

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

المدرسة الوطنية العليا لعلوم البحر و تهيئة الساحل

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



**MÉMOIRE DE FIN D'ÉTUDES EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME
D'INGÉNIEUR D'ETAT EN SCIENCES DE LA MER**

Option : ENVIRONNEMENT

Thème

**Suivi de l'état d'eutrophisation et rôle de la baie d'Alger
comme source ou puits de CO₂ pour l'atmosphère**

Présenté par :

DJERIDI Housseem.

MANSOURI Toufik.

Soutenu le 17/07 /2012 devant le jury composé de :

Mr. GUERFI M

Maitre de conférences (ENSSMAL)

Président

M^{elle}. AIT AMEUR N

Maitre de conférences (ENSSMAL)

Promotrice

M^{elle}. LOUANCHI F

Professeur (ENSSMAL)

Examinatrice

Mr. HAMDI B

Professeur (ENSSMAL)

Examineur

Promotion : 2011/2012

Remerciements

Nous tenons à remercier Mademoiselle **Ait Ameur** pour nous avoir encadrés pendant ce travail. Nous la remercions également de nous avoir donné un sujet dans lequel nous avons pu nous réaliser jour après jour malgré toutes les difficultés rencontrées. Nous voudrions aussi la remercier pour ses conseils et ses critiques constructives

Nous tenons également à remercier très chaleureusement les membres de Jury qui nous ont fait l'honneur d'examiner ce travail :

Monsieur **Guerfi** qui nous a fait l'honneur d'accepter la présidence de ce jury. Mademoiselle **Louanchi** et Monsieur **Hamdi** d'avoir accepté d'examiner ce modeste travail.

Nous tenons à remercier d'une façon toute particulière el Za3im **Zerrouki Mohamed** (étudiant en première année magistère) qui nous a aidés pendant tout ce travail, nous le remercions encore pour ses encouragements et pour le temps précieux qu'il nous a consacré toutes les fois que cela était nécessaire.

Le présent travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie de Sidi Fredj où nous avons trouvé auprès de leurs membres l'aide matérielle et le soutien moral nécessaire à sa réalisation. Pour leur patience et leur sollicitude, je tiens modestement à présenter mes sincères remerciements à « **Eddalia N, Azzouz M, Ounadi F et Boudjellal Y** », trouvent ici toute nos sympathie, remerciements et reconnaissances pour leurs aides, disponibilités et conseils.

Nous tenons à remercier le laboratoire de Conservation et Valorisation des Ressources Marines (CVRM) de l'ENSSMAL

Dédicaces

À mes très, très chers parents, source d'amour
et d'affection ;

À mes très chers frères, Aïmen,
Raouf, Azedin, qui comptent
énormément pour moi ;

À tous mes autres proches exclusivement mes
grand-père mes tantes Meriem et Aïcha ;

À mes chers amis, Ali, Khaled,
Kamel, Hamza , Bilel et Lakhdar à qui je
tiens plus particulièrement ; j'espère que je
n'ai oublié personne ;

À toutes les personnes qui m'ont soutenu et
encouragé tout au long de cette année ;

Ainsi qu'à tous ceux qui me connaissent à
l'ENSSMAL et avec qui j'ai passé cinq ans
inoubliables ;

À vous tous qui m'aimez ;

À ma vie loulou ;))

À Houssein, mon binôme qui est sérieux
et toujours en bonne humeur ;

Je dédie ce travail.

Toufik Mansouri le 15 /07/2012

JE DÉDIE CE TRAVAIL :

À MES CHERS PARENTS QUI M'ONT TOUJOURS APPORTÉ LEUR
SOUTIEN ET LEUR APPUI AFIN D'ARRIVER AU TERME CE TRAVAIL.

À MES AIMABLES FRÈRES ET SUEUR.

À SAWSEN

À TOUS MES AMIS(ES)

À TOUTES LES PERSONNES QUI M'ONT SOUTENU ET ENCOURAGÉ TOUT
AU LONG DE CETTE ANNÉE

HOUSSEM

SOMMAIRE

Introduction.....	1
I.1. Problématique de changement climatique et effet de serre	3
I.1.1. L'effet de serre	3
I.1.2. L'homme est le responsable des changements climatiques actuels	4
I.2. Les échanges de CO ₂ entre l'océan et l'atmosphère	6
I.2.1. Aspect thermodynamique.....	7
I.2.1.1. Effet de la température	7
I.2.1.2. Effet du système des carbonates	8
I.3. Les processus influençant le système des carbonates	10
I.3.1. La photosynthèse.....	11
I.3.2. la reminéralisation	11
I.3.3. la formation de coquilles en carbonate de calcium (CaCO ₃)	11
I.3.4. la dissolution de CaCO ₃	11
I.4. Les différentes pompes du CO ₂	12
I.5. Cinétique des transferts de gaz à l'interface air-mer	13
I.5.1. Le carbone dans les océans (effet tampon)	14
I.6. Les sels nutritifs dans l'océan	15
I.6.1. Différentes formes des sels nutritifs.....	15
I.6.1.1. Nitrites (NO ₂ ⁻) et nitrates (NO ₃ ⁻)	15
I.6.1.2. Orthophosphates	17
I.6.1.3. Silicates :.....	17
I.6.2. Les rapports élémentaires, dits de Redfield	18
I.6.3. Production primaire et chlorophylle.....	18
I.6.3.1. Nouvelle production (PN)	19
I.6.3.2. Production régénérée (PR).....	19
I.6.4. La reminéralisation.....	19
I.7. Définition de l'eutrophisation	20
I.7.1. La Méditerranée et l'eutrophisation	21
II.1. La Baie d'Alger.....	22
II.1.1. Présentation du site d'étude	22
II.1.2. Facteurs hydrodynamiques	24
✓ La houle	24

✓ Les courants	24
II.1.3. Campagne en mer et localisation des stations d'échantillonnage :	26
III.1. Matériel de Prélèvements	29
III.2. Echantillonnage et conservation.....	29
III.3. Mesure des paramètres physicochimiques :	30
III.3.1. Mesure de température (paramètres physique seulement)	30
III.3.2. Mesure de salinité	30
III.3.3. Mesure de pH.....	31
III.3.3.1. Préparation des tampons	32
III.3.3.2. Étalonnage de pH-mètre	32
III.3.3.3. Mesure des valeurs de pH	32
III.4. Mesures de l'oxygène dissous.....	33
III.4.1. Préparation de titrant	33
III.4.2. Appareil de dosage automatique.....	33
III.4.3. Principe de la méthode	33
III.4.4. Mode de dosage	34
III.4.5. Mode d'étalonnage du Thiosulfate	34
III.4.6. Calcul des erreurs	35
III.4.7. Calcul de l'UAO	36
III.5. Mesure des sels nutritifs dissous	36
III.5.1. Gammes étalons.....	37
III.5.2. La reproductibilité des gammes.....	37
III.5.3. Principe de dosage des sels nutritifs	37
III.6. Mesure de la matière en suspension (MES).....	38
III.7. La matière organique dans l'eau de mer (MOP).....	38
III.8. Dosage d'alcalinité totale	39
III.8.1. Principe de la méthode	39
III.8.2. Préparation de titrant (HCL).....	39
III.8.3. Préparation du blanc	39
III.8.4. Préparation des standards	39
III.8.5. Procédé de dosage	40
III.8.6. L'étalonnage de la mesure de l'alcalinité	40
III.8.7. Expression des résultats.....	41

III.8.8.Méthode de Gran :	42
III.8.9.Tests de reproductibilité :	43
III.8.10.Calcul du pCO ₂ et TCO ₂	44
III.8.11.Calcul de ΔpCO ₂ et des flux air-mer :	44
III.8.12. Normalisation d'AT, TCO ₂ , pCO ₂ :.....	45
III.8.12.1.Normalisation de l'alcalinité à salinité constante :	45
III.8.12.2.Normalisation de TCO ₂ à température constante :	45
IV.1.Distribution et variations des paramètres mesurés.....	47
IV.1.1Température.....	47
IV.1.2.Salinité.....	49
IV.1.3.Le pH.....	50
IV.1.4.L'oxygène dissous et l'utilisation apparente en oxygène.....	51
IV.1.5.Sels nutritifs.....	54
IV.1.5.1.Nitrates (NO ₃ ⁻).....	54
IV.1.5.2.Nitrites (NO ₂ ⁻) :.....	55
IV.1.5.3.Ammonium (NH ₄ ⁺) :.....	57
IV.1.5.4.Phosphate :.....	58
IV.1.5.5.Les silicates.....	59
IV.1.6.La matière en suspension	64
IV.1.7.La matière organique particulaire.....	64
IV.1.8. Carbone inorganique dissous.....	66
IV.1.9. Alcalinité totale :.....	67
IV.1.10. pCO ₂ et flux de CO ₂ :.....	68
IV.2.Les paramètres hydrologiques	70
IV.2.1.Diagramme température-salinité (T-S):	70
IV.3.Les sels nutritifs dans la baie	71
IV.3.1.Rapport nitrates-phosphates	71
IV.4.Les paramètres des carbonates et O ₂ dissous	72
IV.4.1. oxygène dissous-température	72
IV.4.2. Paramètres contrôlant la distribution du TCO ₂	73
TCO ₂ -O ₂	73
TCO ₂ -UAO	73
IV.4.2.1. Diagramme TCO ₂ -température et TCO ₂ -salinité :	74

IV.4.3. Relations entre AT/S et AT/ TCO ₂ :	76
IV.4.4. pCO ₂ -T et pCO ₂ -O ₂	77
Conclusion.....	79
Bibliographie	
Annexe	

Liste des figures

Figure 1 : Suivi mensuel de l'anomalie de température planétaire (par rapport à la moyenne statistique (1979 - 2010)).....	5
Figure 2 : Evolution de concentration en CO ₂ dans l'atmosphère mesurée au Mauna Loa	6
Figure 3 : Représentation schématique du cycle du carbone d'après [IPCC, 2007].....	7
Figure 4 : Variations des rapports des espèces carbonatées avec TCO ₂ , en fonction du pH ...	9
Figure 5 : Pompe thermodynamique et biologique (Cours M2-ICE 2007 Roy-Barman).....	12
Figure 6 : Effet des variations de pCO ₂ sur les flux de CO ₂ entre l'océan et l'atmosphère en fonction de la latitude. (Cours M2-ICE 2007 Roy-Barman).....	13
Figure 7 : Transfert de gaz à la surface de l'océan. (Cours M2-ICE 2007 Roy-Barman)	14
Figure 8 : Cycle global des sels nutritifs : production et minéralisation de la matière organique, (Inspiré de Jacques et Tréguer, 1986).	20
Figure 9 : Situation géographique de la baie d'Alger (Mansouri et Djeridi ,2012)	22
Figure 10 : Principaux rejets d'eaux usées dans la baie d'Alger (LEM 1998).	23
Figure 11 : Bilan des courants de dérive et dynamique sédimentaire dans la baie d'Alger. (LEM, 1998).....	25
Figure 12 : Baie d'Alger (Google earth, 2012)	26
Figure 13 : Courbe des gammes étalons pour la salinité.....	31
Figure 14 : Titrateur automatique pH/Redox pour O ₂ et AT	33
Figure 15 : L'auto Analyser San Plus (SCALAR [®] 1996) (www.skalar.fr/pr_san.htm)	37
Figure 16 : Droite D'étalonnage pour l'alcalinité	41
Figure 17 : Courbe de titrage d'alcalinité totale : pH en fonction du volume d'acide ajouté ..	42
Figure 18 : Fonction de Gran en fonction du volume d'acide ajouté.....	43
Figure 19 : Détermination du point d'équivalence par la méthode de Gran	43
Figure 20 : Carte de la distribution horizontale de Température dans les eaux de surface.....	47
Figure 21 : Carte de la distribution horizontale de Température dans les eaux du fond.....	48
Figure 22 : Carte de la distribution horizontale de salinité dans les eaux de surface.....	49
Figure 23 : Carte de la distribution horizontale de salinité dans les eaux du fond.....	50
Figure 24 : Carte de la distribution horizontale de pH dans les eaux de la surface	50
Figure 25 : Carte de la distribution horizontale de pH dans les eaux de fond	51
Figure 26 : Carte de la distribution horizontale d'O ₂ dans les eaux de la surface	52
Figure 27 : Carte de la distribution horizontale d'O ₂ dans les eaux de fond.....	52
Figure 28 : Carte de la distribution horizontale d'UAO dans les eaux de surface	53
Figure 29 : Carte de la distribution horizontale d'UAO dans les eaux de fond	53
Figure 30 : Carte de la distribution horizontale des nitrates dans les eaux de surface.....	54
Figure 31 : Carte de la distribution horizontale des nitrates dans les eaux de fond	55
Figure 32 : Carte de la distribution horizontale des nitrites dans les eaux de surface	56
Figure 33 : Carte de la distribution horizontale des nitrites dans les eaux de de fond.....	56
Figure 34 : Carte de la distribution horizontale d'ammonium dans les eaux de surface	57
Figure 35 : Carte de la distribution horizontale d'ammonium dans les eaux de fond.....	57
Figure 36 : Carte de la distribution horizontale des phosphates dans les eaux de surface.....	58
Figure 37 : Carte de la distribution horizontale des phosphates dans les eaux de fond	59
Figure 38 : Carte de la distribution horizontale des silicates dans les eaux de surface.....	59
Figure 39 : Carte de la distribution horizontale des silicates dans les eaux de fond	60
Figure 40 : Carte de la distribution horizontale de MES dans les eaux de surface	64

Liste des figures

Figure 41 : Carte de la distribution horizontale de MOP dans les eaux de surface	65
Figure 42 : Carte de la distribution horizontale de TCO ₂ dans les eaux de surface.....	66
Figure 43 : Carte de la distribution horizontale de TCO ₂ dans les eaux de fond.....	66
Figure 44 : Carte de la distribution horizontale d'alcalinité dans les eaux de surface.....	67
Figure 45 : Carte de la distribution horizontale d'alcalinité dans les eaux de fond	67
Figure 46 : Carte de la distribution horizontale des pCO ₂ dans les eaux de surface.....	68
Figure 47 : Carte de la distribution horizontale de la ΔpCO ₂ dans les eaux de surface.....	69
Figure 48 : Carte de la distribution du flux air-mer dans les eaux de surface.....	69
Figure 49 : Diagramme température-salinité dans les eaux de la baie d'Alger	70
Figure 50 : Diagramme de corrélation Nitrates-Phosphates dans la baie d'Alger	71
Figure 51 : Diagramme de corrélation O ₂ -t dans la baie d'Alger	72
Figure 52 : Diagramme de corrélation O ₂ -TCO ₂ normalisé dans la baie d'Alger	73
Figure 53 : Diagramme de TCO ₂ en fonction de l'UAO	73
Figure 54 : Diagramme de corrélation TCO ₂ -température au niveau de la baie d'Alger	74
Figure 55 : Diagramme de corrélation TCO ₂ en fonction de la Température.....	74
Figure 56 : Diagramme de la TCO ₂ en fonction de la Température	75
Figure 57 : Diagramme de corrélation TCO ₂ -Salinité au niveau de la baie d'Alger	75
Figure 58 : Diagramme de corrélation AT normalisée-Salinité au niveau de la baie d'Alger.	76
Figure 59 : Diagramme de la TCO ₂ en fonction de l'alcalinité totale.....	77
Figure 60 : Diagramme de corrélation de la pression partielle de CO ₂ dans l'eau de mer en fonction de la température au niveau de la baie d'Alger.....	78
Figure 61 : Diagramme de corrélation de la pression partielle de CO ₂ dans l'eau de mer en fonction d'oxygène au niveau de la baie d'Alger.	78

Liste des tableaux

Tableau 1 : Coordonnées géographiques des stations réalisées dans la baie d'Alger.....	27
Tableau 2: Les différents flacons utilisés lors de l'échantillonnage	29
Tableau 3: les valeurs moyennes et extrêmes des paramètres étudiés dans les eaux de la baie d'Alger.	47
Tableau 4 : Tableau comparatif des sels nutritifs entre nos résultats et ceux obtenues par Eddalia, Taoudiat, Bozetine et Zerrouki	61

Introduction

Le fonctionnement des écosystèmes marins côtiers et océaniques est gouverné par des processus physiques et biogéochimiques dont les interactions sont complexes et encore insuffisamment comprises à ce jour. Les cycles biogéochimiques et les écosystèmes marins répondent à des cycles climatiques naturels et sont également influencés par des forçages d'origine anthropique (e. g. le réchauffement climatique, Harley et al. 2006, Intergovernmental Panel on Climate Change, Working Group II 2007).qui peuvent altérer les cycles naturels.

Il s'agit de mieux comprendre l'impact du changement global sur les zones océaniques et côtières et son importance relative par rapport aux activités humaines locales (global vs local). Afin de mieux distinguer la variabilité naturelle dans les cycles biogéochimiques des changements induits par les activités anthropiques, il s'avère nécessaire d'étudier les interactions entre les processus physiques et biogéochimiques de manière régulière sur de longues périodes de temps afin d'améliorer notre compréhension de la sensibilité de l'océan au changement climatique global.

En effet, l'étude du cycle océanique du CO₂ est rendue complexe par sa variabilité spatio-temporelle liée à des processus physiques et biologiques. Il est donc nécessaire d'avoir une bonne connaissance de la répartition de l'ensemble des variables du système des carbonates dans l'eau de mer, et des processus conduisant à leur répartition spatio-temporelle et pour parvenir à cet objectif, il s'est avéré nécessaire de mettre en place des observations selon des séries temporelles à long terme dans des secteurs clés de l'océan. Certains secteurs de l'océan sont en effet susceptibles d'être particulièrement sensibles à des variations à long terme à l'exemple des zones côtières qui sont les secteurs de l'océan les plus directement influencés par les apports continentaux et où les activités humaines sont les plus concentrées

L'exemple de la Méditerranée et ces zones côtières offrent un cadre favorable pour une telle démarche et au travers d'un projet qui a été initié l'année dernière dans le cadre d'un projet national de recherche intitulé « Réponses des écosystèmes marins à l'anthropisation dans le bassin algérien » nous allons essayer d'évaluer le rôle de la baie d'Alger comme source ou puits de CO₂ pour l'atmosphère à travers une étude de système des carbonates, et évaluer l'état de l'eutrophisation par l'analyse des sels nutritifs.

La démarche proposée consiste à :

- ✓ Mesurer l'oxygène dissous.
- ✓ Mesurer le pH et l'alcalinité totale des échantillons d'eau de mer.
- ✓ Calculer les autres paramètres des systèmes des carbonates (TCO₂, pCO₂).
- ✓ Mesurer les sels nutritifs dissous.
- ✓ Calculer le $\Delta p\text{CO}_2$ et le flux air-mer en CO₂.

Le travail est organisé comme suit :

- Dans le premier chapitre, généralités, des rappels sur les changements climatique, effet de serre naturelle et anthropique, le système des carbonates, les sels nutritifs et l'eutrophisation en méditerrané.
- Le deuxième chapitre expose une description générale de la zone d'étude.
- Le troisième chapitre le matériel utilisé pour les prélèvements des échantillons d'eau de mer ainsi que la méthodologie appliqué au terrain et au laboratoire pour la mesure des paramètres physico-chimique, des sels nutritifs de l'alcalinité totale et l'oxygène dissous.
- Le quatrième chapitre est consacré au traitement des données acquis dans la zone d'étude, à leur analyse, discussion, comparaison et interprétation. Ce traitement des données sont basées sur l'utilisation de logiciel ODV.
- Enfin une conclusion générale clôture ce travail.

Chapitre I

Généralité

I.1. Problématique de changement climatique et effet de serre

Le climat est un facteur important de l'évolution des océans, et du contrôle de ses services écosystémiques. Il est lié à des données atmosphériques locales telles que la température, la précipitation, l'ensoleillement, l'humidité et la vitesse du vent. Depuis la fin de la dernière période glaciaire, le climat a varié avec des périodes plus ou moins chaudes, froides, humides, ou sèches. Le 20^{ème} siècle a été le siècle le plus chaud du dernier millénaire. La valeur établie par l'IPCC pour 1906–2005 atteint 0,74 [0,56-0,92] °C, Les températures ont augmenté presque partout dans le monde, quoique de manière plus sensible aux latitudes élevées de l'hémisphère Nord. Par ailleurs, les terres émergées se sont réchauffées plus rapidement que les océans, Le niveau moyen de la mer a également augmenté de 17 cm au cours du vingtième siècle, en partie en raison de la fonte des neiges et de la glace dans bon nombre de montagnes et dans les régions polaires.

Plusieurs questions sont soulevées par le réchauffement climatique global qui fait l'objet d'une grande préoccupation non seulement pour les scientifiques mais aussi pour les politiciens et la société civile en général. Ce réchauffement est attribué aux activités anthropiques (combustion fossiles, modification au niveau de l'usage des terres, déforestation) qui interviennent dans l'émission de gaz à effet de serre (GES) dans l'atmosphère tels que le dioxyde de carbone (CO₂), le méthane (CH₄) et l'oxyde nitrique (N₂O) (Calvet, 2003). L'augmentation de la concentration atmosphérique en GES contribue au dérèglement climatique avec un réchauffement global accompagné d'événements extrêmes plus fréquents comme par exemple les sécheresses, les inondations, les tempêtes et les vagues de chaleur. Par ailleurs, d'autres indices témoignent d'un réchauffement en cours :

- ✓ La couverture neigeuse et l'extension des glaciers ont diminué. Des données satellites montrent une diminution probable de 10 % de la couverture neigeuse depuis la fin des années 60.
- ✓ Le niveau moyen de la mer a augmenté entre 10 et 20 centimètres au cours du XXe siècle.
- ✓ Une augmentation des précipitations a été observée dans les zones de moyennes et hautes latitudes de l'hémisphère nord et une augmentation de la fréquence des épisodes de fortes précipitations dans les mêmes zones.
- ✓ Les épisodes chauds du phénomène El Nino ont été plus fréquents, plus durables et plus intenses depuis le milieu des années 70's. Dans certaines régions, notamment dans certaines zones d'Asie et d'Afrique, a été observée une augmentation de la fréquence et de l'intensité des sécheresses durant ces dernières décennies. Des liens ont été établis entre changements climatiques et changements observés dans des écosystèmes (processus physiques ou biologiques constatés)

I.1.1. L'effet de serre

Les changements climatiques s'expliquent à la fois par la variabilité interne du système climatique et par des facteurs externes. L'influence de ces facteurs externes, qui peuvent être d'origine naturelle ou anthropique, peut être exprimée au moyen de la notion de « forçage

radiatif ». Des facteurs tels que le changement du rayonnement solaire ou l'activité volcanique explosive peuvent ainsi constituer un forçage radiatif positif. La concentration accrue de GES est un facteur de forçage radioactif majeur, qui expliquerait les changements climatiques actuels. Les échanges d'énergie avec l'espace régissent le climat de la planète. La moitié du rayonnement solaire, environ, atteint la surface de la terre. La terre renvoie, à son tour, un rayonnement infrarouge dans l'espace, dont une partie est absorbée par l'atmosphère, puis réémise partiellement vers le sol. Ce flux de rayonnement renvoyé sur terre dépend de la quantité de gaz à effet de serre (GES) présents dans l'atmosphère. C'est ce phénomène d'effet de serre qui détermine les températures, et par conséquent le climat sur Terre.

L'effet de serre est donc un phénomène naturel, provoqué naturellement par la vapeur d'eau, les nuages, le CO₂, le méthane et le protoxyde d'azote. Sans la présence de ces gaz dits « à effet de serre » (GES), la température moyenne de la terre serait de -18°C, contre 15°C actuellement mesurés. Dès lors que la couche de GES s'épaissit, l'énergie renvoyée vers le sol augmente. Le climat doit donc s'adapter de manière à rééquilibrer le bilan énergétique. Cette adaptation signifie en réalité un réchauffement de la planète.

I.1.2. L'homme est le responsable des changements climatiques actuels

Des analyses mieux étayées que dans le passé confirment que la majeure partie du réchauffement observé est imputable aux activités humaines. Ainsi, l'accroissement de la production de GES, qui serait à l'origine du réchauffement climatique, aurait une origine anthropique, et serait directement lié au développement économique et à l'évolution des modes de vie : L'atmosphère contient des gaz à effet de serre transparents au rayonnement solaire (entre 0,3 et 3µm de longueur d'onde) mais en partie opaques au rayonnement infrarouge émis par la terre (3 à 50µm). Les gaz à effet de serre sont formés de molécules au moins triatomique;

- la vapeur d'eau (H₂O) ;
- le dioxyde de carbone(CO₂) issu des combustibles fossiles, de l'utilisation des terres et des cimenteries ;
- le méthane (CH₄) rejeté par la combustion des fuels fossile et les émissions des ruminants, des rizières et de permafrost ;
- le protoxyde d'azote (N₂O) issu des fertilisants, des processus industriels et des combustions;
- les hydrocarbures (CFC et HCFCC), utilisés comme liquides de refroidissement et dans les mousses ;
- les tétrafluorures de carbone (CF₄) dérivé de la production d'uranium ;
- l'hexafluorure de carbone (C₂F₆) utilisée comme isolant.

Dans le cas du CO₂, par exemple, sa concentration s'était modifiée de moins de 10 % au cours des 10 000 ans qui avaient précédé l'industrialisation (échanges de carbone assez naturellement équilibrés). Depuis le début de la Révolution Industrielle et de l'intensification de l'activité économique, les concentrations ont augmenté de 30 % et le phénomène s'est accentué au cours du XXe siècle : ainsi, environ trois quart des émissions humaines de CO₂ au

cours des vingt dernières années sont dues à la combustion d'énergies fossiles, le reste étant essentiellement lié au changement dans l'utilisation des terres (land use), notamment à la déforestation. Les nouveaux composés, tels les CFCs, sont également liés à l'activité humaine.

Le CO₂ est le plus abondants après la vapeur d'eau. Le volume total de CO₂ émis vers l'atmosphère contribue pour 50% à l'effet de serre le reste provient des autres GES. Le taux de CO₂ atmosphérique a augmenté ces dernières années, d'environ 280 ppm en 1960 et de 376 ppm en 2006 (Fig. 2) (Keeling et Whorf, 2000 ; Karl et Trenberth, 2005). Selon les projections climatiques faites par le Groupe Intergouvernemental d'Experts sur le Climat (GIEC), les températures moyennes continueront d'augmenter. Les fréquences des événements extrêmes (ex. sécheresses, inondations, tornades, canicules, vagues de froid) augmenteront également.

Le GIEC indique en effet (à 90% de certitude) que l'augmentation de la température est causée principalement par les émissions de CO₂ anthropiques (Houghton et al, 2001; IPCC, 2001).

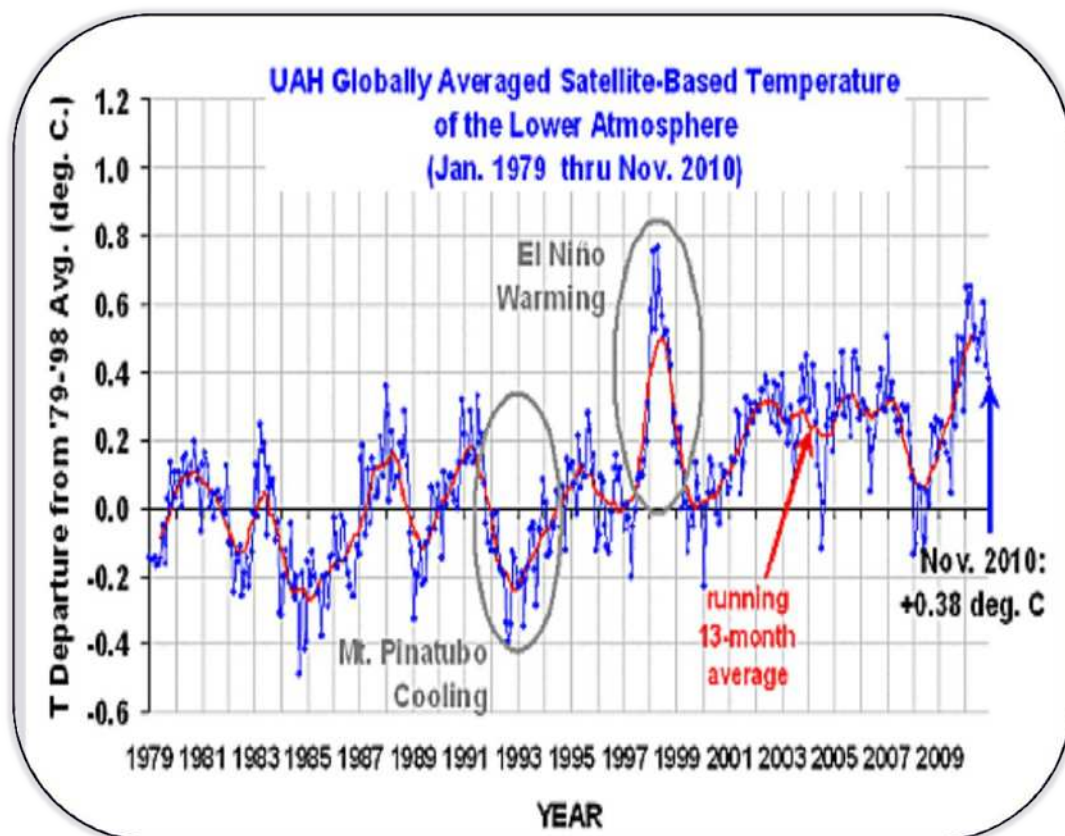
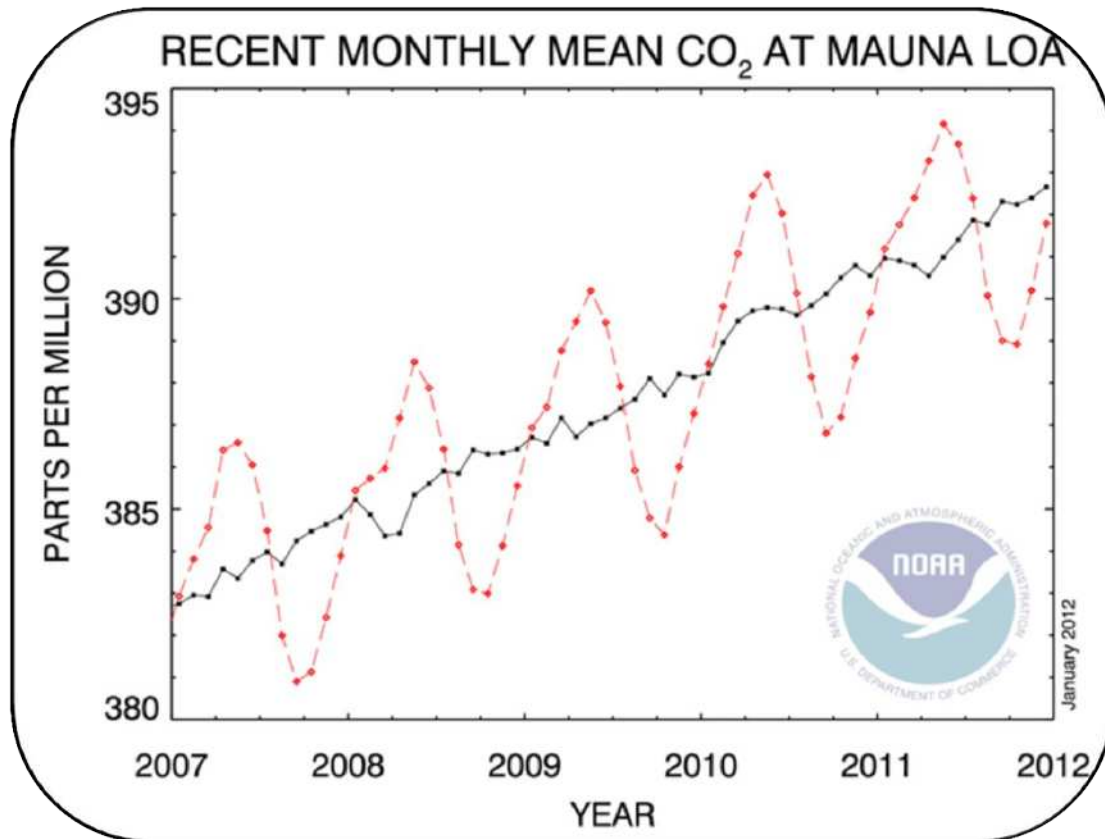


Figure 1 : Suivi mensuel de l'anomalie de température planétaire (par rapport à la moyenne statistique (1979 - 2010))



----- Valeurs mensuelles moyennes.

