

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLÔME
D'INGENIEUR EN SCIENCES DE LA MER

OPTION : ENVIRONNEMENT

Sujet :

Etude des paramètres du système des carbonates dans le bassin Algérien : Mesures et Interprétations

Présenté par :

BENDAAS Yahia

MEBARKI Naïm Chaouki

Soutenu le 22 Juillet 2010 devant le jury :

Mr.	W. REFES	Maître Assistant A (ENSSMAL)	Président
Mr.	B. HAMDY	Professeur (ENSSMAL)	Examineur
Melle.	N. AIT AMEUR	Maître de conférences B (ENSSMAL)	Examinatrice
Melle.	F. LOUANCHI	Maître de conférences A (ENSSMAL)	Promotrice

Promotion : 2009/2010

Remerciements

C'est avec l'aide de Dieu qu'a vu le jour ce présent travail.

Ensuite, il n'aurait pas pu être achevé sans le soutien, les conseils et les encouragements de certaines personnes auxquelles nous tenons ici à exprimer nos sincères remerciements.

En premier lieu, nous exprimons toute notre gratitude pour notre Promotrice, Madame LOUNACHI Ferial pour ses précieux conseils, sa disponibilité, sa confiance qu'ils toujours témoigné et la sollicitude dont ils nous ont entouré, et ce tout au long de l'élaboration du présent travail.

Nous remercions tout particulièrement les Membres du Jury, Mr RAFES.W, Melle AIT-AMEUR.N et Mr HAMDIM pour avoir accepté de participer en tant qu'Examineur à notre soutenance.

Nous n'oublions pas non plus nos Enseignants, qui tout au long du cycle d'études à l'Ecole Nationale Supérieure de Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral, nous ont transmis leur savoir.

Nous exprimons aussi notre profonde reconnaissance au personnel de la bibliothèque de l'ENSSMAL, de la station de recherche de Sidi Fredj, pour leur précieuse aide.

Nous adressons une pensée particulièrement affective à nos amis de l'ENSSMAL ? ont rendu agréables nos longues années d'études.

Nous tenons enfin à remercier tous ceux qui ont collaborés de près ou de loin à l'élaboration de ce travail, qu'ils acceptent nos humbles remerciements.

Dédicaces

Je dédie ce modeste
travail,
A ceux qui ont fait tout
pour moi : ma mère et mon
père,
A mes chers frères Hichem,
Ramzi, Imad Eddine,
Rachida et Haythem.
A toute Mr Haddoud
Mostepha et à sa famille.
A mes chers amis.

MEBARKI Naim Chaouki.

A ma mère et A mon père
A mes chers frères et
A tous les membres de ma
famille.
A toute la famille Bend
aâs et la famille
Boukazata.
A tous mes Amis et les
Collegues de Promotion.

BEND AAS Yahia.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	01
CHAPITRE I : Généralités	
1.1. Cycle du carbone dans l'océan.....	02
1.2. Paramètres mesurables du système des carbonates.....	05
1.2.1. Carbone inorganique total.....	05
1.2.2. Alcalinité totale	06
1.2.3. Pression partielle de dioxyde de carbone.....	07
1.2.4. Potentiel d'hydrogène.....	08
I.3. Bilan du carbone dans la Méditerranée	09
CHAPITRE II : zone d'étude et échantillonnage	
2.1. Hydrologie du bassin Algérien	11
2.2. Echantillonnage dans le bassin Algérien	13
2.2.1. Localisation des stations étudiées.....	13
2.2.2. Protocole de prélèvement des échantillons.....	14
CHAPITRE III : Matériel et Méthodes	
3.1. Techniques de mesure	18
3.1.1. Mesure du pH.....	18
3.1.2. Mesure de l'alcalinité totale.....	19
3.2. Méthodes de calcul	25
3.2.1. Calcul de $p\text{CO}_2$ et TCO_2	25
3.2.2. Calcul de $\Delta p\text{CO}_2$ et du flux air-mer de CO_2	26
3.2.3. Calcul de l'UAO.....	27
3.2.4. Calcul du carbone anthropique par la méthode TrOCA	28
CHAPITRE IV : Résultats et Discussion	
4.1. Hydrologie du bassin Algérien au cours des trois campagnes	29
4.1.1. Evolution des paramètres hydrologiques en Septembre 2005 et Mars 2006....	29
4.1.1.1. Température.....	29
4.1.1.2. Salinité.....	30
4.1.1.3. Variation de l'Oxygène Dissous et de l'UAO.....	31
4.1.2. Distribution des paramètres hydrologiques le long de la radiale Jijel – Sète en Avril 2008.....	34
4.1.3. Diagramme T/S et identification des masses d'eau.....	35
4.2. Distribution des paramètres du système des carbonates en Septembre 2005 et Mars 2006.....	37

4.2. 1. Alcalinité totale...	37
4.2.2. Distribution de TCO_2 ...	38
4.2.3. Distribution de pH...	40
4.3. Distribution des paramètres du système des carbonates en fonction de la latitude...	41
4.4. Relations AT et TCO_2 avec la salinité.....	43
4.5. Distribution du carbone anthropique	45
CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS	47

Liste des figures

Figure1: Les réactions d'équilibre thermodynamique entre les espèces carbonatées.....	02
Figure2: Les flux de carbone entre les différents réservoirs. (IPCC, 2007)	04
Figure3 : Distribution verticale de TCO ₂ au site Dyfamed (Copin-Montégut, Bégovic. 2001)	06
Figure4 : Alcalinité totale au site Dyfamed en fonction de la profondeur et en fonction de la salinité (Copin-Montégut, Bégovic. 2001).	07
Figure5 : variations des rapports des espèces carbonatées avec le TCO ₂ , en fonction de pH dans une eau à S= 35 psu, T= 25°C et sans échange avec l'atmosphère. (Copin-Montégut)	08
Figure6 : profil de la distribution verticale de pH à 25°C au site Dyfamed. (Copin-Montégut, Bégovic. 2001).....	09
Figure7 : schémas de la circulation des masses de l'eau dans la méditerranée occidentale. (A) MAW-WIW; (B) LIW-TDW; (C) TDW-WMDW (Millot, 1999).	12
Figure8 : Localisation géographique des stations étudiées.....	14
Figure 9: établissement de la cellule ouverte pour la mesure d'alcalinité.....	21
Figure10 : courbe de titration de l'alcalinité totale.	23
Figure11a : fonction de Gran en fonction du volume d'acide ajouté.....	
Figure 11b Détermination du point d'équivalence par la méthode de Gran.....	23
Figure 12 : courbe d'étalonnage pour la détermination de l'alcalinité.	25
Figure 13 : Schéma conceptuel de la méthode développée par Touratier et Goyet basée sur le traceur TrOCA (Touratier et Goyet, 2004).....	28
Figure 14 : Profils de température en Septembre 2005 et Mars 2006. (a) station A1, (b) station A2, (c) station T1, (d) station T2, (e) station O1.	29
Figure 15 : Profils de salinité en Septembre 2005 et Mars 2006. (a) station A1, (b) station A2, (c) station T1, (d) station T2, (e) station O1.....	31
Figure 16: Profils d'Oxygène en Septembre 2005 et Mars 2006. (a) station A1, (b) station A2, (c) station T1, (d) station T2, (e) station O1.	32
Figure 17: Profils d'UAO en Septembre 2005 et Mars 2006. (a) station A1, (b) station A2, (c) station T1, (d) station T2, (e) station O1.....	33
Figure 18: Distribution des paramètres en fonction de la latitude en Avril 2008. (a) température, (b) salinité, (d) Oxygène, (d) UAO.....	35
Figure 19 : diagramme T/S. (a)Septembre 2005 et Mars 2006, (b) Avril 2008.....	36
Figure 20: Profils d'Alcalinité en Septembre 2005 et Mars 2006. (a) station A1, (b) station A2, (c) station T1, (d) station T2, (e) station O1.....	38

Figure 21: Profils de TCO ₂ en Septembre 2005 et Mars 2006. (a) station A1, (b) station A2, (c) station T1, (d) station T2, (e) station O1.....	39
Figure 22 : Profils du pH en Septembre 2005 et Mars 2006. (a) station A1, (b) station A2, (c) station T1, (d) station T2, (e) station O1.....	41
Figure 23 : Distribution latitudinale en Avril 2008 de (a) alcalinité, (b) TCO ₂ , (c) pH, (d) pCO ₂ , (e) ΔpCO ₂ , (f) flux de CO ₂	44
Figure 24 : corrélation entre (a) alcalinité et salinité, (b) TCO ₂ et salinité.....	45
Figure 25 : Distribution verticale du carbone anthropique dans le bassin algérien...	46

Liste des Tableaux

Tableau 1: Coordonnées géographiques des stations réalisées lors des campagnes.....	13
Tableau 2: les échantillons collectés lors des campagnes.....	15
Tableau 3: composition des solutions tampons (AMP, TRIS) pour une salinité de 35 dans 1000 g d'H ₂ O.	18
Tableau 4: préparation des Standards d'alcalinité.	19
Tableau5: données atmosphériques de pCO ₂ pendant les périodes d'échantillonnage.....	26
Tableau 6 : tableau récapitulatif des paramètres du système des carbonates dans le bassin algérien pour divers stations (A1, A2, T1, T2, O1) dans les différentes masses d'eau : MAW (0-200m) ; LIW (200-800m) ; WMDW (800-2000m).....	42

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Le dioxyde de carbone est un gaz à effet de serre, émis notamment lors de la combustion du charbon, du pétrole et du gaz. À teneur normale dans l'atmosphère, il permet à la Terre, en piégeant la chaleur solaire, d'afficher une température compatible avec la vie. Mais, depuis la révolution industrielle, le gaz carbonique rejeté par les activités humaines provoque un réchauffement rapide et important du climat.

L'étude du cycle océanique du CO₂ est rendue complexe par sa variabilité spatio-temporelle liée à des processus physiques et biologiques. Il est nécessaire d'avoir une bonne connaissance de la répartition des variables du système des carbonates dans l'eau de mer. L'exemple du bassin Algérien offre un cadre favorable pour une telle démarche, car il réunit sur une zone relativement peu étendue un échantillonnage assez complet de la diversité des processus qui interviennent dans le cycle du carbone à l'échelle de la Méditerranée. Cette étude constitue la première mesure du système des carbonates dans le bassin algérien effectuée dans le cadre d'un projet CMEP de collaboration algéro-française.

La démarche proposée consistera à :

- 1) la mesure du pH et de l'alcalinité totale dans des échantillons d'eau de mer.
- 2) l'élargissement de la base de données sur les systèmes des carbonates dans le bassin Algérien (calcul du carbone inorganique total, de la pression partielle de CO₂.)
- 3) l'analyse de ces données et leur interprétation ainsi que l'estimation des concentrations du CO₂ anthropique.

Notre travail est structuré comme suit:

le premier chapitre, généralités, rappelle quelques notions de base qui concernent le cycle de carbone et l'origine des variations des différentes espèces du système des carbonates dans l'eau de mer.

le deuxième chapitre, zone d'étude et échantillonnage, décrit la dynamique des masses d'eau dans le bassin Algérien et les protocoles d'échantillonnage lors des campagnes et la position géographique de différentes stations.

le troisième chapitre, matériel et méthodes, décrit le protocole de mesure, les méthodes de calcul et le modèle utilisé pour le calcul de CO₂ anthropique.

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

Enfin, une conclusion générale de ce travail sera donnée avec quelques recommandations.

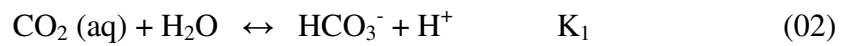
CHAPITRE

I

GENERALITES

1.1. Cycle du carbone dans l'océan

Le CO_2 de l'atmosphère s'échange avec l'océan. Dans l'océan, il se lie avec l'eau pour former l'acide carbonique et se dissocie sous forme d'ions bicarbonates (HCO_3^-) et carbonates (CO_3^{2-}). L'équilibre chimique produit entre les formes gazeuses et dissoutes du CO_2 , est régi par la série de réactions suivante (Figure1):



Avec K_0 , K_1 , K_2 , les constantes d'équilibre thermodynamiques dépendant de la température et de la salinité (voir annexe II).

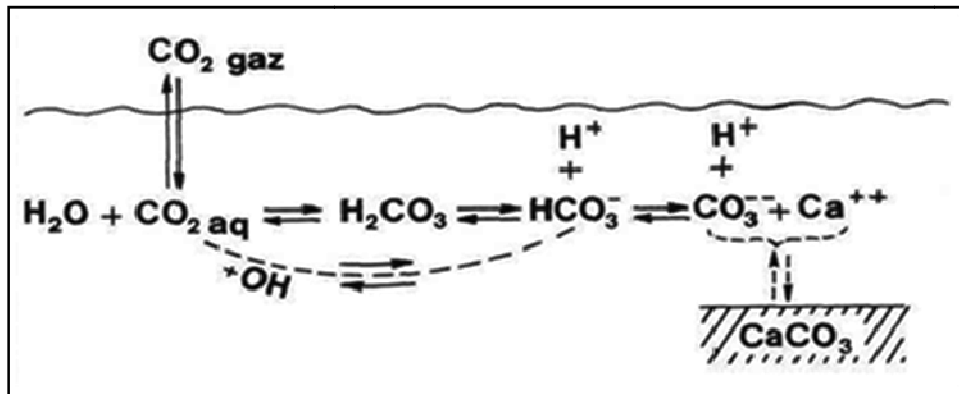


Figure1: Les réactions d'équilibre thermodynamique entre les espèces carbonatées (Copin-Montégut, 1996).

Ces équilibres thermodynamiques sont affectés par plusieurs processus: thermodynamiques, biologiques et physiques. Ces facteurs participent aux variations de ce cycle depuis la surface de l'océan jusqu'au sédiment.

a) Propriétés thermodynamiques :

Le système des carbonates comme tout système chimique, est modifié lorsque la température varie. Lorsqu'il y a un refroidissement de l'eau de surface, la solubilité du CO_2 augmente (pompe de solubilité), donc elle permet l'absorption de CO_2 atmosphérique.

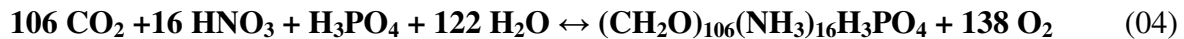
b) Photosynthèse/ Respiration/Oxydation de la matière organique:

Dans la couche euphotique, la photosynthèse, en présence de l'énergie lumineuse, consiste en la conversion de carbone inorganique (CO_2) en carbone organique incorporé dans la matière vivante.

La respiration qui consiste en l'absorption de l'oxygène dissous dans l'eau de mer et la transformation de carbone organique en dioxyde de carbone.

L'oxydation de la matière organique, qui consiste en la conversion de carbone organique en carbone inorganique par l'activité bactérienne.

Selon le modèle stœchiométrique de Redfield et al, (1963), la réaction de photosynthèse/respiration :

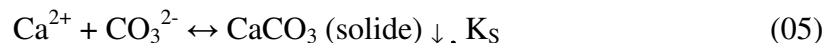


où $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}\text{H}_3\text{PO}_4$ représente la composition chimique de la matière organique du phytoplancton. La formation et la destruction de la matière organique feraient intervenir les différents constituants dans les rapports de Redfield ($\text{O}_2/\text{C}/\text{N}/\text{P} = -138/106/16/1$).

c) Bio-calcification/Dissolution de CaCO_3 :

L'essentiel des précipitations calcaires en milieu marin est dû aux organismes vivants qui extraient les carbonates et calcium de l'eau de mer pour constituer leurs structures dures.

La réaction d'équilibre des carbonates de calcium s'écrit :



K_S : le produit de solubilité dépendant de la température, de la salinité ainsi que de la nature chimique du composé (calcite ou aragonite).

Dans les conditions naturelles, $Q = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$ est le produit ionique déterminé expérimentalement, si :

- $Q > K_S \rightarrow$ précipitation de CaCO_3
- $Q = K_S \rightarrow$ état d'équilibre (saturation)
- $Q < K_S \rightarrow$ dissolution de CaCO_3

d) Effet tampon de l'eau de mer :

Le CO_2 sous sa forme dissoute dans l'eau est un acide faible, il se dissocie partiellement: son addition ou sa soustraction s'effectue à un pH relativement constant. Cet effet tampon de l'océan est important pour les organismes marins qui ne supportent pas de fortes variations de pH.

D'après Revelle et Suess (1957), le facteur de Revelle, R exprime le rapport entre la variation relative de pCO_2 dans l'atmosphère et la variation relative de TCO_2 dans l'eau de mer.

$$R = (\Delta \text{pCO}_2 / \text{pCO}_2) / (\Delta \text{TCO}_2 / \text{TCO}_2)_{\text{T,TA}} \quad (06)$$

Une valeur du facteur de Revelle de 10 signifie qu'une augmentation de pCO_2 dans l'air de 10% correspond à une augmentation de TCO_2 de 1% dans l'eau de mer.

Le carbone anthropique :

Avant le 19^{ème} siècle, le CO₂ atmosphérique était stable à 280 ppm, depuis le début de l'ère industrielle vers 1850, et surtout depuis 1950, on assiste à une augmentation de la pression partielle de CO₂ dans l'atmosphère, due aux activités humaines : combustion du carbone fossile, émission des cimenteries ainsi que la déforestation. Les teneurs en CO₂ atmosphérique ont atteint une valeur supérieure à 380 ppm en 2007 (IPCC, 2007), et un taux d'accroissement de l'ordre de 1% par an.

La figure 2 montre que les émissions moyennes de combustible fossile ont été estimées à 5.4 ± 0.3 Pétagrammes de carbone par an (1Pg = 10¹⁵ g) et le taux de croissance atmosphérique est de 3.3 ± 0.1 Pg C/an. La différence de 2.1 ± 0.3 doit être prise par l'océan et par la biosphère terrestre. Les nouveaux développements qui utilisent des observations des isotopes de carbone dans l'atmosphère, nous permettent de diviser le puits entre ces deux réservoirs.

La division montre des puits océanique et terrestre moyens de $1,9 \pm 0,6$ Pg C/an. Toutefois il y a une source terrestre additionnelle du CO₂ à l'atmosphère, principalement due à la déforestation dans les régions tropicales, estimée à environ 1,7 Pg C/an, en bilan net le puits terrestre de carbone serait seulement de $0,2 \pm 0,7$ Pg C/an et par conséquent l'océan semble être le plus grand puits de carbone, (figure2). On note toutefois que l'incertitude dans la source terrestre estimée est très grande, avec une gamme de 0,6 - 2,5 Pg C/an, ce qui induit une grande incertitude concernant le puits net terrestre, (IPCC, 2007).

Il est difficile de déterminer directement l'augmentation de dioxyde de carbone dans les eaux de surface océanique car les flux naturels échangés sont très importants.

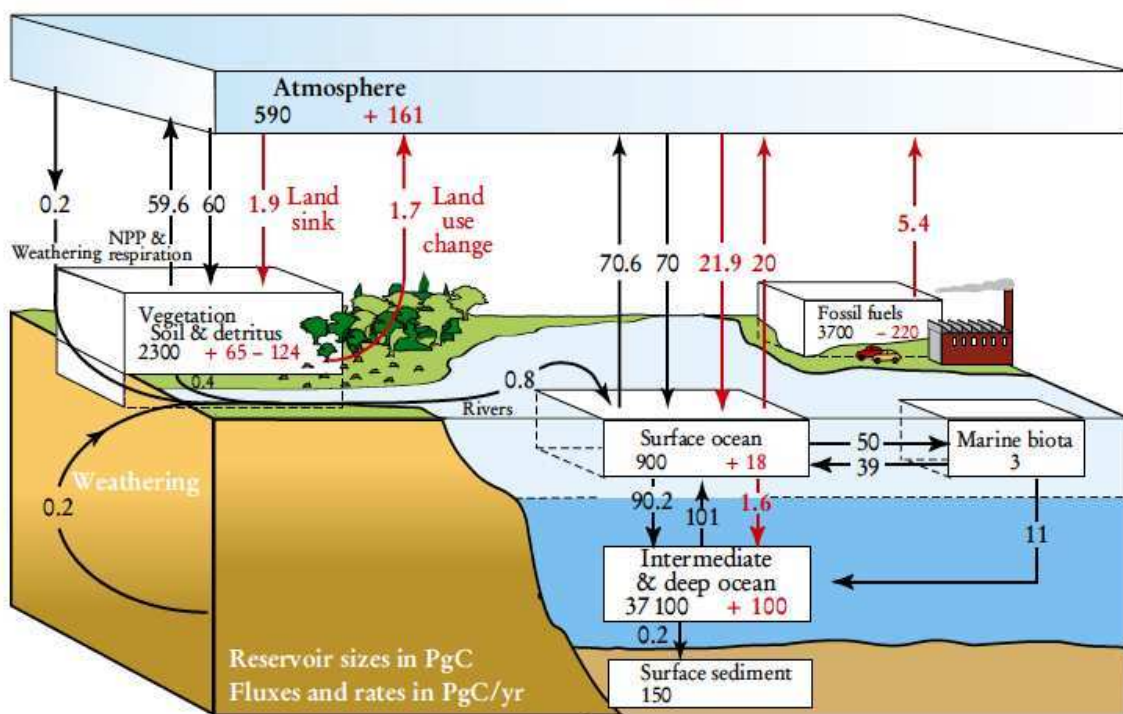


Figure.2 : Les flux de carbone entre les différents réservoirs exprimés en PgC.an⁻¹. (Flèches noirs : Flux naturels, flèches rouge : flux anthropiques). (IPCC, 2007)

Cette augmentation de la pression partielle de dioxyde de carbone dans l'atmosphère pose deux types de problèmes :

La quantité du rayonnement infrarouge retenue par l'atmosphère augmente, ce qui induit une augmentation de la température de la planète (effet de serre additionnel), elle aurait augmenté de 1°C en un siècle (IPCC, 2007).

La concentration de dioxyde de carbone dans l'eau de surface augmente, elle entraîne une acidification de l'eau. Orr et al (2005) montrent que cette acidification entraînerait une baisse des niveaux de saturation en CaCO_3 dans les eaux de surface avec des conséquences certaines sur l'ensemble des espèces calcifiantes ou non.

