

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

المدرسة الوطنية العليا لعلوم البحر وتهيئة الساحل

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



MEMOIRE D'OBTENTION DU DIPLOME D'INGENIEUR D'ETAT EN  
SCIENCES DE LA MER

OPTION : ENVIRONNEMENT

Thème :

**Suivi des paramètres biogéochimiques au large de  
Rais Hamidou entre Avril et juillet 2019**

Présenté par :

- **KRIOUET HASSEN**
- **BOUREBEI AICHA**

Soutenu le 25/07/2019, devant le jury suivant :

<b>OTMANI Housseyn</b>	MAA (ENSSMAL)	<b>Président</b>
<b>KERAGHEL Mehdi</b>	MAB (ENSSMAL)	<b>Promotrice</b>
<b>ZERROUKI Mohamed</b>	MAA (ENSSMAL)	<b>Co-promoteur</b>
<b>AROUA Mohamed</b>	Doctorant (ENSSMAL)	<b>Examineur</b>
<b>KADA Mohamed</b>	MAA (ENSSMAL)	<b>Examineur</b>

**Promotion : 2019**



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

المدرسة الوطنية العليا لعلوم البحر و تهيئة الساحل

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



MEMOIRE D'OBTENTION DU DIPLOME D'INGENIEUR D'ETAT EN  
SCIENCES DE LA MER

OPTION : ENVIRONNEMENT

Thème :

**Suivi des paramètres biogéochimiques au large de  
Rais Hamidou entre Avril et juillet 2019**

Présenté par :

- **KRIOUET HASSEN**
- **BOUREBEI AICHA**

Soutenu le 25/07/2019, devant le jury suivant :

<b>OTMANI Housseyn</b>	MAA (ENSSMAL)	<b>Président</b>
<b>KERAGHEL Mehdi</b>	MAB (ENSSMAL)	<b>Promotrice</b>
<b>ZERROUKI Mohamed</b>	MAA (ENSSMAL)	<b>Co-promoteur</b>
<b>AROUA Mohamed</b>	Doctorant (ENSSMAL)	<b>Examineur</b>
<b>KADA Mohamed</b>	MAA (ENSSMAL)	<b>Examineur</b>

**Promotion : 2019**

## Remerciement

*Nous remercions Allah tout puissant de nous avoir donné la volonté et le courage de mener à bien ce travail.*

*Notre vive reconnaissance s'adresse chaleureusement à **Melle KERAGHEL M.** pour avoir accepté d'encadrer ce travail, auquel elle a manifesté beaucoup d'intérêt. Nous aimerions vous dire : Merci de nous avoir guidé, de nous avoir donné les moyens de mener à bien ce travail dans les meilleures conditions. Merci pour votre patience, votre disponibilité, ainsi que pour votre confiance et encouragements.*

*Nous exprimons toute notre gratitude à notre Co-promoteur **Monsieur Zerrouki M.** pour sa disponibilité, la confiance qu'il nous a toujours témoigné, et la sollicitude dont il nous a entouré tout au long de l'élaboration du présent travail. Nous vous remercions pour votre aide et encouragements durant cette période.*

*Vous avez tous nos remerciements, notre appréciation et notre gratitude.*

*On tient à remercier chaleureusement **Monsieur OTMANI H.** qui nous a fait l'honneur de présider le jury. Nous remercions également **Monsieur KADA M.** et **Monsieur AROUA M.** d'avoir accepté de participer à l'évaluation et l'examen de ce modeste travail.*

*Le présent travail a été réalisé dans sa majorité au « Laboratoire de chimie » de l'ENSSMAL et à Sidi Fredj où Nous avons trouvé auprès de leurs membres l'aide et le soutien moral nécessaire à sa réalisation.*

*Dans ce cadre, Nous tenons à remercier plus particulièrement **Mme N. EDDALIA** pour ses efforts Merci de nous avoir assisté durant nos analyses au laboratoire.*

*Enfin, un grand merci à tous ceux qui nous ont aidé à la réalisation de ce modeste mémoire en particulier nos familles pour leur soutien tout au long de notre parcours universitaire.*

*\*Merci à vous\**

## Dédicace

*Je dédie Cet humble travail :*

*À mes chers parents, mon père et ma mère, je vous dis  
que je vous aime beaucoup.*

*À mes chères sœurs, de la plus grande à la plus jeune,  
pour lesquelles je voue un grand amour*

*À mon binôme et à tous les membres de sa famille, je lui  
voue une profonde reconnaissance. A Elle qui travaille  
toujours dans la bonne humeur, je lui souhaite tout le succès  
possible.*

*À mon cher frère et ami, que je suis toujours heureux de  
rencontrer et avec qui j'ai passé des jours inoubliables, à toi  
Mohammed*

*À mes chers amis, qui emportent avec eux un parcours  
éducatif riche en souvenirs inoubliables*

*\*\*\* Hassen \*\*\**

## Dédicace

### *Je dédie Cet humble travail :*

*A tous ceux qui m'ont soutenu, encouragé et aidé tout au long de mes études : soit par leur participation directe ou indirecte, de près ou de loin ou par leur aide moral, physique et matériel.*

*A mon cher père bien aimé. Oh Allah, fais du Paradis son lieu de repos ; \*\*\**

*A cette poitrine pleine de tendresse, le cœur battant avec amour. Toutes les belles paroles pour toi, tous les nobles sens en toi et toute la beauté. Toi, ma mère bien-aimée, que dieu prolonge ta vie, ta santé et ton bien-être ; \*\*\**

*A mes chers frères et sœurs qui partagent avec moi la douceur de vivre et le bonheur de ceux qui sont plus heureux dans leur rencontre. Nos souvenirs ensemble continueront à remplir mon esprit pour toujours. Je vous voue un amour infini \*\*\**

*À mon binôme qui est sérieux dans son travail et toujours de bonne humeur. Je lui souhaite tout le succès possible, à lui et à toute sa famille \*\*\**

*A mes collègues et mes chères amis(e) que j'ai rencontré sur le chemin de la vie et avec qui j'ai passé des jours inoubliables qui resteront immortels dans ma mémoire. Je vous aime et je vous souhaite plein de succès \*\*\**

## Liste des figures

<b>Figure 1:</b> Effets des différents processus physiques et biologiques sur la variation du TCO <sub>2</sub> et de l'AT (formation/dissolution du carbonate de calcium, échange air-mer de CO <sub>2</sub> , photosynthèse/respiration). Les iso-contours de pH (traits pointillés) et de [CO <sub>2</sub> ] en fonction du TCO <sub>2</sub> et de l'AT sont aussi superposés à ce diagramme (Zeebe & Wolf-Gladrow, 2001) ...	23
<b>Figure 2 :</b> Localisation géographique de la zone d'étude.....	29
<b>Figure 3:</b> Présentation du réseau hydrologique de la côte algéroise. D'ouest en est : Oued Mazafran, Oued Beni Messous, Oued El Harach, Oued El Hamiz.....	31
<b>Figure 4:</b> Morphologie côtière et sous-marine du littoral (Ouest Algérois) (in Benbraham, 2017).....	31
<b>Figure 5:</b> Carte morpho-géologique continentale de la baie d'Alger et ses environs (Hamai, 2010).....	32
<b>Figure 6:</b> Variation des moyennes mensuelles des précipitations (période 2008-2017) (in Benbraham, 2017). .....	33
<b>Figure 7:</b> Port de pêche de Rais Hamidou .....	34
<b>Figure 8:</b> a/ La Cimenterie de Rais Hamidou ; b/ Les déversements des rejets de la cimenterie au niveau de la mer.....	35
<b>Figure 9:</b> Déversement des rejets domestiques dans la mer .....	35
<b>Figure 10:</b> Les différentes sources de pollutions au niveau de Rais Hamidou.....	36
<b>Figure 11:</b> Conditionnement et étiquetage des flacons d'Alcalinité, d'oxygène dissous et de pH (de gauche à droite) .....	39
<b>Figure 12:</b> Présentation de la localisation géographique de la station.....	42
<b>Figure 13:</b> Bouteille de prélèvement, type Niskin.....	42
<b>Figure 14:</b> Sonde de terrain type STARTER300C .....	43
<b>Figure 15:</b> conductimètre de paillasse de type WTW .....	44
<b>Figure 16:</b> Titrateur automatique avec le titrant .....	45
<b>Figure 17:</b> pH-mètre de type TOLEDO SevenCompact avec le bain thermostaté.....	48
<b>Figure 18:</b> Détermination du volume équivalent à partir de la fonction de Gran en fonction du volume d'acide ajouté .....	51
<b>Figure 19:</b> Spectrophotométrie visible-UV .....	52
<b>Figure 20:</b> SKALAR (Auto-analyzer SAN PLUS, troisième génération) .....	54

<b>Figure 21:</b> Distribution verticale de la température à la Station de Raïs Hamidou durant les mois d'Avril, Mai et Juillet (de gauche à droite) .....	58
<b>Figure 22:</b> Distribution verticale de la salinité à la Station de Raïs Hamidou durant les mois d'Avril, Mai et Juillet (de gauche à droite) .....	59
<b>Figure 23:</b> Diagramme de corrélation Température - Salinité au large de Raïs Hamidou. 60	
<b>Figure 24:</b> Distribution verticale des concentrations d'oxygène dissous ( $\mu\text{mol/kg}$ ) à la Station de Raïs Hamidou durant les mois d'Avril, Mai et Juillet (de gauche à droite).....	61
<b>Figure 25:</b> Degré de saturation en oxygène à la Station de Raïs Hamidou durant les mois d'Avril, Mai et Juillet.....	62
<b>Figure 26:</b> Distribution verticale de la chlorophylle-a ( $\mu\text{g/l}$ ) à la Station de Raïs Hamidou durant les mois d'Avril, Mai et Juillet (de gauche à droite).....	64
<b>Figure 27:</b> Distribution verticale des Nitrites ( $\mu\text{mol/l}$ ) à la Station de Raïs Hamidou durant les mois d'Avril, Mai et Juillet (de gauche à droite).....	66
<b>Figure 28 :</b> Distribution verticale des Nitrates ( $\mu\text{mol/l}$ ) à la Station de Raïs Hamidou durant les mois d'Avril, Mai et Juillet (de gauche à droite).....	67
<b>Figure 29:</b> Distribution verticale des phosphates ( $\mu\text{mol/l}$ ) à la Station de Raïs Hamidou durant les mois d'Avril, Mai et Juillet (de gauche à droite).....	68
<b>Figure 30:</b> Distribution verticale des silicates ( $\mu\text{mol/l}$ ) à la Station de Raïs Hamidou durant les mois d'Avril, Mai et Juillet (de gauche à droite).....	69
<b>Figure 31:</b> Distribution verticale du pH à la Station de Raïs Hamidou durant les mois d'Avril, Mai et Juillet (de gauche à droite) .....	71
<b>Figure 32:</b> Distribution verticale de l'Alcalinité totale ( $\mu\text{mol/Kg}$ ) à la Station de Raïs Hamidou durant les mois d'Avril, Mai et Juillet.....	72
<b>Figure 33:</b> Distribution verticale du $\text{TCO}_2$ ( $\mu\text{mol/kg}$ ) à la Station de Raïs Hamidou durant les mois d'Avril, Mai et Juillet.....	73
<b>Figure 34:</b> Valeurs du $\Delta\text{pCO}_2$ à l'interface air-mer à travers les trois mois étudiés .....	74
<b>Figure 35:</b> solution étalon de CRM .....	V
<b>Figure 36:</b> Préparation des standards pour les sels dosés <i>Certificate of Analysis</i> .....	V
<b>Figure 37:</b> Préparation des standards pour les sels dosés .....	XIII
<b>Figure 38:</b> Droite d'étalonnage des nitrates.....	XIV
<b>Figure 39:</b> Droite d'étalonnage des nitrites .....	XIV
<b>Figure 40:</b> Droite d'étalonnage des ortho-phosphates.....	XIV
<b>Figure 41:</b> Droite d'étalonnage des silicates .....	XIV

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1:</b> Liens entre tes principaux descripteurs d'hydrologie des écosystèmes marins côtiers (Aminot & Kerouel., 2004).....	27
<b>Tableau 2 :</b> Températures mensuelles moyennes pour la période 1976 – 2005 (ONM : Office national de la météorologie).....	33
<b>Tableau 3:</b> Caractéristiques des flacons utilisés, leur conditionnement et l'agent de fixation et/ou de conservation.....	40
<b>Tableau 4 :</b> Conditions météorologiques lors des sorties en mer.....	41
<b>Tableau 5:</b> Principe de base de la méthode et l'appareillage de mesure des paramètres étudiés.....	43
<b>Tableau 6:</b> Principe de dosage des sels avec les réactifs nécessaires.....	55
<b>Tableau 7 :</b> Valeurs moyennes et extrêmes de la température obtenues pour chaque sortie en mer.....	57
<b>Tableau 8:</b> Valeurs moyennes et extrêmes de la salinité enregistrée dans la station d'étude pour chaque sortie en mer. ....	58
<b>Tableau 9:</b> Valeurs moyennes et extrêmes des concentrations d'oxygène dissous obtenues pour chaque sortie en mer.....	60
<b>Tableau 10:</b> Valeurs moyennes et extrêmes de Chlorophylle-a obtenues pour chaque sortie en mer.....	63
<b>Tableau 11:</b> Valeurs moyennes et extrêmes de Nitrites obtenues pour chaque sortie en mer.....	65
<b>Tableau 12:</b> Valeurs moyennes et extrêmes des nitrates obtenues pour chaque sortie en mer.....	66
<b>Tableau 13:</b> Valeurs moyennes et extrêmes des phosphates obtenues pour chaque sortie en mer.....	67
<b>Tableau 14:</b> Valeurs moyennes et extrêmes des silicates obtenues pour chaque sortie en mer.....	69
<b>Tableau 15:</b> Valeurs moyennes et extrêmes du potentiel d'hydrogène obtenu pour chaque sortie en mer.....	70
<b>Tableau 16:</b> Valeurs moyennes et extrêmes de l'Alcalinité obtenue pour chaque sortie en mer.....	71
<b>Tableau 17:</b> Valeurs moyennes et extrêmes du carbone inorganique total obtenu pour chaque sortie en mer.....	73

<b>Tableau 18 :</b> Matrice de corrélation bivariée de Pearson entre les différents paramètres étudiés.....	75
<b>Tableau 19:</b> Données des poids pour la calibration des flacons d'oxygène .....	I
<b>Tableau 20:</b> Constantes de la formule de calcul de la température potentielle .....	IV
<b>Tableau 21:</b> Gamme d'étalonnage des Nitrates.....	XIII
<b>Tableau 22:</b> Gamme d'étalonnage des Nitrites .....	XIII
<b>Tableau 23:</b> gamme d'étalonnage des ortho-phosphates.....	XIV
<b>Tableau 24:</b> gamme d'étalonnage des silicates .....	XIV

## Liste des abréviations

<i>Abréviation</i>	<i>Signification</i>
<b>ENSSMAL</b>	Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et l'Aménagement du Littoral.
<b>LCVRM</b>	Laboratoire de Conservation et de Valorisation des Ressources Marines
<b>LCP</b>	Laboratoire de Chimie et de Pollution
<b>GPS</b>	Global Positioning System
<b>pH</b>	Potentielle d'hydrogène
<b>TCO<sub>2</sub></b>	Concentration totale de système des carbonates
<b>pCO<sub>2</sub></b>	Pression partielle de dioxyde de carbone
<b>AT</b>	Alcalinité totale
<b>DIC</b>	Carbone inorganique dissous
<b>CRM</b>	Certified Reference Materials
<b>O.D</b>	Oxygène dissous
<b>Chl « a »</b>	Chlorophylle « a »
<b>DCM</b>	Deep chlorophylle maximum
<b>S.N</b>	Sels nutritifs
<b>N</b>	Normalité (mol/l)
<b>T</b>	Température
<b>S</b>	Salinité
<b>P</b>	poids
<b>Abs</b>	Absorbance
<b>GF/F</b>	Glass microFiber Filters
<b>g</b>	gramme
<b>L</b>	litre
<b>µl</b>	microlitre

## Résumé

L'objectif de notre travail est d'étudier la distribution verticale des paramètres biogéochimiques dans une station située au large de Raïs Hamidou (ouest de la baie d'Alger) et de suivre leur évolution temporelle durant la saison printanière. Cette étude a permis dans un premier temps d'avoir un aperçu sur la distribution des paramètres étudiés (Température, salinité, oxygène dissous, sels nutritifs, chlorophylle-a, système des carbonate) et de connaître dans un second temps les facteurs affectant leurs concentrations. Ces paramètres étant probablement influencés par les activités industrielles (cimenterie), les rejets domestiques et l'installation du port de pêche.

La production primaire atteint son maximum durant le mois d'Avril qui est marqué par un DCM à 30m de profondeur. Cette activité photosynthétique est accompagnée par une production d'oxygène et une consommation importante de sels nutritifs. Le mois de Mai est caractérisé par une faible production primaire sur toute la colonne, tandis que le mois de Juillet est plus productif. Ces deux derniers mois sont probablement caractérisés par la prolifération de phytoplancton à coquille siliceuse (exp : les diatomées). De plus, la station étudiée semble se comporter comme source de CO<sub>2</sub> pour l'atmosphère durant le printemps 2019.

**Mots clés :** Raïs Hamidou, paramètres biogéochimiques, système des carbonates, suivi temporel

## ملخص

الهدف من عملنا هو دراسة التوزيع العمودي للمعايير البيوجيوكيميائية في محطة تقع قبالة حميدو (غرب خليج الجزائر) ومتابعة تطورها الزمني خلال موسم الربيع. مكّنت هذه الدراسة أولاً من الحصول على لمحة عن توزيع الخواص المدروسة (درجة الحرارة، الملوحة، الأكسجين الذائب، الأملاح الغذائية، الكلوروفيل، نظام الكربونات) ومعرفة العوامل التي تؤثر في تركيزها في المرة الثانية. من المحتمل أن تتأثر هذه الخواص بالأنشطة الصناعية (أعمال الأسمنت) وقنوات الصرف المنزلية وتركيب ميناء الصيد.

ذروة الإنتاج الأولية خلال شهر أبريل على عمق 30 متر، ويرافق هذا النشاط الضوئي من خلال إنتاج الأكسجين واستهلاك كبير من المواد الغذائية. يتميز شهر مايو بإنتاج أولي منخفض في العمود بأكمله، بينما يكون شهر يوليو أكثر إنتاجية. من المحتمل أن هذين الشهرين الأخيرين يتسمان بانتشار العوالق النباتية بقشرة صخرية (مثل: الدياتومات). بالإضافة إلى ذلك، يبدو أن المحطة التي تم دراستها تعمل كمصدر لثاني أكسيد الكربون للغلاف الجوي خلال ربيع عام 2019.

**الكلمات المفتاحية :** الرايس حميدو، الخواص البيوجيوكيميائية، نظام الكربونات، تتبع الوقت

# Sommaire

Sommaire	13
Introduction	17
1 Généralités	20
1.1 Descripteurs physiques étudiés	20
1.1.1 Température	20
1.1.2 Salinité	20
1.2 Le système des carbonates	20
1.2.1 Le carbone inorganique total (TCO <sub>2</sub> )	20
1.2.2 Alcalinité totale (AT)	21
1.2.3 La pression partielle du CO <sub>2</sub> ( <i>p</i> CO <sub>2</sub> )	22
1.2.4 Le potentiel Hydrogène (pH)	22
1.2.5 Les processus influençant le système des carbonates	22
1.3 Paramètres biogéochimiques de production	24
1.3.1 L'oxygène dissous	24
1.3.2 Les sels nutritifs	25
1.3.3 La Chlorophylle	26
1.3.4 Liens entre les principaux descripteurs utilisés	27
2 Zone d'études	29
2.1 Présentation géographique du site	29
2.2 Réseau hydrographique	29
2.2.1 Oued Béni Messous	29
2.2.2 Oued El-Harrah	30
2.2.3 Oued El Hamiz	30
2.2.4 Oued Mazafran	30
2.3 Bathymétrie	31
2.4 Géomorphologie	32
2.5 Climatologie	32

2.5.1	La précipitation	32
2.5.2	La température	33
2.5.3	Le vent	33
2.5.4	Les courants	34
2.6	Sources potentielles de pollution	34
2.6.1	Le port de pêche	34
2.6.2	La cimenterie	34
2.6.3	Les rejets domestiques	35
3	Matériel et méthodes	38
3.1	Préparation de la sortie en mer	38
3.1.1	La valise multi-paramètres	38
3.1.2	Flaconnage et conditionnement	38
3.1.3	Préparation des réactifs, titrant et standards	39
3.2	Sortie en mer	41
3.2.1	Conditions météorologiques les jours des sorties	41
3.2.2	Choix et localisation de la station	41
3.3	Travaux en mer	42
3.3.1	Stratégie de prélèvement	42
3.3.2	Stratégie d'échantillonnage	43
3.4	Mesure des paramètres physico-chimiques	43
3.4.1	Mesure <i>in-situ</i>	43
3.4.2	Manipulations au laboratoire	43
3.4.3	Paramètres calculés	55
4	Résultats et discussions	57
4.1	Etude hydrologique	57
4.1.1	Température	57
4.1.2	Salinité	58
4.1.3	Diagramme Température-Salinité (T-S)	59
4.2	Etude biogéochimie	60
4.2.1	Oxygène dissous	60

4.2.2	Chlorophylle-a	63
4.2.3	Sels nutritifs	64
4.2.4	Etude du système des carbonates	69
4.3	Etude de corrélation entre les paramètres étudiés	74
	Conclusion	77
	Perspectives et recommandations	78
	Bibliographie	80
	Annexes	84
	Annexe n°1 : Oxygène dissous	I
	Annexe n°2 : Alcalinité Totale	V
	Annexe n°3 : Chlorophylle-a	VI
	Annexe n°4 : Dosage des sels nutritifs	VII

# **Introduction**

## Introduction

Le milieu marin est un milieu complexe où les échanges de matières et d'énergie jouent un rôle capital dans les cycles biogéochimiques. La position des zones côtières contraint ces milieux à une forte variabilité spatiotemporelle des paramètres physico-chimiques à laquelle s'ajoute des forçages d'origine naturelle (modification du régime de vents), et/ou anthropique importants (installations de ports et d'usines de fabrication de certains produits, qui jettent leurs rejets exclusivement dans la mer sans traitement préalable). Ces processus influent soit directement ou indirectement sur la composition de ce dernier, et conduisent à des augmentations ou/et diminutions de certains constituants de l'eau de mer.

Le littoral algérois fait partie du bassin occidental de la mer méditerranée, où la qualité des eaux est affectée par les pratiques agricoles, l'urbanisation, et plus généralement par les activités économiques et industrielles développées sur ces côtes. Toutes ces activités ont des effets négatifs sur les côtes et génèrent la modification de plusieurs paramètres biogéochimiques à long terme.

Dans le but de suivre les paramètres biogéochimiques de la côte algéroise, des sorties en mer durant la période printanière ont été réalisées sur une station située à 3km de la côte de Rais Hamidou entre la baie d'Alger à l'Est et celle d'El Djamila à l'Ouest. Cette étude vise à :

- Etudier la distribution verticale des paramètres biogéochimiques dans cette zone.
- Suivre l'évolution temporelle des paramètres biogéochimiques étudiés.

Le présent travail s'inscrit dans le cadre d'un suivi à long terme de la côte algéroise établi par l'équipe de recherche IMBM « Interaction Milieu-Biodiversité Marine » depuis 2011. Ce suivi était accès d'abord sur un point dans la baie de Bou Ismail (au large d'oued Mazafran), puis étendu depuis Avril 2019 (la présente étude) à une station au large de Rais Hamidou. En effet, plusieurs études à l'ENSSMAL ont déjà été réalisées sur la baie d'Alger (exp : **Droueche, 2016 ; Bozetine et Zerrouki, 2011**), d'autres sur la baie de Bou Ismail (**Ourradi et Seklaoui, 2015 ; Khelil, 2014**), mais aucune ne s'est focalisée sur la zone qui s'étend entre ces deux baies. La présente étude tente de combler cette lacune en faisant le point sur la situation biogéochimique des eaux au large de Rais Hamidou durant le printemps 2019.

Le suivi est centré sur l'étude de différents paramètres, à savoir :

- Les paramètres physico-chimiques (Température, salinité, oxygène dissous, système des carbonates, sels nutritifs).
- La chlorophylle-a.

Afin d'atteindre les objectifs fixés, notre étude est subdivisée en quatre chapitres :

- Dans le Premier chapitre « **Généralités** » nous parlerons de quelques notions de base qui concerne les différents descripteurs physiques et biogéochimiques abordés et les corrélations qui existent entre eux.

- Dans le Deuxième chapitre « **Zone d'étude** » nous présentons la zone d'étude géographiquement dans différents cadres : géologique, hydrographique et géomorphologique. Un inventaire des sources de pollution est aussi réalisé.
- Le Troisième chapitre « **Matériel et méthode** » est dédié à la description du matériel nécessaire pour l'analyse de chaque paramètre et aux protocoles de mesure.
- Le Quatrième chapitre, « **Résultats et Discussions** » est consacré à la discussion des différents résultats obtenus au niveau du site d'étude.  
Ce chapitre est suivi d'une **conclusion** générale.

# **Généralités**

## 1 Généralités

### 1.1 Descripteurs physiques étudiés

#### 1.1.1 Température

La température est un facteur physique important du milieu, elle influe sur la densité de l'eau et joue un rôle primordial dans les phénomènes de stratification des mers (thermocline) (**Gaujous, 1995**). Son unité principale est le degré Celsius (°C).

D'une façon générale, la température des eaux superficielles est influencée par des phénomènes climatiques (**Aminot & Chaussepied, 1983**) et influence à son tour l'activité biologique dont dépendent la production totale et la répartition des espèces (**Aminot & Kerouel, 2004**). Ce paramètre joue un rôle important dans la solubilité des gaz, dans la détermination du pH, et dans la connaissance de l'origine des eaux et des mélanges éventuels (**Rodier, 2005**).

Dans les océans, la température décroît de la surface vers le fond. Elle varie en fonction des autres descripteurs physico-chimiques, telle que la pression.

#### 1.1.2 Salinité

La salinité est un traceur conservatif indispensable, en milieu marin, dans la détermination des masses d'eaux (**Aminot & Kerouel, 2004**) et dans la connaissance de la circulation océanique (**Aminot & Chaussepied, 1983**). Ce paramètre a été défini pour la première fois par **Sorensen (1902)** comme : « La masse en grammes des substances solides contenues dans un kilogramme d'eau de mer, quand les ions bromures et iodures sont remplacés par leur équivalents de chlorure, les carbonates convertis en oxydes et toute la matière organique oxydée » (**Aminot & Chaussepied, 1983**).