----- Valeurs corrigées par les variations saisonnières.

Figure 2 : Evolution de concentration en CO₂ dans l'atmosphère mesurée au Mauna Loa

(Source : NOAA : http://blog.slate.fr/globule-et-telescope/files/2012/01/co2_trend_mlo.png).

I.2. Les échanges de CO₂ entre l'océan et l'atmosphère

L'augmentation exponentielle de la concentration en CO₂ dans l'atmosphère depuis la révolution industrielle (Fig. 3) est une source d'inquiétude.

Cependant, le taux d'accumulation du CO₂ dans l'atmosphère ne représente que la moitié des émissions anthropiques (Fig. 3). Le reste a déjà été réabsorbé par l'océan ou par la biosphère continentale dans les régions où elle est en expansion. L'océan joue un rôle majeur dans la régulation de la concentration du CO₂ atmosphérique. La représentation schématique du cycle du carbone met clairement en lumière que le principal réservoir de carbone à la surface de la Terre est l'océan. Il contient 50 fois plus de CO₂ que l'atmosphère et 16 fois plus que la biosphère continentale. C'est donc l'océan qui régule le cycle du carbone à la surface de la Terre. Les transferts de gaz entre l'océan et l'atmosphère comportent différents aspects:

- ✓ un aspect thermodynamique avec les différences de pression partielle du CO₂ entre l'océan et l'atmosphère ;

- ✓ un aspect cinétique avec les transferts de gaz à l'interface océan-atmosphère ;
- ✓ un aspect dynamique avec le renouvellement de l'eau de surface et son transfert en profondeur.

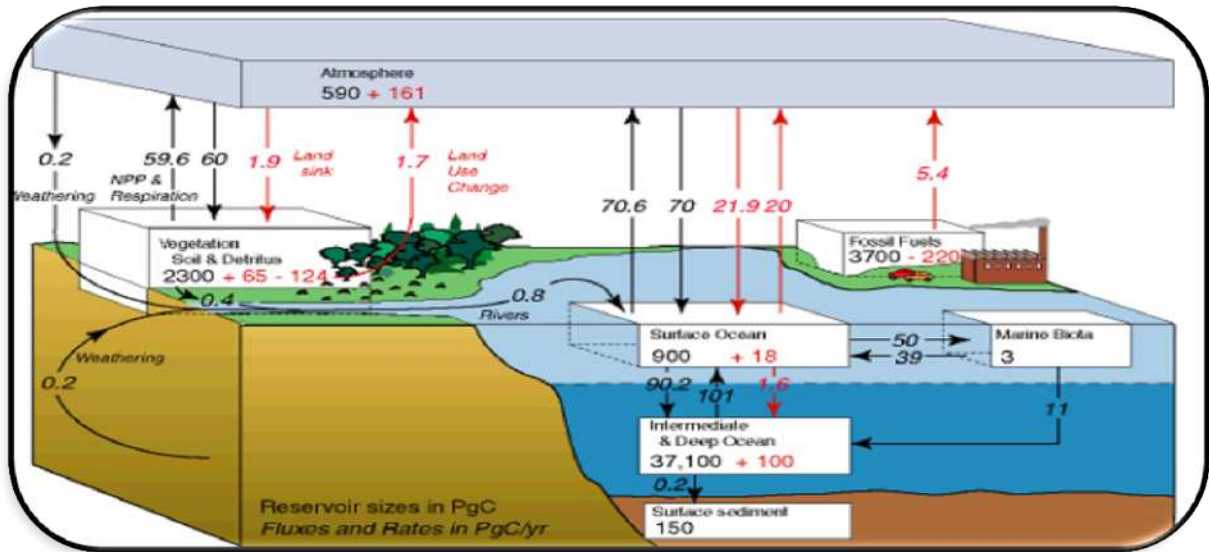


Figure 3 : représentation schématique du cycle du carbone d'après [IPCC, 2007].

Le contenu des réservoirs (1 PgC: 10¹⁵ g de carbone) est donné pour la période préindustrielle (en noir) ainsi que la variation de son contenu lié aux activités anthropiques (en rouges). Les flèches représentent les flux (1 PgC/y : 10¹⁵ g de carbone par an) entre les différents réservoirs. Les flux naturels sont en noir et les flux anthropiques en rouge. La différence des flux naturels entrant et sortant d'une boîte est nul (état stationnaire). Ce n'est pas le cas des flux anthropiques : les contenus de l'atmosphère, de l'océan et de la biosphère augmentent.

I.2.1. Aspect thermodynamique

Considérons de l'eau de mer en contact avec l'atmosphère. Nous verrons dans la suite que le flux net de CO₂ entre l'eau et l'atmosphère dépend de la différence entre de pression partielle du CO₂ entre l'atmosphère (pCO_{2 atm}) et l'eau de mer (pCO_{2 edm}). Comme l'atmosphère se mélange rapidement, pCO_{2 edm} varie beaucoup moins que pCO_{2^{atm}} que ce soit dans le temps ou dans l'espace. Pour comprendre les flux de CO₂ entre l'océan et l'atmosphère, il faut donc avant tout comprendre comment varie pCO_{2 edm}. La pression partielle en CO₂ de l'eau de mer est reliée à la concentration en CO₂ dissous par la relation :

$$p_{CO_2}^{edm} = \frac{[CO_2]}{\alpha_{CO_2}} \tag{1}$$

Où α_{CO_2} est le coefficient de solubilité de CO₂.

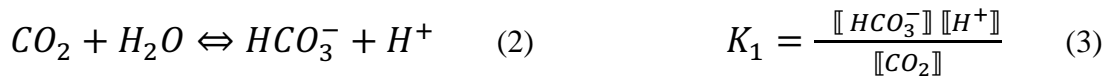
I.2.1.1. Effet de la température

La température influe fortement sur la solubilité de CO₂ qui baisse d'un facteur 2 entre 0 et 25°C. Ainsi, pour une concentration en CO₂ dissous donnée, pCO_{2 edm} double entre 0 et 25°C

à cause de cette baisse de solubilité ; Weiss (1974) a proposé un algorithme de calcul de K_0' en fonction de la température et de la salinité, à partir des mesures réalisées par Murray et Riley (1971) et lui-même. α_{CO_2} décroît quand la température augmente. Dans une description plus rigoureuse, la fugacité, plutôt que la pression partielle du CO_2 , doit être considérée pour prendre en compte le caractère non idéal de la phase gazeuse (DOE, 1994; Weiss, 1974). La différence entre les deux grandeurs dépend de la température et de la composition de cette phase; pour une température entre 0 et 30°C, une fraction molaire de 350 ppm et une pression totale de 1 atm, cette différence reste inférieure à 0.5% (UNESCO, 1991).

I.2.1.2. Effet du système des carbonates

Dans l'eau de mer, le CO_2 dissous ne représente qu'environ 1 % du carbone inorganique dissous, les espèces majoritaires étant les ions bicarbonates (HCO_3^-) et carbonates (CO_3^{2-}) qui représentent respectivement 89% et 10% du carbone inorganique. La concentration CO_2 dissous dépendant donc de toutes les espèces intervenant dans les réactions de dissociation du diacide:



K_1 et K_2 sont des constantes ne dépendant que de la température, de la pression et de salinité. En faisant le bilan des espèces en présence (CO_2 gaz, CO_2 dissous, HCO_3^- , CO_3^{2-} , H^+ , H_2O) et des équations reliant les concentrations de ces espèces, on constate qu'il existe 2 paramètres que l'on peut fixer librement les autres étant alors déterminés par les relations énumérées plus haut.

TCO_2 est la concentration totale en carbone inorganique dissous dans l'eau de mer:

$$TCO_2 = CO_2 + HCO_3^- + CO_3^{2-} \quad (6)$$

L'alcalinité pratique est Définie comme la concentration en charges négatives susceptibles de neutraliser H^+ . Elle se calcule en faisant la somme algébrique des charges d'acide et de bases faibles pouvant neutraliser H^+ :

$$Alc = HCO_3^- + 2 CO_3^{2-} + B(OH)_4^- + OH^- - H^+ \quad (7)$$

ou bien en faisant la somme algébrique des charges portées par des acides conjugués de bases faibles (Na^+ est l'acide conjugué de la base forte NaOH) ou des bases conjuguées d'acides fort (Cl^- est la base conjuguée de l'acide fort HCl):

$$Alc = Na^+ + K^+ + 2 Ca^{2+} . . . - Cl^- - F^- - NO_3^- - 2 SO_4^{2-} \quad (8)$$

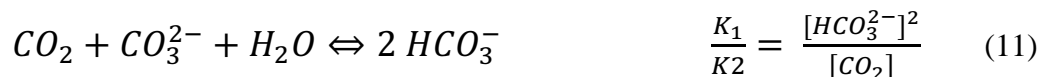
La neutralité électrique de l'eau implique que la charge négative donnée par l'équation (9) s'équilibre avec la charge positive donnée par l'équation (9). En considérant les espèces les plus abondantes dans l'eau de mer, on obtient une première approximation:

$$\begin{cases} TCO_2 \approx HCO_3^- + CO_3^{2-} \\ Alc \approx HCO_3^- + 2 CO_3^{2-} \end{cases} \quad (9)$$

D'où l'on tire :

$$\begin{cases} CO_3^{2-} \approx Alc - TCO_2 \\ HCO_3^- \approx 2TCO_2 - Alc \end{cases} \quad (10)$$

Quand du CO₂ atmosphérique est dissous dans l'eau de mer, il réagit avec la base la plus forte disponible l'eau de mer. Cette base se trouve être CO₃²⁻. La réaction est donc:



En combinant les équations 9 et 10, on obtient :

$$[CO_2] = \frac{K_2}{K_1} * \frac{(2TCO_2 - Alc)^2}{Alc - TCO_2} \quad (11a) \quad \text{Ou} \quad P_{CO_2}^{atm} = \frac{k_2}{\alpha k_1} * \frac{(2TCO_2 - Alc)^2}{Alc - TCO_2} \quad (11b)$$

Cette équation relie la concentration en CO₂ dissous avec les variables du système.

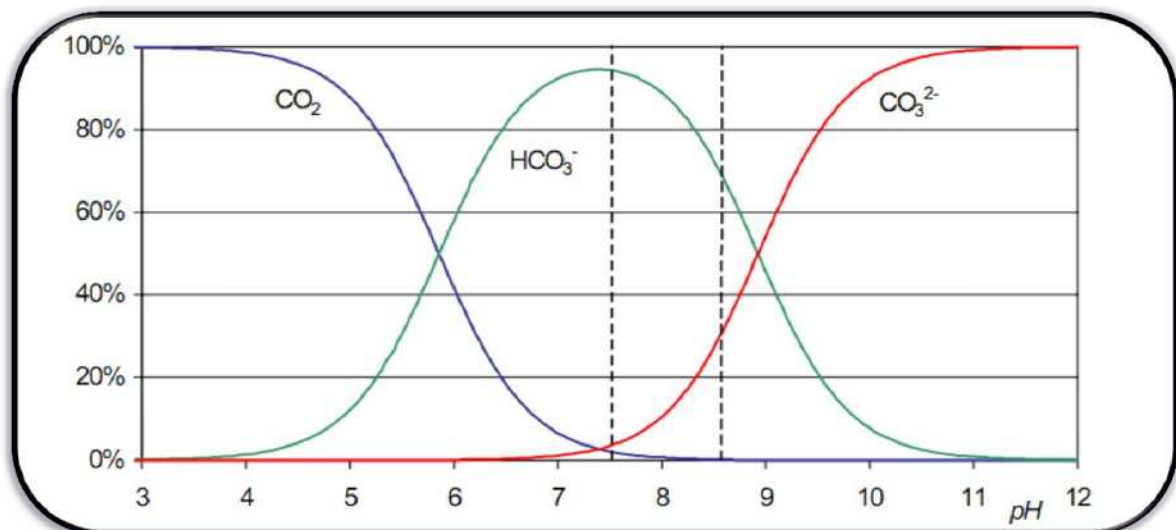


Figure 4 : Variations des rapports des espèces carbonatées avec TCO₂, en fonction du pH dans une eau à S=35, T=25°C et sans échange avec l'atmosphère. Le domaine des pH habituels des eaux de mer (7,5 à 8,6) est délimité par des tirets (Copin-Montégut, 1996)

Trois zones apparaissent. A pH bas, l'excès de protons favorise CO_2 dissous; à pH élevé, leur déficit favorise les carbonates. L'eau de mer dont le pH est compris entre 7,5 à 8,2 est dominée par les ions bicarbonates. Avec une teneur voisines de 2mol.m^{-3} (125 fois plus que l'atmosphère), le carbone minéral de l'océan se répartit ainsi : 90% de HCO_3^- , 5 à 10% de CO_3^{2-} , 1% de CO_2 dissous. On comprend pourquoi l'équilibre entre l'air et l'océan n'est pas immédiate puisqu'il nécessite le passage par une espèce qui représente seulement 1% du stock de carbone inorganique total.

L'effet de l'acidification de l'océan va déplacer l'équilibre normal qui tend à former des carbonates vers un dégagement de gaz carbonique, diminuant ainsi le phénomène normal de calcification de plusieurs organismes vivants marins :

- 1) Les gaz dans l'air et dans l'eau sont équilibrés naturellement. Quand il y a une augmentation du CO_2 dans l'air, le CO_2 augmente aussi dans l'eau avec un léger retard. Lorsqu'il rentre en contact avec l'eau, il forme de l'acide carbonique (H_2CO_3). Ce phénomène est considéré comme la première cause à l'acidification des océans.
- 2) La baisse du pH est produite alors par la libération d'ions hydrogène (H^+) en provenance de la décomposition des molécules d'acide carbonique qui se dissocie en deux naturellement pour créer des molécules de bicarbonate (HCO_3^-) puis de carbonate (CO_3^{2-}) et des ions H^+ . Cela augmente l'acidité de l'eau.
- 3) Lorsqu'il y a un surnombre d'ions hydrogène, l'équilibre chimique est déplacé des carbonates, vers les bicarbonates puis vers le dégagement de gaz carbonique. Cela se produit, car les ions H^+ tentent de s'associer avec les carbonates pour former le bicarbonate.
- 4) Pour résumer, l'excès de CO_2 entraîne une baisse du pH en ayant une augmentation de bicarbonates et une diminution des carbonates. Le calcium reste stable, mais par le manque de carbonate, le carbonate de calcium (CaCO_3) ne peut se former et il est indispensable à de nombreux organismes marins pour leur développement et celui, de leur carapace. Ils sont dits « calcifiants ». Ex. Crabe, Corail, Oursin, plancton calcifiant.
- 5) Trois types principaux de carbonate de calcium se rencontrent chez les organismes marins : classés du plus au moins résistant à l'acidification, la calcite, l'aragonite et le calcite de magnésium. Ex : Le squelette de calcite de magnésium de l'oursin est menacé par l'acidification.

I.3. Les processus influençant le système des carbonates

Nous allons voir maintenant quels sont les processus chimiques susceptibles de modifier $[\text{CO}_2]$.

I.3.1. La photosynthèse

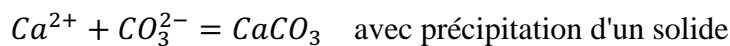
La conversion du CO_2 dissous en carbone organique entraîne une baisse de TCO_2 sans modifier l'alcalinité. La transformation de NO_3^- en acides aminés augmente légèrement l'Alc. Compte tenu du rapport de Redfield $\text{N/C} = 1/106$, l'effet de cette variation d'alcalinité sur pCO_2 est faible par rapport celui de la variation de TCO_2 . La baisse de TCO_2 et l'augmentation d'Alc font toutes les 2 diminué $[\text{CO}_2]$ (Eq. 11a). La photosynthèse entraîne donc la diminution de $\text{pCO}_2^{\text{edm}}$.

I.3.2. la reminéralisation

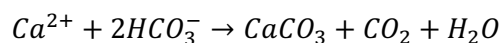
Inversement, lors de la minéralisation de la matière organique les organismes vivants, le carbone et l'azote organiques sont transformés en CO_2 et en NO_3^- , ce qui induit l'augmentation de TCO_2 et la baisse d'Alc. Ceci se traduit par une augmentation de CO_2 dissous et de $\text{pCO}_2^{\text{edm}}$ dès que la respiration prend le pas sur la photosynthèse comme c'est le cas dans les eaux profondes, on note l'effet de la photosynthèse en surface et de la respiration en profondeur. On retourne à la situation hivernale par le mélange vertical des eaux.

I.3.3. la formation de coquilles en carbonate de calcium (CaCO_3)

Certains micro-organismes (par exemple coccolithophoridés) fabriquent des coquilles en carbonate de calcium (CaCO_3) suivant la réaction:



La fabrication de CaCO_3 , diminue l'alcalinité 2 fois plus vite que TCO_2 (1 ion CO_3^{2-} porte 2 charges négatives). Il y a donc une augmentation de CO_2 dissous et de $\text{pCO}_2^{\text{edm}}$. Malgré la diminution de TCO_2 , la précipitation de CaCO_3 produit du CO_2 car la consommation de la base CO_3^{2-} rend le milieu plus acide. On peut s'en convaincre en réécrivant la formation du carbonate de calcium sous la forme :



La formation d'une mole de CaCO_3 s'accompagne donc de la diminution d'une mole de TCO_2 et de deux moles d'alcalinité, ce qui a pour effet d'augmenter pCO_2 . Ce mécanisme est appelé parfois "la contre-pompe des carbonates".

I.3.4. la dissolution de CaCO_3

Inversement, les coquilles de CaCO_3 peuvent se redissoudre à très grande profondeur (La majeure partie de ces tests se redissolvent, en restituant des ions CO_3^{2-} et Ca^{2+} au milieu marin, sous une profondeur critique localisée bien en-dessous de la zone euphotique) ce qui entraîne alors une diminution de CO_2 dissous et de $\text{pCO}_2^{\text{edm}}$ grâce à l'augmentation d'alcalinité.

Dans les eaux de surface, il y a un antagonisme entre la photosynthèse qui réduit $\text{pCO}_2^{\text{edm}}$ et la formation de CaCO_3 qui l'augmente. On estime que les micro-organismes ayant des tests en CaCO_3 utilisent 4 fois moins de carbone pour fabriquer leurs tests que pour synthétiser de la matière organique. L'effet de la photosynthèse est donc prédominant. Il l'est d'autant plus que

les algues dépourvues de test de CaCO_3 (par exemple les diatomées qui ont des tests en SiO_2) induisent seulement un effet de pompage de CO_2 par la photosynthèse.

I.4. Les différentes pompes du CO_2

La solubilité du CO_2 dans l'eau de mer augmentant quand la température diminue, une eau froide absorbe plus de CO_2 qu'une eau chaude. Le CO_2 atmosphérique est donc absorbé par l'océan aux hautes latitudes: on parle de pompe thermodynamique. A l'effet de la température s'ajoute celui de l'activité biologique: la photosynthèse transforme le CO_2 dissous en carbone organique particulaire qui est rapidement isolé de l'atmosphère par sa chute vers les eaux profondes. On parle alors de pompe biologique. Enfin, la contre-pompe des carbonates qui correspond à la formation de CaCO_3 tempère légèrement la pompe biologique. Un modèle simple du cycle du carbone dans l'océan profond montre que la pompe thermodynamique représente environ 90% du flux de carbone vers l'océan profond, alors que la pompe biologique ne représente que 10%.

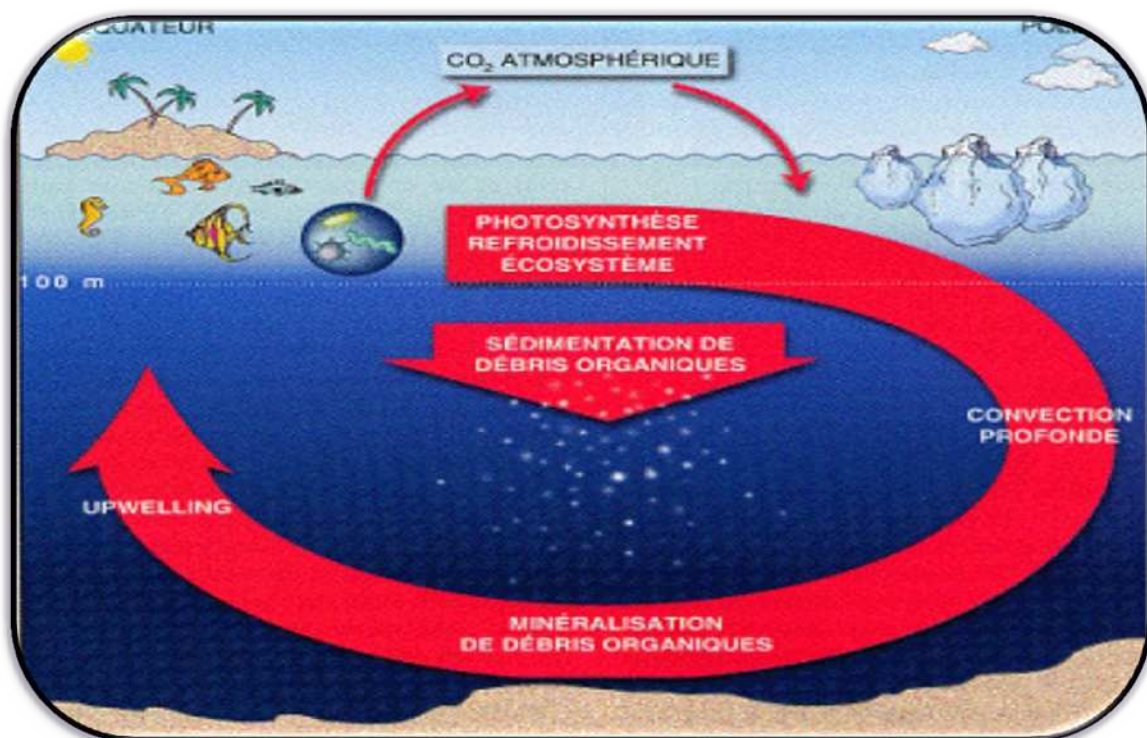


Figure 5 : Pompe thermodynamique et biologique (Cours M2-ICE 2007 Roy-Barman)

Le pompage du CO_2 est particulièrement efficace dans les eaux de surface froides qui donnent naissance aux eaux profondes. Durant leur parcours dans les abysses, les eaux profondes sont encore enrichies en CO_2 par la dégradation du carbone organique par les bactéries. Quand ces eaux remontent en surface, elles sont donc très riches en carbone inorganique. Aux basses latitudes, sous l'effet de leur réchauffement, elles cèdent du CO_2 à l'atmosphère. Ainsi, il existe un flux constant de CO_2 entre les pôles où le CO_2 est absorbé par l'océan et l'équateur où le CO_2 est dégazé vers l'atmosphère (Fig. 5)

Quel est l'effet de l'augmentation de la concentration en CO_2 de l'atmosphère? Aux hautes latitudes cette augmentation favorise la diffusion du CO_2 atmosphérique vers l'océan. Aux basses latitudes, elle freine le dégazage du CO_2 océanique vers l'atmosphère. On obtient donc globalement une augmentation du flux de CO_2 atmosphérique vers l'océan. L'océan donc joue le rôle d'un puits important pour le CO_2 atmosphérique, il est plus efficace que la biosphère terrestre.

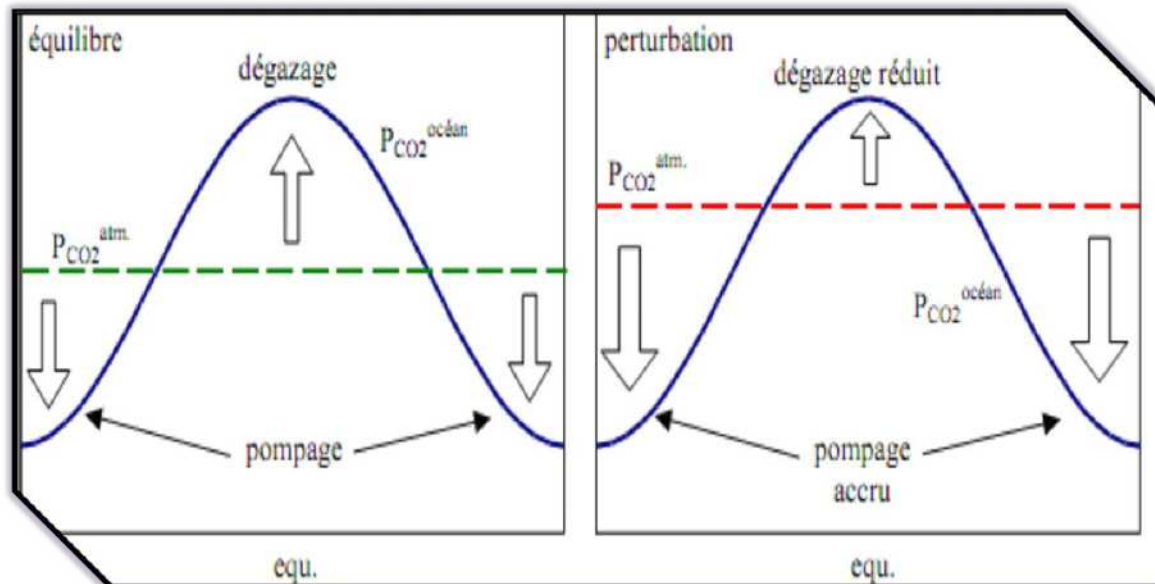


Figure 6 : Effet des variations de $p\text{CO}_2$ sur les flux de CO_2 entre l'océan et l'atmosphère en fonction de la latitude. (Cours M2-ICE 2007 Roy-Barman)

Aux basses latitudes, $p\text{CO}_2_{\text{edm}} > p\text{CO}_2_{\text{atm}}$ (eaux chaudes) ce qui induit un dégazage à l'équateur. Aux hautes latitudes $p\text{CO}_2_{\text{edm}} < p\text{CO}_2_{\text{atm}}$ (eaux froides) ce qui provoque un pompage du CO_2 atmosphérique. L'atmosphère étant rapidement mélangée, $p\text{CO}_2_{\text{atm}}$ reste relativement uniforme. (a) Dans un système à l'équilibre (avant la révolution industrielle), le pompage et le dégazage se compensent parfaitement et $p\text{CO}_2_{\text{atm}}$ et $p\text{CO}_2_{\text{edm}}$ restent constants. (b) Si $p\text{CO}_2_{\text{atm}}$ augmente rapidement, le pompage s'accroît aux hautes latitudes alors que le dégazage diminue à l'équateur. Il y a un flux net de CO_2 vers l'océan.

I.5. Cinétique des transferts de gaz à l'interface air-mer

Dans l'atmosphère et dans l'océan, les mouvements de matière sont dominés par la turbulence. Cependant, il existe à l'interface océan-atmosphère une couche limite dans laquelle l'écoulement est laminaire. Les transferts de matière à travers cette couche se font par diffusion moléculaire. Bien que l'épaisseur de cette couche ne soit que de l'ordre de quelques dizaines de micromètres, la lenteur de la diffusion moléculaire limite les échanges entre l'océan et l'atmosphère. Une des paramétrisations de ces échanges se fait en considérant que l'air et l'eau de mer sont séparés par un « film stagnant » liquide à travers lequel les molécules de gaz diffusent.

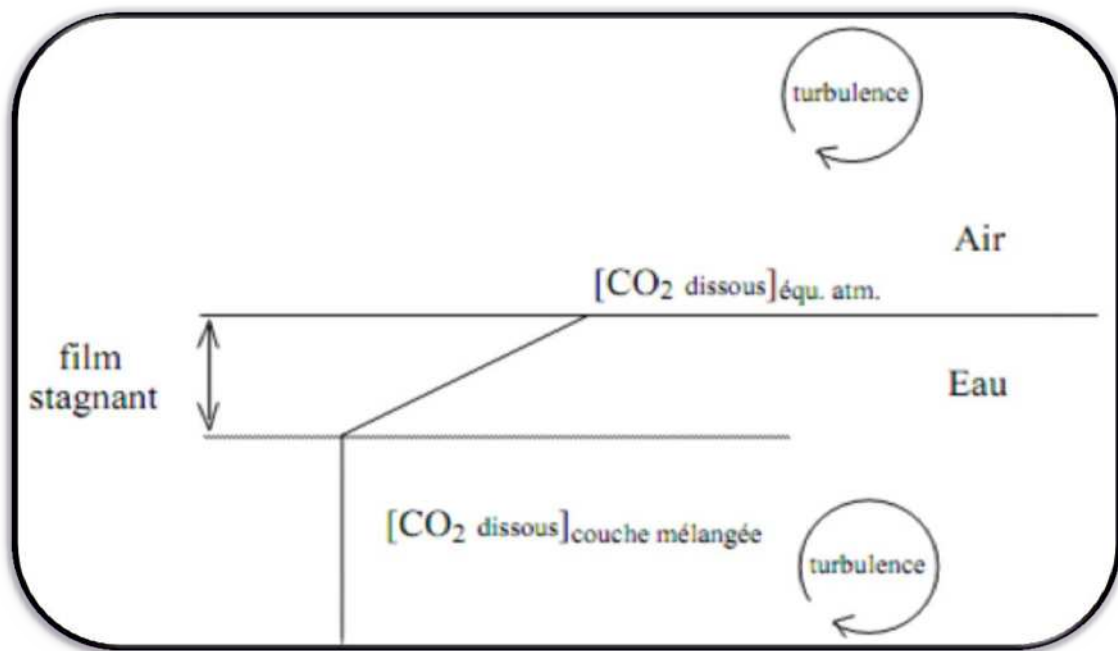


Figure 7 : Transfert de gaz à la surface de l’océan. (Cours M2-ICE 2007 Roy-Barman)

A la base du film stagnant, la concentration en gaz est égale à celle de la couche mélangée. Au sommet du film stagnant, la concentration est à l’équilibre avec l’atmosphère. Si ces 2 concentrations sont différentes, il y a un flux net de gaz par diffusion des molécules à travers le film.

Quand la pression partielle d’un gaz dans l’océan de surface est différente de celle dans l’air, il y a une différence de la concentration du gaz dissous entre le sommet et la base du film stagnant. A l’état stationnaire, le gradient de concentration dans le film est constant.

Il y a une corrélation positive entre la vitesse du vent et la vitesse de transfert des gaz. En effet, le vent en créant des vagues de l’écume augmente la surface de contact entre l’océan et l’atmosphère. De plus, les vagues « déferlantes » piègent des bulles de gaz et les entraînent en profondeur ce qui facilite encore les échanges de gaz. Pour les fortes vitesses de vent, il existe un biais systématique entre résultats isotopiques et les résultats en soufflerie. L’origine de ce biais n’est pas connue mais son existence contribue à l’incertitude sur les flux de CO_2 entre l’océan et l’atmosphère.