1.2. Paramètres mesurables du système des carbonates

1.2.1. Carbone inorganique total

Dans l'océan, plus de 95% du carbone se trouve sous forme de carbone inorganique dissous (DIC) ou (TCO_2). Il présente la somme des concentrations des espèces du carbone inorganique dissous dans l'eau de mer, les formes $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ et H_2CO_3 sont deux formes neutres que l'on ne dissocie pas en pratique et que l'on nomme CO_2 dissous, tandis que les formes ioniques sont HCO_3^- et CO_3^{2-} , respectivement bicarbonates et carbonates.

$$\text{TCO}_2 = [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (07)$$

Les bicarbonates (HCO_3^-) représentent environ 90% de TCO_2 , les carbonates (CO_3^{2-}) 9%, le dioxyde de carbone (CO_2) 1%, et l'acide carbonique (H_2CO_3) les 0.001% restants. Ces proportions relatives sont assez variables, et TCO_2 varie dans l'océan mondial de 1850 à 2300 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ (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 CaCO_3

Il augmente aussi avec les apports de carbone anthropique.

Dans le nord ouest de la Méditerranée (au site Dyfamed), le carbone inorganique total présente un cycle saisonnier important dans la couche de surface (2205 – 2310 $\mu\text{mol/kg}$). Il augmente de la surface jusque à 300 – 400 m, et puis diminue (figure 3), puisque les variations de TCO_2 sont fortement liées à celles de la salinité. Il est plus élevé dans l'eau profonde que dans les couches de surface. Ceci est dû à une alcalinité plus élevée de l'eau profonde (Copin-Montégut et Bégovic, 2001).

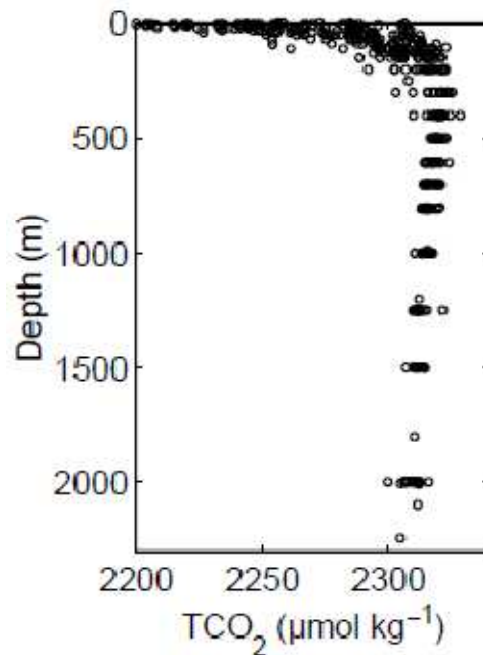


Figure3 : Distribution verticale de TCO_2 au site Dyfamed (Copin-Montégut, Bégovic, 2001).

1.2.1. Alcalinité totale :

D'après la convention de Lowry-Brönsted, l'alcalinité totale dans l'eau de mer est l'excès de bases (accepteurs de protons) sur les acides (donneurs de protons), soit le nombre de milliéquivalents de protons nécessaires à la neutralisation des bases contenues dans un litre d'eau :

$$\text{TA} = \Sigma \text{ charges des bases} - \Sigma \text{ charges des acides} \quad (08)$$

En pratique, on simplifie la définition de l'alcalinité aux principaux systèmes acido-basiques :

$$\text{TA} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B(OH)}_4^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (09)$$

A partir de cette expression de l'alcalinité totale, on définit :

$$\text{L'alcalinité des carbonates : } \text{AC} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$$

$$\text{L'alcalinité des borates : } \text{AB} = [\text{B(OH)}_4^-]$$

$$\text{L'alcalinité de l'eau : } \text{AW} = [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

L'alcalinité totale varie en fonction de la profondeur, elle diminue avec la calcification dans l'eau de surface et augmente avec la dissolution du carbonate de calcium dans l'eau profonde. Elle varie peu avec la photosynthèse, la respiration et la pénétration du dioxyde de carbone anthropique.

D'après Copin-Montégut et Bégovic, (2001), Les profils verticaux d'alcalinité (Figure4a) sont très semblables aux profils de la salinité, ce qui donne de bonnes corrélations entre ces deux paramètres (Figure4b).

Dans l'eau de surface, l'alcalinité diminue pendant les périodes de bloom, due à la formation des coquilles par les coccolithophoridés qui sont généralement des constituants mineurs de la biomasse phytoplanctonique en Méditerranée (Berland *et al.*, 1988). Néanmoins, les mesures ne montrent aucun cycle saisonnier significatif (Copin-Montégut et Bégovic, 2001).

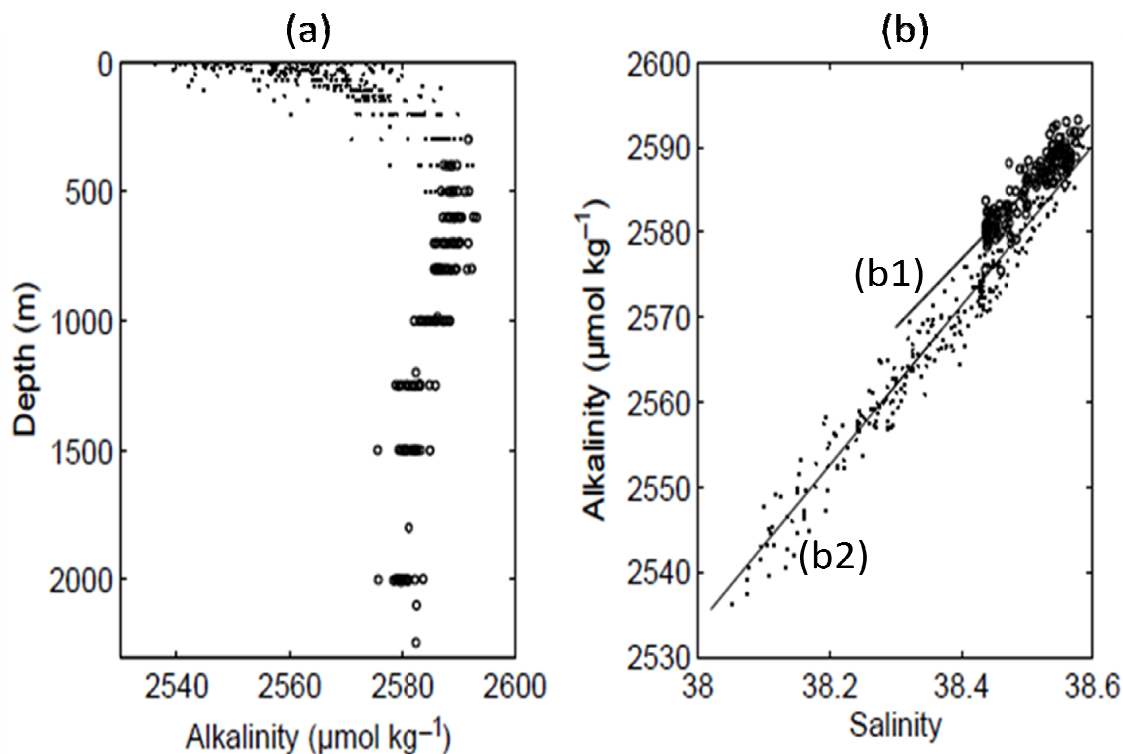


Figure 4 : Alcalinité totale au site Dyfamed : (a) en fonction de la profondeur ; (b) corrélation avec la salinité, (b1) en dessous de la LIW, (b2) au dessous de la LIW (Copin-Montégut et Bégovic, 2001).

1.2.3. Pression partielle de dioxyde de carbone

Le dioxyde de carbone est un gaz atmosphérique, sa pression partielle actuelle est supérieure à 380 μatm (IPCC, 2007), sa dissociation dans l'eau de mer obéit à la loi de Henry :

$$[\text{CO}_2] = \alpha_{\text{CO}_2} * p\text{CO}_2 \quad (10)$$

α_{CO_2} : coefficient de solubilité du dioxyde de carbone

La pression partielle de CO_2 dans l'eau de mer varie en fonction de la température, elle augmente quand la température augmente. En revanche, elle diminue si le TCO_2 diminue et elle varie dans le sens inverse de l'alcalinité.

La variation temporelle de la pression partielle de CO_2 au site de Dyfamed est maximum dans l'eau de surface, où ses valeurs sont entre 320 et 430 μatm. Les valeurs les plus élevées sont produites pendant l'été et les plus basses en hiver. Ces variations sont principalement dues aux variations de la température (Copin-Montégut et Bégovic, 2001).

1.2.4. Potentiel d'hydrogène

Le pH est relatif à la concentration en ions hydrogène (H^+) dans un milieu, donc à l'acidité de ce milieu. Dans l'eau de mer, il varie essentiellement avec la présence des carbonates issus de l'échange de dioxyde de carbone (CO_2) entre l'atmosphère et l'eau de mer, ainsi que de la dissolution du calcaire.

Le pH de l'eau de mer en contact avec l'atmosphère reste ainsi dans une étroite fourchette. Il est affecté par les processus naturels qui déplacent les équilibres du système carbonique, comme la poussée du phytoplancton (photosynthèse), consommatrice de CO_2 , ou la reminéralisation de la matière organique, productrice de CO_2 .

La figure 5 montre que pour les pH habituels de l'eau de mer, l'ion hydrogénocarbonate prédomine largement sur l'ion carbonate et sur le CO_2 dissous, ce dernier ne représentant que 1 à 2% du carbone inorganique total.

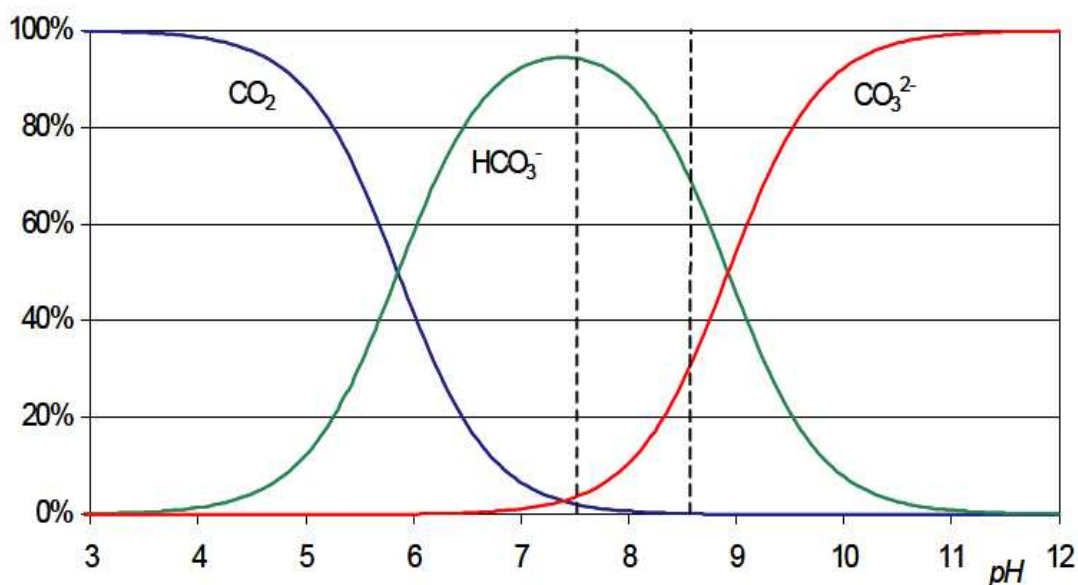


Figure5 : variations des rapports des espèces carbonatées avec le TCO_2 , en fonction de pH dans une eau à $S= 35$ psu, $T= 25^\circ C$ et sans échange avec l'atmosphère (Copin-Montégut, 1996).

Dans la pratique, le pH mesuré dépend des solutions étalons de référence choisies. Plusieurs échelles de pH ont été définies en fonction de ce choix.

Echelle des protons libres : (Khoo et al., 1977; Ramette et al., 1977) . Il est défini par :

$$pH_F = -\log [H^+]_F \quad (11)$$

Echelle des protons totaux : (Dickson, 1993; Hanson, 1973) :

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

où $[\text{SO}_4^{2-}]_T = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-]$ qui est une fonction dépendante de la salinité, et $K_{(\text{HSO}_4^-)}$, la constante de dissociation des ions bisulfates qui dépend de la température et de la salinité (annexe II)

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

$$\text{pH}_{\text{sws}} = -\log [\text{H}^+]_{\text{sws}} = -\log ([\text{H}^+]_F (1 + [\text{SO}_4^{2-}]_T / K_{(\text{HSO}_4^-)} + [\text{F}^-]_T / K_{(\text{HF})})) \quad (13)$$

où $[\text{F}^-]_T = [\text{F}^-] + [\text{HF}]$ qui est une fonction dépendante de la salinité, et $K_{(\text{HF})}$, la constante de dissociation de l'acide fluorhydrique dépendant de la température et de la salinité (annexe II).

Au site DYFAMED, la figure 6 montre que les valeurs de pH dans la couche de surface varie de 7,91 à 8,06. Un minimum de pH à environ 150- 200 m est observé. En dessous de 1000 m, le pH demeure presque constant. A la surface, le pH montre un cycle saisonnier très clair : les valeurs les plus basses en hiver (janvier –mars) et les plus hautes à la fin de l'été (août – octobre). Ce cycle saisonnier peut être attribué principalement au mélange vertical et à la production biologique. En hiver, le mélange vertical de l'eau de surface avec de l'eau plus profonde cause une diminution de pH. Les échanges du CO_2 avec l'atmosphère peuvent également induire une modification de pH, mais cet effet est faible (Copin-Montégut et Bégovic, 2001).

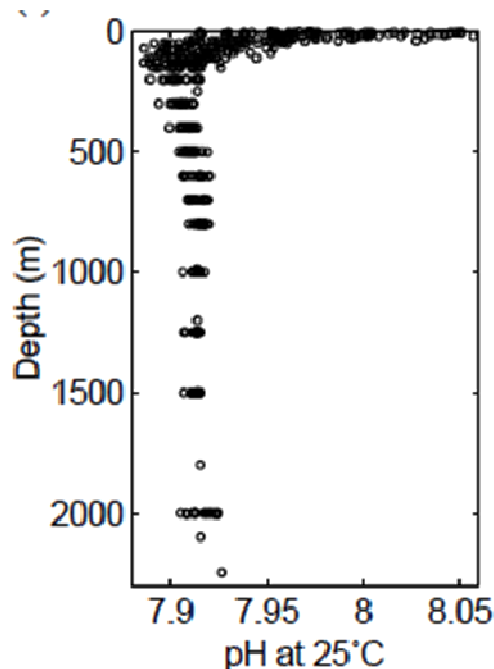


Figure6 : profil de la distribution verticale de pH à 25°C au site Dyfamed. (Copin-Montégut, Bégovic, 2001).

I.3. Bilan du carbone dans la Méditerranée

En Méditerranée, comme dans l'océan mondial, le carbone inorganique constitue plus de 95% du carbone, le carbone organique représente 3%. Le carbone inorganique est constitué de 90% de bicarbonate, de 9% de carbonate et de 1% du CO_2 dissous (aqueux).

Le rôle non négligeable de la Méditerranée dans le cycle du carbone océanique, à la fois par son temps de réponse rapide à des modifications anthropiques exacerbées (le temps de résidence de l'eau est de 70 à 100 ans (Lacombe et Richez, 1982)), et d'un point de vue dynamique (mer semi-fermée), permet d'établir un bilan en carbone.

D'après Copin-Montégut, 1993, en mer d'Alboran, les mesures précises du TCO₂ donnent une concentration moyenne de 2090 µM dans le flux atlantique superficiel entrant et de 2300 µM dans le flux profond sortant de la Méditerranée.

Le bilan de carbone inorganique à travers le détroit de Gibraltar qui constitue une perte pour la Méditerranée, s'établit à $4,6 \times 10^{12}$ M/an (environ 5% des flux entrant ou sortant) (Copin-Montégut, 1993). Le bilan de carbone organique peut être établi dans les couches de surface et celles profondes par des concentrations respectives de 100 et 50 µM. Le bilan à Gibraltar s'établit à $+ 1,25 \cdot 10^{12}$ M/an, il s'agit d'un gain pour la Méditerranée (Copin-Montégut et Avril, 1993).

L'étude du carbone en Méditerranée nécessite la connaissance des divers apports par l'atmosphère, les précipitations, les fleuves et la mer Noire. Tous ces apports restent faibles par rapport aux flux de carbone à Gibraltar, et le bilan total des apports en carbone organique s'élève à $1,7 \cdot 10^{12}$ M/an (Copin-Montégut, 1993).

Le transfert direct du CO₂ atmosphérique dans les eaux méditerranéennes reste mal connu et probablement faible, environ $0,5 \times 10^{12}$ M/an (Copin-Montégut, 1993).

En résumé, la Méditerranée est un bassin de reminéralisation du carbone organique en carbone inorganique.

A l'heure actuelle, les sources de carbone pour la Méditerranée sont bien identifiées, mais pas toujours connues de façon suffisamment précise (Copin-Montégut, 1993). En effet, il y a une assez grande incertitude sur les différentes sources de carbone organique dont les teneurs augmentent avec la pollution, ainsi que sur le flux net de carbone au détroit de Gibraltar due surtout aux désaccords sur les flux d'eau entre l'Atlantique et la Méditerranée.

D'après les chiffres de Copin-Montégut (1998), si le flux d'eau moyen entre l'Atlantique et la Méditerranée était de 1.1 Sv (1Sv = 10^6 m³ s⁻¹), la Méditerranée serait une source de CO₂ pour l'atmosphère, s'il était de 1.4 Sv, elle serait un puits de CO₂.

Il apparaît nécessaire d'effectuer une estimation directe des échanges de CO₂ entre la Méditerranée et l'atmosphère à partir de la répartition des pressions partielles de CO₂ et des estimations précises des zones puits et sources ainsi que l'identification des processus physiques et biologiques qui déterminent la répartition des différentes formes chimiques du carbone en Méditerranée (Bégovic, 2001).

CHAPITRE

III

**ZONE D'ETUDE
ET
ECHANTILLONNAGE**

2.1. Hydrologie du bassin algérien

Le bassin algérien est localisé au sud du bassin occidental méditerranéen à une latitude de 35° à 40° Nord pour une longitude de 2° Ouest à 7° 45 Est. Il est situé à l'est de la Mer d'Alboran, entre l'Algérie au sud, les Iles Baléares au nord ouest et la Sardaigne au nord est (Benzohra and Millot, 1994).

Le bassin algérien joue un rôle clé dans la circulation des eaux dû à ces caractéristiques géographiques, qui constituent un réservoir pour la **MAW** (Millot 1997).

Les eaux de surface dans le bassin algérien résultent de l'interaction entre les eaux atlantiques (**AW**) et les eaux méditerranéennes (**MW**), le mélange entre ces masses d'eau prend le nom des eaux modifiées atlantique (**MAW**). La propagation de **MAW** dans le bassin algérien ne prend pas une forme régulière mais il en résulte des événements sporadiques dans lesquels de grands tourbillons se forment (Millot 1985), elle est alors connue sous le nom **AC** (courant algérien).

L'**AC** forme des méandres anticycloniques dits de grande-échelle, qui sont au nombre de deux : une gyre à l'Est [38°30'N, 6°00'E] et une autre à l'Ouest [37°30'N, 2°30'E]. Ils sont de 100-300 km de diamètre. Leur vitesse est typiquement de 5 à 10 cm/s, et sont dominants en eau intermédiaire et profonde. Ils sont fortement reliés à la topographie du bassin et à la vélocité de la planète (Testor et al. 2005), et des méandres cycloniques et anticycloniques dits de méso-échelle qui sont instables et localisés entre 0 et 8°E. Ils sont de quelques dizaines de km de largeur, de 100 à 200 m d'épaisseur avec une vitesse maximale de quelques dizaines de cm/s et sont souvent de courte durée (quelques semaines à quelques mois). Cependant, quelques fois par an, ils deviennent intenses pouvant atteindre les 200 km de diamètre et ~3000 m de profondeur, ils peuvent également dépasser une durée de vie de 3 ans (Puillat et al., 2002).

Concernant les eaux intermédiaires, le bassin algérien dans la partie Nord-Est reçoit une partie de la veine principale de la **LIW** par les tourbillons algériens à méso échelle (Millot and Taupier-Letage, 2004). La **LIW** se forme à partir de la convection hivernale dans la partie nord de la Mer Levantine, le long de la pente des îles de l'Arc Crétois, de Rhodes à Crète et au Péloponnèse (Millot and Taupier-Letage, 2004). Elle est située, au départ, entre 150 et 400 m de profondeur et est caractérisée par une température comprise entre 15 et 16°C et une salinité de 39,1 à 39,2 (El-Gindy and El Din, 1986), et se mélange ensuite avec l'eau intermédiaire de la Méditerranée Occidentale, ce qui fait, diminuer légèrement ses gammes de salinité (Béthoux et al. 1998).

L'eau profonde du bassin algérien se trouve entre 800 m et le fond de la mer. Elle est alimentée par l'eau dense formée dans la partie nord du bassin occidental méditerranéen (Mer Ligure et Golfe du Lion) (Béthoux et al. 1998). Sa formation est due à la convection hivernale intense sous l'influence de vents froids et secs (Millot, 1994), la **WMDW** est caractérisée par une température froide de 12,94 – 13,09 °C et d'une salinité peu élevée de 38,41 – 38,51 (Béthoux and Tailliez, 1994).

