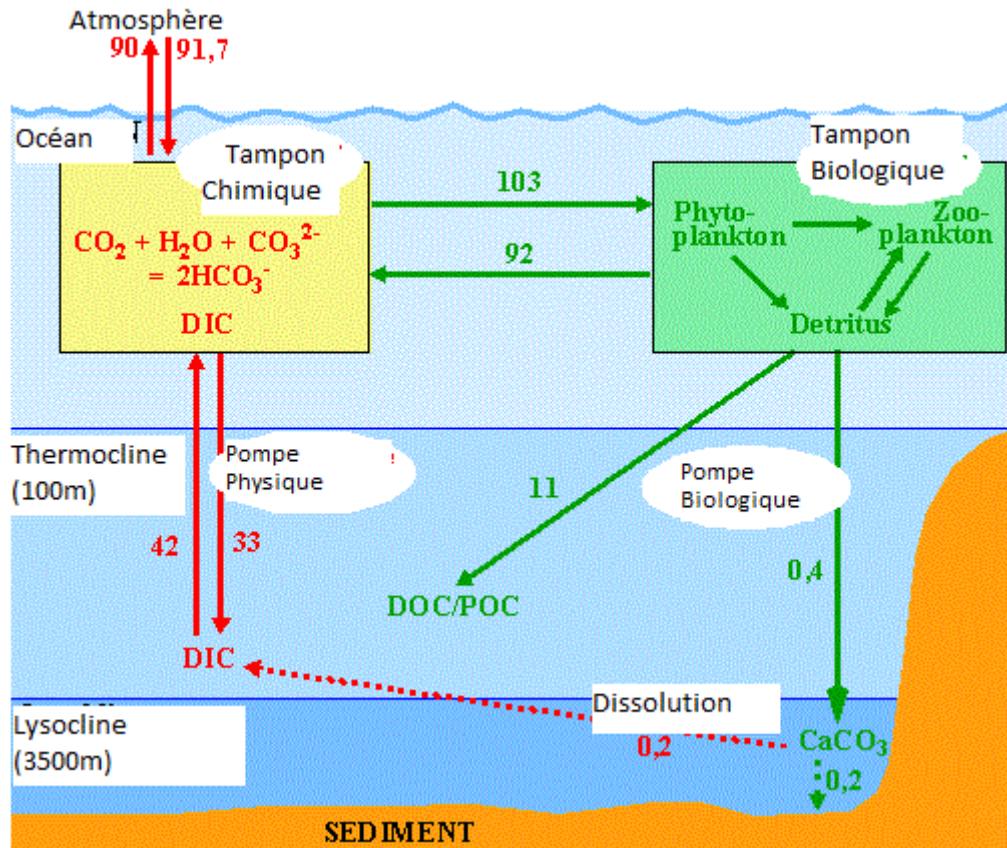
### 1.2 Cycle du carbone

Le pH de l'eau de mer est contrôlé principalement par le système des carbonates, et les changements de pH sont causés principalement par des variations dans les différents composants du système de CO<sub>2</sub>. (Pilson, 2013)

Dans l'eau de mer il existe trois types de composés carbonés : Le carbone inorganique dissous (DIC), carbone organique dissous (COD), et carbone organique particulaire (POC).

Sous la couche de surface océanique, la concentration de carbone inorganique dissous augmente de manière significative. La cause réside dans deux processus fondamentaux à l'intérieur de l'océan la « pompe physique » et la « pompe biologique ».

Dans « la pompe physique », le CO<sub>2</sub> est transporté par des masses d'eau qui coulent dans la profondeur sous l'effet de leurs densités ou par d'autres processus physique tel que l'upwelling et le Down welling, (Figure1)



**Figure 1** Le cycle du carbone océanique. Les processus physiques et chimiques sont en rouge, les processus biologiques sont en vert. (Poids du carbone en gigatonne/an) (IPCC 2007)

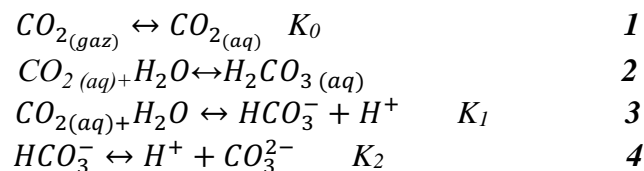
L'effet de la pompe physique dépend, entre autres, de la circulation thermohaline ; le changement climatique mondial réchauffe également les eaux de surface de l'océan et crée des masses d'eau moins froides et cela réduit le transport du carbone dans l'océan profond par la pompe physique.

La matière organique produite par la photosynthèse coule à une plus grande profondeur en tant que carbone organique particulaire (POC) et y est reminéralisée ; Cet écoulement vers le bas du carbone est assuré par « la pompe biologique ». Seule une partie minime s'enfonce dans les sédiments. Le carbone organique restant est reconstitué dans les profondeurs de l'océan par décomposition en carbone inorganique dissous (CID), qui retourne à la surface par la remontée d'eau.

En plus de ces processus, certaines espèces de phytoplancton et de zooplancton forment des coquilles de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ), qui s'enfoncent dans des couches plus profondes où des parties de celles-ci sont dissoutes, le processus de calcification augmente la teneur en  $\text{CO}_2$  de l'atmosphère car l'équilibre se dirige plus vers le  $\text{CO}_2$  (équation 14) ; Ce mécanisme est parfois appelé « La contre-pompe à carbonate » parfois comprise comme faisant partie de la pompe biologique.

### 1.2.1 Le système des carbonates

Le  $\text{CO}_2$  de l'atmosphère s'échange avec l'océan et à l'intérieur de ce dernier, il se lie avec l'eau pour former l'acide carbonique et se dissocie sous forme d'ions bicarbonates ( $\text{HCO}_3^-$ ) et carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). L'équilibre chimique produit entre les formes gazeuses et dissoutes du  $\text{CO}_2$  est régi par la série de réactions suivante (Figure 2)



Avec  $K_0$ ,  $K_1$ ,  $K_2$ , les constantes d'équilibre thermodynamiques dépendant de la température et de la salinité selon Mehrbach et al., (1973) refit by Dickson and Millero, (1987) (voir annexe 1).

Dans l'eau de mer naturelle, neuf entités chimiques, nommées variables, sont concernées par les équilibres qui viennent d'être décrits séparément  $[\text{CO}_2]_{aq}$  ;  $[\text{H}^+]$ ,  $[\text{OH}^-]$ , les bicarbonates  $[\text{HCO}_3^-]$ ,  $[\text{CO}_3^{2-}]$ , les borates  $[\text{B}(\text{OH})_4^-]$ , la pression partielle de  $\text{CO}_2$  ( $p\text{CO}_2$ ), le carbone inorganique dissous (DIC) et l'alcalinité (AT).

Parmi les neuf variables, quatre seulement sont des grandeurs mesurables. Ce sont le pH, la  $p\text{CO}_2$ , DIC et AT ; pour connaître la valeur exacte de ces neuf variables, il faut et il suffit de connaître (ou de mesurer) deux d'entre elle, par la suite on pourra calculer le reste de ces variables. (Copin-Montégut, 2000)

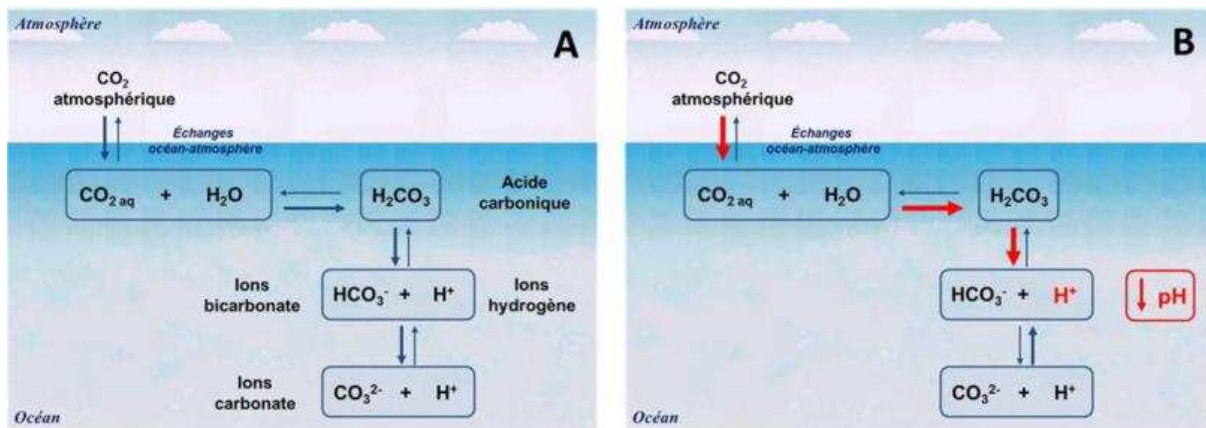
#### 1.2.1.1 Pression partielle de $\text{CO}_2$ ( $p\text{CO}_2$ )

L'équilibre  $\text{CO}_{2(aq)} \leftrightarrow \text{CO}_{2(gaz)}$ . Obéit à la loi de Henry

$$[\text{CO}_2]_{(aq)} = K_0 \cdot p\text{CO}_2 \quad 5$$

Expression dans laquelle  $p\text{CO}_2$  est la pression partielle du  $\text{CO}_2$  dans la phase gazeuse ;  $K_0$  (ou  $\alpha_{\text{CO}_2}$ ) est le coefficient de solubilité du  $\text{CO}_2$ . Il dépend de la température et de la salinité.

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 de déchets organiques en leur sein provoquent des sursaturations qui peuvent atteindre 2000  $\mu\text{atm}$ . Mais on peut toujours attribuer à une eau de mer une pression partielle que l'on observerait dans une phase gazeuse mise en équilibre (Copin-Montégut, 2000)



**Figure 2** Système du carbone et des carbonates. A avant l'augmentation massive de la  $p\text{CO}_2$  de l'air. B dans un contexte d'acidification des océans. Les flèches rouges montrent le déplacement de l'équilibre et la diminution de  $\text{pH}$  induite par l'augmentation des ions  $\text{H}^+$

### 1.2.1.2 Carbone inorganique totale (DIC)

Le  $\text{CO}_2$  aq est un diacide. Il se dissocie, d'abord en ions hydrogénocarbonates  $\text{HCO}_3^-$ , puis en ions carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$  (Copin-Montégut, 2000)

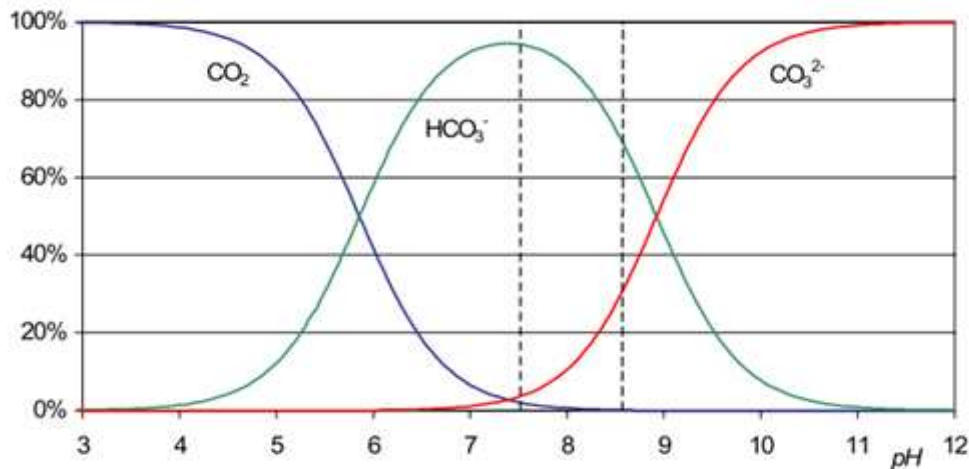
Le DIC dans l'eau de mer est défini par

$$\text{DIC} = [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad 6$$

Les bicarbonates ( $\text{HCO}_3^-$ ) représentent environ 90% du DIC, les carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) 9%, le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) 1%, et l'acide carbonique ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) les 0.001% restants à  $\text{pH} = 8,2$  (Figure 3). (Bégovic, 2001)

Le carbone inorganique total varie dans l'eau de mer avec différents processus

- Il diminue avec la photosynthèse et la formation de carbonate de calcium (la calcification).
- Il augmente avec la respiration et la dissolution de  $\text{CaCO}_3$ . Il augmente aussi avec les apports de carbone anthropique. (Copin-Montégut, 2000), (Bégovic, 2001)



**Figure 3** Variations des espèces carbonatées en% dans une eau de salinité 35 et à 25°C sans échange avec l'atmosphère. Le domaine de pH habituel des eaux de mer (7,5 à 8,6) est délimité par des tirets (Jacques, et al., 2008)

#### 1.2.1.3 Alcalinité des eaux de mer

L'alcalinité totale pour un échantillon d'eau de mer est définie comme le nombre de moles d'ions hydrogènes équivalent à un excès d'accepteurs de protons par rapport aux donneurs de protons dans un kilogramme d'eau de mer. (Dickson, et al., 1994)

Elle est définie par

$$TA = [HCO_3^-] + 2 [CO_3^{2-}] + [B(OH)_4^-] + [OH^-] + [HPO_4^{2-}] + 2 [PO_4^{3-}] + [Si(OH)_3^-] + [NH_3] + [HS^-] + \dots - [H^+] - [HSO_4^-] - [HF] - [H_3PO_4] - \dots; \quad 7$$

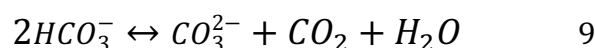
L'alcalinité totale est souvent considérée comme un traceur passif et présente une très bonne corrélation avec la salinité de l'eau de mer sauf en présence d'organismes qui forment du carbonate de calcium pour leur squelette. En effet, ces organismes utilisent les ions  $CO_3^{2-}$ , (Koffi, 2014)

#### 1.2.1.4 Le potentiel d'hydrogène pH

La concentration en ions hydrogène dans l'eau de mer est habituellement exprimée en pH

$$pH = -\log[H^+] \quad 8$$

D'après l'équilibre,



L'apport de  $CO_2$  par transfert de  $CO_2$  atmosphérique, respiration ou oxydation de la matière organique transforme les carbonates en bicarbonates, provoque une diminution de pH.

Inversement, une diminution de CO<sub>2</sub> entraîne une augmentation de pH et l'équilibre se déplace vers les carbonates. (Koffi, 2014)

Le pH varie en moyenne pour les eaux de surface entre 7,9 et 8,3 pour l'océan ouvert.

Les eaux océaniques sont basiques (pH>7) (IPCC, 2007). Ce n'est qu'à partir d'une concentration d'ion H<sup>+</sup> de l'ordre de 3 mmol kg<sup>-1</sup> dans l'eau de mer que son pH se met à baisser brutalement (Zeebe, et al., 2001). Le système des carbonates s'oppose donc (jusqu'à une certaine mesure) à une trop brusque variation du pH de l'eau de mer. C'est ce qu'on appelle l'effet tampon de l'eau de mer. (Koffi, 2014).

Dans la pratique, le pH été traditionnellement mesuré sur l'échelle National Bureau Of Standard (NBS) (Dickson, et al., 1994) dans les solutions aqueuses

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

Dans l'échelle des protons libres (Dickson, et al., 1994)

$$pH_F = -\log_{10}[H^+]_F$$

A l'échelle des protons totaux, pH<sub>T</sub> tient compte des protons associés aux sulfates, (Dickson, 1993) (Hansson, 1973)

$$pH_T = -\log[H^+]_T = -\log[H^+]_F \left( 1 + \frac{[SO_4^{2-}]_T}{K(HSO_4^-)} \right) \approx -\log_{10}([H^+]_F + [HSO_4^-] \dots) \quad 11$$

Où  $[SO_4^{2-}]_T = [SO_4^{2-}] + [HSO_4^-]$  et  $K(HSO_4^-)$ , la constant de dissociation des ions bisulfates.

En raison de la force ionique de l'eau de mer beaucoup plus forte (0,7) que celle de l'eau douce (0,1), il était nécessaire de définir une autre échelle de pH eau de mer. (Koffi, 2014)

L'échelle de l'eau de mer (SWS, Sea Water Scale) prend en compte en plus des ions H<sup>+</sup> les sulfates et les fluorures présents dans l'eau de mer (Dickson, et al., 1987) (Dickson, et al., 1979)

$$pH_{SWS} = -\log[H^+]_{SWS} = -\log([H^+]_F (1 + [SO_4^{2-}]_T K(HSO_4^-)) + [F^-]_T K(HF)) \approx -\log([H^+]_F + [HSO_4^-] + [HF^-] \dots) + \quad 12$$

Où  $[F^-]_T = [F^-] + [HF^-]$  et  $K(HF)$  la constante de dissociation de l'acide fluorique.

$[H^+]_F$  est la concentration d'ions hydrogène libres dans l'eau de mer, S<sub>T</sub> est la concentration totale des sulfates.

### 1.2.2 Le flux de CO<sub>2</sub> à l'interface océan-atmosphère

Il existe à l'interface océan-atmosphère une couche limite dans laquelle l'écoulement est laminaire (dans la même direction). Les transferts de matière à travers cette couche se font par diffusion moléculaire ; l'épaisseur de cette couche est de l'ordre de quelques dizaines de micromètres. (Roy-Barman, et al., 2011)

Lorsqu'une eau de mer de surface, est sous-saturée ou sursaturée en CO<sub>2</sub>, elle peut échanger du gaz avec l'atmosphère selon cette équation :

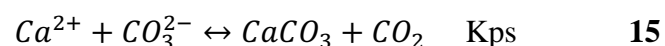
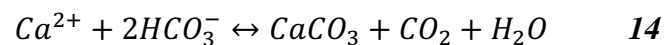
$$F = K([CO_2]^o - [CO_2]) = K \times K_0(pCO_2 - pCO_2^o) \quad 13$$

F est le flux de carbone (nombre de moles traversant l'unité de surface par unité de temps). pCO<sub>2</sub> est la pression partielle dans l'atmosphère, [CO<sub>2</sub>]<sup>o</sup> la concentration qu'aurait l'eau de mer si elle était en équilibre de saturation avec l'atmosphère ; pCO<sub>2</sub> et [CO<sub>2</sub>] sont la pression partielle et la concentration en CO<sub>2</sub> effective de l'eau de mer. K est le coefficient de transfert (dimension d'une vitesse) et K<sub>0</sub> le coefficient de solubilité du dioxyde de carbone (mol kg<sup>-1</sup> atm<sup>-1</sup>) (Copin-Montégut, 2000)

### 1.3 Effet de la biologie sur le système des carbonates

L'activité biologique via la photosynthèse utilise des nutriments dont les nitrates (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) ce qui modifie l'équilibre électrochimique entre les espèces (variation des charges négatives). En fait, la réserve alcaline des carbonates (mesure de la charge des ions carbonates et bicarbonate) baisse. Donc, TA diminue légèrement. En outre, le principal effet de l'activité biologique est la diminution du DIC. Cela s'accompagne d'une baisse de l'abondance des ions bicarbonates, d'une augmentation des ions carbonates et, surtout, d'une diminution de la pression partielle du CO<sub>2</sub> à la surface de l'océan, (Rangama, 2004)

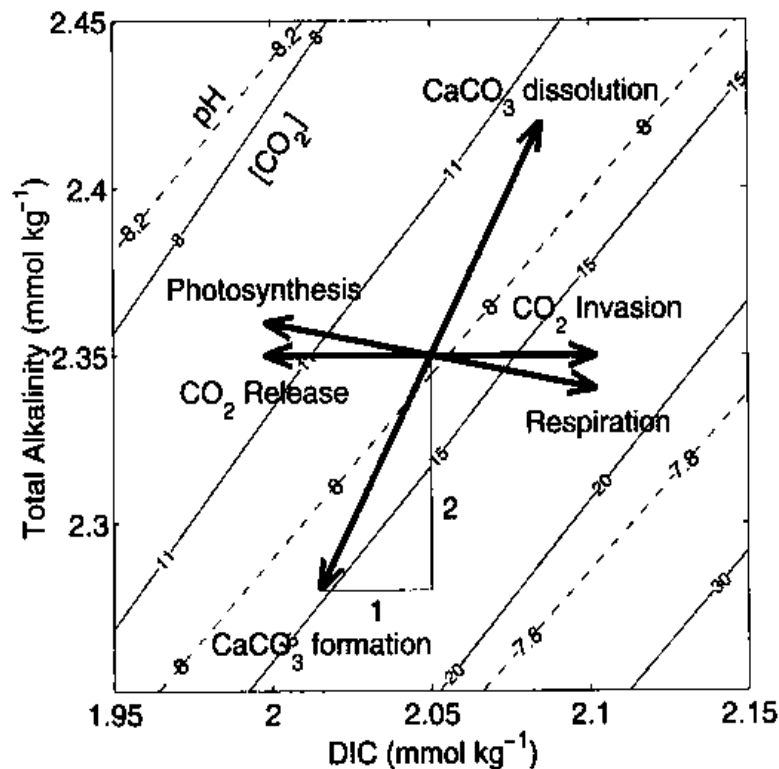
La formation des coquilles elle se fait selon cette équation :



Kps : Constante de solubilité de carbonate de calcium

La fabrication de CaCO<sub>3</sub> diminue l'alcalinité deux fois plus vite que le DIC (un ion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> porte deux charge négatives pour un seul atome de carbone) et augmente le CO<sub>2</sub> dissous et le pCO<sub>2</sub>(EDM) ; malgré la diminution du DIC, la précipitation de CaCO<sub>3</sub> produit du CO<sub>2</sub> car la consommation de la base CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> rend le milieu plus acide. (Roy-Barman, et al., 2011)

Inversement la dissolution des  $\text{CaCO}_3$  entraîne une diminution de  $\text{CO}_2$  dissous et de  $\text{pCO}_{2(\text{EDM})}$  grâce à l'augmentation d'alcalinité. (Roy-Barman, et al., 2011).



**Figure 4** Effets sur le DIC et TA de la formation/dissolution du carbonate de calcium, de la biologie (photosynthèse/respiration) et de l'absorption et du dégazage du  $\text{CO}_2$  par l'océan à température constante. Les isocontours du pH (traits pointillés) et du  $[\text{CO}_2]$  en fonction du DIC et de TA sont aussi superposés à ce diagramme. Cette figure est issue de la figure 1.1.3 de Zeebe and Wolf-Gladrow (2001)

Dans les eaux de surface, il y a un antagonisme entre la photosynthèse qui réduit  $\text{pCO}_2^{\text{eau de mer}}$  et la formation de  $\text{CaCO}_3$  qui l'augmente. De même en profondeur, la reminéralisation de la matière organique et la dissolution de  $\text{CaCO}_3$  ont des effets opposés sur  $\text{pCO}_2^{\text{eau de mer}}$  (Figure4)

On estime que les microorganismes ayant des tests en  $\text{CaCO}_3$  utilisent quatre fois moins de carbone pour fabriquer leurs tests que pour synthétiser de la matière organique. L'effet de la photosynthèse est donc prédominant. Il l'est d'autant plus que les algues dépourvues de test de  $\text{CaCO}_3$  (par exemple les diatomées qui ont des frustule en  $\text{SiO}_2$ ) induisent seulement un effet de pompage de  $\text{CO}_2$  par la photosynthèse. (Roy-Barman, et al., 2011).

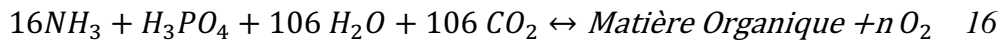
### 1.3.1 L'eutrophisation

Plus que les émissions de  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère ; Une seconde cause environnementale sous-estimée entrerait également en jeu l'eutrophisation. (Manguit, 2012)

La notion d'eutrophisation se réfère en premier lieu à la croissance algale stimulée par les nutriments.

En milieu marin, on peut considérer que le fonctionnement biologique des écosystèmes est régi par un équilibre entre autotrophie et hétérotrophie, contrôlé par les énergies primaires (soleil) et auxiliaires (marées, vents, etc.). (Aminot, et al., 2001)

### 1 → Autotrophie



### 2 ← Hétérotrophie

L'autotrophie correspond aux processus de photosynthèse ; L'hétérotrophie rassemble l'ensemble des processus se déroulant dans le sens inverse de l'autotrophie. La matière organique est oxydée avec consommation d'oxygène et production de **gaz carbonique**.