I.5.1. Le carbone dans les océans (effet tampon)

Les océans bénéficient d’un effet tampon très puissant permettant de maintenir le pH assez constant. Ce système tampon de l’océan s’appelle le tampon carbonate-bicarbonate. Nous retrouvons ce même tampon dans le sang humain par exemple. L’échelle de pH est une échelle logarithmique. Si le pH baisse de 1 unité, la concentration en ions H^+ augmente de 10 fois. L’augmentation du CO_2 dans l’atmosphère implique une augmentation de CO_2 dans les océans car ils sont en étroite relation. La capacité des océans de maintenir un pH constant est alors diminuée car le nombre de molécules de CO_2 qui entrent dans l’océan est plus grand que celui qui en sort. L’augmentation en ions H^+ (causée par la baisse de pH de l’eau) défavorise la formation de bicarbonate. La plus grande partie du gaz carbonique se trouve

dissoute dans les océans qui en contiennent normalement 52 fois plus que dans l'atmosphère. Le CO₂ s'y dissout et est en partie absorbé par le phytoplancton, mais la majeure partie tombe au fond sous forme d'un solide, le carbonate de calcium. Un pH normal de l'océan favorise donc la formation de carbonate de calcium, la calcification chez les êtres vivants et la formation de roches sédimentaires qui sont riches en calcaire (CaCO₃).

I.6. Les sels nutritifs dans l'océan

Les sels nutritifs appelés aussi nutriments sont des éléments chimiques indispensables à la synthèse autotrophe de la matière organique. Ces sels représentent l'ensemble de l'azote (15%), du phosphore (3%) et du silicium pour les organismes siliceux (**Aubert et al. 1972**). Le Phytoplancton a besoin de ces sels nutritifs qu'il trouve dans le milieu marin pour sa croissance, son développement et la formation de son squelette. Les faibles concentrations d'éléments nutritifs dans le milieu marin, minimisent la photosynthèse tandis que les excès provoquent une eutrophisation du milieu, qui se traduit par une importante croissance de certaines espèces phytoplanctoniques.

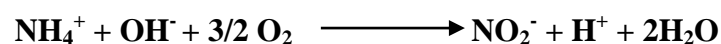
On trouve très souvent, une augmentation considérable des concentrations en sels nutritifs près des estuaires et les milieux portuaires (Aminot, 1983).

Leur rôle en milieu marin réside dans le fait qu'ils forment un substrat chimique primordial pour le phytoplancton. Donc la richesse d'une eau marine en sels nutritifs reflète sa fertilité. Ce sont en outre des traceurs chimiques non conservatifs (gouvernés par les facteurs physiques, chimiques et biologiques) constituant un outil capital pour la caractérisation et la compréhension de certains phénomènes océaniques : production primaire marine, cycles biogéochimiques de certains éléments chimiques et autres, notamment, en Méditerranée (Béthoux et al. 1998).

I.6.1. Différentes formes des sels nutritifs

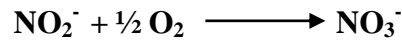
I.6.1.1. Nitrites (NO₂⁻) et nitrates (NO₃⁻)

Les nitrites résultent de l'oxydation de l'ammonium (NH₄⁺) par des bactéries (nitrosomonas), appelée nitrosation qui s'effectue selon la réaction suivante :



Ils sont issus aussi de la réduction des nitrates dans les milieux anoxiques ou pauvres en oxygène et aussi des excréments des organismes. Puisque les nitrites sont des formes intermédiaires relativement fugaces entre l'ammonium et les nitrates, leur concentration dans l'eau de mer varie de 0 à quelques micromoles par litre. Dans des cas rares, leurs teneurs peuvent atteindre 10 à 20 µmoles/l (phénomène de dénitrification). Les zones de remontée d'eau profonde où la production primaire est forte, sont enrichies en nitrites provenant de l'excrétion directe ou de la décomposition des composés azotés rejetés par les organismes (Aminot et Chaussepied, 1983).

Les nitrates résultent de l'oxydation des nitrites par des bactéries (nitrobacter) appelée nitratisation qui s'effectue selon la réaction suivante :



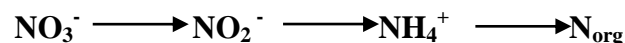
L'ion nitrate qui est thermodynamiquement stable est l'espèce la plus utilisée lors de la photosynthèse, (Copin-Montégut, 1996) et la plus répandue dans l'océan (environ 65% du stock de l'azote). Etant une substance nutritive, sa concentration varie très largement. Les teneurs les plus élevées se situent au niveau des eaux intermédiaires.

Cycle biogéochimique de l'azote dans l'eau de mer : (Copin-Montégut, 1996)

❖ Photosynthèse

Les organismes autotrophes photosynthétisent, en captant et utilisant l'énergie lumineuse pour réduire les formes inorganiques de l'azote et du carbone, des composés organiques de l'azote et du carbone.

Les nitrates absorbés par les cellules sont réduits en deux étapes avant d'être incorporés dans la matière organique selon le schéma réactionnel suivant :



❖ Nitrification

La décomposition des matières organiques azotées qui se fait par une réaction qui est globalement l'inverse de la photosynthèse, est spontanée en présence d'O₂. Différents phénomènes reflétant cette réaction (respiration, excrétion, prédation et passage à travers réseau trophique, attaque bactérienne) aboutissent à l'émission dans le milieu marin de composés azotés plus ou moins simples et d'ions ammonium.

La minéralisation va jusqu'au stade final par le biais de bactéries aérobies spécialisées. La transformation de N_{org} en NH₄⁺ est appelée : *ammonification*. L'oxydation de NH₄⁺ en NO₂⁻ puis en NO₃⁻ est dite nitrification qui se fait suivant deux étapes qui sont la nitrosation et la nitratisation déjà décrites plus haut.

❖ Fixation d'azote moléculaire

La fixation d'azote moléculaire est la réaction inverse de la dénitrification. Elle est assurée par le biais de micro-organismes, bactéries vraies et cyanobactéries. Elle s'effectue selon le schéma réactionnel suivant :



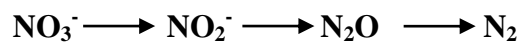
❖ Distribution verticale des nitrates

La couche mélangée des océans est généralement appauvrie en nitrates, avec des teneurs souvent inférieures à 1 μmol.kg⁻¹, ou parfois nulle. Lorsque c'est le cas, le phytoplancton cherche un compromis entre la lumière et la disponibilité des nutriments, d'où l'existence

d'un pic de chlorophylle au niveau de la base de la couche de mélange. Dans les couches sous-jacentes, les concentrations augmentent jusqu'au niveau des eaux intermédiaires, vers 800 à 1000 m, où elles atteignent leurs valeurs maximales ($10 \mu\text{mol.kg}^{-1}$, au maximum, en Méditerranée). En profondeur, les teneurs sont un peu plus faibles par rapport à celles de la couche intermédiaire. Suivant le schéma de la circulation générale océanique, les eaux intermédiaires et profondes sont d'autant plus riches en nitrates qu'elles sont éloignées de leur lieu de formation (Broecker and Peng, 1982).

❖ Dénitrification

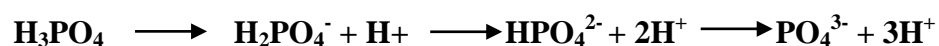
Dans les milieux anoxiques, après l'épuisement de l'oxygène, c'est l'ion nitrate qui est utilisé en tant qu'oxydant pour décomposer la matière organique selon une réaction qui est spontanée mais se fait par l'intermédiaire de micro-organismes anaérobies. La dénitrification s'effectue selon le schéma suivant :



I.6.1.2. Orthophosphates

Les orthophosphates sont la forme minérale majoritaire du phosphore (Aminot et Chaussepied, 1983). Dans l'eau de mer, ils sont présents essentiellement sous les deux formes PO_4^{3-} (10%), HPO_4^{2-} (87%); H_2PO_4^- représentant moins de 1% (Riley et Chester, 1971 ; Jacques et Tréguer, 1986)

Ces différentes formes sont issues de la dissociation de l'acide orthophosphorique selon les équilibres suivants :



La répartition des phosphates dans l'océan est très similaire à celle des nitrates, la concentration en phosphore étant inférieures d'un facteur de 15 à celle de l'azote ce qui n'est pas le cas en Méditerranée.

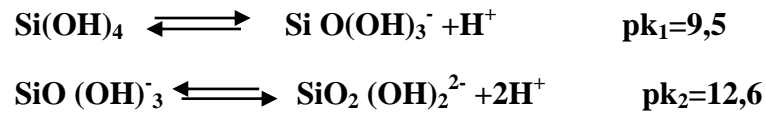
Dans la zone superficielle, le phosphore est très consommé par le phytoplancton au point que ses concentrations peuvent être non mesurables (bloom printanier) (Copin-Montégut, 1996), généralement, elles sont de l'ordre de 0 à $1 \mu\text{mol.l}^{-1}$. les teneurs augmentent avec la profondeur en-dessous de la couche euphotique pour atteindre, avec une légère fluctuation selon la région océanique considérée, environ $3 \mu\text{mol.l}^{-1}$.

Béthoux et al. (2002) montrent que dans les eaux profondes méditerranéennes (bassin Algéro-provençal) les concentrations de phosphates ont augmenté de $0,38 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ à $0,47 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ en trente ans, et attribuent cette augmentation à l'augmentation d'apports anthropiques, eau usée, détergeant (riche en phosphate).

I.6.1.3. Silicates :

Le silicium est un élément nutritif puisqu'il est utilisé par certaines espèces planctoniques (diatomées, radiolaires,...) pour l'élaboration de leur squelette siliceux (Aminot et Chaussepied, 1983).

Le silicium est présent, en solution dans l'eau de mer sous forme de d'acide silicique Si(OH)_4 qui est un acide faible se dissociant de la façon suivante :



Au pH de l'eau de mer le Si(OH)_4 représente 96,2% du silicium total.

La distribution verticale du silicium est légèrement différente de celle du phosphore et de l'azote. Les concentrations augmentent progressivement avec la profondeur pour atteindre un maximum, généralement au fond. Les silicates sont régénérés à différentes vitesses et par différents processus et, à présent, il y a toujours une incertitude sur les facteurs qui contrôlent le budget marin des silicates (Tréguer et al, 1995).

I.6.2. Les rapports élémentaires, dits de Redfield

L'assimilation des composants nutritifs et leur régénération à partir du matériel biogénique se font dans des proportions bien déterminées qu'on a appelé rapports biogéochimiques de Redfield. Après plusieurs travaux, Redfield et al. (1963) ont donné les rapports suivants par l'analyse de la composition chimique de la matière organique:

$$\text{P/N/C/-O}_2 = 1/16/106/138$$

Ils ont également montré que cette composition de la matière organique influençait la composition en C/N/P des eaux dans lesquelles ces organismes marins vivent, puisque la source principale des sels nutritifs dans l'océan global est le recyclage interne.

Néanmoins, ce rapport varie avec les saisons et selon les régions et décroît avec la profondeur (Minster and Boulahdid, 1987).

Les rapports des éléments nutritifs dans le plancton et dans l'eau de mer et leurs changements peuvent être utilisés pour l'identification des particularités concernant la dynamique et le fonctionnement de l'écosystème et pour la modélisation des processus biogéochimiques (Béthoux and al, 2002).

I.6.3. Production primaire et chlorophylle

La production primaire est synonyme de production autotrophe qui signifie la synthèse de matière organique à partir de matière minérale par l'activité d'organismes photosynthétiques ou chimiosynthétiques, en transformant l'énergie lumineuse en énergie chimique potentielle stockée dans les composants organiques des tissus du vivant (Frontier et Pichod-Viale, 1998), elle est quantifiée en $\text{gC.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$.

La chlorophylle a est le pigment photosynthétique principal du phytoplancton qui est considéré comme étant un bon indicateur de la santé de l'océan et de son niveau de productivité (Aminot et Chaussepied, 1983). La concentration de chlorophylle est utilisée pour l'estimation de la production primaire (Eppley et Peterson, 1979).

La production primaire décrite est dite totale car, selon la source des sels nutritifs assimilés, elle comprend deux types de production :

I.6.3.1. Nouvelle production (PN)

La production nouvelle est basée sur l'entrée de sels nutritifs dans la couche euphotique, qui sont issus des continents ou des eaux profondes riches en nutriments (qui ont pour source la reminéralisation de la matière organique qui a échappé à la chaîne trophique et chuté en profondeur par gravité). C'est cette production qui nous permet d'apprécier la fertilité d'une région marine donnée par le calcul de l'indice de fertilité (voir plus loin) (Lacaze, 1996).

I.6.3.2. Production régénérée (PR)

Dans cette production, les sels nutritifs utilisés sont ceux régénérés par les excréments animaux et la reminéralisation par les bactéries au sein de la couche euphotique, (Lacaze, 1996). Elle est généralement associée à l'ammonium (Dugdale et Goering, 1967), son importance reflète l'oligotrophie d'une zone océanique donnée.

I.6.4. La reminéralisation

La matière organique produite dans la couche euphotique de surface subit une dégradation, soit par la respiration des organismes consommateurs, soit par l'attaque bactérienne au fur et à mesure qu'elle sédimente en consommant en parallèle l'oxygène (conditions aérobies) (Broecker and Peng, 1982) ou par l'intermédiaire d'un autre accepteur d'électrons (conditions anaérobies), les nutriments sont ainsi restitués au milieu pour effectuer ensuite un nouveau cycle.

La figure 9 résume le cycle biogéochimique des éléments décrits dans le milieu marin.

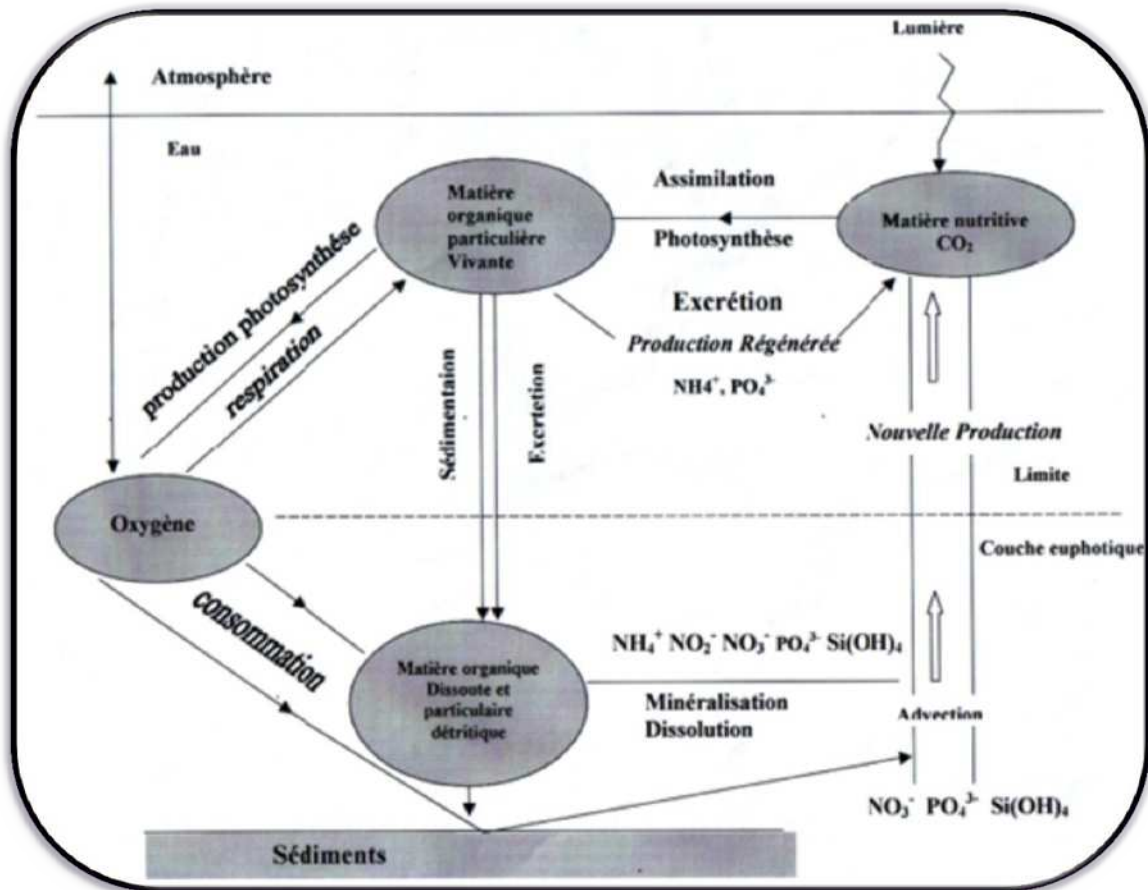


Figure 8 : Cycle global des sels nutritifs : production et minéralisation de la matière organique, (Inspiré de Jacques et Tréguer, 1986).

I.7. Définition de l'eutrophisation

L'eutrophisation est définie, au sens habituel comme l'enrichissement des eaux en nutriments essentiellement le phosphore et l'azote qui vont favoriser la croissance des végétaux (à la fois algues et macrophytes) pour finalement induire des efflorescences micro algales (eaux colorées), développement d'algues nuisibles ou toxiques et des macrophytes notamment des algues sur les rivages ou sur les fonds (Menesguen, 1990, p.39; CEC, 1990 p.241). Plus brièvement d'après Bombace (1995) l'eutrophisation est le processus d'enrichissement d'une masse d'eau en sels minéraux et en matières organiques.

Lors de sa dégradation ce matériel végétal provoque une déplétion des réserves en oxygène des plans d'eau qui en retour induit des problèmes secondaires tels que la mortalité de poisson, la libération de gaz corrosifs et autres substances indésirables tels que CO_2 , CH_4 , H_2S , des substances organoleptiques (responsables de goûts et d'odeurs), des toxines, etc. (Meybeck et al, 1989).

En réalité on amalgame cause et conséquence ; la cause est l'hyperfertilisation des eaux résultant de toute substance induisant l'eutrophisation (nutriment et/ou matières organiques),

la conséquence de la pollution par l'hyperfertilisation et la désoxygénation du milieu, (stirn, 1988, p.164).

Effectivement comme l'indique Frontier et Pichod-Viale (1993), « une trop forte accumulation locale de biomasse n'est jamais viable. Quand elle se produit, le milieu est rapidement épuisé à la fois en oxygène et en matière nutritive minérale, de sorte que la biomasse accumulée meurt et ne tarde pas à se décomposer, utilisant le peu d'oxygène qui reste dans le milieu. Ce déséquilibre est connu sous le nom d'eutrophisation, mais on devrait en fait le nommer hypertrophisation ou dystrophisation car il s'agit d'une désorganisation des flux de matière/énergie due à un blocage accidentel trop important de la biomasse. »

Quoique, certains effets particuliers des plans d'eau dépendent des conditions climatiques, limnologiques ou océanographiques et d'autres conditions (chapitre 5), les symptômes et manifestations de l'eutrophisation sont semblables pour toutes sortes d'eaux douces ou marines, Dans les eaux peu profondes, la croissance des macrophytes peut (mais pas nécessairement) être prédominante sur le phytoplancton. Dans les régions d'eaux chaudes (tropicales et subtropicales), les manifestations peuvent être plus sévères (Meybeck et al, 1989)

I.7.1. La Méditerranée et l'eutrophisation

La mer Méditerranée est l'une des mers dont le littoral est le plus aménagé et le plus peuplé. Profonde quasiment sans marée, cette mer est entièrement cernée de terres, à l'exception d'un passage étroit vers l'Atlantique Nord par le détroit de Gibraltar, d'un autre vers la mer noire par le Bosphore et enfin du passage artificiel vers la mer Rouge que constitue le canal de Suez. Les eaux de la Méditerranée se renouvellent très lentement : leur renouvellement total demande soixante-dix ans. Ces caractéristique, alliées à une population très dense sur les côtes de certains pays, rend la Méditerranée extrêmement sensible à la pollution (OCDE, 1991).

Ainsi, la forte population locale (350 millions habitants) et les quelque 100 millions de touristes qui affluent sur la cote chaque été ne font qu'augmenter les rejets déjà importants d'eaux usées. Le tourisme et d'autres activités socio-économiques ont également encouragés l'aménagement des côtes, qui est à l'origine d'un important remodelage du rivage. Les rivières comme le Po, l'Ebre et le Rhône qui drainent des zones fortement industrialisées constituent également une source importante de pollution. Ces pressions sont plus fortes au nord, en particulier les longues côtes espagnoles, françaises et italiennes.

Les effets de ces pressions se manifestent dans bien des régions de la cote. Dans certaines parties du nord de l'Adriatique en bordure des côtes italiennes, les proliférations d'algues se sont multipliées ces dernières années, mettant en péril les vacanciers et portant atteinte à la faune marines. Dans des zones ou l'eau se renouvelle moins rapidement ou qui sont semi-fermées : lagune de Tunis, lagune de Venise, baie d'Eleusis en Grèce, étangs côtiers tel, en France, celui de Leucate (Boutière et al, 1982), les fortes quantités d'éléments nutritifs déchargées dans la mer par les réseaux d'assainissement ou par les rivières ont créé des des conditions proches de l'eutrophisation (Lacaze, 1993).

Chapitre II

Zone d'étude

II.1. La Baie d'Alger

II.1.1. Présentation du site d'étude

La baie d'Alger est située dans la partie centrale de la côte algérienne. Elle s'inscrit en creux dans la plaine de Mitidja de forme semi-circulaire d'une superficie approximative de l'ordre de 180 km², délimitée par deux caps, la Pointe Pescade (Rais Hamidou) à l'ouest et le cap Matifou (Bordj El- Bahri) à l'est. Elle est limitée au Nord par la mer Méditerranée avec une longitude Est 03°.14'.50 à 03°.00'.40 et une latitude nord 36°.49'.35 à 36°.49'.50. (Figure 9)

Le plateau continental est très étroit mais s'élargit au centre de la baie. Ce dernier ne dépasse pas l'isobathe 120 m. En effet, l'isobathe 50m est à 4,1km de la côte, celui de 100m est à 7,6 km quant à celui 1000 m il ne se trouve qu'à 12,1km de la côte. La ville d'Alger est très urbanisée et la majorité des unités sont concentrées dans les zones industrielles, le port d'Alger, Rouiba et Réghaia. Cette zone est principalement contaminée par différentes sources de pollution et soumise à plusieurs types de rejets urbains, industriels et pétroliers. (Figure 10)

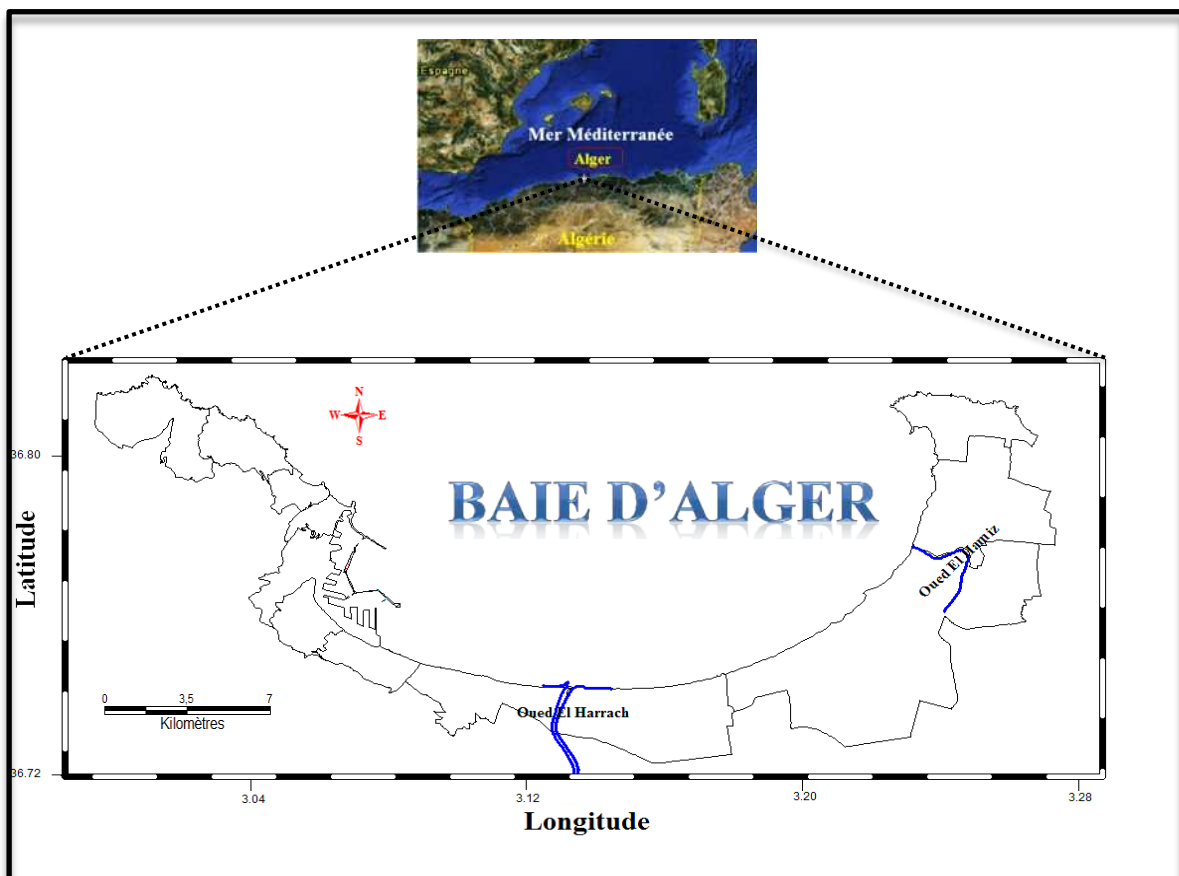


Figure 9 : Situation géographique de la baie d'Alger (Mansouri et Djeridi ,2012)

La zone côtière algéroise constitue le réceptacle de plusieurs types de pollution. Ces eaux usées sont chargées de matières organiques, matières en suspension, détergents et des huiles lubrifiantes; génèrent des pollutions organiques et chimiques ; cette situation est aggravée par l'absence de traitement des eaux. (Figure 10). (Houma et al., 2004 (a); LEM,1998).

Parmi les zones urbanisées et /ou industrialisées, nous pouvons citer entre autres :

- ✓ Hussein Dey : Zone principalement soumise aux rejets urbains et à l'influence des activités portuaires.
- ✓ El Harrach : Son bassin versant couvre une superficie 970 km², son débit en période de pluie est de 1000 m³/seconde. C'est un bassin difficile d'accès caractérisé par de fortes dénivelées, une végétation peu dense et une pluviométrie importante. A ces facteurs d'érosion s'ajoute le caractère torrentiel de l'oued, qui accentue une forte érosion et un alluvionnement important (LEM, 1998).

Le bilan des écoulements moyens annuels est de 5.4 m³/s. Ce dernier reçoit tous les rejets urbains, industriels et agricoles, qui influent sur la qualité physico-chimique et microbiologique du milieu marin de la baie d'Alger, ainsi il provoque la rupture de l'équilibre du milieu naturel.

- ✓ Bordj El Kiffan : Située à une dizaine de kilomètre à l'est d'Alger, ce secteur connaît un développement industriel et urbain qui l'expose à une pollution assez accentuée selon le sens du courant est ou ouest par l'influence des oueds El-Harrach et El- Hamiz.
- ✓ El Hamiz : se situe à l'est de la baie près du cap Matifou. La superficie du bassin versant est de 160 km², son embouchure se situe près du cap Matifou. La présence du barrage El Hamiz en amont réduit considérablement les apports solides venant en mer (LEM, 1998); le débit est régulé par un barrage. L'activité industrielle y est réduite. Il présente une charge polluante peu importante.

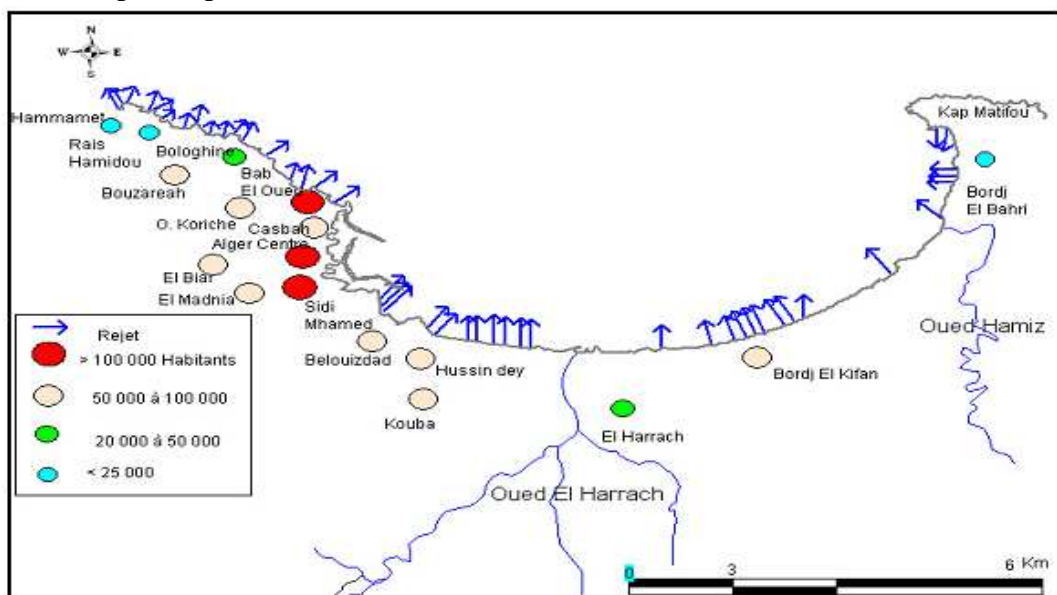


Figure 10 : Principaux rejets d'eaux usées dans la baie d'Alger (LEM 1998).

II.1.2. Facteurs hydrodynamiques

✓ La houle

Etant le facteur le plus important dans la dynamique sédimentaire des petits fonds, sa direction de propagation est liée à celle du vent et de la profondeur, tant que la profondeur est plus grande que la longueur d'onde de la houle. Ainsi la houle de la baie d'Alger suit le régime des vents, qui est un régime saisonnier comme pour le reste de la marge algérienne (Leclaire, 1972). En hiver, les houles sont de direction W-NW (300°) et, en été, elles sont de direction N-NE (20°-40). (Benzohra, 1993; Belkessa et al. 2008; LEM, 1998)

Au contact des irrégularités du fond, les houles donnent lieu à des rouleaux qui provoquent la mise en suspension des particules favorisent leur déplacement. Le sens et l'intensité de ce courant sont fonction de l'amplitude, de l'incidence de la houle par rapport à la côte, de la topographie de la plage sous-marine et de la granulométrie des sédiments. (Millot, 1989)

Dans le cas général de houles de petites et moyennes amplitudes, les courants ne sont notables que dans les zones de déferlement et n'affectent donc que le triage des sables et des graviers de la frange littorale "fond -10 m". Ils assurent le transport latéral par dérive littorale et la dispersion. Par contre les houles de fortes amplitudes pourraient agir jusqu'à des fonds de "-40 m à -60 m"

✓ Les courants

La mer Méditerranée est connue par son excès d'évaporation par rapport aux apports fluviaux et aux précipitations, ceci est responsable d'une baisse de niveau de la mer estimée à 1m/an, ce déficit est compensé par un flux entrant (de 31600 Km³/an) d'eau atlantique, par le détroit de Gibraltar. Ces eaux de salinité ($S < 36,5$ PSU), au fur et à mesure de leur progression vers l'est, elles se « méditerranisent » le long des côtes algériennes, d'où l'appellation du courant algérien.