### 1.2 Le système des carbonates

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

#### 1.2.1 Le carbone inorganique total ( $TCO_2$ )

Dans l'océan, plus de 95% du carbone se trouve sous forme de carbone inorganique dissous. Les formes  $CO_2$  aqueux et  $H_2CO_3$  (acide carbonique) sont des formes neutres que l'on ne dissocie pas en pratique et que l'on nomme  $CO_2$  dissous tandis que les formes ioniques sont le  $HCO_3^-$  (bicarbonate) et le  $CO_3^{2-}$  (carbonate) (**Begovic, 2001**). La somme des espèces de carbonates dissous est notée : carbone total dissous ( $TCO_2$ ) (**Zeebe, 2012**) :

$$TCO_2 = [CO_{2\ aq}] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \dots\dots\dots (1)$$

Le TCO<sub>2</sub> augmente avec la profondeur, la minéralisation de la matière organique et la dissolution des CaCO<sub>3</sub>, ainsi qu'avec les apports de carbone anthropique par les échanges air-mer. Et inversement, le TCO<sub>2</sub> diminue avec la photosynthèse et la formation de CaCO<sub>3</sub>.

**Copin- Montégut & Begoivc (2002)** Ont montré que la variabilité du TCO<sub>2</sub> dans les eaux de surface en Méditerranée est fonction de la salinité, de l'activité biologique (**Jacqueline, 2006**) et des échanges air-mer qui ont une contribution significative seulement durant l'été.

**Boudjakdji (2008)** montre que l'évolution du TCO<sub>2</sub> dans les eaux de surface du bassin Algérien présente un important cycle saisonnier. D'une manière générale, il y a une diminution du TCO<sub>2</sub> en période estivale alors que les maxima sont observés en hiver. De plus, il y a dominance des effets du mélange sur les variations du TCO<sub>2</sub> en hiver et en automne.

### 1.2.2 Alcalinité totale (AT)

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

$$AT = \sum \text{Bases faibles} - \sum \text{acides} \dots\dots\dots (2)$$

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

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

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

D'autres processus non conservatifs comme la précipitation et la dissolution des carbonates de calcium peuvent contribuer aux variations de l'alcalinité totale (**Millero, 1998**). Ce processus est l'un des principaux facteurs influençant l'alcalinité au niveau de l'océan global (**Wolf-Gladrow D.A., 2007**).

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

Comme l'alcalinité est le caractère de basicité et le pCO<sub>2</sub> le caractère d'acidité, ils évoluent en sens contraires. La photosynthèse / (reminéralisation + oxydation de la matière organique) ont très peu d'influence sur AT (**Millero, 1998**). Elle est toutefois influencée par des processus biologiques tels que la nitrification qui diminue l'alcalinité de deux moles lors de la formation d'une mole de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (**Wolf-Gladrow, 2007**). Il faut noter que l'invasion de CO<sub>2</sub> ou son dégagement vers l'atmosphère ne modifie pas l'alcalinité.

### 1.2.3 La pression partielle du CO<sub>2</sub> (pCO<sub>2</sub>)

La pression partielle du CO<sub>2</sub> océanique (pCO<sub>2</sub> edm) est donnée par l'équation suivante :

$$pCO_2 \text{ edm} = [CO_2] / \alpha \quad \dots\dots\dots(4)$$

Avec :

pCO<sub>2</sub> edm : pression partielle du CO<sub>2</sub> en (μATM)

[CO<sub>2</sub>] : concentration du gaz carbonique en (μmol/Kg)

α : Coefficient de solubilité du gaz carbonique en (mol. kg<sup>-1</sup>. ATM<sup>-1</sup>)

Les changements de pression partielle en CO<sub>2</sub> dans les eaux de surface peuvent être causés par (Millero, 2013) :

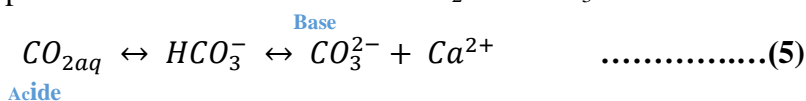
- La photosynthèse
- La dissolution et la formation de coquilles en carbonate de calcium (CaCO<sub>3</sub>)
- La température
- L'oxydation de la matière organique (reminéralisation)
- L'augmentation de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère par les combustibles fossiles.

### 1.2.4 Le potentiel Hydrogène (pH)

Le pH de l'eau de mer varie en fonction de la température, de la proportion des ions carbonates et du CO<sub>2</sub> dissous (**Roy-Barman, 2011**). Il est compris, généralement, entre 7,9 et 8,4 (**Pilson M. , 2013**).

Ces valeurs sont dues à la présence d'équilibre acido-basique impliquant surtout le système des carbonates. À température égale, une eau de mer prélevée en surface et appauvrie en CO<sub>2</sub> par la photosynthèse est un peu moins acide qu'une eau prélevée en profondeur et dans laquelle beaucoup de carbone organique a été reminéralisé en CO<sub>2</sub> (**Roy-Barman, 2011**). Cette diminution de pH coïncide avec le minimum de l'oxygène dissous (O<sub>2</sub>) et le maximum de pCO<sub>2</sub> (**Millero, 2013**).

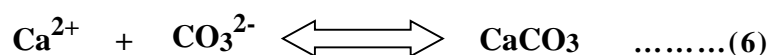
Donc : Le pH varie avec les variations de CO<sub>2</sub> et de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>



### 1.2.5 Les processus influençant le système des carbonates

Il y a plusieurs phénomènes qui influent sur le système de carbonate. Les plus importants sont décrits dans ce qui suit (Figure 1).

#### 1.2.5.1 La Dissolution / précipitation des carbonates de calcium



**K<sub>sp</sub>** : produit de solubilité des CaCO<sub>3</sub> dans l'eau de mer.

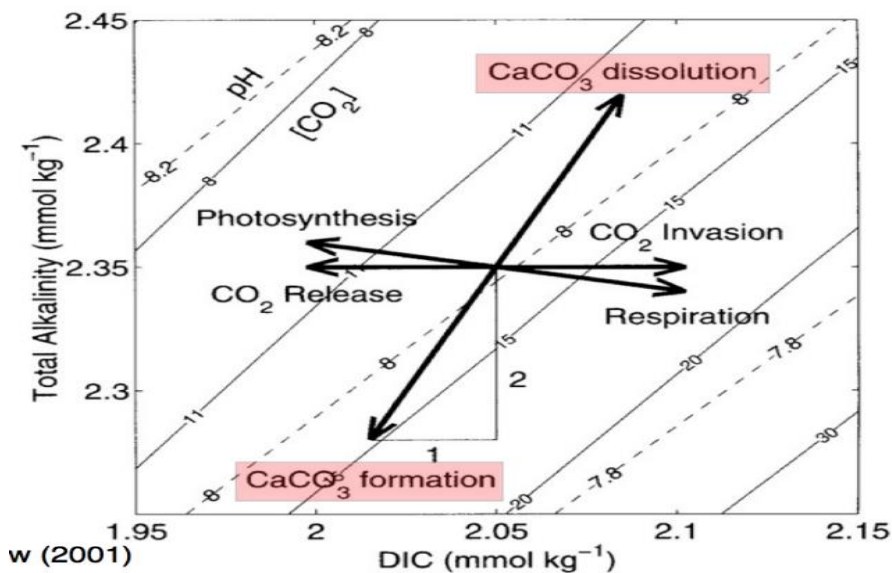
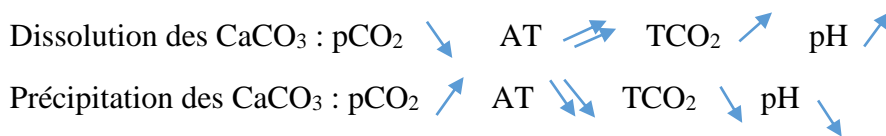
$$K_{sp} = [Ca^{2+}]_{\text{équilibre}} \times [CO_3^{2-}]_{\text{équilibre}} \quad \dots\dots\dots(7)$$

Les carbonates de calcium sont présents sous deux formes ; **calcite** et **aragonite**, qui représentent les principales composantes des organismes à test calcaires. Le degré de saturation ( $\Omega$ ) renseigne sur l'état de saturation du milieu en ce composé.

$$\Omega = ([Ca^{2+}]_{sw} \times [CO_3^{2-}]_{sw}) / K_{sp} \quad \dots\dots\dots(8)$$

- $\Omega > 1$  : Sursaturation en  $CaCO_3$
- $\Omega < 1$  : Sous-saturation en  $CaCO_3$
- $\Omega = 1$  : Saturation en  $CaCO_3$

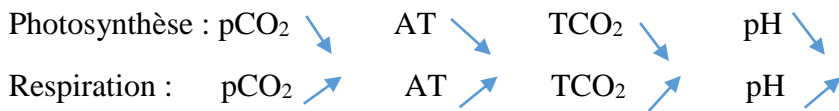
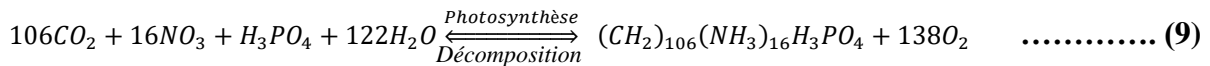
Le degré de saturation de l'aragonite est plus petit que celui de la calcite, car l'aragonite est beaucoup plus soluble que la calcite, sa lysocline, niveau au-delà duquel il y a sous saturation en  $CaCO_3$ , est plus proche de la surface que celle de la calcite (**Wolf-Gladrow, 2001**).



**Figure 1:** Effets des différents processus physiques et biologiques sur la variation du  $TCO_2$  et de l'AT (formation/dissolution du carbonate de calcium, échange air-mer de  $CO_2$ , photosynthèse/respiration). Les iso-contours de pH (traits pointillés) et de  $[CO_2]$  en fonction du  $TCO_2$  et de l'AT sont aussi superposés à ce diagramme (**Zeebe & Wolf-Gladrow, 2001**)

### 1.2.5.2 Photosynthèse/respiration

L'activité biologique se déroule dans la couche euphotique et elle est composée de deux parties bien distinctes qui ont des effets opposés sur la pression partielle du  $CO_2$  à la surface des océans. La photosynthèse fait diminuer le  $pCO_2$  et inversement pour la respiration :



### 1.2.5.3 Les échanges air-mer

Les échanges air-mer en CO<sub>2</sub> dépendent de la différence de pression partielle de ce gaz à cette interface ainsi que de la température qui va définir le degré de solubilité du gaz en question. Le CO<sub>2</sub> comme tous les gaz, se déplace de la haute pression vers la basse pression. La connaissance du sens de déplacement du CO<sub>2</sub> dans une zone océanique est nécessaire pour comprendre le fonctionnement et la réponse du système des carbonates.

## 1.3 Paramètres biogéochimiques de production

### 1.3.1 L'oxygène dissous

L'oxygène moléculaire dissous est un paramètre important du milieu, qui gouverne la majorité des processus biologiques des écosystèmes aquatiques (**Aminot & Chaussepied, 1983**).

La teneur en oxygène dissous est la résultante de trois facteurs :

- **Physiques** : échange à l'interface air-mer ; diffusion moléculaire au sein de la masse d'eau.
- **Chimiques** : utilisation dans les phénomènes de photo-oxydation ; utilisation dans les réactions d'oxydation chimique.
- **Biologique** : utilisation par les organismes aquatiques pour la respiration, la nitrification et sa production *in situ* par la photosynthèse.

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

D'une manière générale, les eaux de surface sont enrichies en oxygène dissous par l'équilibre air-mer de ce gaz. Cet enrichissement concerne globalement toute la couche de mélange qui s'équilibre avec la couche atmosphérique subjacente en fonction des conditions météorologiques locales, notamment la température et la pression (**Aminot & Kerouel, 2004**). Dans la couche de surface, pendant certaines saisons (hiver et printemps), les eaux peuvent être enrichies encore en oxygène dissous par l'agitation des eaux et la photosynthèse (**Copin-Montegut, 1996**). A partir d'une certaine profondeur, la concentration de l'oxygène dissous commence à diminuer du fait de son utilisation par les processus biogéochimiques, notamment l'oxydation de la matière organique qui chute par gravité à partir des eaux de surface (**Copin-Montegut, 1996**).

### 1.3.2 Les sels nutritifs

Les éléments nutritifs (Azote, Phosphore et Silicium) sont des descripteurs hydrologiques indispensables à l'étude et à la caractérisation d'un écosystème marin. L'azote et le phosphore, qui sont nécessaires à la nutrition des organismes, ne représentent que 6% et 1% de la biomasse, respectivement (**Aminot & Kerouel, 2004**). Quant au silicium, ce dernier participe à la formation des coquilles siliceuses (les diatomées).

Ces éléments chimiques sont à la base de la production primaire et forment un substrat chimique primordial pour le phytoplancton (**Béthoux, 1998**). Leur distribution est contrôlée par des processus physiques et biologiques (**Millero, 2013**).

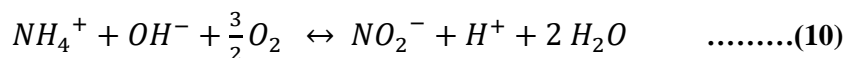
#### 1.3.2.1 Les Nitrates ( $\text{NO}_3^-$ )

Les nitrates résultent de l'oxydation des nitrites uniquement. Cette réaction d'oxydation est opérée par des bactéries (Le Nitrobacter), et on parle de nitratisation.

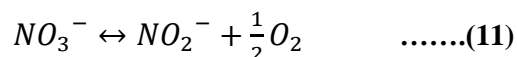
Les nitrates sont la forme de l'azote la plus ré pondue dans l'océan. Ils représentent environ 65 % du stock de l'azote dans l'océan, ce qui correspond à environ 570 109 tonnes. Leurs concentrations varient de 0 à environ 45  $\mu\text{mol/l}$  (> 45  $\mu\text{mol/l}$  dans l'océan Pacifique).

#### 1.3.2.2 Nitrites ( $\text{NO}_2^-$ )

Les nitrites résultent de l'oxydation de l'ammonium. Cette oxydation est opérée par des bactéries (Le Nitrosomonas) et s'appelle la nitrosation.



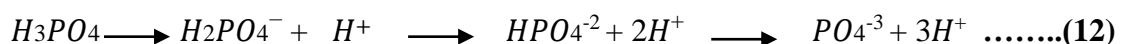
Les nitrites résultent aussi de la réduction des nitrates dans les milieux anoxiques ou pauvres en oxygène dissous, d'où leur faible concentration dans des eaux bien oxygénées (Millero, 2013). Cette réduction est opérée par des bactéries anaérobiques, selon la réaction suivante :



Dans les conditions normales, étant un élément intermédiaire, la concentration des nitrites dans l'eau de mer varie de 0 à quelques micromoles par litre.

#### 1.3.2.3 Les phosphates ( $\text{PO}_4^{3-}$ )

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



#### 1.3.2.4 Les silicates ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ )

A pH moyen de l'eau de mer (~8.2), les formes majoritaires dissoutes dans l'eau de mer étant à 95 % sous les formes d'acide ortho-silicique,  $\text{Si}(\text{OH})_4$  et à 4,5% sous la forme  $\text{Si}(\text{OH})_3$ . (Aminot & Kerouel, , 2004).

La distribution verticale de l'acide silicique diffère de celle du phosphore ou de l'azote. Les concentrations augmentent lentement avec la profondeur pour atteindre leur max au fond. Les silicates sont régénérés à différentes vitesses et par différents processus (**Treguer, 1986**).

#### 1.3.2.5 L'eutrophisation

L'eutrophisation est définie, au sens habituel comme l'enrichissement des eaux en nutriments, presque essentiellement le phosphore et l'azote, qui vont favoriser la croissance des végétaux pour finalement induire des proliférations algales (eaux colorées), des algues flottantes à la surface des eaux et des macrophytes ou des algues sur les rivages ou sur les fonds (**Lacaze, 1996**).

Les principales conséquences de l'eutrophisation sur le milieu marin sont :

- Empêche toute photosynthèse sur une épaisseur de plusieurs mètres au-dessus du fond en provoquant une intense respiration
- Oxygénation de l'eau n'est pas assurée par le brassage de la tranche d'eau, par exemple parce qu'une stratification haline ou thermique s'est établie. L'anoxie peut intervenir en quelques heures.
- Développement d'espèces phytoplanctoniques toxiques qui constituent un risque pour la santé humaine.

#### 1.3.2.6 Les sels nutritifs et la production primaire dans la Méditerranée occidentale

A l'exception des zones littorales situées au débouché des fleuves et celles de divergence, la Méditerranée est bien une mer oligotrophe. Cette oligotrophie est inhérente à la faiblesse des apports telluriques (**Jacques, 1986**) ainsi qu'à son régime hydrologique puisqu'elle reçoit par le détroit de Gibraltar un courant d'eau superficielle atlantique déjà appauvrie en nutriments par l'activité biologique. A l'intérieur du bassin, les apports continentaux augmentent les teneurs initiales en sels nutritifs des eaux entrantes qui ne s'accumulent pas car, ils sont captés et précipités par les organismes marins, puis évacués par le contre-courant profond sortant à Gibraltar, nettement plus riche que l'eau atlantique entrante (Khechni, 2012).

Le rapport N/P est voisin en Méditerranée occidentale de 20, alors qu'il n'est que de 15 à 16 pour l'océan mondial. Cela peut être dû à un taux de fixation élevé de l'azote atmosphérique par l'écosystème méditerranéen : posidonie et cyanobactéries (**Copin-Montegut, 1996**), ou bien à un déficit généralisé mais modéré en phosphates (Jacques & Treguer, 1986).

La Méditerranée est caractérisée par une production primaire faible, de l'ordre de 125 gC.m<sup>-2</sup>. an<sup>-1</sup> (**Antoine et al. 1996**).

La nouvelle production en Méditerranée est liée aux apports de nutriments par l'eau atlantique de surface, les dépôts terrigènes et les flux marins ascendants (**Béthoux, 1998**).

#### 1.3.3 La Chlorophylle

La chlorophylle est un composé chimique indispensable à la photosynthèse. Sa présence dans tous les organismes végétaux, associée à l'énergie solaire, lui permet de synthétiser ses

propres matières organiques carbonées à partir du carbone minéral. Dans les milieux aquatiques, les algues possèdent une diversité de pigments dont les plus importants sont les chlorophylles *a*, *b*, *c1*, *c2* et *d*.

Le pigment le plus commun est **la chlorophylle *a***, car on le retrouve dans toutes les plantes, les algues et les cyanobactéries (**Raven, 2007**). C'est la raison pour laquelle on l'utilise pour l'estimation de la biomasse phytoplancton et de la production primaire (**Le gal, 1988**). Ce pigment est probablement le paramètre biochimique le plus fréquemment mesuré en océanographie (**Aminot & Kerouel, 2004**).

#### 1.3.4 Liens entre les principaux descripteurs utilisés

Les descripteurs de l'hydrologie marine côtière sont nombreux et beaucoup sont reliés entre eux par des relations de cause à effet, c'est pourquoi certaines mesures peuvent devenir inutiles si les mesures complémentaires, indispensables à leur interprétation, ne sont pas acquises simultanément. Le tableau ci-dessous présente de manière synthétique les principaux descripteurs d'hydrologie et les liens plus ou moins forts qui les unissent.

**Tableau 1:** Liens entre les principaux descripteurs d'hydrologie des écosystèmes marins côtiers (**Aminot & Kerouel, 2004**).

Paramètre	Influence sur les autres paramètres
Température (T)	S (++)
Salinité (S)	T (+)
pH	S (+) ; T (++) ; chlorophylle (+)
Oxygène (O <sub>2</sub> )	S (+++) ; T (+++) ; chlorophylle (++)
Nitrate (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	S (+++) ; O <sub>2</sub> (+) ; PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (++) ; SiO <sub>2</sub> (++) ; chlorophylle (++)
Nitrite (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	S (++) ; O <sub>2</sub> (+)
Phosphate (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	S (+++) ; O <sub>2</sub> (+) ; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (++) ; SiO <sub>2</sub> (+) ; Chlorophylle (++)
Silicate (SiO <sub>2</sub> )	S (+++) ; O <sub>2</sub> (+) ; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (++) ; PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (++) ; Chlorophylle (++)
Chlorophylle	S(+) ; T (++) ; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (+) ; SiO <sub>2</sub> (+) ; PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (++)

**Indispensable (+++)** : dont on ne peut pas se passer pour interpréter le descripteur à étudier.

**Souhaitable (++)** : dont la mesure permet une interprétation plus précise, si nécessaire.

**Eventuel (+)** : non indépendant du descripteur étudié, peut aider à l'interprétation.

# **Zone d'études**

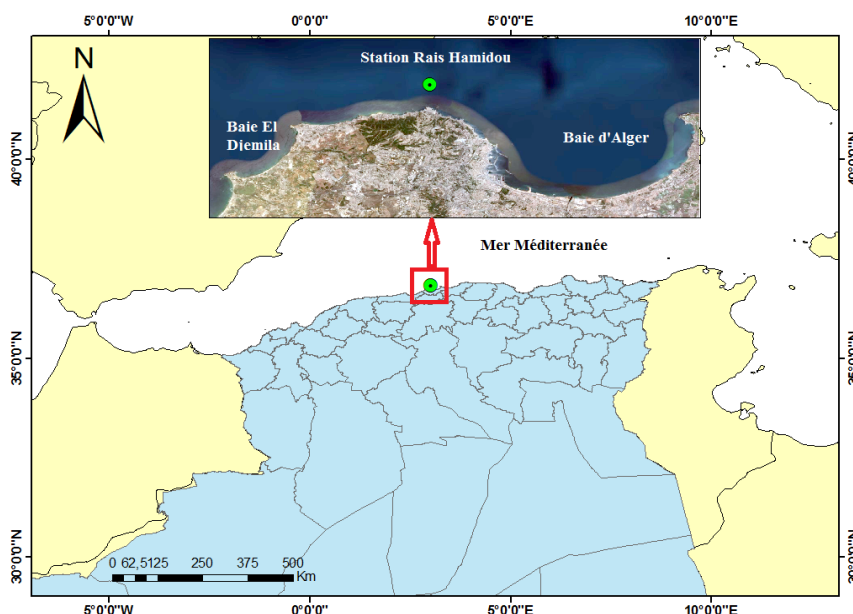
## 2 Zone d'études

### 2.1 Présentation géographique du site

Raïs Hamidou, anciennement appelé Pointe Pescade, est une commune de la wilaya d'Alger (Algérie), située à environ 14 km au nord-ouest du centre-ville d'Alger, Cette commune est située entre la baie d'Alger et la Baie D'El Djamilia et est orientée vers le nord en faisant face à la Mer Méditerranée (Figure 2). Les communes limitrophes sont El Hammamet à l'est, Bologhine à l'ouest et Bouzareah au sud.

La majeure partie de la commune est constitué des deux mamelons du Djebel Bouzareah qui descendent vers la mer. La commune compte aussi trois petits îlots situés à quelques centaines de mètres de la côte.

Les Coordonnées géographiques de la station sélectionnée pour cette étude sont : **36° 49' 03" Nord** et **3° 00' 41" Est**.



**Figure 2 :** Localisation géographique de la zone d'étude

### 2.2 Réseau hydrographique

Les oueds jouent le rôle de vecteurs transportant différents types de polluants du continent vers la mer en agissant sur les paramètres physiques et chimiques et sur la nature du fond marin. Ainsi, le littoral algérois limitrophe de notre zone d'étude se compose de plusieurs oueds dont les principaux sont (Figure 3) :

#### 2.2.1 Oued Béni Messous

Situé à 18Km à l'ouest d'Alger entre Ras Acrata et Sidi Fredj. Oued Béni Messous débouche dans la baie d'El Djamilia avec un débit moyen de  $0,245\text{m}^3/\text{s}$ . Avec une longueur de 11,5Km, cet

oued qui traverse les communes de Chéraga et Béni Messous, présente une importante charge en rejets domestiques et industriels (**Benzohra., 1993**).

### 2.2.2 Oued El-Harrah

Son bassin versant couvre une superficie de 1270km<sup>2</sup> et s'étend du nord au sud sur 51km et d'est en ouest sur 31km.

L'oued prend sa source de l'Atlas Blidéen (Hamman Melouane), il est formé par la confluence de deux principaux oueds : l'oued Akacha et l'oued Mekka, au sud-ouest de hamman Melouane en s'étendant sur une longueur de 67km. Avec un débit moyen de 675m<sup>3</sup>/s, l'oued possède cinq affluents : oued Djemaa, oued Baba Ali, oued Kerma, oued Smar et oued Ouchaih.

Ses eaux sont chargées de déchets domestiques, industriels et agricoles d'où l'altération du milieu avoisinant (**Madi, 2009**).

### 2.2.3 Oued El Hamiz

Oued El Hamiz possède un bassin versant de 1850 km<sup>2</sup>, c'est le plus important des oueds qui débouchent dans la baie d'Alger. Son débit solide est estimé entre 1400 et 1800 t/km<sup>2</sup> (3 millions de t/an), tandis que le débit liquide est à 43,8 millions m<sup>3</sup>/ans.

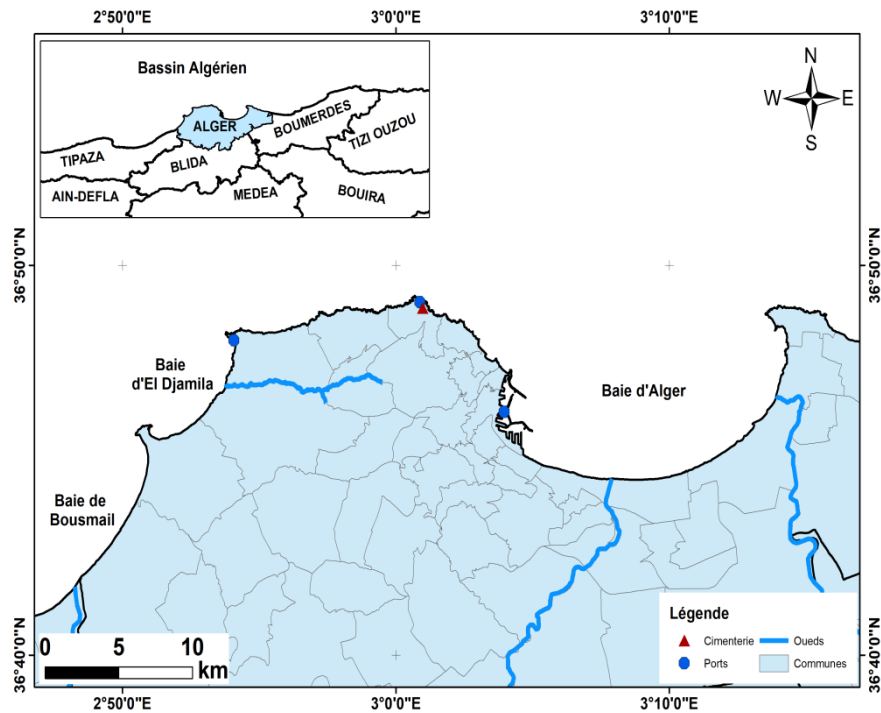
Il couvre une superficie de 270 Km<sup>2</sup> et reçoit des affluents urbains, industriels et des produits phytosanitaires tels que les pesticides et les engrais utilisés en agriculture, qu'il déverse à l'est de la baie d'Alger. Ces principaux affluents sont :

- Oued Segia (Oued Bouira) avec un bassin versant de 54Km<sup>2</sup>
- Oued Barek (délivré artificiellement de l'oued El-Hamiz) avec un bassin versant de 58Km<sup>3</sup>

Son débit est régularisé par un barrage et son embouchure est mal aménagée avec des rejets affectant directement la surface de la mer (**Houma-Bachari, 2007**).