Dans les milieux aquatiques, l'autotrophie est assurée essentiellement par les microalgues (phytoplancton et microphytobenthos) et les macrophytes (phanérogames, macroalgues). Cette production primaire est souvent limitée par la disponibilité des sels azotés et phosphorés, dits sels nutritifs. Dans ce cas, lorsque les concentrations en sels nutritifs augmentent dans le milieu, l'équilibre est déplacé dans le sens 1. Il en résulte une accumulation de matière organique qui, ultérieurement, va redéplacer l'équilibre dans le sens 2. Selon les conditions physiques du milieu (géomorphologie, marées, brassage par le vent), l'oxygène dissous peut s'épuiser. L'équilibre est alors rompu et des processus dits « anaérobie » se mettent en place. (Aminot, et al., 2001)

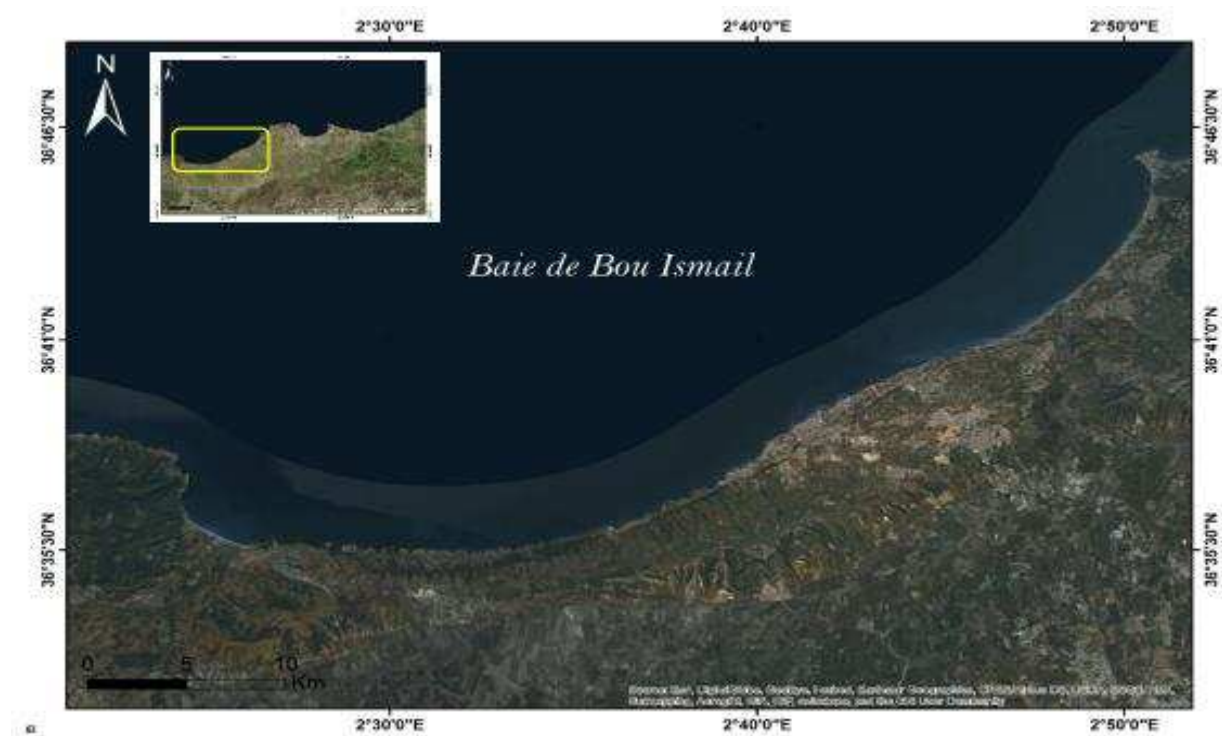
Zone d'étude

## 2. Baie de Bou Ismail

### 2.1 Description géographique et présentation du site

Notre station est située à la Baie de Bou Ismail, qui s'étend du méridien du Mont Chenoua à l'Ouest (2°25' E et 36°38'N) à celui du Ras Acrata à l'Est (2°55' E et 36°48' N), et bordé par la plaine de la Mitidja au Sud et la mer Méditerranée au Nord (Figure6).

La baie de Bou Ismail présente une superficie de 509 km<sup>2</sup>, avec un linéaire côtier de plus de 48 km. Elle est orientée du Sud Est au Nord Est.



**Figure 5** Image satellitaire de la baie de Bou Ismail. (Google earth)

### 2.2 Réseau hydrographique

Les Oueds constituent l'un des principaux vecteurs des polluants en mer. Ils interviennent de très près sur la nature des fonds et les paramètres physico-chimiques de la zone de l'embouchure, et conditionnent de la sorte l'abondance et la diversité de ses peuplements.

Trois Oueds débouchent dans la Baie de Bou Ismail : Oued Nador, Oued Béni Messous, Oued Mazafran.

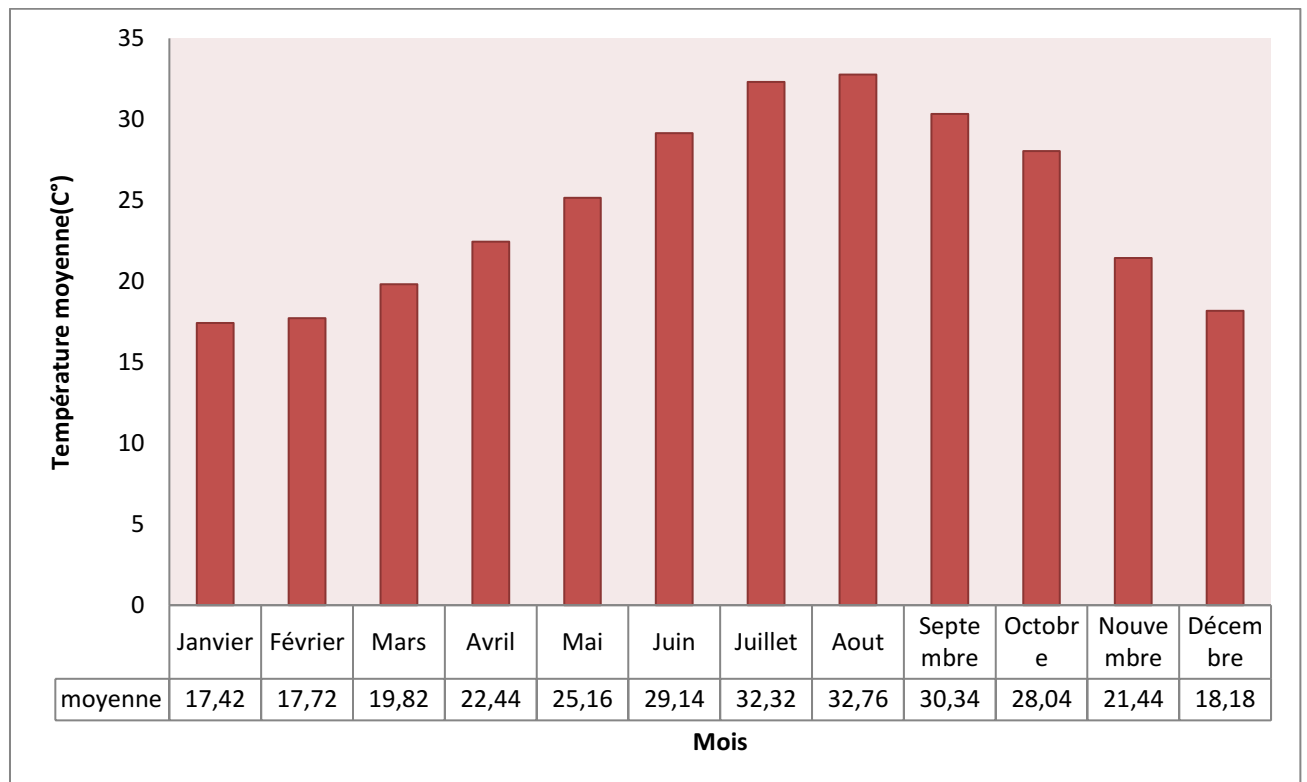
**Oued Mazafran** : C'est l'Oued le plus important de la région, il draine un bassin de

1900 km<sup>2</sup> (partie Ouest de la Mitidja) (Braik, 1989)) et débouche sur la mer au niveau d'une petite plage sablonneuse à 30 km d'Alger, entre Zéralda et Douaouda..Il est caractérisé par des crues fortes et rapides en hiver-printemps qui augmentent la turbidité de la zone par la remise en suspension de substrat fin (Pauc, 1989).Trois Oueds secondaires lui sont afférents Bou-Roumi, Chiffa et Djer.

### 2.3 La climatologie

#### 2.3.1 Température de l'air

L'histogramme des moyennes de température mensuelle entre 2013 et 2017, montre que le mois le plus froid est Janvier, le plus chaud étant Août (figure 7). Les valeurs moyennes maximales et minimales pour la période considérée, sont respectivement 17,42°C et 32,76°C, ce qui donne une amplitude de variations thermiques de 15,34°C

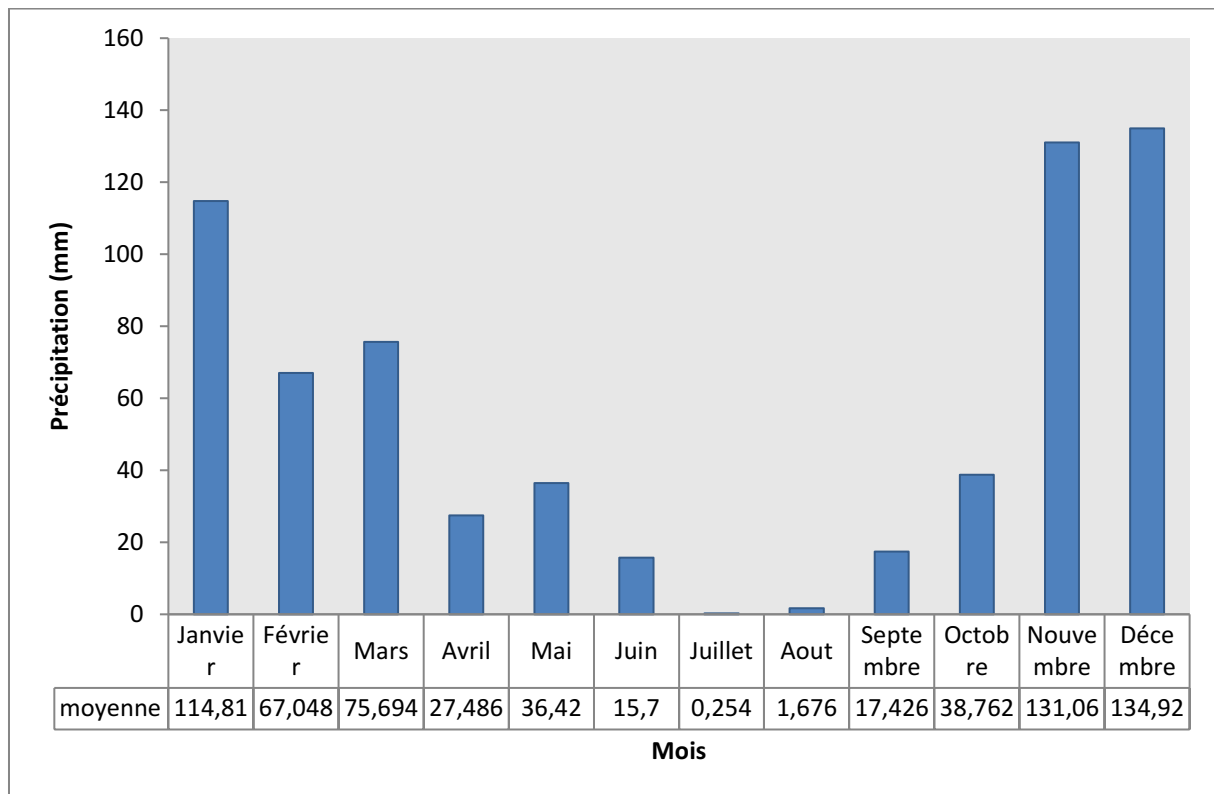


**Figure 6** Températures mensuelles entre 2013 et 2017 de Bou Ismail (Tutiempo,2018)

#### 2.3.2 Pluviométrie

La période pluvieuse se situe surtout de Novembre à Mars, mais elle commence fréquemment en Septembre. Elle correspond à la saison hivernale, (Figure 8).

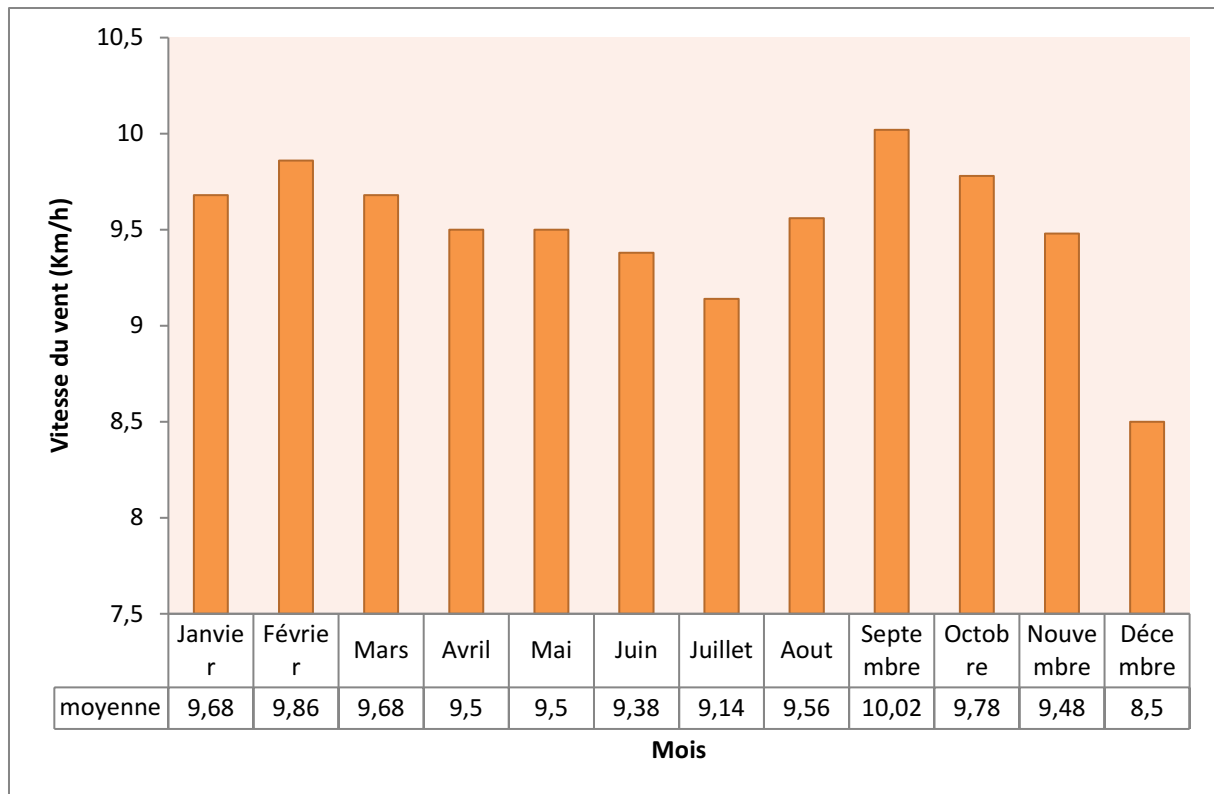
La fréquence et l'abondance des pluies varie selon les années et les mois. Entre Janvier 2013 et Décembre 2017, la quantité maximale est observée en janvier 2017, avec 257,04 mm et la quantité minimale en Août 2016 et Avril, Juillet, Août et Décembre 2015 ; Juillet 2013 et Juillet 2014 avec une valeur de 0 mm



**Figure 7** Précipitations mensuelles entre 2013 et 2017 à Bou Ismail (Tutiempo, 2018)

### 2.3.3 Vent

D'une manière globale, une prédominance des vents NNW et NE est observée (Leclaire, 1972). L'hiver est caractérisé par une agitation quasi permanente au cours de laquelle les Vents dominants proviennent des directions comprises entre NW et NNW. La saison estivale est relativement plus calme ou peu agitée (exemple juin=9.38km/h)(Figure 9), les vents du secteur NE et E étant dominants (Braik, 1989)



**Figure 8** Vitesse mensuelle du vent entre 2013 et 2017 à Bou Ismail (Tutiempo, 2018)

#### 2.4 Les sources potentielles de pollution dans la baie de Bou Ismail

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

L'augmentation de la population de la wilaya d'Alger et de Tipaza où se trouve la baie de Bou Ismail nous donne une vision sur les pollutions potentielles

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

# Matériels & méthodes

### 3. Matériels et méthodes

Notre travail consiste à réaliser un monitoring mensuel durant tous le printemps 2018 sur une seule station de la baie de Bou Ismail, des échantillons d'eau de mer sont récolté sur toute la colonne d'eau afin de faire un suivi des paramètres physico-chimique, l'évaluation du flux annuel air-mer en CO<sub>2</sub> et son état d'eutrophisation. Ces échantillons sont analysés par la suite au niveau des laboratoires de l'ENSSMAL.

Mais notre travaille c'est limité sur une seule sortie en période printanière le 23/04/2018, à cause des condition météorologique et le manque des embarcations.

#### 3.1 Conditions météorologiques le jour des sorties

Temps un peu nuageux, avec une température de l'air de 20.3°C, mer un peu agitée pendant la journée.

#### 3.2 Choix et localisation de la station

La station a été choisie (latitude 36.74°N ; longitude 2.74°E) en raison de la présence d'historique de données sur cette dernière, et la possibilité de réalisation d'une visite mensuelle. cette station est situé à 11 km de la cote, elle présente une profondeur maximale de 100m ce qui permet d'observer des variations sur une large colonne d'eau.



*Figure 9* image satellitaire du point de prélèvement

### 3.3 Conditionnement du matériel

Avant la sortie en mer, tous les flacons ont été préalablement préparés et conditionnés, par le rinçage à l'eau de robinet, puis une deuxième fois avec de l'eau acidulée à base d'acide chlorhydrique, ensuite avec de l'eau distillée, séchés à l'étuve et numérotés.

*Tableau 1: les techniques du conditionnement du matériels utilisé*

Flacon	Technique de conditionnement	Séchage
O <sub>2</sub> Chlorophylle-a	Rinçage à l'eau de robinet	Non
AT pH SN	Rinçage a l'eau de robinet, puis une deuxième fois avec de l'eau acidulée, ensuite avec de l'eau distillée	Oui séchés à l'étuve (70°C)

### 3.4 Prélèvement d'eau de mer

Des échantillons d'eau de mer ont été prélevés dans la station choisie à six (6) différents niveaux de profondeur : 1m, 15 m, 40 m, 50 m, 70 m, et 100 m.

Les prélèvements ont été effectués à l'aide d'une bouteille NISKIN de 5 litres pourvue d'un lest et un messenger. Les techniques vont être décrites pour chaque paramètre ultérieurement. Les gants sont obligatoires pendant le prélèvement

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

Paramètres	Nombre d'échantillons	Matériels	Volume ml
<b>Oxygène dissout</b>	7 avec un doublon	Flacon en verre transparent à rodage normalisé et bouchon plongeant	±280
<b>pH</b>	6	Flacon en verre borosilicaté	100
<b>Alcalinité</b>	7 avec un doublon	Flacon en verre borosilicaté	500
<b>Température Salinité</b>	Mesuré in situ	Sonde	-
<b>Sels nutritifs</b>	7 avec un doublon	Flacon en plastique	120
<b>Phytoplancton</b>	6(font l'objet d'une autre étude)	Flacon en plastique blanc	250
<b>Chlorophylle-a</b>	6	Bouteille en plastique opaque	1500

### 3.5 Préparation des réactifs, titrants et les standards

#### 3.5.1 Réactifs d'oxygène dissous

##### *Réactif 1* Solution de chlorure de manganèse ( $\text{MnCl}_2$ )

Dissoudre 600g de  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  de 98 % de pureté dans 600ml d'eau distillée et ajuster à 1l. Cette solution se conserve indéfiniment dans des bouteilles en verre ou en plastique

Dose à utiliser 2 ml par environ 280 ml d'échantillon.

##### *Réactif 2* Solution basique d'iodure ( $\text{NaI}/\text{NaOH}$ )

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

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

Dose à utiliser 2 ml par environ 280 ml d'échantillon

##### *Réactif 3* Acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

Dans de l'eau distillée environ 700ml, ajouter lentement 280 ml d'acide sulfurique à 96-98% de pureté. Laisser refroidir et ajuster à 1 litre. (La réaction est exotherme).

Transférer cette solution dans un flacon bien hermétique, et est à conserver indéfiniment à température ambiante.

Dose à utiliser 3 ml par environ 280 ml d'échantillon

##### *Solution de thiosulfate (0.02 N)*

Dissoudre 4,96 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  à 99% de pureté dans un litre d'eau distillée. Cette solution se conserve à température ambiante et à l'abri de la lumière. Cette solution est instable et doit être préparée tous les 15 jours, même si elle est titrée avec le  $\text{KIO}_3$ .

##### *Solution étalonne de $\text{KIO}_3$ (0.1 N)*

Sécher à  $105^\circ\text{C}$  pendant 1 heure du  $\text{KIO}_3$  à 99.85 % de pureté, laisser refroidir au dessiccateur et peser exactement 3,567 g et le dissoudre dans un litre d'eau distillée. Cette solution se conserve à l'abri de la lumière et dans des flacons hermétiques.

### 3.5.2 Réactifs d'alcalinité totale

#### *Préparation du titrant HCl*

Le dosage de l'alcalinité se fait par l'acide fort (HCl). Pour préparer HCl à 0.1 N

- Prélever 8.28 ml d'acide chlorhydrique concentré à 37 % de pureté et de 1.19 de densité.
- Le verser sur un fond d'eau distillée dans une fiole de 1 l, et compléter jusqu'au trait de jauge.

### 3.5.3 Réactifs de chlorophylle-a

#### *Préparation de l'acétone à 90%*

L'extraction de la chlorophylle-a se fait par l'acétone à 90%

Dans une éprouvette de 1 litre, introduire 900ml d'acétone pure. Ajouter 100ml d'eau déionisée mesuré à l'aide d'une éprouvette de 100ml

#### *Préparation de l'HCl 0.3N*

Diluer 40 fois l'HCl 37% (12N) dans de l'eau déminéralisée 2,5ml d'HCl pour 100ml de solution.

Attention verser d'abord une partie de l'eau (la moitié) ; ajouter l'acide puis compléter à 100ml avec l'eau déminéralisée.

## 3.6 Mesure des paramètres physico-chimiques

### 3.6.1 Température

La mesure de température a été effectuée in situ à l'aide d'un thermomètre (HANNA, HI9040), en introduisant la sonde dans la bouteille de prélèvement, juste après l'échantillonnage de l'oxygène dissous et du pH.

Une fois au laboratoire on a fait un test de comparaison entre le thermomètre utilisé durant la première sortie et un autre nouvellement utilisé. Le shift entre les deux a servi à corriger nos valeurs de température.

### 3.6.2 Salinité

Les mesures de salinité ont été effectuées au laboratoire sur des échantillons de pH prélevés le jour de la sortie avec un conductimètre de type WTW.

### 3.6.3 Oxygène dissous

Les teneurs en oxygène dissous dans l'eau de mer sont la résultante du flux de production (diffusion de l'oxygène atmosphérique, photosynthèse) et de flux de consommation (respiration, dégradation de matières organiques).

Il existe de nombreuses méthodes pour déterminer l'oxygène dissous dans l'eau de mer (chimique, électrochimique, et optique). Même si la méthode électrochimique est plus facile à mettre en œuvre in situ, la méthode la plus précise est la méthode de Winkler, (Aminot, et al., 2004)

#### 3.6.3.1 Principe de la méthode de Winkler

C'est une méthode chimique basée essentiellement sur le dosage indirect de l'oxygène dissous après une série de réactions d'oxydo-réduction (Annexe 3). Le précipité d'hydroxy de manganoux fixe complètement l'oxygène pour former de l'oxyde manganique qui, en milieu acide, oxyde l'iodure de potassium préalablement introduit. L'iode libéré est titré par le thiosulfate de sodium à l'aide d'un titrateur automatique, (Aminot, et al., 2004)

Quatre moles de thiosulfate consommées sont équivalentes à une mole d'oxygène dans l'échantillon. (Annexe 3)

#### 3.6.3.2 Échantillonnage

L'échantillon prélevé est transféré immédiatement de la bouteille dans un flacon à col rodé à l'aide d'un tube souple, en suivant ces étapes :

- Plonger le tube jusqu'au fond du flacon et le remplir sans introduire de bulles d'air en laissant déborder un volume équivalent au volume du flacon ;
- Retirer le tube lentement en arrêtant l'écoulement juste avant que son extrémité ne vienne à l'air ;
- Ajouter immédiatement 2ml du réactif 1( $MnCl_2$ ) et 2ml du réactif 2(NaI) ;
- Boucher sans introduire de bulles d'air ;
- Agiter, laisser reposer, et agiter de nouveau après 15min ;
- Laisser reposer à l'abri de la lumière au moins jusqu'à ce que le précipité n'occupe plus que le tiers inférieur du volume du flacon et que la température du flacon soit égale à celle du laboratoire ;

### 3.6.3.3 Analyse au laboratoire

L'oxygène dissous est dosé selon le protocole automatisé de Winkler sur des échantillons d'eau de mer prélevés le jour même de la sortie après six (6) heures.