Les côtes algériennes sont plus ou moins influencées par ce courant, qui agit sur la distribution des facteurs physico-chimiques, nutritifs, 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 baies un contre-courant littoral vers l'ouest (LEM, 1998; Benzohra, 1993)

- 1) Le courant de retour :** correspond à une zone de flot de retour à partir du courant existant au lieu de déferlement de la houle. Ces courants possèdent une vitesse qui dépend de l'énergie de la houle et de la pente de la plage. Ces courants sont responsables de la dispersion d'une partie des sédiments côtiers vers le large. (Figure11)
- 2) Les courants de dérive littorale :** Lorsque la houle arrive à la côte avec une incidence oblique celle-ci donne naissance à un courant de dérive littorale. La vitesse de ce courant est maximale pour un angle d'incidence de 45 % à 50%. La dérive littorale prend naissance au niveau de la zone de déferlement où l'énergie est maximale (Millot,1987). Cette énergie permet la remise en suspension et le transit

des particules sédimentaires le long de la côte. un ordre de grandeur de 0,5 à 1 m/s, au large des côtes algériennes. Ce courant général crée dans la plupart des baies un contre-courant littoral vers l'ouest (LEM, 1998; Benzohra, 1993). La dérive générale dans la baie d'Alger engendrée par le courant atlantique (contre-courant atlantique) tourne dans le sens des aiguilles d'une montre avec une vitesse moyenne en surface de l'ordre de 0,3 km/h. A proximité du fond la vitesse de ces courants diminue très rapidement et devient pratiquement négligeable (LEM,1998).

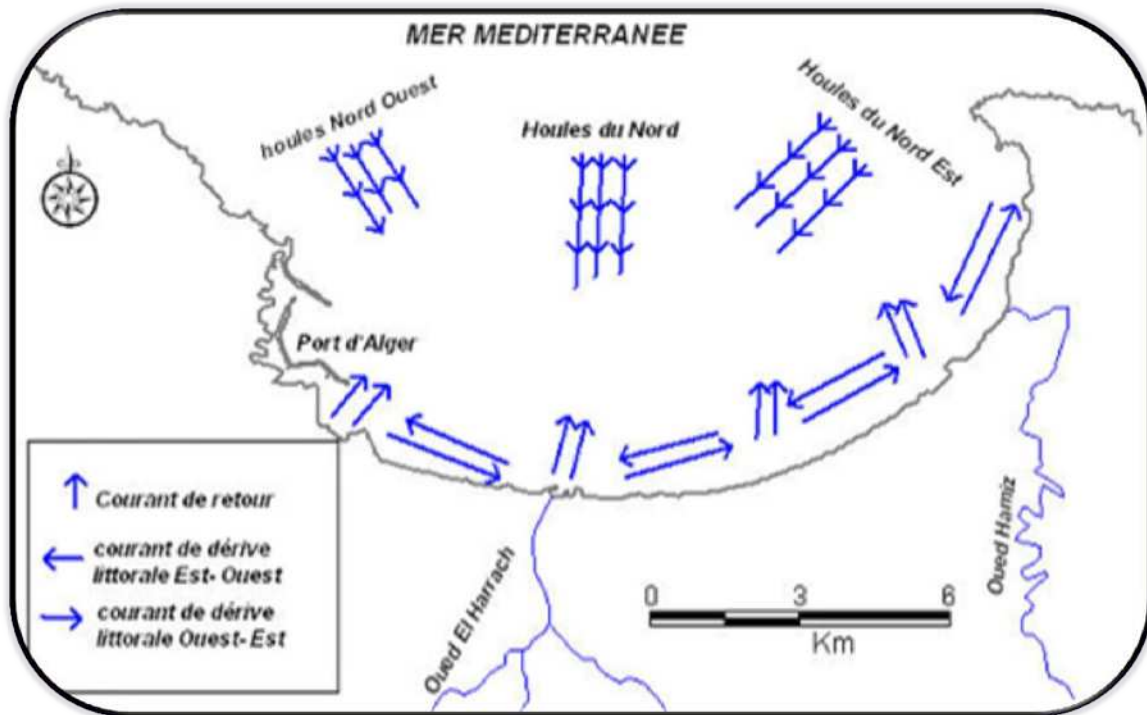


Figure 11 : Bilan des courants de dérive et dynamique sédimentaire dans la baie d'Alger. (LEM, 1998)

II.1.3. Campagne en mer et localisation des stations d'échantillonnage :

La sortie s'est déroulée du 27 au 28 Mai 2012

Nous avons effectuée 26 stations au total, le premier jour nous avons échantillonnés les 9 stations côtières sur une seule profondeur et le 2^{ème} jour nous avons effectués des prélèvements sur le reste des stations sur 2 niveaux de profondeur (surface et fond). Nous avons travaillé dans des conditions très difficiles nous étions limités par le temps ainsi que par la capacité du bateau « AURES »; très petit, et le mauvais temps. (Figure 12)

Pour cette campagne, 200 échantillons ont été prélevés pour l'analyse des paramètres physicochimique (température, salinité, oxygène dissous, potentiel d'hydrogène) le jour de la sortie. Le pH et l'oxygène dissous ont été mesurés à bord de navire océanique « Ben Yahia » alors que l'analyse des sels nutritifs et de l'alcalinité totale a été effectuée au laboratoire de Sidi Fredj.



Figure 12 : Baie d'Alger (Google earth, 2012)

Le tableau 1 décrit les Coordonnées géographiques des stations réalisées et les profondeurs de prélèvements pour présenter la stratégie d'échantillonnage lors de la campagne en mer.

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

N°STATION	LATITUDE	LONGITUDE	Z échantillonné (m)
1	36.754083°N	3.081667°	15
			3
2	36.754833°N	3.082500°E	15
			3
3	36.751167°N	3.087333°E	6
4	36.749167°N	3.096167°E	8
5	36.751167°N	3.114833°E	12
			2
6	36.745000°N	3.133000°E	5
7	36.747000°N	3.134333°E	7
8	36.745500°N	3.146167°E	6
9	36.747833°N	3.156667°E	5
10	36.783583°N	3.078200°E	57
			3
11	36.767033°N	3.102667°E	33
12	36.766467°N	3.098900°E	3
13	36.751200°N	3.172467°E	16
			3
14	36.783500°N	3.200167°E	23
			3
15	36.783700°N	3.163183°E	58
			3
16	36.783617°N	3.132583°E	53
			5
17	36.775500°N	3.109100°E	50
			5
18	36.774450°N	3.117617°E	47
			3

19	36.774600°N	3.133645°E	48
			3
20	36.774683°N	3.150400°E	43
			3
21	36.774083°N	3.166967°E	43
			3
22	36.765967°N	3.167867°E	28
			3
23	36.766067°N	3.150083°E	33
			3
24	36.769000°N	3.133233°E	33
			3
25	36.769583°N	3.116533°E	35
			3
26	36.761500°N	3.104450°E	28
			3

Conditions météorologiques :

-Le premier jour 27/05/2102 à 13h sur « AURES »

- ✓ état de la mer : peu agitée.

-Le deuxième jour 28/05/2012 à 9h sur « AURES »

- ✓ état de la mer : agitée la matinée et très agitée le soir.
- ✓ vent : direction Nord-Ouest.
- ✓ Brouillard visibilité faible un petit peu

Chapitre III

matériels

&

méthodes

III.1. Matériel de Prélèvements

Le prélèvement d'eau sur la colonne d'eau s'effectue à l'aide de la bouteille Niskin (bouteille de prélèvement). Cette bouteille est constituée d'un cylindre, ouvert aux deux extrémités, leur fermeture s'obtient par déclenchement d'un mécanisme sous le choc du messenger, masse métallique que l'on laisse coulisser le long du câble, la bouteille est munie d'un lest qui assure la chute de la bouteille le long de la colonne d'eau.

La bouteille est ensuite remontée à bord du bateau, pour le remplissage des flacons. Un tuyau en silicone est fixé à la bouteille, ce tuyau permet d'échantillonner l'eau de manière à éviter tout contact de l'échantillon avec l'air. Cette précaution est nécessaire pour les gaz.

Les flacons d'échantillonnage font partie du matériel embarqué, bien qu'il ne soit pas souhaitable de multiplier les types de flacons, il est impératif d'utiliser des conditionnements spécifiques pour chacun des paramètres à analyser. Les critères de choix sont fonction des caractéristiques du matériau et du type de bouchon. Selon la nature du matériau il peut se produire des modifications de l'échantillon : adsorption, désorption, diffusion, à travers les parois.

Ces flacons sont nettoyés d'abord à l'eau de robinet puis à l'acide chlorhydrique HCl (0,1N) et enfin rincés à l'eau distillée puis séchés à l'étuve.

Le tableau 02 présente un récapitulatif succinct des conditionnements recommandés.

Tableau 2: Les différents flacons utilisés lors de l'échantillonnage

Paramètres	Matériau	Bouchage	Volume
pH	Plastique	Plastique, à vis	Environ 125ml
Sels nutritifs MES Zooplancton Phytoplancton	Plastique	A vis, sans joint	Environ 300ml
Oxygène dissous	Verre transparent	Rodage normalisé avec des bouchons à doigt plongeur	Environ 280 ml
Alcalinités	Verre borosilicate	polyéthylène	500ml

III.2. Echantillonnage et conservation

Il est important de rincer chaque type de flacon par l'eau prélevée avant l'échantillonnage.

L'échantillonnage pour l'oxygène, l'alcalinité et le pH se fait en premier en respectant l'ordre donné en évitant tout barbotage avec l'air et autres sources de contamination. Ensuite les autres paramètres. Après rinçage, pour les trois premiers paramètres les flacons sont remplis

en laissant déborder une fois et sans arrêter l'écoulement, on remonte le tuyau sous la surface de l'eau d'environ 1 cm et on arrête l'écoulement et rapidement on retire le tuyau. Enfin, on rajoute les fixateurs immédiatement sans introduire de bulles d'air.

Pour fixer l'oxygène, on ajoute une dose (5 ml) de Réactif 1 (chlorure de manganèse, annexe 03) suivie par une dose de (5ml) réactif 2 (solution basique d'iodure, annexe 03), [On remarque une coloration marron] ensuite on bouche sans emprisonner de l'air, on renverse le flacon en tenant le bouchon puis on agite délicatement et on laisse reposer à l'abri de la lumière. Un dépôt marron se forme au fond du flacon, ce dépôt marron est un précipité d'hydroxyde de manganèse qui piège l'oxygène dans l'échantillon (annexe 03).

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

L'échantillonnage pour les sels nutritifs se fait par simple remplissage des flacons en plastique ($\approx 280\text{ml}$). Ils sont placés dans la glacière le temps d'échantillonnage en suite filtrés au laboratoire de sidi fredj sur des filtres (GF/C) de diamètre de $0.45\mu\text{m}$ puis congelés, sauf pour la silice, ils sont filtrés et stockés au frais. Pour l'ammonium il est impératif d'utiliser des gants pour l'échantillonnage ainsi que pour la filtration.

III.3. Mesure des paramètres physicochimiques :

III.3.1. Mesure de température (paramètres physique seulement)

Ces mesures sont faites par un thermomètre de terrain qui affiche la valeur de température avec une précision de $0,1^\circ\text{C}$. Ce thermomètre est muni d'une sonde que nous plongeons directement dans la bouteille Niskin après échantillonnage pour l'oxygène, l'alcalinité et le pH.

III.3.2. Mesure de salinité

Les mesures de salinité sont faites par un conductimètre qui affiche la valeur de la salinité avec une précision de 0,1. Ce conductimètre est munie d'une électrode que l'on plonge dans les échantillons prélevés, ces mesures sont faites au bord de navire océanique M.S. BEN YAHIA.

Les valeurs de salinité affichées sont ensuite corrigées par rapport à une gamme étalon de différentes salinités que nous avons préparés avec du NaCl et de l'eau distillée. [(33, 34, 35, 36, 37, 38) g /kg d' H_2O].

Avant chaque mesure de salinité des échantillons, on mesure, avec le même conductimètre, la salinité des étalons (annexe 01) et on trace la courbe étalon des salinités vraies des étalons en fonction des salinités mesurées de ces étalons, et à partir de l'équation de la courbe on corrige nos mesures.

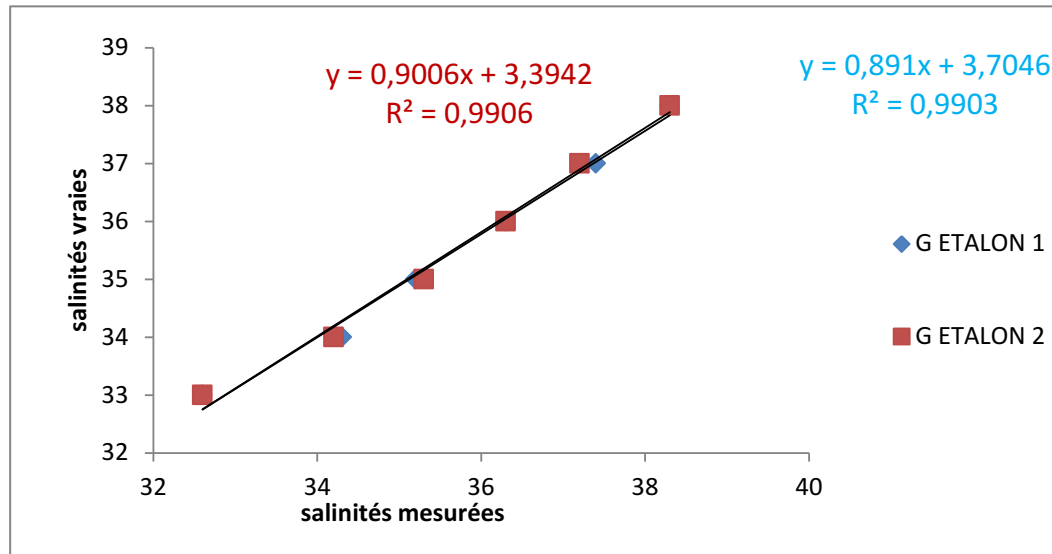


Figure 13 : Courbe des gammes étalons pour la salinité

III.3.3. Mesure de pH

En théorie, le pH est défini comme le cologarithme décimal de l'activité de l'ion H^+ , soit :

$$pH = -\log a_H = -\log y_H C_H \quad (12)$$

Avec :

- a_H : activité de l'ion H^+
- y : coefficient d'activité de l'ion H^+
- C_H : concentration de l'ion H^+ ($mol \cdot l^{-1}$)

Mais actuellement, la définition pratique est fondée sur la différence des potentiels mesurés en plongeant successivement une électrode dans une solution standard S de pH connue (pH_S) et la solution X dont on désire mesurer le pH (pH_X), soit :

$$pH_X = pH_S + \frac{E_X - E_S}{K} \quad (13)$$

Avec :

- E_X : potentiel de l'électrode dans la solution X
- E_S : potentiel de l'électrode dans la solution S
- K : $2.3026 RT/F$ avec
 - R : constante thermodynamique ($8.3143 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)
 - T : température absolue ($T = t \text{ } ^\circ C + 273.15$) ;
 - F : valeur du faraday ($96487 C \cdot mol^{-1}$). A $20 \text{ } ^\circ C$, $K = 58.17 Mv$; à $25 \text{ } ^\circ C$, $K = 59.16 Mv$

Il est donc nécessaire de posséder des solutions étalons dont le pH est connu avec précision (étalons définis par le national bureau of standards, NBS), mais les NBS ont une faible force ionique alors que l'eau de mer a une forte force ionique $\approx 0,7$ ce qui introduit une erreur systématique sur le pH donc nous sommes obligés à utiliser des étalons secondaires à force ionique identique à celle des échantillons pour améliorer la précision et la reproductibilité des mesures

III.3.3.1. Préparation des tampons

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

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

$$\text{pH}(s) = \frac{11997 + 3,7669 * S + 0,00178 * S^2}{T} - 381,3088 - 0,011634 * S + 67,63163 \ln T - \frac{0,121538T - \log(1 - 0,00106 * S)}{0,001} \quad (14)$$

- pH(s) : pH du TRIS préparé.
- S : salinité en g/kg du tampon.
- T : température en degré Kelvin.

III.3.3.2. Étalonnage de pH-mètre

L'étalonnage de pH-mètre se fait avant chaque série de dosage en deux étapes, un étalonnage par des tampons à pH=4 et pH =7. Ensuite on plonge immédiatement l'électrode dans le TRIS et on note la valeur mesurée de pH, la température ainsi que la différence de potentiel pour la correction des valeurs de pH des échantillons. Il est nécessaire que les tampons TRIS et les échantillons soient à la même température (la température doit rester constante pendant les mesures pour que la loi de Nernst soit respectée et que la pente soit constante car elle dépend de la température). Comme nous ne disposons pas de bain thermostaté, dans le cas où les températures des échantillons sont supérieures à celle de TRIS nous avons utilisés la glace (ice box) pour abaisser la température et dans le cas opposé nous avons chauffés les flacons avec la chaleur de nos mains.

III.3.3.3. Mesure des valeurs de pH

Les mesures de pH sont faites au bord du navire océanique M.S. BEN YAHIA avec un pH-mètre d'une précision de 0.001 unité de pH qui est muni d'une électrode en verre et une sonde de température intégrée.

Les mesures sont faites directement en plongeant l'électrode dans Les flacons remplis de l'eau de mer prélevée pour les mesures de pH. Parfois, il faut attendre quelque minute pour la stabilisation du pH. Entre deux mesures de pH sur l'eau de mer, il n'est pas nécessaire de rincer l'électrode. il est en revanche important de mesurer le pH des échantillons les moins salés vers les plus salés.

III.4. Mesures de l'oxygène dissous

Le dosage de l'oxygène dissous suit le protocole de Winkler. Ces dosages ont été effectués à bord du bateau (Mohamed Sedik Benyahia), le soir juste après l'échantillonnage. Il est important de faire les dosages dans les 6h après l'échantillonnage.

III.4.1. Préparation de titrant

Solution de thiosulfate de normalité 0,02 N : Produit à utiliser : thiosulfate de sodium penta hydraté ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $M=248,2\text{g/mol}$).

Dissoudre 5,0 g de thiosulfate de sodium par litre de solution. Cette solution, maintenue à température ambiante, doit impérativement être étalonnée avec précision avant chaque série de dosage et au moins une fois par jour (solution instable), par référence à l'iodate de potassium (annexe 03)

III.4.2. Appareil de dosage automatique

Le dosage se fait par un titrateur automatique (Schott TitroLine à burette automatique) qui affiche directement le volume d'acide ajouté à la neutralisation, en réglant l'appareil sur la méthode « exact strong » cet appareil est composé d'une unité de contrôle et d'affichage, d'une électrode qui mesure le potentiel d'oxydoréduction de la solution et d'une sonde de température, d'un agitateur magnétique et d'une burette automatique à piston

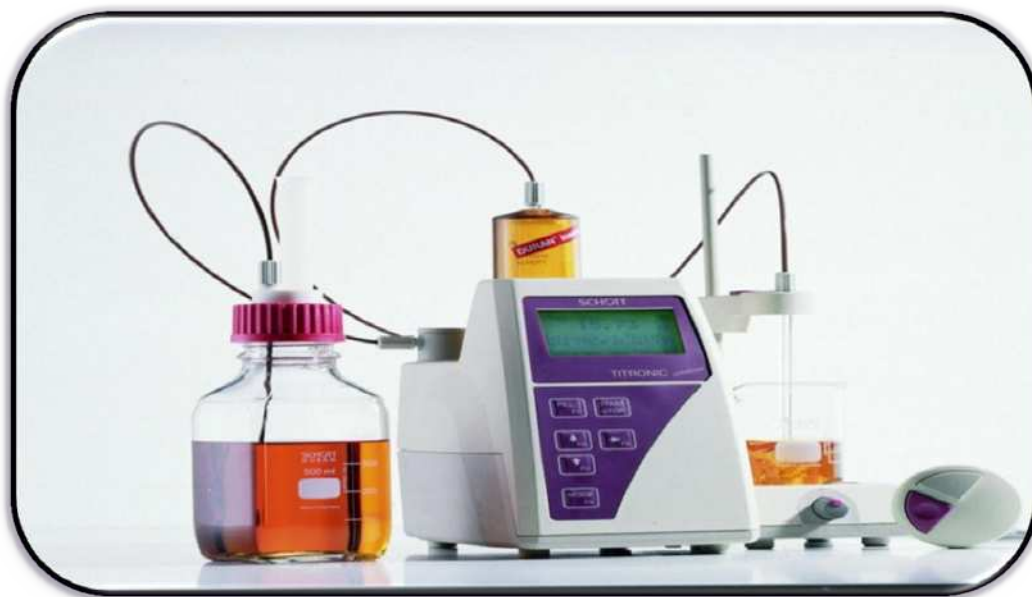


Figure 14 : Titrateur automatique pH/Redox pour O_2 et AT

(http://katalog.bdl-cee.com/editor/image/eshop_products/9863131_1.jpg)

III.4.3. Principe de la méthode

L'oxygène étant un composé très réactif et, de plus, un gaz atmosphérique en solution, la méthode est conçue pour isoler l'échantillon de l'air et « fixer » l'oxygène dissous aussi

rapidement que possible par réaction avec un précipité d'hydroxyde de manganèse formé dans l'échantillon. Grâce à une succession de réactions, on obtient au final une solution d'iode, aisément dosable avec précision, de concentration proportionnelle à celle de l'oxygène initialement présent.

Ultérieurement, quand cette solution est acidifiée (H_2SO_4 à 10M), le manganèse oxydé retourne à l'état divalent en présence d'ion iodure avec libération d'iode en quantité équivalente à l'oxygène dissous dans l'échantillon d'eau de mer. L'iode est ensuite dosé avec le thiosulfate de sodium ($Na_2S_2O_3$) dont le titre est déterminé avant chaque série de dosage et la concentration en oxygène est calculée comme suit :

$$[O_2] = \frac{V_T * [Na_2S_2O_3]}{V_X * 4} \quad \text{mol/l} \quad (15)$$

- V_T : volume de titrant à neutralisation en ml.
- $[Na_2S_2O_3]$: la concentration de titrant en mol/l.
- V_X : volume de l'échantillon dosé en ml.

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

Les réactions d'oxydo-réduction de la méthode de WINKLER sont données dans l'annexe 03.

III.4.4.Mode de dosage

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

- ✓ Ajouter 10ml de réactif 3(acide sulfurique, annexe 03) dans le flacon d'échantillonnage (on remarque une coloration jaune) et verser la solution dans un bécher de 500ml bien propre. Bien rincer le flacon avec de l'eau bidistillée et le verser dans le même bécher.
- ✓ Plonger l'électrode et la sonde de température dans la solution et mettre en route l'agitation.
- ✓ Commencer le dosage et pendant le dosage noter le volume correspondant à la décoloration de la solution et à la fin de dosage noter le volume indiqué par le titroliné

III.4.5.Mode d'étalonnage du Thiosulfate

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

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

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

III.4.6. Calcul des erreurs

✓ **Calcul de la précision sur l'étalon :**

$$\delta [KIO_3] = [KIO_3] * \sqrt{\left(\frac{\delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\delta M}{M}\right)^2 + \left(\frac{\delta V}{V}\right)^2} \quad (16)$$

- **m** : la masse de **KIO₃** utilisé pour la préparation de l'étalon
- **δm** : précision sur la pesée (précision de la balance = ±0,0001g) .
- **M** : masse molaire de **KIO₃**
- **ΔM**: est la précision sur la masse molaire (±0,02 g/mol).
- **V** : est le volume de la solution préparée (1l)
- **Δv** : est la précision de la fiole utilisée (±4,2 ml).

✓ **Calcul d'erreur sur le titrant (Na₂S₂O₃)**

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

$$\delta [Na_2S_2O_3] = [Na_2S_2O_3]_m * \sqrt{\left(\frac{\delta [KIO_3]}{[KIO_3]}\right)^2 + \left(\frac{\delta V [KIO_3]}{V [KIO_3]}\right)^2 + \left(\frac{\delta V_m}{V_m}\right)^2} \quad (17)$$

- **δ [Na₂S₂O₃]**: erreur sur la concentration de thiosulfate.
- **[Na₂S₂O₃]_m** : la moyenne sur la concentration de thiosulfate après les trois tests d'étalonnage.
- **δ [KIO₃]**: erreur sur la concentration de l'iodate de potassium calculer avec l'équation (16).
- **[KIO₃]**: la concentration de l'iodate de potassium.
- **V_m** : la moyenne sur le volume de thiosulfate ajouté après trois tests d'étalonnage
- **δV_m** : l'écart type sur le volume de thiosulfate ajouté après trois tests d'étalonnage
- **V [KIO₃]**: est le volume de **KIO₃** titré (10ml)
- **δV [KIO₃]** : est l'erreur sur le volume de la pipette utilisé (0,1ml)

✓ **Calcul d'erreur sur la concentration d'oxygène :**

$$\delta [O_2] = [O_2] * \sqrt{\left(\frac{\delta [Na_2S_2O_3]}{[Na_2S_2O_3]}\right)^2 + \left(\frac{\delta V [Na_2S_2O_3]}{V [Na_2S_2O_3]}\right)^2 + \left(\frac{\delta V}{V}\right)^2} \quad (18)$$

- V : est le volume des flacons d'oxygène.
- δV : est erreur associée au volume des flacons d'oxygène.
- $V[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$: est le volume de thiosulfate ajouté.
- $\delta V[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$: est erreur sur le volume de thiosulfate ajouté (erreur de la burette automatique).
- $\delta [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$: erreur sur la concentration de thiosulfate calculé avec l'équation (17).
- $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_m$: la moyenne sur la concentration de thiosulfate après les trois teste d'étalonnage.
- $\delta [\text{O}_2]$: est l'erreur sur la concentration en oxygène dissous.
- $[\text{O}_2]$: est la concentration en oxygène dissous calculée avec l'équation (15).

Pour le dosage au bord de bateau la moyenne des erreurs sur la concentration d'oxygène est de $2,38 \pm 0,29 \mu\text{mol/l}$.

Tous les calculs concernant les erreurs sur le thiosulfate et la concentration en oxygène dissous sont respectivement dans l'annexe 04

III.4.7. Calcul de l'UAO

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

$$UAO (\mu\text{mol.l}^{-1}) = [\text{O}_2]^* - [\text{O}_2] \quad (19)$$

Avec :

- $[\text{O}_2]$: concentration de l'oxygène mesure dans l'eau de mer en $\mu\text{mol.l}^{-1}$.
- $[\text{O}_2]^*$: l'oxygène à saturation en $\mu\text{mol.l}^{-1}$, calculé en fonction de la température en degré Kelvin et de la salinité, à partir du polynôme de Weiss (1970). In Bendaas et Mebarki, (2010).

III.5. Mesure des sels nutritifs dissous

L'analyse des sels nutritifs est faite par la méthode de colorimétrie à flux continu sur chaîne automatisée SKALAR (Auto-analyser SAN PLUS), selon les protocoles décrits par le constructeur SKALAR (figure). Le fonctionnement de l'appareil repose sur un principe dynamique simple, celui de l'analyse liquide en flux continu : une veine liquide propulsée en continu par une pompe péristaltique dans un circuit analytique spécifique à chaque paramètre analysé. Les réactions chimiques s'effectuent dans cette veine en progression. L'analyse des échantillons est réalisée par séquence, ce qui permet une grande cadence de travail. Cette chaîne de mesure automatisée est totalement pilotée par un microordinateur doté d'un logiciel spécifique.

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

III.5.1. Gammes étalons

Pour chaque type de sels nutritifs analysés, on prépare trois gammes étalons à partir d'une solution mère concentrée et on teste la reproductibilité sur les trois gammes étalons. Les gammes étalons ainsi que leurs droites d'étalonnage sont représentées dans l'annexe 05. Pour le calcul des teneurs des sels nutritifs on utilise la gamme 2.

III.5.2. La reproductibilité des gammes

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

- Les nitrites : pour une absorbance de 583,5 on aura $[\text{NO}_2]=2,85\mu\text{mol/l}$.
- L'ammonium : pour une absorbance de 1034 on aura $[\text{NH}_4]=3,42 \pm 0,012\mu\text{mol/l}$
- Les phosphates : pour une absorbance de 314 on aura $[\text{PO}_4]=0,76 \pm 0,011\mu\text{mol/l}$.
- Les silicates : pour une absorbance de 430 on aura $[\text{SiO}_4]=4,11 \pm 0,01\mu\text{mol/l}$.



Figure 15 : L'auto Analyser San Plus (SCALAR® 1996) (www.skalar.fr/pr_san.htm)

III.5.3. Principe de dosage des sels nutritifs

La méthode utilisée pour le dosage des sels nutritifs (ammonium, nitrites, nitrates, Orthophosphates et silicates) est basée sur une réaction de coloration. En effet, ces sels réagissent dans certaines conditions (température, PH, présence de catalyseur,...) avec des réactifs spécifiques pour donner une coloration, de même, ce dernier est d'autant plus importante que 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 exprimé par la relation suivante :

$$A = D.O. = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon.L.C \quad (20)$$

- I_0 et I : sont respectivement les intensités lumineuses incidente et émergente du milieu absorbant.
- ε : le coefficient d'extinction molaire variant en fonction de la température et la longueur d'onde.
- L : la longueur du milieu traversé exprimé en moll.
- A : absorbance de la solution.
- D.O : densité optique de la solution

III.6.Mesure de la matière en suspension (MES)

Pour chaque échantillon, on filtre un volume représentatif d'eau à travers un filtre Wattman GF/C de porosité 0,45 μ m. Le filtre est séché et pesé avant et après filtration. La différence de poids entre les deux pesées nous renseigne sur la charge de M.E.S. La précision sur la concentration des (MES) dépend du volume d'eau filtré et la sensibilité de la balance (Aminot et Chaussepied ,1983 et Rodier et al. 2005)

Les concentrations sont calculées selon la formule suivante :

$$[\text{MES}] \text{ (mg/l)} = (\text{P2} - \text{P1})/\text{V} \quad (21)$$

Où :

- [M.E.S] : Concentration de la matière en suspension (mg/l)
- P1 : Poids du filtre sec avant filtration (mg).
- P2 : Poids du filtre sec après filtration (mg).
- V : Volume d'eau filtrée (litre).

III.7.La matière organique dans l'eau de mer (MOP)

La méthode décrite par Rodier, 1984 consiste à sécher des filtres d'eau de mer dans un four à moufle à 450°C pendant deux heures afin de bruler toute la matière organique suivant ces étapes :

- Mettre les filtres précédant dans des creusets en porcelaine numérotés.
- Peser les creusets contenant les filtres dans une balance PioneerTM de précision 10⁻⁴g(P3).
- Placer les creusets au four de marque MIHM-VOGT 76131 à 450°C pendant deux heures.

- Laisser refroidir.
- Peser les creusets avec les filtres (P4).

Le calcul de la matière organique particulaire se fait comme suit :

$$\text{MOP (\%)} = \frac{[(P3 - P4) * 100]}{(P2 - P0)} \quad (22)$$

- MOP : matière organique particulaire (%)
- P0 : Poids du filtre vide avant filtration
- P2 : Poids du filtre après filtration et séchage (mg).
- P3 : creusé plus filtre avant calcination
- P4 : creusé plus filtre calciné

III.8.Dosage d'alcalinité totale

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

III.8.1.Principe de la méthode

La méthode utilisée pour la mesure de l'alcalinité est la méthode potentiométrique décrite par Dikson en (1994) qui utilise une cellule fermée. Pour la cellule ouverte, on suppose qu'il n'y a pas eu d'échange de CO₂ entre l'échantillon et l'air.