### 2.2.4 Oued Mazafran

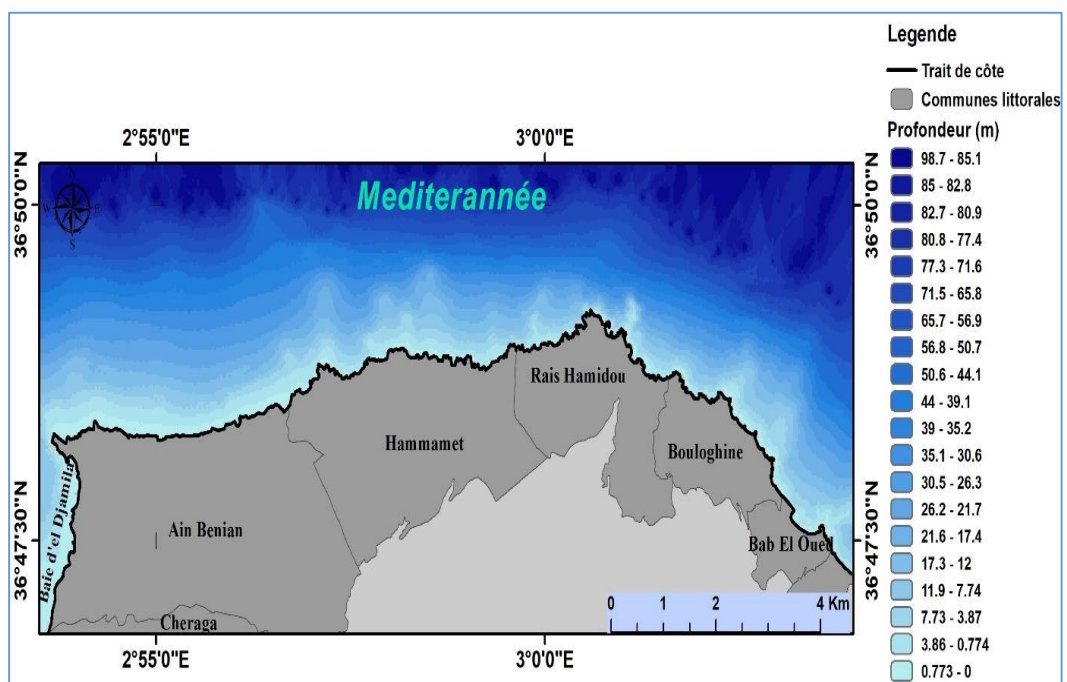
C'est l'Oued le plus important de la région. Il draine un bassin versant de 1900 km<sup>2</sup> (partie Ouest de la Mitidja) (**Braik, 1989**) et débouche sur la mer au niveau d'une petite plage sablonneuse à 30 km d'Alger, entre Zéralda et Douaouda. Il est caractérisé par des crues fortes et rapides en hiver-printemps qui augmentent la turbidité de la zone par la remise en suspension de substrat fin. Son débit volumique est estimé à 43,8 millions m<sup>3</sup>/ans. Trois Oueds secondaires lui sont afférents ; Bou-Roumi, Chiffa et Djer (**Pauc, 1989**).



**Figure 3:** Présentation du réseau hydrologique de la côte algéroise. D'ouest en est : Oued Mazafran, Oued Beni Messous, Oued El Harach, Oued El Hamiz

### 2.3 Bathymétrie

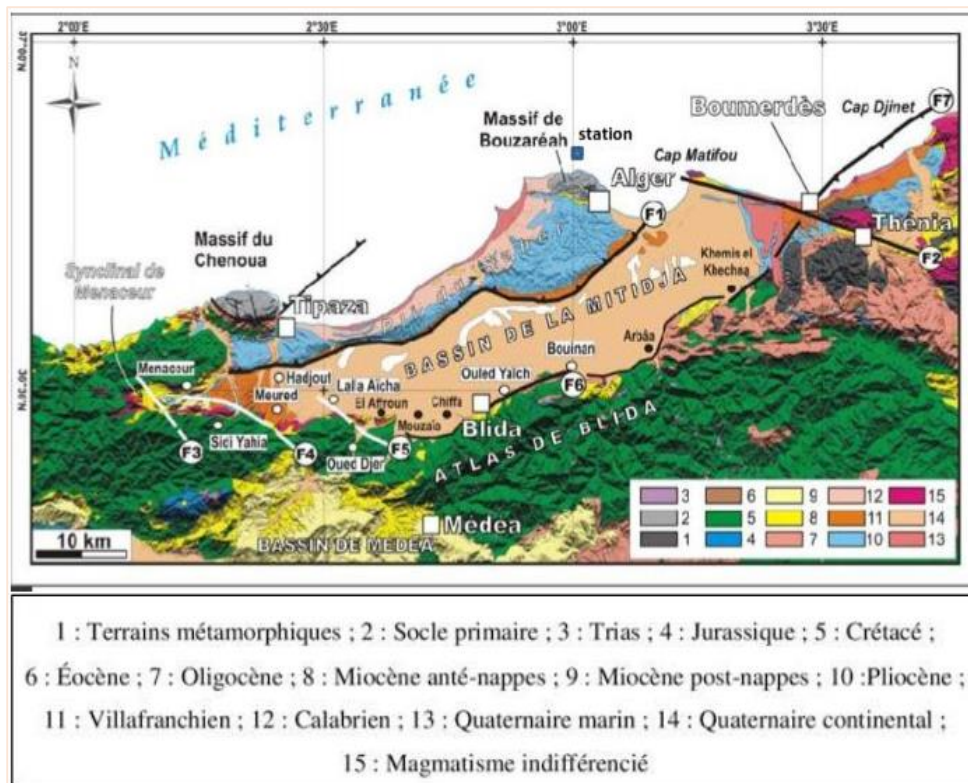
Le plateau continental est très étroit, il est caractérisé par une pente de l'ordre de 2 à 3% et d'une faible déclinaison de l'ordre de 1% avec une ligne d'inflexion nette autour de l'isobathe 100 m (Figure 4). Cette pente est perturbée par quelques appointements rocheux (Leclaire I., 1972).



**Figure 4:** Morphologie côtière et sous-marine du littoral (Ouest Algérois) (in Benbraham, 2017)

## 2.4 Géomorphologie

La géologie de la région algéroise connue sous le nom de massif d'Alger, est constituée d'un socle métamorphique primaire au niveau de cap Matifou et au mont Est Bouzareah, bordé de part et d'autre de dépôts sédimentaires du Sahel et de la Mitidja (Figure 5). Le massif de Bouzareah est constitué de roches cristallo-phylliennes, de mica et de schiste, les bords nord de ce massif sont caractérisés par des barrières de Terraces marines. Les substratums métamorphiques de la presqu'île de Sidi Fredj et d'El Marsa sont constitués de granites et de gneiss largement fissurés et diaclases (Nadir, 2016).



**Figure 5:** Carte morpho-géologique continentale de la baie d'Alger et ses environs (Hamai, 2010)

## 2.5 Climatologie

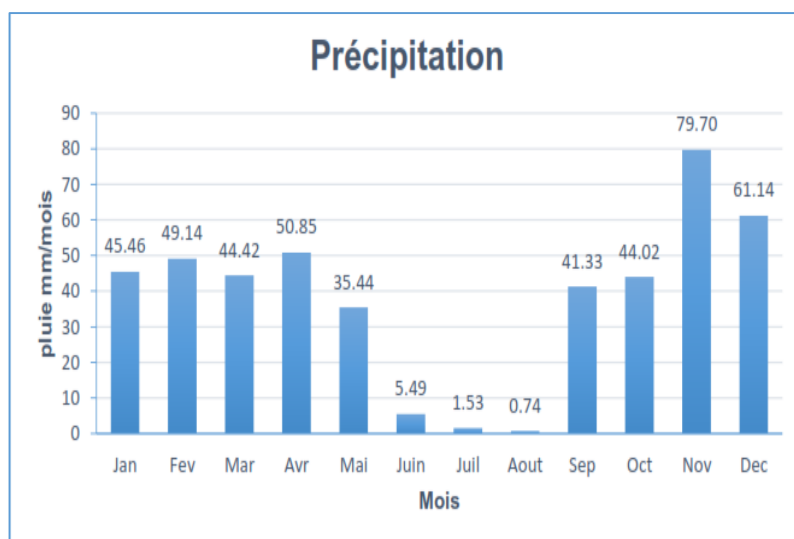
Le climat de la région côtière du nord de l'Algérie est tempéré, avec des étés secs et chauds et des hivers doux et humides. Les précipitations moyennes annuelles dans la zone côtière sont d'environ 600mm.

### 2.5.1 La précipitation

Les précipitations provoquent l'érosion pluviale qui est caractérisée par deux mécanismes :

- Le détachement du sol sous l'effet de l'impact des gouttes (battance) et du gel ;
- Le transport par ruissellement.

Les variations mensuelles moyennes des précipitations de la zone d'études sont reportées sur la Figure 6.



**Figure 6:** Variation des moyennes mensuelles des précipitations (période 2008-2017) (in Benbraham, 2017).

### 2.5.2 La température

En moyennes, La température minimale du mois le plus froid est de 5,5°C enregistré durant le mois de Janvier. La moyenne des maxima du mois le plus chaud enregistré durant le mois d’Août est de 32,2°C (Tableau 2).

**Tableau 2 :** Températures mensuelles moyennes pour la période 1976 – 2005 (ONM : Office national de la météorologie).

Mois	Jan	Fév	Mars	Avr	Mai	Juin	Juillet	Août	Sep	Oct	Nov	Dec	
<b>T(C°)</b>	<b>Min</b>	5.5	5.9	7.1	8.8	12.3	16.1	18.9	19.8	17.6	14.2	9.8	7.2
<b>Moye</b>	<b>Max</b>	16.7	17.4	19.2	20.9	23.9	28.2	31.2	32.2	29.6	25.9	20.8	17.9

### 2.5.3 Le vent

Le vent est un paramètre d’une grande importance ; c’est un générateur des agitations marines (vagues et courants superficiels).

Selon **Maouche (1987)**, Le régime et la vitesse des vents dans la région d’Alger sont caractérisés par :

- Des vents de secteur *NE* : qui sont les plus fréquents et mieux marqués en été, leurs vitesses se répartissent entre 1 et 30 nœuds.
- Des vents de secteur *W-SW* : sont bien représentés eux aussi, soufflent principalement en hiver, de 6 à 10 nœuds.
- Des vents de secteur *S-SE* : qui sont les moins représentés, ils sont marqués en automne et en hiver, leur vitesse est de 6 à 10 nœuds.

#### 2.5.4 Les courants

Les côtes algériennes sont plus ou moins influencées par le courant, qui agit sur la distribution des facteurs physico-chimiques, nutritifs et biologiques, voire sur la dispersion des polluants.

La vitesse du courant général des eaux Atlantiques de Gibraltar vers l'est reste généralement dans un ordre de grandeur de 0,5 à 1 m/s, au large des côtes algériennes. Ce courant général crée dans la plupart des cas un contre-courant littoral vers l'ouest (**Benzohra, 1993**).

### 2.6 Sources potentielles de pollution

La côte algéroise est une zone caractérisée par de nombreuses activités industrielles et domestiques qui provoquent différents problèmes de pollution.

#### 2.6.1 Le port de pêche

L'installation des petits ports comme le port de pêche de Raïs Hamidou (Figure 7) qui génère beaucoup de rejets chargés en hydrocarbures et huiles, ce qui engendre des pollutions chimiques et organiques importantes.



**Figure 7:** Port de pêche de Raïs Hamidou

#### 2.6.2 La cimenterie

La cimenterie de Raïs Hamidou, héritage colonial datant de 1911, continue de constituer une source de pollution importante pour la baie d'Alger (Figure 8). C'est, en effet, par voie éolienne (fumées) et voie d'effluents toxiques, que les rejets de la cimenterie, généralement des poussières, des oxydes de soufre, des oxydes de carbone, de l'acide fluorhydrique, des éléments traces métalliques, du fluor, et des chlorures, se retrouvent en mer.

La plage Franco est menacée par une catastrophe écologique. Cette plage est en train de subir la pollution provoquée par les rejets de la cimenterie pour une grande partie et aussi par les égouts installés sans aucune étude préalable par les riverains. La principale conséquence de cette

pollution c'est la destruction de la flore et particulièrement beaucoup d'espèces de poissons qui ont quitté les alentours de la plage (Amiri, 2019).



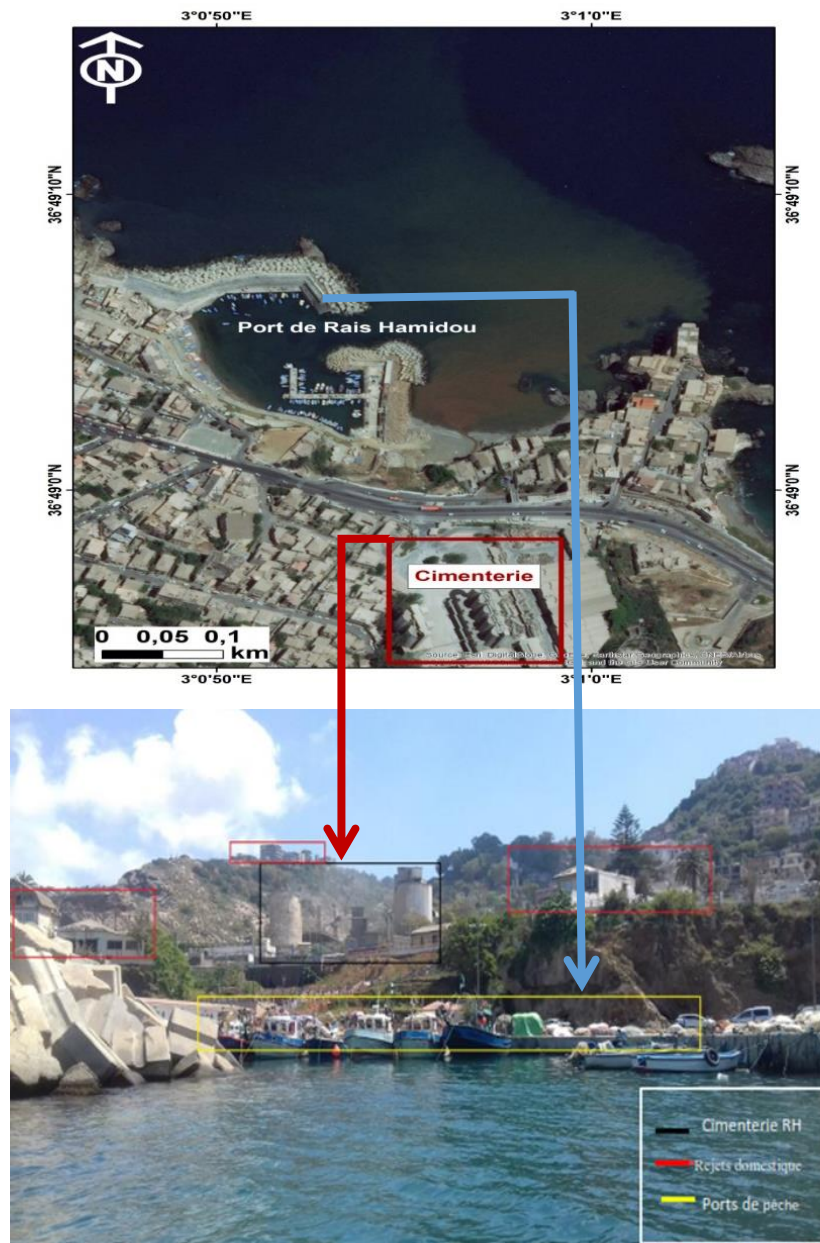
**Figure 8:** a/ La Cimenterie de Raïs Hamidou ; b/ Les déversements des rejets de la cimenterie au niveau de la mer

### 2.6.3 Les rejets domestiques

Le déversement des rejets urbains directement dans le milieu marin (Figure 9 et 10) conduit à l'augmentation de la pollution. Ces eaux sont chargées en matière organique, matières en suspension, détergents et huiles. Cette situation est aggravée par l'absence de traitement des eaux.



**Figure 9:** Déversement des rejets domestiques dans la mer



**Figure 10:** Les différentes sources de pollutions au niveau de Raïs Hamidou

# **Matériel et méthodes**

### 3 Matériel et méthodes

Notre travail consiste à réaliser un monitoring mensuel durant le printemps 2019, basé sur 3 sorties durant cette période (le 02/04/2019, le 21/05/2019 et le 02/07/2019) sur une station au large de RAIS HAMIDOU. Des échantillons d'eau de mer sont prélevés sur toute la colonne d'eau (six niveaux de profondeur) afin de faire un suivi des paramètres biogéochimiques (Température, salinité, oxygène dissous, système des carbonates, sels nutritifs et chlorophylle). Ces échantillons sont analysés par la suite dans le Laboratoire de Conservation et de Valorisation des Ressources Marines (LCVRM-ENSSMAL-Sidi Fredj) ainsi qu'au Laboratoire de Chimie et de Pollution (LCP2-ENSSMAL-Dely Ibrahim). Les méthodes d'analyses suivent les procédures décrites dans le manuel des analyses chimiques en milieu marin **d'Aminot et Kirouel (2004)**.

Les Travaux en mer ont été réalisés à bord d'une embarcation de pêche du port de la Pointe Pescade à cause de la non disponibilité des moyens en mer de l'ENSSMAL durant la période d'étude.

#### 3.1 Préparation de la sortie en mer

##### 3.1.1 La valise multi-paramètres

La mesure *in-situ* des paramètres physico-chimiques de l'eau nécessite l'utilisation d'une valise multi-paramètres. L'intérêt des sondes *in-situ* consiste à fournir des valeurs instantanées. Pour des raisons de facilité et de coût d'analyse, elles ont tendance à se substituer à l'échantillonnage classique et à la mesure en laboratoire, notamment en ce qui concerne les paramètres de salinité, de température. Il est toutefois important de prendre en compte les considérations suivantes : Les sondes de terrain doivent faire l'objet d'un suivi métrologique poussé, pour ce faire les instruments ont d'abord été étalonnés.

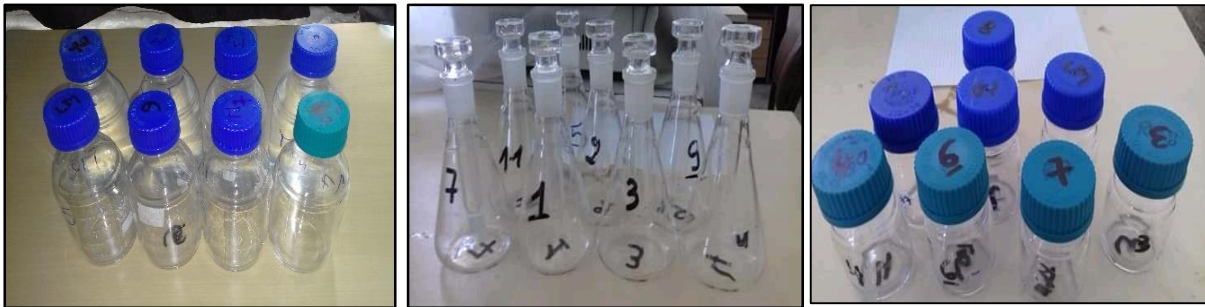
##### 3.1.2 Flaconnage et conditionnement

Des flacons en verre et en plastique de volumes différents ont été préparés pour tous les paramètres étudiés (Oxygène dissous, pH, AT, Sels nutritifs et chlorophylle). Les critères de choix des flacons sont fonction des caractéristiques du matériau et du type de bouchage. Selon la nature du matériau, il peut se produire des modifications de l'échantillon : adsorption, désorption, diffusion à travers les parois (**Aminot & Kerouel, 2004**).

Avant chaque sortie, un conditionnement spécifique aux paramètres analysés est effectué. Les flacons sont lavés avec de l'eau de robinet, puis avec de l'eau acidulée à base d'acide chlorhydrique à 0.1N, ensuite avec l'eau distillée. Les flacons sont alors séchés à l'étuve puis hermétiquement fermes et numérotés avec un marqueur indélébile pour faciliter le travail en mer.

Toutes les caractéristiques des flacons utilisés ainsi que leur conditionnement sont reportées sur le Tableau 3.

*Remarque* : Pour les flacons de l'oxygène dissous, une calibration est nécessaire pour la détermination du volume exacte de chaque flacon (voir **Annexe n°1**).



**Figure 11:** Conditionnement et étiquetage des flacons d'Alcalinité, d'oxygène dissous et de pH (de gauche à droite)

### 3.1.3 Préparation des réactifs, titrant et standards

Les réactifs et les standards utilisés pour le dosage des différents paramètres sont détaillés en **Annexe**.

**Tableau 3:** Caractéristiques des flacons utilisés, leur conditionnement et l'agent de fixation et/ou de conservation

Type de paramètre	Paramètre et unité	Nombre d'échantillons	Matériel	Conditionnement	Volume du flacon (ml)	Bouchage	Agent de conservation/fixation
Paramètres de terrain	Température (°C)	Mesurée in situ	Sonde	/	-	-	-
	Salinité pratique	Mesurée au Laboratoire					
Paramètres inorganiques	Oxygène dissous (µmol/kg)	17	Flacons en verre transparent à rodage normalisé et bouchon plongeant.	Rinçage à l'eau de robinet.	±280	Bouchon à doigt en verre	Réactifs (R1+R2)
	Alcalinité totale (µmol/kg)	17	Flacons en verre borosilicaté.	Rinçage à l'eau de robinet, puis une deuxième fois avec de l'eau acidulée, ensuite avec de l'eau distillée.	500	polyéthylène	Solution de Chlorure de mercure saturée (HgCl <sub>2</sub> )
	pH unité de pH	17			100		
Paramètres de production	Sels nutritifs (µmol/l)	17	Flacons en plastique.		120	Plastique	
	Chlorophylle a (µg/l)	17	Bouteilles en plastique opaque.	Rinçage à l'eau de robinet.	1500		

### 3.2 Sortie en mer

Notre travail consiste à prélever des échantillons d'eau de mer, sur une station au large de raïs Hamidou, afin d'étudier les conditions printanières de la zone et leur évolution tout au long de la saison ainsi que de déduire l'éventuel impact des facteurs anthropiques.

Pour effectuer cette sortie, le matériel suivant est nécessaire :

- Un GPS, prévu pour le positionnement
- Une bouteille de prélèvement ainsi que les flacons étiquetés et rangés
- Une valise multi-paramètres
- Une glacière
- Un carnet de notes : la traçabilité de toutes les étapes de travail est reportée sur une feuille dans laquelle les informations ou les données liées au prélèvement et à l'échantillonnage sont notées.

#### 3.2.1 Conditions météorologiques les jours des sorties

Nous avons effectué trois sorties en mer qui se sont déroulées dans les conditions météorologiques suivantes (Tableau 4) :

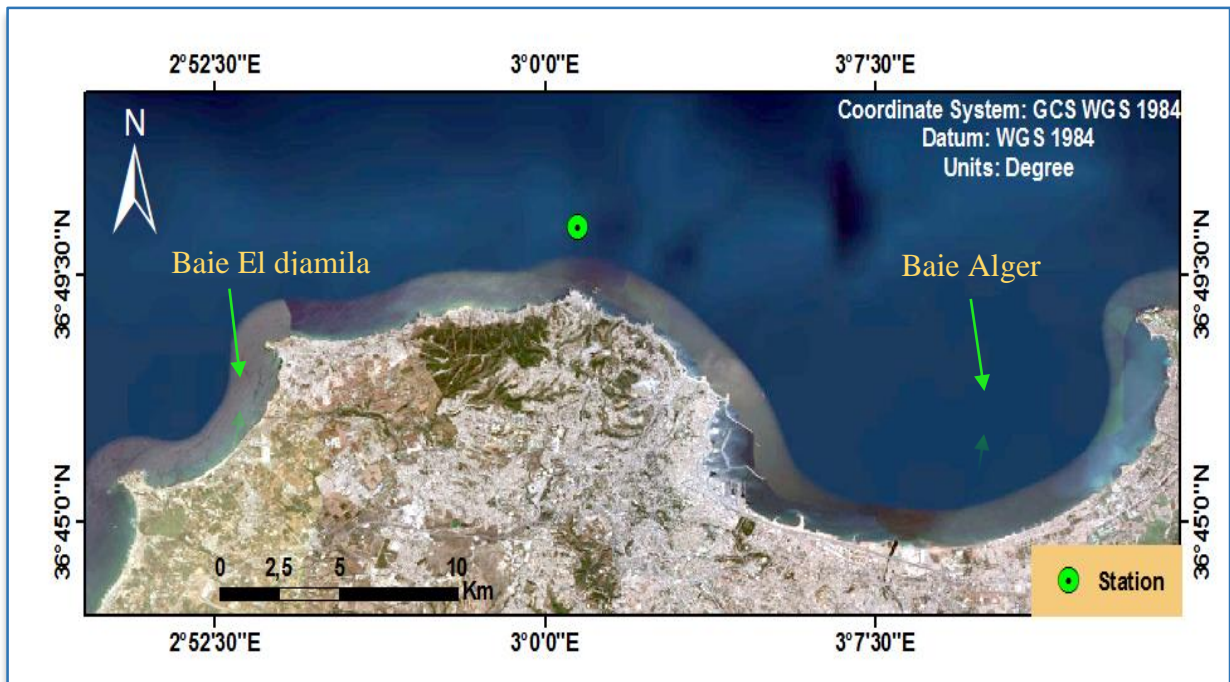
**Tableau 4** : Conditions météorologiques lors des sorties en mer

Date	Temps	Vitesse du vent	Température	Conditions précédant la sortie
02/04/2019	peu nuageux avec un peu de brouillard	4 km/h	21°C	Mer relativement calme avec une température maximale de 20°C
21/05/2019	Ensoleillé avec une mer légèrement houleuse durant toute la durée de prélèvement	6 km/h	28°C	Mer houleuse avec une température maximale de 25°C
02/07/2019	Ensoleillé durant toute la durée du prélèvement	8km/h	29°C	Mer relativement calme avec une température maximale de 31°C

#### 3.2.2 Choix et localisation de la station

Le choix de la station à une latitude de 36,85°N et à une longitude de 3,012°E a été décidé de manière à pouvoir réaliser une visite mensuelle de la zone d'études qui est située entre deux baies (El Djamila à l'Ouest et Alger à l'Est) à 3Km de la côte (Figure 12). Avec une profondeur maximale de 100m, la station permet la réalisation d'un suivi des variations verticales des différents paramètres biogéochimiques étudiés.

La station sélectionnée est caractérisée également par une forte courantologie avec une pollution induite par l'influence de la cimenterie de Raïs Hamidou et d'autres rejets en mer (portuaire et urbain). La figure ci-dessous montre la localisation géographique de la station.



**Figure 12:** Présentation de la localisation géographique de la station

### 3.3 Travaux en mer

#### 3.3.1 Stratégie de prélèvement

Les prélèvements d'eau ont été effectués lors des sorties en mer à l'aide d'une bouteille de prélèvement de type Niskin d'une capacité de 5 L (Figure 13). Une fois la bouteille remontée à bord, les flacons sont rincés deux fois avec l'eau de mer prélevée, puis remplis de façon à éviter tout risque de contamination. Les gants sont obligatoires pendant le prélèvement.