#### 3.6.3.3.1 Mode de dosage

Une fois au laboratoire le dosage se fait comme suit (Figure 11) :

- Enlever 10 ml d'échantillon (le surnageant) pour permettre l'addition du titrant, à l'aide d'une pipette de 10 ml ;
- Ajouter 3 ml du réactif 3 (Acide sulfurique) dans le flacon d'oxygène, mettre le barreau magnétique délicatement, et activer l'agitation ;
- Introduire l'électrode et le distributeur de titrant dans le flacon, et passer au dosage de l'échantillon par le thiosulfate, en surveillant le point d'équivalence (décoloration de l'échantillon) ;
- A la fin du dosage le volume ajouté de thiosulfate est affiché sur le titrateur ;



**Figure 10** affichage du volume équivalent par le titrateur a la fin du dosage

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

$$O_2 \text{ (mol. L}^{-1}\text{)} = \frac{N_t \times (V_{eq} - B)}{(V_f - V) \times 4} \quad 17$$

- $N_t$  : Titre du thiosulfate (mol/l) calculé selon l'équation 19 .
- $V_{eq}$  : Volume de thiosulfate consommé par l'échantillon pour la titration (ml) (volume équivalent).
- $B$  : Blanc chimique (ml) calculé selon l'équation 18
- $V_f$  : Volume du flacon d'échantillonnage (ml).
- $V$  : Volume de réactifs introduits ( $R1 + R2$ ) (ml)

### 3.6.3.3.2 Détermination du blanc chimique et du titre de thiosulfate

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

- Dans un bécher, introduire 100 ml d'eau distillée, ainsi que le barreau magnétique et mettre en route l'agitation de titrateur.
- Ajouter 1 ml du réactif 3 (acide sulfurique), 1 ml du réactif 2 (solution basique d'iodure NaI)
- Ajouter 1 ml de solution de  $KIO_3$  à 0.1 N.
- Immerger l'électrode et distributeur de titrant, titrer immédiatement par le thiosulfate.
- Le titrateur affiche à la fin du titrage le point équivalent ( $V_{eq1}$ ) et le volume final ( $V_f$ ).
- Ajouter un autre 1 ml de solution de  $KIO_3$  à 0.1 N, et titrer avec le thiosulfate.
- Au point de virage, le titrateur affiche le volume équivalent 2 ( $V_{eq2}$ ).
- ce test a été réalisé plusieurs fois pour estimer l'incertitude sur la concentration de thiosulfate et le blanc

Le blanc est calculé selon la formule suivante :

$$B = V_{eq1} - [(V_f - V_{eq1}) + V_{eq2}] \quad 18$$

Le blanc chimique est la moyenne des quatre tests.

Si le blanc est positif, les réactifs contiennent de l'iode.

Si le blanc est négatif, des impuretés contenues dans les réactifs piègent l'iode contenu dans le volume ajouté.

La concentration du thiosulfate est donnée par l'équation suivante :

$$N_{thio} \left( \frac{mol}{l} \right) = \frac{N_{KIO_3} \times V_{KIO_3}}{V_{thio} - B} \quad 19$$

- $V_{thio}$  : volume moyen de thiosulfate (ml) (la moyenne des  $V_{eq1}$ ).
- $V_{KIO_3}$  : volume de (ml).
- $N_{KIO_3}$  : concentration de (mol/l).

- N<sub>thio</sub> : concentration de thiosulfate (mol/l).
- B : blanc chimique (ml).

### 3.6.3.3 Tests de répétabilité

Afin d'évaluer la méthode d'échantillonnage ainsi que la régularité lors de la manipulation, une analyse sur un doublon qui a été prélevé dans une même profondeur (70m) lors du prélèvement.

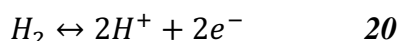
### 3.6.4 pH

Le pH est par définition égal au cologarithme de l'activité des ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> en solution  $\text{pH} = -\log(\text{H}_3\text{O}^+)$ . Dans l'eau de mer, il est généralement compris entre 7.9 et 8.3, il dépend en particulier de la teneur en dioxyde de carbone (c'est à dire de l'équilibre photosynthèse respiration), de la température et de la pression. Il peut atteindre 8.5 en présence d'une forte activité photosynthétique consommatrice de CO<sub>2</sub>. En revanche, il diminue en dessous de la couche euphotique en raison de l'enrichissement en CO<sub>2</sub> dû à la minéralisation des déchets organiques. (Aminot, et al., 2004)

La mesure du pH est réalisée selon la méthode de Dickson (2007)

#### 3.6.4.1 Le principe de la méthode

Le principe de la mesure du pH est lié au couple rédox qui fait intervenir les protons et l'hydrogène hydrogène/proton



A ce couple est associé un potentiel d'oxydoréduction E qui est donné par la formule de NERNST :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2]} \quad 21$$

E : potentiel d'oxydoréduction en volts

E° : potentiel d'électrode normal en volts

T : Température exprimée en Kelvin

R : Constante des gaz parfaits R = 8,31 unités SI

F nombre de Faraday : F = 1 Farad = 96 500 Coulomb/mole

En utilisant les logarithmes décimaux (log) à la place des logarithmes népériens (ln) ce qui donne alors pour la formule de NERNST

$$E = E^{\circ} + \frac{RT \ln 10}{F} \log[H^{+}] \quad 22$$

Un pH-mètre est composé d'un millivoltmètre électronique relié à deux électrodes rassemblées dans la sonde. Il mesure la tension (différence de potentiel) entre ces deux électrodes. Celle-ci est directement liée au pH de la solution dans laquelle la sonde est immergée.

L'une des électrodes est appelée électrode de référence au calomel (Hg) saturé ou le Ag/AgCl (préférable pour l'environnement). Son potentiel E est constant à une température donnée. L'électrode de verre est l'électrode indicatrice de pH son potentiel est une fonction affine du pH.

Ce qui donne pour la formule de NERNST : 
$$pH_{échan} = pH_S + \frac{E_S - E_{échan}}{\frac{RT \ln 10}{F}} \quad 23$$

### 3.6.4.2 Echantillonnage

Le prélèvement pour la mesure du pH s'est effectué après celui de l'oxygène dans des flacons en verre borosilicaté de 100ml en évitant l'introduction de bulles d'air. Une fois le flacon rempli, 100µl de chlorure de mercure (HgCl<sub>2</sub>) ont été ajoutés immédiatement pour inhiber toute activité biologique, puis conservé dans une glacière jusqu'à l'arrivée au laboratoire pour l'analyse.

### 3.6.4.3 Analyse au laboratoire

#### 3.6.4.3.1 Appareillage

Le pH est mesuré à l'aide d'un pH-mètre de type TOLEDO SevenCompact™ pH/Ion S220

#### 3.6.4.3.2 Etalonnage de l'appareille

L'étalonnage du pH-mètre est nécessaire avant chaque mesure de pH, avec deux solutions étalons de pH connu pH=4 et pH=7. et a la même température.

L'eau de mer a une forte force ionique environ 0.7 ; ce qui entraîne une difficulté de mesure de pH en milieu marin. Les mesures de pH ne sont correctes que si la solution de pH inconnue ne diffère pas trop de la solution étalon, en particulier du point de vue ionique. Pour cela, nous avons effectué une correction secondaire à l'aide d'une solution étalon CRM du DICKSON (BATCH 131) dont on connaît les valeurs du DIC et AT.

Le CRM (BATCH 131) sert à corriger les valeurs du pH mesurés par l'électrode. Son pH varie selon la température et la salinité.

### 3.6.4.3.2.1 La correction du pH par CRM et non pas TRIS préparé

Ce choix de CRM et non pas du TRIS préparé à l'ENSSMAL est basé sur les tests suivant

*Tableau 3: Résultats de correction du pH avec TRIS et CRM*

	E°mV	T°C	pH mesuré par l'appareil	pH calculé	pH corrigé de l'échantillon
<b>TRIS préparé a l'ENSSMAL</b>	-77.6mV	21.1	8.423	8,2133 selon Dickson	<b>7,913</b>
<b>CRM</b>	-55.8mV	21.1	8.03	7,957 avec CO2sys (AT, DIC)	<b>8,040</b>
<b>Echan X</b>	-60.1	21.1	8.107	/	/

En réalité le potentiel de la solution TRIS préparé est faible et le calcul de pH de cette solution théoriquement selon l'équation proposé par Dickson engendre une sous-estimation sur la correction du pH avec ce standard, car la correction avec TRIS rend le pH de nos échantillons plus acide.

Pour ce travail on a opté a l'utilisation du CRM (dont on peut calculer le pH on fonction des valeurs de DIC et AT) pour une correction secondaire de nos valeurs de pH.

La composition du TRIS est décrite dans l'annexe 10.

### 3.6.4.3.2.2 Contrôle de la qualité d'électrode

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

$$\text{qualité d'électrode} = \frac{\text{pente calculée}}{\text{pente théorique}} \times 100 \quad 24$$

La pente est calculée pour l'analyse

#### 3.6.4.4 Mesure du pH

Les échantillons doivent être à une température voisine de celle de l'étalon, et cela se fait en plaçant nos échantillons ainsi que le CRM dans un bain thermostaté. Pour la calibration et la mesure du pH ; on procède comme suit

- Plonger l'électrode de pH dans la solution étalon à pH=4 puis pH=7 et rincer et essuyer l'électrode entre les deux mesures.
- Plonger l'électrode dans le CRM, en mentionnant le pH, la différence de potentiel ainsi que la température.

- Introduire l'électrode de pH dans les échantillons, en rinçant préalablement avec ce dernier et on mentionne le pH, la différence de potentiel et la température.

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

$$pH(X) = pH(S) + \frac{E(S)-E(X)}{RT \ln 10 / F} \quad 25$$

### 3.6.5 Alcalinité totale

La notion d'alcalinité totale dans l'eau de mer a été redéfinie par Dickson en 1981 comme « ... le nombre de moles d'ions hydrogènes équivalent à l'excès d'accepteurs de protons par rapport aux donneurs de protons (acide avec  $K > 10^{-4.5}$ ) (Dickson, et al., 2007) dans 1 kilogramme d'échantillon ». On a donc

$$A_T = [HCO_3] + 2[CO_3^{2-}] + [B(OH^-)_4] + [OH^-] + [HPO_4^{2-}] + 2[PO_4^{3-}] + [H_3SiO_4] + [NH_3] + [HS^-] + [...] - [H^+] - [HSO_4^-] - [HF] - [H_3PO_4] - [HNO_2] - [...] \quad 26$$

La méthode utilisée pour le dosage de l'alcalinité totale est celle décrite dans le Handbook (version 3) de Dickson et al (2007) avec une cellule ouverte.

#### 3.6.5.1 Principe de la méthode

C'est une méthode chimique et potentiométrique basée essentiellement sur le dosage direct d'échantillons d'eau de mer placé dans une cellule ouverte par une solution d'acide chlorhydrique 0.1 N en deux étapes avec un suivi du dosage avec une électrode de pH.

L'échantillon est acidifié d'abord à une différence de potentiel d'environ 160 mV (pH égal à 4.5) avec une aliquote unique de titrant. Le titrage est poursuivi jusqu'à atteindre une différence de potentiel de 240 mV (pH égal à 3)

L'alcalinité totale est calculée à partir du volume de titrant et le pH suivant la méthode des moindres carrées, on repère le point d'équivalence par la méthode de Gran (1952).

#### 3.6.5.2 Echantillonnage

L'échantillonnage de l'alcalinité a été fait après celui de l'oxygène et du pH, dans des flacons en verre borosilicaté de 500 ml, avec des bouchons de polyéthylène, et immédiatement empoisonné par 100 µl de chlorure de mercure saturé (HgCl<sub>2</sub>) pour stopper l'activité biologique.

L'échantillon est soutiré de la bouteille à l'aide d'un tuyau souple plongeant jusqu'au fond de flacon avec un contrôle de débit et en débordement pour éviter toute contamination par l'air. Nos échantillons ont été conservés 10 jours après la sortie à l'abri de la lumière dans le

laboratoire

jusqu'au jour de la mesure.

### 3.6.5.3 Analyse au laboratoire

#### 3.6.5.3.1 Mode de dosage

- Peser avec précision dans un flacon en plastique environ 110 ml d'échantillon ( $P_1$ ) puis le transvaser dans un bécher et faire une deuxième pesée pour le flacon vide ( $P_2$ ) ;
- Avec un titrateur et sous agitation modérée, ajouter de l'acide chlorhydrique avec un seul incréments de 3 ml (prétitrage), pour acidifier l'échantillon (pH proche de 4.5) ;
- Introduire une électrode de pH et la sonde de température dans l'échantillon. Et noter durant tout le dosage la température ;
- Commencer le dosage avec des incréments de 0,02 ml. Jusqu'à l'obtention d'une différence de potentiel égal à 240 mV (pH égal à 3) ;
- Le titrateur s'arrête, le dosage est terminé, on récupère les volumes ajoutés ainsi que les valeurs de différence de potentiel sur une clé USB.

#### 3.6.5.3.2 Expression des résultats de dosage

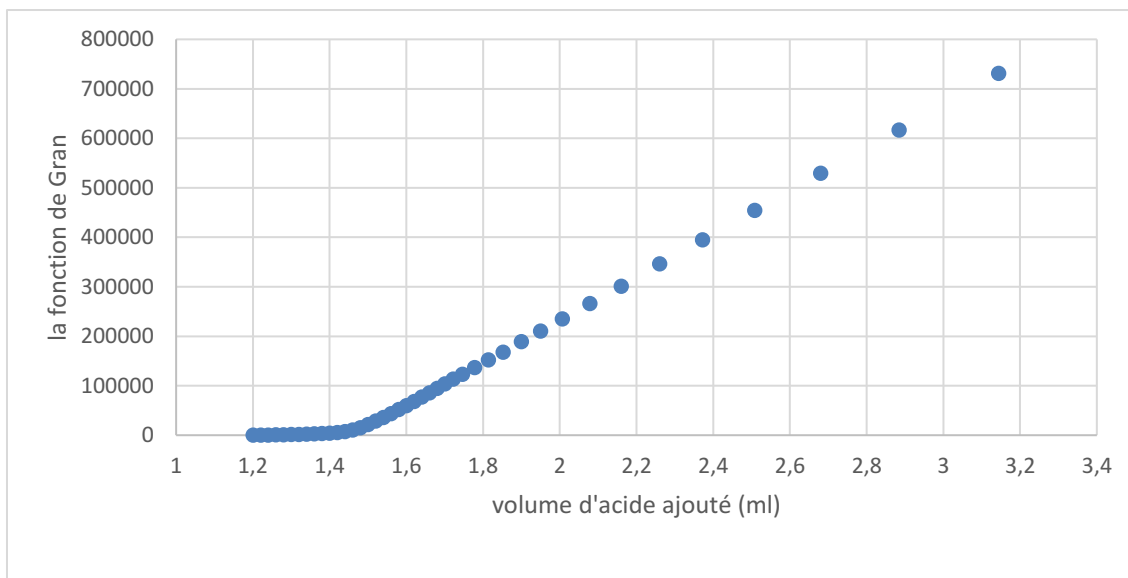
A l'équivalence (quand on a rajouté suffisamment de  $H^+$  pour neutraliser l'excès d'accepteurs de protons) on aura

$$\text{nombre de mole d'accepteurs de protons} = H_{ajouté}^+$$

$$V_0 \times AT = C_{HCl} \times V_{eq} \quad 27$$

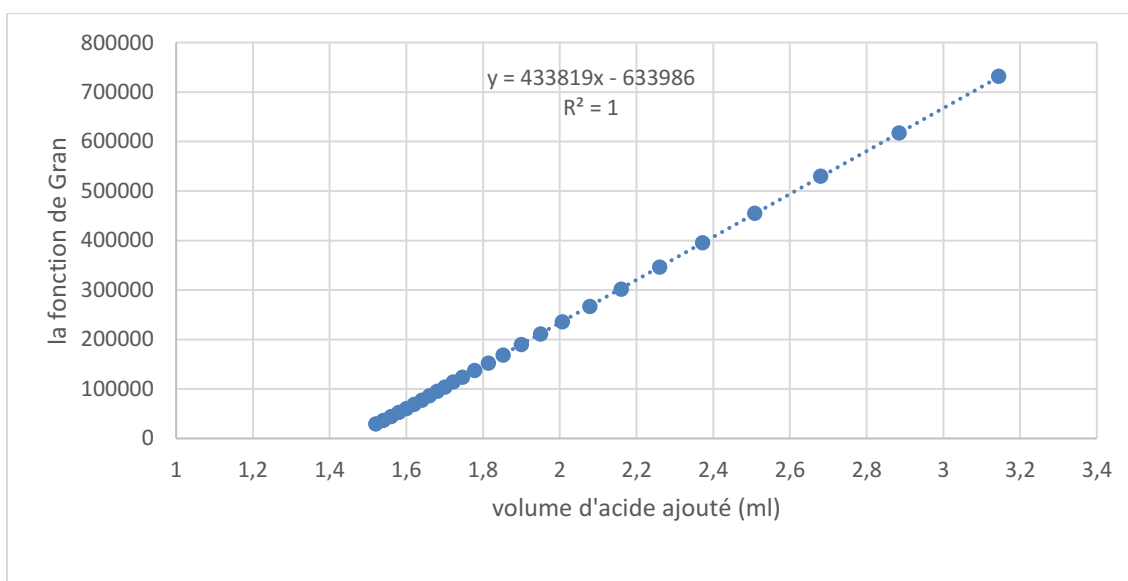
Le  $V_{eq}$  est déterminé graphiquement en utilisant la fonction de Gran (Figure12) qui est égale

$$G = (V_0 + V_{HCl}) \times \exp\left(\frac{E}{RT/F}\right) \quad 28$$



**Figure 11** la 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



**Figure 12** détermination du point équivalent par la méthode de Gran

### 3.6.5.3.3 Détermination du point d'équivalence par la méthode de Gran

Afin d'obtenir une bonne précision et une bonne répétabilité, il faut avoir suffisamment de points entre pH=4.5 et pH=3 dans la courbe de Gran, ainsi qu'un nombre important d'incrément.

L'extrapolation à 0 de la droite d'ajustement fournit la valeur du point d'équivalence en fonction du volume d'acide ajouté (Figure13).

Sachant que  $V \text{ eq } = -b/a$  29

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

### 3.6.5.3.4 Tests de reproductibilité

Avant chaque mesure d'alcalinité, des tests de reproductibilité ont été faits sur plusieurs échantillons d'eau de mers, et plusieurs fois sur le même échantillon, dans le but de minimiser les erreurs et de vérifier la fiabilité de la méthode, des appareils, et des produits utilisés.

### 3.6.5.3.5 Tests de répétabilité

Pour évaluer et optimiser la méthode de dosage ainsi que la régularité de la manipulation, on a effectué sur le même échantillon (doublet) la même manipulation 2 fois.

### 3.6.5.3.6 Correction des résultats d'alcalinité

Afin de corriger les mesures d'alcalinité, on a utilisé un standard CRM (Certified reference material) dans notre cas nous disposons du BATCH 131 dont l'alcalinité est égale d'après à  $2241.35 \pm 1.11 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ . Ce standard a été mesuré en suivant les mêmes procédures que celle suivies pour nos échantillons.

Les valeurs d'alcalinité sont corrigées en fonction du rapport entre la valeur vraie du CRM et la valeur mesurée

## 3.6.6 Sels nutritifs

Les éléments nutritifs sont des descripteurs hydrologiques indispensables à l'étude d'un écosystème marin. En milieu aquatique, la chaîne alimentaire repose sur les producteurs primaires représentés dans les eaux de surface par le phytoplancton. Oxygène, carbone et hydrogène sont disponibles en abondance dans le milieu marin mais l'azote et le phosphore sont en concentrations relativement faibles.

L'une des grandes classes de phytoplancton est constituée par les diatomées comportant un squelette de silice, fabriqué à partir du silicium dissous dans l'eau de mer. La production primaire des eaux de surface est essentiellement autotrophe et s'effectue à partir des constituants minéraux présents en solution dans l'eau de mer ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SiOH}_4$ ,  $\text{NH}_4^+$  ...) en utilisant la lumière comme source d'énergie. (Aminot, et al., 2004)

La méthode d'analyse des sels nutritifs repose sur la colorimétrie. L'utilisation d'analyseurs automatiques de type « SKALAR » est fortement recommandée. Cependant, des mesures

dites manuelles peuvent également être utilisées pour la mesure de certains paramètres délicats comme le phosphate.

### *3.6.6.1 Principe de la méthode*

Le principe général du dosage des sels nutritifs est basé sur les réactions de coloration et d'absorbance de chaque sel. En effet, ces sels réagissent dans certaines conditions (température, pH, présence de catalyseur,...) avec des réactifs spécifiques pour donner une coloration absorbant la lumière à une certaine longueur d'onde. L'absorption de l'énergie lumineuse dépend de l'intensité de la coloration. De même cette dernière est d'autant plus importante que la solution est concentrée en sels nutritifs dosés.

### *3.6.6.2 Echantillonnage*

Le prélèvement pour la mesure des sels nutritifs s'est effectué après celui de l'alcalinité dans des flacons en plastiques de 120 ml.

Une fois le flacon rempli, 100µl de chlorures de mercure ( $\text{HgCl}_2$ ) ont été ajoutés immédiatement pour inhiber toute activité biologique, puis conservés dans une glacière jusqu'à l'arrivée au laboratoire pour l'analyse.

### *3.6.6.3 Analyse au laboratoire*

Les dosages des sels nutritifs sont faits au laboratoire de Sidi Fredj sur une chaîne automatisée SKALAR (Auto-analyzer SAN PLUS), Selon les protocoles associés à cet appareil.

Chaque type de sel est analysé différemment par une méthode appropriée à lui

- 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).

### *3.6.6.4 Test de reproductibilité :*

Pour vérifier la fiabilité de la mesure on a effectué des tests de reproductibilité et de répétabilité sur un doublon prélevé à 70m et sur une solution standard CRM

### 3.6.7 Chlorophylle a

La mesure de la chlorophylle a est un indicateur de la biomasse phytoplanctonique du milieu marin. Ce pigment est présent chez tous les organismes photosynthétiques aérobies ; il est sensible à la lumière et peut être dégradé en présence d'acide (Oriol, et al., 2015)

#### 3.6.7.1 Principe de la méthode

La méthode fluorimétrique utilise la propriété qu'ont les pigments chlorophylliens d'émettre une fluorescence rouge lorsqu'ils sont excités par de la lumière bleue ou ultra-violette. Le fluorimètre doit donc être équipé d'une lampe émettant dans le bleu, d'un filtre d'excitation bleu (420- 450nm) et d'un filtre d'émission rouge (> 665nm). La méthode est basée sur la mesure de fluorescence de l'échantillon avant et après acidification. (Oriol, et al., 2015)

#### 3.6.7.2 Echantillonnage

L'échantillonnage de la chlorophylle-a a été fait en dernier, dans des bouteilles en plastique bien enveloppées dans des sachets noirs, pour éviter tout contact avec la lumière

Les échantillons d'eau de mer sont conservés au frais et à l'abri de la lumière (dans une glacière munie de pains de glace).

#### 3.6.7.3 Analyse au laboratoire

##### 3.6.7.3.1 Filtration des échantillons

Nos échantillons de 1.5l sont filtrés le jour même de la sortie, sur des filtre Whatman GF/F de 47mm de diamètre en utilisant une rampe de filtration reliée à une pompe à vide munie d'un manomètre.

Juste avant que le filtre ne vienne à sec, arrêter le vide (pour éviter l'éclatement des cellules). Plier le filtre à l'aide des pinces, face chargée à l'intérieur. Éviter tout contact des pinces et des particules présentes sur le filtre

##### 3.6.7.3.2 Extraction de la chlorophylle-a

- Placer, à l'aide de la pince à bouts plats, les filtres dans les tubes à centrifuger en verre ;
- Ajouter 5ml d'acétone 90% à l'aide d'une micropipette ;
- Broyer le filtre à l'aide d'une baguette de verre à brisure nette ;
- Compléter le volume d'extraction (10 ml) avec 5ml d'acétone 90% ;

## MATÉRIELS ET MÉTHODES

- Placer les tubes 24h au réfrigérateur (+4°C), sur un portoir recouvert de papier aluminium, afin de protéger les échantillons de tout choc lumineux.

### 3.6.7.3.3 Mesure de la chlorophylle-a par le fluorimètre

#### 3.6.7.3.3.1 Mesure du blanc

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

#### 3.6.7.3.3.2 Mesure de la fluorescence des échantillons

- Sortir les tubes du réfrigérateur. Agiter les tubes.
- Centrifuger 5 min à 3000 tours/min de préférence dans une centrifugeuse réfrigérée à +4°C.
- Remettre en suspension les morceaux de filtre qui se sont déposés sur les parois du tube.
- Centrifuger à nouveau 10 min.
- Prélever alors le surnageant et le transférer dans un tube de mesure. Mesurer la fluorescence  $F_0$ .
- Rajouter entre 10 et 20 $\mu$ l d'HCl 0,3N par ml d'extrait. Agiter et mesurer la fluorescence  $F_a$  quand le signal est stable (1 à 5 minutes après l'ajout d'acide)

### 3.6.7.3.4 Détermination de la droite d'étalonnage

#### 3.6.7.3.4.1 Détermination de la concentration de la solution-mère de chlorophylle a par spectrophotométrie

- Diluer le contenu de l'ampoule de chlorophylle-a (chlorophyll a from Spinach 1mg ; ref C-5753 chez Sigma-Aldrich). dans 100ml d'acétone à 90% ;
- Diluer 20 fois cette solution 5ml de la solution mère + 95ml d'acétone à 90%  
Régler le zéro du spectrophotomètre avec l'acétone à 90% ;
- Vérifier la pureté de la solution de chlorophylle a en effectuant un spectre d'absorption entre 700 nm et 400nm. Les pics d'absorption doivent se situer à 432nm et 664 nm. Et Vérifier également que le spectre ne présente pas le moindre léger pic à 505 nm. Sinon, il y a contamination par la phéophytine ;
- Si la solution est pure, mesurer la densité optique ( $D_0$ ) de la solution à 664 nm  
En déduire la concentration réelle de la solution (équation de Beer-Lambert) ;

$$D_0 = \varepsilon \times L \times C \quad 30$$

## MATÉRIELS ET MÉTHODES

$\varepsilon$  : Coefficient d'absorption spécifique = 87,67

L : Longueur du trajet optique en cm

C : Concentration en g/l

- Diluer alors cette solution afin d'obtenir une  $D_{0}$  inférieure ou égale à 0,02. C'est la condition nécessaire pour que la relation entre la concentration et la fluorescence soit toujours linéaire (mentionné le facteur de dilution).