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

III.8.2.Préparation de titrant (HCL)

Le dosage de l'alcalinité se fait par l'acide fort (HCl). Pour préparer HCl à 0.1N, on prélève 9,82ml de HCl concentré à 32% de pureté et de 1.16 de masse volumique et on le verse sur un fond d'eau distillée dans une fiole de 1l et on complète jusqu'au trait de jauge, puis on ajoute 35g de NaCl. Enfin, on fait un dégazage de cette solution avec l'ultrason.

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

III.8.3.Préparation du blanc

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

III.8.4.Préparation des standards

Les standards sont utilisés pour tracer une gamme étalon pour étalonner la méthode de dosage de l'alcalinité totale. Pour cela, on a préparé 4 standards d'alcalinité différentes (2000;

2250; 2500;2700 $\mu\text{mol/l}$) à base de carbonates de sodium. Le protocole est donné dans l'annexe 06.

III.8.5.Procédé de dosage

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

Mesurer 100 ml d'échantillon à l'aide d'une éprouvette puis verser toute la quantité dans un bécher de 250 ml et introduire le barreau magnétique, l'électrode de pH et la sonde de température dans l'échantillon. Démarrer l'agitation (éviter la forte agitation et la formation des bulles d'air). Noter le pH, la température et même le potentiel de départ après qu'il soit stable. Ensuite ajouter des incréments de 0,1ml d'acide jusqu'au pH environ 4,5, puis passer à des incréments plus petits (0,01ml) et noter à chaque fois le volume d'acide ajouté et le pH correspondant jusqu'à avoir un pH=3. Au début de chaque dosage il est nécessaire de mesurer le pH, le potentiel et la température de TRIS pour calculer le pH initial de l'échantillon qui nous sert à calculer le TCO_2 . De plus avant chaque série de mesure, il est important d'effectuer deux à trois tests de reproductibilité sur l'eau de mer (voir annexe 06). Ce dosage prend (25 à 30min) pour chaque échantillon.

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

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

III.8.6.L'étalonnage de la mesure de l'alcalinité

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

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

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

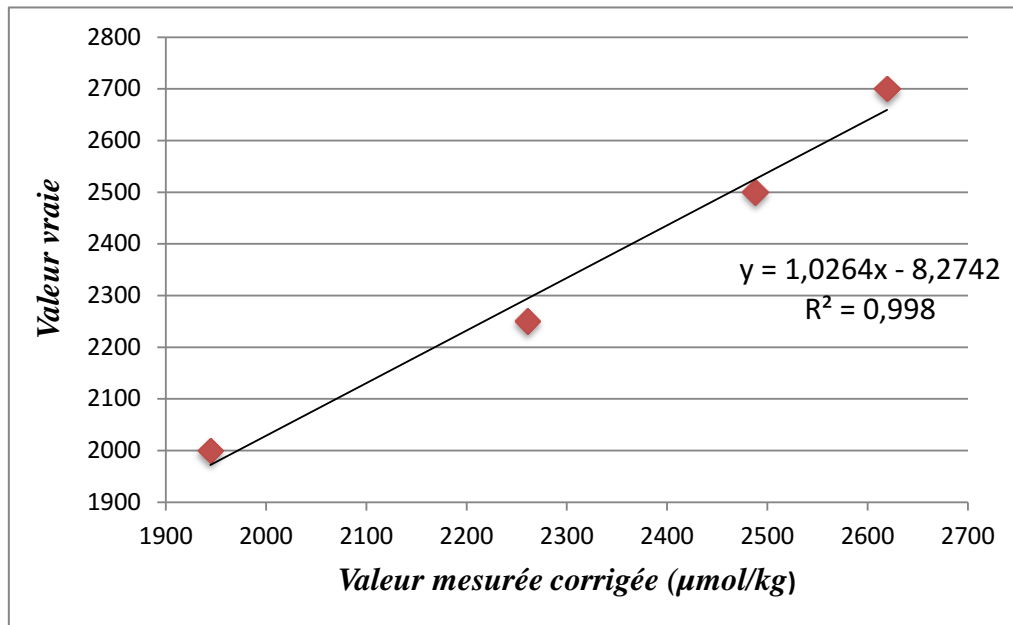


Figure 16 : Droite D'étalonnage pour l'alcalinité

III.8.7.Expression des résultats

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

$$\frac{(C * V)}{(V_0 + V)} = AT * V_0 / (V_0 + V) + [H^+] - [HCO_3^-] - 2[CO_3^{2-}] - [B(OH)_4^-] - [OH^-] \quad (23)$$

Dans cette expression, AT est la valeur initiale de l'alcalinité, tandis que les autres concentrations entre crochets correspondent aux concentrations en tous points du dosage. Les données de titrage peuvent être traitées en utilisant une fonction modifiée de Gran. Au-delà du point équivalent, la courbe de titrage (Concentration en ions hydrogène en fonction du volume d'acide ajouté) est une droite. L'extrapolation de cette portion rectiligne de pH 4,5 à 3,0 permet de déterminer sur la courbe le point (V_{eq}) correspondant à l'alcalinité totale de l'échantillon qui est donné par la relation suivante :

$$AT = (V_{eq} * C) / V_0 \quad (\text{Mol/l}) \quad (24)$$

- AT : l'alcalinité totale [$\mu\text{mol/l}$]
- C : concentration du titrant [mol/l]
- V_0 : volume de l'échantillon [ml]

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

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

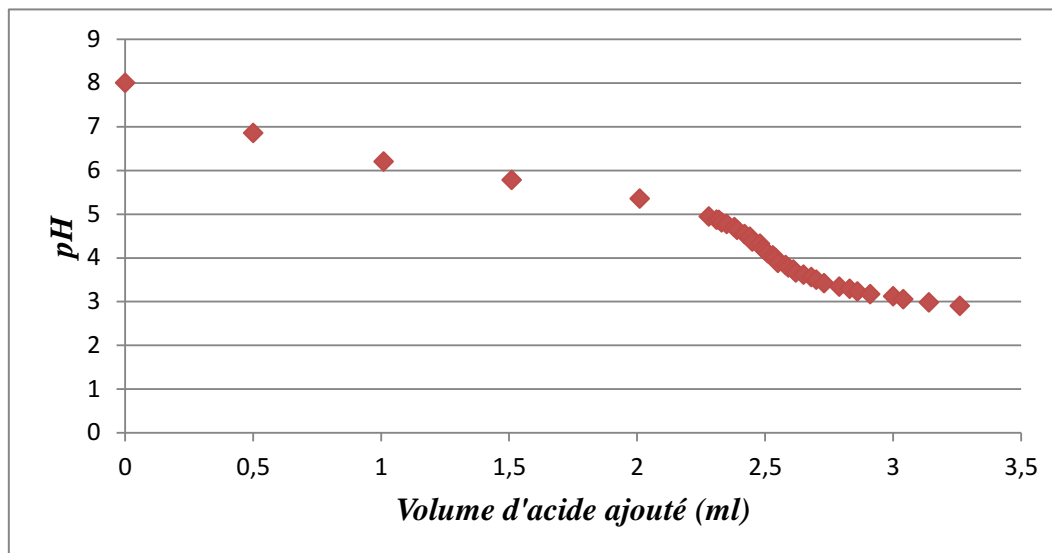


Figure 17 : Courbe de titrage d'alcalinité totale : pH en fonction du volume d'acide ajouté

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

III.8.8.Méthode de Gran :

Elle consiste à considérer qu'au-delà du point d'équivalence, la concentration en ions HCO_3^- devient rapidement négligeable comme le sont déjà depuis longtemps les autres espèces CO_3^{2-} , B(OH)_4 et OH^- (Copin Montégut, 1996). La relation d'électro neutralité se réduit donc dans cette zone à :

$$(C * V) / (V_0 + V) = -AT * V_0 / (V_0 + V) + [H^+] \quad (25)$$

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

Sachant que $AT = (V_{eq} * C) / V$, on pourra écrire :

$$(V - V_{eq}) * C = (V_0 + V) 10^{-PH} \quad (26)$$

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

$$G = (V_0 + V) 10^{-PH} \quad (27)$$

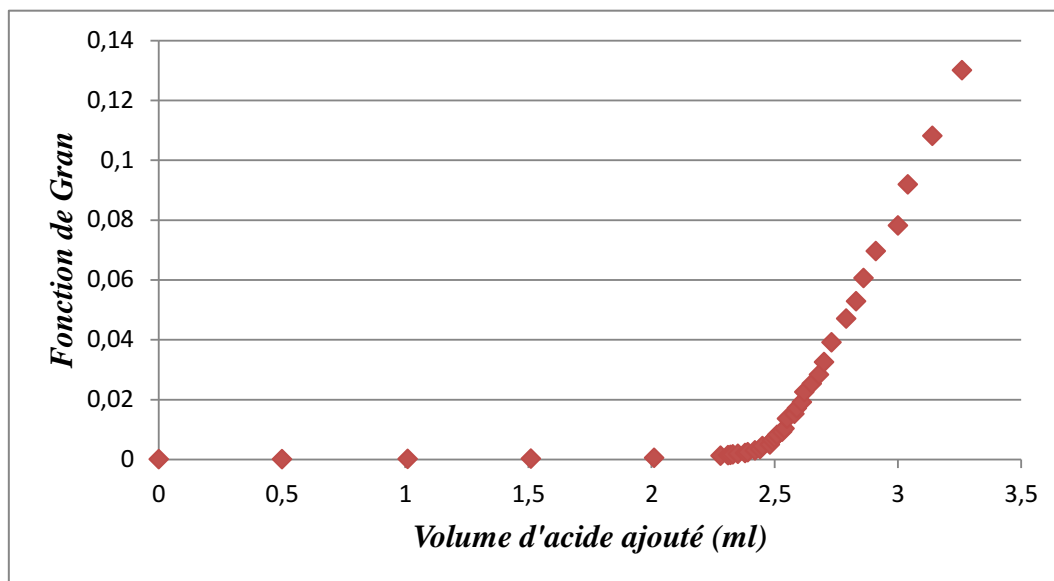


Figure 18 : Fonction de Gran en fonction du volume d'acide ajouté

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

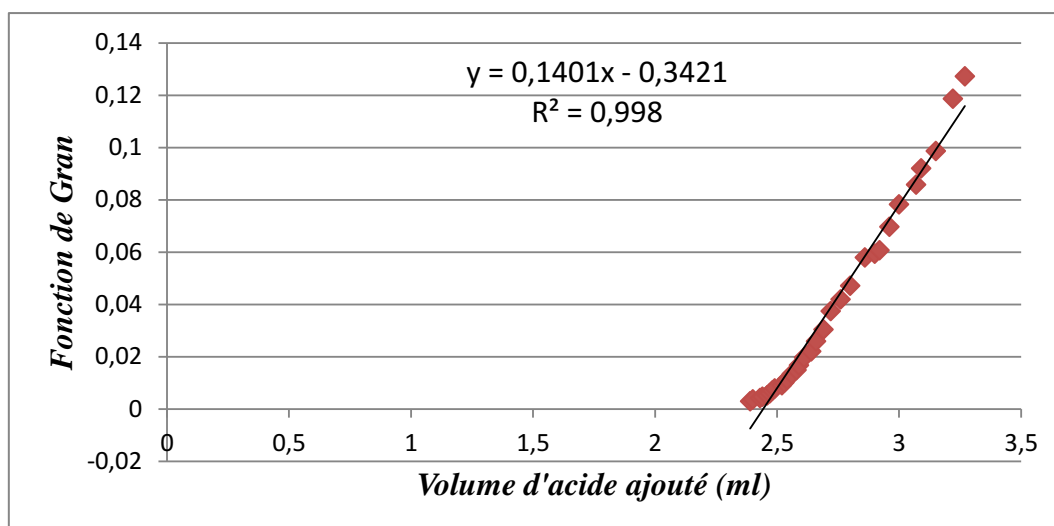


Figure 19 : Détermination du point d'équivalence par la méthode de Gran

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

Sachant que :

$$V_{eq} = b/a \quad (28)$$

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

III.8.9. Tests de reproductibilité :

Pour des mesures d'alcalinité sur l'eau de mer prélevée pour tester la reproductibilité de la méthode de mesure, les résultats sont représentés dans l'annexe 6.

Pour les standards de la gamme étalon, nous avons effectué deux tests de reproductibilité pour chaque standard. Les résultats ci-dessous indiquent la moyenne et l'écart type pour chaque standard : (pour plus de détaille voir annexe 06)

- standard1: $1954,99 \pm 1,38 \mu\text{mol/l}$
- standard2: $2271,12 \pm 1,05 \mu\text{mol/l}$
- standard3: $2498,44 \pm 1,47 \mu\text{mol/l}$
- standard4 : $2630,02 \pm 1,734 \mu\text{mo/l}$

III.8.10. Calcule du $p\text{CO}_2$ et TCO_2

Le calcul du TCO_2 est effectué à partir du couple (Alcalinité, pH) et les constantes de dissociation de Mehrbach (1973) calculées à partir de la température et de la salinité. Pour calculer la $p\text{CO}_2$ on utilise le couple (TCO_2 , AT) ainsi que le coefficient de solubilité du CO_2 de Weiss (1974) annexe 7. Un programme FORTRAN permet d'effectuer tous ces calculs. Les équations sont indiquées dans l'annexe 7.

III.8.11. Calcul de $\Delta p\text{CO}_2$ et des flux air-mer :

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

$$\Delta p\text{CO}_2 = p\text{CO}_{2\text{edm}} - p\text{CO}_{2\text{atm}} \quad (29)$$

- $p\text{CO}_{2\text{edm}}$: pression partielle de CO_2 dans l'eau de mer en μatm .
- $p\text{CO}_{2\text{atm}}$: pression partielle de CO_2 dans l'air en μatm .

Pour la $p\text{CO}_2$ atmosphérique, nous avons utilisé les données mesurées de la station située à l'Assekrem en Algérie dans le cadre du programme GAW (Global Atmospheric Watch) de l'OMN (World meteorological organisation). nous avons utilisés la tendance annuel des observations de 2011 pour extrapoler la valeur de $p\text{CO}_2$ pendant notre période d'échantillonnage ($392 \mu\text{atm}$).

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

$$F_{\text{CO}_2} = k * \alpha_{\text{CO}_2} * \Delta p\text{CO}_2 \quad (30)$$

- F_{CO_2} : le flux net de CO_2 à travers l'interface air-mer [$\text{mmol.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$]
- K: la vitesse de transfert de CO_2 [m.j^{-1}] ; K est donné par l'équation de Wanninkhof (1992) (Voir l'annexe 7)
- α_{CO_2} : Coefficient de solubilité de CO_2 en $\text{mol.kg}^{-1}.\text{atm}^{-1}$ convertie en $\text{mmol.m}^{-3}.\mu\text{atm}^{-1}$ (Voir l'annexe 07)
- $\Delta p\text{CO}_2$: différence de la pression partielle de CO_2 entre l'eau et l'air en μatm

La valeur de K est déterminée en fonction du vent (v), et du nombre de Schmidt (Sc), les valeurs de vents ont été prises de l'historique de journal El Watan pendant notre période d'échantillonnage (3.33m/s). Pour le nombre de Schmidt (Sc) lui-même dépendant de la nature du gaz, de la température et de la salinité, le nombre de Schmidt pour le CO₂ est calculé à partir de la formulation proposée par Keeling et al. (1987) (annexe 07)

III.8.12. Normalisation d'AT, TCO₂, pCO₂ :

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

III.8.12.1. Normalisation de l'alcalinité à salinité constante :

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

$$AT_i(N) = AT_i * S_m \quad (31)$$

- $AT_i(N)$: est la valeur du AT normalisés pour l'échantillon (i).
- AT_i : est la valeur du AT pour l'échantillon (i).
- S_m : la moyenne de la salinité (35,25) dans la zone d'étude.
- S_i : la valeur de la salinité pour le même échantillon (i).

- ✓ **méthode 2** :

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

$$AT_N = [(AT - AT^{S=0}) * S_m / S] + AT^{S=0} \quad (32)$$

- AT_N : L'alcalinité totale normalisée à salinité nulle.
- AT : L'alcalinité mesurée de l'échantillon.
- $AT^{S=0}$: L'alcalinité à salinité égale à zéro.
- S_m : Salinité moyenne.
- S : Salinité mesurée de l'échantillon.

III.8.12.2. Normalisation de TCO₂ à température constante :

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

$$TCO_{2i}(N) = TCO_{2i} * \frac{T_m}{T_i} \quad (33)$$

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

- T_m : la moyenne de la température (18,81 °C) dans la zone d'étude.
- T_i : la valeur de température pour le même échantillon (i).

III.8.12.3. Normalisation de pCO_2 à température constante :

Pour normaliser le pCO_2 en fonction de la valeur de température moyenne (T_m), on suit la loi suivant :

$$pCO_2 i (N) = pCO_2 i * Tm / Ti \quad (34)$$

- $pCO_{2i} (N)$: est la valeur du pCO_2 normalisés pour l'échantillon (i).
- pCO_{2i} : est la valeur du pCO_2 pour l'échantillon (i).
- T_m : la moyenne de la température (18,81 °C) dans la zone d'étude.
- T_i : la valeur de température pour le même échantillon (i).

Chapitre IV

Résultats

&

Discussions

IV.1. Distribution et variations des paramètres mesurés

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

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

Paramètre	Température	Salinité	pH	O ₂ dissous	TCO ₂	AT	UAO
unité	(°C)			μmol/kg	μmol/kg	μmol/kg	μmol/kg
Maximum	20,7	35,92	8,22	268,7	2229,96	2445,19	55,51
Minimum	17	34,85	7,96	178,21	2065,52	2380,46	-34,1
Moyenne	18,81	35,25	8,15	212,94	2125,96	2409,67	20,06
Ecart type	0,90	0,15	0,08	26,72	42,02	16,07	26,74

paramètre	pCO ₂	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺	PO ₄ ⁻	SI(OH) ₄ ⁻
unité	μ atm	μmol/l	μmol/l	μmol/l	μmol/l	μmol/l
Maximum	669,86	0,97	0,24	18,12	0,53	8,9569
Minimum	321,3	0,41	0,01	0,55	0,40	0
Moyenne	399,47	0,75	0,07	9,92	0,48	1,20
Ecart type	106,21	0,11	0,07	3,81	0,02	2,34

IV.1.1 Température

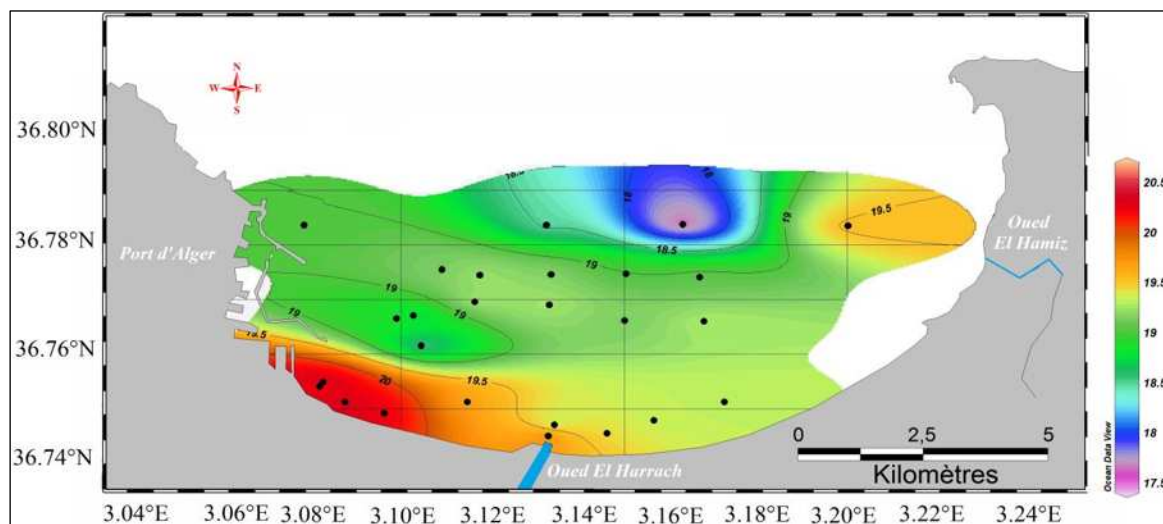


Figure 20 : Carte de la distribution horizontale de Température dans les eaux de surface

Les valeurs des températures au niveau de la baie d'Alger sont comprises entre 17°C dans la station 15 en profondeur et 20,7 dans la station 2 en surface, la moyenne des températures est de 18,83±0,91°C.

D'après la carte de la distribution de la température en surface (Figure 20), on remarque que les valeurs sont supérieures à 18°C avec une moyenne de $19,36 \pm 0,67^\circ\text{C}$. Le maximum est de $20,7^\circ\text{C}$ près de la station de dessalement (El Hamma)

On remarque aussi l'existence d'un gradient décroissant des températures à partir de la côte vers le large surtout dans les zones près du port et de la station de dessalement et aussi au niveau d'oued El Harrach où les températures sont les plus élevées, cela peut être due à la rencontre de l'eau rejetée par la station (plus chaude) et par les eaux douces d'oued El Harrach (plus chaudes presque stagnantes) avec l'eau de mer dans une zone côtière où la profondeur est faible ce qui facilite plus ou moins le réchauffement des masses d'eau sous l'influence des conditions météorologiques, on observe aussi une zone intermédiaire (entre le large et la côte) où les températures sont moins que les précédentes (19°C) et au large on observe des températures plus faibles que dans les deux zones précédentes.

D'après la carte de la distribution de la température en profondeur (Figure 21) on a 2 zones thermiques la première zone correspond à des profondeurs intermédiaires (15m) où les valeurs des températures sont plus élevées par rapport aux masses d'eaux profondes, la deuxième zone présente des températures plus basses elle varie de 17°C au niveau de la station 15 (très loin de la côte) à $18,4^\circ\text{C}$ au niveau de la station 26 (proche de la côte).

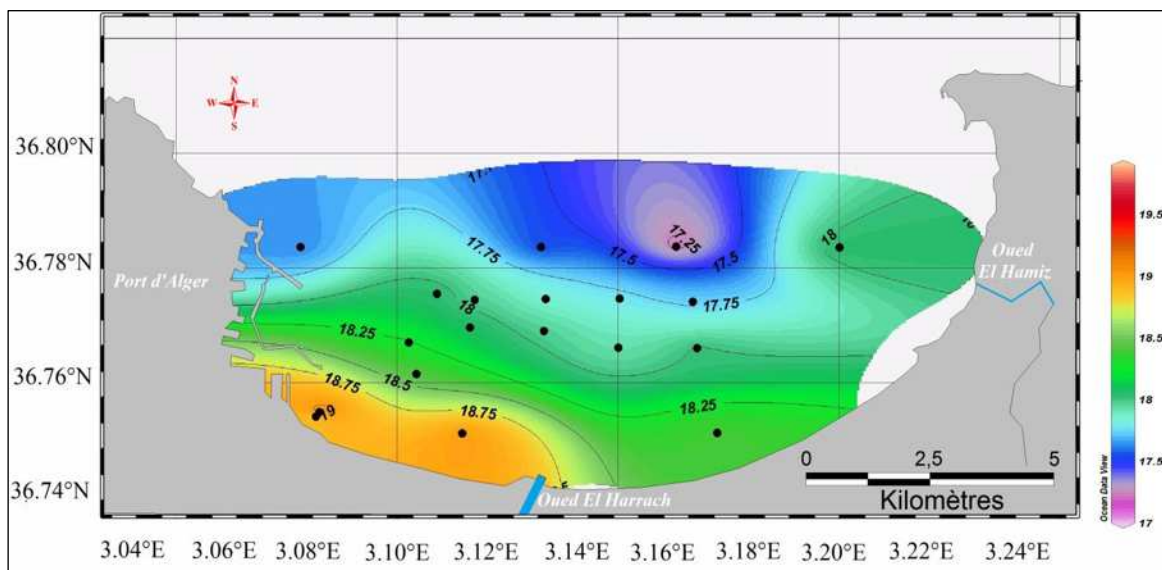


Figure 21 : Carte de la distribution horizontale de Température dans les eaux du fond

IV.1.2.Salinité

La salinité au niveau de la baie d'Alger variée entre 34,85 au niveau de la station 3 et 35,92 au niveau de la station 2, avec une moyenne de $35,25 \pm 0,15$.

On trouve que le maximum de la salinité est au niveau de la station 2 qui est en face de la station de dessalement d'El Hamma, mais la salinité des eaux sont faibles par rapport les salinités qui sont trouvées par Bozetine et Zerrouki en 2011 cela est due à la fonte des neiges et la pluie durant la période hivernale

Pour la distribution de la salinité dans les eaux de surface (Figure 22) les valeurs les plus basses sont observées dans la zone proche du port et de la zone qui est en face d'Oued El Hamiz alors que les valeurs les plus élevées sont observées dans la zone de résurgence côtière au centre de la baie, des valeurs intermédiaire dans la zone près de la côte et au-delà de la zone de résurgence côtière.

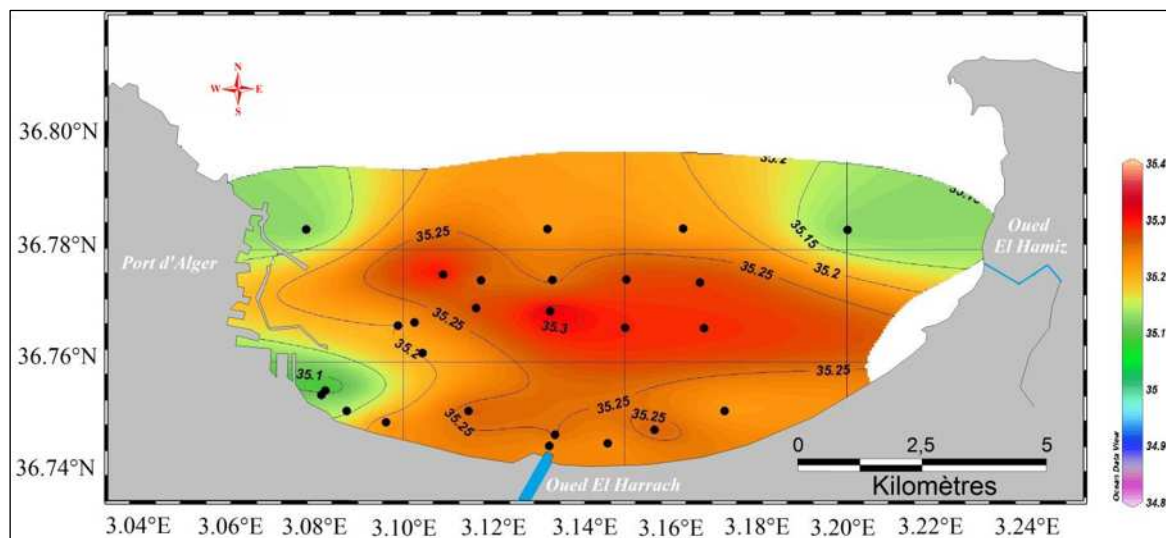


Figure 22 : Carte de la distribution horizontale de salinité dans les eaux de surface

Pour la distribution de la salinité dans les eaux de fond (Figure 23) on observe une homogénéité (la salinité varie entre 35,20 et 35,28) sauf pour les stations 10 et 13 on observe une diminution de la salinité et les stations 1, 2, et 3 ou on observe une augmentation de salinité tout ça par rapport les autres échantillons.

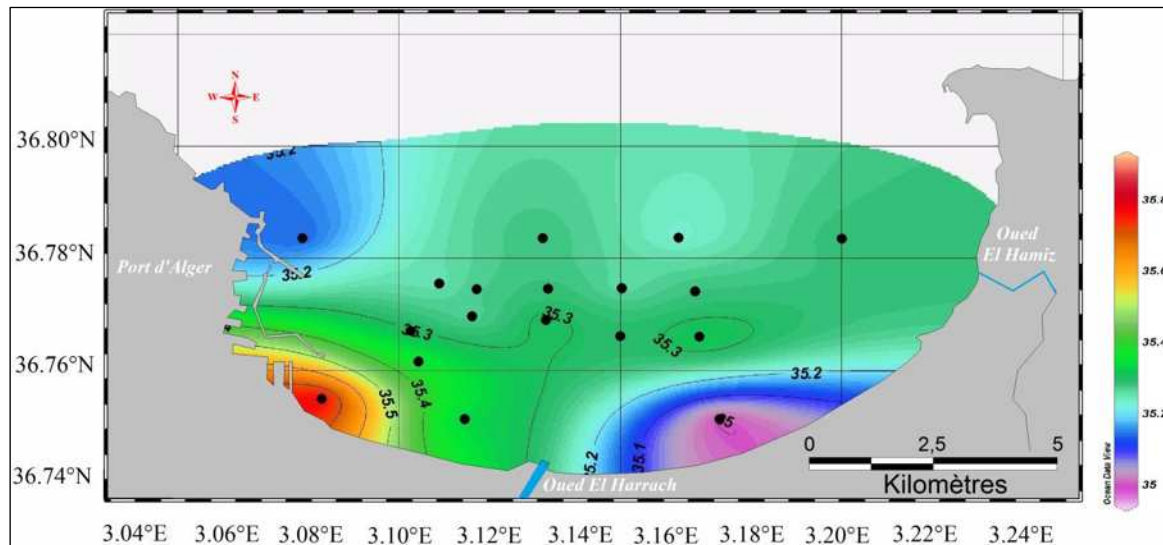


Figure 23 : Carte de la distribution horizontale de salinité dans les eaux du fond

IV.1.3. Le pH

Les valeurs de PH dans la baie d’Alger sont comprises entre 7,96 au niveau de la station 2 et 8.22 presque dans toutes les stations qui sont situées dans le centre de la baie avec une moyenne de $8,15 \pm 0,08$

D’après la carte de la distribution du pH en surface (Figure 24) on observe 3 zones : une zone près de la côte où les valeurs du pH sont les plus basses c’est dans cette zone où se trouve le minimum de pH, nous supposons que cette diminution de pH est due à l’influence de oued El Harrach par ses eaux et aussi à la fonte des neiges (la baie d’Alger subit une forte précipitation et des neiges dans la période hivernale donc la fonte de ces derniers constitué un apport trop élevé en terme des eaux douces dont la pCO_2 est élevée ce qui diminuer le pH à la côte)

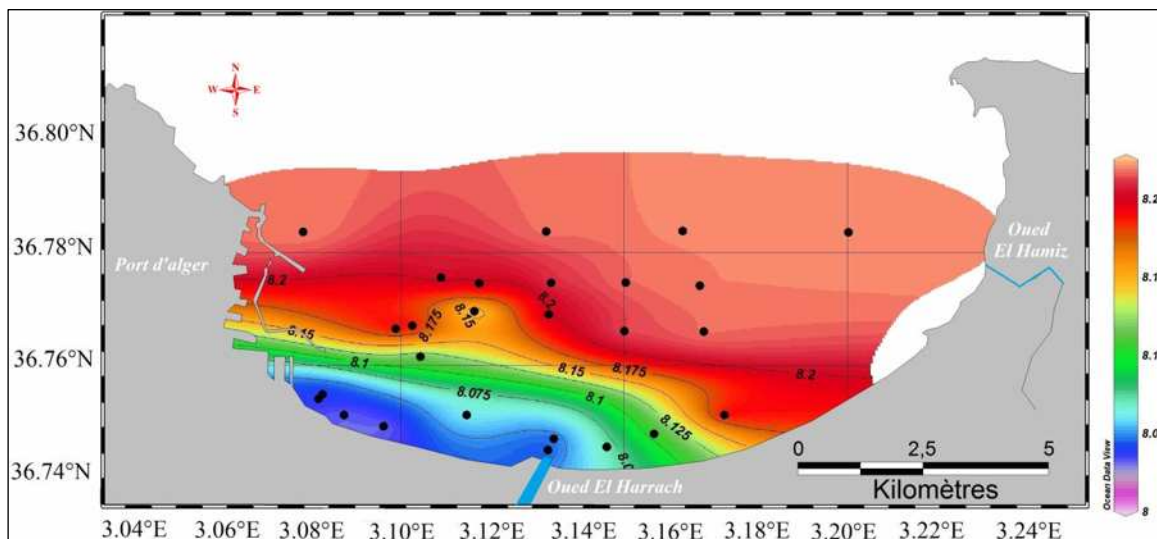


Figure 24 : Carte de la distribution horizontale de pH dans les eaux de la surface

Dans la zone adjacente on remarque une augmentation du pH cela est expliqué par la diminution des influences côtières, dans la troisième zone on observe qu'il y a une homogénéité du pH avec une valeur de 8.22 dans toute la zone.