Les prélèvements ont été effectués à six (06) niveaux de profondeur répartis sur toute la colonne d'eau : 1, 15, 30, 50, 75 et 100m.



**Figure 13:** Bouteille de prélèvement, type Niskin

### 3.3.2 Stratégie d'échantillonnage

L'échantillonnage doit se faire dès que possible à partir du moment où la bouteille de prélèvement est à bord du bateau. Cette opération est effectuée grâce à un orifice de vidange, muni d'un robinet, placé au bas du corps de la bouteille.

L'ordre dans lequel sont soutirés les échantillons n'est pas quelconque. Les échantillons destinés à la mesure des paramètres risquant d'évoluer le plus rapidement sont soutirés les premiers : on commence par les gaz dissous et les paramètres associés (oxygène dissous, AT, pH), puis la salinité et la température. L'échantillonnage des paramètres restant se fait sans ordre particulier (sels nutritifs et chlorophylle).

## 3.4 Mesure des paramètres physico-chimiques

### 3.4.1 Mesure *in-situ*

Les mesures *in-situ* de la température en (C°) sont effectuées sur tous les niveaux de profondeur à l'aide d'une sonde de terrain de type STARTER300C (Figure 14), en introduisant la sonde dans la bouteille Niskin, juste après l'échantillonnage des gaz. Pour ce faire, l'électrode de la sonde doit être plongée dans l'eau échantillonnée.



**Figure 14:** Sonde de terrain type STARTER300C

### 3.4.2 Manipulations au laboratoire

Le tableau récapitulatif suivant explique le principe de base de la mesure des paramètres étudiés dans ce mémoire :

**Tableau 5:** Principe de base de la méthode et l'appareillage de mesure des paramètres étudiés

Paramètres	Unité	Conservation et stockage	Méthode et appareillage	Principe
Température	°C	-	<i>in-situ</i> /sonde	-
Salinité pratique	-	-	Conductimètre de paillasse	
Oxygène dissous	( $\mu\text{mol/kg}$ )	mesuré après 6h	Winkler/titrateur automatique	réactions d'oxydoréduction

Paramètres	Unité	Conservation et stockage	Méthode et appareillage	Principe
<b>Alcalinité totale</b>	( $\mu\text{mol/kg}$ )	à l'abri de la lumière	chimique et potentiométrique/titrateur automatique	neutralisation des accepteurs de protons
<b>Potentiel d'hydrogène</b>	( <i>unité de pH</i> )	conservé dans une glacière	électrochimique/pH mètre	différence des potentiels
<b>Sels nutritifs</b>	( $\mu\text{mol/l}$ )	à l'abri de la lumière	automatique/SKALER	analyse liquide en flux continu
<b>Chlorophylle</b>	( $\mu\text{g/l}$ )	à l'abri de la lumière dans une glacière munie de pains de glace.	mesure des pigments phytoplanktoniques/spectrophotomètre	caractéristiques spectroscopiques

#### 3.4.2.1 Mesure de la salinité pratique

La mesure de la salinité pratique a été réalisée au laboratoire à l'aide d'un conductimètre de paillasse de type WTW préalablement calibré (Figure 15).



**Figure 15:** conductimètre de paillasse de type WTW

#### 3.4.2.2 Mesure de la concentration en oxygène dissous (O.D)

L'oxygène dissous a été mesuré selon le protocole de Winkler, méthode de référence et de grande précision pour la mesure de ce paramètre.

#### 3.4.2.2.1 Principe de la méthode

La méthode de WINKLER est une méthode chimique basée essentiellement sur le dosage indirect de l'oxygène dissous après une série de réaction d'oxydo-réduction. Le précipité d'hydroxyde manganéux fixe complètement l'oxygène pour former de l'oxyde manganique qui, en milieu acide, oxyde l'iodure de potassium préalablement introduit. L'iode libéré est titré par le thiosulfate de sodium à l'aide d'un titreur automatique (Figure 16). Les détails de la méthode sont reportés En **Annexe n°1**.



**Figure 16:** Titrateur automatique avec le titrant

#### 3.4.2.2.2 Dosage des échantillons

Le dosage des échantillons a été effectué le jour même de la sortie, six heures après l'échantillonnage. Le dosage est effectué dans les flacons de prélèvement sans transvaser le contenu des flacons.

#### 3.4.2.2.3 Réactifs utilisés

Cette méthode est basée sur l'utilisation des trois réactifs suivants (les détails de la préparation sont en **Annexe n°1**) :

- **Réactif 1** : Solution de chlorure de manganèse ( $MnCl_2$ ).
- **Réactif 2** : Solution basique d'iodure ( $NaI$ ).
- **Réactif 3** : Acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ).

#### 3.4.2.2.4 Échantillonnage

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

- Plonger le tube jusqu'au fond du flacon et le remplir sans introduire de bulles d'air en laissant déborder un volume équivalent au volume du flacon ;
- Retirer le tube lentement en arrêtant l'écoulement juste avant que son extrémité ne vienne à l'air ;

- Ajouter immédiatement 3ml du réactif 1(MnCl<sub>2</sub>) et 3ml du réactif 2 (NaI) ;
- Boucher sans introduire de bulles d'air ;
- Agiter, laisser reposer, et agiter de nouveau après 15min ;
- Laisser reposer à l'abri de la lumière au moins jusqu'à ce que le précipité, n'occupe plus que le tiers inférieur du volume du flacon et que la température du flacon soit égale à celle du laboratoire.

#### 3.4.2.2.5 Mode d'opérateur

- Rejeter 10 ml d'échantillon (le surnageant) pour permettre l'addition du titrant, à l'aide d'une micropipette de 10 000 µl ;
- Ajouter 3 ml du réactif 3 (Acide sulfurique) dans le flacon d'oxygène, mettre le barreau magnétique délicatement, et activer l'agitation ;
- Introduire l'électrode et le distributeur de titrant dans le flacon, et passer au dosage de l'échantillon par le thiosulfate, en surveillant le point d'équivalence (décoloration de l'échantillon) ;
- A l'aide d'un titrateur automatique le volume ajouté de thiosulfate est affiché sur l'écran.

#### 3.4.2.2.6 L'expression des résultats

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

$$O_2(mol.l^{-1}) = \frac{N_{thio} \times (V_{\acute{e}q} - B)}{(V_f - V) \times 4} \dots\dots\dots(13)$$

- N<sub>thio</sub> : titre du thiosulfate (mol/l).
- V<sub>éq</sub> : volume de thiosulfate consommé par l'échantillon pour la titration (ml).
- B : blanc chimique (ml).
- V<sub>f</sub> : volume du flacon d'échantillonnage (ml).
- V : volume des réactifs introduits (R<sub>1</sub> + R<sub>2</sub>) (ml).

Pour avoir la concentration d'oxygène dissous en µmol.kg<sup>-1</sup>, on doit calculer la densité de l'eau de mer, qui est une fonction de la température, de la salinité et de la pression (voir **Annexe n°1**). La concentration de l'oxygène dissous en µmol.kg<sup>-1</sup> est donnée par :

$$O_2(\mu mol.kg^{-1}) = \frac{O_2(\mu mol.l^{-1})}{\rho_{sw}(kg.m^{-3})} \times 10^3 \dots\dots\dots(14)$$

- ρ<sub>sw</sub> : la densité de l'eau de mer en kg.m<sup>-3</sup>

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

Un contrôle de la qualité des réactifs doit être effectué au moins une fois avant chaque dosage et à chaque nouvelle préparation de réactifs 1 et 2 (les tableaux des tests pour le blanc sont en **Annexe n°1**). Les blancs peuvent être positifs ou négatifs et s'expriment en millilitres de thiosulfate. On opère en eau déminéralisée et non en eau de mer (Aminot & Kerouel, Hydrologie des Ecosystèmes Marins : Paramètres et Analyses., 2004).

- Introduire 100 ml d'eau distillée dans un bécher, ainsi que le barreau magnétique et mettre en route l'agitation du titrateur ;
- Ajouter 1 ml du réactif 3 et 1 ml du réactif 2 ;
- Ajouter 1 ml de solution de  $KIO_3$  à 0,1 N ;
- Immerger l'électrode et le distributeur de titrant, titrer immédiatement par le thiosulfate ;
- Le titre affiche à la fin du titrage le point équivalent ( $V_{eq1}$ ) et le volume final ( $V_f$ ).
- Ajouter un autre 1 ml de solution de  $KIO_3$  à 0,1 N, et titrer avec le thiosulfate ;
- Au point de virage, le titrateur affiche le volume équivalent 2 ( $V_{eq2}$ ).
- Refaire ce test trois fois.

Le blanc est calculé pour chaque test par l'équation suivante :

$$B = V_{eq1} - (V_f - V_{eq1}) + V_{eq2} \quad \dots\dots\dots(15)$$

Le blanc chimique est la moyenne des trois tests.

- ✓ Si le blanc est positif, les réactifs contiennent de l'iode.
- ✓ Si le blanc est négatif, des impuretés contenues dans les réactifs piègent l'iode contenu dans le  $KIO_3$  ajouté.

La concentration de thiosulfate est instable et on la détermine comme suit :

$$N_{thio} (mol. L^{-1}) = \frac{N_{KIO_3} \times V_{KIO_3}}{V_{thio} - B} \quad \dots\dots\dots(16)$$

- $V_{thio}$  : volume moyen de thiosulfate (ml) (Obtenu par la moyenne des volumes de thiosulfate  $V_{eq1}$  ajouté dans chaque test).
- $V_{KIO_3}$  : volume de  $KIO_3$  utilisé pour la standardisation (ml).
- $N_{KIO_3}$  : concentration de  $KIO_3$  (mol/l).
- $N_{thio}$  : concentration de thiosulfate (mol/l).
- B : blanc chimique (ml).

Les résultats obtenus lors de chaque série de dosage sont représentés en **Annexe n°1**.

### 3.4.2.3 Mesure de potentiel d'hydrogène

La méthode de mesure de pH est décrite dans le Handbook (version 3) de DICKSON (2007) SOP 6a.

#### 3.4.2.3.1 Principe de la méthode

Le pH de l'eau de mer est mesuré par la méthode électrochimique à l'aide d'un pH-mètre à partir de la différence des potentiels obtenue en plongeant successivement une électrode dans une solution standard appelée CRM (Certified Reference Materials) de pH connu et notre échantillon.

#### 3.4.2.3.2 Échantillonnage et conservation

L'échantillonnage pour la mesure du pH s'est effectué, dans de petits flacons en verre borosilicaté avec des bouchons de polyéthylène de 100 ml. Une fois les flacons remplis, ils ont été empoisonnés par 100µl d'une solution de chlorure de mercure saturée ( $HgCl_2$ ) pour stopper

l'activité biologique, puis conservé dans une glacière jusqu'à l'arrivée au laboratoire pour l'analyse.

### 3.4.2.3.3 Etalonnage de l'appareil

Une électrode de pH doit être régulièrement étalonnée, il est recommandé de le faire avant de commencer la mesure avec deux solutions étalons de pH connu (pH=4 et pH=7) et à la même température.

L'étalonnage est nécessaire pour ajuster la pente et le zéro de l'électrode à la valeur vraie dans le système de mesure. La courbe d'étalonnage sert ensuite à corréliser les valeurs en mV mesurées par l'électrode avec le pH de la solution.

La mesure du pH en milieu marin est difficile car ; l'eau de mer possède une force ionique qui est d'environ 0,7 mV, il en résulte une variation du potentiel de jonction lorsque l'on passe d'un électrolyte dilué à un concentré comme l'eau de mer. Les mesures de pH ne sont donc correctes que si la solution de pH inconnu ne diffère pas trop de la solution étalon du point de vue ionique.

Il est nécessaire, de ce fait, selon **Dickson (1994)** de faire une correction secondaire à l'aide d'une solution étalon CRM (Certified Reference Material) de DICKSON (BATCH 131) dont on connaît les valeurs de TCO<sub>2</sub> et d'AT. Sa fiche technique est reportée en **Annexe n° 2**.



**Figure 17:** pH-mètre de type TOLEDO SevenCompact avec le bain thermostaté

*Remarque :* Selon Dickson, l'étalon préconisé est le TRIS et non pas les CRM. Ces derniers ont été utilisés en raison de la non disponibilité de TRIS commercial.

### 3.4.2.3.4 Qualité d'électrode

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

$$\text{Qualité de l'électrode} = \frac{\text{pente calculée}}{\text{pente théorique}} \dots\dots\dots(17)$$

La pente calculée représente la différence de potentiel affichée par le pH mètre vers la fin de l'étalonnage ( $\Delta E/\Delta pH$ ).

La pente théorique ou pente idéale de Nerst est égale à  $2,3RT/F$  avec :

- R : constante des gaz parfaits,
- T : température (Kelven),
- F : constante de faraday

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

- **Remarque :** Dans notre travail, la valeur de la qualité de l'électrode est égale à **99,84%**. On peut dire que l'électrode est de **bonne qualité**.

#### 3.4.2.3.5 Mesure de pH

La mesure de pH se fait comme suit (Figure 17) :

- Insérer l'électrode de pH dans la solution étalon à pH=4 puis pH=7, rincer et essuyer l'électrode entre les deux mesures.
- Mettre le CRM et les échantillons dans un bain thermostaté.
- Plonger l'électrode dans le CRM, en mentionnant le pH, la différence de potentiel ainsi que la température.
- Introduire l'électrode de pH dans les échantillons, en rinçant préalablement avec ce dernier et on mentionne le pH, la différence de potentiel et la température.
- **Remarque :** Vérifier toujours que la solution étalon et les échantillons soient à la même température.

#### 3.4.2.3.6 Expression des résultats

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

$$pH_{(x)} = pH_{(s)} + \frac{E_{(s)} - E_{(x)}}{RT \ln 10 / F} \quad \dots\dots\dots(18)$$

- pH<sub>(x)</sub> : pH mesuré de l'échantillon.
- pH<sub>(s)</sub> : pH du CRM. Ce dernier est calculé à partir des valeurs connues du TCO<sub>2</sub> et d'AT du CRM par la macro Excel CO2SYS, version 2.1.
- E<sub>(s)</sub> : Différence de potentiel mesurée pour le CRM en (V).
- E<sub>(x)</sub> : Différence de potentiel mesurée pour l'échantillon de l'eau de mer en (V).
- R : Constante des gaz parfait, R=8.3143 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>.
- T : Température en Kelvin.
- F : Constante de faraday (96 487 C.mol<sup>-1</sup>).

#### 3.4.2.4 Dosage de l'Alcalinité totale

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

#### 3.4.2.4.1 Principe de la méthode

Le principe de cette méthode, chimique et potentiométrique, est basée sur le dosage direct d'un échantillon d'eau de mer avec de l'acide chlorhydrique (0,1N) afin de neutraliser tous les accepteurs de protons jusqu'à un pH=3. Ainsi les valeurs de pH sont déterminées après chaque addition du titrant et le point d'équivalence est calculé par linéarisation de la fonction de Gran (1952) entre pH 4,5 et 3. Le volume équivalent exact ( $V_{\text{éq}}$ ) correspond au volume d'acide nécessaire pour neutraliser toutes les bases faibles de l'échantillon.

#### 3.4.2.4.2 Echantillonnage et conservation

L'échantillonnage de l'alcalinité suit celui de l'oxygène et se fait à l'aide d'un tuyau souple plongeant jusqu'au fond des flacons en verre borosilicaté de 500 ml, avec bouchons en polyéthylène. Les échantillons sont l'empoisonnés par 100 µl de chlorure de mercure saturé ( $\text{HgCl}_2$ ) pour stopper l'activité biologique.

Nos échantillons ont été conservés après la sortie à l'abri de la lumière dans le laboratoire jusqu'au jour du dosage.

#### 3.4.2.4.3 Mode d'opération

- Peser avec précision dans un flacon en plastique environ 100 ml d'échantillon ( $P_1$ ) ;
- Transvaser dans un bécher et faire une deuxième pesée pour le flacon vide ( $P_2$ ) ;
- Avec un titrateur et sous agitation modérée, ajouter de l'acide chlorhydrique avec un seul incrément de 1,2ml (prétitrage), pour acidifier l'échantillon (pH proche de 4,5) ;
- Introduire une électrode de pH et la sonde de température dans l'échantillon et noter durant tout le dosage la température ;
- Commencer le dosage avec des incréments de 0,02 ml. Jusqu'à l'obtention d'une différence de potentiel égal à 240 mV (pH égal à 3) ;
- Le titrateur s'arrête, le dosage est terminé. Récupérer les volumes ajoutés ainsi que les valeurs de différence de potentiel sur une clé USB.

#### 3.4.2.4.4 Expression des résultats

Le calcul de l'alcalinité totale est donné par l'expression suivant :

$$AT = (C_{HCL} \times V_{\text{éq}}) / V_0 \quad \dots\dots\dots(19)$$

- $AT$  : l'alcalinité totale de l'échantillon.
- $V_0$  : le volume initial de l'échantillon (ml).
- $C_{HCL}$  : concentration du HCl utilisé pour le dosage.

$V_{\text{éq}}$  : le volume équivalent (ml), est déterminé graphiquement en utilisant la fonction de Gran qui est égale :

$$G = (V_0 + V_{HCL}) \times 10^{-PH} \quad \dots\dots\dots(20)$$

- $G$  : la fonction de Gran, est donc égale au nombre de protons libres en solution.
- $V_0$  : volume initial de l'échantillon.

- $V_{HCl}$  : volume de l'acide ajouté.

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

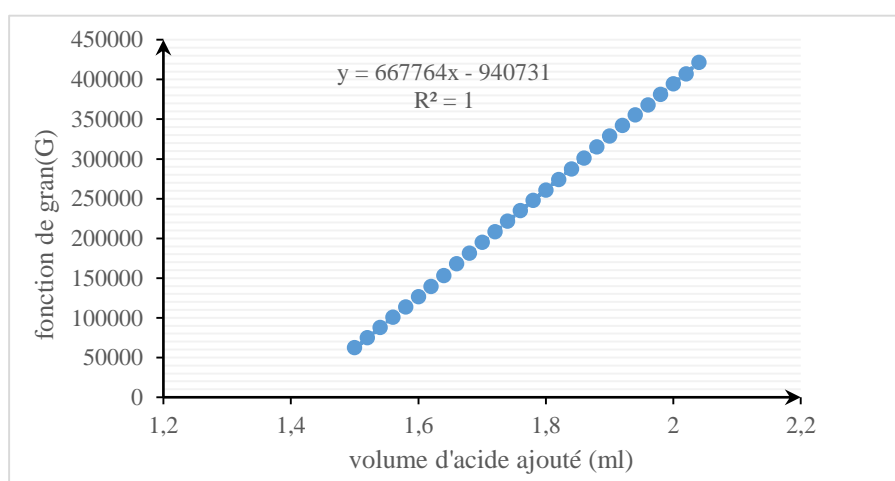
L'extrapolation à 0 de la droite d'ajustement, pour les valeurs du pH comprises entre 4,5 et 3, fournit la valeur du point d'équivalence en fonction du volume d'acide ajouté (Figure 18), sachant que :

$$V_{eq} = -(b/a) \quad \dots\dots\dots(21)$$

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

- **Tests de reproductibilité**

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



**Figure 18:** Détermination du volume équivalent à partir de la fonction de Gran en fonction du volume d'acide ajouté

#### 3.4.2.4.6 Correction des résultats d'alcalinité

Afin de corriger les mesures d'alcalinité, on a utilisé un standard CRM de DICKSON (BATCH 131). Ce dernier a été dosé en suivant les mêmes procédures que celles suivies pour nos échantillons. Les caractéristiques d'AT et de  $TCO_2$  sont reportées en **Annexe n°2**.

Les valeurs d'alcalinité sont corrigées en fonction du rapport entre la valeur vraie du CRM et la valeur mesurée. Le CRM est passé deux fois avant chaque série de mesure.

#### 3.4.2.5 Chlorophylle « a »

La mesure de la concentration en chlorophylle « a » est décrite selon deux méthodes de mesure spectroscopiques non séparatives : la spectrophotométrie et la fluorimétrie (**Aminot & Kerouel, 2004**).

Dans notre travail, nous avons opté pour la méthode spectrophotométrique à cause de la disponibilité du matériel nécessaire.

#### 3.4.2.5.1 Le principe de la méthode

La mesure des pigments phytoplanctoniques repose sur leurs caractéristiques spectroscopiques : absorption de lumière (spectrophotométrie). Contenue dans les cellules, la chlorophylle « a » est un paramètre « particulière » qui, pour une mesure précise en laboratoire, nécessite la récolte du matériel en suspension par filtration, suivie d'une extraction du filtre par solvant puis par le passage de ce dernier au spectrophotomètre (Figure 19) (Aminot & Kerouel, 2004).

La méthode est basée sur la mesure de l'absorbance de l'échantillon avant et après acidification.

#### 3.4.2.5.2 Echantillonnage

L'échantillonnage de la chlorophylle « a » s'est fait en dernier, dans des bouteilles en plastiques de 1,5 L, pour les différentes profondeurs de prélèvement.

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



**Figure 19:** Spectrophotométrie visible-UV

#### 3.4.2.5.3 Réactifs

La mesure de la chlorophylle « a » repose sur la préparation des réactifs suivants (les détails sont en **Annexe n°3**) :

- Solvant d'extraction : acétone analytique à 90%.
- Solution d'acide chloridrique à 0,3 N.

#### 3.4.2.5.4 Mode opératoire

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

➤ **Filtration des échantillons**

La filtration doit être effectuée le plus tôt possible après l'échantillonnage à l'aide de filtres en fibre de verre de type FIORONI GF/F d'une porosité de 0,7µm et de 47 mm de diamètre en utilisant une rampe de filtration reliée à une pompe à vide munie d'un manomètre.

➤ **Extraction des pigments**

En utilisant l'acétone à 90% comme solvant avec trempage durant la nuit après dilacération manuelle des filtres à l'aide d'une baguette de verre à brisure nette.

**3.4.2.5.5 Expression des résultats**

La chlorophylle « a » est exprimée en µg/l selon l'équation suivante :

$$[\text{Chlorophylle} - a] \left( \frac{\mu\text{g}}{\text{l}} \right) = 27,7 \cdot (A_{665}^{NA} - A_{665}^A) v/V \cdot L \quad \dots\dots\dots(22)$$

Avec :

- V : volume d'eau filtré en (litre).
- v : volume d'acide chloridrique en (millilitre).
- L : longueur du chemin optique de la cuve de mesure, (1cm).
- $A_{665}^{NA} = A_{665}^{NA} - A_{750}^{NA}$
- $A_{665}^A = A_{665}^A - A_{750}^A$

Avec :

- $A_{665}^{NA}$  : Absorbance à 665 nm avant acidification.
- $A_{665}^A$  : Absorbance à 665nm après acidification.
- $A_{750}^{NA}$  : Absorbance à 750 nm avant acidification.
- $A_{750}^A$  : Absorbance à 750 après acidification.

**3.4.2.6 Les sels nutritifs**

L'analyse de sels nutritifs a été faite avec la méthode automatique au sein du Laboratoire de Conservation et de Valorisation des Ressources Marines (LCVRM) de l'ENSSMAL à Sidi Fredj.

**3.4.2.6.1 Principe de la méthode**

Le protocole suivi pour l'analyse des sels nutritifs correspond à la méthode de colorimétrie à flux continu sur chaîne automatisée SKALAR (Auto-analyzer SAN PLUS, troisième génération) (Figure 20).

Le fonctionnement de l'appareil repose sur un principe dynamique simple, celui de l'analyse liquide en flux continu qui est basé essentiellement sur une réaction de coloration. En effet ces sels réagissent dans certaines conditions (Température, pH, Catalyseur ...) avec des réactifs spécifiques pour donner naissance à une coloration absorbant la lumière à une certaine longueur d'ondes (λ). L'absorption de l'énergie lumineuse dépend, de l'intensité de la coloration, qui est plus importante lorsque la solution est concentrée en sel dosé.

La quantité de lumière absorbée par la solution, appelée absorbance (A) ou densité optique (D.O), obéit à la loi de BEER-LAMBERT qui est exprimée par la relation suivante :

$$A = D.O = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon . L . C \quad \dots\dots\dots(23)$$

- $I_0$  et  $I$  : sont respectivement les intensités lumineuses incidente et émergente du milieu absorbant.
- $\epsilon$  : le coefficient d'extinction molaire variant en fonction de la température et la longueur d'onde.
- $L$  : la longueur du milieu traversé exprimé en cm.
- $C$  : concentration de la solution absorbante exprimée en mol/l.
- $A$  : absorbance de la solution.
- D.O : densité optique de la solution.



**Figure 20:** SKALAR (Auto-analyzer SAN PLUS, troisième génération)

#### 3.4.2.6.2 **Echantillonnage**

L'échantillonnage des sels nutritifs a été fait après celui des gaz, dans des flacons en plastiques de 120 ml, remplis au maximum aux trois quarts de son volume et ensuite fixé avec 100µl de chlorure de mercure pour inhiber toute activité biologique. Nos échantillons ont été conservés dans une glacière jusqu'à l'arrivée au laboratoire pour l'analyse.

#### 3.4.2.6.3 **Etalonnage**

Cette opération nécessite la préparation, pour chacun des éléments à analyser, une solution mère. Pour chacune de ces solutions filles, on réalise une série de six étalons couvrant la gamme de la concentration des échantillons. Les droites d'étalonnage sont établies automatiquement par le logiciel en utilisant les concentrations connus des solutions étalons et leurs hauteurs de pic correspondantes. L'eau bi-distillée est pris comme référence pour la construction de la ligne de base (Voir **Annexe n°4**).

**3.4.2.6.4 Analyse au laboratoire**

Chaque type de sel est analysé différemment par une méthode appropriée à lui, qui reportée dans le tableau ci-dessous :

**Tableau 6:** Principe de dosage des sels avec les réactifs nécessaires

Type de sel	Méthode	Principe de la méthode	Gamme des standards ( $\mu\text{mol/l}$ )	pH	Réactifs	$\lambda$ (nm)
Ortho phosphates ( $\text{PO}_4^{3-}$ )	Murphy et Reily (1962)	formation d'un composé d'antimoine-phospho-molybdate	0,2 - 0,4 - 0,6 - 0,8 - 1	milieu acide	R1 : acide ascorbique R2 : acide de molybdène et d'antimoine	880
Nitrates et Nitrites ( $\text{NO}_3^-$ et $\text{NO}_2^-$ )	Bendshneider et Robinson (1952)	les nitrites forment un diazoïque par réaction avec la sulfanilamide	$\text{NO}_3^-$ : 0,2 - 0,4 - 0,6 - 0,8 - 1,2 - 2,4	milieu acide (pH < 2)	R1 : solution tampon R2 : Réactifs colorant	540
			$\text{NO}_2^-$ : 0,2 - 0,4 - 0,6 - 0,8 - 1 - 1,2			
Silicates ( $\text{SiO}_2^-$ )	Mullin et Reily (1955)	formation d'un complexe silico-molybdique par la réaction des silicates avec le molybdate d'ammonium	0,5 - 1 - 1,5 - 2 - 2,5 - 6	milieu acide	R1 : d'acide sulfurique R2 : Solution acide de molybdate R3 : Solution d'acide oxalique R4 : Solution d'acide ascorbique	810

La préparation des réactifs et des solutions étalons est détaillée pour le dosage de chaque sel en **Annexe n°4**.