### 3.6.7.3.5 Préparation de la gamme étalon

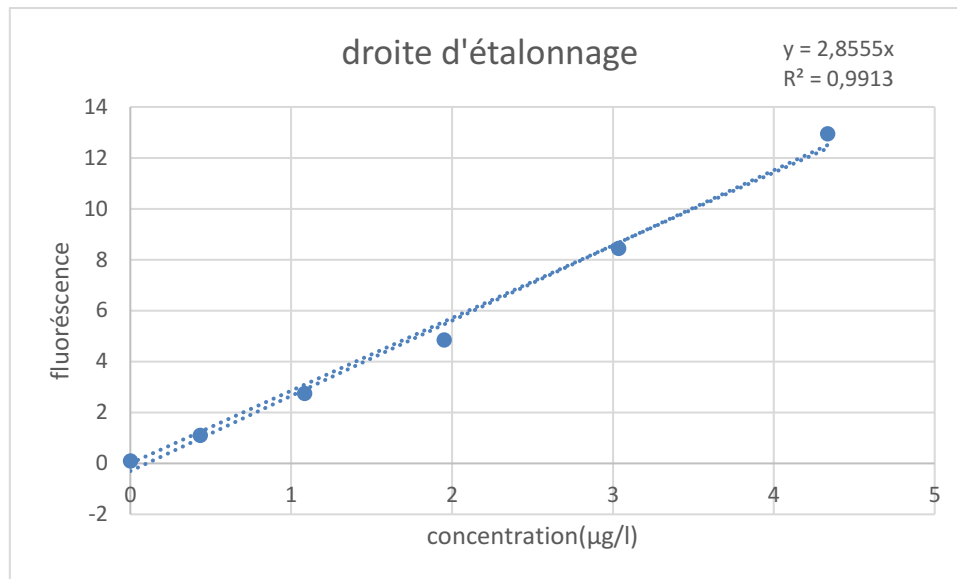
Préparer ensuite la gamme étalon à partir de la solution mère diluée comme suit :

Tableau 4 : Le volume de la solution mère à prélever pour préparer la gamme étalon

Étalon	1	2	3	4	5	6
Concentration ( $\mu\text{g/l}$ )	0.4334436	1.08360899	1.95049618	3.03410517	4.33443595	0
Volume prélevé de la solution mère ( $\mu\text{l}$ )	100	250	450	700	1000	0
Volume totale (ml)	5	5	5	5	5	5

- Mesurer pour chaque tube la fluorescence  $F_0$  avant acidification et  $F_a$  après acidification (ajout de 50  $\mu\text{l}$  d'HCl 0,3 N).
- Tracer la droite  $F_0 = K_c \times C_a$

On aura la droite d'étalonnage suivante



**Figure 13** Droite d'étalonnage de la chlorophylle-a

A partir de cette droite d'étalonnage en déduit la constante de calibration  $Kx = 1/Kc$ , et le rapport  $(F_0/F_a)_{max}$  qui est la moyenne des rapports  $(F_0/F_a)$  pour chaque dilutions

#### 3.6.7.4 Calcul de la concentration en chlorophylle-a des échantillons

Selon Holm-Hansen (1965) et Lorenzen (1967)

$$[Chlo] = Kx \times (F_0 - F_a)_{max} \times \left( \frac{F_0 - F_a}{(F_0/F_a)_{MAX} - 1} \right) \times [V_{ext}/V_{filtré}] \quad 31$$

$$[Pheo] = Kx \times (F_0 - F_a)_{max} \times F_a \times \left( \frac{1 - \left( \frac{F_0}{F_a} \right) - 1}{(F_0/F_a)_{MAX} - 1} \right) \times [V_{ext}/V_{filtré}] \quad 32$$

**[Chla]** : Concentration en chlorophylle active, (µg/L)

**[Pheo]** : Concentration en phéopigment, (µg/L)

**F<sub>0</sub>** : Fluorescence de l'échantillon avant acidification

**F<sub>a</sub>** : Fluorescence de l'échantillon après acidification

**V<sub>ext</sub>** : Volume de l'extrait, (L)

**V<sub>filtré</sub>** : Volume de l'eau de mer filtré, (L)

**(F<sub>0</sub>/F<sub>a</sub>)<sub>max</sub>** : Rapport d'acidification de la chl a pure de l'appareil de mesure (cf. étalonnage du fluorimètre)

**Kx** : Constante de calibration du fluorimètre

#### 3.6.7.5 Evaluation de la méthode

Pour estimer l'incertitude de la méthode on a fait trois (3) essais avec différentes méthodes sur un échantillon d'eau de mer

- Test extraction avec acétone avec broyage et centrifugation (test 1)
- Test extraction avec acétone sans broyage et avec centrifugation (test 2)
- Test extraction avec acétone seulement (test3)

### 3.7 Récolte de données

On a récolté plus que nos données obtenues lors de l'analyse de nos échantillons prélevé le 23/04/2018 des données des années précédentes effectué par Mr Zerrouki dans le cadre de sa thèse intitulée : « suivie de l'acidification et d'eutrophisation dans la cote algéroise », présenté comme suite :

*Tableau 5: Tableaux des données des années précédentes récolté et utilisé pour compléter nos résultats*

Mois/année	Profondeurs (m)	Paramètres
Juin 2014	1 ;10 ; 50	O <sub>2</sub> , AT, T, S, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
Mars 2015	1 ;10 ; 50	O <sub>2</sub> , AT, T, S, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , chlorophylle-a
Aout 2015	1 ;10 ; 30 ; 50 ;70 ;100	O <sub>2</sub> , pH, AT, T, S, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , chlorophylle-a
Aout 2016	1 ;10 ; 40 ; 50	O <sub>2</sub> , pH, AT, T, S, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
Septembre2016	1 ;30 ; 50 ; 75 ; 100	O <sub>2</sub> , pH, AT, T, S, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
Mars2017	1 ;10 ; 100	O <sub>2</sub> , pH, AT, T, S, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
Avril2017	1 ;10 ;30 ;50 ;100	O <sub>2</sub> , pH, AT, T, S, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>

Le pCO<sub>2</sub> de chaque année a été calculé par la macro CO<sub>2</sub>Sys\_v2 sur Excel

Résultats

&

Discussions

## 4. Résultats et discussions

Les résultats de mesure des paramètres physicochimiques obtenus lors de la sortie sur terrain a notre station d'étude le 23/04/2018 sont représentés et comparés avec les travaux précédents par un ensemble de graphiques, ainsi que les tests de reproductibilité et de répétabilité seront reportés sur les tableaux comme suite :

### 4.1 Température et salinité :

*Tableau 6: Résultats obtenue pour la température et la salinité et la précision pour chaque appareil utilisé*

Paramètres	Température	Salinité
Unité	°C	PSU
Maximum	13	37.2
Minimum	10.3	36.5
Précision de l'appareil	±0.4	±

### 4.2 Oxygène dissous :

#### 4.2.1 Résultats de tests de reproductibilité :

Une série de tests de blanc et de reproductibilité de thiosulfate a été effectuée avant la sortie

Le 23/04/2018 jour de la sortie

*Tableau 7: Résultats des tests de reproductibilité de l'oxygène dissous*

Tests	Ve <sub>q1</sub> (ml)	V <sub>f</sub> (ml)	Ve <sub>q2</sub> (ml)	Ve <sub>q2</sub> réel Ve <sub>q2</sub> +(V <sub>f</sub> - Ve <sub>q1</sub> )	B
1	5,12	5,204	5,055	5,139	-0,019
2	5,103	5,18	5,089	5,166	-0,063
3	5,119	5,194	5,017	5,092	0,027
4	5,122	5,224	5,043	5,145	-0,023
5	5,125	5,204	5,005	5,084	0,041
6	5,121	5,196	5,076	5,151	-0,03
Moyenn e	5,1183333 3	-	-	-	-0,01116667

Le blanc chimique présente la moyenne entre les six tests B=-0.01

Calcule de la concentration de thiosulfate

- $V_{KIO_3} = 1\text{ml}$

## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

- $N_{KIO_3} = 0.1 \text{ N}$

Tableau 8: la concentration de thiosulfate calculé

Date	Vthio (ml)	Nthio
23/04/2018	5,11833333	0,01949508

D'autres analyses semblables sont présentées dans l'annexe 4

### 4.2.2 Résultats de test de répétabilité :

Tableau 9: Résultats de test de répétabilité de l'oxygène dissous

Profondeurs	[O <sub>2</sub> ] μmol/l
70m	230,5425
70m	230,5446

Selon les résultats obtenus : on a un écart de  $0.02 \mu\text{mol/kg}$ .

### 4.2.3 Les résultats de calcul d'incertitudes :

Tableau 10: l'incertitudes de l'oxygène dissous

	KIO <sub>3</sub>	Thiosulfate	L'oxygène
Incertitude(μmol/l)	$\pm 6,0788 \cdot 10^{-5}$	$\pm 0,0001$	$\pm 0,005$

### 4.3 pH :

Tableau 11: Résultats obtenue du pH et la précision de pH mètre

Paramètre	pH
Maximum	8.18
Minimum	8.08
Précision	$\pm 0.002$

#### 4.3.1 La qualité d'électrode :

Tests	1	2
Sortie1	100.33	99.51

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

## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

### 4.4 Alcalinité :

#### 4.4.1 Résultats des tests de reproductibilité :

Les résultats des derniers tests sur un même échantillon d'eau de mer sont présentés dans le tableau ci-dessous

5. *Tableau 12 : Les résultats des tests de reproductibilité*

Tests	Poids(g)	V eq (ml)	AT ( $\mu\text{mol/kg}$ )
1	108,071	2,80402757	2594,6161
2	108,5174	2,81475333	2593,82674
3	108,2161	2,80678206	2593,68251

Selon les résultats présentés dans le tableau ci-dessus on remarque que l'écart entre les tests est d'environ  $1,2 \mu\text{mol/kg}$ .

#### 5.1.1 Résultats de test de répétabilité :

*Tableau 13: Résultats de test de répétabilité d'AT*

Profondeurs	AT $\mu\text{mol/kg}$
40m	2622,530
40m	2626,786

L'écart entre les deux (2) doublons est de  $4,2 \mu\text{mol/kg}$

### 5.2 Sels nutritifs :

#### 5.2.1 Résultats des tests de reproductibilité /répétabilité :

*Tableau 14: Résultats des tests de reproductibilité des sels nutritifs*

Échantillon	$\text{NO}_3^- \mu\text{mol/l}$	$\text{NO}_2^- \mu\text{mol/l}$	$\text{PO}_4^{3-} \mu\text{mol/l}$	$\text{Si (OH)}_2 \mu\text{mol/l}$
Profondeur 70m	0,3478	0,3082	0,1324	2,4576
Doublons à 70m	0,3826	0,2845	0,1740	1,5902
Ecart	0,0348	0,0237	0,0416	0,8674
CRM	0.63	0.0	0.47	3.8
CRM mesuré	0,1739	0,1660	0,6804	65,6329
Ecart	0,4562	0.1660	0,2104	61,8329

D'après ces résultats, nos valeurs de sels nutritifs sous-estiment la réalité car l'écart entre l'échantillon et son doublon est grand. Et on remarque que le SKALAR surestime les nitrates

et sous-estime les phosphates pour cela on n'a pas utilisé les valeurs de sels nutritifs dans l'interprétation de nos résultats.

### 5.3 Chlorophylle-a :

#### 5.3.1 Résultats de test d'évaluation de la méthode d'extraction :

Les résultats des trois tests sont représentés dans le tableau suivant

Tableau 15: Résultats de tests d'évaluation de la méthode d'extraction de la chlorophylle-a

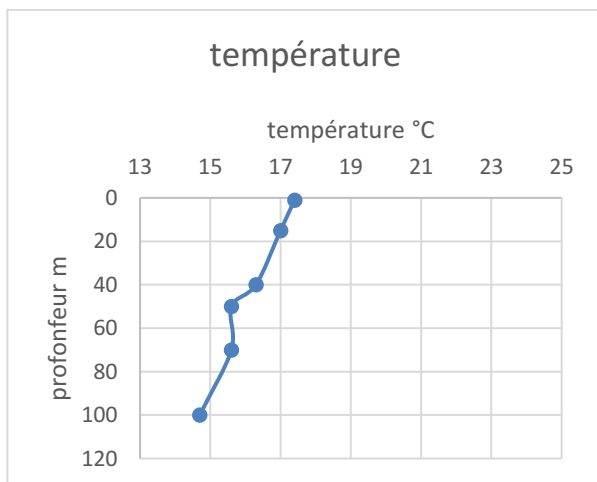
Test	F <sub>0</sub> avant acidification	F <sub>a</sub> après acidification
1	45.72	0.10674138
2	14.9	0.03478667
3	7.35	0.01715987

D'après ces résultats, nos valeurs de chlorophylle-a sous-estiment la réalité car nos travaux de mesure de chlorophylle sont réalisés sans broyage du filtre.

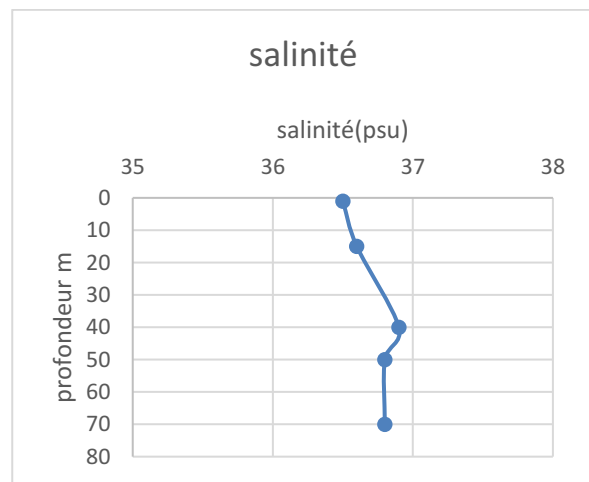
Ce test d'évaluation de la méthode est réalisé après l'analyse de nos échantillons.

### 5.4 Hydrologie de la station étudiée

#### 5.4.1 Température et salinité



**Figure 14** Distribution verticale de la température à la station d'étude (Baie de Bou Ismail)



**Figure 15** Distribution verticale de la salinité à la station d'étude (Baie de Bou Ismail)

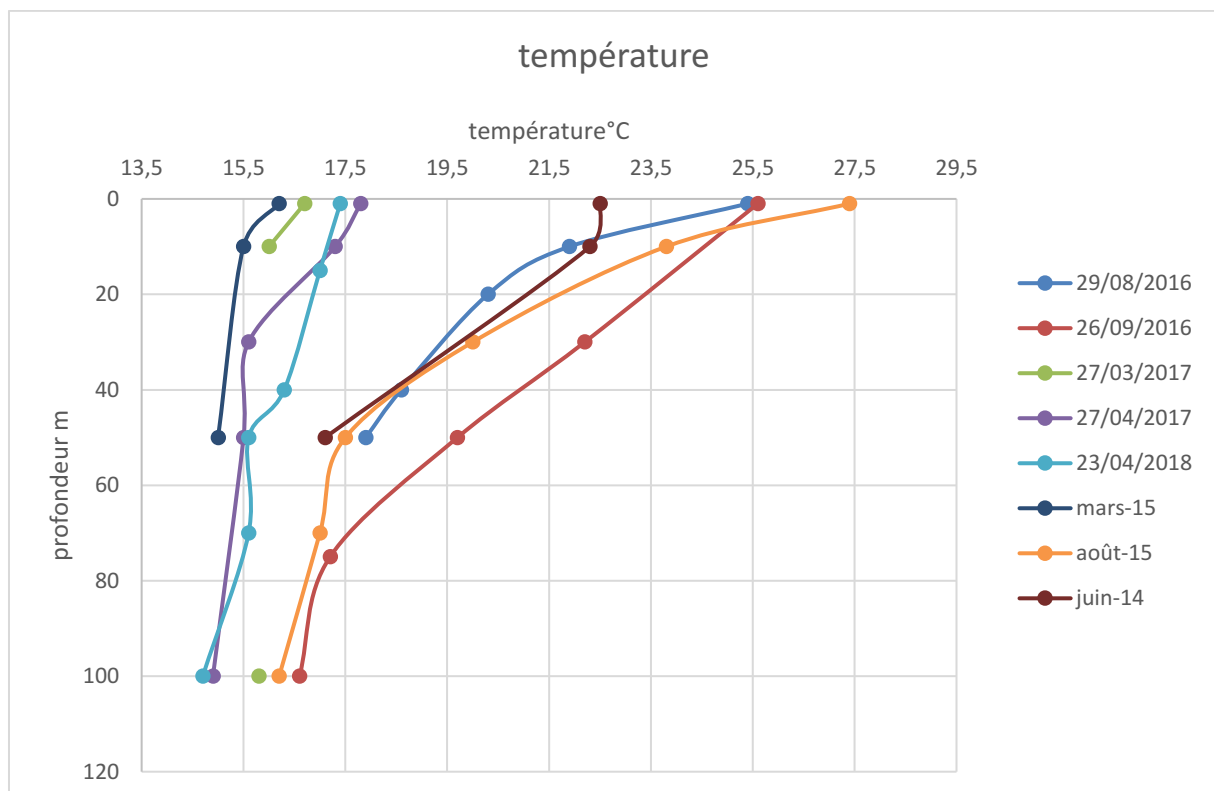
La figure 15 montre que la température diminue progressivement de la surface (1m) jusqu'à la profondeur (100m) avec un maximum de 17,4°C à 1m et un minimum de 14,7 °C à 100m.

## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

L'analyse des données climatologiques acquises pendant la sortie et les résultats obtenus lors des années précédentes ; nous indiquent que les valeurs de température mesurées correspondent à la saison d'échantillonnage.

La salinité dans les premiers mètres (1m à 15m) de la colonne d'eau (Figure 16) varie entre 36.5psu et 36.6psu, et elle augmente progressivement avec la profondeur jusqu'à un maximum de 37.2 psu à 100m. Cette augmentation de salinité est liée directement à l'augmentation de densité et la diminution de température avec la profondeur (Figure15).

Cette valeur reste faible pour être typiquement méditerranéenne (38.4-41.2psu). En effet la mer Méditerranée est caractérisée par le fait que les pertes d'eau par évaporation y sont plus importantes que les apports par précipitation et ruissellement, ce déficit, qui implique une concentration en sel, conduit à des entrées des eaux atlantiques par le détroit de Gibraltar qui ont une salinité de 36.15psu et 36.18psu. Les caractéristiques de cette dernière seront modifiées le long de son trajet pour devenir Modified Atlantic Water (MAW) (Millot, 1989)



**Figure 16** Distributions verticales des températures pour différentes saisons

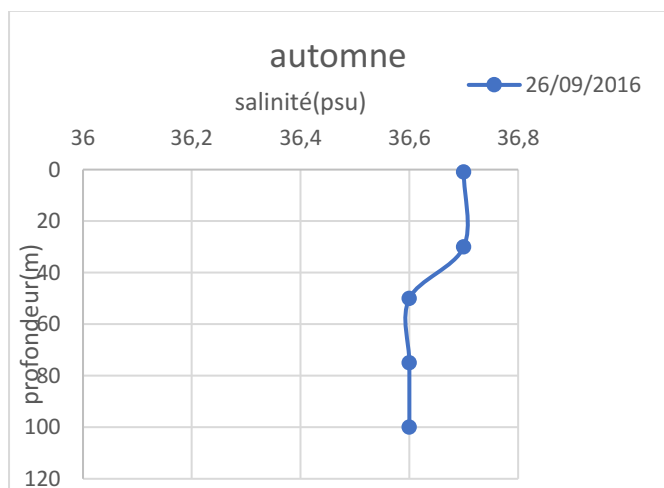
En comparant les températures mesurées en Avril 2017 et Avril 2018 on trouve que c'est presque les mêmes valeurs (même saison) pour les eaux de surfaces, ensuite elle diminue

## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

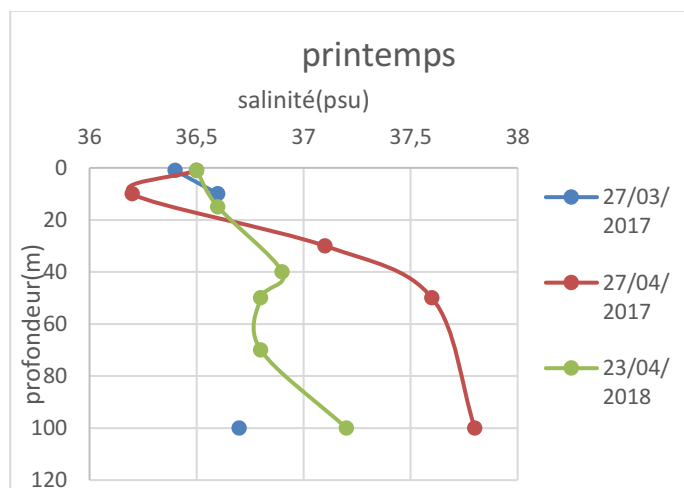
légèrement avec la profondeur. L'homogénéisation de la température le long de la colonne d'eau pour la période printanière est peut-être expliquée par le brassage des eaux en cette période.

Contrairement aux périodes estivale et automnale où elle chute rapidement ce qui est probablement lié à l'installation de la thermocline saisonnière pour les mois d'Août et Juin, qui induit un gradient important entre la surface et le fond.

Pour le mois de Septembre la chute de la température des eaux est légèrement et moins importante par rapport à celle d'été, ce qui peut revenir à une réduction de l'épaisseur de la thermocline et le début du mélange.



**Figure 17** Distribution verticale de la salinité pour la saison automnale



**Figure 18** Distributions verticales de la salinité pour la saison printanier

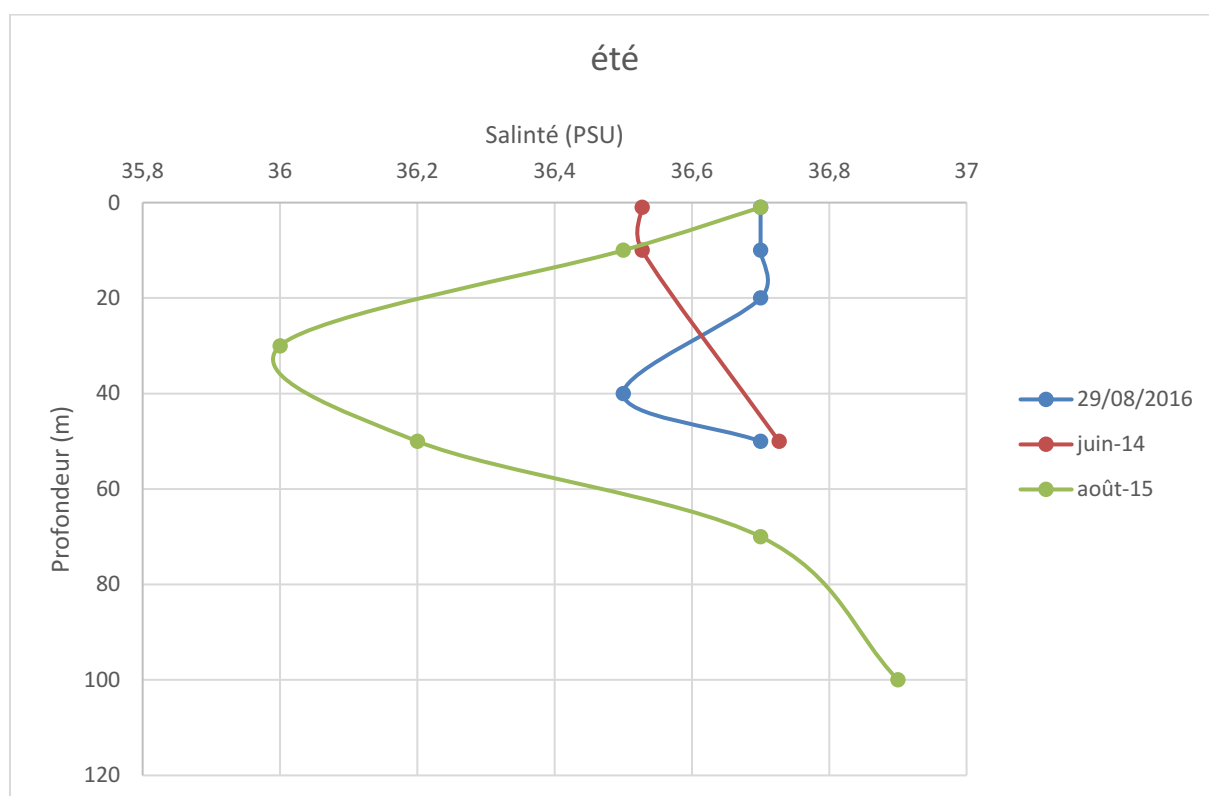
D'après les résultats obtenus en septembre 2016 (période automnale), la salinité des eaux de surface est plus élevée que celle du fond, avec une stabilité de 36,7 dans la première tranche de la colonne d'eau de 1 à 30m et une légère diminution de 0,1 dans la deuxième tranche d'eau de 30 à 100m. On remarque que la salinité est presque homogène le long de la colonne d'eau, cela est peut-être dû au commencement du brassage des eaux en cette période

Au printemps, la salinité des eaux de surface (1m) pour mars et avril 2017 présente une différence de 0,3 qui est probablement due au taux de précipitation dans les deux périodes, mais elle diffère tout en descendant plus bas ; pour avril 2017 la salinité diminue dans la première tranche (1 à 15m) de 0,3 et augmente dans la deuxième tranche pour atteindre un maximum de 37,8

## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Si on compare la salinité d'avril 2017 à celle d'Avril 2018 on remarque que les eaux de surface (1m) présentent les mêmes valeurs 36.5 ensuite elles augmentent pour atteindre un maximum a 100m avec un écart de 0.6psu.