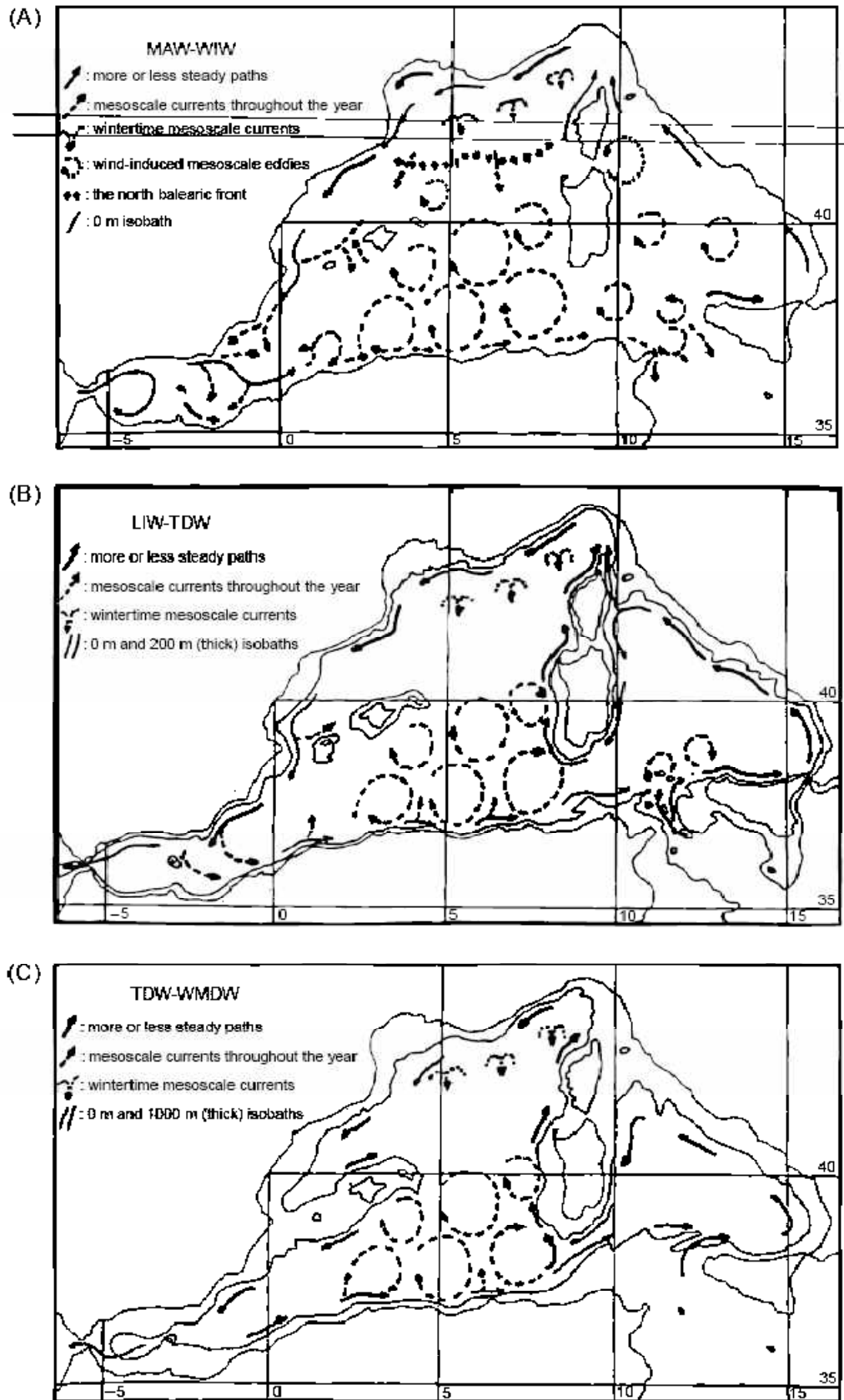


Figure 7 : schémas de la circulation des masses de l'eau dans la méditerranée occidentale. (A) MAW-WIW; (B) LIW-TDW; (C) TDW-WMDW (Milot, 1999).

L'eau méditerranéenne profonde suit un circuit cyclonique le long du talus continental vers l'ouest rejoignant l'Atlantique par le détroit de Gibraltar (Millot, 1994) (figure 7).

2.2. Echantillonnage dans le bassin algérien

2.2.1. Localisation des stations étudiées

La figure 8 montre l'échantillonnage effectué dans le bassin algérien, où l'eau de mer est prélevée dans des bouteilles Niskin sur des périodes différentes : Campagne de Septembre 2005 pour les stations (A1, T1, T2, O1), Campagne de Mars 2006 pour la station A2 et la Campagne d'Avril 2008 pour le radiale JIJEL-SETE.

Lors des Campagnes de Septembre 2005 et de Mars 2006, à bord du navire océanographique M.S. BENYAHIA, des stations ont été réalisées dont les positions sont présentées en Tableau 01. Des prélèvements à différentes profondeurs (à partir de la surface jusqu'à 2000 m) au cours de ces stations hydrographiques sont effectués. Les prélèvements permettent la mesure de divers paramètres (AT/pH, O₂ dissous, sels nutritifs, chlorophylle-*a*), tandis que la salinité et la température de l'eau de mer sont mesurées in situ sur la colonne d'eau par un profileur continu (CTD).

La Campagne d'Avril 2008, est une valorisation de transit JIJEL - SETE à bord du Navire AFTIS 2 (SARL "ALADIN MARINE"), où des prélèvements de surface à environ 1 m de profondeur ont été effectués environ toutes les 2 heures pour la mesure des paramètres (AT/pH, O₂ dissous), la salinité et la température de l'eau de mer sont mesurées in situ par thermomètres et conductimètres (WTW).

Tableau 01 : Coordonnées géographiques des stations réalisées lors des campagnes.

Campagne	Nom	Zone	Coordonnées géographiques	
			Latitude	Longitude
Campagne Septembre 2005	A1	Alger1	36°56 N	3°08 E
	O1	Oran 1	35°56 N	0°37 W
	T1	Tenes1	36°42 N	1°20 E
	T2	Tenes2	37°00 N	1°30 E
Campagne Mars 2006	A2	Alger2	36°56 N	3°08 E
Campagne Avril 2008	JS 1	Jijel – Sete1	36°57 N	5°51 E
	JS 2	Jijel – Sete2	37°22 N	5°44 E
	JS 3	Jijel – Sete3	37°42 N	5°36 E
	JS 4	Jijel – Sete4	38°05 N	5°28 E
	JS 5	Jijel – Sete5	38°26 N	5°19 E
	JS 6	Jijel – Sete6	38°47 N	5°12 E
	JS 7	Jijel – Sete7	39°05 N	5°05 E
	JS 8	Jijel – Sete8	39°27 N	4°56 E
	JS 9	Jijel – Sete9	39°53 N	4°45 E
	JS 10	Jijel – Sete10	40°24 N	4°35 E
	JS 11	Jijel – Sete11	40°54 N	4°25 E
	JS 12	Jijel – Sete12	41°24 N	4°15 E
	JS 13	Jijel – Sete13	41°58 N	4°07 E

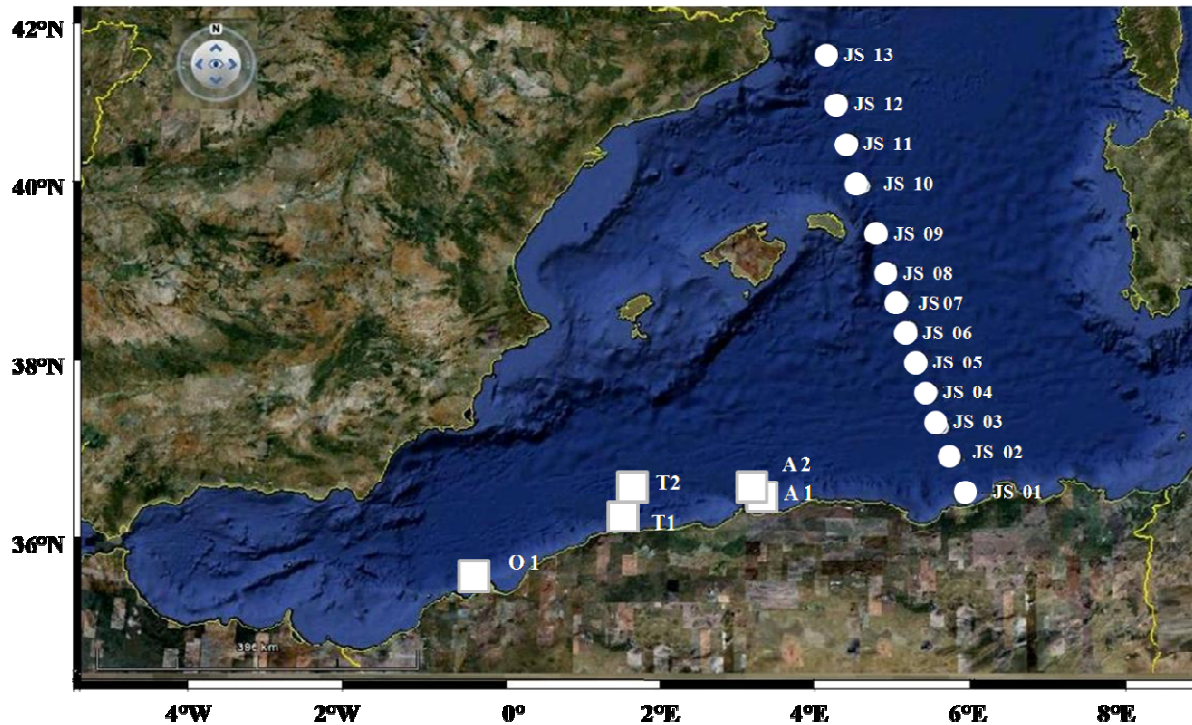


Figure 8 : Localisation géographique des stations étudiées

2.2.2. Protocole de prélèvement des échantillons

La collecte des échantillons discrets, à partir d'une bouteille Niskin a été faite dans l'ordre suivant :

- Oxygène dissous
- Paramètres inorganiques du système des carbonates
- Sels nutritifs
- Chlorophylle
- Salinité

Pour les quatre paramètres mesurables du carbone inorganique, la collecte à partir de la bouteille Niskin de 5 l est faite dans un flacon en verre borosilicaté, préalablement conditionné au laboratoire par un rinçage à HCl (0,1N), puis à l'eau distillée, enfin un séchage à l'étuve. Le flacon est rempli sans à coup à partir du fond à l'aide d'un tube de Tygon®. Pour pCO₂, pH, et TCO₂ ; il est nécessaire d'enlever toutes les bulles d'air du tube d'aspiration avant de remplir. Le remplissage des bouteilles se fait en débordant l'eau au moins une fois du volume du flacon. Un espace libre de 1% du volume de flacon est laissé pour l'expansion de l'eau. Pour TCO₂ et AT des flacons de 500 ml en verre borosilicaté de haute qualité ont été utilisés pour le stockage provisoire et à long terme. Les échantillons sont ensuite empoisonnés avec 100 µl d'une solution de chlorure de mercure (HgCl₂) saturée, afin d'arrêter toute activité biologique.

Le flacon est fermé soigneusement pour s'assurer que cela reste sans échange de gaz. Les échantillons ont été stockés au réfrigérateur jusqu'à la mesure.

D'autres échantillons ont été effectués (Température, Salinité, Oxygène dissous). La température et la salinité ont été mesurés en utilisant une sonde CTD (General Oceanics), l'O₂ a été mesuré à bord par la méthode de Winkler (annexe I).

Le tableau 02 résume l'ensemble des prélèvements effectués.

Tableau 02: les échantillons collectés lors des campagnes

Station	Z (m)	T CTD	S CTD	O ₂	TC/TA
A1	2	X	X	X	
A1	10	X	X	X	
A1	25	X	X	X	
A1	50	X	X	X	
A1	74	X	X	X	
A1	99	X	X	X	X
A1	124	X	X	X	X
A1	149	X	X	X	X
A1	198	X	X	X	X
A1	297	X	X	X	X
A1	495	X	X	X	X
A1	743	X	X	X	X
A1	990	X	X	X	X
A1	1188	X	X	X	X
A1	1485	X	X	X	
A2	2	X	X	X	X
A2	25	X	X	X	X
A2	49	X	X	X	
A2	74	X	X	X	X
A2	99	X	X	X	
A2	123	X	X	X	
A2	148	X	X	X	X
A2	197	X	X	X	X
A2	247	X	X	X	X
A2	475	X	X	X	X X *
A2	740	X	X	X	
A2	987	X	X	X	X
A2	1283	X	X	X	X
A2	1840	X	X	X	X X
T1	2	X	X	X	
T1	10	X	X	X	
T1	25	X	X	X	
T1	50	X	X	X	
T1	74	X	X	X	X

T1	99	X	X	X	X
T1	124	X	X	X	
T1	149	X	X	X	X
T1	199	X	X	X	X
T1	298	X	X	X	X
T1	496	X	X	X	X
T1	745	X	X	X	X
T1	993	X	X	X	X X
T1	1340	X	X	X	X
T1	1787	X	X	X	X
T2	2	X	X	X	X
T2	10	X	X	X	X
T2	25	X	X	X	X
T2	50	X	X	X	X
T2	74	X	X	X	X
T2	99	X	X	X	X
T2	124	X	X	X	X
T2	149	X	X	X	X
T2	198	X	X	X	X
T2	297	X	X	X	X
T2	495	X	X	X	
T2	743	X	X	X	X
T2	991	X	X	X	
T2	1486	X	X	X	X X
T2	1882	X	X	X	X
O1	2	X	X	X	X
O1	10	X	X	X	X
O1	25	X	X	X	X
O1	49	X	X	X	X
O1	74	X	X	X	X
O1	99	X	X	X	X
O1	123	X	X	X	X
O1	148	X	X	X	X
O1	198	X	X	X	
O1	296	X	X	X	X
O1	494	X	X	X	X
O1	741	X	X	X	
O1	988	X	X	X	X
O1	1235	X	X	X	X
O1	1481	X	X	X	X
O1	1827	X	X	X	X X

JS 1	1	X	X	X	X
JS 2	1	X	X	X	X
JS 3	1	X	X	X	X
JS 4	1	X	X	X	X
JS 5	1	X	X	X	X
JS 6	1	X	X	X	X
JS 7	1	X	X	X	X
JS 8	1	X	X	X	X
JS 9	1	X	X	X	X
JS 10	1	X	X	X	X
JS 11	1	X	X	X	X
JS 12	1	X	X	X	X
JS 13	1	X	X	X	X

Note : *(les deux croix indiquent la présence de réplicat)

CHAPITRE

III

**MATERIEL
ET
METHODES**

3.1. Techniques de mesure

3.1.1. Mesure du pH

A. Préparation des standards

Afin de minimiser l'erreur due au potentiel de jonction résiduel, il faut que la force ionique de la solution standard s'approche de celle de la solution à tester; ce qui est réalisable en utilisant une solution tampon dans l'eau de mer artificielle de salinité connue.

Les tampons (**AMP**, **TRIS**) sont préparés à base d'eau de mer artificielle pour une salinité de 35, en utilisant le protocole proposé par Dickson (1993), présenté dans le tableau 3.

Tableau 3 : composition des solutions tampons (**AMP**, **TRIS**) pour une salinité de 35 dans 1000 g d'H₂O.

AMP		TRIS	
Constituants	masse (g)	Constituants	masse (g)
NaCl	22,6446	NaCl	22,6446
KCl	0,7884	KCl	0,7884
Na ₂ SO ₄	4,1563	Na ₂ SO ₄	4,1563
AMP	7,5231	TRIS	9,6837

Malheureusement, les produits notés AMP et TRIS disponibles à l'ENSSMAL n'ont pas la formule chimique de ceux recommandés par Dickson (1993).

Par conséquent, nous avons étalonné le pHmètre à l'aide de standards NBS.

B. Etalonnage du pH-mètre

Le pH mètre est calibré avant chaque série de mesure à l'aide de deux tampons (pH=7,01 et pH=4,01). L'étalonnage sert à obtenir la pente de la réponse de l'électrode de verre. Ce qui est important, est que les températures des étalons et des échantillons soient très voisines, car les potentiels de référence des électrodes de verre varient avec la température.

C. Mesure de pH

Les mesures se font à l'aide d'un pHmètre Schott TitroLine d'une précision de 0,02 unités de pH, muni d'une sonde de température intégrée, et en utilisant une électrode en verre combinée.

Les échantillons d'eau de mer prélevés pour la mesure du pH sont transvasés dans des *erlens* en verre d'environ 250 à 290 ml qui sont remplis par débordement. Ils tiennent lieu de cellule de mesure à la fois pour la mesure du pH et le titrage de l'alcalinité, car leurs volumes ont été calibrés au laboratoire (annexe I).

Pour la mesure, on plonge l'électrode en verre et la sonde de température dans l'échantillon qui est agité constamment grâce à l'agitateur magnétique. La mesure est effectuée au bout de

quelques secondes, le temps que le pH se stabilise. Après la stabilisation, la valeur du pH est notée.

Entre chaque échantillon, on rince l'électrode en verre à l'eau distillée ainsi que la sonde de température avant de les essuyer.

La reproductibilité sur une série de mesures d'échantillons prélevés dans les mêmes conditions est de 0,02 unité pH, ce qui produit une erreur de 0,29% sur la mesure de pH.

3.1.2. Mesure de l'Alcalinité Totale

A. Préparation du titrant

Le titrant est une solution d'acide chlorhydrique. On a prélevé 30,67 ml d'acide chlorhydrique de 1,19 de masse volumique et de 37% de pureté, et on le verse dans une fiole jaugée de 1 l, puis on rince l'éprouvette à l'aide de l'eau distillée pour assurer le transfert de toute la quantité de l'acide dans la fiole, on ajoute 37g de NaCl, enfin on ajuste par l'eau distillée jusqu'à un litre. Le titre de l'acide est de 0,371 N.

B. Préparation du blanc

Le blanc reflète la présence des impuretés alcalines de la solution de chlorure de sodium ($0,7 \text{ mol.kg}^{-1}$) ainsi que celles de l'eau distillée utilisées pour la préparation des standards d'alcalinité. On pèse 37g de NaCl à l'aide d'une balance de 10^{-4} g de précision puis on les ajoute à un litre d'eau distillée. Les erlens à volume calibré sont remplis par la solution obtenue (le blanc) et sont bouchés et mis au frais jusqu'à leur utilisation.

C. Préparation des standards de carbonate de sodium

Ce procédé décrit la préparation d'un ensemble de solutions aqueuses de carbonate de sodium qui doivent être employées comme étalons de l'alcalinité totale. Pour cela, On prépare trois solutions étalons S_1 , S_2 , S_3 différentes qui contiennent des quantités soigneusement pesées de carbonate de sodium, correspondant respectivement aux alcalinités totales (AT) : 2250, 2500 et 2750 $\mu\text{mol/kg}$.

Tableau 4: préparation des Standards d'alcalinité

Les standards	AT ($\mu\text{mol/kg}$)	$m\text{Na}_2\text{CO}_3$ (g)
S_1	2250	0.1193
S_2	2500	0.1325
S_3	2750	0.1457

Pour préparer les solutions standards, on suit les étapes suivantes :

On sèche le carbonate de sodium Na_2CO_3 (poudre) dans un four à moufle à 280°C pendant plus de 2 heures, pour éliminer toute trace d'humidité.

Après le séchage, on met le carbonate de sodium dans un dessiccateur pendant une nuit, pour le refroidir

On prépare trois fioles de 1l contenant chacune 1l d'eau distillée.

On pèse les quantités de Na_2CO_3 sur papier Aluminium dans une balance de précision (on utilise le papier aluminium plutôt qu'un verre de montre en raison de la faible quantité à peser).

On pèse 37g de chlorure de sodium NaCl

On s'assure que le transfert de toute la quantité du carbonate de sodium et chlorure de sodium soit effectué dans la fiole contenant le litre d'eau distillée.

On ferme la fiole, puis on agite le mélange jusqu'à l'obtention d'une solution complètement homogène. On verse la solution obtenue dans des erlens à volume calibré, on les bouche puis on les met au frais jusqu'à leur utilisation.

D. Titrage de l'alcalinité

Principe

La méthode utilisée pour la mesure de l'alcalinité, est inspirée de la méthode potentiométrique décrite par Dickson (DOE, 1994). Le protocole suivi pour déterminer l'alcalinité totale de l'eau de mer est celui utilisant une cellule ouverte.

Le principe de la méthode de mesure de l'alcalinité consiste à déterminer les valeurs du pH après chaque addition d'une quantité d'acide chlorhydrique connue. Le point d'équivalence est calculé par linéarisation de la fonction de Gran entre pH 4,5 et pH 3,0. Les résultats sont exprimés en micromole par kilogramme d'eau de mer.

Procédé de titrage

- ∇ Pour le titrage de l'alcalinité, on utilise des erlens meyers. Après leur rinçage avec de l'eau de mer de l'échantillon à analyser, les erlens sont remplis par débordement à partir des flacons borosilicatés.
- ∇ On introduit dans le flacon, l'électrode de pH, la sonde de température, la burette, le barreau magnétique. Le système de titrage développé pour la mesure du pH et le dosage de l'alcalinité est un titrateur Schott TitroLine à burette automatique (**figure 9**)
- ∇ Sous agitation modérée, on ajoute la solution d'acide manuellement en utilisant des incréments de (0.10 à 0.20 cm^3) dans l'échantillon. Après chaque addition de l'acide, le volume d'acide ajouté et le pH sont enregistrés après stabilisation du pH.
- ∇ Une fois que suffisamment d'acide a été ajouté à l'échantillon pour atteindre un pH inférieure à 3, le titrage est terminé et les points de la courbe de titrage sont employés pour calculer l'alcalinité totale de l'échantillon.
- ∇ L'électrode, la sonde de température et le barreau magnétique sont rincés à l'eau distillée entre chaque échantillon.
- ∇ Lorsque l'appareil est arrêté, l'électrode est mise dans une solution saturée de KCl jusqu'à la prochaine série de titrage.



Figure 9: Titrateur automatique et montage pour la mesure d'alcalinité totale

Expression des résultats

Selon Dickson (1981), l'alcalinité totale d'un échantillon d'eau de mer est définie comme le nombre de moles d'ion d'hydrogène équivalentes à l'excès des accepteurs de proton (bases formées à partir des acides faibles avec une constante dissociation $K \leq 10^{-4.5}$ à 25°C et à une force ionique nulle) par rapport aux donneurs de proton (acides avec $K > 10^{-4.5}$) dans 1 kilogramme d'échantillon:

$$AT = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B(OH)}_4^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]_{\text{F}} - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}] \quad (14)$$

Cette équation de définition de l'alcalinité totale est employée pour définir un état de proton correspondant au point d'équivalence:

$$[\text{H}^+]_{\text{F}} + [\text{HSO}_4^-] + [\text{HF}] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B(OH)}_4^-] + [\text{OH}^-] \quad (15)$$

À un point quelconque dans le titrage, la concentration analytique totale d'ion d'hydrogène (relativement à cet état de proton) est donnée par l'expression :

$$C_{\text{H}} = [\text{H}^+]_{\text{F}} + [\text{HSO}_4^-] + [\text{HF}] - [\text{HCO}_3^-] - 2[\text{CO}_3^{2-}] - [\text{B(OH)}_4^-] - [\text{OH}^-] \quad (16)$$

La concentration analytique initiale du proton dans la solution est ainsi le négatif de l'alcalinité totale. À un point quelconque dans le titrage, après ajout d'un volume V d'acide de concentration C ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) à un volume V_0 de l'échantillon, la concentration en proton est :

$$C_H = (V \cdot C - V_0 \cdot A_T) / (V_0 + V) \quad (17)$$

L'équation (16) est la base des calculs impliqués dans ce procédé; on n'utilise cependant dans le calcul que les données de pH dans la gamme 4,5 –3,0.