La distribution du pH dans les eaux profondes de la baie d'Alger suit presque la même distribution que les eaux de surface avec une augmentation légère du pH par rapport aux eaux de surface. (Cela déjà été observé par Zerrouki et Bouzetine ,2011) presque les même valeurs de pH ($8,14 \pm 0,07$). (Figure 25)

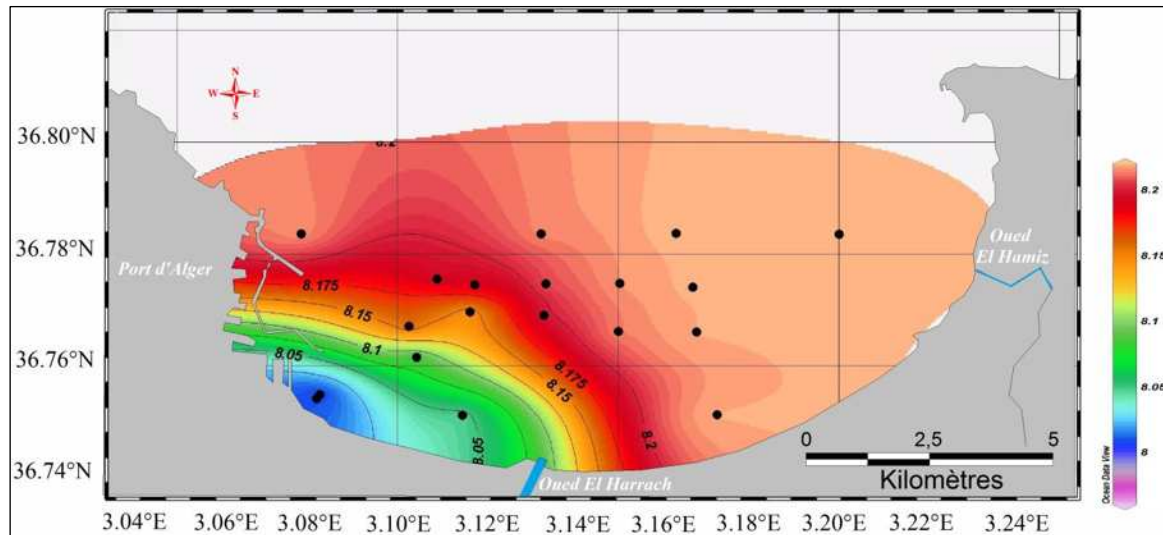


Figure 25 : Carte de la distribution horizontale de pH dans les eaux de fond

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

A cause d'un problème de réactif (thiosulfate) on a jeté tous les échantillons des stations côtières donc on a mesuré que les concentrations des échantillons du large (profondeur varié de 3m à 57m) ou on a trouvé que les valeurs sont comprise entre $178,21 \mu\text{mol/kg}$ et $268,7 \mu\text{mol/kg}$, avec une moyenne de $212,94 \pm 26,72 \mu\text{mol/l}$. Ces variations sont peut-être dues à la variabilité des processus intervenant dans le cycle global de l'oxygène (photosynthèse, respiration, échange air-mer, brassage des masses d'eaux, l'utilisation de l' O_2 comme oxydant de la matière organique)

La moyenne des concentrations en oxygène dissous est légèrement supérieure à celle trouvés par Zerrouki et Bozetine où ils ont trouvés une moyenne de $207,36 \pm 18,75 \text{ mol/kg}$. (Voir Figure 26, Figure 27)

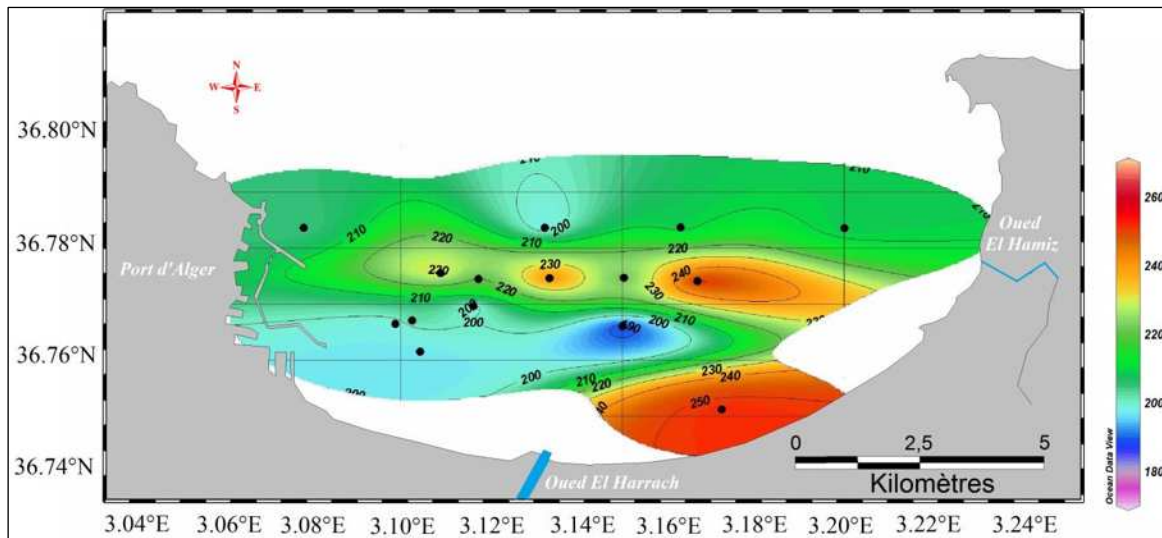


Figure 26 : Carte de la distribution horizontale d'O₂ dans les eaux de la surface

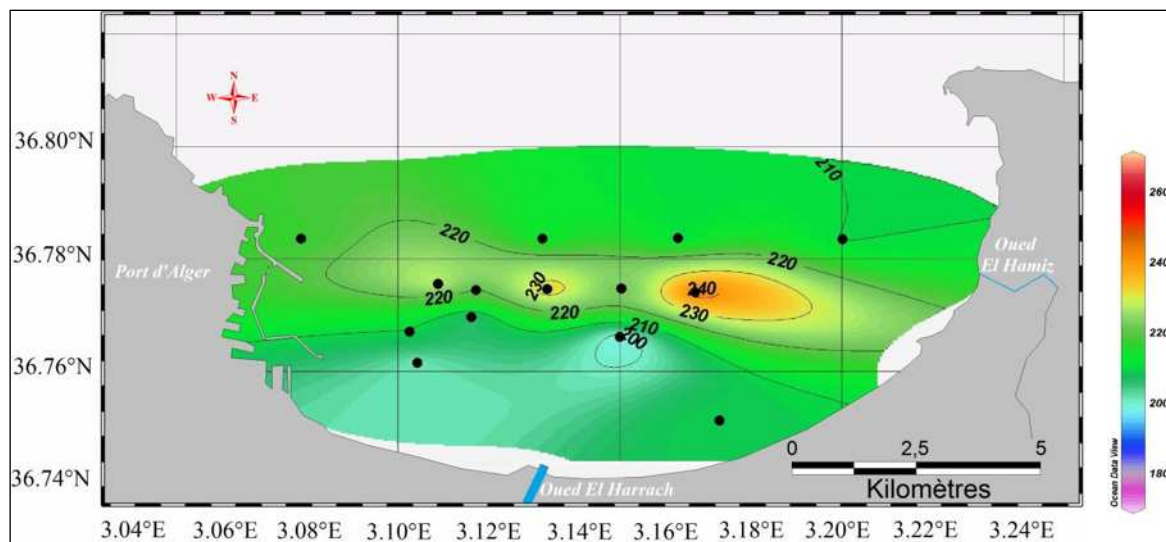


Figure 27 : Carte de la distribution horizontale d'O₂ dans les eaux de fond

Les valeurs de l'utilisation apparente en oxygène (UAO) varient entre $-34,10 \mu\text{mol/kg}$ et $55,51 \mu\text{mol/kg}$ avec une moyenne de $20,06 \pm 26,74 \mu\text{mol/kg}$. On remarque que pour la totalité de la baie, l'UAO est supérieur à 0, ce qui signifie que les eaux sont globalement sous-saturées en oxygène, à l'exception des stations 13, 17, 19, 21 où les valeurs de l'UAO sont négatives. Pour ces stations, il y a une sursaturation en oxygène qui peut s'expliquer par la dominance de la photosynthèse, la sous-saturation est expliquée par la dominance des phénomènes d'oxydation consommateurs d'oxygène.

Pour les stations qui se situent en surface au centre de la baie (Figure 26), elles présentent les concentrations les plus élevées en oxygène et les plus faibles en UAO (Figure 28). Par contre, dans les eaux du fond, elle présente les concentrations les plus faibles en oxygène (Figure 27).

et les plus élevées en UAO (Figure 29), ce qui appuie l'hypothèse de la résurgence au centre de la baie.

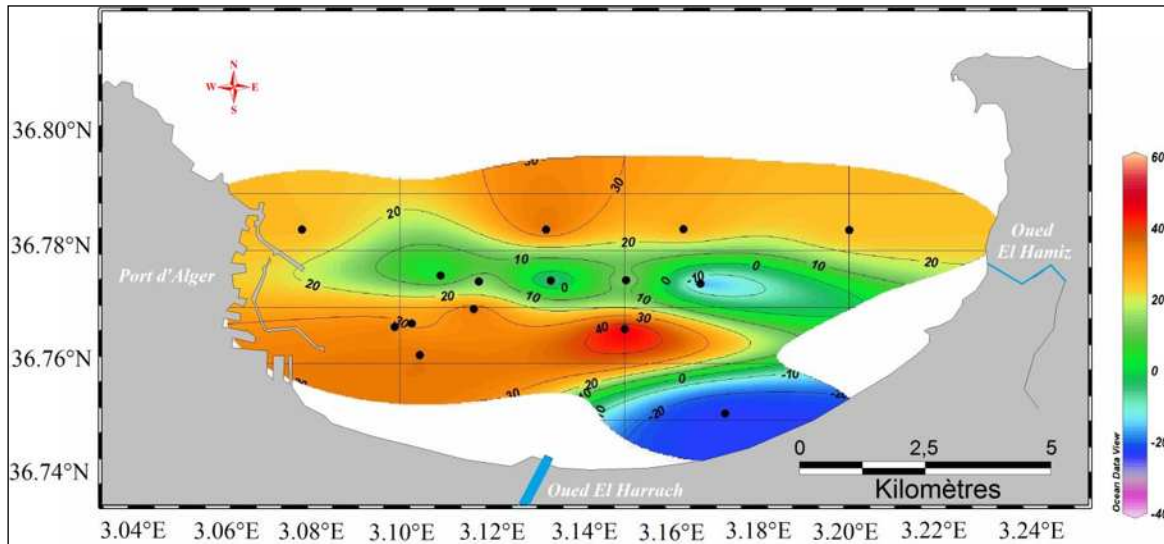


Figure 28 : Carte de la distribution horizontale d'UAO dans les eaux de surface

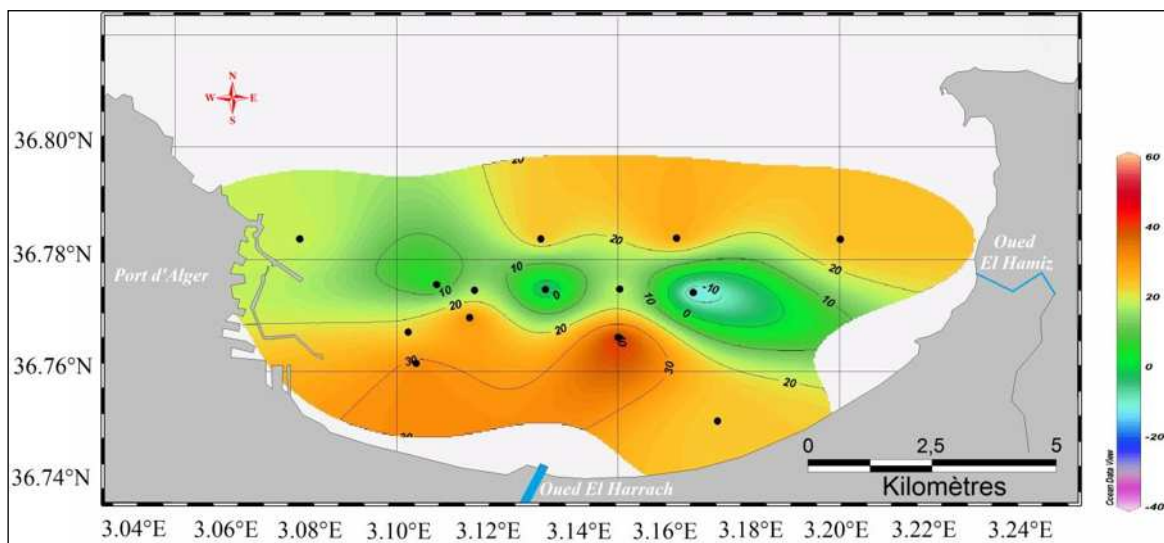


Figure 29 : Carte de la distribution horizontale d'UAO dans les eaux de fond

IV.1.5.Sels nutritifs

IV.1.5.1.Nitrates (NO_3^-)

Les concentrations des nitrates Au niveau de la baie d'Alger varient entre $0,41 \mu\text{mol/l}$ et $0,97 \mu\text{mol/l}$ avec une moyenne de $0,75 \pm 0,11 \mu\text{mol/l}$.

Ces concentrations sont supérieures à celle de Bozetine et Zerrouki (2011) qui ont trouvé une moyenne de $0,12 \pm 0,07 \mu\text{mol/l}$. et à la fois sont inférieure à celle observées par Taoudiat en Mars 2009 qui a trouvé une moyenne de $1,37 \pm 1,29 \mu\text{mol/l}$ et même remarque si on compare nos résultats avec ceux d'Eddalia en 1990.

La distribution du nitrate dans la surface (Figure 30) montre une forte concentration en nitrates en face de l'Oued El Harrach cela été déjà remarqué par Bozetine et Zerrouki (2011) et aussi dans la zone du large où se situe le maximum ($0,97 \mu\text{mol/l}$ au niveau la station 20)

Les valeurs on face de la station d'El Hamma sont aussi importantes est sont en moyenne de $0,57 \mu\text{mol/l}$

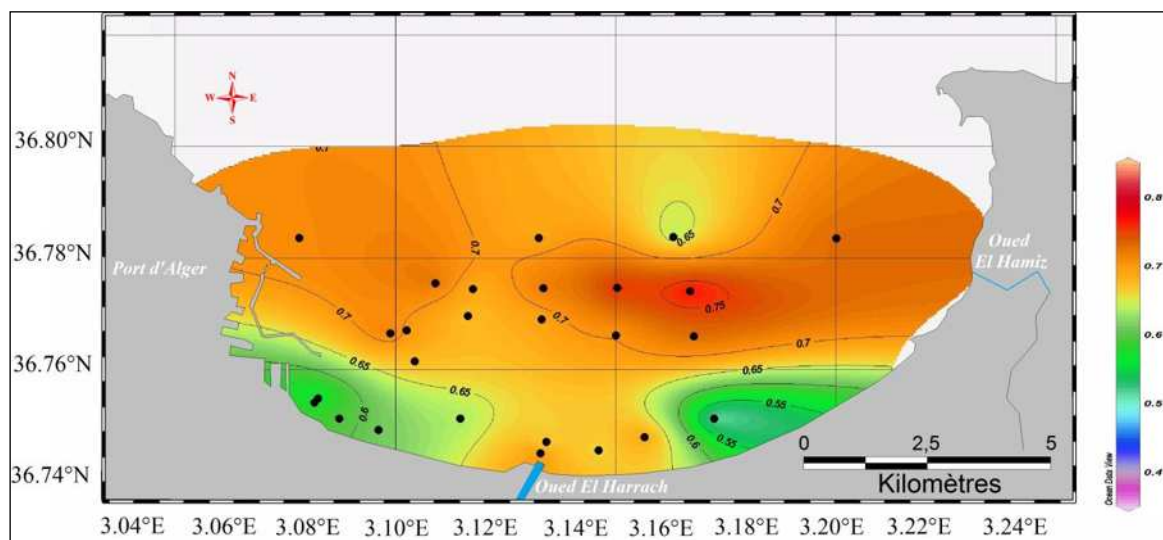


Figure 30 : Carte de la distribution horizontale des nitrates dans les eaux de surface

La même remarque concernant la distribution des nitrates dans le fond (Figure 31) où les concentrations sont aussi élevées en face d'Oued El Harrach et la station d'El Hamma et on note la présence d'une zone au large exactement en face Oued El Hamiz où les concentrations sont modérées

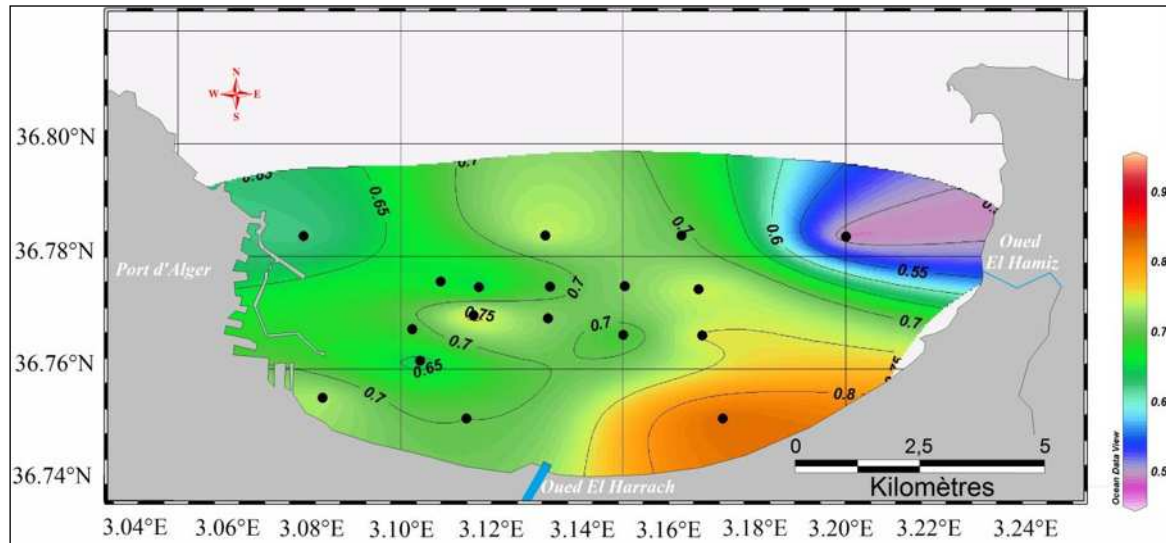


Figure 31 : Carte de la distribution horizontale des nitrates dans les eaux de fond

IV.1.5.2 Nitrites (NO_2^-) :

Les concentrations en nitrites dans la baie varient entre $0,014 \mu\text{mol/l}$ et $0,24 \mu\text{mol/l}$ avec une moyenne de $0,07 \pm 0,07 \mu\text{mol/l}$ alors que les valeurs enregistrées en avril (2011) par Bozetine et Zerrouki avaient une moyenne de $0,04 \pm 0,03 \mu\text{mol/l}$ et celle de Taoudiat en (2009) sont en moyenne de $0,17 \mu\text{mol/l}$.

On note la présence de deux zones (Figure 32), la première côtière en face d'Oued El Harrach et Oued El Hamiz où les concentrations sont élevées, le maximum est de $0,24 \mu\text{mol/l}$ situé dans la station 15, la deuxième zone située au large de la baie d'Alger cela a déjà été noté par Bozetine et Zerrouki en (avril 2011) ces faibles teneurs sont dues probablement à la dilution par le mélange avec les eaux du large.

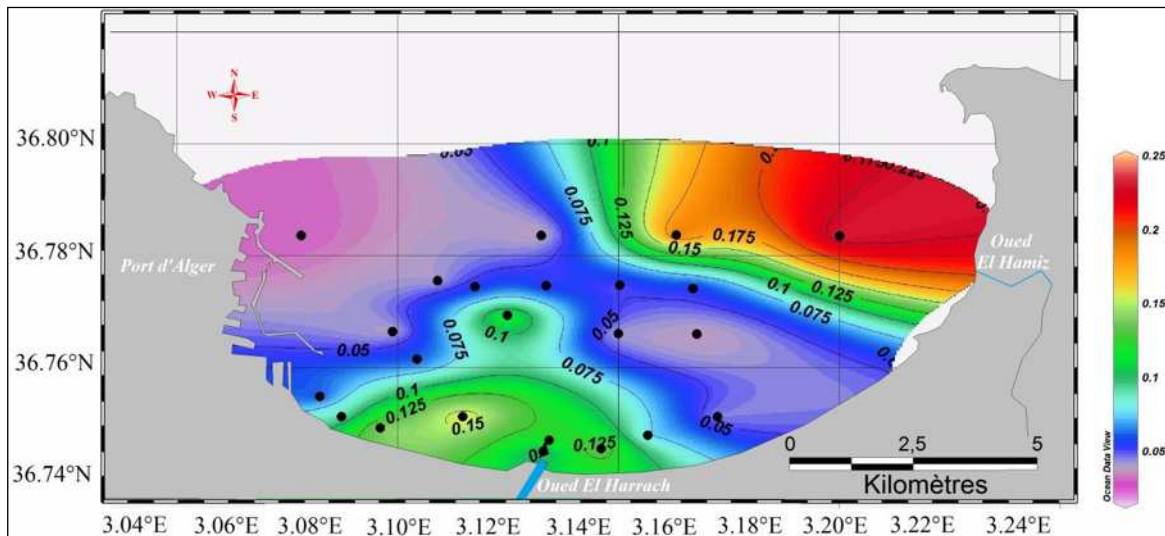


Figure 32 : Carte de la distribution horizontale des nitrites dans les eaux de surface

Pour la distribution des nitrites dans le fond (Figure 33) les concentrations suivent celle de la surface avec des valeurs au tour de 0,2 $\mu\text{mol/l}$ en face d'Oued El Harrach et Oued El Hamiz (dans le fond) pour le reste de la baie les concentrations sont faibles.

On a conclu que la baie d'Alger présente de faible teneur en nitrites déjà observées par Bozetine et Zerrouki en avril 2011. Cela peut être expliqué par la propriété du nitrite qui est une forme intermédiaire entre le nitrate et l'ammonium.

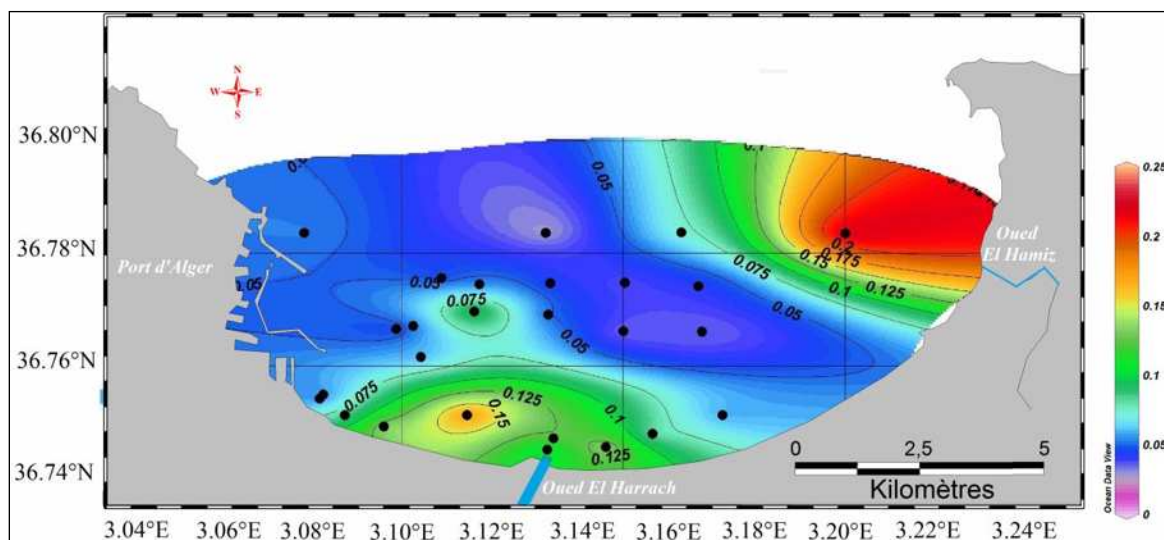


Figure 33 : Carte de la distribution horizontale des nitrites dans les eaux de de fond

IV.1.5.3. Ammonium (NH_4^+) :

Les concentrations en ammonium sont comprises entre $0,55 \mu\text{mol/l}$ et $18,12 \mu\text{mol/l}$ avec une moyenne de $9,92 \pm 3,81 \mu\text{mol/l}$. Ces fortes valeurs semblent être liées aux effluents d'origine urbaine et industrielle qui caractérisent la baie d'Alger ou à la photo-oxydation de la matière organique apportée par les oueds. Les concentrations en ammonium dans la baie d'Alger entière sont fortes et présentes des fluctuations importantes on note que ces concentrations sont importantes en face de l'embouchure de Oued El Harrach et au large de la baie et à côté de Oued El Hamiz (Figure 34).

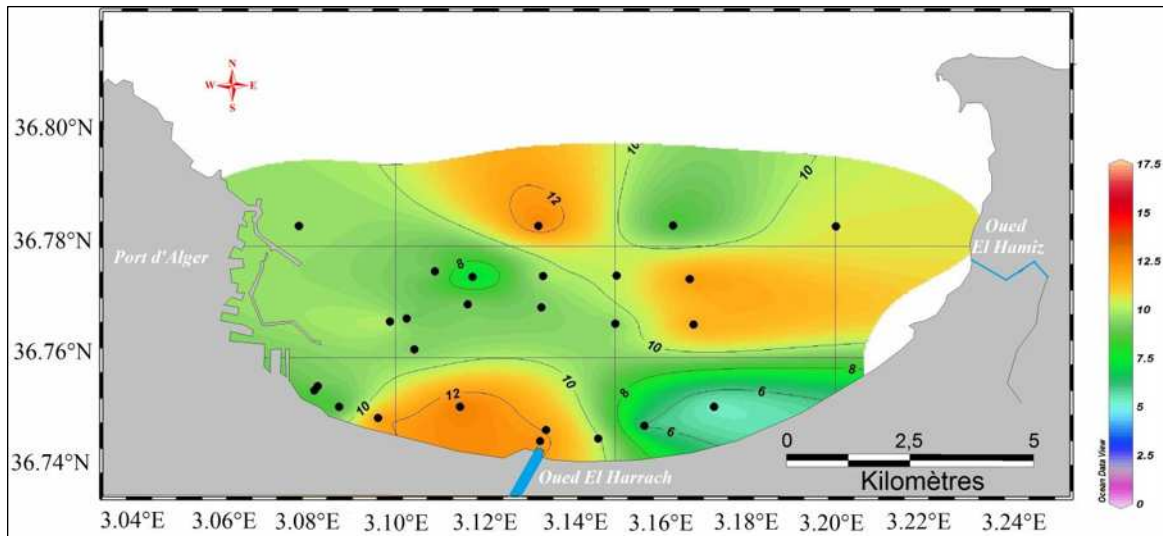


Figure 34 : Carte de la distribution horizontale d'ammonium dans les eaux de surface

Pour la zone du fond (Figure 35) les concentrations sont presque identiques à celle de surface cependant on note la présence d'une zone à l'est de Oued El Harrach où les concentrations sont insolites (faible par rapport aux autres).

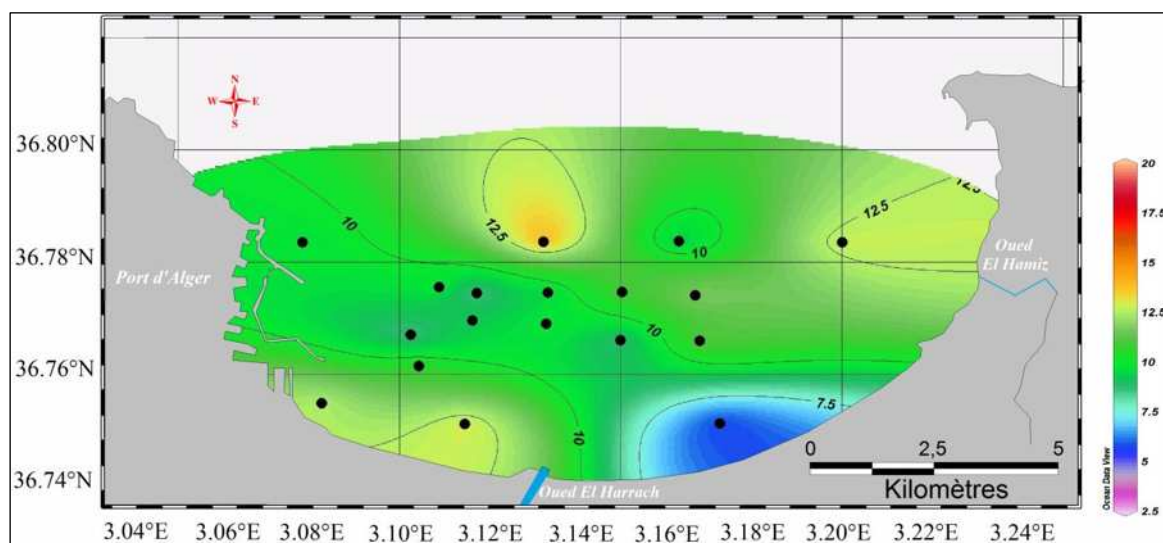


Figure 35 : Carte de la distribution horizontale d'ammonium dans les eaux de fond

IV.1.5.4. Phosphate :

Les concentrations en phosphates dans la baie d'Alger sont comprises entre 0,40 et 0,53 $\mu\text{mol/l}$ avec une moyenne de $0,48 \pm 0,02 \mu\text{mol/l}$. Ces concentrations sont légèrement supérieures à celle de Bozetine et Zerrouki (2011) qui ont trouvé une moyenne de $0,4 \pm 0,06 \mu\text{mol/l}$

En surface on observe qu'il n'y a pas un grand écart sur les concentrations. Le minimum est observé au niveau de la station 9 et le maximum est au niveau de la station 7 en face d'Oued El Harrach. Ceci peut s'expliquer par les rejets urbains chargés en détergents évacués et déversés par ce dernier dans le milieu marin, et c'est pour cela qu'on remarque que les concentrations sont élevées dans la zone côtière. (Figure 36)

On observe que pour la totalité du centre de la baie les concentrations en phosphate sont un peu plus basses que celle de la côte et du large.