Le maximum de salinité observé pour avril 2017 à 100 m (37.8) est peut-être due à une remontée des eaux intermédiaires. Cette élévation remarquable peut être expliquée par la résurgence côtiers le long du talus. (Milot,1987)



**Figure 19** Variations de la salinité en période estivale pour différentes années

D'après la figure 6 On remarque que la salinité en Juin 2014 présente une stabilité dans les dix (10) premiers mètres, et augmente ensuite avec la profondeur.

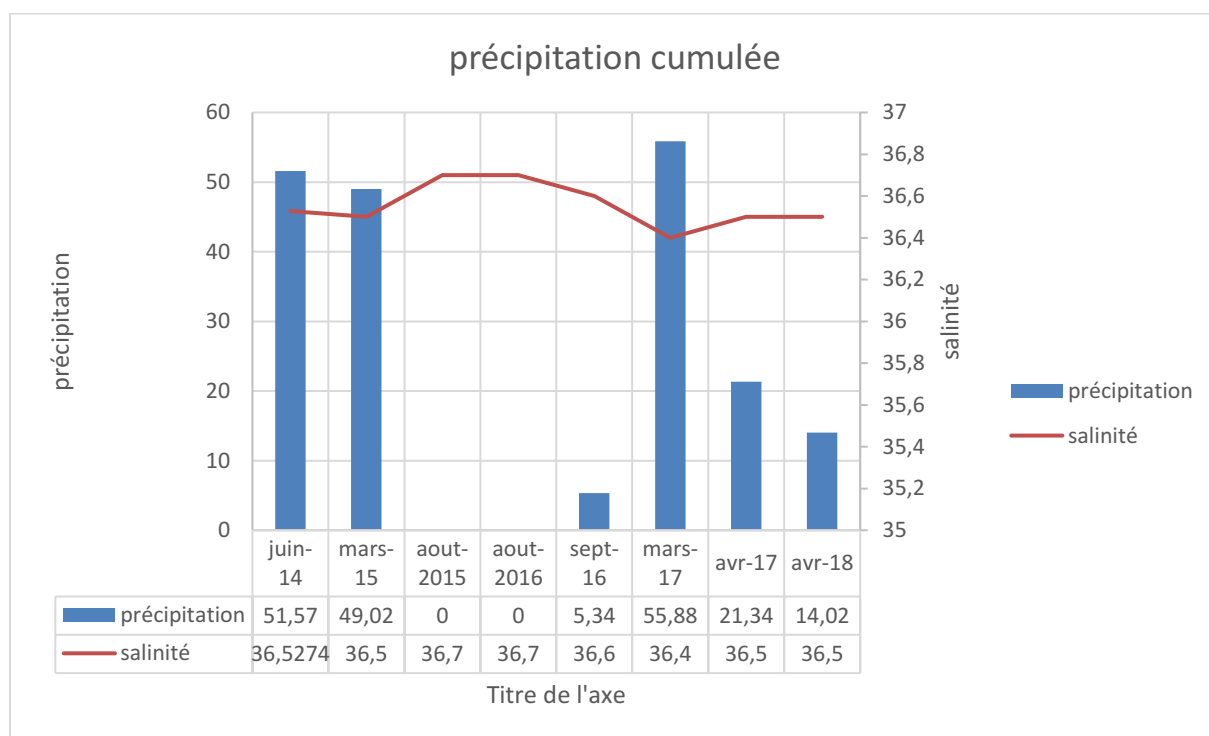
La salinité des eaux de surface (1m) des périodes Aout 2015 et 2016 présente une même valeur de 36.7 ; de 1m à 40m elle diminue de 0.7psu (Aout 2015) et de 0.2 (Aout 2016) et elle augmente pour marquer un maximum de 36.9psu à 100m (Aout 2015).

L'augmentation de salinité au-delà de 40m est peut-être liée au gradient de température due à la thermocline saisonnière

## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

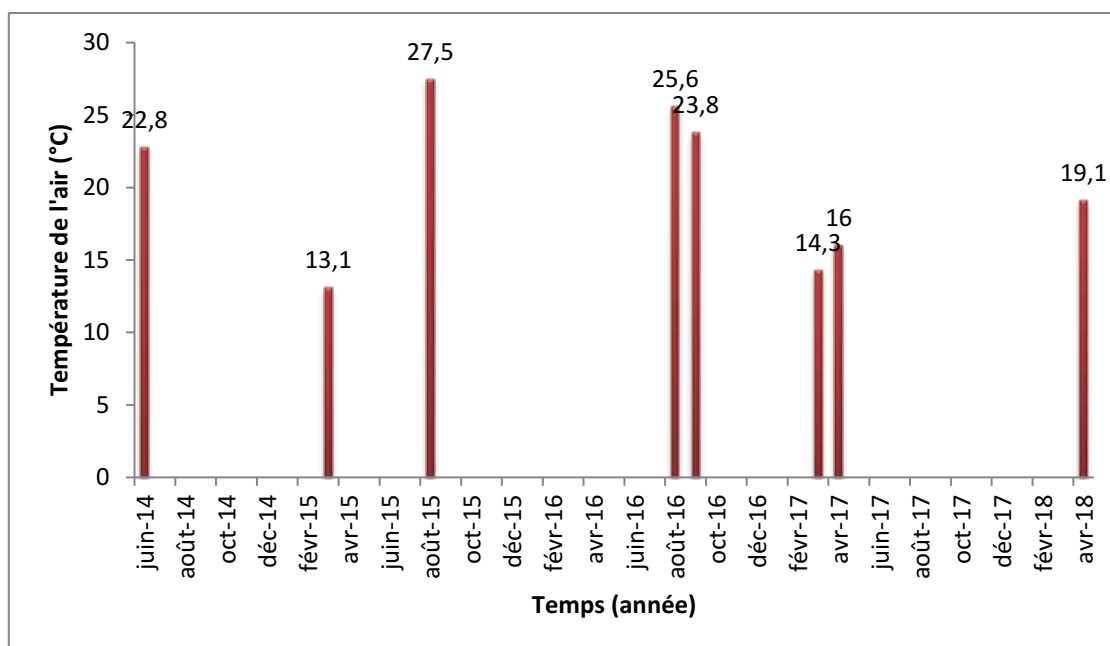
Malgré le large intervalle de variation de température (8.9°C) observé d'une période à une autre, la salinité varie peu (0.4). Par contre en profondeur la salinité augmente plus pendant la période printanière que pour la période estivale.

Les variations de salinité observée en surface (1m) peuvent être influencées par les conditions météorologiques de la zone d'étude qui varient d'une saison à une autre. Cette hypothèse est confirmée par la figure (18 ,19,20) où la salinité des eaux de surface semble corrélée avec les taux de précipitation enregistrés dans la zone durant la période d'étude La ou la précipitation est maximale on observe un abaissement de salinité telle que juin 2014 et mars 2017 contrairement aux périodes estivales comme aout 2015 2016 ou la précipitation est nulle la salinité présente de forte valeur (Figure 21).



**Figure 20** variations saisonnières et annuelles de la salinité et de la précipitation (Tutiempo, 2018)

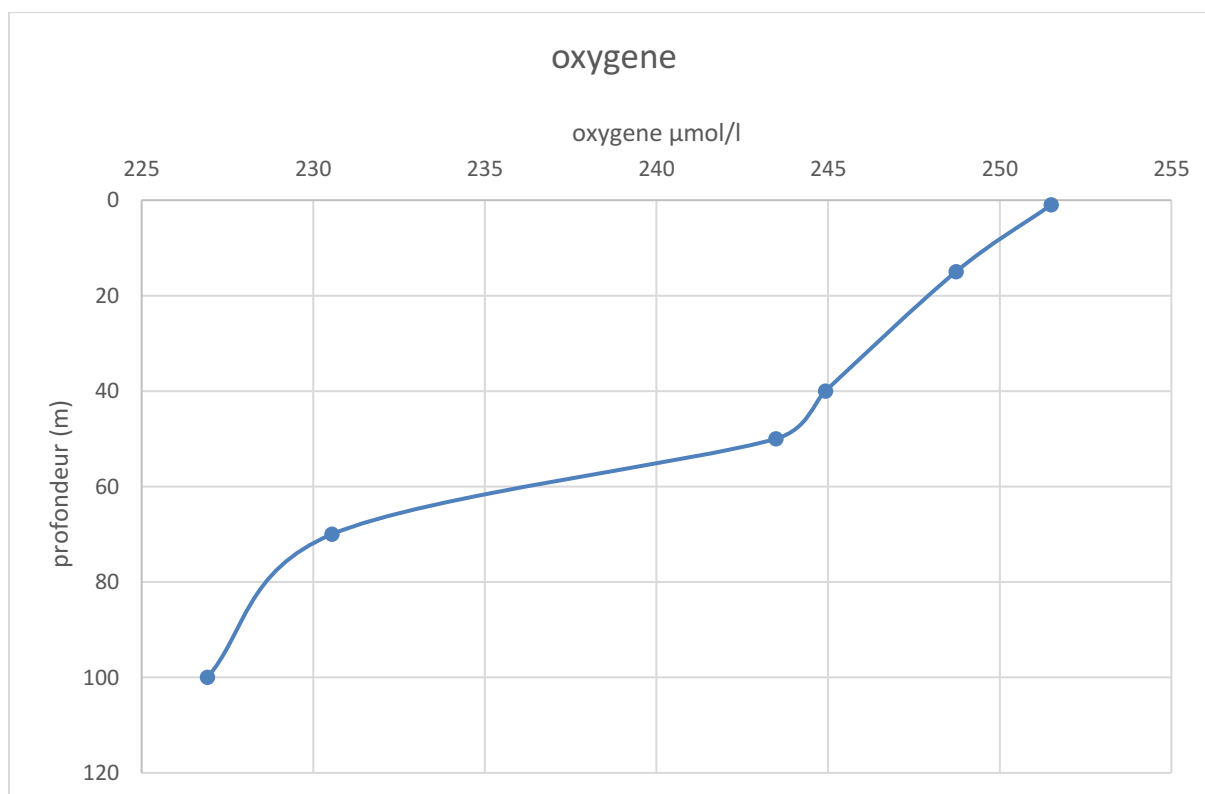
## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS



**Figure 21** Température de l'air (°C) en fonction du temps(années)

### 5.5 Analyse de la biogéochimie dans la station étudiée

#### 5.5.1 Oxygène



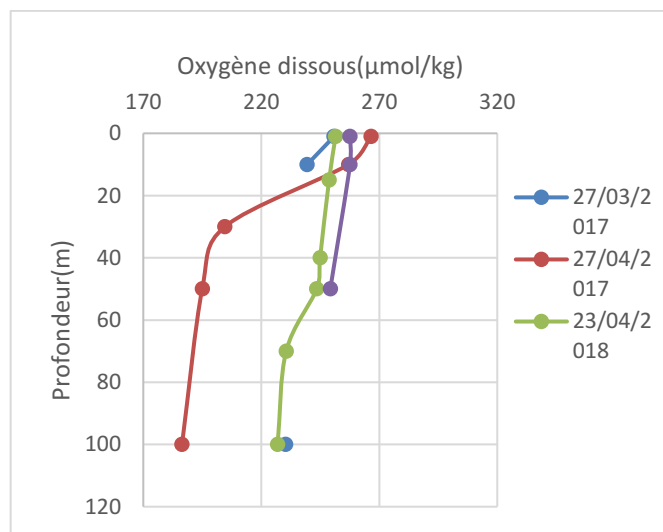
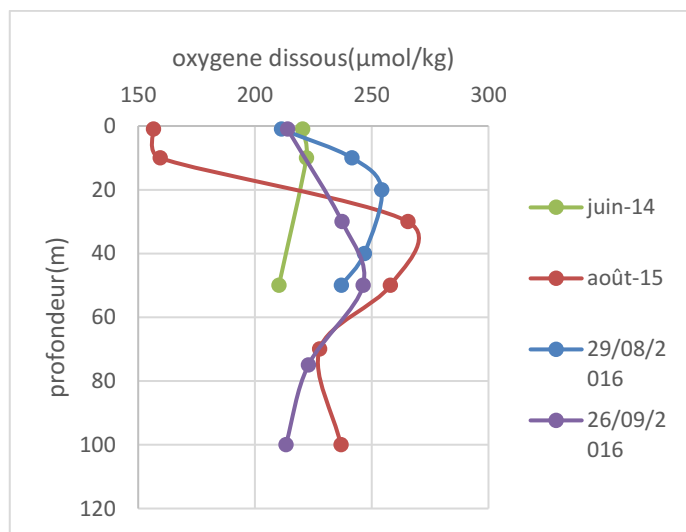
**Figure 22** Concentration d'oxygène dissous ( $\mu\text{mol/l}$ ) du mois d'Avril 2018 en fonction de la profondeur

## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Les teneurs en oxygène dissous observées entre la surface et le fond présentent un intervalle de 24,584  $\mu\text{mol/L}$ , le maximum d'oxygène est observé dans les eaux de surface avec une concentration de 251.497  $\mu\text{mol/L}$  et le minimum est observé à 100 m avec une concentration de 226.912  $\mu\text{mol/L}$ .

Pour la tranche d'eau entre 0 et 50 m l'oxygène dissous diminue légèrement d'environ 10  $\mu\text{mol/L}$ , cela peut être due à la diminution de l'influence des flux air-mer et de la photosynthèse tout en descendant vers la profondeur. Au-delà de 50 m la teneur en oxygène dissous diminue progressivement, cette dernière est peut-être due à la dominance de la respiration qui consomme l'oxygène.

En réalité la teneur en oxygène peut varier fortement du fait de l'activité biologique (Copin-Montégut, 1996) la sursaturation des eaux superficielles est beaucoup plus liée à l'activité synthétique, alors que les concentrations faibles des eaux profondes en oxygène sont liées à la dégradation des matières organiques. (Copin-Montégut, 1996)



**Figure 23** Variations des teneurs d'oxygène pour la période estivale et automnale en fonction de la profondeur

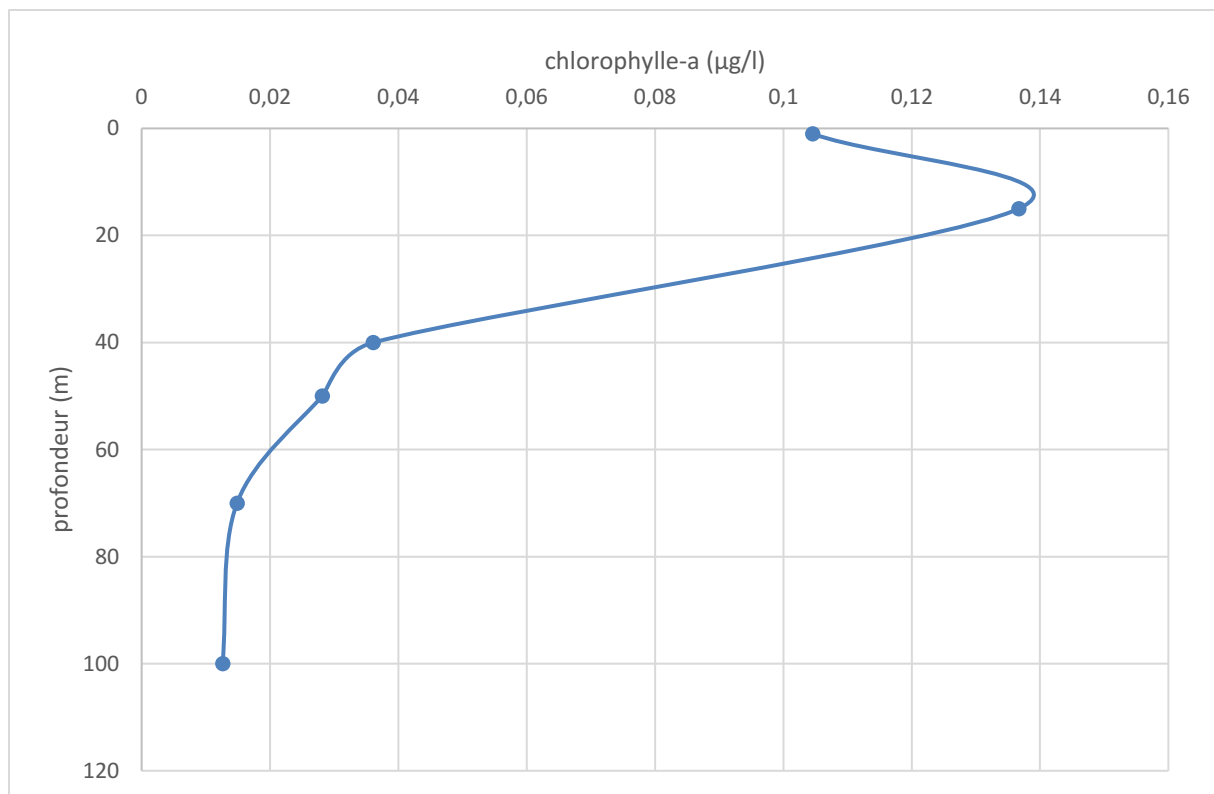
**Figure 24** Variations des teneurs d'oxygène pour la période printanière en fonction de la profondeur

Les teneurs en oxygène obtenus pendant les périodes printanières indiquent que les eaux superficielles sont en sur saturation en oxygène du fait que ce sont des périodes de blooms phytoplanctonique (Auger, et al., 2014), ainsi que la température de l'air et des eaux superficielles à cette période favorisent la solubilité de l'oxygène ; ce qui n'est pas le cas pour les périodes estivales où l'élévation de la température réduit les flux air-mer, (Figure 22).

Au-delà de 10 m, pour la période estivale (Aout-2015) la concentration d'oxygène augmente jusqu'à atteindre un maximum à 50 m, celle-là est peut-être due à la présence d'un maximum d'activité photosynthétique a cette profondeur (DCM)

Si on compare les deux périodes Aout 2016 et Septembre 2016 on remarque que le maximum d'oxygène dissous change de profondeur, en réalité la profondeur du maximum d'oxygène augmente de l'été à l'automne, probablement en raison de la descente du phytoplancton ; ce dernier suit la disponibilité de lumière et de sels nutritifs.

### 5.5.2 Chlorophylle-a



**Figure 25** Variations des concentrations de la chlorophylle-a ( $\mu\text{g/l}$ ) pour mois d'Avril 2018 en fonction de la profondeur

Le maximum de la chlorophylle est observé dans les premiers 15 m avec une valeur de  $0,136\mu\text{g/l}$  ; et au-delà de cette profondeur, les concentrations diminuent le long de la colonne d'eau jusqu'à un minimum de  $0,014\mu\text{g/l}$  à 100 m.

## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Les deux paramètres, oxygène et chlorophylle diminuent avec la profondeur du fait que la lumière s'atténue tout en descendant vers le fond ; vue que la lumière est un facteur limitant pour la photosynthèse.

Si on compare nos résultats avec ceux du Service d'Observation en Milieu Littoral (SOMLIT) à la station de Marseille on trouve que les concentrations de la chlorophylle-a obtenues au mois d'Avril pour les années 2016,2017 sont inférieures à 0,5µg/l pour les eaux de surface ce qui est pratiquement le même intervalle de nos résultats (**Figure 38 ; annexe 5**).

Et ce qui correspond à de faibles teneurs en nitrates (0,20µmol/l en Avril-2018), nitrite (0,18 µmol/l en Avril-2018) et en phosphates (0,01 en Avril-2018) ; idem pour Avril 2016 et2017 C'est pratiquement les mêmes valeurs de SOMLIT (**figure 39 ,40,41 ; annexe5**)

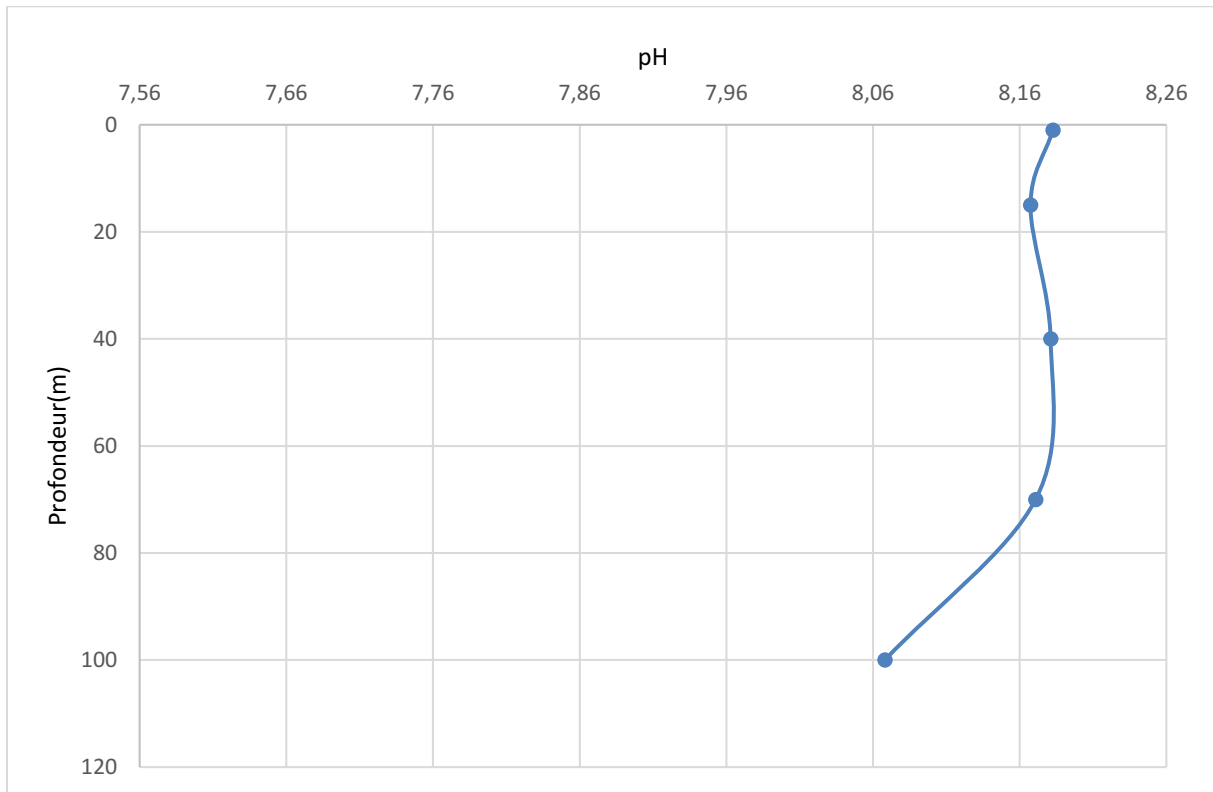
D'après **D'Ortenzio et al (2009)**qui ont fait une analyse des régimes trophiques dans la méditerranée à partir des données satellitaire (détecté en dessus de 35m de profondeur) Il a classé le bassin algérien en région de no bloom en raison des faibles concentrations de la chlorophylle détectées entre 0 et 35m ; ces régions représentent une faible biomasse à la fin du printemps et en été (D'Ortenzio, et al., 2009).

Pour notre zone côtière du bassin algérien on suppose qu'on est classé comme régime Coastal (6) ou la production est maximal en automne et minimale en printemps, ce qui explique les faibles concentrations de chlorophylle-a durant notre période d'échantillonnage (figure 46,47 ; annexe 9)

En 2015, **Lavigne et al** ont complété l'analyse de **D'Ortenzio** en allant plus vers les eaux profondes ; ils ont fait une analyse historique des profils verticaux avec une moyenne pour chaque mois (de 1998 jusqu'à 2014) pour des stations situées au large (figure 48 ; annexe 9). Pour le bassin sud occidental ils ont choisi un point situé à 38°N, 5°E. (Lavigne, et al., 2015)

La période de fin d'hiver début de printemps, est c'elle qui convient le plus à cas où les concentrations de la chlorophylle sont importantes en surface et elles diminuent avec la profondeur. A titre comparatif on peut supposer que notre station d'étude suit la tendance du large du bassin Algérien. (Figure 47 ; annexe 9)

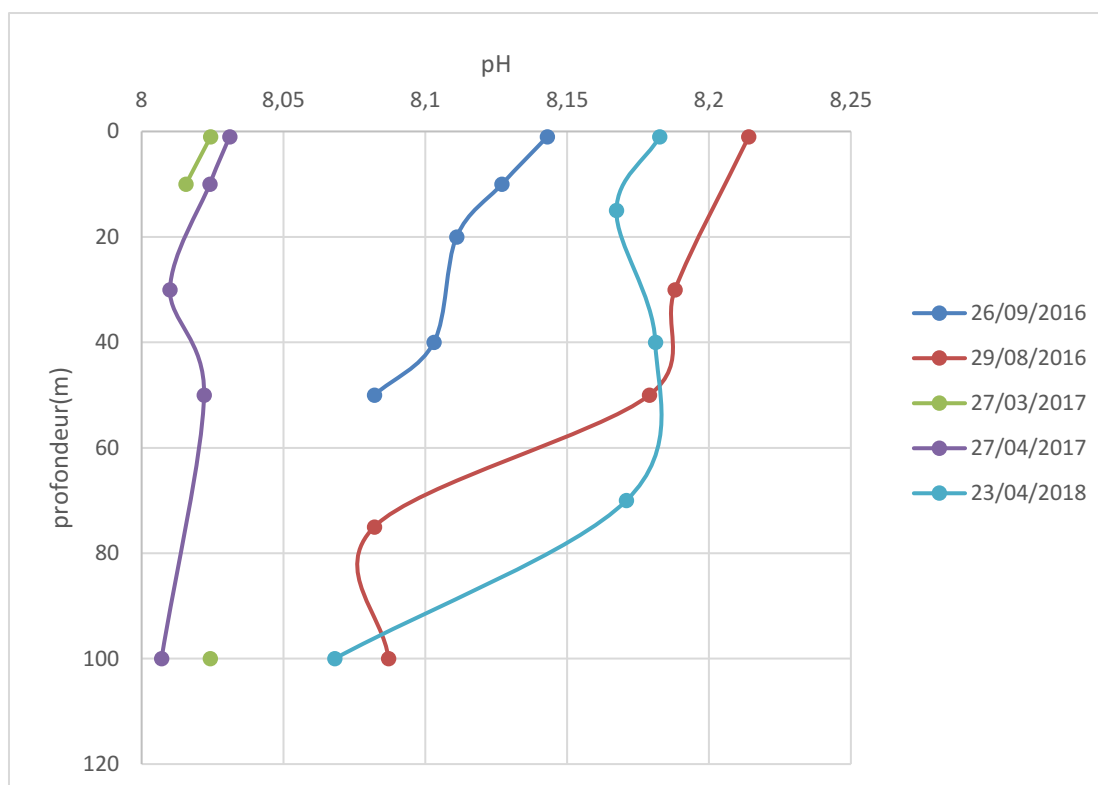
## 5.5.3 pH



**Figure 26** Distribution verticale du pH pour le mois d'Avril 2018

A partir de la figure 27 On observe une certaine stabilité du pH dans les premiers mètres de la colonne d'eau (1m à 40m). Qui est peut-être liée aux échanges de  $\text{CO}_2$  à l'interface air-mer ainsi que la photosynthèse dans cette tranche d'eau

Au-delà de 40m on remarque une diminution du pH à une valeur de 8.06 qui est probablement due à l'oxydation de la matière organique.