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

$$A_T = (V_{eq} \cdot C) / V_0 \quad (18)$$

- A_T : l'alcalinité totale [$\mu\text{mol/l}$]
- C : concentration du titrant [mol/l]
- V_0 : volume de l'échantillon [ml]
- V_{eq} : volume d'acide correspondant au point équivalent en [ml], déterminé par la fonction de Gran (**voir exemple**)

Exemple de calcul : La méthode de Gran

Les données de titrage d'alcalinité pour un échantillon d'eau de mer, sont représentées dans la figure 10.

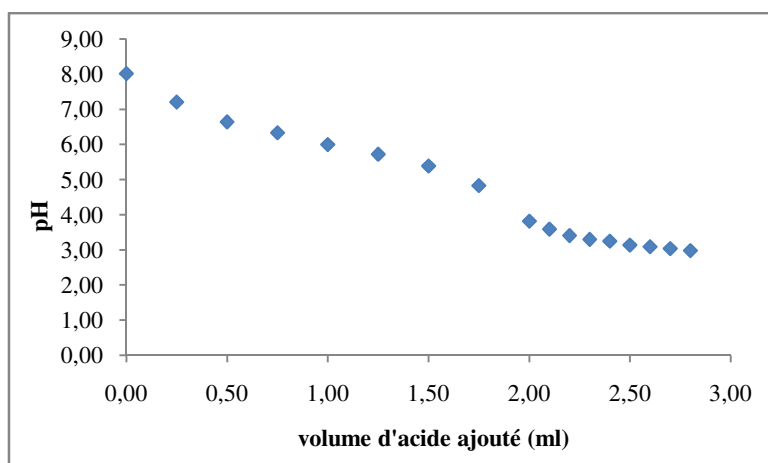


Figure 10 : courbe de titrage de l'alcalinité totale

Pour déterminer l'Alcalinité totale, le point d'équivalence n'est jamais déterminé à partir du tracé direct de la courbe de titrage, car la précision serait insuffisante. Une des techniques les plus couramment utilisées pour repérer le point d'équivalence est la méthode de **Gran**. Elle consiste à considérer que, au-delà du point d'équivalence, la concentration en ions HCO_3^-

devient rapidement négligeable comme le sont déjà depuis longtemps les autres espèces CO_3^{2-} , B(OH)_4^- et OH^- ...etc.

La relation d'électro-neutralité se réduit donc dans cette zone à :

$$(\text{V.C}) / (\text{V}_0+\text{V}) = -\text{A.T.V} / (\text{V}_0+\text{V}) + [\text{H}^+] \quad (19)$$

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

Si on enregistre les valeurs expérimentales du pH au-delà du point d'équivalence et que l'on porte sur un diagramme la fonction dite fonction de Gran (G) en fonction de V on obtient une droite dont l'extrapolation à 0 fournit la valeur de V_{eq} (Figure 11a)

$$\text{G} = (\text{V}_0+\text{V}) * 10^{-\text{pH}} \quad (20)$$

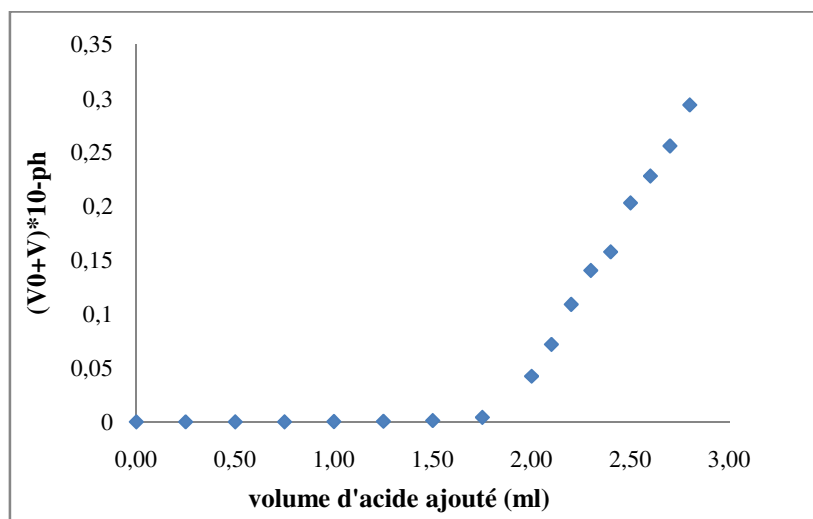


Figure 11a : fonction de Gran en fonction du volume d'acide ajouté.

Pour les points correspondant aux pH compris dans la gamme 4,5 à 3,0, on trace la droite de régression linéaire présentée en Figure 11b.

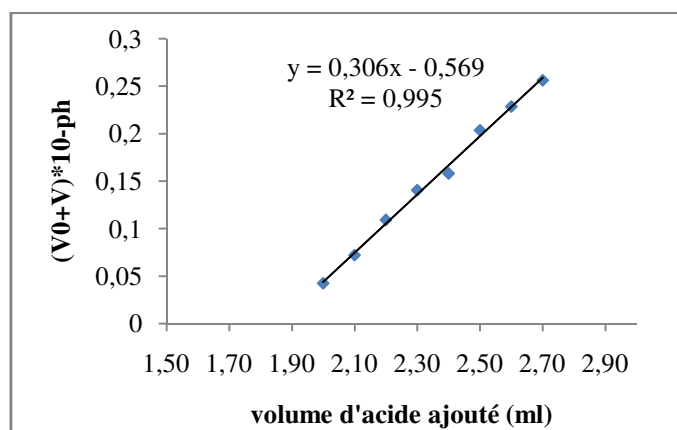


Figure 11b : Détermination du point d'équivalence par la méthode de Gran.

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

$$V_{eq} = \frac{b}{a} \quad (21)$$

Où a et b sont respectivement la pente et l'ordonnée d'origine de la fonction de Gran
Dans cet exemple pour un volume d'échantillon de 271.82 ml et un titre d'acide de 0.371 N ;
 $V_{eq} = 1.859$ ml, qui correspond à une AT de 2537.99 $\mu\text{mol/l}$

E. Étalonnage pour la mesure d'AT

L'étalonnage de la méthode destinée à la mesure de l'alcalinité totale est réalisé à l'aide d'étalons préparés de carbonate de sodium de concentrations connues (voir **tableau 4**).

L'alcalinité totale de chaque solution étalon est titrée (y compris le blanc) est donnée par :

$$AT = AT(\text{blanc}) + (2 m(\text{Na}_2\text{CO}_3) / 105,988) * (1/V_{\text{soln}}) \quad (22)$$

Où:

- § $AT(\text{blanc})$: l'alcalinité totale de la solution de NaCl,
- § $m(\text{Na}_2\text{CO}_3)$: la masse de Na_2CO_3 utilisée pour préparer la solution standard
- § $V(\text{soln})$: le volume total de la solution préparée.

Pour calculer les concentrations des échantillons, on utilise la droite d'étalonnage présentée en **figure12** dont l'équation est :

$$AT_{\text{mesurée}} = 1,046 * AT_{\text{réelle}} - 81,57 \quad (23)$$

Pour l'exemple précédent :

$$AT_{\text{réelle}} = 2504,36 \mu\text{mol/l}$$

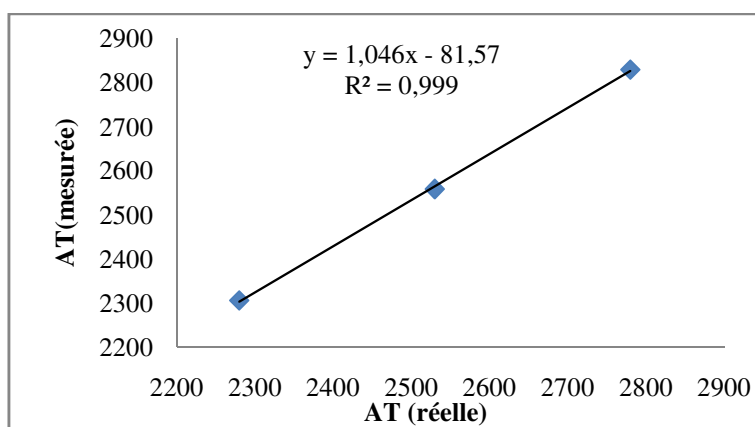


Figure 12 : Droite d'étalonnage pour l'alcalinité

Reproductibilité : La reproductibilité sur une série de mesures est de 6,86 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ pour l'alcalinité, ce qui correspond à 0,26%.

3.2 Méthodes de calcul

3.2.1 Calcul de PCO_2 et TCO_2

Nous indiquons ci-dessous les calculs à effectuer pour déterminer la pression de CO_2 et le carbone inorganique dissous totale (TCO_2) par calcul, à partir du pH, de l'alcalinité totale, de la température, et de la salinité en utilisant les constantes de dissociation de Mehrbach (1973) et le coefficient de solubilité du CO_2 de Weiss (1974). Un programme informatisé FORTRAN permet d'effectuer tous ces calculs.

Le carbone inorganique dissous totale (TCO_2)

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

$$\text{AT} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B(OH)}_4^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]_F - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}] \quad (14)$$

Le carbone inorganique dissous (TCO_2) est défini comme la somme de toutes les formes dissoutes de carbone inorganique (en $\mu\text{mol.kg}^{-1}$):

$$\text{TCO}_2 = [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (07)$$

On commence par calculer l'alcalinité des carbonates :

$$\text{AC} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \quad (24)$$

Avec :

$$\bullet \quad [\text{HCO}_3^-] = (\text{TCO}_2 * \text{K}_1 * [\text{H}^+]_{\text{SWS}}) / ([\text{H}^+]^2 + \text{K}_1 * [\text{H}^+]_{\text{SWS}} + \text{K}_1 * \text{K}_2) \quad (25)$$

$$\bullet \quad [\text{CO}_3^{2-}] = \text{TCO}_2 * \text{K}_1 * \text{K}_2 / ([\text{H}^+]^2_{\text{SWS}} + \text{K}_1 * [\text{H}^+]_{\text{SWS}} + \text{K}_1 * \text{K}_2) \quad (26)$$

A partir de (14) et (24)

$$\text{AT} = \text{AC} + ([\text{B(OH)}_4^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]_F - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}]) \quad (27)$$

Les concentrations des espèces non-carbonatées ($[\text{B(OH)}_4^-]$, $[\text{OH}^-]$, $[\text{H}^+]_F$, $[\text{HSO}_4^-]$, $[\text{HF}]$) qui contribuent à l'Alcalinité totale sont calculées en utilisant les expressions de conservation de la masse et leurs constantes de dissociation appropriées qui sont données dans l'annexe II.

$$[\text{B(OH)}_4^-] = \text{B}_T / (1 + [\text{H}^+]_T / \text{K}_B) \quad (28)$$

$$[\text{OH}^-] - [\text{H}^+]_F = \text{K}_W / [\text{H}^+]_F - [\text{H}^+]_F \quad (29)$$

$$[\text{HSO}_4^-] = \text{S}_T / (1 + \text{K}_S / [\text{H}^+]_F) \quad (30)$$

$$[\text{HF}] = \text{F}_T / (1 + \text{K}_F / [\text{H}^+]_T) \quad (31)$$

Le carbone inorganique dissous total (TCO_2) en $\mu\text{mole/kg}$ est déduit des équations précédentes par la relation suivante :

$$\text{TCO}_2 = (\text{AT} + \text{S}_T / (1 + \text{K}_S / [\text{H}^+]_F) + \text{F}_T / (1 + \text{K}_F / [\text{H}^+]_F) + [\text{H}^+]_F - \text{K}_W / [\text{H}^+]_F - \text{B}_T / (1 + [\text{H}^+]_F / \text{K}_B)) * (1 + [\text{H}^+]_{\text{SWS}} / \text{K}_1 + \text{K}_2 / [\text{H}^+]_{\text{SWS}}) / (2 + 2\text{K}_2 / [\text{H}^+]_{\text{SWS}}) \quad (32)$$

Remarque : le pH est mesuré sur l'échelle des protons libres (pH_F) puis converti aux autres échelles pour les calculs.

La pression partielle de CO₂ océanique

La pression partielle du CO₂ océanique ($p\text{CO}_2\text{edm}$) est donnée par l'équation suivante :

$$p\text{CO}_2\text{edm} = [\text{CO}_2] / \alpha\text{CO}_2 \quad (10)$$

Avec:

$$[\text{CO}_2] = \text{TCO}_2 / (1 + K_1/[\text{H}^+]_{\text{SWS}} + K_1 * K_2 / [\text{H}^+]^2_{\text{SWS}}) \quad (33)$$

$p\text{CO}_2\text{edm}$: en (μatm).

$[\text{CO}_2]$: concentration du gaz carbonique en $\mu\text{mol.kg}^{-1}$.

αCO_2 : solubilité du gaz carbonique dans l'eau de mer en $\mu\text{mol.kg}^{-1}.\mu\text{atm}^{-1}$, calculée par le polynôme de Weiss, en fonction de la température et de la salinité, (**annexe III**).

3.2.2. Calcul de $\Delta p\text{CO}_2$ et du flux air-mer de CO₂

La détermination du flux du gaz carbonique (FCO_2) nécessite de connaître la différence ($\Delta p\text{CO}_2$) entre ses pressions partielles océanique ($p\text{CO}_2\text{edm}$) et atmosphérique ($p\text{CO}_2\text{atm}$) à laquelle il est proportionnel, mais aussi le coefficient de solubilité du CO₂ (α) dans l'eau de mer et le coefficient de transfert du CO₂ à l'interface air-mer (k).

Calcul de $\Delta p\text{CO}_2$

$$\Delta p\text{CO}_2 = p\text{CO}_2\text{edm} - p\text{CO}_2\text{atm} \quad (34)$$

$\Delta p\text{CO}_2$: différence de pression de CO₂ entre l'eau de mer et l'atmosphère en μatm

$p\text{CO}_2\text{edm}$: pression de CO₂ dans l'eau de mer en μatm

$p\text{CO}_2\text{atm}$: pression de CO₂ dans l'air en μatm

Pour la $p\text{CO}_2$ atmosphérique nous avons employé des données climatologies de la station Lampedusa, qui sont obtenues du programme « Veille de l'Atmosphère Global » de l'Organisation Mondiale de la Météorologie et qui correspondent aux périodes d'échantillonnage (**tableau 5**).

Tableau 5 : Données atmosphériques de $p\text{CO}_2$ pendant les périodes d'échantillonnage

Période d'échantillonnage	$p\text{CO}_2\text{atm}$ (μatm)
Septembre 2005	378,9
Mars 2005	387,2
Avril 2008	390,0

Concernant $p\text{CO}_2$ à la surface de l'eau mer, elle est calculée à partir des mesures expérimentales d'alcalinité totale (AT) et de pH des échantillons et les constantes de dissociation d'acide carbonique déterminées par Mehrbach (1973) (Annexe II).

L'échange de CO₂ entre l'océan et l'atmosphère à travers l'interface air-mer est le résultat de la vitesse de transfert de gaz K, de la solubilité, et la différence entre la pression de CO₂ de l'océan et de l'atmosphère ΔpCO₂, et est donné par l'équation suivante :

$$F_{CO_2} = K * \alpha_{CO_2} * \Delta p_{CO_2} \quad (35)$$

- **F_{CO₂}**: le flux net de CO₂ à travers l'interface air-mer [mmol.m⁻².j⁻¹]
- **K**: la vitesse de transfert de CO₂ [m.j⁻¹]; K est donné par l'équation de Wanninkhof (1992)
- **α_{CO₂}**: Coefficient de solubilité de CO₂ en mol.kg⁻¹.atm⁻¹ convertie en mmol.m⁻³.μatm⁻¹
- **ΔpCO₂** : différence de la pression de CO₂ entre l'eau et l'air en μatm

Le sens du flux air-mer est donné par le signe de ΔpCO₂, qui indique la direction du flux de CO₂, qui est positif quand la pCO₂ océanique est supérieure à la pCO₂ atmosphérique ($p_{CO_2 \text{ edm}} > p_{CO_2 \text{ atm}} \Rightarrow \Delta p_{CO_2} > 0$), le CO₂ s'échappe de l'océan vers l'atmosphère, l'océan se comporte comme une source de CO₂ pour atmosphère (il "dégaze"). Par contre il est négatif lorsque pCO₂ dans l'eau de mer est inférieure à la pression de CO₂ atmosphérique ($p_{CO_2 \text{ edm}} < p_{CO_2 \text{ atm}} \Rightarrow \Delta p_{CO_2} < 0$), le CO₂ pénètre de l'atmosphère dans l'océan, l'océan est qualifié de "puits" de CO₂ vis-à-vis de l'atmosphère (il "pompe").

Le coefficient de solubilité du gaz carbonique (α_{CO₂}), dépendant de la température de l'eau et de la salinité, est calculé en utilisant l'algorithme de Weiss (1974) à partir des mesures de salinité et de température (Annexe III).

Le coefficient de transfert (**k** en m.j⁻¹) est lié au degré d'agitation de la couche superficielle de l'eau de mer et par conséquent de l'intensité du vent en surface, calculé par la formule empirique de Wanninkhof (1992) (Annexe III).

La valeur de **k** est déterminée en fonction du vent (v), et du nombre de Schmidt (**Sc**), ce dernier lui-même dépendant de la nature du gaz, de la température et de la salinité, le nombre de Schmidt pour le CO₂ est calculé à partir de la formulation proposée par Keeling et al. (1987) (annexe III)

3.2. 3. Calcul de l'UAO

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

$$UAO (\mu\text{mol.l}^{-1}) = [O_2]^* - [O_2] \quad (36)$$

Avec :

[O₂]^{*} : solubilité de l'oxygène en μmol.l⁻¹

[O₂] : concentration de l'oxygène dans l'eau de mer en μmol.l⁻¹

La solubilité de l'oxygène est obtenue en fonction de la température en degré Kelvin et de la salinité, à partir du polynôme de Weiss, (1970) (annexe I).

3.2.4. Calcul du carbone anthropique par la méthode TrOCA

Cette méthode repose sur le traceur quasi-conservatif TrOCA (Traceur combinant Oxygène, Carbone inorganique dissous et Alcalinité) décrit par Touratier et Goyet (2004) :

$$\text{TrOCA} = \text{O}_2 + a_1 \cdot \text{TCO}_2 - a_2 \cdot \text{TA} \quad (37)$$

En Méditerranée, Les coefficients associés au TCO_2 et à l'alcalinité dans cette équation sont basés sur les rapports $\text{N/P} = 20$ (Boudjakdji, 2008) et $\text{O}_2/\text{P} = -150$ (Anderson, 1995) et donnent donc $a_1 = 1,29$ et $a_2 = 0,645$.

Le traceur TrOCA porte une information spatiale liée à l'origine des masses d'eau et une information temporelle liée à l'invasion de carbone anthropique. Si l'oxygène et l'alcalinité ne varient pas à l'échelle décennale, les variations temporelles de TrOCA (ΔTrOCA) sont directement proportionnelles à l'accumulation de carbone anthropique (ΔTCO_2).

$$\text{Cant} = (\text{TrOCA} - \text{TrOCA}^0) / 1,29 \quad (38)$$

$\Delta\text{TCO}_2/\Delta\text{TrOCA} = 1/1,29$: Le rapport de proportionnalité

TrOCA^0 représente la valeur préindustrielle du traceur TrOCA, il existe une bonne relation entre la distribution de TrOCA^0 dans l'océan et la température potentielle (θ) et l'alcalinité (AT) (Touratier et Goyet, 2007).

$$\text{TrOCA}^0 = \exp(b + c\theta + (d/\text{AT}^2)) \quad (39)$$

Avec θ la température potentielle, $b = 7,551$; $c = -1,087 \cdot 10^{-2}$; $d = -7,81 \cdot 10^5$ (Touratier et al., 2007)

Le schéma conceptuel du calcul de carbone anthropique par la méthode TrOCA est présenté en figure 13.

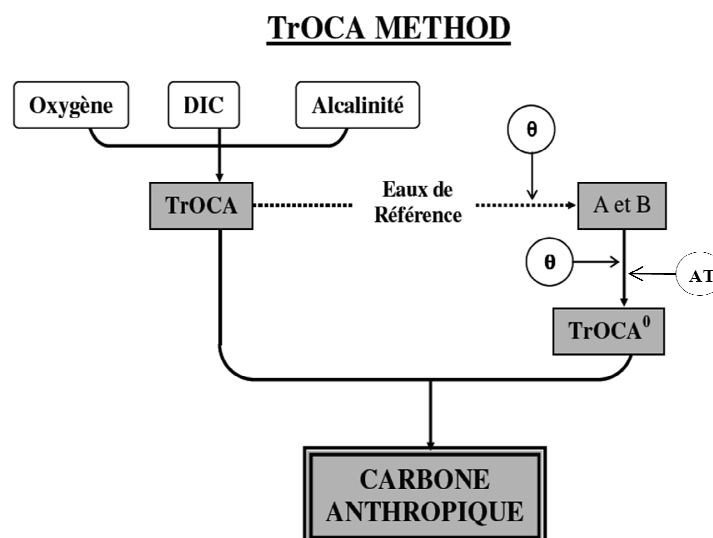


Figure 13 : Schéma conceptuel de la méthode développée par Touratier et Goyet basée sur le traceur TrOCA (Touratier et Goyet, 2007).

CHAPITRE

IV

**RESULTATS
ET
DISCUSSION**

4.1. Hydrologie du bassin algérien au cours des trois campagnes

4.1.1. Evolution des paramètres hydrologiques en Septembre 2005 et Mars 2006

4.1.1.1. Température

La distribution des températures de l'eau de surface dépend de l'ensoleillement et des phénomènes climatiques, en revanche, seuls les mouvements d'eau agissent sur les caractéristiques de l'eau en profondeur.

En Septembre 2005, les profils de la température (Figure 14a, c, d, e) présentent un fort gradient vertical dû au réchauffement des eaux par l'ensoleillement puis elle décroît rapidement de 23 à 14 °C dans la couche de surface de 0 à 50 m. La thermocline saisonnière se localise entre 50 à 100 m. En-dessous de cette profondeur, la température est relativement homogène et varie peu de 13 à 13,5 °C.