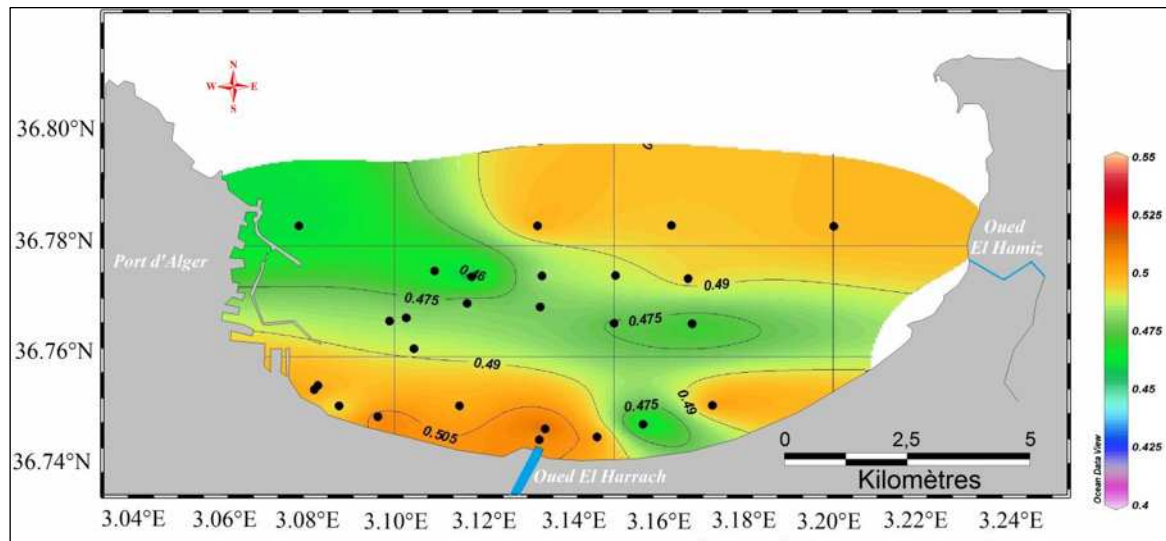


Figure 36 : Carte de la distribution horizontale des phosphates dans les eaux de surface

En profondeur (Figure 37), on observe que les concentrations sont généralement faibles, variant de 0,46 à 0,49 le maximum est au niveau de la station 13 avec une concentration de $0,52 \mu\text{mol/l}$.

La moyenne des concentrations dans les eaux profondes est de 0,46 presque identique à la concentration des phosphates dans les eaux profondes du bassin algérien ($0,45 \mu\text{mol/l}$)

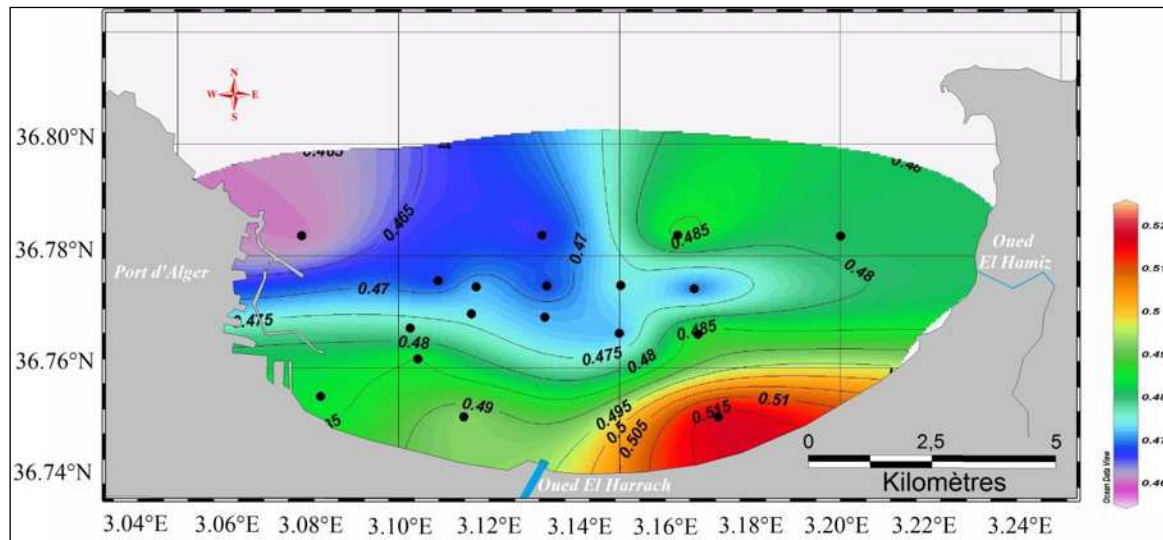


Figure 37 : Carte de la distribution horizontale des phosphates dans les eaux de fond

IV.1.5.5. Les silicates

Les concentrations en silicates sont comprises entre $0,05 \mu\text{mol/l}$ et $8,95 \mu\text{mol/l}$ avec une moyenne de $1,20 \pm 2,34 \mu\text{mol/l}$. En surface (Figure 38) on remarque que dans la baie d'Alger les concentrations en silice sont très faible ne dépasse pas le seuil de $0,7 \mu\text{mol/l}$ à l'exception de quelques stations (2,9, 13 et 18) où les concentrations en silice dépassent la valeur de $3 \mu\text{mol/l}$. Les faibles teneurs en silicates sont peut être due à l'assimilation biologique par les espèces qui l'utilisent (diatomées, radiolaires), et pour confirmer cette hypothèse il faudrait analyser les échantillons de phyto et zooplancton prélevés.

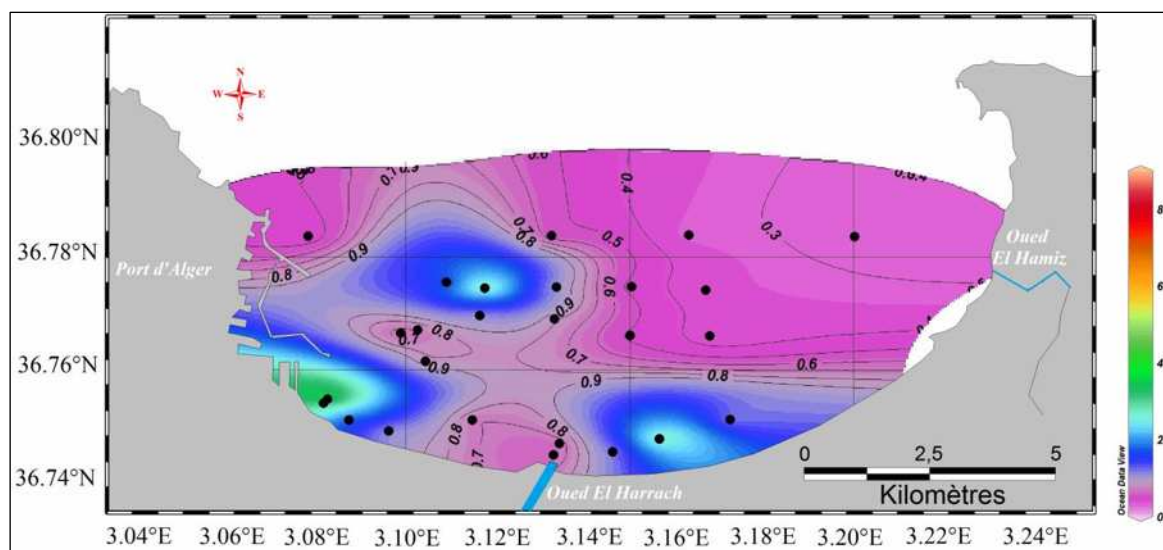


Figure 38 : Carte de la distribution horizontale des silicates dans les eaux de surface

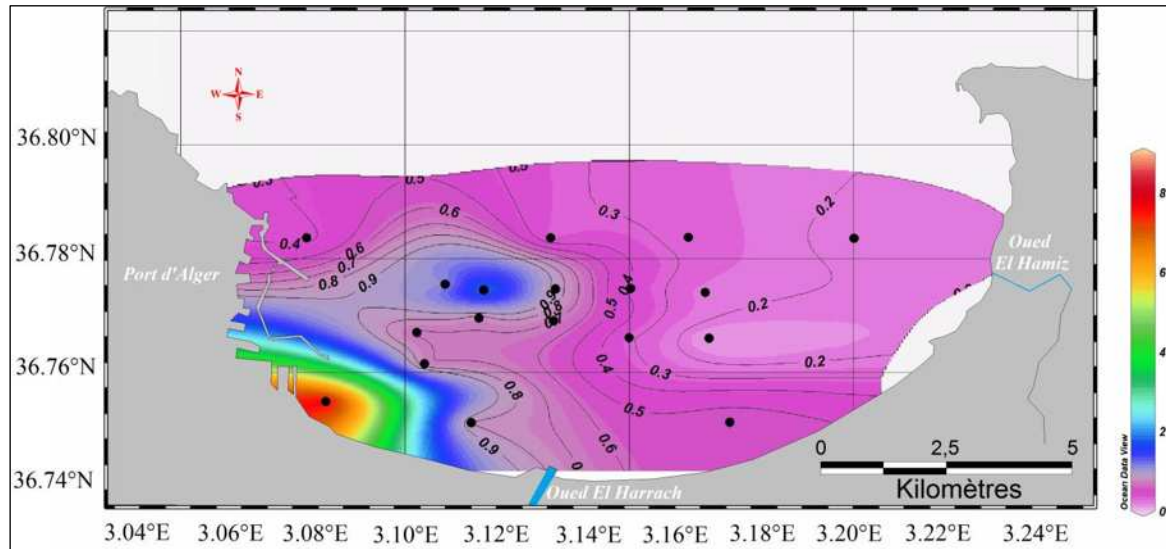


Figure 39 : Carte de la distribution horizontale des silicates dans les eaux de fond

En profondeur (Figure 39) on remarque également la même chose où les concentrations en silice ne dépassent pas $0,7\mu\text{mol/l}$ à l'exception des stations 2 et 18.

- ✓ Le tableau au-dessous récapitule tous les concentrations des sels nutritifs qui sont trouvées dans la baie d'Alger de 1990 jusqu'à 2012.

Discussion générale sur les différents rapports de Redfield trouvé dans la baie d'Alger :

Tableau 4 : Tableau comparatif des sels nutritifs entre nos résultats et ceux obtenues par Eddalia, Taoudiat, Bozetine et Zerrouki

	Période	Nombre de station	Phosphates		Nnitrites		Nitrates		Silicates	
			Surface (µatg/l)	Fond (µatg/l)	Surface (µatg/l)	Fond (µatg/l)	Surface (µatg/l)	Fond (µatg/l)	Surface (µatg/l)	Fond (µatg/l)
Eddalia	Mai 1990	30*	Surface (µatg/l)	Fond (µatg/l)	Surface (µatg/l)	Fond (µatg/l)	Surface (µatg/l)	Fond (µatg/l)	Surface (µatg/l)	Fond (µatg/l)
			0.085 à 0.4	0.2 à 1.58	0.03 à 0.16	0.1 à 0.4	0.23 à 0.96	0.2 à 1.58	0.7 à 2.7	1.12 à 5.6
Taoudiat	Mars 2009	42**	Intervalle (µmol/l)	Moyenne (µmol/l)	Intervalle (µmol/l)	Moyenne (µmol/l)	Intervalle (µmol/l)	Moyenne (µmol/l)	Intervalle (µmol/l)	Moyenne (µmol/l)
			0.01 à 0.95	0.37 ±0.22	0 ¹ à 1.74	0.17 ± 0.25	0 ¹ à 6.19	1.37±1.29	0.0 ¹ à 5.02	0.93±1.04
Bozetine et Zerrouki	Avril 2011	23	Intervalle (µmol/l)	Moyenne (µmol/l)	Intervalle (µmol/l)	Moyenne (µmol/l)	Intervalle (µmol/l)	Moyenne (µmol/l)	Intervalle (µmol/l)	Moyenne (µmol/l)
			0.27 à 0.63	0.4±0.06	0.01 à 0.11	0.04 ± 0.03	0.01 à 0.36	0.12± 0.07	0.04 à 0.39	0.16±0.06
Mansouri et Djeridi	Mai 2012	26	Intervalle (µmol/l)	Moyenne (µmol/l)	Intervalle (µmol/l)	Moyenne (µmol/l)	Intervalle (µmol/l)	Moyenne (µmol/l)	Intervalle (µmol/l)	Moyenne (µmol/l)
			0,40 à 0,53	0,47±0,017	0,01 à 0,24	0,05±0,04	0,38 à 0,83	0,69±0.11	0,14 à 8,32	0,97±2.17

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

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

¹(0 µmol/l signifié que les concentrations sont sous la détection de l'appareil (donc en réalité il y a des concentrations mais elles sont trop petites)

d'après les études d'Eddalia en 1990 les concentrations en phosphates varient de 0.085 à 0.4 dans les eaux de surface ,ces concentrations sont augmentées dans les observations de Taoudiat en 2009 où elles sont comprises entre 0.01 à 0.95 $\mu\text{mol/l}$, les concentrations en Avril 2011 sont un peu plus moins que celles observées par Taoudiat en 2009 d'après les observations de Bozetine et Zerrouki, et encore fois elle sont baissées dans notre observation (Mansouri et Djeridi en 2012) mais malgré ça elles sont toujours supérieure à celle d'Eddalia en 1990.

On a conclu que la pollution augmente au fur et à mesure cela est due très probablement à l'influence des rejets urbains et domestiques même industrielles (notamment les détergents qui sont des polyphosphates) dans une bonne période (22 ans).

pour les concentrations en phosphate dans les eaux de fond on a discuté que les observations de Taoudiat, Bozetine et Zerrouki et nos résultats presque elles ont la même nature (des moyennes) et celle d'Eddalia sont un intervalle .

On note que ces concentrations sont presque les mêmes où Taoudiat en 2009 a trouvé $0.37 \pm 0.22 \mu\text{mol/l}$, dans le cas de Bozetine et Zerrouki en avril 2011 elles sont comprises entre $0.4 \pm 0.06 \mu\text{mol/l}$ et finalement dans notre cas elles ont une moyenne de $0.47 \pm 0.017 \mu\text{mol/l}$.

Pour les concentrations en nitrites dans la surface les résultats d'Eddalia, Bozetine et Zerrouki, Mansouri et Djeridi sont presque les même où Eddalia a trouvé 0.03 à 0.16 $\mu\text{mol/l}$, Bozetine et Zerrouki ont trouvé 0.01 à 0.11 $\mu\text{mol/l}$, Mansouri et Djeridi ont trouvé 0,01 à 0,24 $\mu\text{mol/l}$, ce sont des faibles concentrations cela est due à la propriété de nitrite qui est un forme transitoire.

Concernant Taoudiat, elle a trouvé des valeurs sous la détection de Skalar jusqu'à un maximum de 1.74 $\mu\text{mol/l}$.

Pour les concentrations en nitrites dans le fond nos résultats et celle de Bozetine et Zerrouki sont les même où nous avons trouvé $0,05 \pm 0,04 \mu\text{mol/l}$ et pour les autres ils ont trouvé $0.04 \pm 0.03 \mu\text{mol/l}$. Taoudiat a trouvé une moyenne de $0.17 \pm 0.25 \mu\text{mol/l}$, Eddalia a trouvé 0.1 à 0.4 $\mu\text{mol/l}$.

les concentrations des nitrites dans les eaux de surface varient entre 0.23 à 0.96 $\mu\text{mol/l}$ dans les observations d'Eddalia en 1990 ,ces concentrations sont augmentées dans les travaux de Taoudiat en 2009 où elles sont comprises entre le 0 et 6.19 $\mu\text{mol/l}$ par contre ces concentrations sont baissées dans les observations de Bozetine et Zerrouki en 2011 où ont trouvé 0.01 à 0.36 $\mu\text{mol/l}$, dans notre cas ces concentrations augmentent et elles ont un intervalle de 0,38 à 0,83 $\mu\text{mol/l}$, on note que nos concentrations varient dans la même gamme d'Eddalia .

Les concentrations des nitrites dans les eaux de fond sont pas de tous les mêmes où Eddalia a trouvé 0.2 à 1.58 $\mu\text{mol/l}$, Bozetine et Zerrouki ont trouvé $0.12 \pm 0.07 \mu\text{mol/l}$, Taoudiat a trouvé $1.37 \pm 1.29 \mu\text{mol/l}$ et pour nous on a trouvé $0,69 \pm 0.11 \mu\text{mol/l}$.

Même remarque pour les concentrations de silicates dans les eaux de surface où elles sont différentes, Eddalia en 1990 a trouvé 0.7 à 2.7 $\mu\text{mol/l}$, Taoudiat en 2009 a trouvé encore fois des valeurs sous la détection de l'appareil et un maximum de 5.02 $\mu\text{mol/l}$, Bozetine et Zerrouki en avril 2011 ont trouvé 0.04 à 0.39 $\mu\text{mol/l}$, dans notre cas ces concentrations sont au tour de 0,14 à 8,32 $\mu\text{mol/l}$

Pour les concentrations de silicates dans les eaux de fond Eddalia a trouvé un intervalle de 1.12 à 5.6 $\mu\text{mol/l}$, Bozetine et Zerrouki en avril 2011 ont trouvé 0.16 ± 0.06 , pour nous et Taoudiat les valeurs sont presque dans la même gamme où les concentrations dans les études de Taoudiat sont comprises entre 0.93 ± 1.04 $\mu\text{mol/l}$ et pour nous $0,97\pm 2.17$ $\mu\text{mol/l}$.

IV.1.6. La matière en suspension

Les teneurs en MES sont comprises entre 35,84mg/l au niveau de la station 19 et 87,91mg/l au niveau de la station 7 en face de Oued El Harrach avec une moyenne de $55,73 \pm 12,57$ mg/l.

D'après la carte de la distribution horizontale de MES dans les eaux de surface (figure 40) on remarque 3 zones ; une zone côtière en face de Oued El Harrach avec des teneurs très élevées en MES cela est due aux rejets urbaine de ce dernier, une deuxième zone avec des concentrations moins faibles que les stations côtières, une dernière zone de large a des concentrations très faibles, cette graduation de distribution de MES dans la baie d'Alger est due aux influence de Oued El Harrach sur toute la baie.

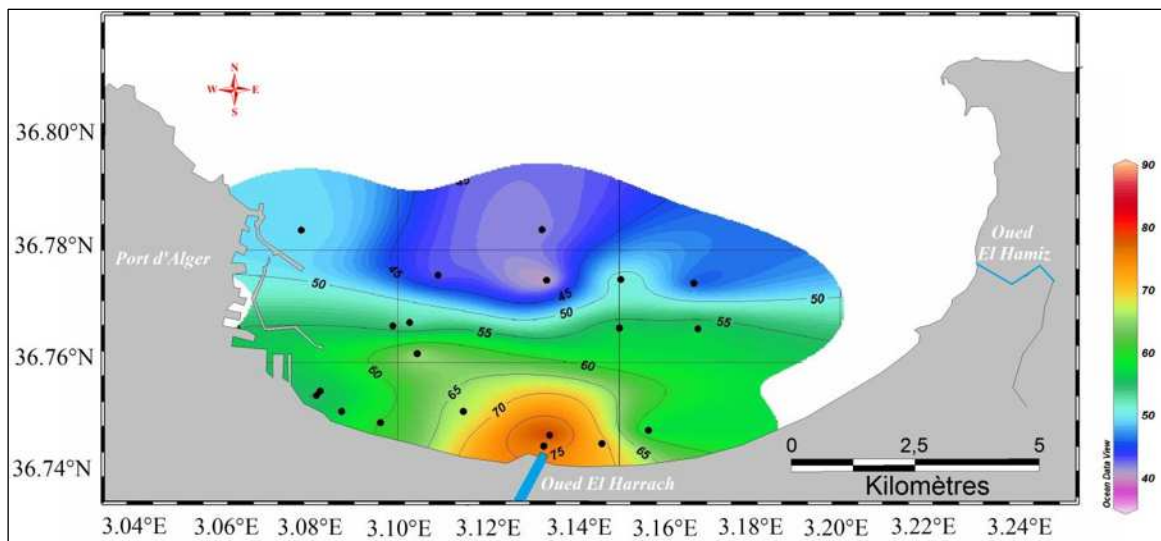


Figure 40 : Carte de la distribution horizontale de MES dans les eaux de surface

IV.1.7. La matière organique particulaire

Les valeurs de la matière organique dans la baie d'Alger sont comprises entre 36,96% au niveau de la station 04 et 85,62% au niveau de la station 05 avec une moyenne de $56,13 \pm 9,77$ %.

D'après la carte de la distribution horizontale des MOP dans les eaux de surface dans la baie d'Alger (figure 41) on remarque qu'il y a une certaine homogénéité dans toute la baie où les valeurs sont comprises entre 50% et 55%, on observe au centre de la baie une augmentation de pourcentage de MOP.

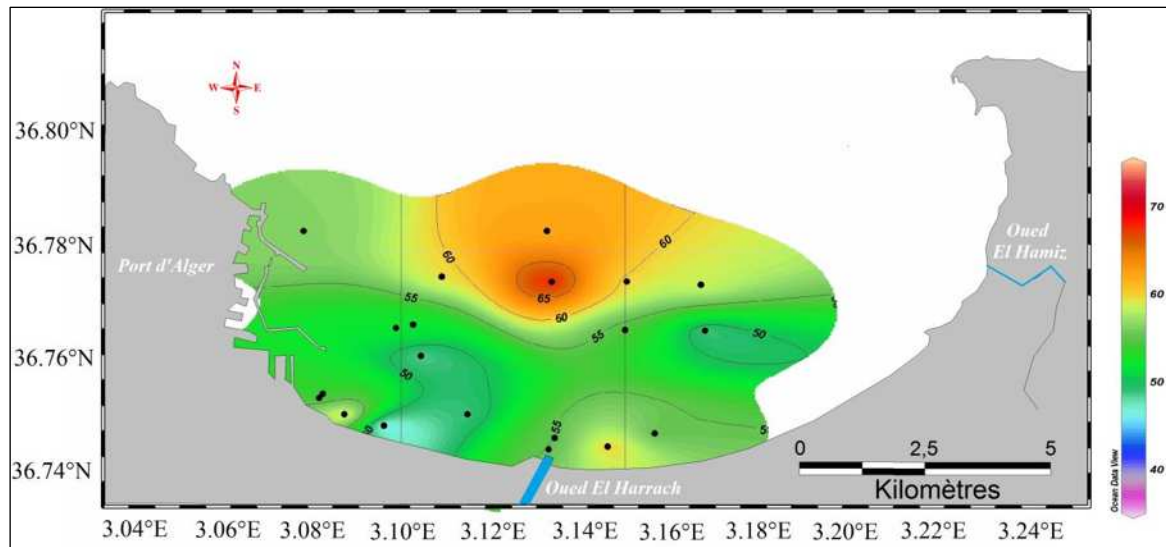


Figure 41 : Carte de la distribution horizontale de MOP dans les eaux de surface

IV.1.8. Carbone inorganique dissous

Les valeurs de TCO_2 sont comprises entre $2065,52 \mu\text{mol/kg}$ et $2229,96 \mu\text{mol/kg}$ avec une moyenne de $2125,96 \pm 42,02 \mu\text{mol/kg}$. On note la présence d'un gradient décroissant du TCO_2 de la côte vers le large où les stations qui sont en face d'Oued El Harrach et la station de dessalement sont caractérisées par de fortes concentrations, les eaux de surface présentent donc des concentrations hétérogènes. (Figure 42)

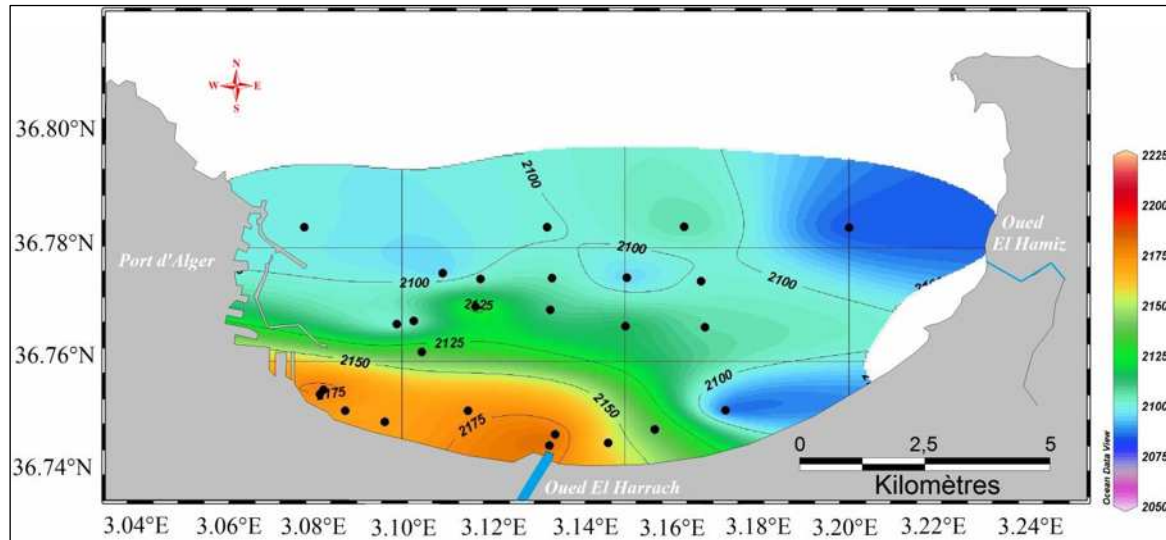


Figure 42 : Carte de la distribution horizontale de TCO_2 dans les eaux de surface

pour les eaux du fond (figure 43) on observe une aussi une zone en face de la station d'El Hamma où les concentrations sont fortes après une bande qui délimite cette zone où les concentrations sont un peu plus moins que celle de la précédente. Les concentrations au large de la baie sont faibles par rapport aux celle de la surface et en note aussi la présence de deux zones ont faibles teneurs en TCO_2 l'une en face de oued El Hamiz et l'autre sur la partie est de oued El Harrach.

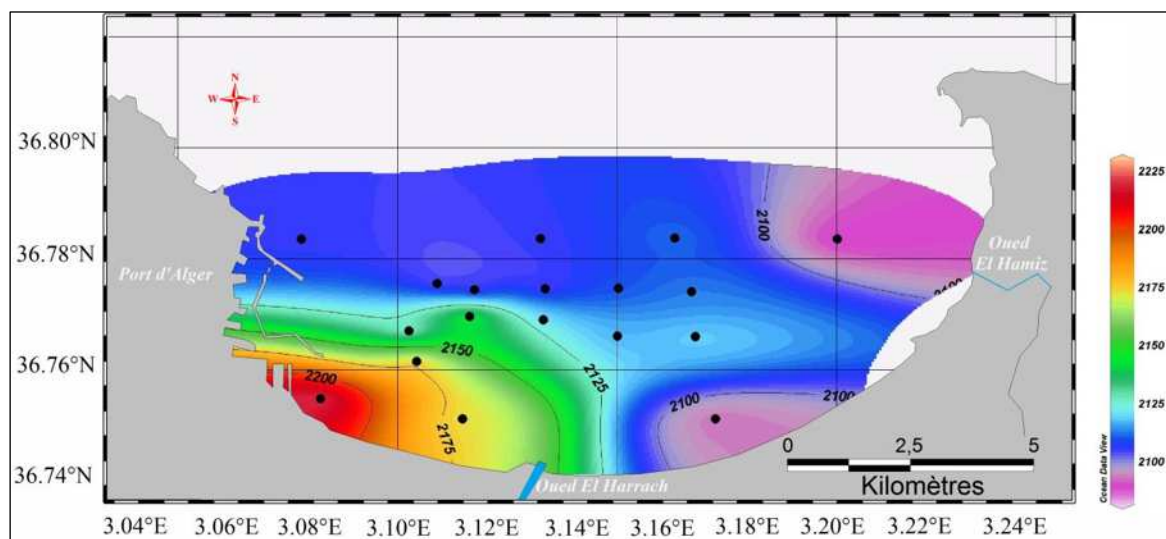


Figure 43 : Carte de la distribution horizontale de TCO_2 dans les eaux de fond

IV.1.9. Alcalinité totale :

Les valeurs d'AT sont comprises entre 2440,17 $\mu\text{mol/kg}$ et 2506,85 $\mu\text{mol/kg}$ avec une moyenne de $2470,55 \pm 16,57 \mu\text{mol/kg}$. En surface les concentrations d'alcalinité totale sont élevées en face de oued El Harrach et au large de la baie mais on observe une baisse de ces concentrations dans la zone qui située en face de la station d'El Hamma et à l'est de Oued El Harrach. Le maximum est de 2506,85 $\mu\text{mol/kg}$ dans la station 23 située au large. (Figure 44)

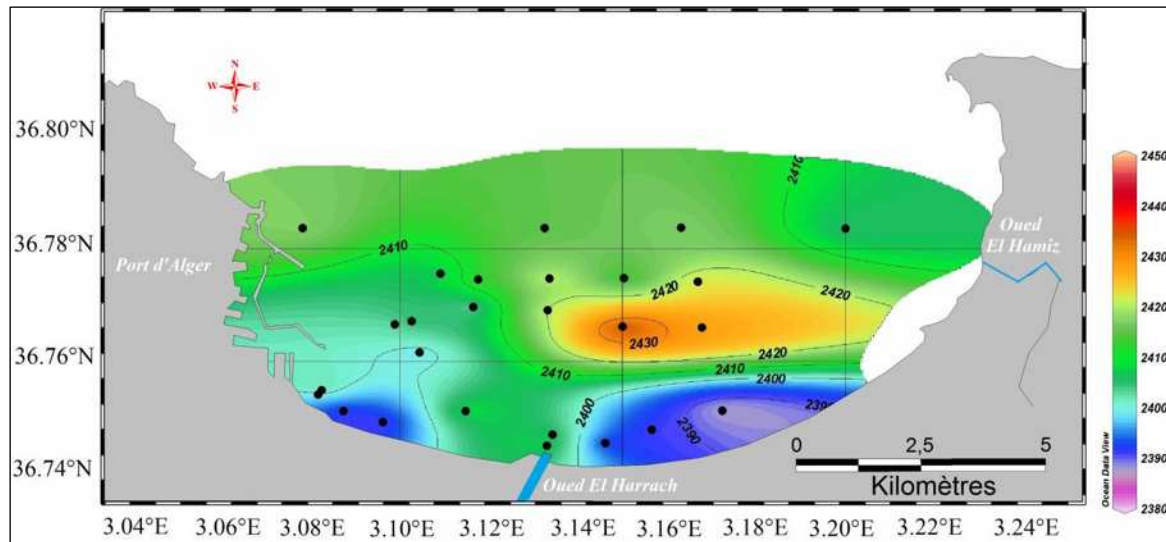


Figure 44 : Carte de la distribution horizontale d'alcalinité dans les eaux de surface

Au fond (Figure 45) les concentrations sont élevées au large de la baie. Les concentrations sont faibles en face d'Oued El Harrach et sont un peu élevées dans la zone en face la station d'El Hamma contrairement aux distributions de surface