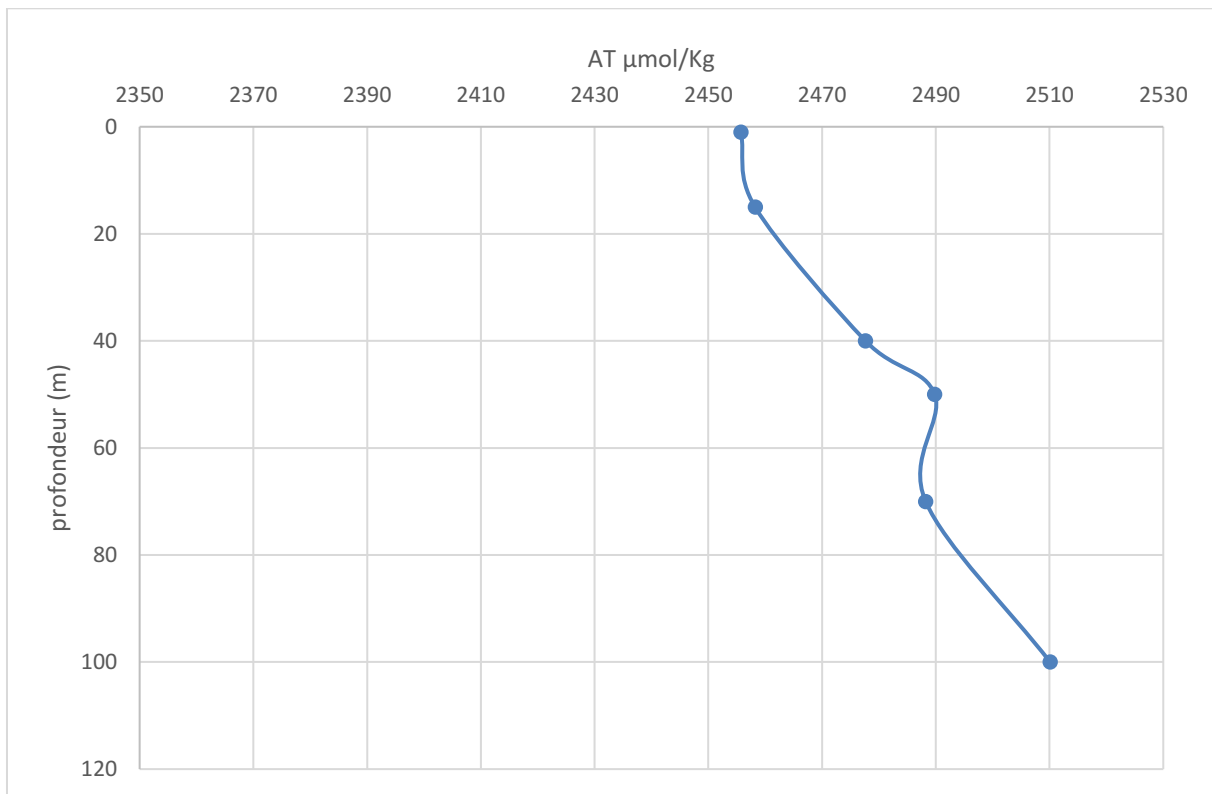
**Figure 27** Distribution verticale du pH pour les saisons estivale, automnale, et printanière

En période printanière, le pH de surface (1m) présente un écart de 0,15 entre Mars, Avril 2017 et Avril 2018, cela est probablement dû aux variations de la température de l'air d'une année à une autre (Figure 22) Au-dessous de 1m, on observe une certaine stabilité jusqu'à une profondeur de 40m à 50m, toujours en gardant presque de même écart de différence entre les deux périodes.

Au de-delà de ces profondeurs (40-50m) le pH présente une diminution qui est probablement due à la dégradation de la matière organique et à la dominance de la respiration à ces profondeurs.

Le pH de surface des périodes estivales (Août 2016) et automnales (Septembre 2016) présente un écart de 0,07 et diminue le long de la colonne d'eau étudiée.

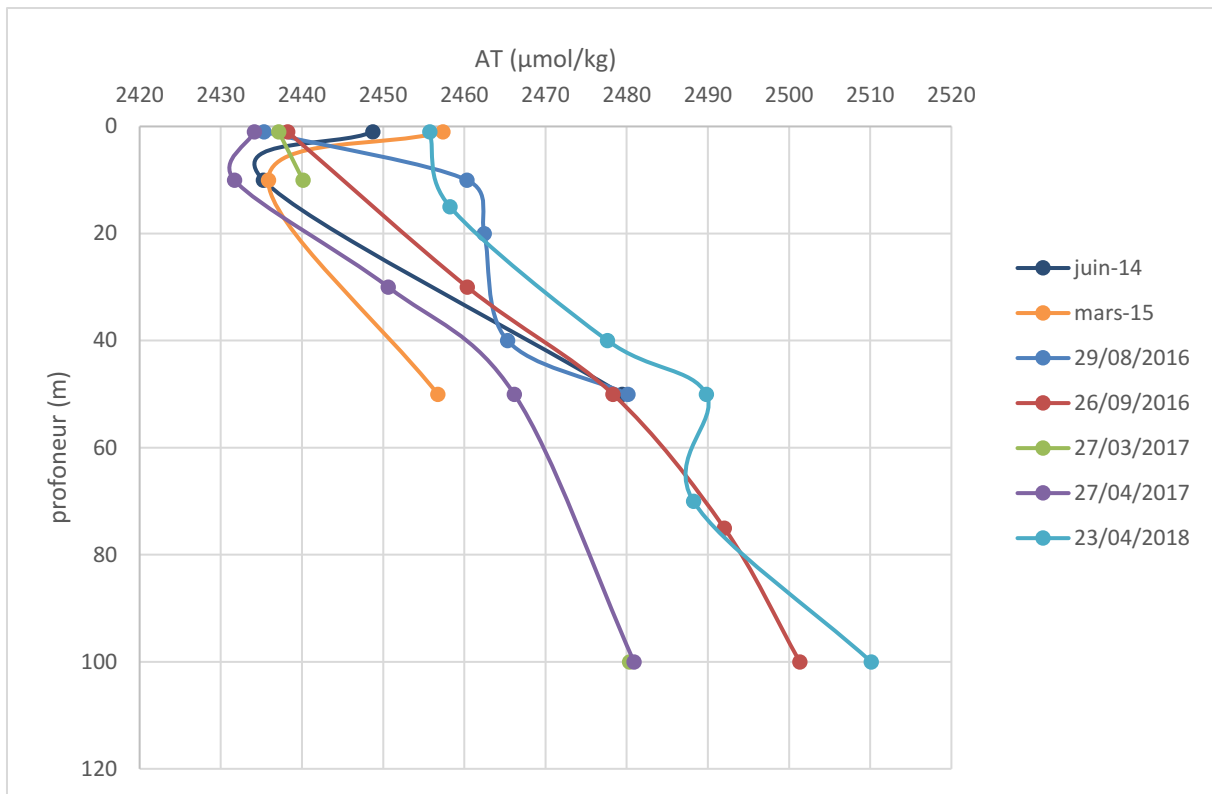
## 5.5.4 Alcalinité



**Figure 28** Distribution verticale de l'Alcalinité totale ( $\mu\text{mol/Kg}$ ) pour le mois d'Avril 2018

A partir du graphe si dessus on observe une augmentation de l'alcalinité en fonction de la profondeur ; les valeurs de l'alcalinité totale observées dans notre colonne d'eau varient entre un minimum de  $2455,73\mu\text{mol/Kg}$  marqué en surface et un maximum  $2510,10\mu\text{mol/kg}$  à 100m.

L'augmentation de l'alcalinité pour les eaux de surface (de 1 à 40m) est peut-être liée à l'augmentation de la salinité à cette tranche d'eau (figure de salinité printemps).et au-delà de 40m les valeurs de l'Alcalinité observées peuvent avoir une relation avec la reminéralisation de la matière organique et la dissolution de  $\text{CaCO}_3$  ce qui va causer une augmentation des concentrations des  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ .



**Figure 29** Distribution verticale de l'Alcalinité totale pour différentes saisons

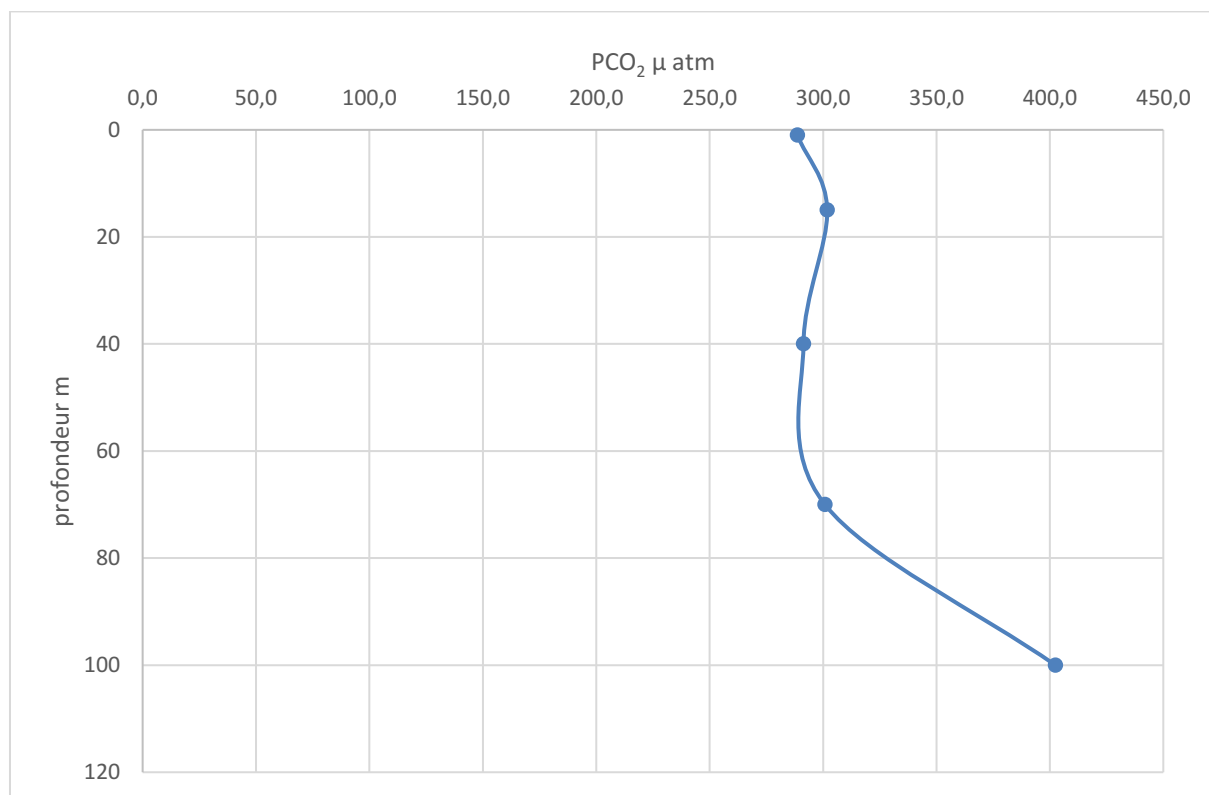
Si on compare les valeurs d'alcalinité obtenues pour les différentes années et différentes saisons on remarque en générale une augmentation en fonction de la profondeur, à l'exception du Mars-2015 et Avril 2017 ; on observe une légère diminution de l'alcalinité dans les premiers 10m ; cela est peut-être lié aux facteurs physiques telles que la salinité (Figure19), la précipitation (Mars-2015). (Figure 21)

Pour juin 2014 ; la diminution de l'alcalinité dans les eaux de surface, ne peut pas être liée à la salinité, car cette dernière est vraiment stable de 0 à 10m (Figure20) ; donc cela est peut-être dû à des facteurs biologiques et non physiques te que la production primaire.

La distribution de l'alcalinité, est principalement en fonction de la salinité et des facteurs physiques qui régulent cette dernier, les mouvements des masses d'eau, l'évaporation et les précipitations (Broecker, et al., 1982). Les variations d'alcalinité à salinité constante sont essentiellement dues à des phénomènes biologiques. (Bégovic, 2001)

### 5.5.5 Pression partielle de CO<sub>2</sub>

Le calcul de la pression partielle de CO<sub>2</sub> a été effectué par la macro CO<sub>2</sub>Sys\_v2, et le K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub> de Hansson et Mehrbach optimisé par Dickson et Millero en 1987



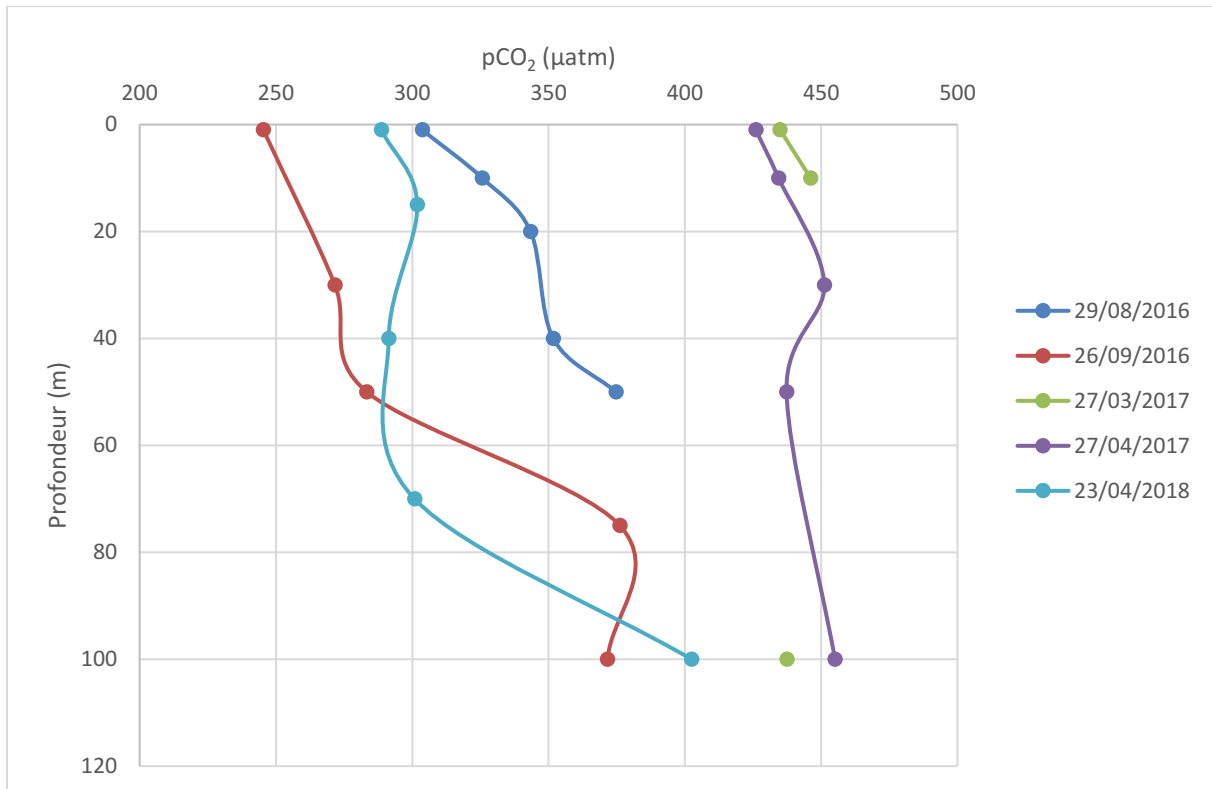
**Figure 30** distribution verticale de pCO<sub>2</sub> du mois d'avril 2018

De 1m à 15m, le pCO<sub>2</sub> augmente de 288.7µatm jusqu'à 301.8µatm ; les variations de pCO<sub>2</sub> dans l'eau de surface sont dues à différents processus thermodynamiques, échanges de gaz avec l'atmosphère, activité biologique et circulation des masses d'eau (Bégovic, 2001)

Certains organismes marins (par exemple coccolithophoridés) utilisent le calcium des eaux de surface ainsi que les ions CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> pour la fabrication de leur squelette ou de leur coquille calcaire. Cette formation de carbonates de calcium particulaire (équation 16) entraîne une diminution de l'alcalinité et une légère augmentation de pCO<sub>2</sub>. La formation de la matière organique particulaire, quant à elle, augmente très légèrement l'alcalinité d'une part et d'autre part le pCO<sub>2</sub> (Bégovic, 2001)

Entre 15m et 70m on observe une certaine stabilité du PCO<sub>2</sub>. Au-delà de 70m la pCO<sub>2</sub> réaugmente progressivement jusqu'à atteindre un maximum de 402.4µatm, cela est peut-être lié à l'oxydation et à la biodégradation de la matière organique particulaire par le processus de

respiration (par dégradation bactérienne le plus souvent) qui appauvrit le milieu en  $O_2$  (figure 23) et l'enrichit en  $CO_2$ .



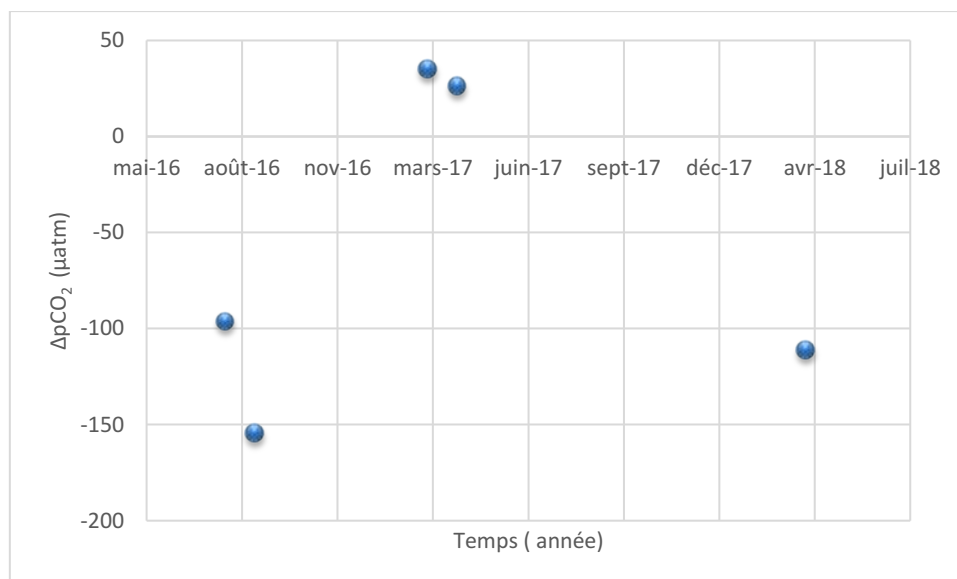
**Figure 31** distribution verticale de  $pCO_2$  en fonction des saisons

A partir du graphe ci dessus, entre Avril, Mars 2017 et Avril 2018 on remarque une différence de  $137,318\mu atm$  dans le  $pCO_2$  des eaux de surfaces ; cette différence peut être liée à

- La température de l'air mesurée en Avril ( $16^\circ C$ ) et Mars ( $14,3^\circ C$ ) 2017 favorise la pénétration de  $CO_2$  par la couche de surface et donc l'augmentation de  $pCO_2$ , qui est moins importante par rapport à celle d'Avril 2018 ( $19,1^\circ C$ ) (Figure 22)
- La circulation des eaux de surface et la formation tourbillon anticyclonique qui modifient le régime de la production. (ILLOUL, 1987)

Les concentrations de  $pCO_2$  d'Aout 2016 sont supérieures à celle de Septembre 2016 (écart de  $50\mu atm$ ), ce qui est lié d'une part à l'élévation de la température des eaux de surface en mois d'Août par rapport au mois de septembre, qui augmente les concentrations de  $CO_2$ , et d'autre part à l'augmentation des concentrations d'oxygène au mois de Septembre (figure 10, 12), Cela est expliqué par l'activité biologique photosynthétique due à la présence du phytoplancton à

cette période (Septembre) qui consomme de CO<sub>2</sub> et réduit le pCO<sub>2</sub> et augmente le taux d'oxygène.



**Figure 32** distribution de  $\Delta pCO_2$  dans de l'eau de mer et l'air a 1m de profondeur en fonction des années.

Le graphe si dessus représente la différence entre la pression partielle de CO<sub>2</sub> dans l'eau et la pression partielle de CO<sub>2</sub> dans l'air (400ppm) pour une profondeur de 1m de notre station, pour différentes saisons de différentes années  $\Delta pCO_2 = (pCO_2^{eau} \text{ a } 1m) - 400$  (d'après les données de la station d'asskrem)

On remarque qu'au mois d'Aout et Septembre 2016 le  $\Delta pCO_2$  est inférieur à 0 ; ce qui indique que la concentration de CO<sub>2</sub> dans l'air est supérieure à celle de l'eau donc notre station se comporte comme un puits de CO<sub>2</sub> pour l'atmosphère, cela est probablement lié au déclin estivo-automnale de la production primaire qui emprisonne le phytoplancton par un tourbillon côtier anticyclonique, ce qui réduit le taux de CO<sub>2</sub> et donc le pCO<sub>2</sub> (ILLOUL, 1987)).

Pour Mars et Avril 2017 ;  $\Delta pCO_2$  est supérieur à 0, la station était une source de CO<sub>2</sub> pour l'atmosphère.

Pour Avril 2018, le  $\Delta pCO_2$  est inférieur à 0, donc notre point d'étude à cette période se comporte comme un puits de CO<sub>2</sub>. Cela peut revenir à une poussée printanière qui résulte principalement du mélange hivernal (ILLOUL, 1987)

D'après un suivit annuel qui a été fait par AIT AMEUR et Goyet en 2001 sur la distribution du  $\Delta pCO_2$  et des flux air-mer de CO<sub>2</sub> dans le golfe du lion, cette zone côtière se comporte comme

## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

un puits de CO<sub>2</sub> en Mai et Juin, suite à une forte production primaire consécutive à un enrichissement des eaux de surface en sels nutritifs par les apports du Rhône. Pour le mois de Septembre elle se comporte comme une source de CO<sub>2</sub> pour l'atmosphère. (AIT AMEUR, et al., 2001) (Figure 44 ; annexe 7)

Si on compare ces résultats aux nôtres ; pour Septembre 2016, on déduit que c'est pratiquement l'inverse par rapport au golfe du lion qui représente une source de CO<sub>2</sub> pour l'atmosphère cela est peut-être dû aux différents types de régime de production, d'après D'Ortenzio, et al(2009) le golfe du lion est classé région « Bloom » ce qui correspond à un max de production pendant la période printanière ce qui fait de la région un puits de CO<sub>2</sub>. par contre, notre zone est classée Coastal où le max de production est observé pendant la période automnale ce qui engendre selon ces observations un puits de CO<sub>2</sub>. (Figure 46 ; annexe 9). L'exception est faite pour cette année où notre région joue le rôle d'un puits de CO<sub>2</sub> pendant la période printanière.

Au titre comparatif ; nous avons calculé le  $\Delta p\text{CO}_2$ , puis la moyenne des  $\Delta p\text{CO}_2$  des eaux de surfaces (de 0 à 6m) pour 6 stations situées au large du bassin algérien qui ont été échantillonnées par la campagne française BOUM (Biogéochimie de l'Oligotrophie à l'Ultra-oligotrophie de la Méditerranée), en période estivale (juin 2008) Nous avons trouvé une moyenne de  $\Delta p\text{CO}_2=87,15\mu\text{atm}$ , ce qui indique que les eaux du large représentent une source de CO<sub>2</sub> pour l'atmosphère durant l'été 2008.