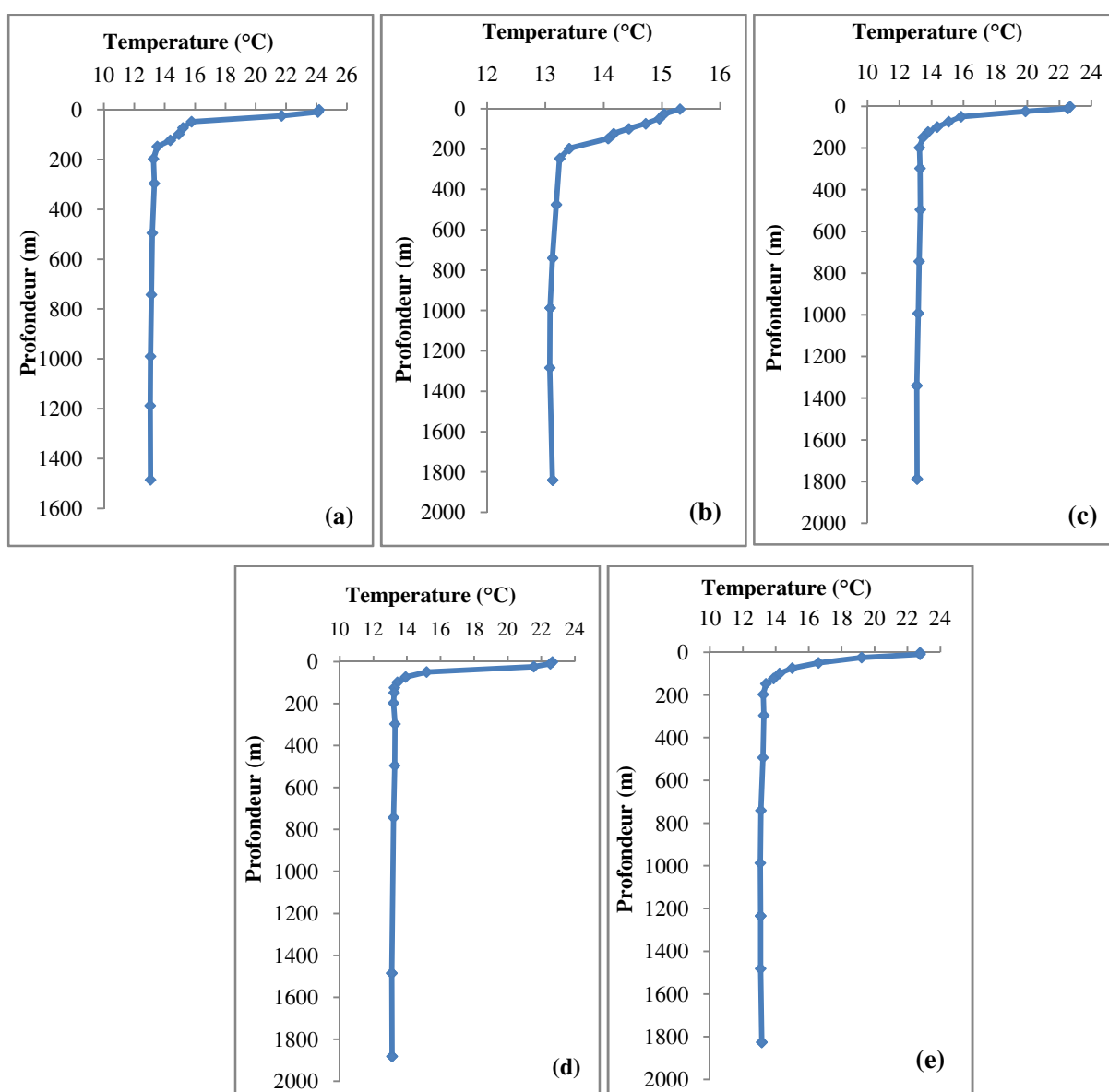


Figure 14 : Profils de la température en Septembre 2005 et Mars 2006. (a) station A1, (b) station A2, (c) station T1, (d) station T2, (e) station O1.

En revanche, en Mars 2006, le profil de la température (Figure14b) montre un faible gradient vertical (15,4 °C à 13,2 °C) dans la couche de surface de 0 à 200 m. Ce gradient est dû au mélange hivernal vertical. Pour cette station, la thermocline saisonnière est située à environ 200 m de profondeur. Au-delà de cette profondeur jusqu'à 2000 m, la température varie très peu et représente des valeurs minimales comprises entre 13 et 13,2°C.

La température des eaux de surface augmente de 23 à 24 °C de l'Ouest O1 à l'Est A1. D'après Béthoux et al., (1998), l'augmentation de la température et de la salinité de surface de l'extrême Ouest à l'extrême Est, reflète le changement des caractéristiques de l'eau atlantique entrante qui longe les côtes algériennes, dû au réchauffement du climat régnant sur la Méditerranée et à l'évaporation qui font que la température augmente et l'eau se charge en sels.

4.1.1.2. Salinité

Les profils de la variation verticale de la salinité, mettent en évidence l'évolution verticale de ce paramètre de la surface à la profondeur maximale. Ils présentent la même allure pour toutes les régions étudiées (Figure15). La salinité de l'eau de surface est faible tandis que celle de l'eau profonde est maximale.

En Septembre 2005, sa valeur dans les premiers mètres de la surface est comprise entre 36,7 et 37,1 (Figure15a, c, d, e), elle augmente progressivement en fonction de la profondeur jusqu'à 38,5 à 200 m. Ses valeurs minimales pour les stations A1, T1, O1 sont situées à 50 m et sont respectivement de 36,5, 36,2 et 36,6. Au-delà de 200 m, sa variation est faible et elle se stabilise à une valeur maximale jusqu'à 2000 m. La halocline se localise à 200 m.

En Mars 2006, la valeur minimale de la salinité est trouvée en surface, elle est de 36,9. Elle augmente progressivement (Figure15b) jusqu'à 38 à 200 m de profondeur. Au-delà de cette profondeur, elle varie entre 38 et 38,5 jusqu'à 2000 m. Sa valeur maximale est de 38,5. La halocline est située vers 200 m de profondeur à cette station.

Globalement, ces profils verticaux montrent un très fort gradient entre la surface et le fond pour toutes les stations et illustrent bien les eaux modifiées atlantiques en surface avec de faibles salinités, et des eaux intermédiaires et profondes méditerranéennes salines. Ainsi sa variation saisonnière est faible dans le bassin algérien.

Allant de l'ouest à l'est (Figure15), la salinité augmente de 36,7 à 37,1. Cette augmentation de la salinité de surface montre le changement des caractéristiques de l'eau atlantique entrante qui longe les côtes algériennes, dû à l'évaporation qui fait que l'eau se charge en sels.

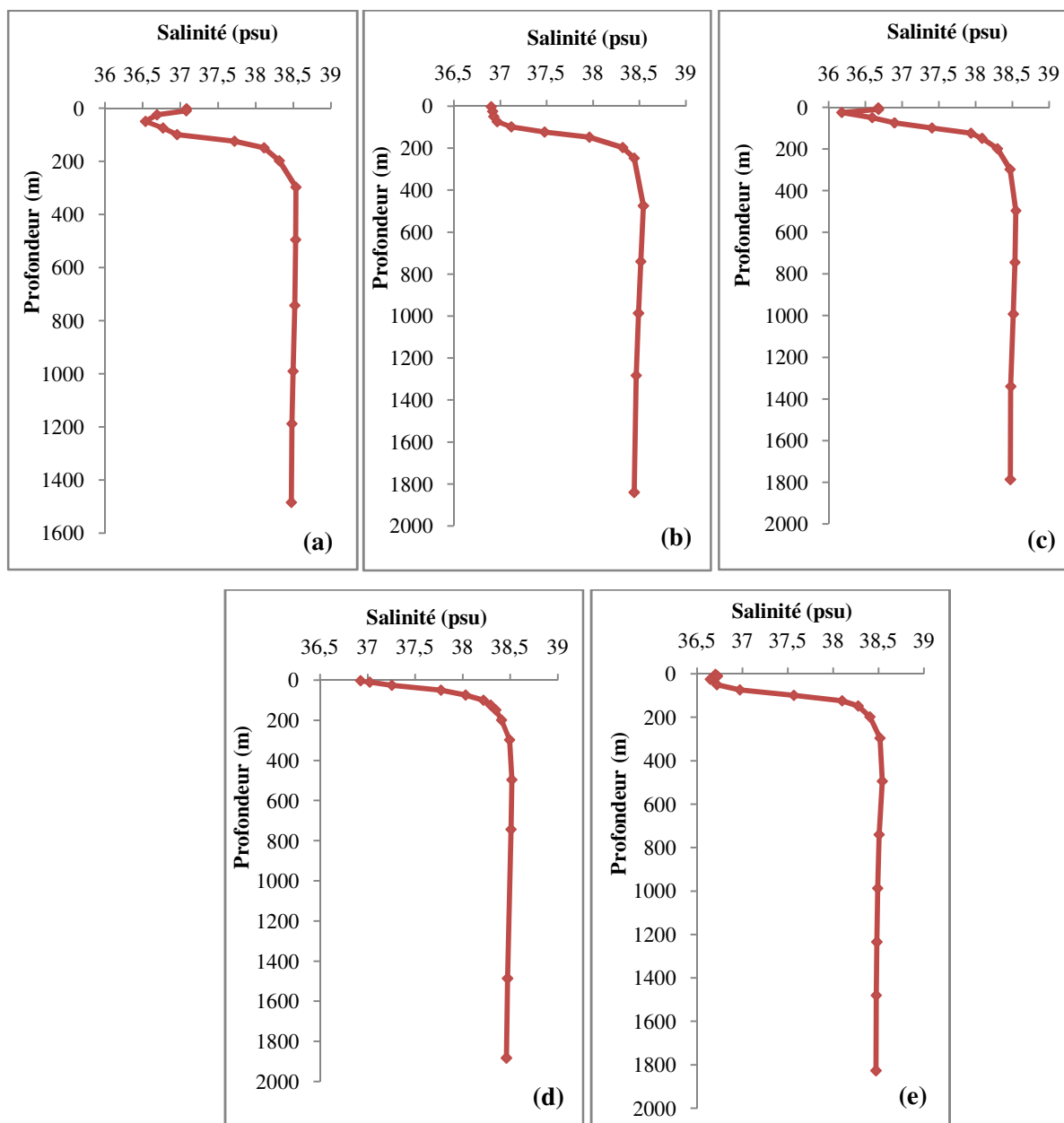


Figure 15 : Profils de la salinité en Septembre 2005 et Mars 2006. (a) station A1, (b) station A2, (c) station T1, (d) station T2, (e) station O1.

4.1.1.3. Variation de l’Oxygène Dissous et de l’UAO

Les profils de l’oxygène et de l’utilisation apparente de l’oxygène UAO présentent la même structure, mais en miroir, pour tous les profils verticaux (figures 16 et 17).

Les profils d’UAO en fonction de la profondeur (Figure 17), permettent de déterminer la profondeur de compensation (UAO =0) qui correspond à la profondeur où la consommation équivaut à la production d’O₂. Cette profondeur de compensation est souvent proche de la base de la couche euphotique.

Les eaux superficielles sont, en moyenne, légèrement sursaturées en oxygène. Le maximum en oxygène est observé en dessous de la surface avec une profondeur variable d’une station à une autre.

Cette profondeur correspondrait au maximum de chlorophylle de subsurface, c'est-à-dire, où la photosynthèse est à son maximum. En effet, Raimbault et al. (1993) ont montré que les maximums de chlorophylle étaient situés vers 75 m de profondeur dans le bassin algérien. Au-delà de cette profondeur, la concentration de l'oxygène dissous décroît régulièrement, ce qui dépend de la photosynthèse dans la couche euphotique, elle-même dépendant des disponibilités en lumière et substances nutritives. La couche euphotique peut aller jusqu'à environ 100 m de profondeur. Cette couche est au contact de l'atmosphère et demeure sensiblement sursaturée en oxygène.

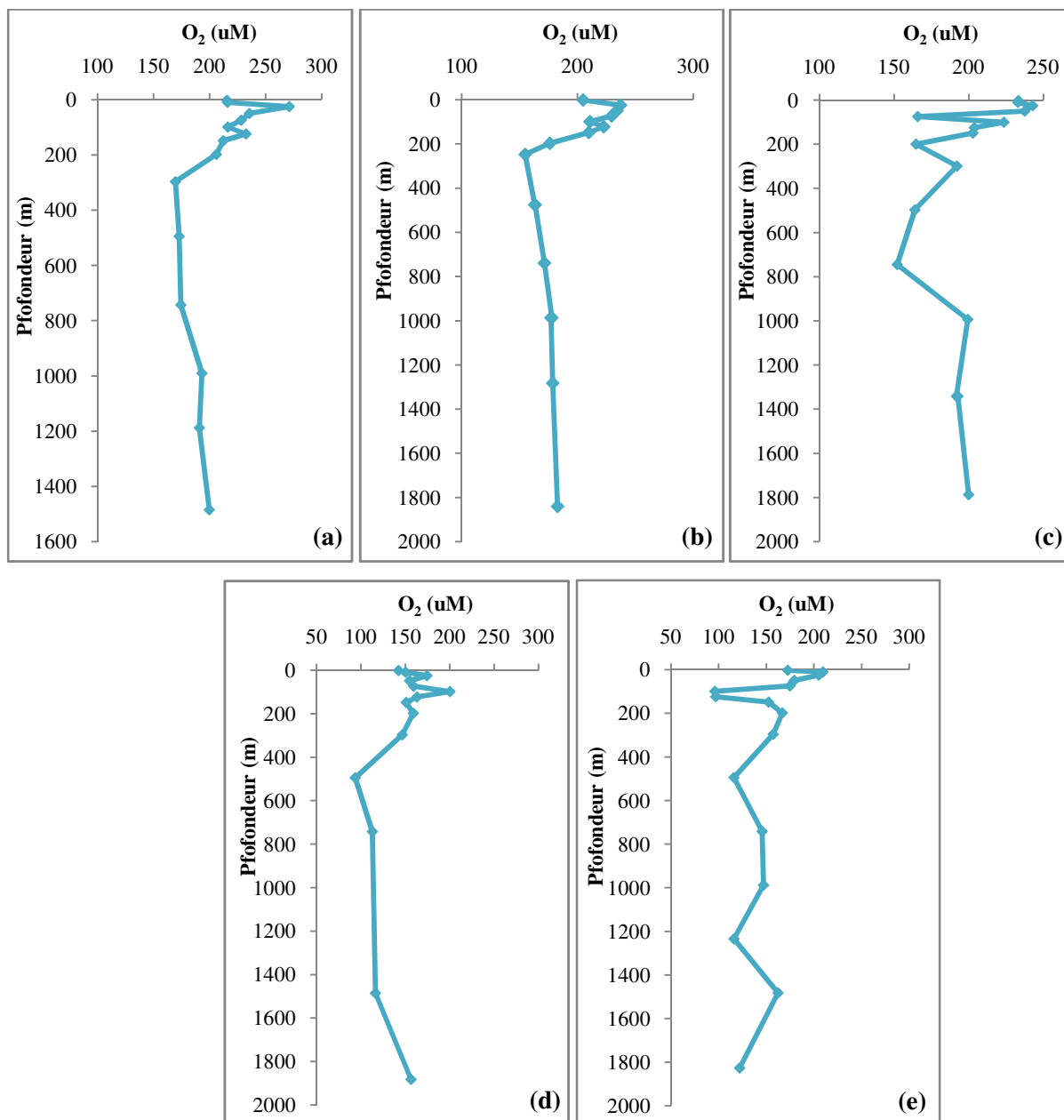


Figure 16: Profils de l'Oxygène en Septembre 2005 et Mars 2006. (a) station A1, (b) station A2, (c) station T1, (d) station T2, (e) station O1.

Les eaux sous-jacentes sont isolées de l'atmosphère locale. Les concentrations de l'oxygène dans les eaux profondes résultent donc d'un équilibre entre la consommation d'oxygène due à la décomposition des déchets organiques (sous forme particulaire et dissoute) en provenance de la

surface, et le renouvellement de l'oxygène qui se fait essentiellement grâce à la circulation horizontale des eaux.

Pour la station A2, grâce au mélange hivernal, la couche de mélange peut atteindre 200 m de profondeur, la concentration en surface est de 205 μM , elle augmente régulièrement jusqu'à 237 μM à 50 m où l'activité de la photosynthèse semble maximale. Au-delà de cette profondeur, la concentration de l' O_2 diminue jusqu'à 155 μM à 247 m. Ce minimum serait en relation avec le taux de reminéralisation maximal de la matière organique à ce niveau de profondeur (UAO est à son maximum), et à l'âge des eaux. La concentration d' O_2 augmente dans les eaux profondes pour atteindre 183 μM à 1800 m, grâce au renouvellement des eaux par la circulation thermohaline.

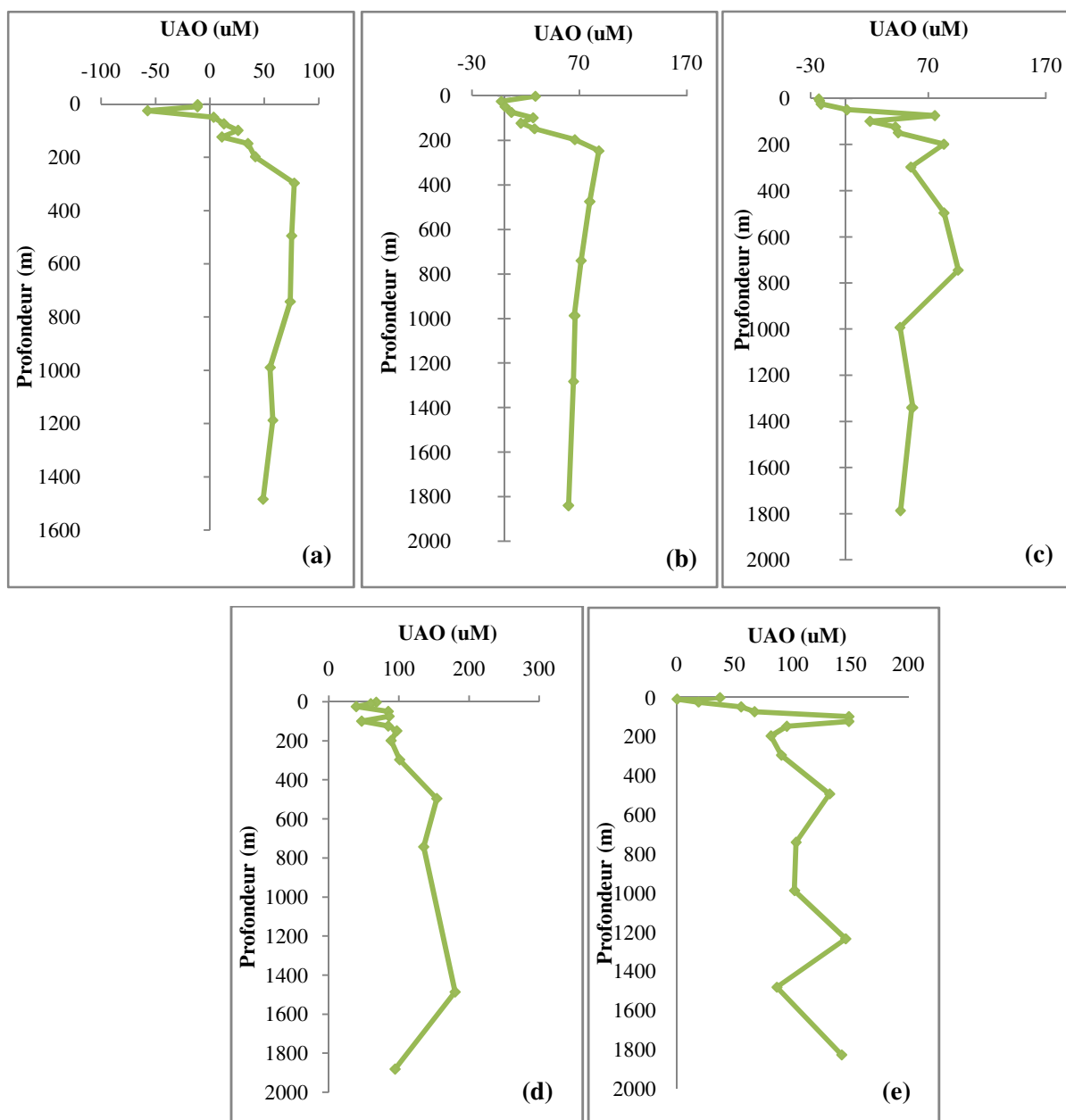
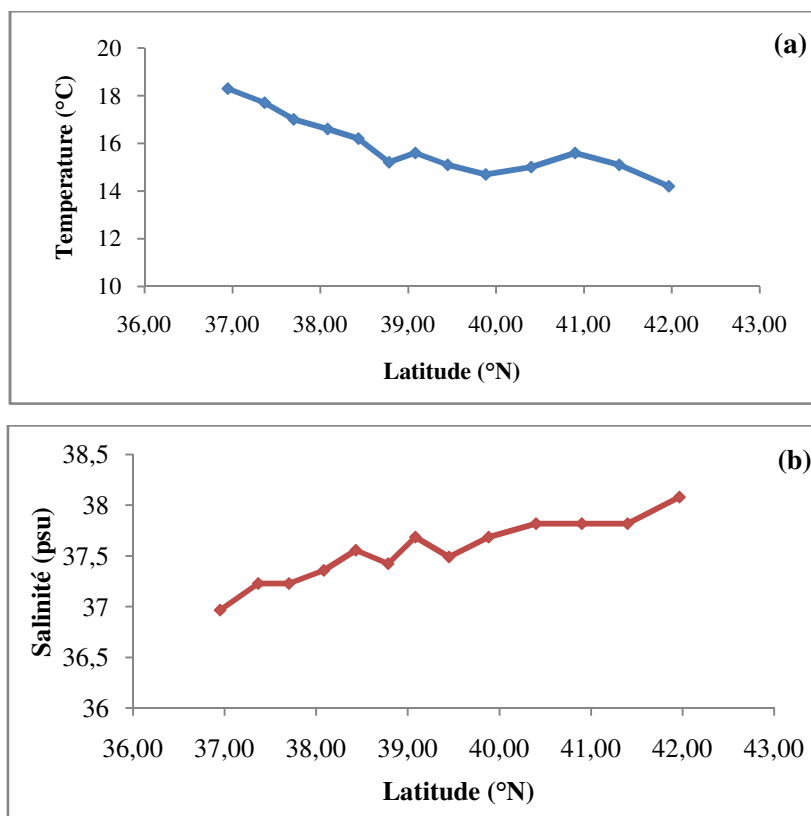


Figure 17: Profils d'UAO en Septembre 2005 et Mars 2006. (a) station A1, (b) station A2, (c) station T1, (d) station T2, (e) station O1.