**3.4.2.6.5 Précision de la mesure**

Afin d'estimer la précision de la mesure, dix répliques pour chaque sel nutritif ont été analysés. Les résultats obtenus indiquent les précisions suivantes pour les  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SiO}_2$ , respectivement :  $\pm 0,0001 \mu\text{mol/l}$  ;  $\pm 0,0001 \mu\text{mol/l}$  ;  $\pm 0,0301 \mu\text{mol/l}$  ;  $\pm 0,0183 \mu\text{mol/l}$ .

**3.4.3 Paramètres calculés**

Le système des carbonates a été calculé à partir du couple AT/pH à l'aide de la macro Excel CO2SYS, version 2.1. A partir de la macro Excel ont été obtenir les résultats des paramètres suivants :  $\text{pCO}_2$  ( $\mu\text{atm}$ ),  $\text{TCO}_2$  ( $\mu\text{mol/kg}$ ),  $\Omega_{\text{calcite}}$  et  $\Omega_{\text{aragonite}}$ .

# **Résultats et discussion**

## 4 Résultats et discussions

Cette partie résume les résultats obtenus pour les différents paramètres étudiés et tente de fournir des explications aux variations temporellement ou/et spatialement de ces derniers.

Les données des paramètres biogéochimiques qui ont été mesurés lors des sorties au niveau de Raïs Hamidou sont reportés dans les tableaux ci-dessous sous forme de valeurs moyennes et extrêmes.

### 4.1 Etude hydrologique

#### 4.1.1 Température

La température est nécessaire à l'équilibre de la vie aquatique et joue un rôle important, notamment en ce qui concerne la solubilité des gaz.

Le tableau ci-dessous montre les valeurs maximales et minimales de la température avec la moyenne et l'écart-type (Tableau 7).

**Tableau 7 :** Valeurs moyennes et extrêmes de la température obtenues pour chaque sortie en mer

Paramètre et unité	Température (°C)					
	Avril		Mai		Juillet	
	prof (m)	valeur	prof (m)	valeur	prof (m)	Valeur
Maximum	1	17,5	1	20,8	1	25,4
Minimum	100	14,8	100	18,2	100	16,9
Moyenne		<b>16,13</b>		<b>19,01</b>		<b>22,03</b>
Ecart-type		0,89		1,05		3,01

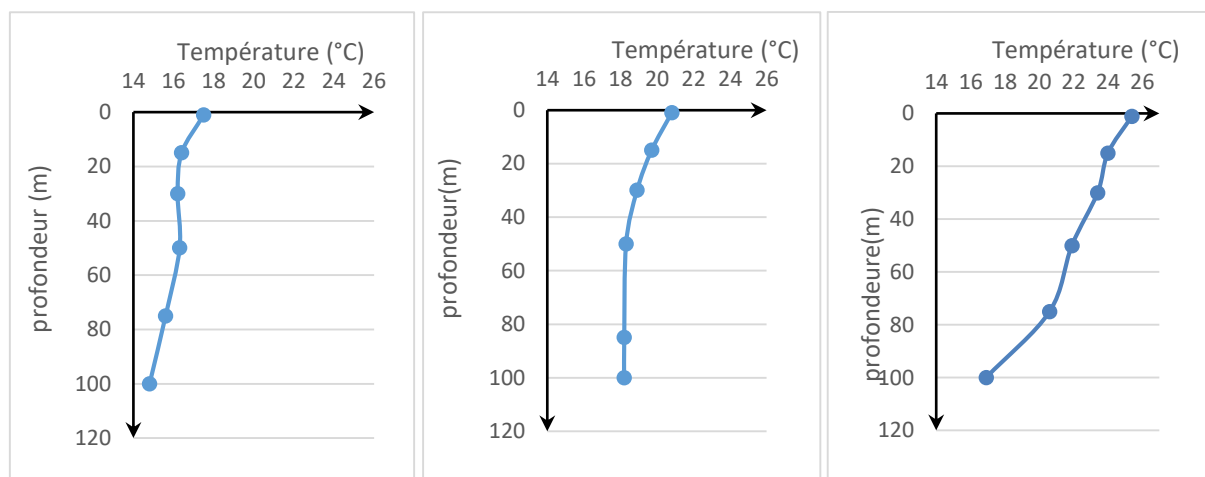
Les valeurs de la température *in-situ* mesurée au mois d'avril montrent des variations entre 17,5 °C (couche de surface) et 14,8 °C (couche subsurface) avec une moyenne de 16,13±0,89°C.

Au mois de Mai, la température diminue progressivement suivant le profondeur ; un maximum de 20,8°C en surface et un minimum de 18,2°C en subsurface sont observés, avec une moyenne de 19,01±1,05°C. Ces variations montrent une stabilisation au-delà de 50m de profondeur.

Au mois de juillet, les valeurs de la température sont maximales en surface avec 25,4°C alors que les valeurs minimales sont enregistrées dans la couche de subsurface avec une valeur de 16,9°C à 100m de profondeur, une moyenne de 22,03±3,01°C.

Les figures ci-dessus (Figure 21), montrent la distribution verticale de la température pour chaque mois. On remarque que la température diminue progressivement en fonction de la profondeur. Les fortes valeurs sont toujours observées au niveau des premiers mètres (couche de surface). Ces valeurs sont influencées par la température de l'air mais également par d'éventuels rejets d'eaux résiduelles chaudes.

La température décroît de 2 à 3°C suivant la verticale avec l'installation de la thermocline au mois de Mai (diminution très élevée de la température à une profondeur très réduite de 10 à 20m) qui sépare la colonne d'eau en deux couches, une couche de surface chaude et une couche profonde froide. cela peut être expliqué par la stratification de l'eau durant ce mois. Ces variations montrent une stabilisation au-delà de 50m de profondeur.



**Figure 21:** Distribution verticale de la température à la Station de Raïs Hamidou durant les mois d'Avril, Mai et Juillet (de gauche à droite)

L'élévation de température durant le mois de juillet avec un maximum de 25,4°C dans les couches superficielles s'accompagne d'une thermocline saisonnière plus marquée.

De façon générale, les températures mesurées qui augmentent d'un mois à l'autre reflètent les conditions météorologiques saisonnières (passage du printemps vers l'été). Les eaux sont principalement influencées par la température de l'air et par le vent.

#### 4.1.2 Salinité

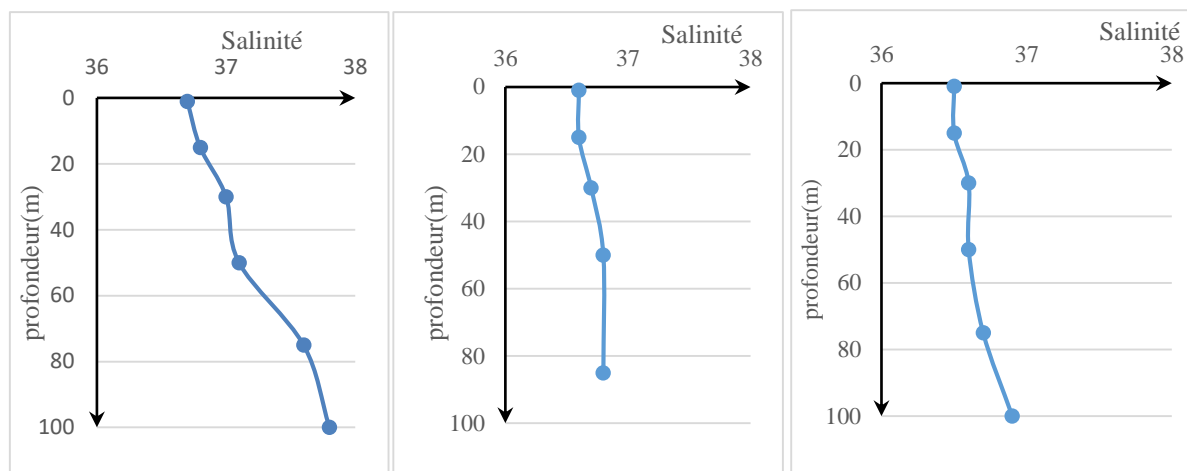
Le tableau ci-dessous montre les valeurs maximales et minimales de la salinité avec la moyenne et l'écart-type (Tableau 8).

**Tableau 8:** Valeurs moyennes et extrêmes de la salinité enregistrée dans la station d'étude pour chaque sortie en mer.

Paramètre et unité	Salinité					
	Avril		Mai		Juillet	
	prof (m)	valeur	prof (m)	valeur	prof (m)	Valeur
Maximum	100	37,8	85	36,8	100	36,9
Minimum	1	36,7	1-15	36,6	1-15	36,5
Moyenne		<b>37,1</b>		<b>36,7</b>		<b>36,6</b>
Ecart-type		1,90		0,10		0,15

Les eaux du mois d'avril présentent une salinité allant de 36,7 à 37,8 avec une moyenne de  $37,1 \pm 1,9$ . Au mois de Mai, la salinité varie entre 36,8 et 36,6, avec une moyenne de  $36,7 \pm 0,1$ . En juillet, la salinité atteint un maximum de 36,9 alors que les valeurs les plus basses sont de 36,5 avec une moyenne de  $36,6 \pm 0,15$ .

La distribution verticale de la salinité est illustrée dans les figures ci-dessous pour chaque mois d'étude.



**Figure 22:** Distribution verticale de la salinité à la Station de Raïs Hamidou durant les mois d'Avril, Mai et Juillet (de gauche à droite)

D'après les résultats obtenus, les variations de salinité entre la couche de surface et la couche de subsurface (0-100m) est de l'ordre de 0,3.

La variabilité verticale présente la même tendance pour les trois mois étudiés (Figure 22) ; les faibles valeurs sont enregistrées dans les couches superficielles où la température est la plus élevée, alors que les fortes valeurs sont enregistrées au-delà de la couche superficielle jusqu'à 100m de profondeur. Une corrélation inverse est remarquée entre la température et la salinité.

Les valeurs de salinité les plus élevées sont enregistrées durant le mois d'Avril, plus particulièrement dans les horizons profonds en raison probablement d'un mixing avec des eaux profondes plus salées.

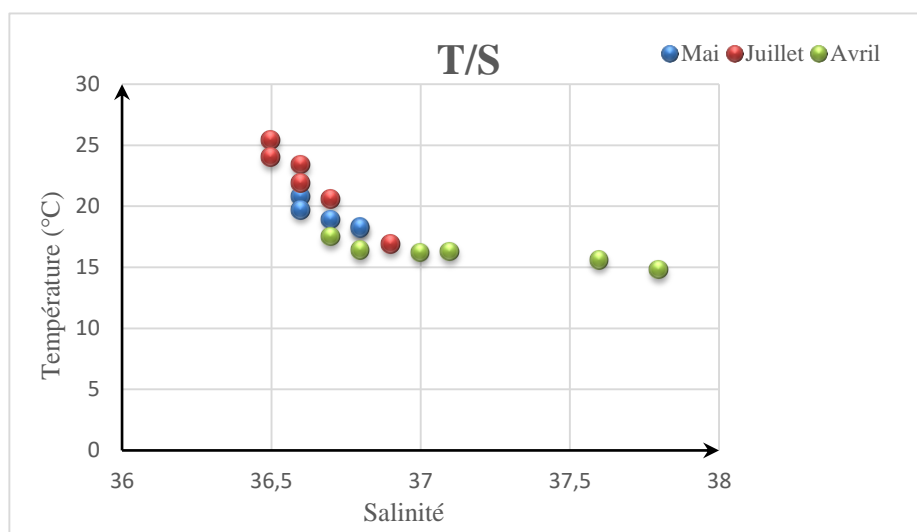
Les valeurs de salinité au mois de Juillet sont les moins importantes par rapport à celles enregistrées en Avril et Mai. Pourtant cette période connaît moins de précipitation donc moins de dilution des eaux et moins d'apports d'eaux douces par les oueds. Cette diminution en profondeur pourrait être expliquée par la stratification de la masse d'eau qui diminue les échanges et les mélanges des eaux.

Ces valeurs de salinité restent dans l'intervalle enregistré sur les côtes algériennes ; entre 36,5 et 37,9 (Millot et al., 1989).

#### 4.1.3 Diagramme Température-Salinité (T-S)

L'analyse du diagramme Température-Salinité montre la relation étroite qui existe entre ces deux paramètres et qui sert à identifier les masses d'eaux présentes dans notre station d'étude.

L'identification des masses d'eaux pour les zones côtières est très délicate. Le diagramme T-S (Figure 23) nous montre un nuage de points avec tendance linéaire ce qui traduit la présence de deux masses très mélangées.



**Figure 23:** Diagramme de corrélation Température - Salinité au large de Raïs Hamidou.

Ces masses d'eau sont présentées par des eaux de surface avec des températures comprises entre 15 et 25°C, et des salinités comprises entre 36,5 et 37,8. Ces valeurs sont typiques de l'eau Atlantique modifiée (MAW) qui occupe presque la totalité de la côte et forme sa masse d'eau principale. Les eaux les plus salées reflètent le mélange avec des masses eaux intermédiaires de la Méditerranée, connues pour leur signature saline.

## 4.2 Etude biogéochimie

### 4.2.1 Oxygène dissous

La concentration en oxygène dissous varie de manière journalière et saisonnière car elle dépend de nombreux facteurs tels que la pression partielle en oxygène de l'atmosphère, la température de l'eau, la pénétration de la lumière, l'agitation de l'eau et la disponibilité en nutriments.

Le tableau ci-dessous montre les statistiques descriptives des concentrations d'oxygène dissous obtenues pour les trois mois échantillonnés (Tableau 9).

**Tableau 9:** Valeurs moyennes et extrêmes des concentrations d'oxygène dissous obtenues pour chaque sortie en mer

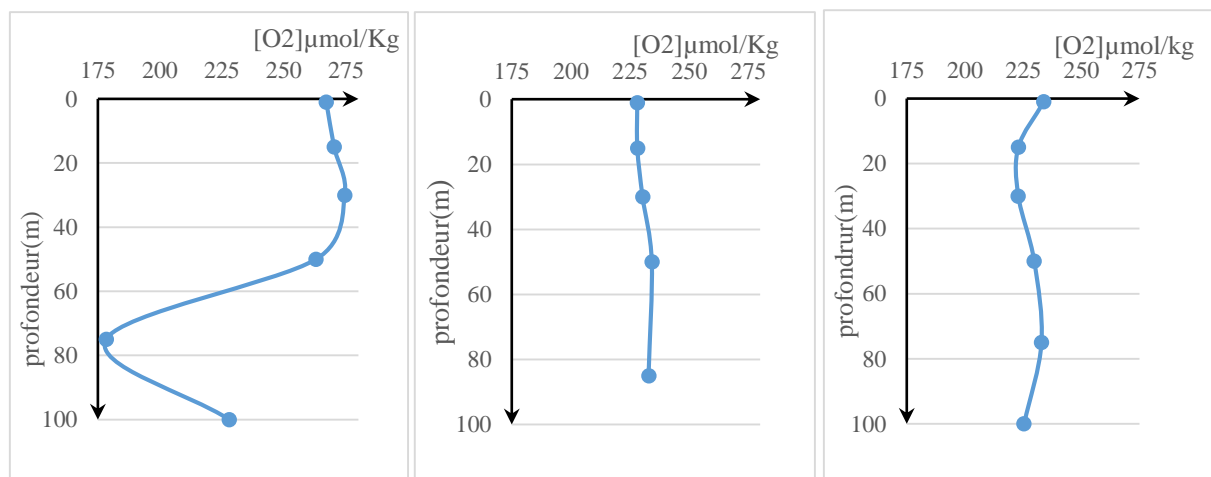
Paramètre et unité	Oxygène dissous ( $\mu\text{mol/Kg}$ )					
	Avril		Mai		Juillet	
	prof (m)	Valeur	prof (m)	valeur	prof (m)	Valeur
Maximum	30	274,44	50	234,19	1	233,90
Minimum	75	178,26	15	228,11	30	222,91
Moyenne		<b>260,49</b>		<b>230,70</b>		<b>227,96</b>
Ecart-type		18,71		2,76		4,89

Le mois d'avril est caractérisé par des valeurs maximales de 274,44  $\mu\text{mol/kg}$ , un minimum de 178,26  $\mu\text{mol/kg}$ , une moyenne de 260,49  $\pm$  18,71  $\mu\text{mol/Kg}$ .

Au mois de Mai l'oxygène dissous présente un maximum de 234,19  $\mu\text{mol/kg}$  et un minimum de 228,11  $\mu\text{mol/kg}$  avec une moyenne de 230,70  $\pm$  2,76  $\mu\text{mol/Kg}$ .

Au mois de juillet les valeurs maximales et minimales sont respectivement de l'ordre de 233,90 et 222,91  $\mu\text{mol/kg}$  avec une moyenne de 227,96  $\pm$  4,89  $\mu\text{mol/kg}$ .

La distribution verticale de ce paramètre est illustrée par la Figure 24.



**Figure 24:** Distribution verticale des concentrations d'oxygène dissous ( $\mu\text{mol/kg}$ ) à la Station de Raïs Hamidou durant les mois d'Avril, Mai et Juillet (de gauche à droite)

La situation printanière affiche divers types de profils d'oxygène dissous. Les concentrations sont élevées en surface pour les trois mois en raison essentiellement des échanges air-mer (sursaturation ou saturation en oxygène dissous) et aux activités photosynthétiques des algues et des plantes aquatiques.

Des concentrations différentes sont notées suivant la profondeur et le temps. Les figures ci-dessus montrent que les eaux de surface du mois d'avril ont des concentrations importantes en oxygène avec un maximum de 274  $\mu\text{mol/Kg}$  à 40m ce qui pourrait correspondre à une production photosynthétique importante à cette profondeur. Ces valeurs diminuent par la suite pour atteindre un minimum de 178  $\mu\text{mol/kg}$  à environ 80m de profondeur. Cet appauvrissement du milieu en oxygène est dû essentiellement aux processus d'oxydation et de décomposition de la matière organique présente dans l'eau ainsi qu'à la respiration des organismes marins.

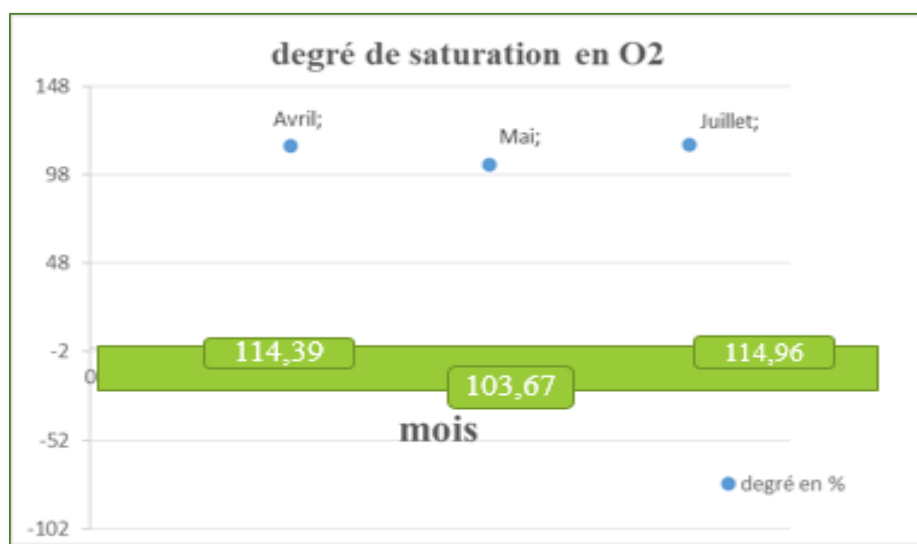
La distribution verticale de l'oxygène dissous au mois de Mai montre que les eaux de surface sont caractérisées par de plus faibles teneurs en oxygène avec un léger minimum de 228  $\mu\text{mol/Kg}$  à 20m de profondeur. Ces faibles concentrations peuvent être expliquées par la diminution de la solubilité de l'oxygène avec l'augmentation de la température ou bien par une activité photosynthétique moins importante. Une augmentation des taux de matière organique et de turbidité notamment par les rejets industriels (cimenterie, port) et/ou domestiques (rejets urbaines), pourraient également être à l'origine de ces faibles teneurs en oxygène. Un

maximum pas très accentué est observé à 50m de profondeur avec une concentration beaucoup moins importante qu'au mois d'Avril ( $235\mu\text{mol/Kg}$ ), ce qui s'explique par une activité photosynthétique moins importante qui donne un profil vertical assez homogène durant ce mois.

Le profil de l'oxygène dissous au mois de juillet ressemble à celui du mois précédent. Les valeurs les plus élevées sont enregistrées en surface avec  $233\mu\text{mol/kg}$  (activité photosynthétique et/ou échanges air-mer). Juillet présente les concentrations d'oxygène les plus faibles par rapport à Avril et Mai, probablement en raison de la diminution de la concentration des sels nutritifs dont une grande partie a été consommée au début de la saison printanière. L'installation de la thermocline limite les mélanges verticaux et donc l'approvisionnement en sels nutritifs et favorise l'oxydation de la matière organique produite. Au-delà de 30m les résultats montrent une augmentation de la concentration de l'oxygène dissous à  $232\mu\text{mol/kg}$  à 75m de profondeur qui peut être liée à un DCM profond (Deep chlorophyll maximum) qui accompagne une production primaire à cette profondeur. Ces teneurs diminuent par la suite jusqu'à atteindre  $225\mu\text{mol/kg}$  à 100m de profondeur.

#### Degré de saturation en oxygène :

L'étude du degré de saturation en oxygène durant les trois mois étudiés montre une sursaturation en  $\text{O}_2$ , ce qui fait de la station une source d' $\text{O}_2$  pour l'atmosphère (Figure 25). Les valeurs sont très proches en Avril et Juillet tandis qu'en Mai, elles sont un peu inférieures. Ceci confirme les faibles teneurs en chlorophylle « a », donc moins d'activité photosynthétique durant ce mois.



**Figure 25:** Degré de saturation en oxygène à la Station de Raïs Hamidou durant les mois d'Avril, Mai et Juillet

#### 4.2.2 Chlorophylle-a

L'enrichissement en nutriments, peut donner lieu à une augmentation de la biomasse du phytoplancton, ainsi que de la fréquence et de la durée des efflorescences de phytoplancton et de la production primaire.

Le tableau ci-dessous montre les valeurs maximales et minimales des concentrations de Chlorophylle-a en  $\mu\text{g/l}$  ainsi que leurs moyennes et écarts-type (Tableau 10).

**Tableau 10:** Valeurs moyennes et extrêmes de Chlorophylle-a obtenues pour chaque sortie en mer

Paramètre et unité	Chlorophylle "a" ( $\mu\text{g/l}$ )					
	avril		Mai		Juillet	
	prof (m)	valeur	prof (m)	valeur	prof (m)	valeur
Maximum	30	2,216	1	0,213	30	0,738
Minimum	15	0,369	15	0,181	100	0,184
Moyenne		<b>0,984</b>		<b>0,190</b>		<b>0,429</b>
Ecart-type		0,716		0,015		0,189

Les concentrations de la chlorophylle-a atteignent les valeurs les plus élevées au mois d'Avril. Elles sont comprises entre un maximum de  $2,216\mu\text{g/l}$  et un minimum de  $0,369\mu\text{g/l}$  avec une moyenne de  $0,984\pm 0,716\mu\text{g/l}$ .

Au mois de Mai, les valeurs enregistrées varient entre un maximum de  $0,213\mu\text{g/l}$  et un minimum de  $0,181\mu\text{g/l}$ , avec une moyenne de  $0,190\pm 0,015\mu\text{g/l}$ .

Au mois de juillet, les concentrations de chlorophylle-a enregistrées présentent des valeurs plus élevées par rapport au mois du Mai, comprises entre un maximum de  $0,738\mu\text{g/l}$  et un minimum de  $0,184\mu\text{g/l}$ , avec une moyenne de  $0,429\pm 0,189\mu\text{g/l}$ .

La Variation verticale et temporelle de la concentration de chlorophylle-a dans la station d'études est illustrée dans les figures ci-dessous (Figure 26).

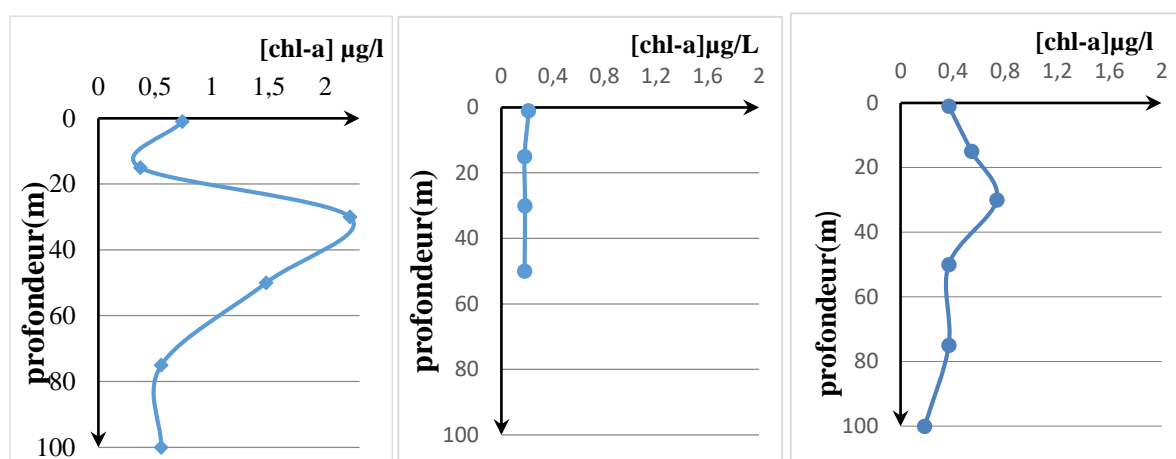
La répartition verticale de la chlorophylle-a est caractérisée par une couche de concentration maximale située entre 20 et 40 mètres de profondeur pour les trois mois étudiés (Avril, Mai et juillet), avec des teneurs différentes d'un mois à un autre. La situation printanière enregistre donc divers types de profils avec une large gamme de concentration de la chlorophylle-a.

Au mois d'Avril, un DCM est nettement visible à 30m de profondeur avec une concentration de chlorophylle-a de  $2,216\mu\text{g/l}$ , ce qui suggère une croissance importante de phytoplancton dans des conditions favorables de nutriments à ce niveau. De faibles teneurs sont enregistrées entre 80 et 100m de profondeur avec  $0,554\mu\text{g/l}$ . Cette couche est caractérisée par moins de production primaire.

Avec l'avancée du printemps, le profil vertical de la chlorophylle-a présente au mois de Mai des concentrations faibles et homogènes allant jusqu'à 50m de profondeur avec la présence d'un léger maximum à 30m, ce qui indique l'absence de DCM distincte et une homogénéité verticale des concentrations durant ce mois. Ces faibles valeurs peuvent s'expliquer par la dégradation de la chlorophylle-a en phéopigments-a avec le processus de dégradation de la

matière organique phytoplanctonique, par le broutage par le zooplancton ou bien, par l'existence d'un stress subi par les cellules phytoplanctoniques.