Idem pour la campagne allemande METEOR M51/2 qui a été effectuée en période automnale (du 18 Octobre au 11 Novembre 2001) ; nous avons calculés le  $\Delta p\text{CO}_2$  à la surface (6m) pour une seule station située au large du bassin algérien (37,9°N ; 6°E) ;  $\Delta p\text{CO}_2=28,64$ .

Cette station joue le rôle d'une source de CO<sub>2</sub> pour l'atmosphère pour la période automnale.

Pour la campagne allemande METEOR M84/3 qui a été effectuée en période printanière (du 5 au 28 Avril 2011) nous avons calculés une moyenne de  $\Delta p\text{CO}_2$  pour les eaux de surface (de 0 à 9m) ;  $\Delta p\text{CO}_2=-32,7282893\mu\text{atm}$ , ce qui indique que les eaux du bassin algérien représentent un puits de CO<sub>2</sub> pendant le printemps 2011

Si on compare ces résultats avec les nôtres on peut supposer que notre station ne suit pas vraiment la tendance des eaux de surface du large à l'exception du printemps 2018.

# Conclusion

### Conclusion

Au terme de ce travail, qui a porté sur l'étude du cycle annuel des flux air-mer en CO<sub>2</sub>, l'évaluation de la distribution des paramètres physico-chimiques (température, salinité, pH, oxygène dissous, alcalinité totale, chlorophylle, et sels nutritifs) et l'évaluation de l'état d'eutrophisation de notre station d'étude, objectif important du programme projet ATR suivi de l'eutrophisation des eaux marines et de son impact sur les écosystèmes marins en baie de Bou-Ismaïl.

Nous sommes arrivées à certaines conclusions, nous citons

- Les conditions hydrologiques (température et salinité) de la zone semblent être corrélées entre elles et avec les conditions météorologiques de la saison ;
- Les fortes concentrations de salinité (proche de 38 PSU) observées en profondeur sont liées au mélange avec les eaux intermédiaires plus salées et plus denses (LIW) ;
- Le taux d'oxygène est supérieur à 220µmol/l, et les valeurs des sels nutritifs et de la chlorophylle-a sont relativement faibles ce qui fait que notre point d'étude ne représente pas un signe d'eutrophisation ;
- Nous supposons que notre zone est classé régime Coastal selon D'Ortenzio (2009) où le maximum de production est observé pendant la période automnale et début d'hiver ce qui engendre selon ces observations un puits de CO<sub>2</sub> pour cette période ;
- La station étudiée au sein de la baie de Bou Ismaïl se comporte comme étant un puits de CO<sub>2</sub> pour l'atmosphère pour le printemps 2018 ( $\Delta p\text{CO}_2 = -111.32 \mu\text{atm}$ ) ;
- La comparaison des résultats des autres travaux avec les nôtres montre que notre station ne suit pas vraiment la tendance des eaux de surface du large à l'exception du printemps 2018.

#### *Perspectives et recommandations*

- Une meilleure couverture temporelle permettra de mieux comprendre les phénomènes d'acidification, d'eutrophisation, et le comportement de la zone comme étant un puit ou une source de carbone et d'oxygène dans la baie ;
- Il est important de mettre en place une base de données appuyée sur des protocoles standardisés pour une meilleure comparaison entre les résultats ;

## CONCLUSION

- Il est recommandé de broyer les filtres directement sans conservation et d'utiliser l'acétone HPLC pour l'extraction de la chlorophylle-a, des micropipettes précises pour la fixation de l'oxygène ;
- Amélioration des conditions de travail au laboratoire (disponibilité du matériel, des produits chimiques non périmés et des standards de pH et de sels nutritifs, capteurs température et de salinité et un bon bain thermostaté) et sur le terrain (disponibilité des embarcations adéquates), pour des résultats plus fiables ;
- Il est recommandé de compléter cette étude par des observations de phytoplancton.

# Bibliographie

**Bibliographies**

**Ait-Ameur, N., Goyet, C. (2001).** Distribution du  $\Delta p\text{CO}_2$  et des flux air-mer de  $\text{CO}_2$  dans le Golf du Lion (Méditerranée occidentale).3 p.

**Aminot, A., Chaussepied, M. (1983).** Manuel des analyses chimiques en milieu marin.Paris.CNEXO.169 p.

**Aminot, A., Kérrouel, R. (2004).** Hydrologie des écosystèmes marins "paramètres et analyses". Paris: Ifremer. 220 p.

**Aminot, A., Souchu, P. (2001).** L'eutrophisation des eaux marines et saumâtre en Europe.Ifremer. Vol 56, pp. 520-523

**Auger, P. A. et al. (2014).** Interannual control of plankton communities by deep winter mixing and prey/predator interactions in the NW Mediterranean: Results from a 30-year 3D modeling study. ELSEVIER,Vol 124, 12-27 p.

**Bates, R. G. (1973).** Determination of pH, theory and practice.New York.479 p.

**Bégovic, M. (2001).** Contribution à l'Étude du Système des Carbonates en Méditerranée Distribution et variation Spatio-Temporelle de la pression Partielle de  $\text{CO}_2$  dans les Eaux Superficielle du Bassin Liguro-Provençal. thèse de Doctorat. Océanographie, Météorologie. Paris: Université Paris VI. 160 p.

**Benoit, Sautour.(2014).**Service d'observation en milieu littoral(SOMLIT).[en ligne] consulté le 26/04/2018 sur:

<http://somlit.epoc.u-bordeaux1.fr/fr/>

**Braik, D. J. (1989).** Etude de la dynamique sédimentaire devant Bou Ismail ;Sédimentologie, problèmes d'érosion du littoral, aménagement. thèse de Magister. Géologie. Alger: USTHB. 174 p.

**Broecker, W. S., Peng, T. H. (1982).** Distribution et variation spatio-temporelle de la pression partielle de  $\text{CO}_2$  dans les eaux superficielle du bassin Liguro-Provençal. New York: Eldigio Press. 690 p.

**Copin-Mantégut, G. (2000).** "Le système des carbonates", in Physique et Chimie Marine.pp. 1-14.

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

**D'Ortenzio,F. et al. (2009).** analysis on the trophic regimes of the Mediterranean Sea: a satellite. Biogeosciences.Vol. 6, pp.139–148.

- Dickson, A. G. (1993).** pH buffers for sea water media based on the total hydrogen ion concentration scale. Deep-Sea Research. Pergamon Press, Vol.40, 1 p.
- Dickson, A. G., Goyet, C. (1994).** Handbook of methods for analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water. U.S. Department of Energy.
- Dickson, A. G., Millero, F. J. (1987).** A comparison of the equilibrium constants for the. Deep-Sea Research. Pergamon Press. vol.34, 10 p.
- Dickson, A. G., Riley, J. P. (1979).** The estimation of acid dissociation constants in sea water media from potentiometric titrations with strong base. Amsterdam : Marine Chemistry. Vol. 7.
- Dickson, A. G., Sabine, C. L., & Christian, J. R. (2007).** Guide to Best Practices for Ocean CO<sub>2</sub>. Canada: North Pacific Marine Science Organization.
- Dieter, K. (2007).** Changement climatique et condition de l'air. [en ligne] Consulté le 28/05/2018, sur [wiki.bildungsserver](http://wiki.bildungsserver.de/klimawandel/index.php/hauptseite) :
- <http://wiki.bildungsserver.de/klimawandel/index.php/hauptseite>.
- Garcia, N., Oriol, L. (2015).** Analyse automatique des nutriments NO<sub>2</sub> - NO<sub>3</sub> - PO<sub>4</sub> - Si(OH)<sub>4</sub> dans l'eau de mer. 40 p
- Gattuso, J. P., Hansson, L. (2011).** Ocean acidification. New York: Oxford university Press.
- Hansson, I. (1973).** A new set of acidity constants for carbonic acid and boric in sea. Deep-Sea Research. Pergamon Press. Vol.20.
- Hassoun, A. E. (2014).** Analyse et Modélisation de l'Acidification en Mer Méditerranée. Océan, atmosphère. Paris: Université de Perpignan Via Domitia.
- Hudson, A. (2017).** programme des nation unies pour le developpement [en ligne] . consulté le 19/05/2018 sur [undp.org](http://www.undp.org):
- <http://www.undp.org/content/undp/fr/home/blog/2017/3/14/Ocean-Acidification-What-it-means-and-how-to-stop-it.html>
- ILLOUL, H. (1987).** Contribution a l'étude qualitative, quantitative et structurale des populations phytoplanctoniques au large de Cap Caxine (region Algeroise). Alger: ENSSMAL.
- Isabelle, B. et al . (2015).** Détermination de la chlorophylle a par fluorimétrie.
- Jacques, G., Saugier, B. (2008).** Les puits de carbone. Paris: Lavoisier. 171 p.
- Koffi, K. (2014).** Distribution des paramètres du carbone et du flux de CO<sub>2</sub> à l'interface air-mer dans l'Est de l'atlantique tropical. Vol. 80.
- Lavigne, H. et al. (2015).** On the vertical distribution of the chlorophyll a concentration in the Mediterranean Sea: a basin-scale and seasonal approach. Biogeosciences. Vol.8.
- Leclaire, L. (1972).** La sédimentation Holocène Sur le Versant Méridional du Bassin Algéro-Baléares. Museum.

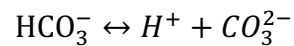
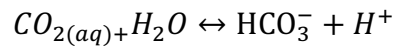
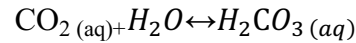
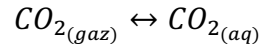
- Lueker, T. J. et al. (2000).** Ocean pCO<sub>2</sub> calculated from dissolved inorganic carbon, alkalinity, and equations for K1 and K2: validation based on laboratory measurements of CO<sub>2</sub> in gas and seawater at equilibrium. *Marine Chemistry*, Vol.70.
- Marmet, C. (2015).** *ocean-climat.org*. [ en ligne]. consulté le 06/06/2018. sur lemonde.fr: <http://oceanclimat.blog.lemonde.fr/tout-ce-qu'il-faut-savoir-sur-lacidification-des-oceans/>
- Oudot, C., Andrie, C. (1985).** variabilité des pressions partielles de CO<sub>2</sub> océanique et atmosphérique dans l'atlantique tropical. *OCEANOLOGICA ACTA*, p. 9.
- Pauc, H. 1. (1989).** L'Intrusion saline et la dynamique des matériaux en suspension au contact fluvio-marin: Regime de crue et regime d'etiage dans l'Oued Mazafran (Ouest Algérois). *Marine Geology*, 87, 95-102. Elsevier science publishers.
- Pilson, M. (2013).** An introduction to the chemistry of the sea. New York: Cambridge.
- Quentin, M. (2012).** [ en ligne]. Consulté le 02/06/2018, sur Futura: <https://www.futura-sciences.com/>
- Ramette, R. et al. (1977).** Acide-base properties of tris (hydroxymethy) aminomethane (tris) buffers in sea water from 5 to 40°C. *Analytical chemistry*, 49-6 pp.
- Rangama, Y. (2004).** Variabilité spatio-temporelle des flux air-mer de CO<sub>2</sub> dans l'océan sud: apport des mesures satellitaire. p. 215.
- Roy-Barman, M. et al (2011).** Géochimie marine. Paris: Vuibert.362 p.
- Testor, P. (2002).** Etude lagrongienne de circulations turbillonnaire de submésos et mésoéchelle en méditerranée occidentale sur la base d'observation et de simulations numérique: phénoménologie et interaction avec la circulation générale. *The Océanographie physique*, p. 6.
- Tutiempo.. (2018).** Consulté le,02/05/2018, sur Tutiempo: <https://fr.tutiempo.net/>
- WAGENER, T. et al. (2016).** Travaux Pratiques de chimie océanographique. Paris: Master Océanographie.40 p.
- Wolf-Gladrow, R. Z. (2001).** CO<sub>2</sub> in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes.Elsevier Science.

# Annexes

## Annexes

### 1.1 Annexe 1

#### 1.1.1 Equations de calcul du système des carbonates



Les constants d'équilibre

$$K_0 = \frac{CO_{2(aq)}}{pCO_2}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$[CO_{2(aq)}] = \frac{AC \times [H^+]^2}{K_1 \times ([H^+] + 2K_2)}$$

$$TCO_2 = [CO_{2(aq)}] + [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-]; \quad pCO_2 = \frac{[CO_{2(aq)}]}{K_0}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Avec

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

$$S_T = [HSO_4^-] + [B(OH)_3]$$

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

$K_B$  Constante d'équilibre des borates.

$K_P$  Constante d'équilibre des phosphates.

$K_S$  Constante d'équilibre des sulfates.

$B_T$  La teneur totale des borates.

$S_T$  La teneur totale des sulfates.

### 1.1.2 Equations de calcul des constantes d'équilibre

Les constantes d'équilibre des espèces carbonatées selon l'échelle totale du pH selon Lueker et al (2000) sont

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

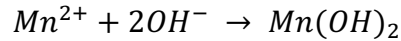
$$pK_2 = (471,78/T) + 25,929 - (3,16967 \times \ln T) - (0,01781 \times S) + (0,0001122 \times S^2)$$

$$\ln K_0 = (93,4517 \times (100/T)) - 60,2409 + (23,3585 \ln(T/100)) + S \times [0,023517 - (0,023656 \times (T/100)) + (0,0047036 \times (T/100)^2)]$$

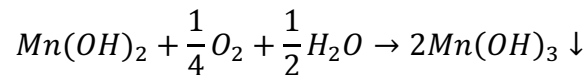
## 1.2 Annexe2 Réactions chimiques du dosage d'oxygène dissout

Les réactions intervenant dans le dosage sont (Aminot, et al., 1983)

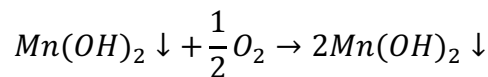
On ajoute  $Mn^{2+}$  à l'échantillon que l'on précipite à l'aide d'une base forte



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

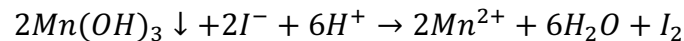


Et

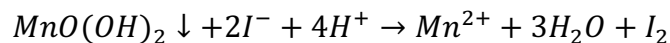


(Précipité extrêmement instable)

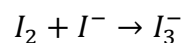
Quand l'oxygène dissous est complètement fixé, on ajoute de l'acide pour dissoudre le précipité et Mn repasse à l'état d'oxydation II en oxydant  $I^{-}$  en  $I_2$  (solution  $I^{-}$  a été mise au début)



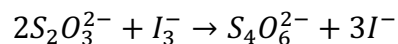
Et



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



L'iode libéré est dosé par le thiosulfate



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

Finalement, à 1 mole de thiosulfate correspond  $\frac{1}{4}$  mole d'oxygène.

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

### 1.3 Annexe 3 Equation de calcule de la solubilité d'oxygène

D'après Frank J. Millero (2013), la solubilité des gaz (concentration en  $\mu\text{mol/kg}$ ) dans l'eau de mer a été mise en équation par (Weiss, 1970)

$$\ln[O^*_2] = A1 + A2 \left( \frac{10^5}{T} \right) + A3 \left( \frac{10^7}{T^2} \right) + A4 \left( \frac{10^{10}}{T^3} \right) + A5 \left( \frac{10^{11}}{T^4} \right) - S \left( B1 + \frac{B2}{T} + B3 \frac{10^3}{T^2} \right)$$

$$A1 = -135,29996$$

$$A2 = 1,572288$$

$$A3 = -6,637149$$

$$A4 = 1,243678$$

$$A5 = -8,621061$$

$$B1 = 0,020573$$

$$B2 = -12,142$$

$$B3 = 2,3631$$

Avec

**T** température en degré kelvin

**S** salinité

## 1.4 Annexe4 tests du blanc et de reproductibilité de l'oxygène dissout

Le 16/04/2018

Avec une ancienne solution de thiosulfate

Tests	Ve <sub>q1</sub> (ml)	V <sub>f</sub> (ml)	Ve <sub>q2</sub> (ml)	Ve <sub>q2</sub> REAL Ve <sub>q2</sub> +(V <sub>f</sub> - Ve <sub>q1</sub> )	B
1	2,503	2,589	2,415	2,501	0,002
2	2,498	2,608	2,39	2,5	-0,002
3	2,513	2,599	2,411	2,497	0,016
4	2,51	2,601	2,411	2,502	0,008
Moyenne	2,506	-	-	-	0,006

Le blanc chimique présente la moyenne entre les quatre tests B=0.006

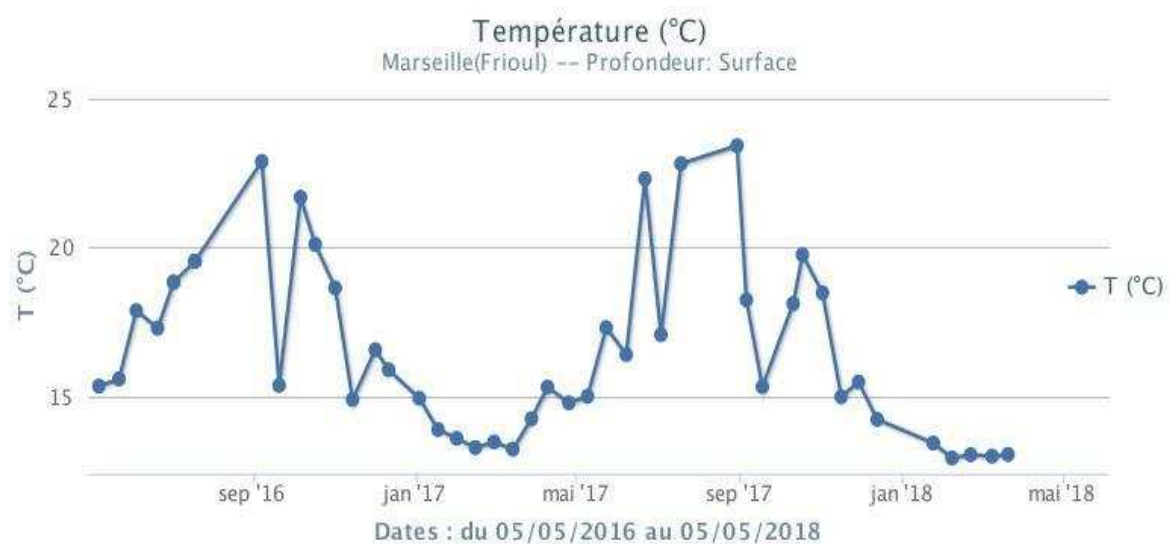
Avec solution de thiosulfate préparé le jour même

Tests	Ve <sub>q1</sub> (ml)	V <sub>f</sub> (ml)	Ve <sub>q2</sub> (ml)	Ve <sub>q2</sub> REAL Ve <sub>q2</sub> +(V <sub>f</sub> - Ve <sub>q1</sub> )	B
1	4,381	4,456	5,128	5,203	-0,822
2	5,066	5,14	4,95	5,024	0,042
3	4,759	4,832	4,975	5,048	-0,289
Moyenne	4,73533333	-	-	-	0,35633333

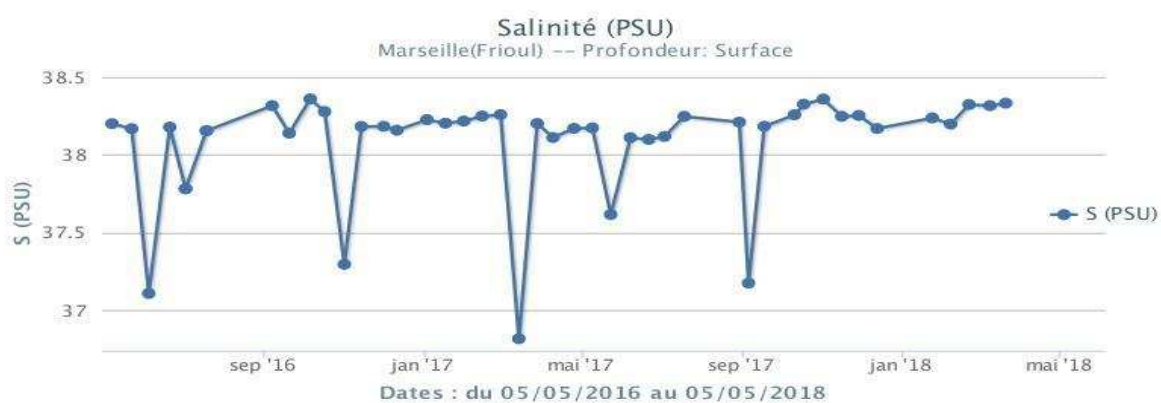
Le blanc chimique présente la moyenne entre les trois tests B= -0.35

## 1.5 Annexe 5

## 1.5.1 Comparaison des résultats obtenus par le service d'Observation en Milieu Littoral (SOMLIT) a la station de Marseille



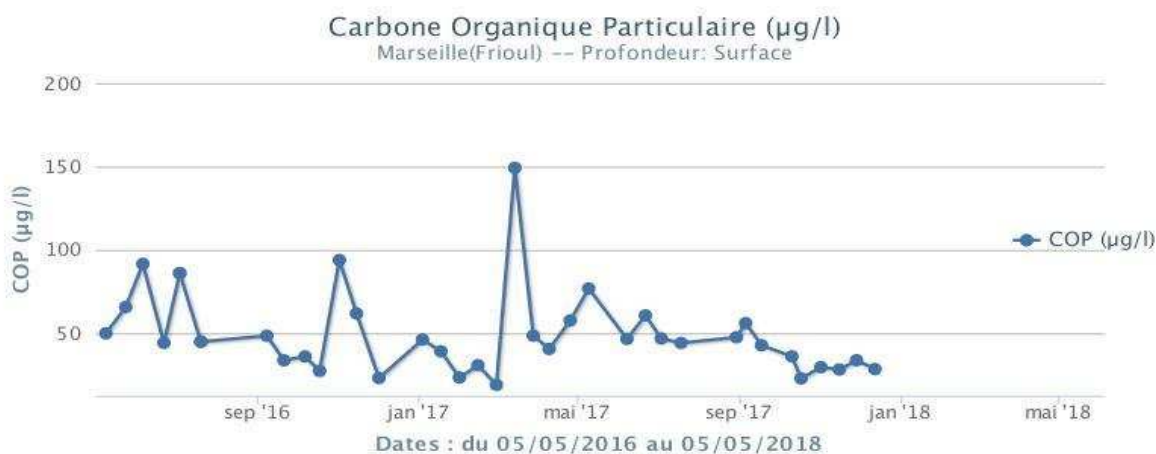
**Figure 33** Mesures de température des eaux de surface (°C) en fonction des années (2016,2017,2018) (SOMLIT)



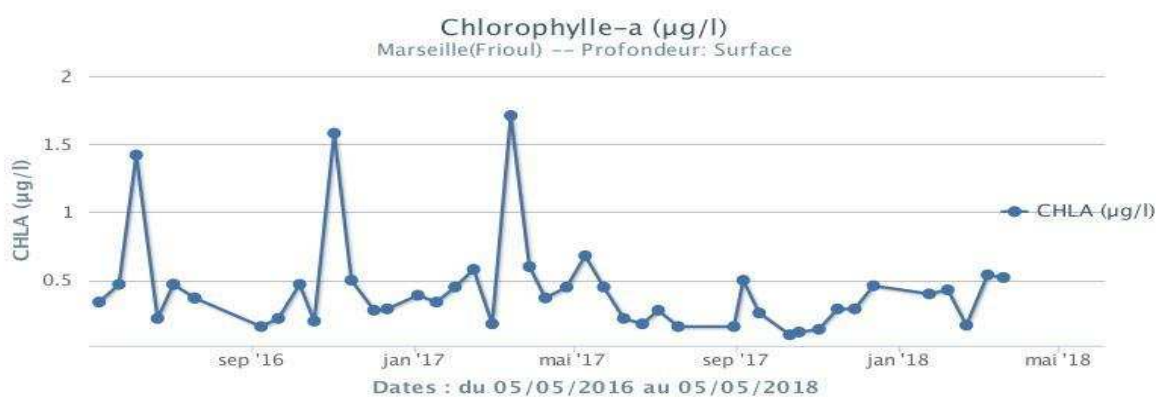
**Figure 34** Mesures de salinité des eaux de surface (PSU) en fonction des années (2016,2017,2018) (SOMLIT)



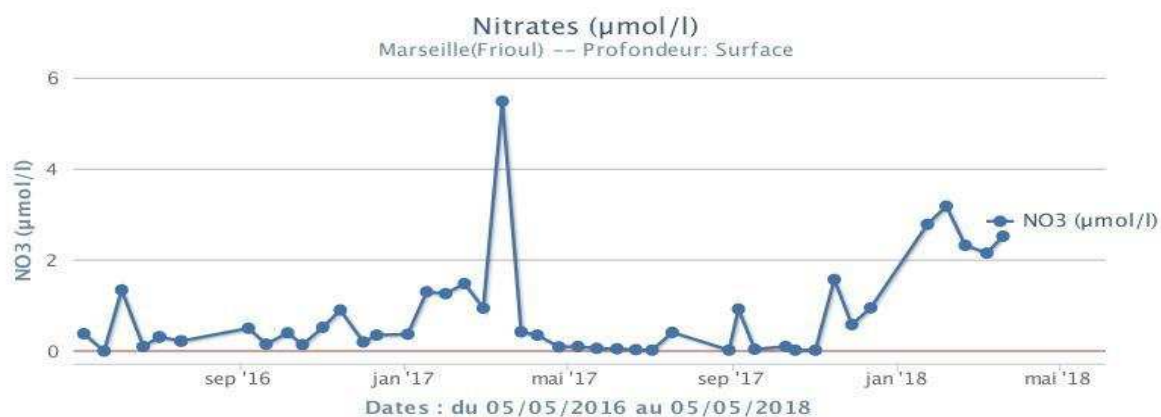
**Figure 35** Mesures de pH des eaux de surface en fonction des années (2016,2017,2018) (SOMLIT)