4.1.2. Distribution des paramètres hydrologiques le long de la radiale Jijel – Sète en Avril 2008

Sur cette radiale, la température des eaux de surface décroît de 18,3°C à 14,2°C entre 37°N et 42°N, (Figure 18a). Cette décroissance latitudinale correspond bien au gradient décroissant des apports en énergie du rayonnement solaire à la surface de la mer. En revanche, la salinité de l'eau de surface augmente avec la latitude, elle varie entre 36,9 à 37°N et de 38,1 à 42°N (Figure 18b). Cette variation est due à la différence des masses d'eaux rencontrées le long de la radiale. En effet, l'eau atlantique modifiée entrant en surface dans la Méditerranée et qui passe par le bassin algérien se caractérise par une salinité faible. Plus la latitude augmente, plus ces eaux se mélangent avec l'eau de surface de la Méditerranée, caractérisée par de fortes salinités résultant du bilan positif d'évaporation-précipitation dans ce bassin.

La concentration de l'oxygène dissous dans l'eau de surface varie en fonction de la latitude (Figure 18c). Cette variation dépend aussi bien de la température, des conditions météorologiques que de la photosynthèse, et ne présente donc pas d'évolution régulière. La solubilité de l'oxygène, comme pour tous les gaz, est maximale quand la température est la plus basse. Les teneurs en oxygène en surface peuvent augmenter de façon importante si un bloom est traversé, ou si on rencontre des conditions météorologiques favorisant l'injection des bulles d'air. D'une façon générale, la radiale Jijel – Sète était sursaturée en O₂ en Avril 2008 (Figure 18d)



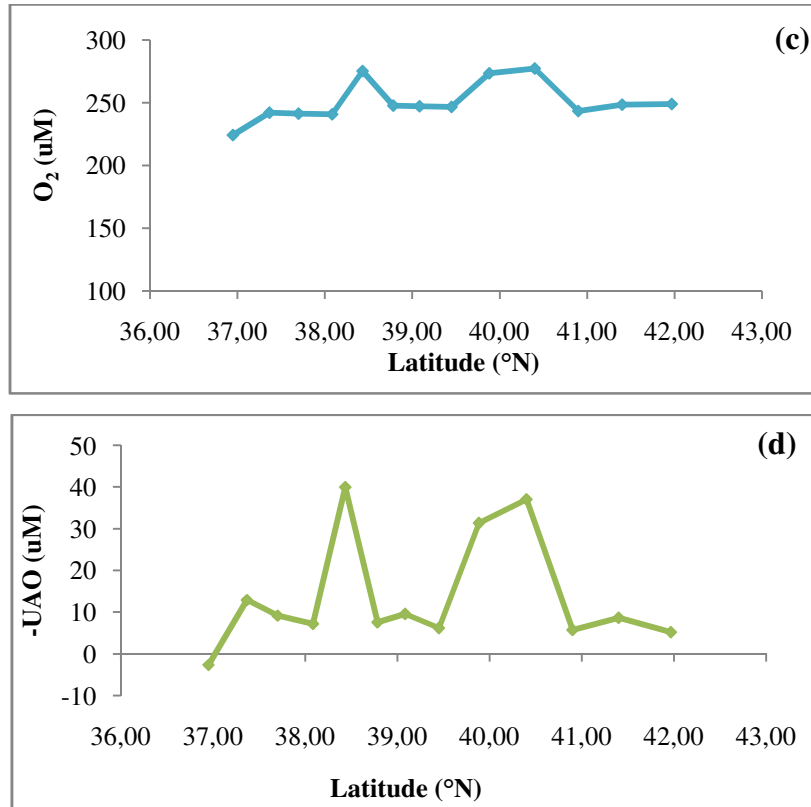


Figure 18: Distribution des paramètres en fonction de la latitude en Avril 2008. (a) température, (b) salinité, (d) Oxygène, (d) UAO.

4.1.3. Diagrammes T/S et identification des masses d'eau

La température est, avec la salinité, un des descripteurs de base pour la connaissance et l'identification des masses d'eau. A partir des diagrammes T/S (Figure 19), on définit 03 masses d'eau qui circulent dans le bassin algérien depuis la surface jusqu'à la profondeur.

Les eaux de surface : elles sont caractérisées par une salinité relativement faible (36,7 à 37) et par une forte température (15°C à 24°C). Ces valeurs varient selon la région étudiée. Cette masse d'eau correspond aux eaux modifiées atlantiques, elle est caractérisée par des salinités et des températures plus élevées en allant de l'Ouest vers l'Est, comme cela a été signalé précédemment (Béthoux et al., 1998). Elles se situent entre 0 et 200 m selon la région.

Les eaux intermédiaires : elles présentent des salinités entre 36,7 et 38,5 et des températures comprises entre 13,1°C et 15°C. Se situant entre 200 et 800 m, ces eaux sont marquées par la présence des eaux intermédiaires levantines (LIW), caractérisées par de fortes salinités (38,5). D'après Béthoux and al., (1998), une partie de la LIW pénètre dans le Bassin Algérien (chapitre II) et se mélange ensuite avec l'eau intermédiaire de la Méditerranée Occidentale, ce qui fait, donc, diminuer légèrement ses gammes de salinité. Il est à noter, aussi, que les salinités maximales sont rencontrées entre 300 et 500 m de profondeur ainsi que cela a déjà été observé.

Les eaux profondes : En dessous de l'eau intermédiaire, on trouve l'eau profonde, elle est localisée entre 800 m et le fond de la mer. Sa température est faible, peu variable et comprise entre 13°C et 13,2°C, et sa salinité est comprise entre 38,50 et 38,54. Elle est alimentée par l'eau dense formée dans la partie nord du bassin occidental méditerranéen (Mer Ligure et Golfe du Lion). D'après Béthoux et al., 1998, Elle est caractérisée par des gammes de température et de salinité qui sont, respectivement, 12,94 à 13,09 °C et 38,41 à 38,51 .

On remarque d'après les diagrammes T/S qu'en mars 2006 (Figure 19a), le mélange vertical hivernal est plus marqué avec l'eau de surface caractérisée par une température faible par rapport de celle de Septembre 2005 : elle est comprise entre 15,3 et 13,2 °C et par une salinité qui varie entre 36,90 et 38,44, cette masse d'eau se situe entre 0 et 250 m. En dessous de cette eau de surface, on observe les eaux profondes dont la température varie très peu entre 13,1 et 13,2 °C, et la salinité est comprise 38,44 et 38,51.

En avril 2008 (Figure 19b), on observe deux masses d'eau de surface du bassin occidental: l'une du nord avec une salinité d'environ 38 à 38,6 et une température de 13 à 13,5 °C, l'autre du sud du bassin avec une température de 14,5 à 15,5 et une salinité variant de 36,9 37,1. Les eaux du sud du bassin sont sous l'influence du courant atlantique entrant à Gibraltar, ce qui explique des salinités plus faibles que celles du nord du bassin.

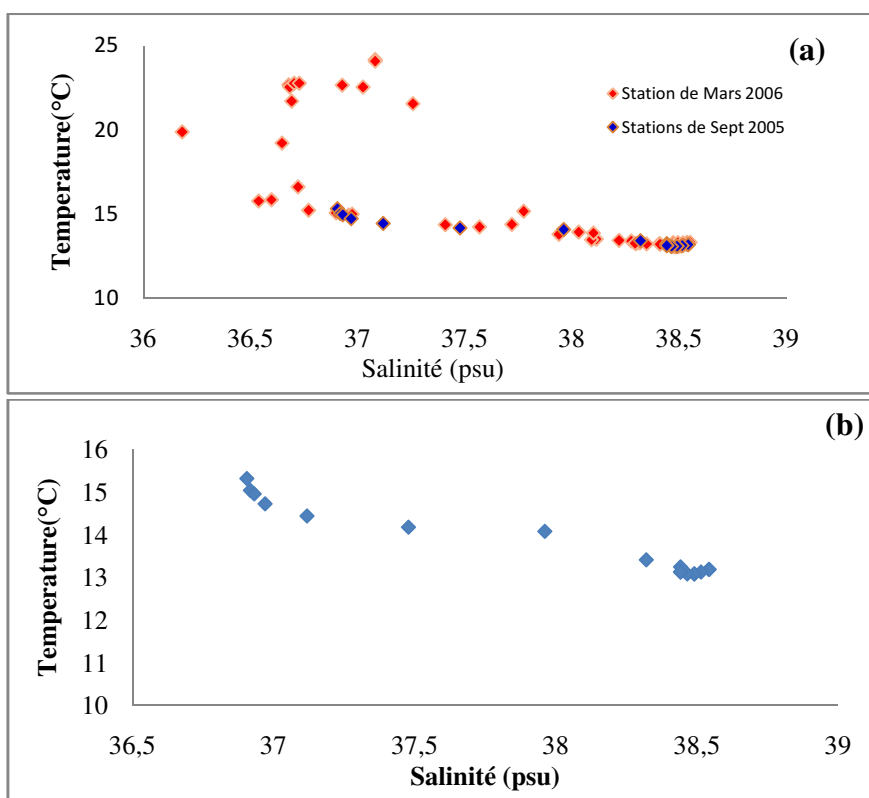


Figure 19 : diagrammes T/S. (a)Septembre 2005 et Mars 2006, (b) Avril 2008.

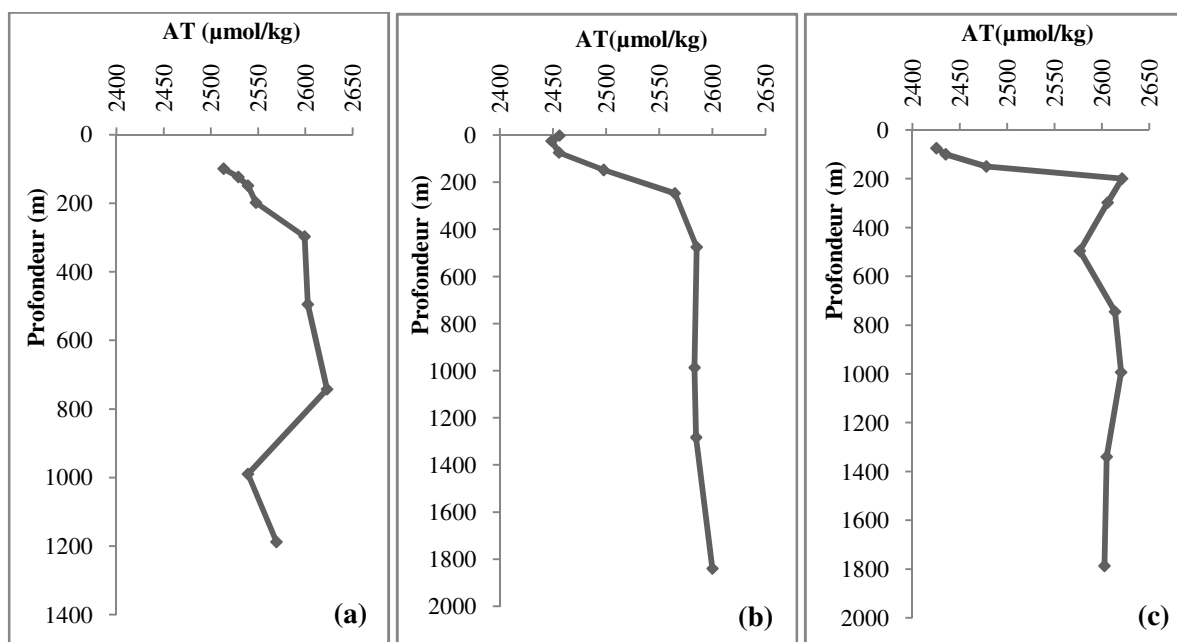
4.2. Distribution des paramètres du système des carbonates en Septembre 2005 et Mars 2006

4.2. 1. Alcalinité totale

Les profils l'alcalinité totale AT pour toutes les stations étudiées (Figure 20) montrent que dans l'eau de surface, l'alcalinité est minimale en raison de l'activité biologique (la biocalcification et un faible effet de la photosynthèse). En revanche celle de l'eau profonde, est maximale en raison de la dissolution de carbonate de calcium avec un faible effet de la reminéralisation de la matière organique.

En mars 2006, l'alcalinité de surface (Figure 20b) est de 2456 $\mu\text{mol/kg}$, elle augmente progressivement jusqu'à 2564 $\mu\text{mol/kg}$ à 240 m, au-delà de cette profondeur, elle varie peu entre 2584 $\mu\text{mol/kg}$ et environ 2600 $\mu\text{mol/kg}$ comme valeur maximale des eaux profondes. En septembre 2005, elle est autour de 2420 $\mu\text{mol/kg}$ pour l'eau de surface (Figure 20a, c, d, e), puis elle augmente progressivement jusqu'à 2575 $\mu\text{mol/kg}$ à 200 m, en-dessous de 200 m, elle varie peu, elle est comprise entre 2613 et 2633 $\mu\text{mol/kg}$ comme valeurs maximales.

Entre les deux stations, A1 de Septembre 2005 et A2 en mars 2006, on remarque des valeurs moyennes de AT qui sont 2593,10 et 2574,88 $\mu\text{mol/kg}$ respectivement de A1 et A2 entre 200 et 800 m (tableau 6), une faible variation saisonnière de l'alcalinité totale, elle est d'environ 19 $\mu\text{mol/kg}$, cette valeur faible est due aux caractéristiques des eaux intermédiaires levantines (LIW) qui ne présentent généralement pas de variations importantes car elles sont isolées de l'atmosphère. Les eaux de surface sont en effet le siège de variations saisonnières importantes dues à la température et à l'activité bio-calcifiantes. De plus, les eaux intermédiaires levantines sont des eaux âgées par rapport aux eaux de surface et donc le stock en carbone est pratiquement conservé.



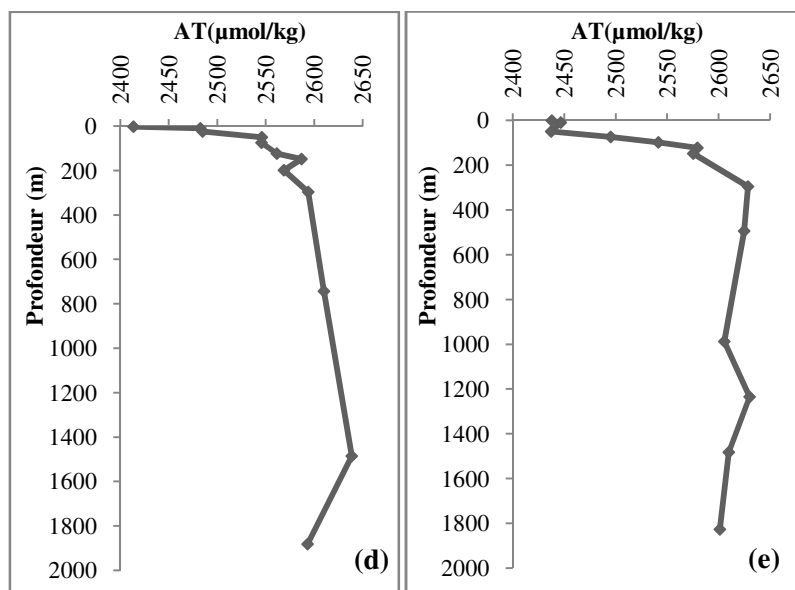


Figure 20: Profils de l'alcalinité totale en Septembre 2005 et Mars 2006. (a) station A1, (b) station A2, (c) station T1, (d) station T2, (e) station O1.

4.2.2. Distribution de TCO_2

Les profils de la variation du carbone inorganique total (Figure 21) montrent que les eaux de surface présentent les valeurs les plus faibles par rapport aux eaux de subsurface et profondes. Globalement les processus qui affectent sa distribution sont les mélanges verticaux et horizontaux ainsi que les processus biologiques. En surface, TCO_2 est affectée par l'activité biologique photosynthétique consommatrice de dioxyde de carbone et la formation de carbonate de calcium par les organismes marins. Dans les eaux profondes TCO_2 est affecté par la reminéralisation de la matière organique et la dissolution des carbonates de calcium.

En Septembre 2005, les profils montrent que les valeurs les plus faibles de TCO_2 sont en surface, variant de 2107 et 2147 $\mu\text{mol/kg}$ selon les stations en raison de la photosynthèse et la biocalcification, puis elles augmentent progressivement avec la profondeur en raison de la reminéralisation de la matière organique. Elles varient selon les stations de 2355 et 2402 $\mu\text{mol/kg}$ entre 50 et 100 m. Au-delà de ces profondeurs, les valeurs maximales dans les eaux profondes varient entre 2456,8 et 2512 $\mu\text{mol/kg}$ pour les stations T1, T2 et O1 et entre 2418,5 et 2493,4 $\mu\text{mol/kg}$ pour la station A1. Cette augmentation est due en partie aux processus de la reminéralisation de la matière organique et à la dissolution des carbonates de calcium CaCO_3 . Elle pourrait également être liée à l'invasion de masses d'eaux levantines, plus vieilles et donc plus riches en TCO_2 .

Pour la station A2, en Mars 2006 (Figure 21b), on observe que la valeur la plus faible de TCO_2 est située dans l'eau de surface : elle est de 2176 $\mu\text{mol/kg}$. Cette valeur minimale est due essentiellement au processus de la photosynthèse qui fait diminuer la concentration de dioxyde de carbone et la formation de CaCO_3 . Sa valeur augmente progressivement avec la profondeur, pour atteindre un maximum de 2382 $\mu\text{mol/kg}$ à 250 m. Au-delà de cette profondeur le carbone inorganique varie peu, sa valeur est comprise entre 2360 et 2382 $\mu\text{mol/kg}$.

Pour les stations A1 et A2, comme l'alcalinité totale, le TCO₂ ne représente pas des variations saisonnières importantes dans les eaux intermédiaires, ses valeurs moyennes sont 2399,54 μmol/kg et 2383 μmol/kg respectivement pour A1 et A2 entre 200 et 800 m (tableau 6), la variation saisonnière est de 17 μmol/kg dans les eaux intermédiaire levantine qui sont ces eaux sont des eaux âgées par rapport aux eaux de surface et isolées de la surface ou les variations saisonnières de la température et de l'activité biologique sont importantes et donc le stock en carbone inorganique dissous est plus ou moins conservé.

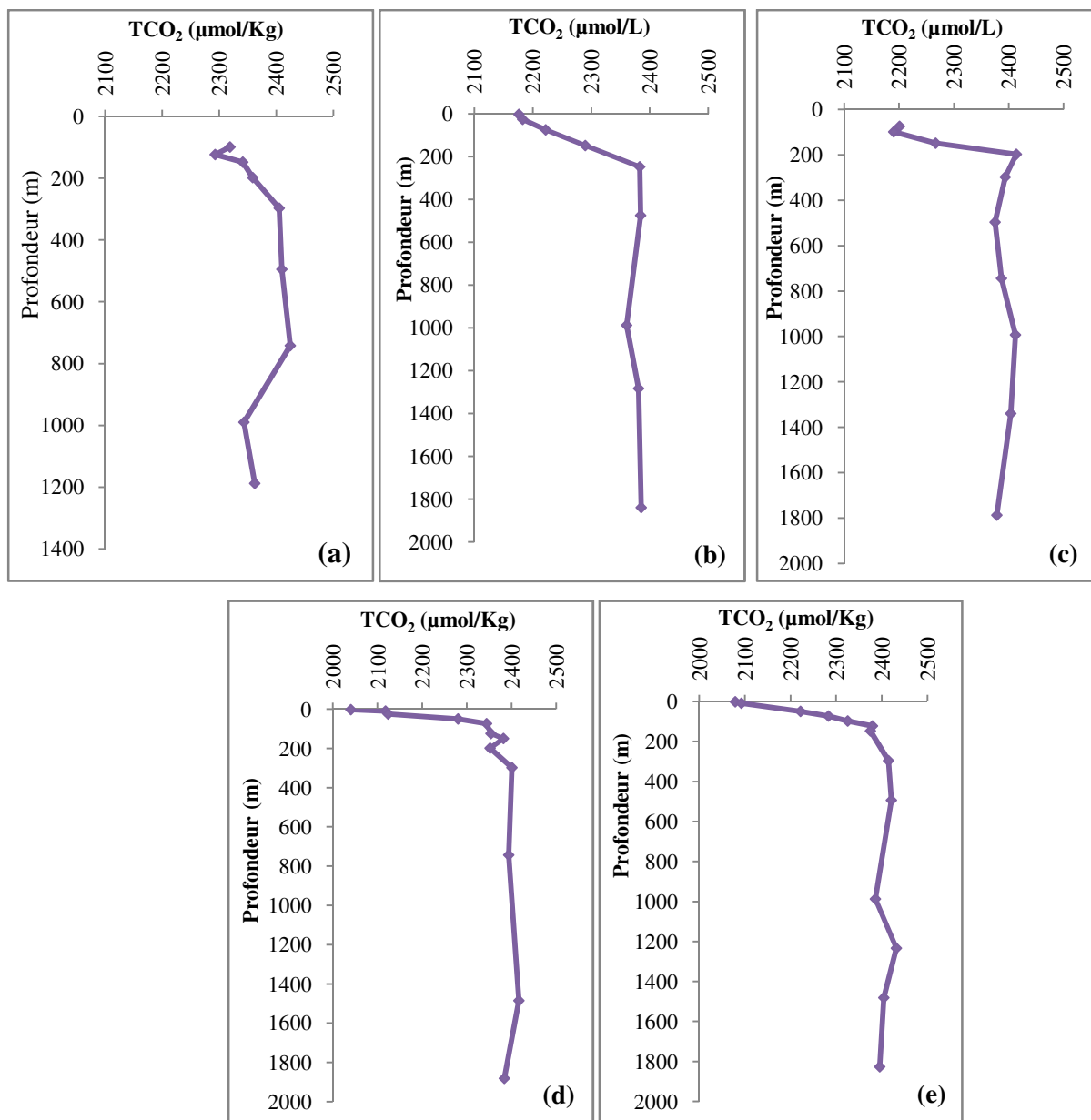


Figure 21: Profils de TCO₂ en Septembre 2005 et Mars 2006. (a) station A1, (b) station A2, (c) station T1, (d) station T2, (e) station O1.