La distribution verticale de la chlorophylle-a au mois de juillet présente des valeurs élevées par rapport à celles du mois de Mai avec des concentrations qui peuvent atteindre  $0,7\mu\text{g/l}$  à 30m de profondeur. Ces valeurs peuvent être expliquées par une activité photosynthétique plus importante qui accompagnera un éventuel apport en sels nutritifs d'origine anthropique ou autochtone par remobilisation de sels nutritifs par des courants de fond.



**Figure 26:** Distribution verticale de la chlorophylle-a ( $\mu\text{g/l}$ ) à la Station de Raïs Hamidou durant les mois d'Avril, Mai et Juillet (de gauche à droite)

On remarque également qu'il existe une corrélation inverse entre la chlorophylle-a et les nitrates. Dans notre cas, le maximum de chlorophylle-a correspond au minimum de nitrates.

#### *Etude comparative et évolutive :*

Afin d'avoir une idée sur les variations de chlorophylle « a » en fonction de la saison, une étude comparative a été réalisée entre Juin 2012 (**Maroufi, 2012**) et Mai 2019 (la présente étude). Notre choix s'est porté sur cette étude qui a été réalisée au niveau de la baie d'el Djamila et du port de sidi Fredj, car ces deux zones sont les plus proches de notre zone d'études. De plus l'étude a été réalisée dans la même période (fin du printemps).

Les teneurs obtenues durant la présente étude ( $0,19\mu\text{g/l}$  en moyenne) montrent que ces dernières sont supérieures à celles observées en Juin 2012 dans la baie d'el Djamila par **Maroufi (2012)**. Ces auteurs ont enregistré en moyenne des concentrations de chlorophylle de l'ordre de  $0,08\mu\text{g/l}$ .

#### 4.2.3 Sels nutritifs

La concentration des nutriments dits majeurs : nitrites ( $\text{NO}_2^-$ ), nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ), phosphore ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) et silicium ( $\text{SiO}_2$ ), est un paramètre important pour le suivi de la qualité des eaux de surface.

#### 4.2.3.1 Nitrite (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)

Le tableau ci-dessous résume les statistiques descriptives des concentrations de Nitrite en µmol/l observées durant les trois mois étudiés (Tableau 11).

**Tableau 11:** Valeurs moyennes et extrêmes de Nitrites obtenues pour chaque sortie en mer

Paramètre et unité	Nitrites (µmol/l)					
	Avril		Mai		Juillet	
	prof (m)	valeur	prof (m)	valeur	prof (m)	Valeur
Maximum	1	0,0058	85	0,05	100	0,0165
Minimum	75	0,0005	50	0,03	75	0,0038
Moyenne		<b>0,0033</b>		<b>0,04</b>		<b>0,0069</b>
Ecart-type		0,0021		0,01		0,0047

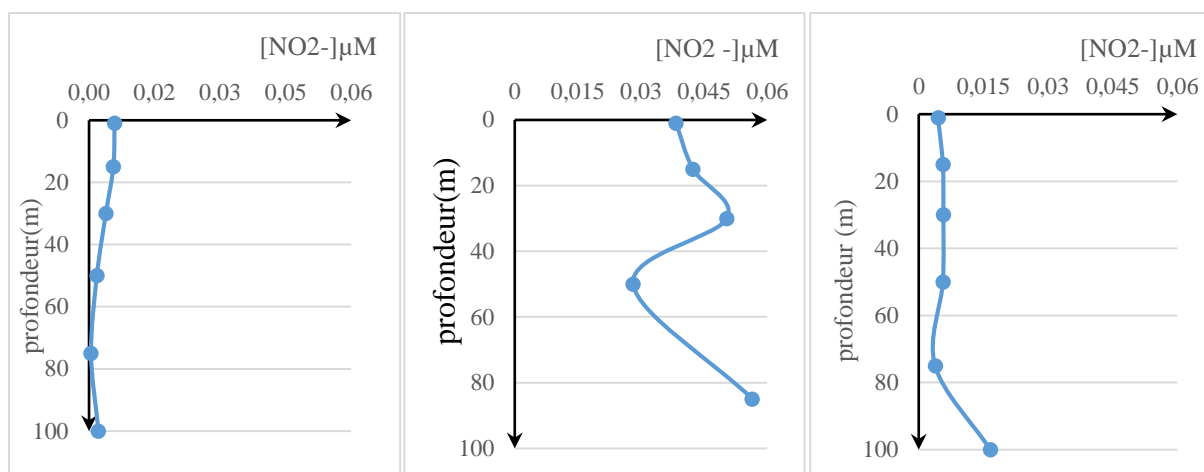
Les teneurs en nitrites au mois d'Avril varient entre un maximum de 0,0058 µmol/l et un minimum de 0,0005 µmol/l, avec une moyenne enregistrée sur toute la colonne d'eau de 0,0033±0,0021 µmol/l.

Au mois de Mai, la concentration des nitrites varie entre 0,05 µmol/l et 0,03 µmol/l, avec une moyenne de 0,04±0,01 µmol/l. Le mois de Juillet est caractérisé par des valeurs entre 0,0165 et 0,0038 µmol/l, avec une moyenne de 0,0069±0,0047 µmol/l.

La distribution verticale des Nitrites est illustrée sur la figure 27. On constate d'une manière générale que les teneurs en Nitrites montrent de très faibles valeurs suivant la verticale, proches des limites de détection de l'appareil de mesure. Ces valeurs faibles sont logiques car les ions nitrites sont des formes intermédiaires, et leur présence dans le milieu marin en quantité importante est due généralement à la présence d'une source polluante de nitrite.

Avril et juillet présentent des teneurs très faibles par rapport à celles de Mai, avec des valeurs nulles à 75 m de profondeur, probablement en raison de l'oxydation des nitrites en nitrates par le processus de nitrification qui nécessite la présence d'oxygène. Ces valeurs coïncident avec le minimum d'oxygène (Figure 24).

Le mois de Mai présente les seules valeurs significatives de nitrites. Un maximum de 0,05µmol/l est enregistré à 30m de profondeur associées au minimum d'oxygène. Cet enrichissement résulte probablement de l'oxydation de l'ammonium (nitrification), originaire de la matière organique présente dans le milieu marin soit par les rejets anthropiques, soit par les organismes marins (excrétion).



**Figure 27:** Distribution verticale des Nitrites ( $\mu\text{mol/l}$ ) à la Station de Raïs Hamidou durant les mois d'Avril, Mai et Juillet (de gauche à droite)

#### 4.2.3.2 Nitrate ( $\text{NO}_3^-$ )

Le tableau ci-dessous montre les valeurs minimales et maximales des concentrations de nitrates en  $\mu\text{mol/l}$  avec les moyennes et l'écart-type de chaque mois d'étude (Tableau 12).

**Tableau 12:** Valeurs moyennes et extrêmes des nitrates obtenues pour chaque sortie en mer.

Paramètre et unité	Nitrates ( $\mu\text{mol/l}$ )					
	Avril		Mai		Juillet	
	prof (m)	valeur	prof (m)	valeur	prof (m)	valeur
Maximum	15	0,021	50	0,46	15	0,022
Minimum	50	0,004	1	0,31	75	0,011
Moyenne		<b>0,013</b>		<b>0,39</b>		<b>0,015</b>
Ecart-type		0,005		0,05		0,005

Les teneurs de nitrates au mois d'Avril sont comprises entre  $0,021\mu\text{mol/l}$  et  $0,004\mu\text{mol/l}$ , avec une moyenne de  $0,013\pm 0,005\mu\text{mol/l}$ .

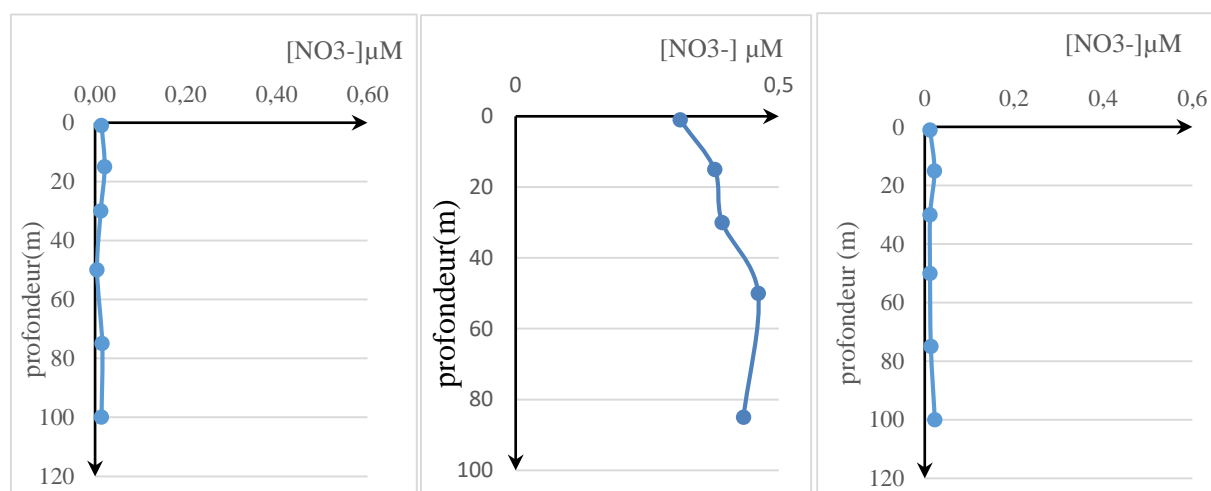
En ce qui concerne le mois de Mai, les valeurs maximales et minimales mesurées sont respectivement de l'ordre de  $0,46\mu\text{mol/l}$  et de  $0,31\mu\text{mol/l}$  avec une moyenne de  $0,39\pm 0,05\mu\text{mol/l}$ . Le mois de juillet est caractérisé par des valeurs entre  $0,022\mu\text{mol/l}$  et  $0,011\mu\text{mol/l}$  avec une moyenne de  $0,015\pm 0,005\mu\text{mol/l}$ .

La Variation verticale et temporelle de la concentration des nitrates est illustrée sur la figure 28.

D'après les graphes ci-dessus, les teneurs de nitrate du mois d'avril et de Juillet sont presque nulles et ce sur toute la colonne d'eau. Les nitrates étant consommé par le phytoplancton pour la production de matière organique via le processus de photosynthèse. Les concentrations de chlorophylle étant les plus importantes durant ces deux mois-ci.

Les concentrations les plus élevées sont enregistrées au mois de Mai. Ces teneurs résultent de la décomposition de la matière organique autochtone et de celle drainée par les eaux usées domestiques. Les eaux de ruissellement et de lessivages des terres agricoles enrichies en nitrates

(engrais) contribuent également aux concentrations enregistrées. Il est important de noter également que le nitrate est la forme la plus ré pondue en Méditerranée (65% du stock de l'azote). La production phytoplanctonique étant faibles durant le mois de Mai, les sels nutritifs n'ont pas été consommés dans leur intégralité comme c'est le cas durant les autres mois.



**Figure 28** : Distribution verticale des Nitrates ( $\mu\text{mol/l}$ ) à la Station de Raïs Hamidou durant les mois d'Avril, Mai et Juillet (de gauche à droite)

#### 4.2.3.3 Phosphates ( $\text{PO}_4^{3-}$ )

Les statistiques descriptives des concentrations de phosphates en  $\mu\text{mol/l}$  sont présentées sur le tableau n°13.

**Tableau 13**: Valeurs moyennes et extrêmes des phosphates obtenues pour chaque sortie en mer

Paramètre et unité	Phosphates ( $\mu\text{mol/l}$ )					
	Avril		Mai		Juillet	
	prof (m)	valeur	prof (m)	valeur	prof (m)	valeur
Maximum	30	0,3234	85	1,0453	30	0,2834
Minimum	1	0,2550	50	0,2801	75	0,1645
Moyenne		<b>0,2763</b>		<b>0,5331</b>		<b>0,2412</b>
Ecart-type		0,03		0,29		0,04

D'après le tableau ci-dessus, les valeurs obtenues pour le mois d'Avril varient entre un maximum de  $0,3234 \mu\text{mol/l}$  et un minimum de  $0,2550 \mu\text{mol/l}$  avec une moyenne de  $0,2763 \pm 0,03 \mu\text{mol/l}$ . Les valeurs enregistrées au mois de Mai varient quant-à-elle entre  $1,0453$  et  $0,2801 \mu\text{mol/l}$  avec une moyenne de  $0,5331 \pm 0,29 \mu\text{mol/l}$ .

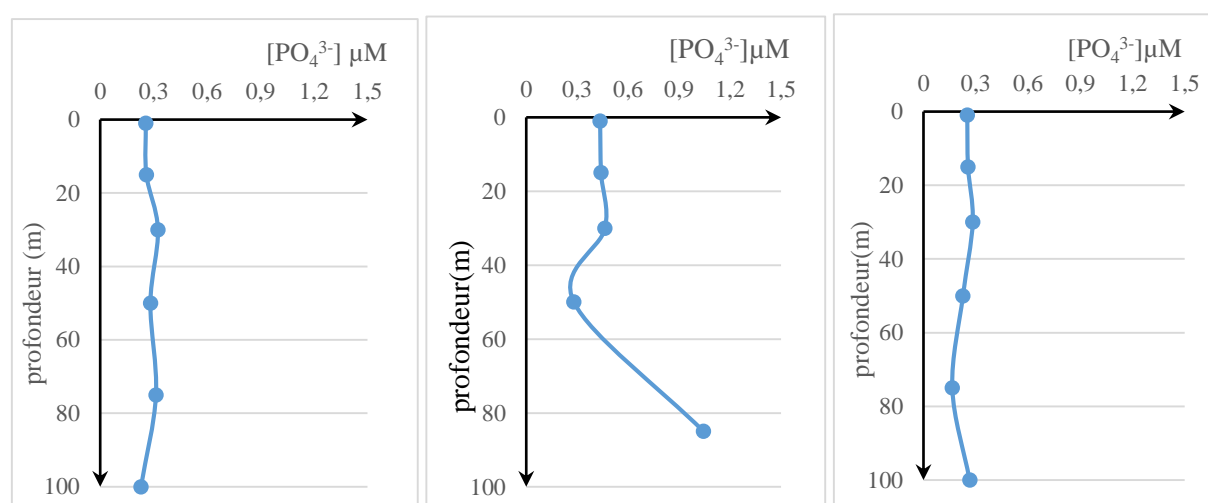
Concernant le mois du juillet, les valeurs oscillent entre  $0,2834$  et  $0,1645 \mu\text{mol/l}$  avec une moyenne de  $0,2412 \pm 0,04 \mu\text{mol/l}$ .

La distribution verticale des phosphates est illustrée sur la figure ci-dessous (Figure 29).

Durant le mois d'Avril, la distribution verticale montre des fluctuations tout au long de la colonne d'eau avec des concentrations très faibles en surface en raison de la consommation des phosphates par l'activité photosynthétique. On distingue également la présence de deux pics

peu distincts à 30 et 75m de profondeur. Le mois de juillet présente un profil assez similaire avec des teneurs en phosphates légèrement plus faibles. Ce dernier point pourrait expliquer les plus faibles concentrations en chlorophylle durant le mois de Juillet par rapport à Avril. Les phosphates seraient le facteur limitant la production en Juillet.

Au mois de Mai, les teneurs obtenues en surface sont tout aussi faibles que celles du mois précédent avec un minimum de  $0,2801 \mu\text{mol/l}$  à 50m de profondeur. Ce dernier étant consommé par la photosynthèse. En profondeur, des teneurs plus importantes sont enregistrées à partir de 85m pour atteindre un maximum de  $1,0453 \mu\text{mol/l}$ , probablement à cause de l'oxydation de la matière organique à ce niveau. Les faibles concentrations de chlorophylle notées durant ce mois peuvent être expliquées par la non disponibilité des phosphates qui à cause de l'installation de la thermocline saisonnière ne sont pas redistribués en surface.



**Figure 29:** Distribution verticale des phosphates ( $\mu\text{mol/l}$ ) à la Station de Raïs Hamidou durant les mois d'Avril, Mai et Juillet (de gauche à droite)

**Béthoux et al. (2002) in Hamaoui (2006)** montrent que dans les eaux Profondes méditerranéennes (bassin algéro-provençal) les concentrations de Phosphates ont augmenté de  $0,38 \mu\text{mol/l}$  à  $0,47 \mu\text{mol/l}$ , et attribuent cette augmentation à l'augmentation des apports terrigènes anthropiques (origine domestique ou agricole).

D'une manière générale, les eaux de surface peuvent être enrichies par les rejets industriels (industries agro-alimentaires) et domestiques (matière organique et détergents) ou par le lessivage des terres cultivées renfermant des engrais phosphatés ou traités par certains pesticides.

#### 4.2.3.4 Silicates ( $\text{SiO}_2$ )

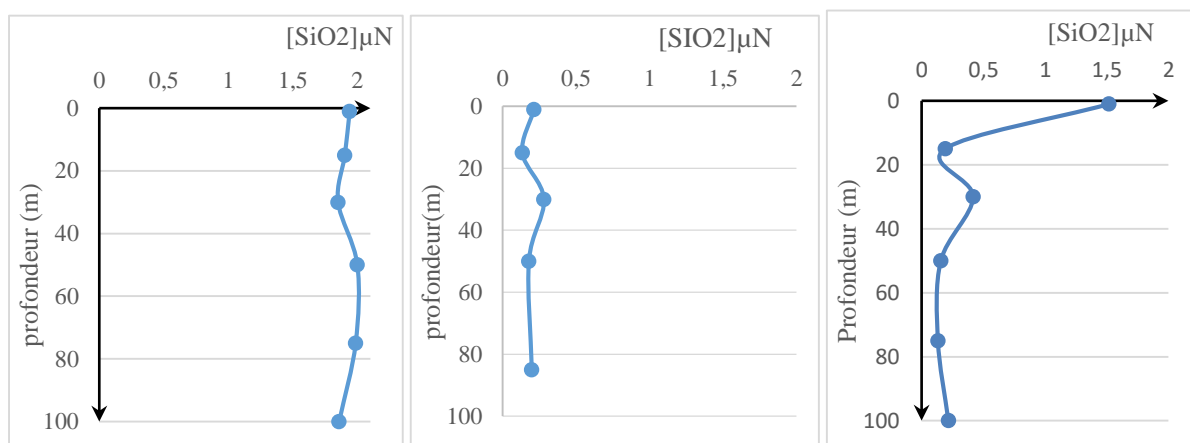
Les valeurs maximales et minimales des concentrations en silicates ainsi que les moyennes et l'écart-type pour chaque mois d'étude sont reportées sur le tableau n°14.

**Tableau 14:** Valeurs moyennes et extrêmes des silicates obtenues pour chaque sortie en mer

Paramètre et unité	Silicates ( $\mu\text{mol/l}$ )					
	Avril		Mai		Juillet	
	prof (m)	valeur	prof (m)	valeur	prof (m)	Valeur
Maximum	50	1,997	30	0,280	1	1,515
Minimum	30	1,849	15	0,133	75	0,132
Moyenne		1,921		0,200		0,437
Ecart-type		0,06		0,05		0,53

Les concentrations des silicates au mois d'Avril varient entre  $1,997\mu\text{mol/l}$  et  $1,849\mu\text{mol/l}$  avec une moyenne de  $1,921\pm 0,06\mu\text{mol/l}$ . Au mois du Mai, les teneurs en silicates varient entre  $0,28\mu\text{mol/l}$  et  $0,133\mu\text{mol/l}$ , avec une moyenne de  $0,20\pm 0,05\mu\text{mol/l}$ . Concernant le mois de Juillet, les concentrations varient entre  $1,515\mu\text{mol/l}$  et  $0,132\mu\text{mol/l}$  avec une moyenne de  $0,437\pm 0,53\mu\text{mol/l}$ .

La distribution verticale des silicates est illustrée sur la figure 30.



**Figure 30:** Distribution verticale des silicates ( $\mu\text{mol/l}$ ) à la Station de Raïs Hamidou durant les mois d'Avril, Mai et Juillet (de gauche à droite)

D'après nos résultats, les teneurs en silicates sont sensiblement différentes de celles des phosphates et des nitrates. Les concentrations les plus importantes sont observées durant le mois d'Avril avec des teneurs relativement similaires sur toute la colonne d'eau, ce qui prouve que la production primaire se fait principalement par des espèces phytoplanctoniques non fabricatrice de coquille siliceuse. En outre, les faibles concentrations enregistrées durant les mois de Mai et de juillet indiqueraient plutôt une utilisation de ces derniers pour la fabrication des coques siliceuses, c'est notamment le cas des diatomées, des silico-flagellés (algue unicellulaire), et des radiolaires.

#### 4.2.4 Etude du système des carbonates

##### 4.2.4.1 Le potentiel d'Hydrogène

Le pH est un élément important pour définir le caractère acide d'une eau. Il intervient dans des phénomènes complexes telle que la spéciation des éléments chimiques dans l'eau.

Le tableau ci-dessous montre les valeurs maximales et minimales du pH avec sa moyenne et son écart-type durant les trois mois étudiés (Tableau 15).

**Tableau 15:** Valeurs moyennes et extrêmes du potentiel d'hydrogène obtenu pour chaque sortie en mer

Paramètre et unité	pH					
	avril		Mai		juillet	
	prof (m)	valeur	prof (m)	valeur	prof (m)	valeur
Maximum	15	7,96	15	8,00	1	8,04
Minimum	100	7,88	50	7,96	100	7,96
Moyenne		<b>7,93</b>		<b>7,98</b>		<b>8,01</b>
Ecart-type		0,02		0,02		0,02

D'après le tableau ci-dessus, on observe pour le mois d'Avril un maximum de 7,96 et un minimum de 7,88 unités de pH avec une moyenne de  $7,93 \pm 0,02$  unités de pH.

Au mois du mai, on observe un maximum de 8,00 et un minimum de 7,96 unités de pH avec une moyenne de  $7,98 \pm 0,02$  unités de pH. Pour le mois de juillet, les valeurs maximales et minimales sont respectivement de l'ordre de 8,04 et 7,96 avec une moyenne de  $8,01 \pm 0,02$  unités de pH.

La distribution verticale de ce paramètre est illustrée pour la période d'étude par la figure n°31.

Les changements à court terme de la concentration de CO<sub>2</sub> total dans l'eau de mer sont dus en grande partie aux activités photosynthétiques et respiratoires des organismes. Ces concentrations de CO<sub>2</sub> influencent directement la basicité ou l'acidité du milieu.

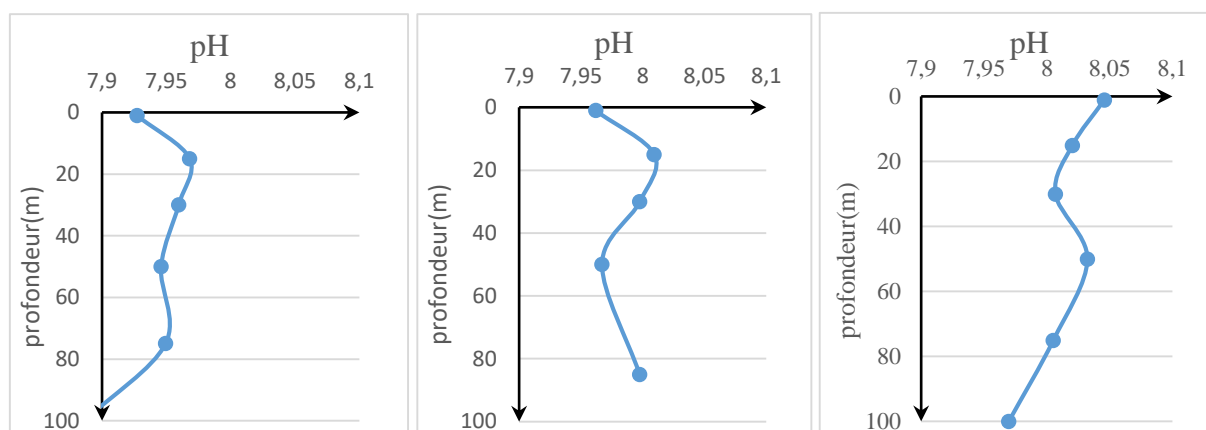
Les eaux de surface du mois d'Avril (1 et 20m de profondeur) montrent des valeurs moyennes proches de 7,98 unité de pH. Ces valeurs sont probablement expliquées par les échanges de CO<sub>2</sub> à l'interface air-mer.

L'existence d'un pic à 15m de profondeur peut être dû à la consommation de CO<sub>2</sub> par les organismes marins durant l'activité photosynthétique. Au-delà de 30m, on remarque une diminution du pH à une valeur de 7,92 qui est probablement dû à l'oxydation de la matière organique et à la dominance de la respiration à ces profondeurs.

Pour le mois de Mai, pas de différence notable est observée pour la couche de surface (pH=7,98 unité de pH), avec un pic plus marqué à 15m par rapport à Avril (8,03 unité de pH).

Au mois de juillet, les valeurs de pH sont élevées en surface avec un pH de 8,04 qui est dû à l'activité photosynthétique intense qui utilise le CO<sub>2</sub>. Au-delà de 30m, le pH est moins alcalin (7,9 unité de pH) en raison de la décomposition et l'oxydation de la matière organique qui libèrent du CO<sub>2</sub> dans le milieu marin.

Le pH de l'eau de mer varie en fonction de la température. Il est compris, généralement, entre 7,9 et 8,4 d'après **Pilson (2013)**. Les valeurs enregistrées au cours de la présente étude sont comprises dans cette gamme.



**Figure 31:** Distribution verticale du pH à la Station de Raïs Hamidou durant les mois d'Avril, Mai et Juillet (de gauche à droite)

#### 4.2.4.2 L'Alcalinité Totale

La dissolution des minéraux en carbonate de calcium dans la colonne d'eau et dans les sédiments augmente l'alcalinité de l'eau de mer, ce qui compense la diminution du pH et de la concentration d'ion carbonate engendrés par l'acidification des océans.

Le tableau ci-dessous montre les statistiques descriptives des valeurs de l'Alcalinité totale, en  $\mu\text{mol/Kg}$ , obtenues durant les trois mois échantillonnés (Tableau 16).

**Tableau 16:** Valeurs moyennes et extrêmes de l'Alcalinité obtenue pour chaque sortie en mer

Paramètre et unité	Alcalinité Totale ( $\mu\text{mol/Kg}$ )					
	Avril		Mai		Juillet	
	prof (m)	valeur	prof (m)	valeur	prof (m)	valeur
Maximum	50	2571,15	50	2499,97	100	2533,12
Minimum	1	2472,49	1	2442,68	50	2399,88
Moyenne		<b>2522,50</b>		<b>2460,83</b>		<b>2464,38</b>
Ecart-type		45,35		29,05		54,06

Les valeurs de l'alcalinité totale observées dans notre zone d'étude au mois d'Avril varient entre  $2571,15 \mu\text{mol.kg}^{-1}$  et  $2472,49 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ , avec une moyenne de  $2522,5 \pm 45,35 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ . Au mois de Mai, l'AT varie entre  $2499,97 \mu\text{mol.kg}^{-1}$  (50m) et  $2442,68 \mu\text{mol.kg}^{-1}$  (1m) avec une moyenne de  $2460,83 \pm 29,05 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ .