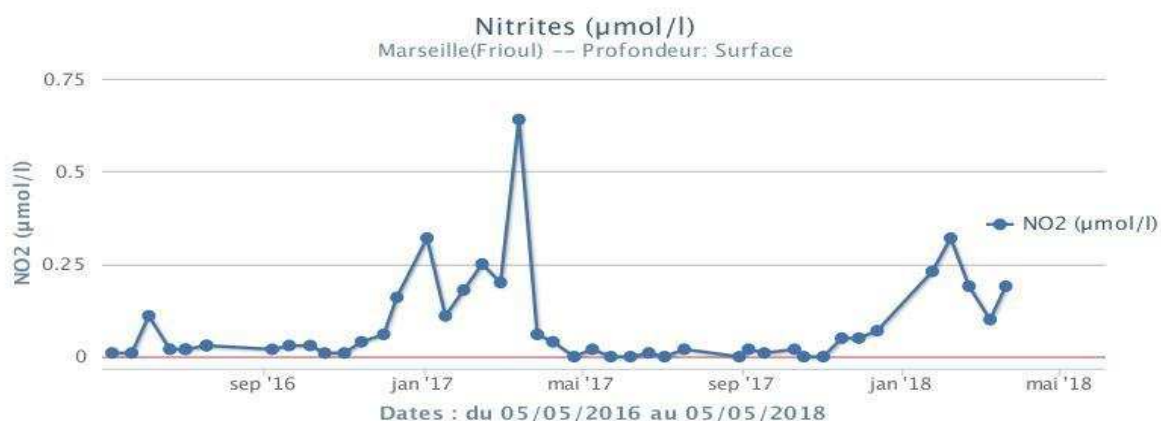
**Figure 36** Mesures du carbone organique particulaire (COP)[µg/l] des eaux de surface en fonction des années (2016,2017,2018) (SOMLIT)



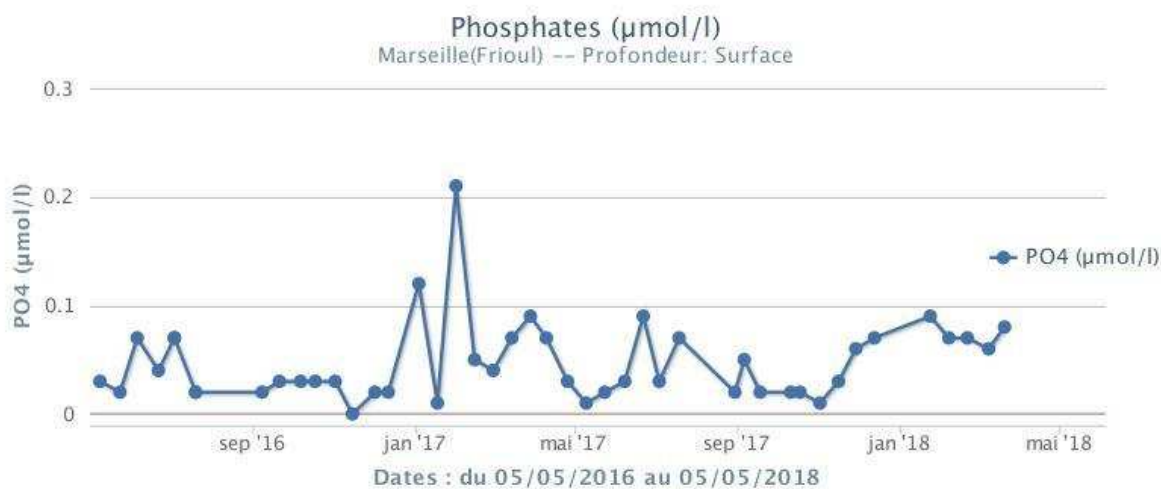
**Figure 37** Mesures de la chlorophylle-a [µg/l] pour les eaux de surface en fonction des années (2016,2017,2018) (SOMLIT)



**Figure 38** Mesures des concentrations des nitrates ( $\text{NO}_3$ ) [ $\mu\text{mol/l}$ ] pour les eaux de surface en fonction des années (2016,2017,2018) (SOMLIT)



**Figure 39** Mesures des concentrations des nitrites ( $\text{NO}_2$ ) [ $\mu\text{mol/l}$ ] pour les eaux de surface en fonction des années (2016,2017,2018) (SOMLIT)



**Figure 40** Mesures des concentrations des phosphates ( $\text{PO}_4$ ) [ $\mu\text{mol/l}$ ] pour les eaux de surface en fonction des années (2016,2017,2018) (SOMLIT)

1.6 Annexe 6 Température de l'air et des eaux de surface des années 2014, 2015, 2016, 2017 et 2018 a la station de Bou Ismail

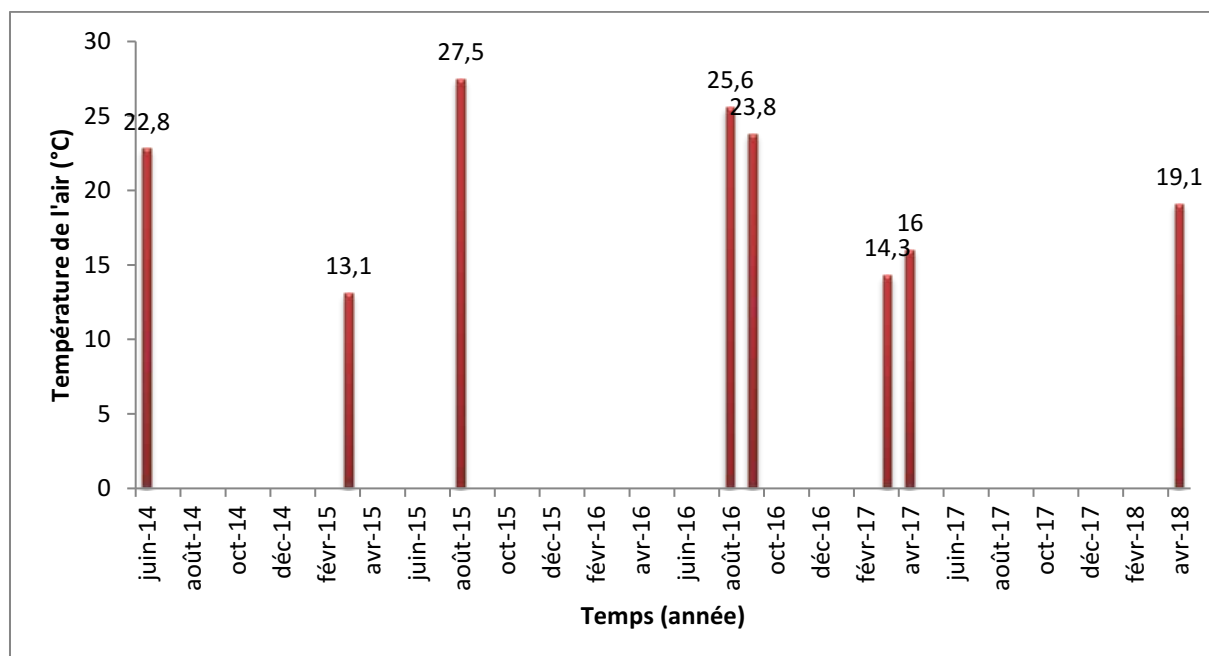


Figure 41 Température de l'air(°C) en fonction du temps(années) (Tutiempo, 2018)

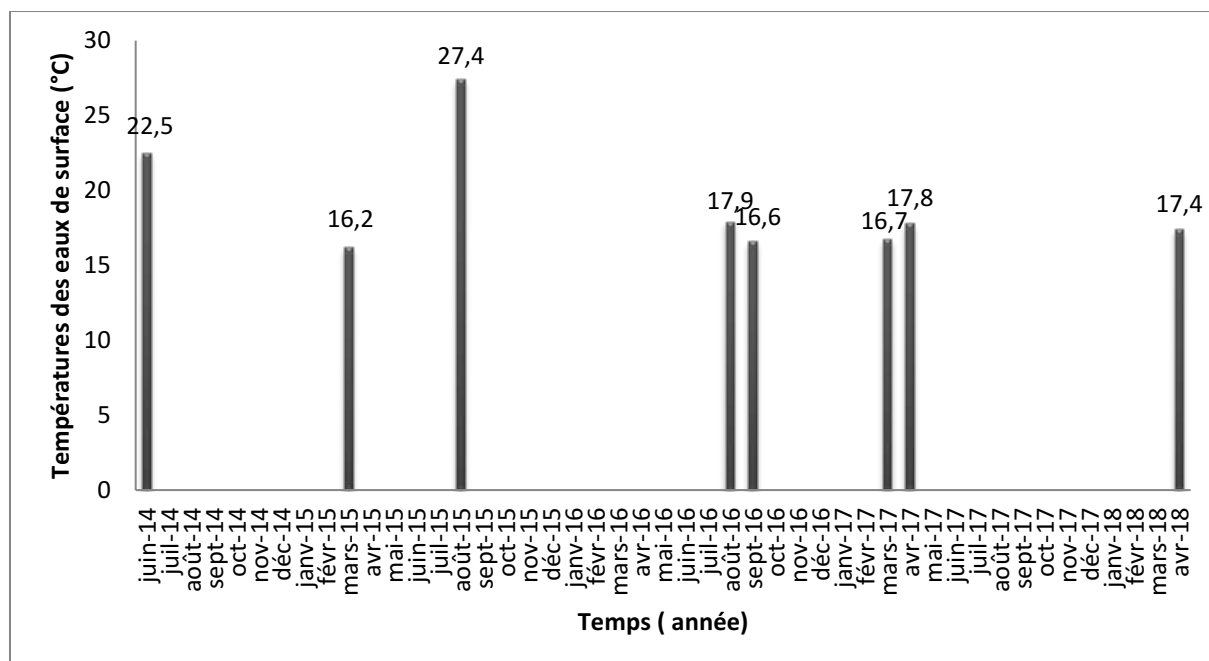
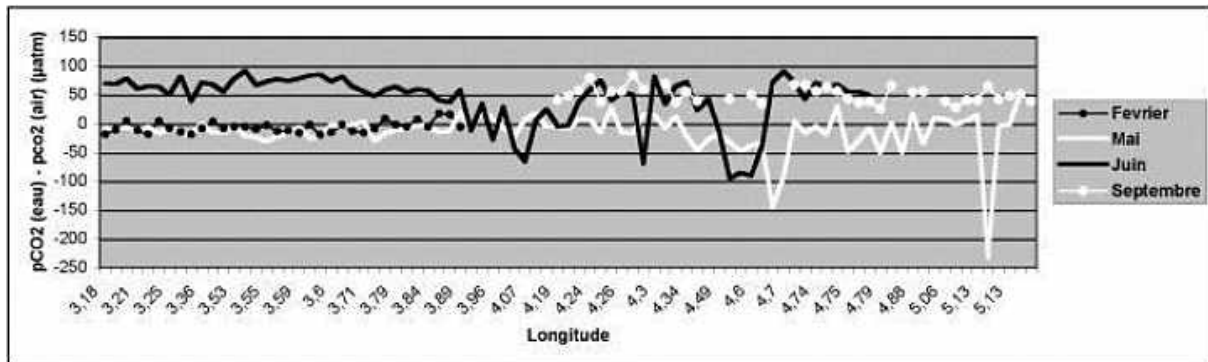


Figure 42 Température des eaux de surfaces(°C) en fonction du temps(années) (Tutiempo, 2018)

## 1.7 Annexe 7



**Figure 43** Distribution du  $\Delta pCO_2$  ( $\mu atm$ ) des eaux de surface du golfe du Lion en fonction de la longitude pour les mois de février, mai, juin et septembre 2001. (Ait-Ameur, et al., 2001)

## 1.8 Annexe 8 Calcul d'incertitude

### 1.8.1 Oxygène dissous

#### 1.8.1.1 L'incertitude sur le titre d'iodate de potassium ( $KIO_3$ )

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

- $\delta[KIO_3]$  incertitude sur la concentration du  $KIO_3$ .
- $[KIO_3]$  concentration du  $KIO_3$  (0,1 N).
- $m$  masse de  $KIO_3$  (3,567 g de 99,7 à 100%) utilisé pour la préparation de l'étalon.
- $\delta m$  précision sur la pesée (précision de la balance  $\pm 0,0001$  g).
- $M$  masse molaire de  $KIO_3$  (214 g/mol).
- $\delta M$  précision sur la masse molaire ( $\pm 0,02$  g/mol).
- $V$  volume de la solution préparée (1 l).
- $\delta V$  est la précision de la fiole utilisée ( $\pm 0,6$  ml).

#### 1.8.1.2 Incertitude sur le titrant thiosulfate ( $Na_2S_2O_3$ )

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

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

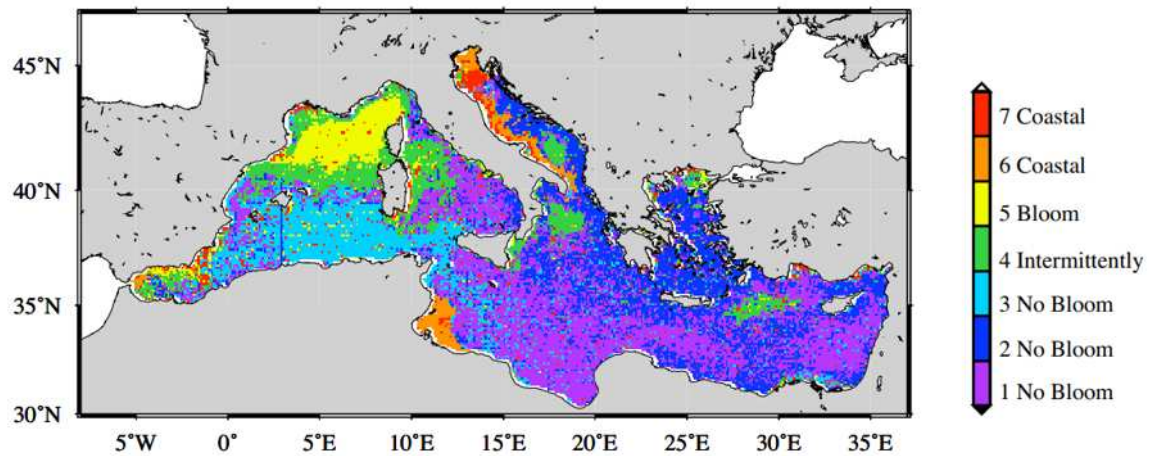
#### 1.8.1.3 Erreur sur la concentration d'oxygène

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

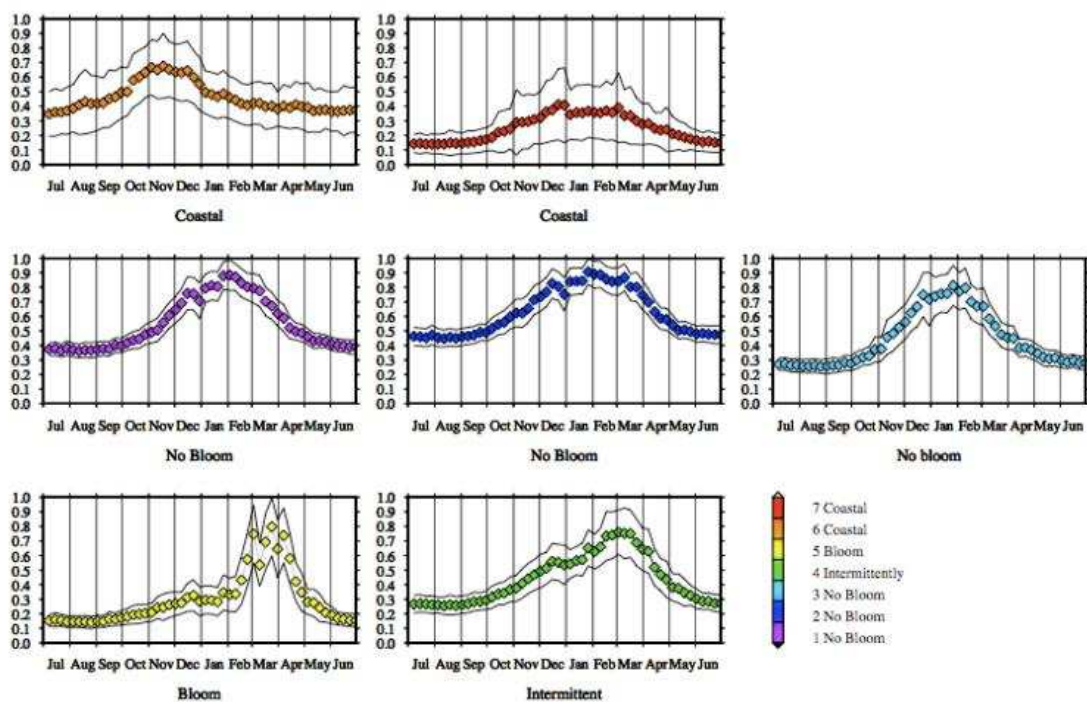
- $\delta[O_2]$  erreur sur la concentration en oxygène dissous.
- $[O_2]$  concentration en oxygène dissous de l'échantillon.
- $\delta[Na_2S_2O_3]$  erreur sur la concentration de thiosulfate calculée

- $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$  la concentration de thiosulfate déterminée à partir du dosage du  $\text{KIO}_3$ .
- $\delta V_{[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]}$  erreur sur le volume de thiosulfate ajouté (ml). (Erreur sur la burette automatique).
- $V_{[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]}$  volume de thiosulfate ajouté pour titrer l'échantillon (ml).
- $\delta V_f$  erreur associée au volume des flacons d'oxygène (ml). -
- $V_f$  volume des flacons d'oxygène (ml).

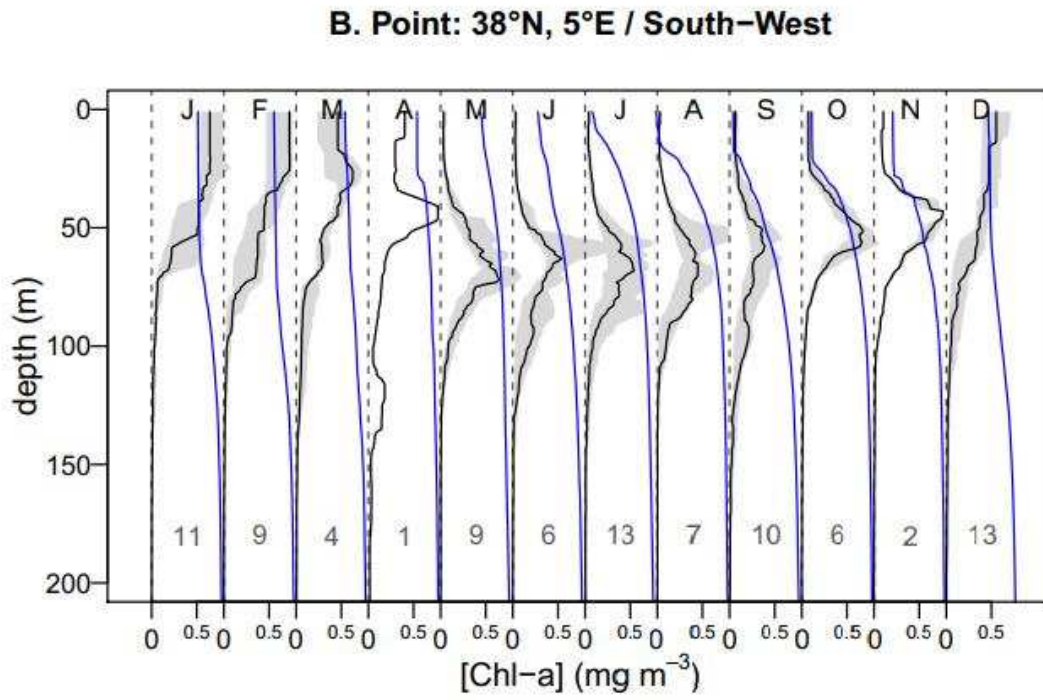
## 1.9 Annexe 9



**Figure 44** Spatial distribution of the clusters obtained from the k-means analysis



**Figure 45** Temporal evolution of the centers of the clusters obtained from the k-means analysis. The colors of the curves follow the same color scale of Fig. 4. Lower panels “Bloom” and “Intermittently blooming” areas (clusters #4 and #5). Middle panels “No-bloom” regions (clusters #1, #2, #3). Upper panels “Coastal” regions (clusters #6 and #7). Continuous lines indicate the relative +/- one standard deviation (see text).



**Figure 46** *distribution verticale annuelle de la chlorophylle-a dans la Méditerranée sud occidentale (Lavigne, et al., 2015)*

### 1.10 Annexe 10 préparation de TRIS

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

*Tableau 16 Composition de la solution tampon de pH (TRIS) de salinité 35 (Dickson, et al., 2007)*

<b>Constituent</b>	<b>Moles</b>	<b>Masse (g)</b>
<b>NaCl</b>	0.38762	22.6525
<b>KCl</b>	0.01058	0.7888
<b>MgCl<sub>2</sub></b>	0.05474	11.1292
<b>CaCl<sub>2</sub></b>	0.01075	1.5805
<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	0.02927	4.1575
<b>HCl</b>	0.04000	3.3123 ml
<b>2-amino-2-hydroxymethyl,3-propanediol (TRIS)</b>	0.08000	9.6912

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

## Contribution à l'étude du cycle annuel des flux air-mer en CO<sub>2</sub> et à l'évaluation de l'état d'eutrophisation de la baie de Bou Ismail

### **Résumé :**

Ce travail consiste à une étude comparative du flux air-mer annuel de CO<sub>2</sub> par le calcul du  $\Delta p\text{CO}_2$  dans les eaux de surface d'un point fixe situé au large de la baie de Bou Ismail.

Nous avons effectué une analyse des paramètres biogéochimique responsable des variations saisonnières du cycle de pCO<sub>2</sub> au point étudié ce qui nous a permis de mettre en place des relations saisonnière empirique entre les variations de pCO<sub>2</sub> et celles de ces paramètres.

Les faibles concentrations de la chlorophylle et des sels nutritifs indiquent que notre zone ne représente pas un signe d'eutrophisation.

Les calcule mensuelles de pCO<sub>2</sub> des années précédentes (2016 ,2017) pour différentes saisons et la période printanière de cette année, nous ont permis de distinguer un cycle bien défini de pCO<sub>2</sub> et de déduire que notre station présente un puits de CO<sub>2</sub> pour l'atmosphère ( $\Delta p\text{CO}_2 = -111,324 \mu\text{atm}$ ).

Mots clés : système des carbonates ; flux air-mer ; pression partielle de CO<sub>2</sub> ; eutrophisation.

### **Abstract:**

This work consists of a comparative study of the annual CO<sub>2</sub> air-sea flux by the calculation of the difference of partial pressure between the sea and the air " $\Delta p\text{CO}_2$ " in surface waters of a fixed point located off the bay of Bou Ismail.

We performed an analysis of the biogeochemical parameters responsible for the seasonal variations of the pCO<sub>2</sub> cycle at the studied point, which enabled us to establish empirical seasonal relations between the pCO<sub>2</sub> variations and those of these parameters.

Low concentrations of chlorophyll and nutrients indicate that our zone does not represent a sign of eutrophication.

Monthly calculations of  $p\text{CO}_2$  from previous years (2016, 2017) for different seasons, and the spring period of this year, allowed us to distinguish a well-defined cycle of  $\text{PCO}_2$  and to deduce that our station has a  $\text{CO}_2$  sink for the atmosphere ( $\Delta p\text{CO}_2 = -111,324 \mu\text{atm}$ ).

**Key words:** carbon dioxide system; partial pressure of carbon dioxide; air-sea water flux; eutrophication

## ملخص:

الهدف من هذه الدراسة هو مقارنة التبادلات جو-بحر السنوية لثاني أكسيد الكربون ( $\text{CO}_2$ ) من خلال حساب الفرق بين الضغط الجزئي لهذا الأخير في الجو وفي المياه السطحية للبحر ( $\Delta p\text{CO}_2$ ) لمحطة ثابتة تقع قبالة خليج بو إسماعيل.

أجرينا تحليلاً للمعايير البيوجيوكيميائية المسؤولة عن الاختلافات الموسمية في دورة  $p\text{CO}_2$  في النقطة المدروسة، والتي مكنتنا من إقامة علاقات موسمية تجريبية بين اختلافات  $p\text{CO}_2$  وتلك الخاصة بهذه المعايير.

تشير تركيزات اليخضور المنخفضة و العناصر الغذائية الى ان المنطقة المدروسة ليست مؤشرا على التشبع في العناصر الغذائية.

الحسابات الشهرية لـ  $p\text{CO}_2$  من السنوات السابقة (2016 و2017) لمواسم مختلفة وفترة الربيع لهذه السنة سمحت لنا بتمييز دورة  $p\text{CO}_2$  محددة بشكل جيد والاستدلال على أن محطتنا لديها المجال لامتناس  $\text{CO}_2$  الجوي. ( $\Delta p\text{CO}_2 = -111,324 \mu\text{atm}$ )

الكلمات المفتاحية: التبادلات جو-بحر؛ نظام ثاني أكسيد الكربون؛ الضغط الجوي لثاني أكسيد الكربون؛ التشبع الغذائي