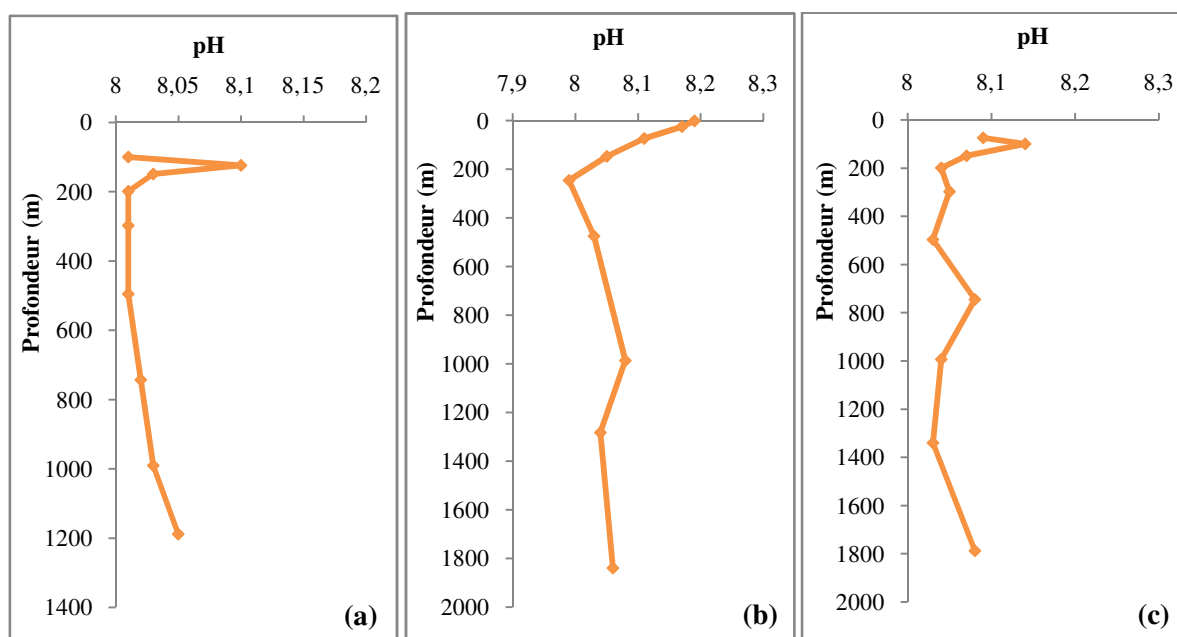
4.2.3. Distribution de pH

Le pH de l'eau de mer est principalement gouverné par le système des carbonates et des borates. Une modification de concentration en CO_2 (respiration, photosynthèse, échanges air-mer ou précipitation et dissolution du carbonate de calcium) entraînera donc une modification du pH qui est un indicateur des processus biologiques et physiques qui ont lieu dans la colonne d'eau, car il y reflète l'état thermodynamique des couples acide/base du système du CO_2 .

En Septembre 2005, Les profils verticaux de pH (Figure 22 a, c, d, e) montrent que des valeurs de pH sont élevées et variables dans l'eau de surface (étendue de 8,19 à 8,22) qui pourraient être liées à une forte activité photosynthétique à cette saison (début du bloom automnal dans le bassin algérien, mis en évidence par Illoul, 1992). Le pH diminue progressivement jusqu'à 8,01 – 8,06 entre 150 et 200 m, en dessous de la zone euphotique. Cette diminution serait due à l'enrichissement en CO_2 du fait de la reminéralisation de la matière organique, qui correspond à des valeurs maximales de l'UAO.

Le profil du pH (Figure 22b) montre qu'en Mars 2006, les valeurs sont comprises entre 7,94 et 8,21, pour la station A2 avec une valeur maximale en surface de 8,21 et une valeur minimale de 7,94 à 250 m (max de TCO_2). En profondeur, les valeurs de pH sont comprises entre 7,99 et 8,08 où deux processus co-existent : l'oxydation de la matière organique qui libère du CO_2 provoquant une diminution de pH et la dissolution des carbonates de calcium qui fait augmenter AT et donc le pH.

Pour les stations A1 et A2, la valeur moyenne de pH est de 8,01 entre 200 et 800 m (eaux intermédiaires levantines) (tableau 6), on ne remarque pas une variation saisonnière, car ce pH est dû à l'âge de cette masse d'eau et que le processus qui affecte ce paramètre est la reminéralisation de la matière organique.



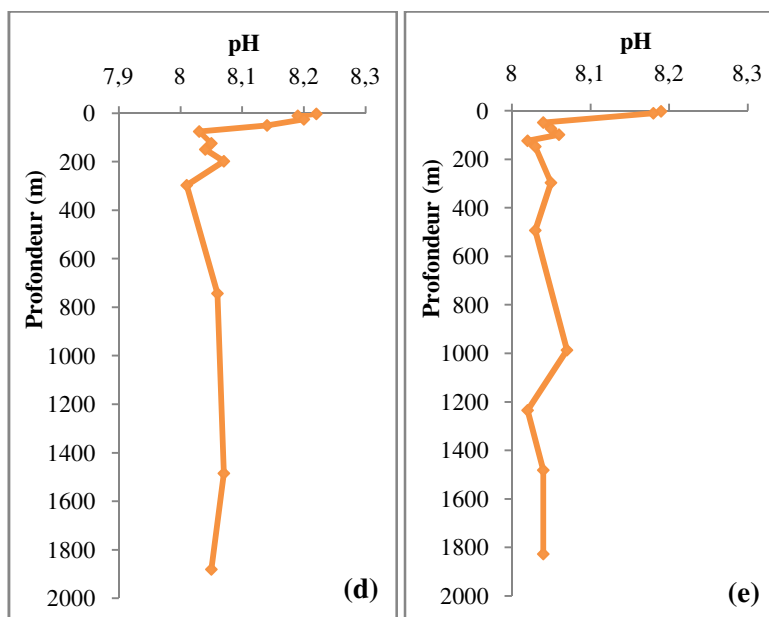


Figure 22 : Profils du pH en Septembre 2005 et Mars 2006. (a) station A1, (b) station A2, (c) station T1, (d) station T2, (e) station O1

4.3. Distribution des paramètres du système des carbonates en fonction de la latitude

Pour la radiale Jijel-Sète, l'alcalinité totale augmente en fonction de la latitude (Figure 23a). Elle est de $2449 \mu\text{mol/kg}$ comme valeur minimale à 37°N et de $2565 \mu\text{mol/kg}$ comme valeur maximale à 42°N . On remarque que le TCO_2 dans l'eau de surface augmente aussi en fonction de la latitude (Figure 24b), ses valeurs passant progressivement de $2267 \mu\text{mol/kg}$ à 37°N à $2417 \mu\text{mol/kg}$ à 42°N . Il apparaît de ces gradients latitudinaux de l'AT et le TCO_2 suivent l'augmentation de la salinité. Cette corrélation en Méditerranée a déjà été décrite par Copin-Montégut (1993).

En Avril 2008, le pH des eaux de surface diminue avec la latitude (Figure 24c). Il est de 8,14 à 37°N comme valeur maximale. Ceci pourrait être attribué à une forte activité du phytoplancton qui est abondant près des côtes car les apports en nutriments sont plus importants dans cette zone qu'au large. Il atteint 8,06 à 42°N . La pCO_2 dans les eaux de surface augmente en fonction de la latitude, passant de $261 \mu\text{atm}$ à 37°N à $348 \mu\text{atm}$ à 42°N (Figure 24d). Les variations de pH et pCO_2 peuvent être expliquées par la diminution de la température qui favorise la solubilité de CO_2 atmosphérique dans l'eau de mer, et à la diminution de la photosynthèse de la côte vers le large. Globalement, en allant vers le large, l'activité photosynthétique diminue et le milieu devient plus acide par l'augmentation de la concentration de dioxyde de carbone.

La variation de ΔpCO_2 en fonction de la latitude est présentée sur l'ensemble de la radiale Jijel-Sète dans le bassin algérien (Figure 23e). Les valeurs de ΔpCO_2 sont négatives tout au long de la radiale, ΔpCO_2 varie progressivement de -130 à $-40 \mu\text{atm}$ de 37 à 42°N . Ce qui signifie que les eaux superficielles de la Méditerranée occidentale sont sous-saturées en CO_2 par rapport à l'atmosphère en avril 2008. Il est à noter que les eaux des côtes algériennes présentent une sous-saturation plus importante que le bassin nord-ouest. Ces tendances ont déjà été signalées par Boudjakdji (2008) et Louanchi et al. (2009).

		Paramètres du système des carbonates											
		AT ($\mu\text{mol/kg}$)				TCO2 ($\mu\text{mol/kg}$)				PH			
Z (m)	Station	Max	Min	Moyenne	Ecartype	Max	Min	Moyenne	Ecartype	Max	Min	Moyenne	Ecartype
0-200m	A1	2539,40	2513,46	2527,27	13,05	2341,24	2292,74	2317,55	19,82	8,10	8,01	8,05	0,05
	A2	2497,68	2448,60	2464,45	22,41	2289,55	2176,09	2217,55	45,08	8,19	8,05	8,13	0,06
	T1	2477,83	2425,46	2446,14	27,87	2266,99	2190,13	2219,33	33,99	8,14	8,07	8,10	0,04
	T2	2587,03	2413,65	2517,33	59,80	2382,09	2040,17	2234,55	137,61	8,22	8,03	8,12	0,08
	O1	2579,19	2437,37	2501,84	63,58	2379,28	2079,09	2250,82	125,07	8,19	8,02	8,08	0,07
200 à 800m	A1	2622,94	2547,73	2593,10	32,02	2424,49	2358,86	2399,54	24,55	8,02	8,01	8,01	0,005
	A2	2585,19	2564,57	2574,88	14,58	2384,51	2382,87	2383,69	1,16	8,03	7,99	8,01	0,03
	T1	2621,30	2576,48	2604,36	19,61	2413,75	2375,31	2392,45	13,97	8,08	8,03	8,05	0,02
	T2	2610,07	2568,93	2591,00	20,73	2400,87	2351,69	2382,03	21,66	8,07	8,01	8,05	0,03
	O1	2628,46	2624,78	2626,62	2,60	2420,72	2414,62	2417,67	4,31	8,05	8,03	8,04	0,01
800 à 2000m	A1	2569,51	2539,40	2554,45	21,29	2362,34	2343,47	2352,90	13,35	8,05	8,03	8,04	0,01
	A2	2600,00	2583,16	2589,29	9,31	2385,38	2360,60	2375,61	10,77	8,08	8,04	8,06	0,02
	T1	2620,33	2602,71	2609,29	9,62	2412,58	2378,32	2398,19	14,52	8,08	8,03	8,05	0,03
	T2	2638,92	2593,22	2616,07	32,31	2383,74	2416,36	2400,05	23,07	8,07	8,05	8,06	0,01
	O1	2630,01	2600,97	2611,52	12,84	2431,75	2385,87	2404,16	17,15	8,07	8,02	8,04	0,02

Tableau 6 : tableau récapitulatif des paramètres du système des carbonates dans le bassin algérien pour divers stations (A1, A2, T1, T2, O1) dans les différentes masses d'eau : MAW (0-200m) ; LIW (200-800m) ; WMDW (800-2000m).

Lorsque l'eau se refroidit, comme ici en fin d'hiver, la $p\text{CO}_2$ océanique a tendance à être faible en Méditerranée (Louanchi et al., 2009). Toutefois, la température de la couche de surface de l'eau n'est pas le seul paramètre qui contrôle la $p\text{CO}_2$. En effet, un refroidissement des eaux peut aussi indiquer un fort mélange vertical et donc une augmentation de $p\text{CO}_2$. De même, Boudjakdji (2008) a montré que le bassin algérien était plus productif que le bassin liguro-provençal. Par suite, une photosynthèse plus élevée conduirait à des $p\text{CO}_2$ plus faibles.

La figure 23f représente la distribution du flux de CO_2 à l'interface air-mer en fonction de la latitude pour la radiale Jijel-Sète. Dans l'ensemble, le bassin algéro-provençal se comporte comme un puits de CO_2 pour l'atmosphère en avril 2008, le flux moyen étant de $-4,52 \text{ mmol/m}^2/\text{j}$ dans le bassin algérien (stations JS1 à JS9) et de $-3,60 \text{ mmol/m}^2/\text{j}$ dans le bassin liguro-provençal (stations JS10 à JS13).

4.4. Relations AT et TCO_2 avec la salinité

Les profils de l'alcalinité sont très semblables aux profils de salinité. Les variations verticales et horizontales d'AT reflètent bien sa corrélation avec la salinité qui augmente avec la latitude, puisque l'alcalinité est la traduction du bilan des charges électriques portées par les ions majeurs de l'eau de mer, conformément à la loi de Dittmar. Il existe donc un rapport sensiblement constant entre l'alcalinité et la salinité. Les ions de Ca^{2+} sont extraits des eaux de surface par les organismes marins qui construisent leur coquille calcaire. En revanche, le calcium est remis en solution dans les eaux profondes au cours de la sédimentation, les eaux profondes bénéficient donc d'un enrichissement en sels dissous par rapport aux eaux de surface.

L'alcalinité et la salinité sont en corrélation linéaire pour l'ensemble des mesures selon la relation suivante :

$$\text{AT} (\mu\text{mol/kg}) = 89,69 \cdot S - 856,6 \quad (40)$$

Le coefficient de corrélation est de 0,822 pour 66 échantillons (Figure 24 a). Ceci est en accord avec les observations de **Copin-Montégut, (1993)** selon lesquelles l'alcalinité et la salinité sont en corrélation linéaire dans la majeure partie de la Méditerranée Occidentale.

On remarque que le TCO_2 montre des profils de variations verticales qui ressemblent aux profils de la salinité car il y a une forte corrélation linéaire (Figure 24 b) entre le carbone inorganique total et la salinité, la relation linéaire liant le TCO_2 à la salinité est :

$$\text{TCO}_2 (\mu\text{mol/kg}) = 138,6 \cdot S - 2944 \quad (41)$$

Avec un coefficient de corrélation de 0,813 pour 66 échantillons. Cette relation linéaire a déjà été mise en évidence dans les eaux de la mer d'Alboran (Copin-Montégut, 1993).

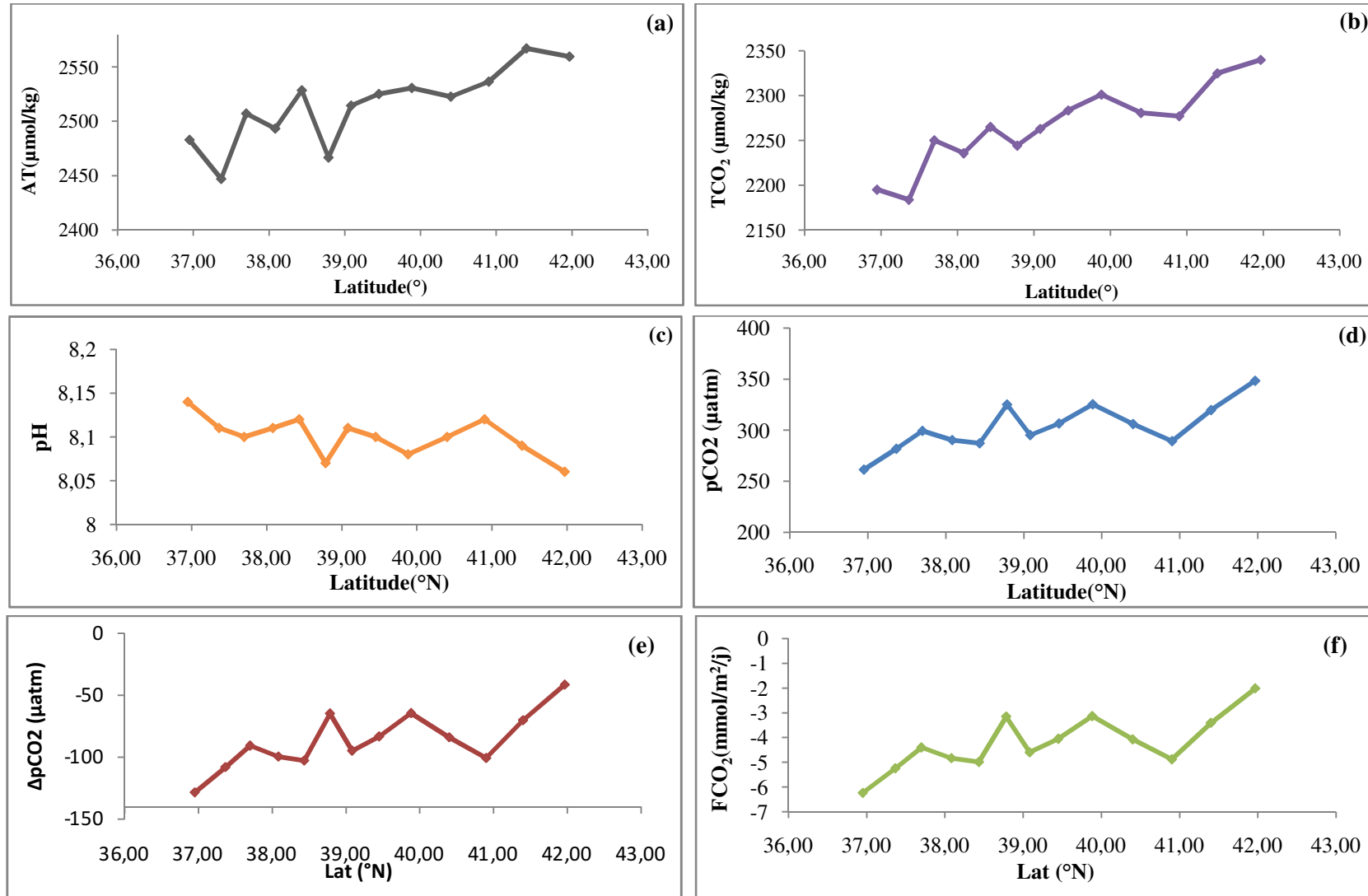


Figure 23 : Distribution latitudinale en Avril 2008 de (a) alcalinité, (b) TCO₂, (c) pH, (d) pCO₂, (e) ΔpCO_2 , (f) flux de CO₂.

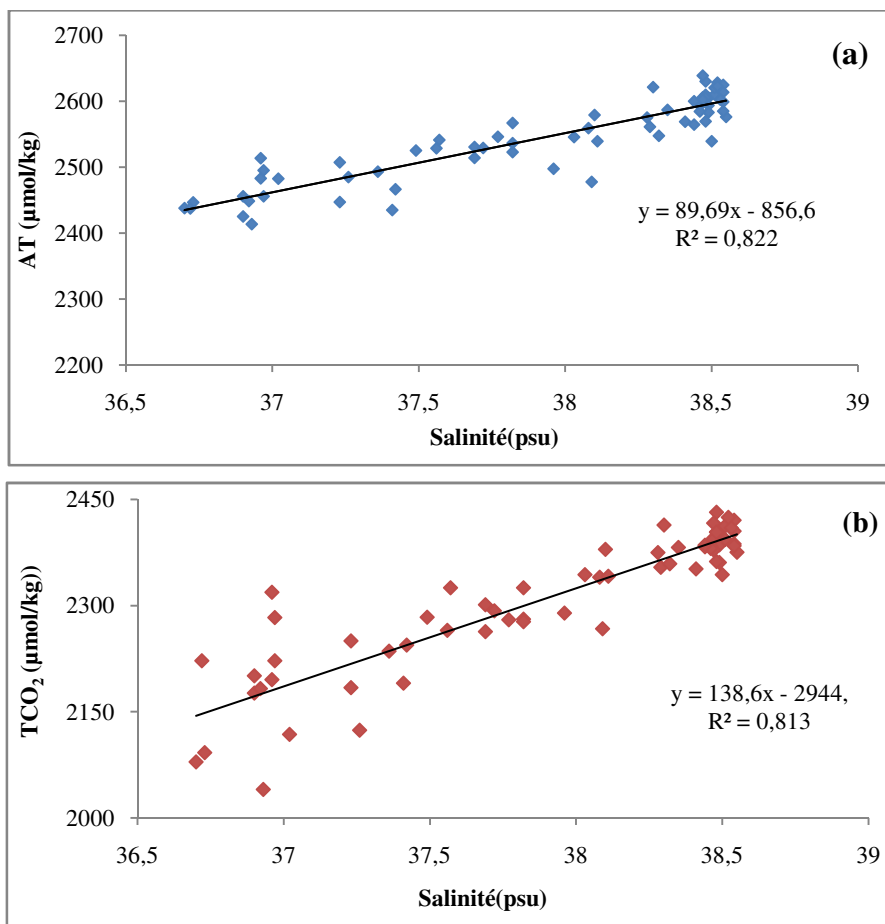


Figure 24 : corrélation entre (a) alcalinité et salinité, (b) TCO₂ et salinité

4.5. Distribution du carbone anthropique

La figure 25 montre la distribution verticale du carbone anthropique dans le bassin algérien entre 150 et 2000 m de profondeur, calculé par la méthode de TrOCA. Les profils montrent une distribution verticale globalement homogène du carbone anthropique pour toutes les stations dont les valeurs varient entre 83 et 151 µmol/kg, avec une valeur moyenne de 117 µmol/kg. La contribution du carbone anthropique est d'environ 5% du carbone inorganique total dans le bassin algérien.

Cette évaluation du CO₂ anthropique dans ce secteur montre une teneur anthropogène très élevée en CO₂ dans le bassin algérien comparée à celle obtenue, par exemple dans le Golfe de Cadix (Aït Ameer et Goyet, 2006) avec la même méthode, ou au site DYFAMED (Aït Ameer, 2007).

Les concentrations élevées en carbone anthropique dans les eaux intermédiaires et profondes peuvent être dues à la circulation complexe dans le bassin algérien, caractérisée par la formation des méandres anticycloniques qui favorisent une pénétration profonde du carbone anthropique par downwelling des eaux.

Il est aussi possible que le carbone anthropique calculé par la méthode TrOCA soit surestimé en Méditerranée. En effet, $TrOCA^o$ est calculé par une relation empirique à la température potentielle et l'alcalinité qui a été déterminée sur des eaux de référence océaniques ne contenant pas de CO_2 anthropique (Touratier et al., 2007). En Méditerranée, il est certain qu'aucune masse d'eau n'est suffisamment vieille pour être vierge de carbone anthropique, (temps de renouvellement de la Méditerranée occidentale d'environ 30 ans), la référence devrait alors être modifiée.