Pour le mois de juillet, les valeurs maximales et minimales de l'AT sont respectivement de l'ordre de  $2533,12$  et  $2399,88 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ , avec en moyenne  $2464,38 \pm 54,06 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ .

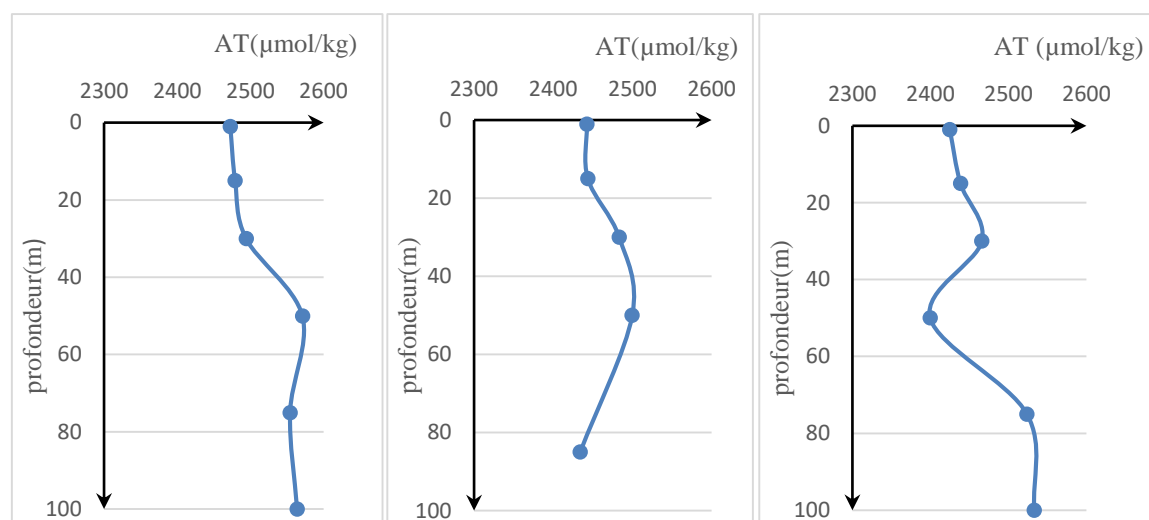
La distribution verticale de l'Alcalinité totale est illustrée par la figure 32.

D'après les graphes ci-dessus, on observe une augmentation de l'alcalinité totale en fonction de la profondeur, avec un maximum enregistré à 50m de profondeur à l'exception du mois de juillet qui présente l'inverse (minimum à 50m).

La situation printanière présentée sur la figure 31 montre durant le mois d'Avril et Mai une légère diminution de l'alcalinité dans les premiers 30 mètres ; cela est peut-être lié aux facteurs

physiques tels que la salinité (la salinité est faible dans cette tranche d'eau). Il est connu que ces deux paramètres présentent une très forte corrélation.

Au-delà de 30m l'augmentation des teneurs de l'Alcalinité peut être liée à l'augmentation de la salinité et/ou à la reminéralisation de la matière organique et la dissolution des  $\text{CaCO}_3$  qui engendre une augmentation des concentrations de  $\text{CO}_3^{2-}$ .



**Figure 32:** Distribution verticale de l'Alcalinité totale ( $\mu\text{mol/Kg}$ ) à la Station de Raïs Hamidou durant les mois d'Avril, Mai et Juillet

La distribution verticale de l'alcalinité totale durant le mois de juillet montre une fluctuation des teneurs de ce paramètre en fonction de la profondeur. Outre la tendance à l'augmentation, ces teneurs subissent une diminution à 50m de profondeur avec  $2399,88\mu\text{mol/kg}$ . Ceci pourrait être dû au développement localisé d'espèces à teste calcaire. Cependant, aucun signal particulier n'a été noté sur les profils verticaux de la chlorophylle-a et de l'oxygène à ce niveau de profondeur.

L'aragonite étant moins stable et plus soluble dans des conditions normales que la calcite, les degrés de saturation ( $\Omega$ ) de la calcite (3,53 ; 4,18 ; 5,57) sont plus élevés que ceux de l'aragonite (2,28 ; 2,72 ; 3,68). Néanmoins, les eaux de la station de Raïs Hamidou sont toujours sursaturées en  $\text{CaCO}_3$  durant les trois mois étudiés. Ceci est également le cas pour les eaux du bassin Algérien et de la Méditerranée en général (exp : **Hassoun et al., 2015**).

#### 4.2.4.3 Le Carbone Inorganique Total

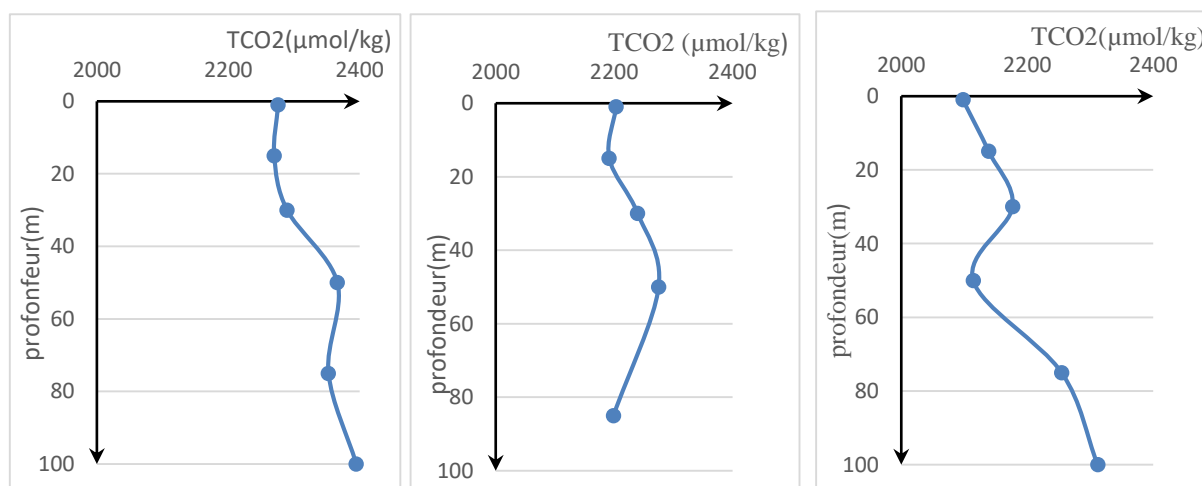
Le tableau ci-dessous montre les valeurs maximales et minimales du carbone inorganique total obtenu en  $\mu\text{mol/Kg}$  ainsi que les moyennes et l'écart-type de chaque mois étudié (Tableau 17).

**Tableau 17:** Valeurs moyennes et extrêmes du carbone inorganique total obtenu pour chaque sortie en mer

Paramètre et unité	Carbone inorganique total ( $\mu\text{mol/Kg}$ )					
	Avril		Mai		Juillet	
	prof (m)	valeur	prof (m)	valeur	prof (m)	Valeur
Maximum	100	2394,84	50	2275,26	100	2311,75
Minimum	15	2270,05	15	2191,69	1	2098,00
Moyenne		<b>2324,83</b>		<b>2221,78</b>		<b>2182,40</b>
Ecart-type		52,93		35,22		84,40

D'après les résultats obtenus, les valeurs de carbone inorganique total observées durant le mois d'avril varient entre 2394,84  $\mu\text{mol/Kg}$  et 2270,05  $\mu\text{mol/Kg}$ , avec une moyenne de 2324,83 $\pm$ 52,93  $\mu\text{mol/Kg}$ .

Les valeurs maximales et minimales de  $\text{TCO}_2$  enregistrées au mois de Mai sont respectivement de l'ordre de 2275,26  $\mu\text{mol/Kg}$  et de 2191,69  $\mu\text{mol/Kg}$ , avec une moyenne de 2221,78 $\pm$ 35,22  $\mu\text{mol/Kg}$ . Au mois de juillet, les valeurs obtenues d'après le tableau sont respectivement de l'ordre de 2311,75  $\mu\text{mol/Kg}$  et de 2098,00  $\mu\text{mol/Kg}$ , avec une moyenne de 2182,4 $\pm$ 84,40  $\mu\text{mol/Kg}$ .

**Figure 33:** Distribution verticale du  $\text{TCO}_2$  ( $\mu\text{mol/kg}$ ) à la Station de Raïs Hamidou durant les mois d'Avril, Mai et Juillet

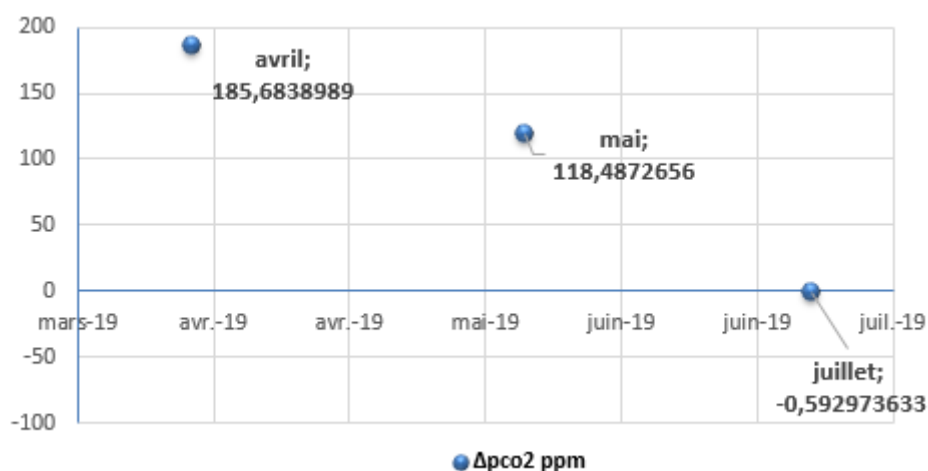
La distribution verticale du  $\text{TCO}_2$  est illustrée sur la figure 33. D'après cette dernière, on constate que les profils de distribution verticale du  $\text{TCO}_2$  sont similaires à ceux de l'alcalinité totale.

Les concentrations du  $\text{TCO}_2$  en surface montrent une légère diminution entre les 1 et 30 m de profondeur. Cette diminution est due probablement à la photosynthèse qui consomme le  $\text{CO}_2$ . Le  $\text{TCO}_2$  est également affecté en surface par les échanges air-mer. Au-delà de cette profondeur les teneurs subissent une augmentation à 50 m de profondeur avec 2366,026  $\mu\text{mol/kg}$  pour le mois d'Avril et 2275,26  $\mu\text{mol/kg}$  pour le mois de Mai. Cette augmentation est associée au minimum de pH et à de faibles concentrations d'oxygène, ce qui indique une dégradation et décomposition de la matière organique à ce niveau.

#### 4.2.4.4 La différence de pression partielle de CO<sub>2</sub> ( $\Delta p_{CO_2}$ )

L'étude de la différence entre la pression partielle de CO<sub>2</sub> dans l'eau et la pression partielle de CO<sub>2</sub> dans l'air à l'interface air-mer nous renseigne sur les éventuels échanges entre ces deux milieux et sur la direction de ces derniers. Les données de pCO<sub>2</sub> de l'air ont été obtenues sur le site de la NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) à la station de Mona Loa : 411,5ppm pour le mois d'Avril ; 413,92ppm pour le mois de Mai et 413,93ppm pour le mois de Juillet 2019.

La distribution du  $\Delta p_{CO_2}$  entre l'eau de mer (1m) et l'air en fonction des trois mois d'étude est illustrée dans la figure ci-dessous (Figure 34).



**Figure 34:** Valeurs du  $\Delta p_{CO_2}$  à l'interface air-mer à travers les trois mois étudiés

D'après les résultats obtenus, la différence de pression partielle de CO<sub>2</sub> enregistrée durant les mois d'Avril et Mai montre des valeurs positives qui indiquent que la station était une source importante de CO<sub>2</sub> pour l'atmosphère. Par contre, au mois de juillet le  $\Delta p_{CO_2}$  est légèrement inférieur à zéro (0), ce qui indique que l'eau est proche de l'équilibre avec l'air avec un léger comportement de puits de CO<sub>2</sub>. Dans tous les cas, les principaux régisseurs des concentrations de CO<sub>2</sub> dans l'eau de surface sont l'intensité de l'activité photosynthétique ainsi que l'effet thermique qui favorise l'augmentation du pCO<sub>2</sub> avec l'augmentation de la température de l'eau.

### 4.3 Etude de corrélation entre les paramètres étudiés

L'étude de la matrice de corrélation bivariée de Pearson (Tableau 18) montre une très bonne corrélation du pCO<sub>2</sub> avec les paramètres physiques (température et salinité) et avec l'oxygène. Ceci confirme que la concentration de ce paramètre est régie principalement par les échanges air-mer, l'effet thermodynamique et la photosynthèse.

Une forte corrélation est également observée entre le système des carbonates et les paramètres physiques (température et salinité).

L'oxygène dissous est bien corrélé avec les silicates et la chlorophylle, ce qui confirme l'hypothèse d'une production phytoplanctonique à base d'espèces à coquilles siliceuses.

**Tableau 18** : Matrice de corrélation bivariée de Pearson entre les différents paramètres étudiés

<i>Paramètres</i>	T	S	O.D	PH	A-T	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SiO <sub>2</sub>	Chl-a	TCO <sub>2</sub>	pCO <sub>2</sub>
T	1	-0,921	-0,531	0,854	-0,715	-0,013	0,018	-0,087	-0,511	-0,303	-0,904	-0,998
S		1	0,188	-0,774	0,784	-0,237	-0,301	-0,088	0,584	0,258	0,835	0,987
O.D			1	-0,441	0,251	-0,307	-0,347	-0,127	0,783	0,669	0,413	0,679
PH				1	-0,705	0,085	0,159	0,082	-0,6	-0,297	-0,888	-0,999
A-T					1	-0,275	-0,35	-0,306	0,471	0,276	0,933	0,953
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>						1	0,93	0,661	-0,543	-0,431	-0,154	0,169
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>							1	0,784	-0,585	-0,466	-0,222	0,196
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>								1	-0,281	-0,105	-0,156	0,177
SiO <sub>2</sub>									1	0,562	0,546	0,076
Chl-a										1	0,31	0,558
TCO <sub>2</sub>											1	0,998
pCO <sub>2</sub>												1

Les cases en jaune désignent une corrélation significative négative

Les cases en vert désignent une corrélation significative positive

# Conclusion

## Conclusion

Notre présente étude a pour but de suivre l'évolution temporelle des paramètres biogéochimiques au niveau d'une station au large de Raïs Hamidou qui se situe au centre de la côte algéroise, entre la baie d'Alger et celle d'El Djamila.

L'analyse des échantillons récoltés durant la saison printanière (Avril, Mai et début Juillet 2019), nous a permis de dresser un premier aperçu des propriétés biogéochimiques de la zone d'études. Les résultats de ce mémoire sont synthétisés dans ce qui suit :

La zone d'études est occupée par des eaux Atlantiques modifiées (MAW) ; La température de l'eau est affectée par la température saisonnière de l'air avec une installation de la thermocline saisonnière à partir du mois de Mai. La salinité est quand-à-elle typiquement méditerranéenne et augmente avec la profondeur et le mélange avec les eaux intermédiaires plus salines.

Les teneurs en oxygène dissous sont variables d'un mois à l'autre selon l'activité photosynthétique. La production primaire atteint son maximum durant le mois d'Avril qui est marqué par un DCM à 30m de profondeur. Cette activité photosynthétique est accompagnée par une production d'oxygène et une consommation importante de sels nutritifs. Le mois de Mai est caractérisé par une faible production primaire sur toute la colonne, tandis que le mois de Juillet est plus productif. Le mois de Juillet semble caractérisé par la prolifération de phytoplancton à coquille siliceuse (exp : les diatomées).

Les teneurs en chlorophylle-a varient dans de fortes proportions pendant la saison printanière et présentent des profils verticaux avec diverses allures et ce à cause de nombreux facteurs (exp : les conditions météorologiques/hydrographiques).

Les variations des concentrations du  $\text{TCO}_2$  et de l'AT sont essentiellement expliquées par les processus physiques, chimiques et biologiques observés. Les concentrations augmentent avec la profondeur sous l'effet de la reminéralisation de la matière organique, de l'augmentation de la salinité et de dissolution des carbonates de calcium. Le pH, par contre, évolue en sens inverse puisqu'il reflète le caractère d'acidité de l'eau (contrairement à l'alcalinité). Ce paramètre est probablement influencé par les échanges de  $\text{CO}_2$  à l'interface air-mer et/ou l'oxydation de la matière organique.

A l'exception du mois de juillet (été) qui est caractérisé par des eaux presque à l'équilibre avec l'atmosphère en  $\text{CO}_2$ , la station de Raïs Hamidou s'est comportée comme une source importante de  $\text{CO}_2$  pour l'atmosphère durant le printemps 2019. Ce comportement est expliqué par l'effet combiné du facteur thermique, des échanges air-mer et de la photosynthèse.

Il est important de signaler également que la zone d'étude est soumise à des pressions anthropiques considérables (port de pêche, cimenterie, rejets urbains) qui présentent un réel danger pour l'écosystème marin. Néanmoins, la zone ouverte de Raïs Hamidou est sujette à l'influence du courant algérien qui semble renouveler constamment les eaux de la région.

Cette étude qui est limitée dans le temps et dans l'espace ne permet certainement pas d'avoir une vue complète sur les processus biogéochimiques de notre zone d'études. L'absence de l'étude du phytoplancton ainsi que l'absence des données de courantologie reste les principales lacunes de notre travail.

### **Perspectives et recommandations**

Pour conclure, il serait intéressant de développer les points suivants afin d'améliorer le programme de suivi de la zone de Raïs Hamidou :

- Améliorer les méthodes de prélèvements et d'échantillonnage en équipant l'embarcation de l'ENSSMAL avec du matériel qui facilite le travail en mer.
- Identifier et dénombrer les espèces phytoplanctoniques serait un complément de valeur dans la compréhension des équilibres biogéochimiques de la zone.
- Utiliser des méthodes d'analyse plus précises afin d'améliorer la qualité des résultats obtenus, notamment en utilisant la méthode fluorimétrique ou la HPLC pour la mesure des concentrations de chlorophylle.
- Analyser quelques paramètres de pollution tels que la teneur en matière organique et la turbidité.
- Améliorer les conditions de travail au laboratoire.
- Faire une compilation des bases de données des études antérieures afin de suivre l'évolution temporelle des paramètres et de faciliter les exercices d'inter-comparaison.
- Un suivi à long terme des paramètres biogéochimiques permettrait de mieux appréhender leur évolution temporelle.
- Ajouter des points de suivi supplémentaires (radiale) afin de mieux appréhender la Biogéochimie de la zone d'intérêt.

# **Bibliographie**

## Bibliographie

- Aminot, A., et Chaussepied, M. (1983). Manuel des analyses chimiques en milieu marin., Paris: CNEXO.
- Aminot, A., et Kerouel, R. (2004). *Hydrologie des Ecosystèmes Marins : Paramètres et Analyses*. France: Ifremer.
- Amiri F, A. (2008). La pollution menace la plage Franco. (Liberté, Éd.) liberté.
- Begovic, M. (2001). Contribution à l'Étude du Système des Carbonates en Méditerranée: Distribution et variation Spatio-Temporelle de la pression Partielle de CO<sub>2</sub> dans les Eaux Superficielles du Bassin Liguro-Provençal. *Thèse de Doctorat*, 6-8. Paris, Océanographie, Météorologie, Envi, Université Paris VI.
- Benbraham, M. A. (2017). *Diagnostic et étude de l'évolution des falaises*. ALGER: ENSSMAL.
- Benzohra. (1993). Les structures hydrodynamiques le long des côtes Algériennes. 33 P. Centre d'Océanologie de Marseille, France.
- Béthoux, G. B. (1998). Arming and freshwater budget change in the Mediterranean since the 1940s heir possible relation to the greenhouse effect. *Geophysical Research Letters*. 25. 1023–1026 p.
- Béthoux et al, B. (2002). temporal trends in nutrient ratio: chemical evidence of Mediterranean écosystém charges driven by human activity. 49.
- Boudjakdji, M. (2008). Etude du cycle biogéochimique du carbone dans le bassin Algero-provençal. 90. Mémoire de magister en sciences de la mer, ISMAL.
- broecker and peng, b. (1982). tracers in the se. New york.
- Bozetine, A. et Zerrouki, M. (2011). Contrution à l'étude du système des carbonates et au suivi de l'état de l'eutrophisation de la baie d' Alger.
- Braik, D. J. (1989). Etude de la dynamique sédimentaire devant Bou Ismail; Sédimentologie, problemes d'érosion du littoral, aménagement. 174. Géologie, Alger: USTHB.
- Codispoti, Brandes, J.A. Christensen, J.P. Devol, A.H., Naqvi, S. W. A., Paerl, H. W. et Yoshinari, T. (1986). *The oceanic fixed nitrogen and nitrous oxide budgets*. USA.
- Copin-Montégut, C. et Begovic, M. (2002). *Distribution of carbonate properties an oxygen along the water column (0-2000m) in the central part of the NW Mediterranean Sea (Dyfamed sit) : influence of winter vertical mixing on air-sea CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> exchanges*. (Vol. Vol.49). (D.-S. R. II, Éd.)
- Copin-Montegut, G. (1996). Chimie de l'Eau de Mer. Institut Océanographique, Paris.

- Dickson, A. (1993). pH buffers for sea water media based on the total hydrogen ion concentration scale. 40:107-118. (D.-s. research, Éd.) part 1 océanographic.
- Dickson, A. G. (1981). . An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data. *Deep-Sea Research*. Pergamon Press,. Vol. 28A, 6, pp. . 609-623.
- Droueche, T. M. (2016). Les paramètres physico-chimiques et les sels nutritifs dans les eaux côtières algéroises. ENSSMAL.
- Ferrani et Chehaima, L. (1998). *Contribution à l'élaboration des données de base de la baie de Zemmouri et l'étude du site de Palm Beach (Baie de Bou-Ismaïl)*. mémoire d'ingénieur, Alger : ISMAL.
- Gaujous. (1995). *La pollution des milieux aquatiques*. Technique et documentation.
- Grau, G. (2000). Apport de l'observation et de la mesure spatiale à la connaissance des océans. Oceanis, Paris.
- Guy, J. E. (2008). *Les puits de carbone*. France: Lavoisier.
- Hamai, L. (2010). inversion tectonique de la marge nord - africane. Center for Research in Astronomy and Astrophysics Geophysics | CRAAG.
- Hassoun, A. E. R., Gemayel, E., Krasakopoulou, E., Goyet, C., Abboud-Abi Saab, M., Guglielmi, V., Touratier, F. et Falco, C. (2015). Acidification of the Mediterranean Sea from anthropogenic carbon penetration. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 102, 1–15.
- Houma-Bachari, F. (2009). Modélisation et cartographie de la pollution marine et de la bathymétrie à partir de l'imagerie satellitaire. 43. Université du val marne PARIS XI France, Sciences de l'Univers et Environnement.
- Houma-Bachari, F. (2007). Caractérisation des polluants de la côte Oranaise et Algéroise par analyse physico-chimique et corrélation avec les données satellites. *Thèse de doctorat*, 225 P. USTHB, Alger, Algérie.
- Jacqueline, B. (2006). *Flux air-mer de CO<sub>2</sub> et salinité à la surface de l'océan par télédétection et mesures autonomes*. paris, Université pierre et Marie Curie.
- Jacques, G. et Treguer, P. (1986). Ecosystème pélagique marin. 243. Collection d'écologie, Paris: Masson.
- Jacques, G. (2008). *Les puits de carbone*. Lavoisier, Paris.
- Journal officiel de la République Algérienne de délimitation du territoire de la commune de Raïs Hamidou. (19/12/1984). 1513.
- Khechni, A. (2012). *Les paramètres physico-chimiques et les sels nutritifs influence continentale et des eaux du large*. ALGER, ENVIRONNEMENT: ENSSMAL.

- Khelil, S. (2014). Les paramètres physicochimiques et les sels nutritifs dans la baie de Bou-Ismaïl.
- Lacaze, J. C. (1996). L'eutrophisation des eaux marines et continentales. Paris : ellipses.
- Le gal, Y. (1988). Biochimie marine. 28. PARIS: Masson.
- Leclaire. (1972). La sédimentation holocène sur le versant Méridional du bassin algéro-baléares (Précontinent algérien). 391 P. Tome XXIV., Paris, France: Éd. Muséum.
- Madi, F. (2009). Apport du système d'information géographique (SIG) pour la modélisation de la couleur des eaux marines. (Cas : la baie d'Alger). *Mémoire d'ingénieur*, ENSSMAL, 4-18-111 p. Alger: ENSSMAL.
- Maroufi, A. (2012). *suivi des paramètres physico-chimiques et des sels nutritifs dans la baie d'el Djamila*. ALGER.
- Maouche S. M. (1987). mécanismes hydrosédimentaires en baie d'Alger. Grenoble, France
- Maroufi, A. (2012). suivi des paramètres physico-chimiques et des sels nutritifs dans la baie d'el Djamila. ALGER.
- Millero, F.J., Lee, K. et Roche, M. (1998). Distribution of alkalinity in the surface waters of the major Oceans. 60, 111-130. Marine Chemistry.
- Millero, F. J. (2013). Chemical Oceanography. New York: CRC Press.
- Millot, F. (1990). The Algerian eddies. 203-219. marseille Nadir, M. (2016). Modélisation numérique de la morphodynamique d'une côte sableuse soumise à l'effet des vagues et des houles cas : Plage Est de SIDI Fredj. 32. Dely-Ibrahim Alger: ENSSMAL.
- Nadir, M. (2016). Modélisation numérique de la morphodynamique d'une côte sableuse soumise à l'effet des vagues et des houles cas : Plage Est de SIDI Fredj. 32. Dely-Ibrahim Alger: ENSSMAL.
- Ourradi, Y. et Seklaoui, S. (2015). Etude de l'eutrophisation et du système des carbonates dans la baie de Bou-Ismaïl en Printemps. ENSSMAL.
- Pauc, H. (1989). L'Intrusion saline et la dynamique des matériaux en suspension au contact fluviomaritime: Regime de L'Intrusion saline et régime d'étiage dans l'Oued Mazafran (Ouest Algérois), . Elsevier science publishers. 1, 87, 95-102. Marine Geology.
- Pilson. (2013). *An introduction to the chemistry of the sea*. UK : CAMBRIDGE.
- Raven, P. (2007). Biologie végétale. 733. Belgique: De Boeck et Larcier.
- Redfield, A.C., Ketchum, B.H. et Richards, F.A. (1963). The influence of organisms on the composition of sea water. In the sea. 02, 26-77. (E. b. York, Éd.)
- Rejsek, F. (2002). Analyse de l'eau : Aspects réglementaire et technique. 358 p . France: Ed CRDPd'Aquitaine.