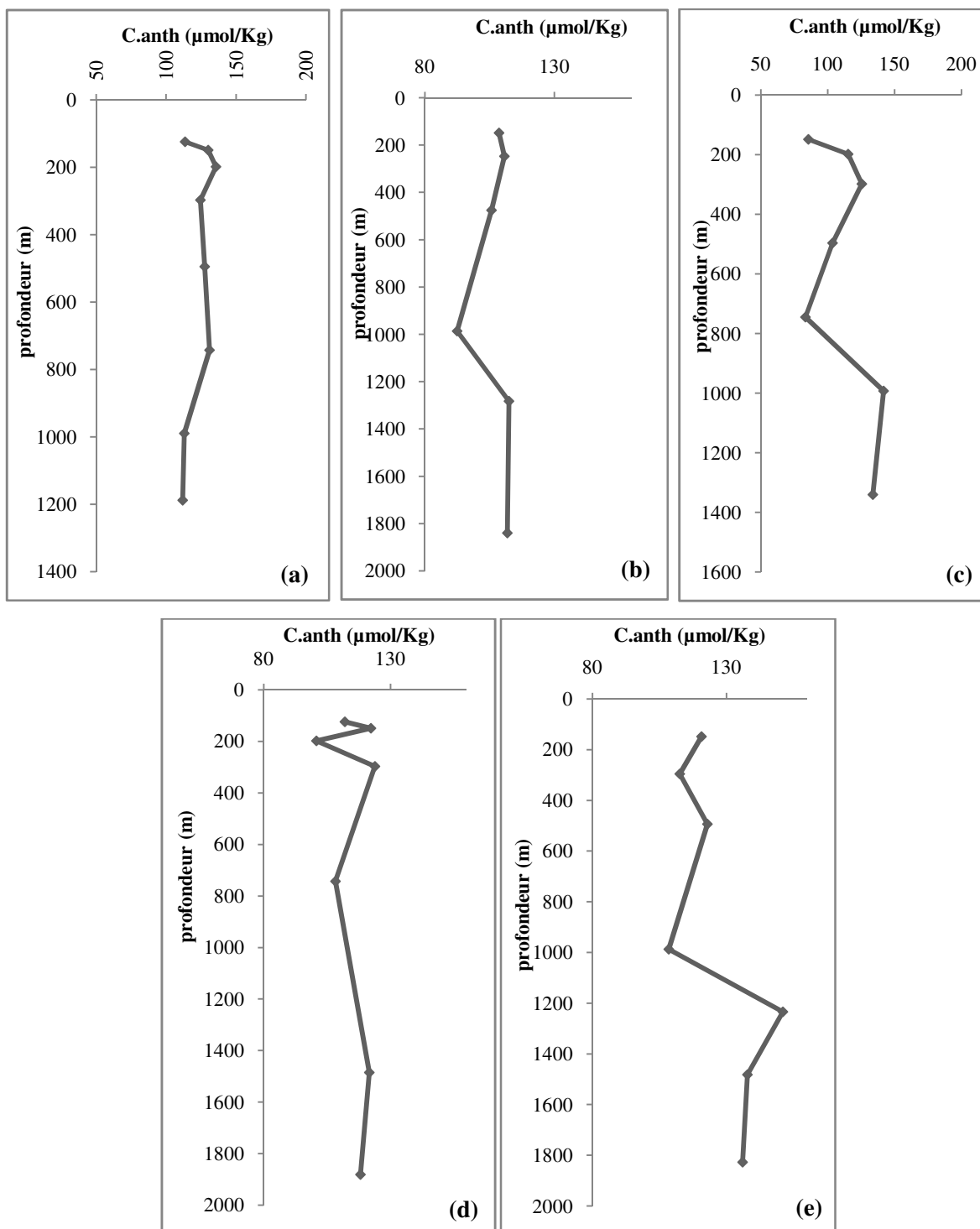


Figure 25 : Distribution verticale du carbone anthropique dans le bassin Algérien

CONCLUSIONS

ET

RECOMMENDATIONS

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Conclusions générales :

L'analyse des résultats obtenus à partir des mesure de pH et d'AT et du calcul des autres paramètres du système des carbonates et les données acquises de température, salinité, et oxygène dissous, nous permet de conclure ce travail en quelques points essentiels :

L'hydrologie du bassin Algérien : il existe trois masses d'eau depuis la surface jusqu'à la profondeur qui sont respectivement les eaux modifiées Atlantiques (MAW), les eaux intermédiaires Levantines (LIW) et les eaux profondes de la Méditerranée Ouest (WMDW).

La salinité et la température augmentent de l'Ouest à l'Est du bassin Algérien qui fait partie de la Méditerranée occidentale, en raison d'un bilan positif d'évaporation – précipitation.

L'anomalie de l'oxygène sur la radiale allant de Jijel à Sète présente une sursaturation en oxygène (forte solubilité, la photosynthèse).

L'alcalinité totale et le carbone inorganique total sont en bonne corrélation avec la salinité dans le bassin Algérien bien que les échantillons ont été collectés à des périodes et sur des régions différentes.

En Avril 2008, $\Delta p\text{CO}_2$ est négative donc le bassin algérien se comporterait comme un puits pour le CO_2 atmosphérique à cette saison.

Le flux moyen de CO_2 dans le bassin Algérien est de $-4,52 \text{ mmol/m}^2/\text{j}$.

La contribution du carbone anthropique serait de 5% de stock du carbone inorganique dissous total, selon les résultats obtenus par le modèle TrOCA.

Recommandations :

Comme l'étude des paramètres du système des carbonates s'effectuent pour la première fois dans le bassin Algérien, les résultats que nous avons trouvés pourraient aider les études ultérieures, donc nous recommandons les points suivants pour des études ultérieures :

Utilisation des standards d'étalonnage pour de la détermination de AT recommandés par Dickson (1993).

Etalonnage du pH-mètre avec des standards convenables à la mesure du pH de l'eau de mer, en utilisant de produits de haute pureté et de la formule recommandée par Dickson(1993).

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Utilisation de titrant de 0,1N, l'échantillon d'eau de mer doit être d'abord acidifié à un pH entre 3,5 et 4,0 avec une seule partie aliquote de titrant. La titration est continuée en ajoutant la solution acide dans environ 20 – 30 pas (0,1 – 0,2 ml) jusqu'au pH d'environ 3,0.

Afin de minimiser l'erreur pour les calculs des autres paramètres du système, le choix des deux grandeurs mesurables doit être adéquat, le couple de mesure pCO₂ et pH est préférable.

Pour une estimation plus précise de carbone anthropique, la comparaison des résultats de différents modèles de calcul est recommandée.

BIBLIOGRAPHIE

- AIT-AMEUR N., 2007.** Contribution à la quantification du CO₂ anthropique en mer Méditerranée et en mer de Ross. Thèse de doctorat en "Océanologie, Bio-géochimie et Environnement", Université Via Domitia de Perpignan (France). 236 p.
- AIT AMEUR, N., GOYET, C., 2006.** Distribution and transport of natural and anthropogenic CO₂ in the Gulf of Cádiz. *Deep-Sea Research II*. Vol. 53.1329–1343p.
- AIT OUFEROUKH, L., 2009.** Etude de la variabilité décennale de l'oxygène dissous dans le bassin Algérien. Mémoire d'ingénieur en science de la mer option Environnement. ENSSMAL. 40p.
- AMINOT A., KEROUEL R., 2004.** Hydrologie des écosystèmes marins. Paramètres et analyses. Édition IFREMER (France). 336 p.
- ANDERSON, L. A. 1995.** On the hydrogen and oxygen content of marine phytoplankton. *Deep Sea Research I*. Vol. 42. 1675–1680 p.
- BÉTHOUX, J-P., GENTILI, B., AND TAILLIEZ, D. 1998.** Warming and freshwater budget change in the Mediterranean since the 1940s, their possible relation to the greenhouse effect. *Geophysical Research Letters*. Vol. 25. 1023–1026 p.
- BÉGOVIC, M., 2001.** Contribution à l'étude du système des carbonates en Méditerranée distribution et variation spatio-temporelle de la pression partielle de CO₂ dans les eaux superficielles du bassin liguro-provençal. Thèse de Doctorat. Université de Paris VI, (France). 248 p.
- BÉGOVIC, M., COPIN-MONTEGUT. C., 2001.** Processes controlling annual variations in the partial pressure of CO₂ in surface waters of the central northwestern Mediterranean Sea (Dyfamed site). *Deep-Sea Research II*. Vol. 49. 2031–2047p.
- BENZOHRRA, M., MILLOT, C., 1995.** Characteristics and circulation of surface and intermediate water masses off Algeria. *Deep-sea research I*. Vol. 42, 10.1803-1830 p.
- BERLAND, B.R., BENZHITSKI, A.G., BURKALOVA, Z.P., GEORGIEVA, L.V., IZMESTIEVA, MA., KHOLODOV, V.I., MAESTNNI, S.Y., 1988.** Conditions hydrologiques estivales en Méditerranée, répartition du phytoplancton et de la matière organique. *Oceanologica Acta*.
- BETHOUX, J.P., TAILLIEZ, D., (1994).** Deep-water in the western Mediterranean sea, yearly climatic signature and enigmatic spreading. In *Ocean Processes in Climate Dynamics: Global and Mediterranean Examples*. Vol. C419. 355-369 p.
- BOUABOUD, R., 2007.** Détermination des champs de dioxyde de carbone par modélisation géochimique dans le bassin algérien. Mémoire d'ingénieur en science de la mer option Environnement. ISMAL. 49 p.
- BOUDJAKDJI M., 2008.** Etude du cycle biogéochimique du carbone dans le bassin Algéro-provençal. Magistère en « Environnement et Ecosystèmes Littoraux ». ISMAL. 90 p.
- BOUTIN, J., 2010.** Habilitation à diriger des recherches. Spécialité physique et chimie de l'océan et de l'atmosphère ; climat. CNRS, (France).72 p.
- BREVIERE, E., 2005.** Variabilités temporelles des flux de CO₂ à l'interface air-mer dans l'océan Indien et Austral au sud de la Tasmanie. Thèse de Doctorat. Université de Paris VI (France). 149 p.
- COMMARIEU, M.-V., 2007.** Oxygénation des eaux dans un estuaire hyperturbide (gironde): observations in situ, expérimentations et modélisation. Thèse de Doctorat. Université de Bordeaux I (France). 165 p.
- COPIN-MONTEGUT, G., 1996.** Chimie de l'eau de mer. Collection « synthèses ». Institut océanographique. Paris, (France). 319 p.
- COPIN-MONTÉGUT, C. (1988).** A new formula for the effect of temperature on the partial pressure of CO₂ in seawater. *Marine Chemistry*. Vol. 25.29-37 p.

- COPIN-MONTEGUT, C., 1993**, Alkalinity and carbon budgets in the Mediterranean Sea, *Global Biogeochemical Cycles*. Vol. 7. 915-925 p.
- COPIN-MONTEGUT, G., AVRIL, B., 1993**, Vertical distribution and temporal variation of dissolved organic carbon in the North-Western Mediterranean Sea, *Deep-Sea Research I*. Vol. 40. 1963-1972 P.
- COPIN-MONTEGUT, C., BEGOVIC, M., 2001**. Distributions of carbonate properties and oxygen along the water column (0–2000 m) in the central part of the NW Mediterranean Sea (Dyfamed site): influence of winter vertical mixing on air–sea CO₂ and O₂ exchanges. *Deep-Sea Research II*. Vol. 49. 2049–2066 p.
- DICKSON, A.G., 1981**. An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and inorganic total carbon from titration data. *Deep-Sea Research*. Vol. 28. 609–623 p.
- DICKSON, A.G., 1993**. pH buffers for sea water media based on the total hydrogen ion concentration scale. *Deep-Sea Research I*. Vol. 40. 107-118 p.
- DICKSON, A.G., 1994**. *Handbook of Methods for the Analysis of the Various Parameters of the Carbon dioxide System in Seawater*.
- DICKSON, A.G., MILLERO, F.J., 1987**. A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media. *Deep-Sea Research*. Vol.34.1733-1743 p.
- EL-GINDY, A. A. H., EL-DIN, S. H. S., 1986**. Water masses and circulation patterns in the deep layers of the Eastern Mediterranean. *Oceanologica Acta*. Vol. 9, 3. 239-248 p.
- HAMAOU, L., 2006**. Etude des variations spatio-temporelles des sels nutritifs, de l’oxygène dissous et de la chlorophylle dans le bassin algérien. Mémoire d’Ingénieur en Sciences de la Mer option Environnement Marin. ISMAL. 52 p.
- HANSSON, I., (1973)**. A new set of pH-scales and standard buffers for seawater. *Deep-Sea Research*. Vol.20. 479-491p.
- ILLOUL, H., 1992**. Contribution à l’étude qualitative, quantitative et structurale des populations phytoplanctoniques au large du Cap Caxine (Région algéroise). Thèse de Magister en « Océanographie Biologique ». ISMAL. 214p.
- KEELING, C. D., MOSS, B. J., WHORF, T. P., 1987**. Measurements of the concentrations of atmospheric CO₂ at Mauna Loa Observatory, Hawaii, 1958-1986. Final report for the Carbon dioxide Information Center, Oak Ridge, DSA.
- KHOO, K.H., RAMETTE, R.W., CULBERSON, C.H., BATES, R.G., 1977**. Determination of hydrogen ion concentrations in seawater from 5 to 40°C: standard potentials at salinities from 20 to 45%. *Analytical Chemistry*. Vol.49. 29-34 p.
- LO MONACO, C., 2006**. Etude du carbone anthropique dans l’Océan Indien Austral : Distribution et variabilité décennale. Thèse de Doctorat. Université de Paris VI. 188 p.
- LOUANCHI, F., BOUDJAKDJI, M, AND NACEF, L., 2009**. Decadal changes in surface carbon dioxide and related variables in the Mediterranean Sea as inferred from a coupled data-diagnostic model approach. – *ICES Journal of Marine Science*. Vol. 66. 1538–1546 p.
- MEHRBACH, C., CULBERSON, C. H., HAWLEY, J. E., AND PITKOWITZ, R. M., 1973**. Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure. *Limnology and Oceanography*. Vol. 18. 897–907 p.
- MILLOT C., 1985**. Some features of Algerian current. *Geophysical Research*. Vol. 90, C4. 7169-7176 p.
- MILLOT, C., 1994**. Models and data : a synergetic approach in the western Mediterranean Sea. In : *Ocean processes in climate dynamics : global and Mediterranean examples*. Kluwer Academic Publishers. 407-425 p.
- MILLOT, C., 1997**. Circulation in the Western Mediterranean Sea. *Journal of Marine Systems*. Vol. 20. 423–442 p.
- MILLOT, C., 1999**. Circulation in the Western Mediterranean. *Journal of Marine Systems*.

Vol. 20. 423-442 p.

MILLOT, C., TAUPIER-LETAGE, I., 2004. Circulation in the Mediterranean sea. The handbook of environmental chemistry. Vol. 1.

NACEF L., 2006. Etude des variations spatio-temporelles des flux de chaleur à l'interface air-mer en Méditerranée : Application à la prévision climatique. Magistère en « Océanologie Climatologie ». ISMAL. 101 p.

ORR, J. C., FABRY, V. J., AUMONT, O., BOPP, L., DONEY, S. C., FEELY, R. A., GNANADESIKAN, A., ET AL., 2005. Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms. *Nature*. Vol. 437. 681–686 p.

PULLAT I., TAUPIER-LETAGE, I., MILLOT, C., 2002. Algerian eddies lifetime can near 3 years. *Journal of Marine Systems*.

RAIMBAULT, P., COSTE, B., BOULAHIDJ, M., BOUDJELLAL, B., 1993. Origin of high phytoplankton concentration in deep chlorophyll maximum (DCM) in a frontal region of the Southwestern Mediterranean Sea (Algerian Current). *Deep-Sea Research I*. Vol. 40, 4. 791-804 p.

RAMETTE, R.W., CULBERSON, C.H., ET BATES, R.G., (1977). Acid-base properties of TRIS (hydroxymethyl) aminomethane (TRIS) buffers in seawater from 5 to 40°C. *Analytical Chemistry*. Vol. 49. 867-870 p.

REDFIELD, A. C., KETCHUM, B. H., RICHARDS, F. A., 1963. The influence of organisms on the composition of sea water. Vol. 2. 26-77 p.

REVELLE, R., SUESS, H. 1957. Carbon dioxide exchange between atmosphere and ocean, and the question of an increase of atmospheric CO₂ during the past decades. *Tellus*. Vol. 9. 18-27 p.

RODIER, J., 1996. Analyse de l'eau : eaux naturelles eaux résiduaires eau de mer ; chimie, physico-chimie, microbiologie, biologie, interprétation des résultats.

TESTOR P., SEND U., GASCARD J.-C., MILLOT C., TAUPIER-LETAGE I., BERANGER K., 2005. The mean circulation of the southwestern Mediterranean Sea: Algerian Gyres. *Journal of Geophysical Research*. Vol. C11017. 110 p.

TOURATIER, F., AZOUZI, L., GOYET, C., 2007. CFC₁₁, $\Delta^{14}\text{C}$ and ³H tracers as a means to assess anthropogenic CO₂ concentrations in the ocean. *Tellus*. Vol. 589. 318-325p.

WANNINKHOF, R. H., 1992. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. *Journal of Geophysical Research*. Vol. C97. 7373–7382 p.

WEISS R.F., 1970. The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and sea water. *Deep-Sea Research*. Vol. 17, 4. 721-735 p.

WEISS, R.F., 1974. Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non ideal gas. *Marine Chemistry II*. 203–215 p.

ANNEXES

ANNEXE I**1. Dosage de l'oxygène dissous par la méthode de Winkler**

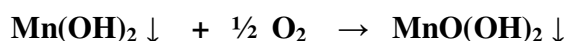
L'oxygène étant un composé très réactif, de plus un gaz atmosphérique en solution, cette méthode est conçue pour isoler l'échantillon de l'air et fixer l'oxygène dissous aussi rapidement que possible par réaction avec un précipité d'hydroxyde de manganèse formé dans l'échantillon.

Grâce à une succession de réactions, on obtient au final une solution d'iode, aisément dosable avec précision, de concentration proportionnelle à celle de l'oxygène initialement présent.

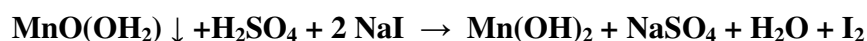
Aussitôt après le prélèvement, on ajoute à l'eau à analyser une solution de manganèse que l'on précipite par une base forte :



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

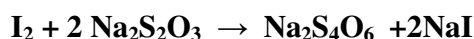


L'oxygène réagit en quelques minutes et, à ce stade, on considère l'échantillon comme stabilisé. La seconde étape consiste à acidifier le milieu, Le précipité se dissout alors et le manganèse repasse au degré d'oxydation II en oxydant à l'état d'iode les ions iodure présents, introduits en solution avec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



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

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



On constate qu'il faut 2 moles de thiosulfate pour doser une mole d'iode I₂, elle-même libérée par 1/2 mole de dioxygène. Au total, 4 moles de thiosulfate équivalent donc à 1 mole d'oxygène dissous.

2. Calcul de solubilité de l'oxygène à partir du polynôme de Weiss, 1970

$$\begin{aligned} \text{Ln } C^*_{\text{O}_2} = & -173.9894 + 255.5907*(100/T) + 146.4813*\text{Ln} (T/100) \\ & + S (-0.037362 + 0.016404*(T/100) + -0.0020564*(T/100)^2) \end{aligned}$$

C*_{O₂} : solubilité de l'oxygène en μmol.kg⁻¹

T : Température de l'eau de mer en Kelvin

S : salinité de l'eau de mer

3. Calibrage du volume des flacons en utilisant l'eau distillée

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m_2 - m_1$$

$m(\text{H}_2\text{O})$: masse d'eau distillée en g.

m_1 : masse du flacon vide avec son bouchon en g.

m_2 : masse du flacon rempli d'eau distillée avec son bouchon en g.

Le volume du flacon en ml est donné par :

$$V_{(\text{flacon})} = m(\text{H}_2\text{O})/\rho_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{avec } \rho_{\text{H}_2\text{O}} : \text{masse volumique de l'eau distillée})$$

ANNEXE II

1. Calcul des constantes d'équilibre :

$$pK_1 = 3670,7/T - 62,008 + 9,7944 \cdot \ln T - 0,0118 \cdot S + 0,000116 \cdot S^2$$

$$pK_2 = 1394,7 / T + 4,777 - 0,0184 \cdot S + 0,000116 \cdot S^2$$

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

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

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

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

Avec :

I: la force ionique [$I = (19,924 \cdot S)/(1000 - 1005 \cdot S)$]

T : Température de l'eau de mer en Kelvin

S : salinité de l'eau de mer

3) Les équations de conservation de la masse :

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

$$B_T = 4.16.10^{-4} * S/35$$

$$S_T = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-] \quad \text{en mol/kg}_{(\text{soln})}$$

$$S_T = 0.02924 * S/35$$

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

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

ANNEXE III

1. Calcul du coefficient de solubilité du carbone (α_{CO_2}) par le polynôme de **Weiss(1974)**

$$\text{Ln}(\alpha_{\text{CO}_2}) = -60,2409 + 93,4517(100 / T) + 23,3585 \ln(T / 100) \\ + S [0,023517 - 0,023656 (T / 100) + 0,0047036 (T / 100)^2]$$

Avec :

α_{CO_2} : coefficient de solubilité du gaz carbonique en $\text{moles.kg}^{-1}.\text{atm}^{-1}$.

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

S : salinité de l'eau de mer.

2. Calcul de la vitesse de transfert du gaz carbonique (k) en cm.h^{-1} par la formulation de **Wanninkhof, (1992)** :

$$k = 0,31 V^2 (\text{Sct} / 660)^{-1/2}$$

Avec :

V : vitesse du vent en m.s^{-1} . (Nous avons utilisé une vitesse moyenne de 4m/s, qui est obtenue de WMO)

Sct : nombre de Schmidt pour le CO_2 .

- Calcul du nombre de Schmidt pour le gaz carbonique par l'équation calculée à partir des tableaux de **Jähne**:

$$\text{Sct}(\text{CO}_2) = 1857,3 - 108,69 * T + 2,7714 * T^2 - 0,026667 * T^3$$

T : température en degré Celsius,