- Rodier, J. C. (2005). *L'analyse de l'eau* (éd. 8e éd). Belgique: Dunod.
- Roy-Barman, M. (2011). *Géochimie Marine: Circulation Océanique, Cycle de Carbone et Changement Climatique*. Paris : Vuibert.
- Schneider, A., Wallace, D. W. R., Körtzinger, A. (2007). Alkalinity of the Mediterranean Sea, geophysical research letters. *vol, 34 , L15608*.
- Sorensen. (1902). European Association for chemical and molecular sciences . copenhagen.
- Vera, A. (2005). Stratégies de développement du copépode calanoïde mixodiaptomus.
- Wolf-Gladrow D.A., Zeebe, R. E., Klaas, C., Körtzinger, A. Dickson, A. G. (2007). Total alkalinity: The explicit conservative expression and its application to biogeochemical process,. 106,287-300. *Marine Chemistry*.
- Wolf-Gladrow, Z. A. (2001). *CO<sub>2</sub> in sea water: equilibrium, Kinetics, isotopes*, Elsevier Oceanography series.
- Zeebe, R. E. et Wolf-Gladrow, D. (2001). *CO<sub>2</sub> in sea water: equilibrium, Kinetics, isotopes*, Elsevier Oceanography series.
- Zeebe, R. (2012). History of Seawater Carbonate Chemistry, Atmospheric CO<sub>2</sub> and Ocean Acidification. *40*, 141-165. *Earth and Planetary Sciences*.

# **Annexes**

## Annexe n°1 : Oxygène dissous

### 1. Préparation des flacons (calibration des flacons)

La calibration des flacons de l'oxygène dissous est réalisée de la manière suivante ;

- Numérotter chaque flacon ainsi que son bouchon ;
- Laver les flacons à l'eau de robinet, puis à l'eau acidulée à deux reprises, et les rincer abondamment à l'eau distillée, puis les sécher à l'étuve pendant 24 h ;
- Peser 3 fois les flacons vides après les avoir bien essuyé avec un papier absorbant non pelucheux, pour avoir le (P1) ;
- Les remplir d'eau distillée et les boucher sans emprisonner de bulle d'air, puis les essuyer parfaitement avec un papier absorbant non pelucheux ;
- Peser, et recommencer l'opération de remplissage et de pesée 2 fois, pour avoir le (P2) ;
- Calculer le volume pour chaque pesée d'après la relation :

$$V \text{ (ml)} = (P2 \text{ (g)} - P1 \text{ (g)}) / \rho t \text{ (g.cm}^{-3}\text{)}$$

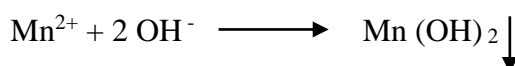
- V : volume du flacon d'oxygène (ml).
- P1 : le poids du flacon vide avec le bouchon (g).
- P2 : le poids du flacon rempli avec le bouchon (g).
- $\rho t$  : la masse volumique de l'eau distillée à la température t (°C).

**Tableau 19:** Données des poids pour la calibration des flacons d'oxygène

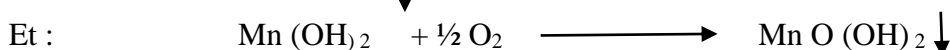
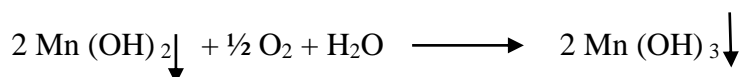
flacons	P <sub>1</sub> (g)	P <sub>2</sub> (g)	T (°c)	(p <sub>2</sub> -p <sub>1</sub> ) g	Volume de flacon (ml)
1	145,27	431,93	25	286,66	287,4072589
2	154,06	435,98	25	281,92	282,6549027
3	158,19	440,73	25	282,54	283,2765189
4	156,39	440,98	25	284,59	285,3318628
5	157,77	440,11	25	282,34	283,0759976
7	154,23	433,51	25	279,28	280,0080209
9	155,52	436,16	25	280,64	281,3715661
10	152,85	438,42	24	285,57	286,3144175
11	150,95	434,47	24	283,52	284,2590736

### 2. Réactions chimiques pour le dosage de l'oxygène dissous

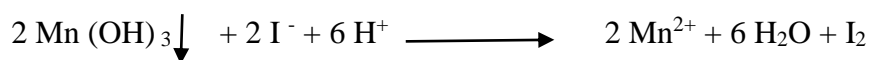
On ajoute Mn<sup>2+</sup> à l'échantillon que l'on précipite à l'aide d'une base forte (AMINOT, et al., 1983) :



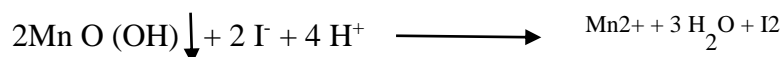
L'oxygène dissous est fixé par le précipité quand Mn passe à des degrés d'oxydation supérieure (III et IV) :



Quand l'oxygène dissous est complètement fixé, on ajoute de l'acide pour dissoudre le précipité et Mn repasse à l'état d'oxydation II en oxydant I<sup>-</sup> en I<sub>2</sub> (solution I a été mise au début):



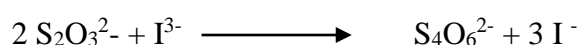
Et :



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



L'iode libéré est dosé par le thiosulfate :



Deux moles de S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> pour doser 1 mole d'I<sup>-</sup> libérée par ½ mole d'oxygène.

**Quatre moles de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (consommé) sont équivalentes à une mole d'oxygène (dans l'échantillon)**

### 3. Réactifs d'oxygène

#### Réactif 1 : Solution de chlorure de manganèse (MnCl<sub>2</sub>)

Dissoudre 600g de MnCl<sub>2</sub>, 4H<sub>2</sub>O de 98 % de pureté dans 600ml d'eau distillée et ajuster à 1l. Cette solution se conserve indéfiniment dans des bouteilles en verre ou en plastique

#### Réactif 2 : Solution basique d'iodure (NaI)

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

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

#### Réactif 3 : Acide sulfurique (H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>)

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

#### Solution de thiosulfate (0,02 N)

Dissoudre 4,96 g de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ,5 H<sub>2</sub>O à 99% de pureté dans un litre d'eau distillée.

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

Cette solution est instable et doit être préparée tous les 15 jours, même si elle est titrée avec le  $\text{KIO}_3$ .

#### Solution étalon de $\text{KIO}_3$ (0,1 N)

Sécher à  $105^\circ\text{C}$  pendant 1 heure du  $\text{KIO}_3$  à 99,85 % de pureté, laisser refroidir au dessiccateur et peser exactement 3,567 g et le dissoudre dans un litre d'eau distillée. Cette solution se conserve à l'abri de la lumière et dans des flacons hermétiques.

#### 4. Détermination du blanc chimique

- 1<sup>ère</sup> sortie : Le 02/04/2019

Tests	vég <sub>1</sub> (ml)	Vf (ml)	Vf-Vég <sub>1</sub> (ml)	vég <sub>2</sub> (ml)	B (ml)
test 1	4,792	4,87	0,078	4,668	0,046
test 2	4,793	4,874	0,081	4,715	-0,003
test 3	4,793	4,864	0,071	4,7	0,022

Le blanc chimique représente la moyenne entre les trois tests : B = 0,021ml

- 2<sup>ème</sup> sortie : Le 21/05/2019

Tests	vég <sub>1</sub> (ml)	Vf (ml)	Vf-Vég <sub>1</sub> (ml)	vég <sub>2</sub> (ml)	B (ml)
test 1	5,245	5,316	0,071	5,187	0,037
test 2	5,269	5,372	0,103	5,129	0,045
test 3	5,263	5,321	0,058	5,145	-0,062

Le blanc chimique représente la moyenne entre les trois tests : B = 0,014ml

- 3<sup>ème</sup> sortie : Le 02/07/2019

Tests	vég <sub>1</sub> (ml)	Vf (ml)	Vf-Vég <sub>1</sub> (ml)	vég <sub>2</sub> (ml)	B (ml)
test 1	5,193	5,288	0,095	5,065	0,033
test 2	5,183	5,260	0,077	5,102	0,008
test 3	5,172	5,278	0,106	5,069,	0,003

Le blanc chimique représente la moyenne entre les trois tests : B = 0,014ml

#### 5. Calcul de la concentration de thiosulfate

- $V_{\text{KIO}_3} = 1 \text{ ml}$
- $N_{\text{KIO}_3} = 0,1 \text{ N}$

Date	V <sub>thio</sub> (ml)	N <sub>thio</sub> (mol/l)
02/04/2019	4,792	0,020
21/05/2019	5,260	0,0190
02/07/2019	5,182	0,0193

- V<sub>thio</sub> : volume moyen de thiosulfate des trois tests (ml).
- V<sub>KIO<sub>3</sub></sub> : volume de  $\text{KIO}_3$  utilisé pour la standardisation (ml).
- N<sub>KIO<sub>3</sub></sub> : concentration de  $\text{KIO}_3$  (mol/l).
- N<sub>thio</sub> : concentration de thiosulfate (mol/l).

**6. Solubilité de l'oxygène dissous (concentration d'oxygène dissous en  $\mu\text{mol.kg}^{-1}$ )**

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

$$\ln \text{CO}_2^* = A1 + A2 \times (100/T) + A3 \times \ln(T/100) + A4 \times (T/100) + S \times [B1 + B2(T/100) + B3 \times (T/100)^2]$$

$\text{CO}_2^*$  : Solubilité de l'oxygène en  $\mu\text{mol.kg}^{-1}$ ,

- **S** : Salinité de l'eau de mer ( $\text{g.kg}^{-1}$ ),
- **T** : température absolue de l'eau :  $T \text{ (K)} = \theta \text{ (}^\circ\text{C)} + 273,15$ . Avec :  $\theta \text{ (}^\circ\text{C)}$  la température potentielle calculée par la formule de Bryden (1973) adoptée par l'UNISCO (1983) :

$$\theta \text{ (}^\circ\text{C)} = T - ((A1 \times T + A2) \times T + A3) \times p + ((B1 \times T + B2) \times (S - 35)) + ((C1 \times T + C2) \times T + C3) \times T + D1 \times p + E1 \times T + E2 \times S - 35 + F1 \times T + F2 \times T + F3 \times T + G1$$

- $\theta$  : température potentielle en  $^\circ\text{C}$ ,
- T : température mesurée de l'eau en  $^\circ\text{C}$ ,
- P : pression à une profondeur Z. ( $p = Z/10$ )
- A1, A2, A3, B1, B2, C1, C2, C3, D1, E1, E2, F1, F2, F3, G1 : sont des constants.

**Tableau 20:** Constantes de la formule de calcul de la température potentielle

Constantes	Valeurs	Constantes	Valeurs	Constantes	Valeurs
<i>A1</i>	$-2,1687 \times 10^{-16}$	<i>C1</i>	$-5,4481 \times 10^{-14}$	<i>E2</i>	$1,8932 \times 10^{-6}$
<i>A2</i>	$1,8676 \times 10^{-14}$	<i>C2</i>	$8,733 \times 10^{-12}$	<i>F1</i>	$6,6228 \times 10^{-10}$
<i>A3</i>	$-4,6206 \times 10^{-13}$	<i>C3</i>	$-6,7795 \times 10^{-10}$	<i>F2</i>	$-6,836 \times 10^{-8}$
<i>B1</i>	$2,7759 \times 10^{-12}$	<i>D1</i>	$1,8741 \times 10^{-8}$	<i>F3</i>	$8,5258 \times 10^{-6}$
<i>B2</i>	$-1,1351 \times 10^{-10}$	<i>E1</i>	$-4,2393 \times 10^{-8}$	<i>G1</i>	$3,5803 \times 10^{-5}$

**Annexe n°2 : Alcalinité Totale**

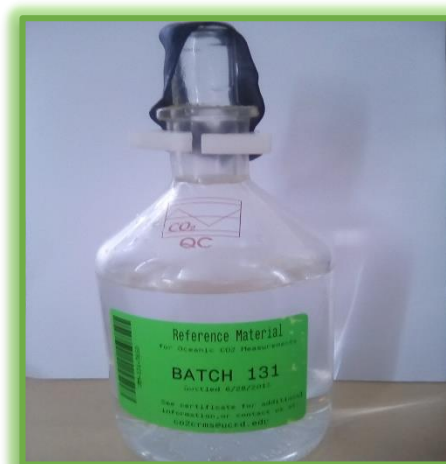
- **Préparation du titrant HCl :**

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

- Prélever 8,28 ml d'acide chlorhydrique concentré à 37 % de pureté et de 1,19 de densité ;
- Le verser sur un fond d'eau distillée dans une fiole de 1L et compléter jusqu'au trait de jauge.

- **Solution étalon CRM**

Le CRM est une solution étalon de DICKSON (BATCH 131) dont les valeurs de TCO<sub>2</sub> et d'AT sont reportées sur la fiche technique suivante (Figure 34) :



**Figure 35:** solution étalon de CRM

*Certificate of Analysis*

**Reference material for oceanic CO<sub>2</sub> measurements**

Batch 131 (Bottled on June 28, 2013)

This reference material consists of natural sea water sterilized by a combination of filtration, ultra-violet radiation and addition of mercuric chloride. Analysis Results The various procedures used for these analyses are detailed overleaf.

Salinity	33.621
Total dissolved inorganic carbon	2028.99 ± 0.65 μmol·kg <sup>-1</sup> (9 ; 9)
Total alkalinity	2241.35 ± 1.11 μmol·kg <sup>-1</sup> (30 ; 15)
Phosphate	0.47 μmol·kg <sup>-1</sup>
Silicate	3.8 μmol·kg <sup>-1</sup>
Nitrite	0.0 μmol·kg <sup>-1</sup>
Nitrate	0.63 μmol·kg <sup>-1</sup>

### **Annexe n°3 : Chlorophylle-a**

Les réactifs utilisés pour la mesure de la chlorophylle-a sont les suivants :

- **Préparation de l'acétone à 90%**

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

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

- **Préparation de l'HCl 0,3N**

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

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

## Annexe n°4 : Dosage des sels nutritifs

### 1/ Dosage des phosphates

#### 1- Réactifs

##### 1-1 Solution de molybdate d'ammonium :

Produits chimiques exigés :

Tartrate de potassium et d'antimoine ( $(K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot 5H_2O)$ )	.....	230 mg
Acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) 97%	.....	69,4 ml
Molybdate d'ammonium ( $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ )	.....	6g
Eau distillée $H_2O$	.....	1000 ml
FFD <sub>6</sub>	.....	2 ml

#### Préparation

Dissoudre le tartrate de potassium et d'antimoine ( $(K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot 5H_2O)$ ) dans  $\pm$  800 ml d'eau distillée. Ajouter soigneusement acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) en mélangeant constamment. Ajouter le molybdate d'ammonium ( $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ ) et dissoudre. Ajuster à 1 litre avec l'eau distillée puis ajouter 2 ml de FFD<sub>6</sub> et mélanger.

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

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

##### 1-2 Solution d'acide ascorbique

Produits chimiques exigés :

Acide ascorbique ( $C_6H_6O$ )	.....	6 g
Acétone ( $C_3H_6O$ )	.....	60 ml
Eau distillée	.....	1000 ml
FFD <sub>6</sub>	.....	2 ml

#### Préparation

Dissoudre l'acide ascorbique ( $C_6H_6O$ ) dans  $\pm$  800 ml d'eau distillée. Puis ajouter l'acétone ( $C_3H_6O$ ). Ajuster avec de l'eau distillée puis ajouter le FFD<sub>6</sub> et mélanger.

**Note :**

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

**Liquide de rinçage :**

Eau fraîchement distillée H<sub>2</sub>O (régénérée chaque semaine).

## 2- Préparation des solutions étalons

### 2-1 Solution mère de 100 ppm P (\*)

Produits chimiques exigés ;

Dihydrogène o-phosphate de potassium ( $KH_2PO_4$ )	..... 0,4394 g
Eau distillée	.....1000ml

#### Préparation

Dissoudre le dihydrogène o-phosphate de potassium ( $KH_2PO_4$ ) dans ± 800 ml d'eau distillée. Ajuster avec de l'eau distillée et mélanger.

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

(\*) : Les concentrations des solutions étalons sont transformées en  $\mu\text{mol/l}$  de  $PO_4^{3-}$ .

### 2-2 Solution fille de 10 ppm P

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

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

## 2/ Dosage des Nitrites et nitrates

### 1- Réactifs

#### 2-1 Solution tampon

Produits chimiques exigés :

chlorure d'ammonium $NH_4Cl$	..... 50 g
solution d'ammonium $NH_4OH$ (25%)	..... ±1 ml
Hydroxyde de sodium $NaOH$	..... 5 g
eau distillée	..... 1000ml
Bridj 35 (30%)	..... 3ml

#### Préparation

Dissoudre le chlorure d'ammonium dans 800 ml d'eau distillée. Ajuster le pH à 8,2 avec l'ajout de la solution d'ammonium, Ajouter l'hydroxyde de sodium et dissoudre. Ajuster avec de l'eau distillée, ajouter le Bridj 35 et mélanger.

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

#### 2-2 Réactifs colorant

Produits chimiques exigés :

acide o-phosphorique $H_3PO_4$ (85%)	.....	150ml
Sulfanilamide ( $C_6H_8N_2O_2S$ )	.....	10g
$\alpha$ - Naphtyléthylène diamine dihydrochloride ( $C_{12}H_{16}C_{12}N_2$ )	.....	0,5g
Eau distillée	.....	850ml

### Préparation

Diluer l'acide o-phosphorique dans  $\pm 700$  ml d'eau distillée. Ajouter le Sulfanilamide et le  $\alpha$  - Naphtyléthylène diamine dihydrochloride et dissoudre. Ajuster à 1 litre avec de l'eau distillée et mélanger.

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

### Liquide de rinçage :

Eau fraîchement distillée  $H_2O$  (régénérée chaque semaine).

## 2- Préparation des solutions étalons

### 2-1 Solution mère de 100 ppm N (\*)

Produits chimiques exigés :

Nitrate de sodium ( $NaNO_3$ )	.....	0,6068g
Eau distillée	.....	1000ml

### Préparation

Dissoudre le nitrate de sodium dans  $\pm 800$  ml d'eau distillée. Ajuster avec de l'eau distillée et mélanger.

Note : La solution est stable pendant 4 semaines. Conserver à  $4^\circ C$  quand la solution n'est pas utilisée.

(\*) : Les concentrations des solutions étalons sont transformées en  $\mu\text{moles/l}$  de  $N-NO_3^-$  ou de  $N-NO_2^-$  puis en  $\mu\text{mol/l}$  de  $NO_3^-$  ou de  $NO_2^-$ .

### 2-2 Solution fille de 10 ppm N

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

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

## 3- Préparation de la colonne réductrice

### 3-1 Solution d'acide chlorhydrique (4N)

Produits chimiques exigés :

Acide chlorhydrique $HCl$ (32%)	.....	400ml
---------------------------------	-------	-------

Eau distillée H<sub>2</sub>O .....600ml

### **Préparation**

Diluer l'acide chlorhydrique dans 600 ml d'eau distillée.

### **3-2 Solution de sulfate de cuivre**

Produits chimiques exigés :

Sulfate de cuivre (*CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O*) ..... 20 g

Eau distillée .....1000ml

### **Préparation**

Dissoudre le sulfate de cuivre dans ± 800 ml d'eau distillée. Ajuster avec de l'eau distillée et mélanger.

### **3-3 Cadmium**

Produits chimiques exigés :

Granules de cadmium tamisé (taille de 0,3 à 1mm) .....2, 5 g

### **Procédure de remplissage :**

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

-Agiter pendant 1 minute.

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

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

-Sécher les granules de cadmium.

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

-Remplir jusqu'à ± 5 mm du sommet.

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

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

-placer la colonne dans le système.

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

**3/ Dosage des silicates****1- Réactifs****1-1 Solution d'acide sulfurique 4,5 mol/l**

Produits chimiques exigées :

Acide sulfurique $H_2SO_4$ (95-97 %)	.....10ml
Eau distillée $H_2O$	..... 1000ml
FFD <sub>6</sub>	.....2ml

**Préparation**

Diluer l'acide sulfurique dans  $\pm 800$ ml d'eau distillée et compléter au volume après refroidissement avec l'eau distillée puis ajouter FFD<sub>6</sub> et mélanger.

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

**1-2 Solution de molybdate d'ammonium**

Produits chimiques exigées :

Molybdate d'ammonium	.....20g
Eau distillée $H_2O$	..... 1000ml
FFD <sub>6</sub>	.....2ml

**Préparation**

Diluer le molybdate d'ammonium dans  $\pm 800$ ml d'eau distillée et compléter au volume après refroidissement avec l'eau distillée puis ajouter FFD<sub>6</sub> et mélanger.

Note : Conservée dans un flacon en plastique à l'abri de la lumière, cette solution est stable pendant 1jour à température ambiante.

**1-3 Solution d'acide oxalique**

Produits chimiques exigés :

Acide oxalique $C_2H_2O_4, 2H_2O$	.....44g
eau distillée $H_2O$	.....1000ml
acide ascorbique	.....40g

**Préparation**

Dissoudre l'acide oxalique dans  $\pm 800$ ml d'eau distillée, Ajuster a 1litre avec l'eau distillée et mélanger

Note : Conservée dans un flacon en plastique, cette solution est stable pendant 1 mois conserver à 4°C quand la solution n'est pas utilisée.

#### 1-4 Solution d'acide ascorbique

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

#### Liquide de rinçage :

Eau fraîchement distillée  $H_2O$ .

### 2- Préparation des solutions étalons

#### 2-1 Solution mère de 100 ppm Si(\*)

Produits chimiques exigés :

Métasilicate de sodium  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$  .....1,0119g

Eau distillée  $H_2O$  .....1000ml

#### Préparation

Dissoudre le Métasilicate de sodium dans  $\pm 800$ ml d'eau distillée, Ajuster à 1 litre avec l'eau distillée et mélanger.

**Note :** la solution est stable pendant 1 mois. Conserver dans une bouteille en polyéthylène.

#### 2-2 Solution fille de 10 ppm Si

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

**Note :** préparer la solution fille à 10 ppm Si chaque semaine et les standards chaque jour.

Conserver dans une bouteille en polyéthylène.

(\*) : Les concentrations des solutions étalons sont transformées en  $\mu\text{mol/l}$  de  $SiO_4^-$ .

### 2/ les gammes d'étalonnages

La préparation des gammes pour les standards est nécessaire avant de commencer le dosage



**Figure 37:** Préparation des standards pour les sels dosés

#### 2-1 Gamme d'étalonnage des Nitrates

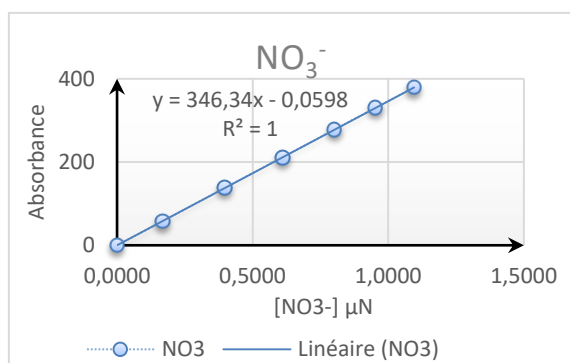
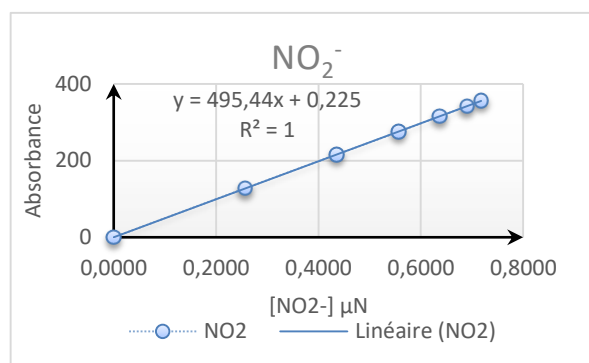
**Tableau 21:** Gamme d'étalonnage des Nitrates

Standards	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] μmol/l	Hauteur des pics (unité digitale)
Standard n°1	0,1686	58
Standard n°2	0,3979	138
Standard n°3	0,6098	211
Standard n°4	0,8015	278
Standard n°5	0,9528	330
Standard n°6	1,0954	379

#### 2-2 Gamme d'étalonnage des Nitrites

**Tableau 22:** Gamme d'étalonnage des Nitrites

Standards	[NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ] μmol/l	Hauteur des pics (unité digitale)
Standard n°1	0,2570	128
Standard n°2	0,4354	216
Standard n°3	0,5574	276
Standard n°4	0,6370	316
Standard n°5	0,6904	342
Standard n°6	0,7176	356


**Figure 38:** Droite d'étalonnage des nitrates

**Figure 39:** Droite d'étalonnage des nitrites

2-3 gamme d'étalonnage des ortho-phosphates

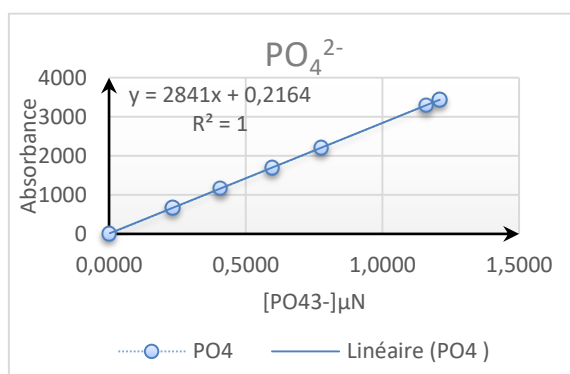
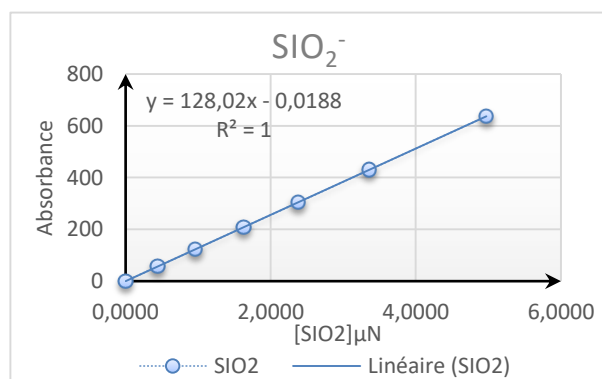
**Tableau 23:** gamme d'étalonnage des ortho-phosphates

Standards	$[PO_4^{3-}] \mu mol/l$	Hauteur des pics (unité digitale)
Standard n°1	0,2329	662
Standard n°2	0,4074	1158
Standard n°3	0,5966	1695
Standard n°4	0,7764	2206
Standard n°5	1,1596	3295
Standard n°6	1,2095	3436

2-4 gamme d'étalonnage des silicates

**Tableau 24:** gamme d'étalonnage des silicates

Standards	$[SiO_2^-] \mu mol/l$	Hauteur des pics (unité digitale)
Standard n°1	0,4423	57
Standard n°2	0,9627	123
Standard n°3	1,6316	209
Standard n°4	2,3785	304
Standard n°5	3,3598	430
Standard n°6	4,9738	637


**Figure 40:** Droite d'étalonnage des ortho-phosphates

**Figure 41:** Droite d'étalonnage des silicates