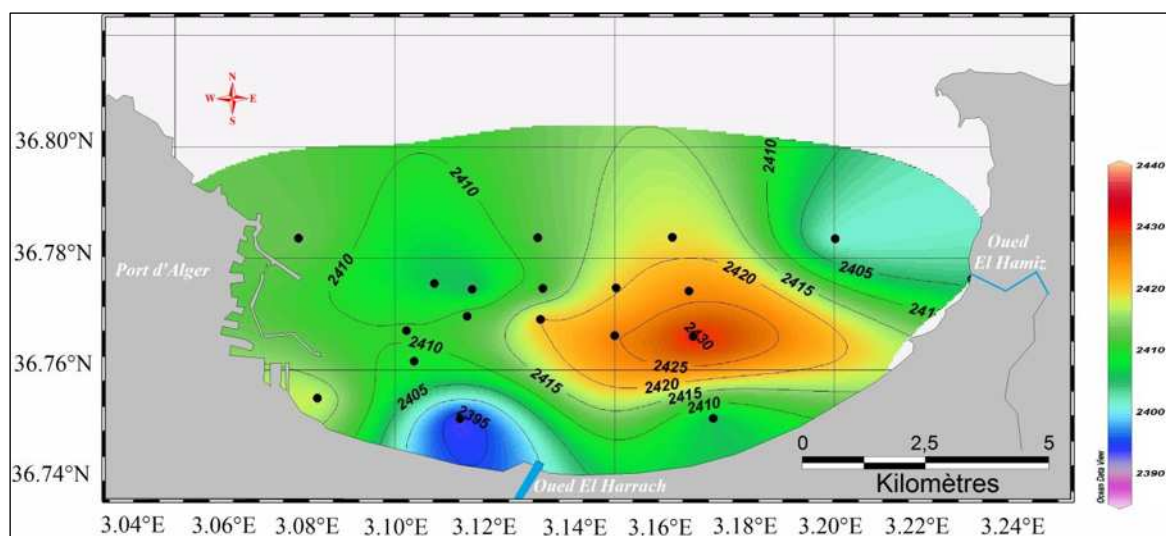


Figure 45 : Carte de la distribution horizontale d'alcalinité dans les eaux de fond

IV.1.10. pCO₂ et flux de CO₂:

La pCO₂ à la surface des eaux de la baie d'Alger varie de 321,3 μatm à 669,86 μatm avec une moyenne de $399,47 \pm 106,21$ μatm . (plus grands que celle de Bozetine et Zerrouki en 2011

La distribution horizontale de pCO₂ dans la baie d'Alger permet de distinguer 3 zones une zone côtière à fortes valeurs en pCO₂, avec un maximum de 669,86 μatm dans la station 2 (en face de la station d'El Hamma), ces forte valeurs sont dues à la fonte des neiges et des apports considérables en eau douce ce qui fait augmenter la pCO₂ de l'eau de , une zone intermédiaire avec pCO₂ variée de 400 à 450 μatm une zone au large où les valeurs en pCO₂ sont faibles avec un minimum de 321,3 μatm dans la station 18 (Figure 46)

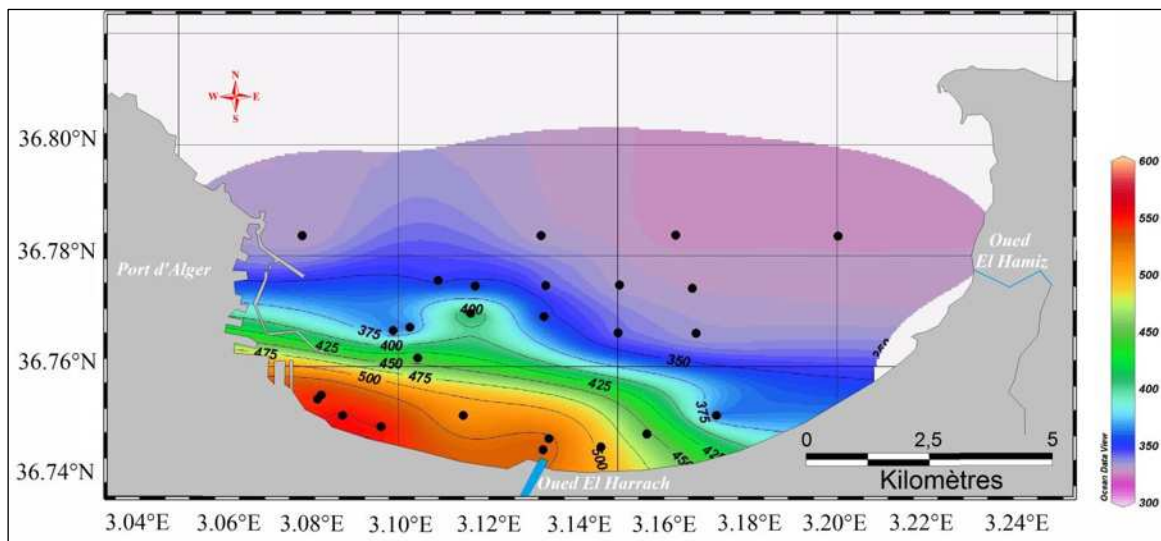


Figure 46 : Carte de la distribution horizontale des pCO₂ dans les eaux de surface

La distribution de $\Delta p\text{CO}_2$ au niveau de baie d'Alger montre clairement que cette zone se comporte différemment vis-à-vis de l'atmosphère. En effet, au niveau de la zone côtière, les valeurs de $\Delta p\text{CO}_2$ sont positives, ce qui signifie que cette zone est une source de CO₂ pour l'atmosphère avec un flux moyen de $4,35 \text{ mol/m}^2/\text{j}$. Au large, c'est tout à fait l'inverse, la zone s'est comportée comme un puits de CO₂ pour l'atmosphère en mai 2012 avec une moyenne de $-2,75 \text{ mmol/m}^2/\text{j}$. (Figure 47)

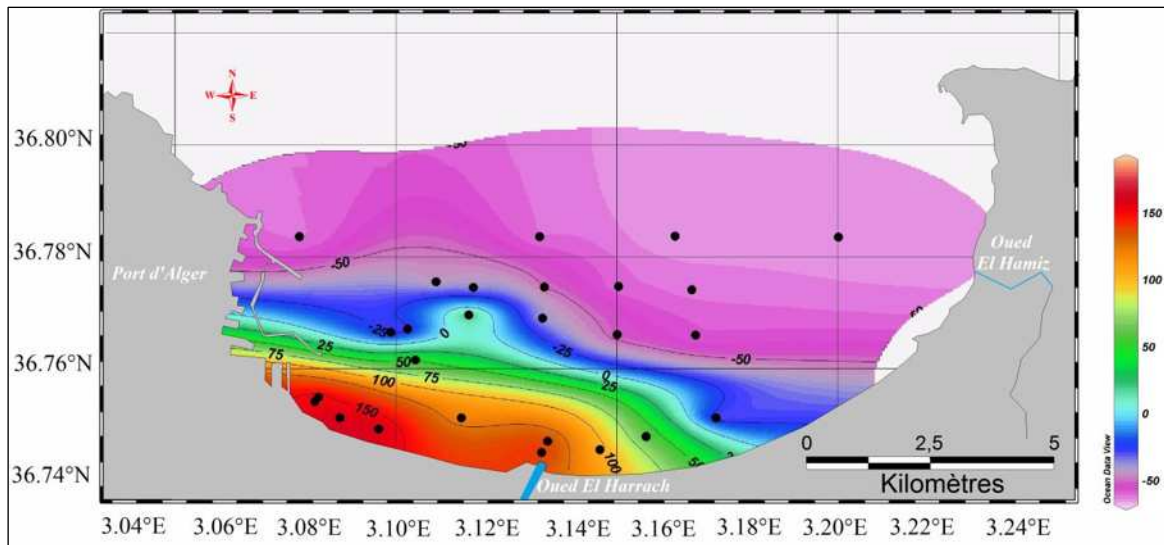


Figure 47 : Carte de la distribution horizontale de la ΔpCO_2 dans les eaux de surface

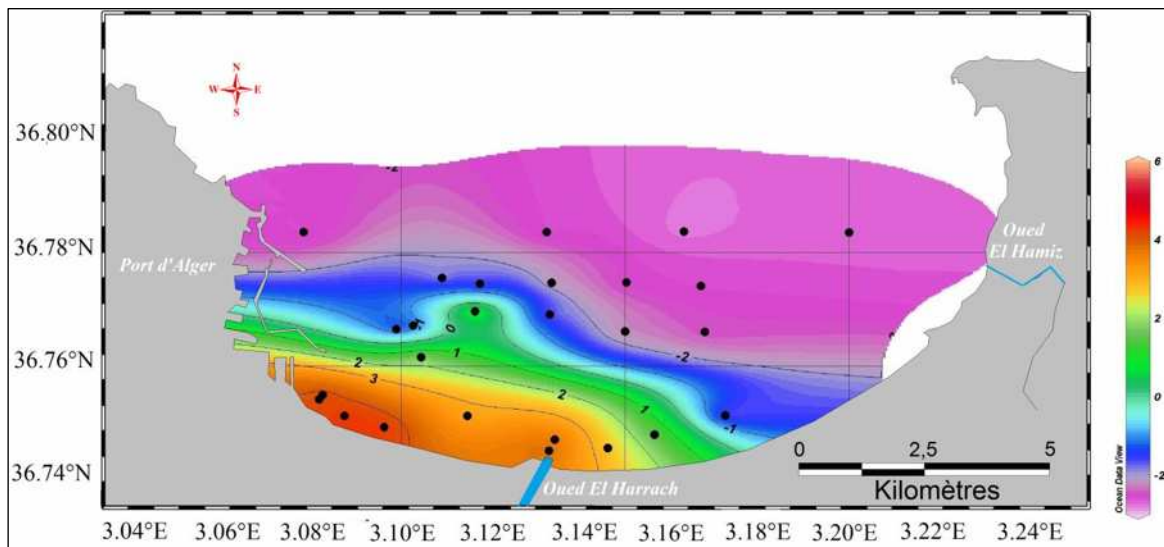


Figure 48 : Carte de la distribution du flux air-mer dans les eaux de surface

IV.2. Les paramètres hydrologiques

IV.2.1. Diagramme température-salinité (T-S):

On utilise le diagramme T-S a fin de :

- ✓ Caractériser et identifier les différentes masses d'eaux dans une zone océanique

On note que la température et la salinité sont des paramètres conservatifs et constituées des bons traceurs hydrologiques.

Le digramme T-S suivant a été établi dans la baie d'Alger pour l'ensemble de la colonne d'eau allant de 0m à 58m de profondeur.

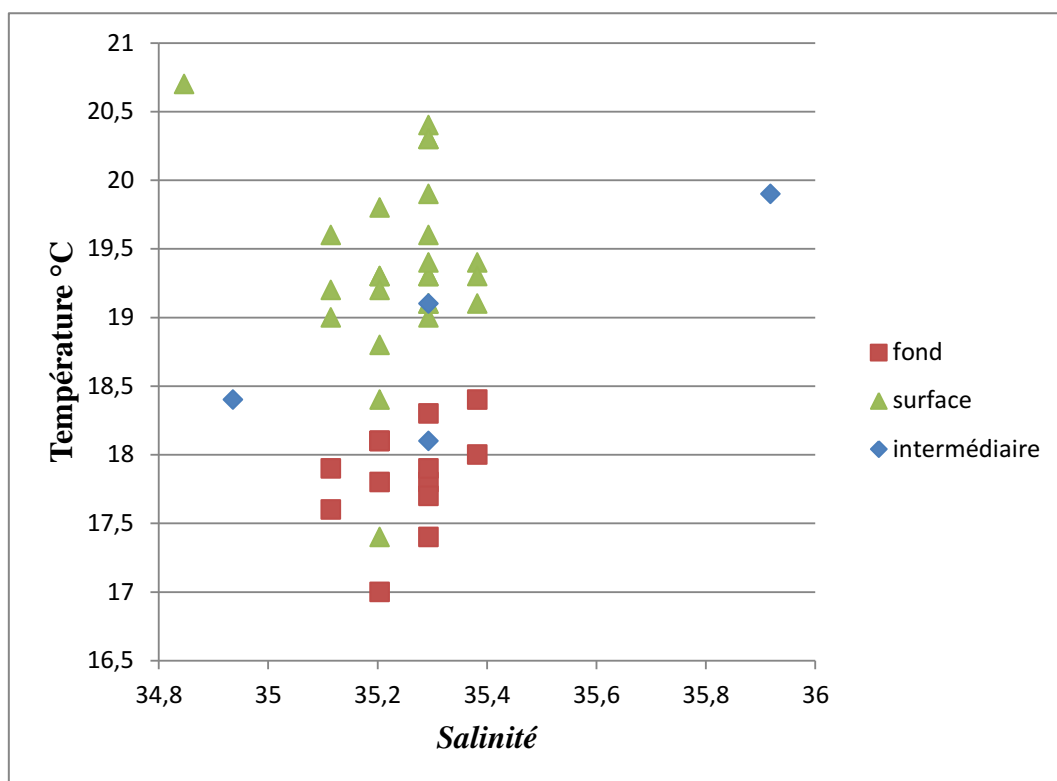


Figure 49 : Diagramme température-salinité dans les eaux de la baie d'Alger

Le diagramme présente un nuage de points plus ou moins linéaire avec la dispersion de quelques points. (Figure 49)

Le diagramme montre aussi que les eaux de surface et celle du fond ont la même salinité mais les eaux de surface sont plus chaudes que celle du fond et c'est tout à fait normal, on note que ces valeurs (salinité) sont plus faible que celle observées par (Bozetine et Zerrouki,2011) dans l'année passée on observe aussi qu'il y a deux masses d'eaux ,une de surface qui est froide et l'autre profonde chaude.

IV.3. Les sels nutritifs dans la baie

IV.3.1. Rapport nitrates-phosphates

L'assimilation des composants nutritifs et leur régénération à partir du matériel biogénique se font dans des proportions bien déterminées qu'on a appelé rapports biogéochimiques de Redfield, il s'agit d'un rapport d'abondance qui permet de caractériser les niveaux de stock entre les deux éléments (azote et phosphore minéraux) et indique leur origine (biogénique ou anthropique).

La distribution des nitrates en fonction des phosphates montre qu'il n'y a aucune dépendance entre ces deux paramètres, cette distribution est totalement diffuse ou $R^2 = 0,03$. Au niveau de la baie d'Alger, l'influence continentale et la multiplicité des sources de pollution d'origines et d'importances différentes (le port d'Alger, l'oued El Harrach, l'oued El Hamiz, rejets urbains et industrielles...) peut être la cause de la non linéarité de la distribution des nitrates en fonction des phosphates.

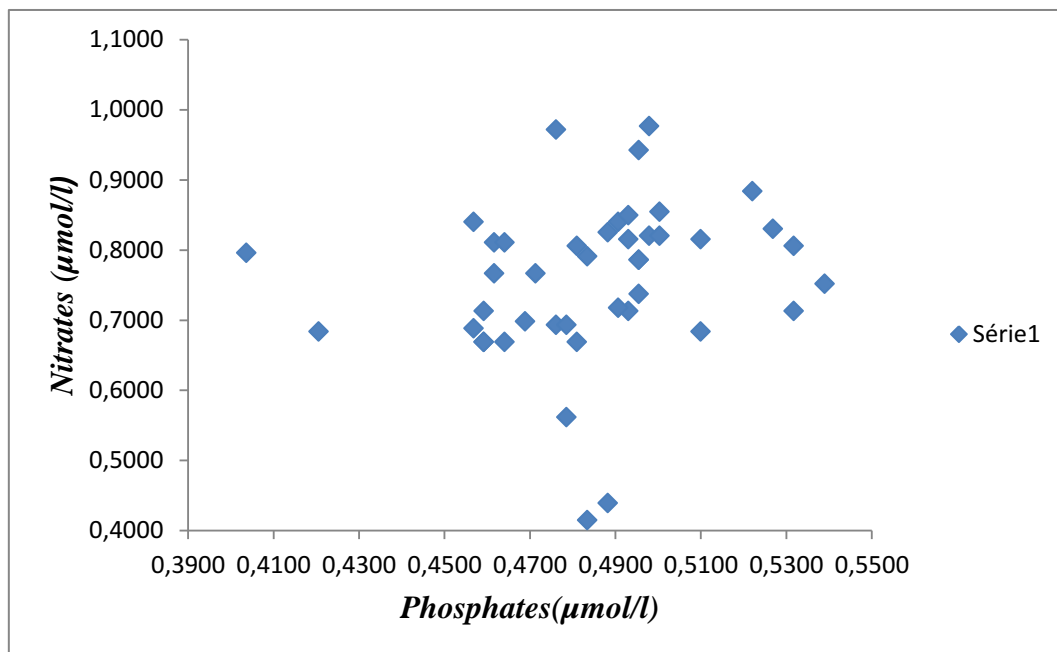


Figure 50 : Diagramme de corrélation Nitrates-Phosphates dans la baie d'Alger

On a trouvé que le rapport N/P est de 0,79, il est quatre fois plus élevé que l'année passée ou Bozetine et Zerrouki ont trouvé un rapport de 0,19, Au paravent, Eddalia 1990 a montré que ce rapport dans la baie d'Alger est de (N/P=1,6), qui est dix fois plus faible que celui de Redfield et al. (1963). Ce rapport a diminué encore (0,496) dans les observations de Taoudiat (2009). Ces auteurs expliquent la diminution du rapport N/P par l'augmentation des teneurs en phosphates due aux apports anthropiques, Ces apports polluants peuvent être actuellement plus importants qu'il y a huit ans, ce qui expliquerait notre rapport de 0,79. D'autre part, bien que les concentrations en NH_4^+ soient élevées, il faut noter qu'il n'y a pas de corrélation entre l'Ammonium et les phosphates. (Figure 50)

Notre rapport N/P au niveau de la baie d'Alger (0,79) est très faible par rapport à celui de la méditerranée (22 dans le bassin ouest et 24 à l'Est) et à celui du Golf de Lion(5), (Ait Aneur., 2010). Cela peut être expliqué par une augmentation des Phosphates et/ou une diminution des nitrates.

Pour évaluer l'état d'eutrophisation au niveau de la baie d'Alger, nous avons comparé nos résultats avec les normes définies par IFERMER (annexe 8), et on a constaté que les concentrations des sels nutritifs obtenues et l'écart à la saturation en O_2 ne définissent pas une eutrophisation pendant la période d'échantillonnage. Nous supposons que la dynamique des eaux dans la baie permet un renouvellement des eaux qui évite une eutrophisation.

IV.4. Les paramètres des carbonates et O_2 dissous

IV.4.1. oxygène dissous-température

Le diagramme présente un nuage de points diffus avec $R^2 = 0,002$ donc il n'y a pas une relation entre la distribution de l'oxygène et la variation de température. (Figure 51)

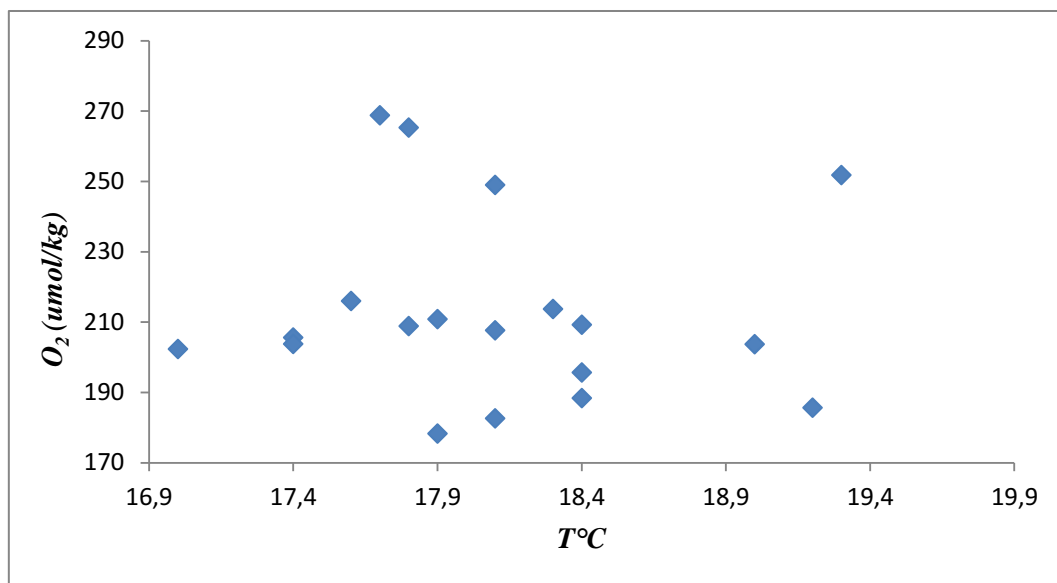


Figure 51 : Diagramme de corrélation O_2 -t dans la baie d'Alger

IV.4.2. Paramètres contrôlant la distribution du TCO₂

TCO₂-O₂

La distribution de TCO₂ normalisé en fonction de l'oxygène à une température constante suivant l'équation (30) montre une diffusion, avec un coefficient de corrélation de 0,0068, cette corrélation est positive avec une pente de 0,2455. (Figure 52)

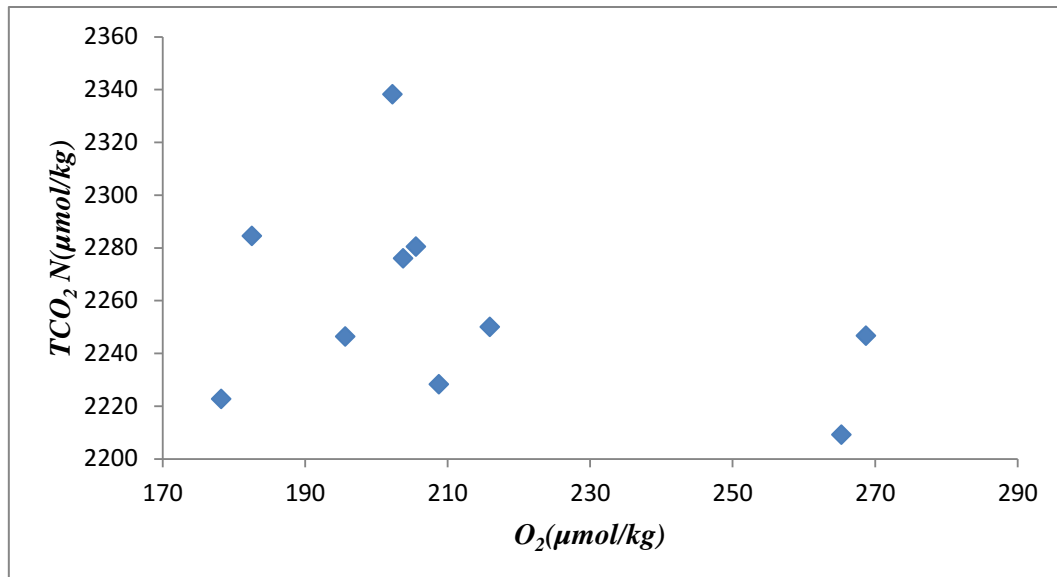


Figure 52 : Diagramme de corrélation O₂-TCO₂ normalisé dans la baie d'Alger

TCO₂-UAO

Le diagramme de TCO₂ en fonction de l'UAO nous renseigne qu'il y a une corrélation entre ces deux paramètres donc il y a la reminéralisation, (le TCO₂ augmente avec l'UAO). (Figure 53)

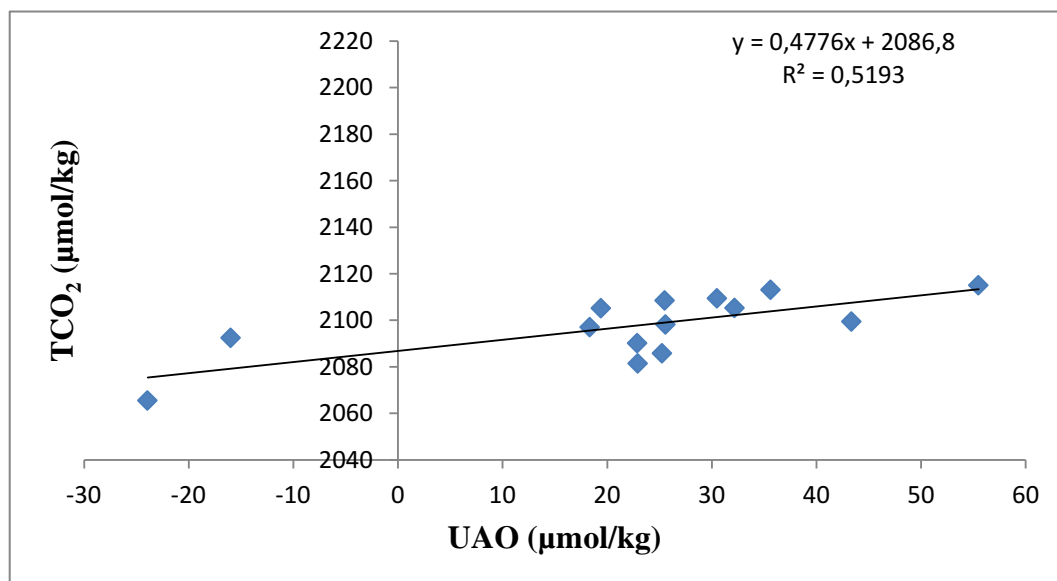


Figure 53 : Diagramme de TCO₂ en fonction de l'UAO

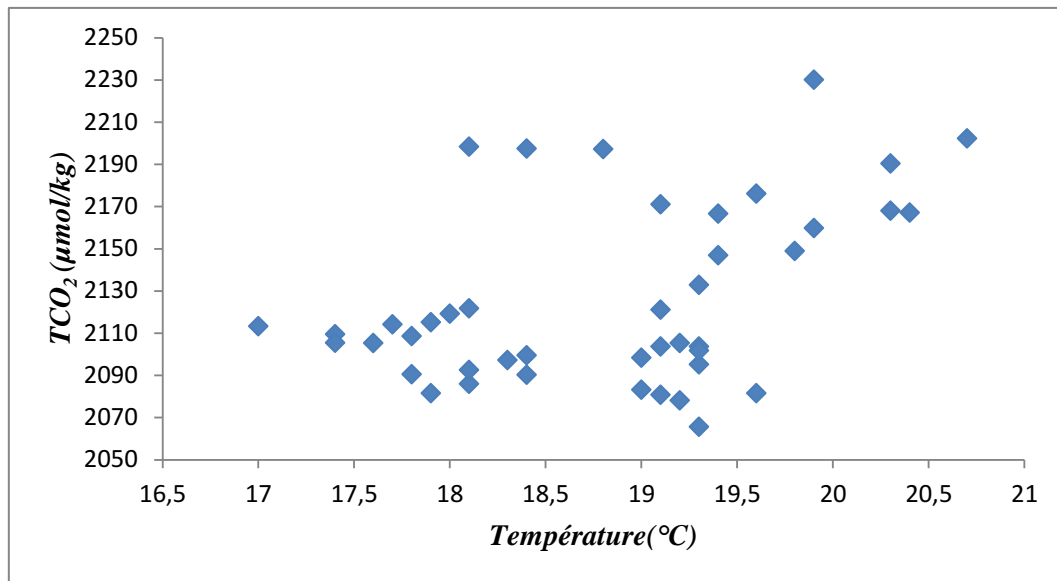
IV.4.2.1. Diagramme TCO₂-température et TCO₂-salinité :

Figure 54 : Diagramme de corrélation TCO₂-température au niveau de la baie d'Alger

Le diagramme TCO₂ en fonction de température (Figure 54) ne montre pas de corrélation ($R^2=0,19$) la distribution est totalement diffuse donc on a séparé les masse d'eau en deux couche une de surface et l'autre profonde et on a trouvé une corrélation entre le TCO₂ et la température dans les deux cas, pour la surface on a une corrélation de $R^2=0,943$ (Figure 56) et pour la couche profonde on a une corrélation de $R^2=0,967$. (Figure 55)

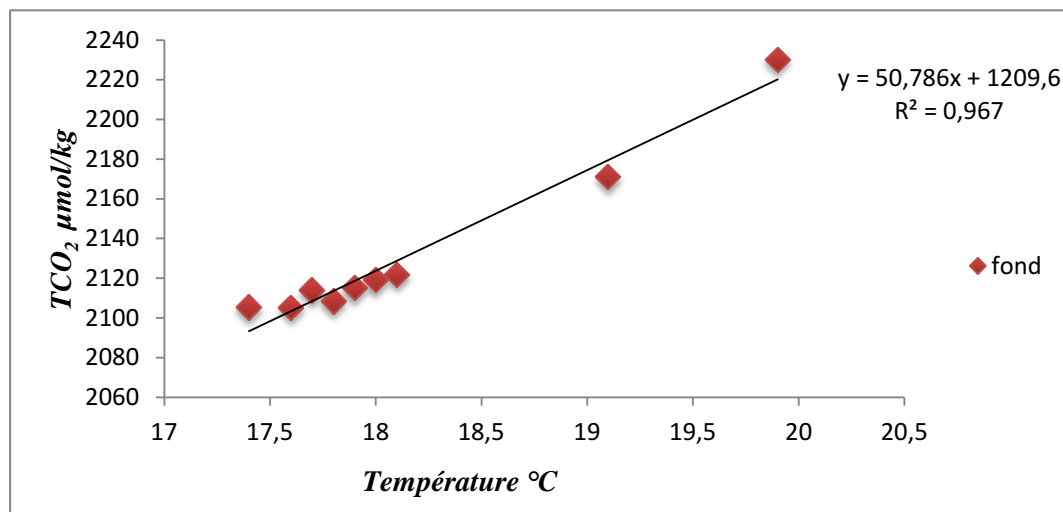


Figure 55 : Diagramme de corrélation TCO₂ en fonction de la Température
(dans les eaux de fond)

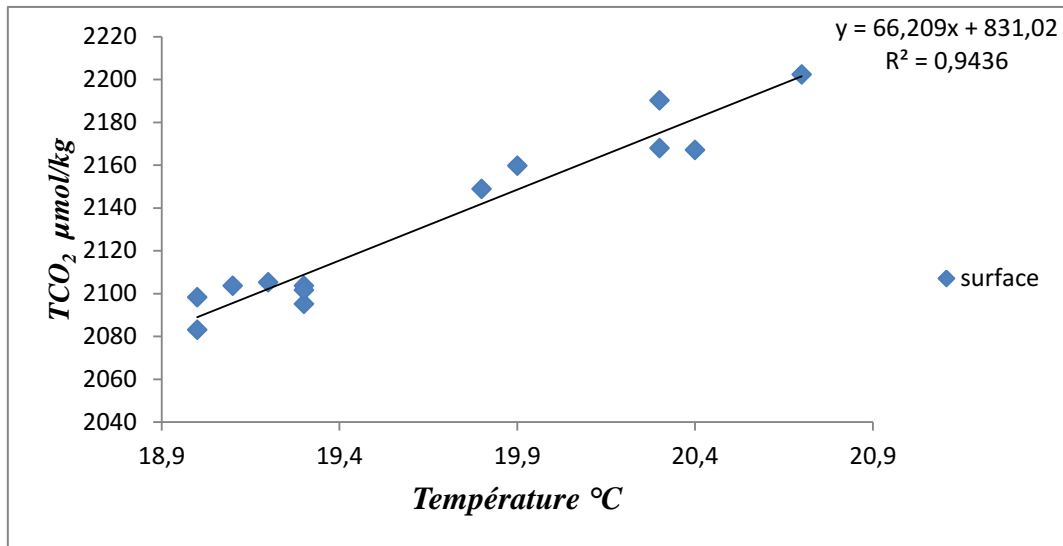


Figure 56 : Diagramme de la TCO₂ en fonction de la Température
(dans les eaux de la surface)

La distribution de TCO₂ en fonction de salinité présente un nuage complètement diffuse (R²=0,01). (Figure 57)

On a conclu qu'il y a d'autre paramètre que la salinité qui contrôle la distribution de TCO₂ c'est pour cela on à tracer la courbe TCO₂ en fonction de l'alcalinité.

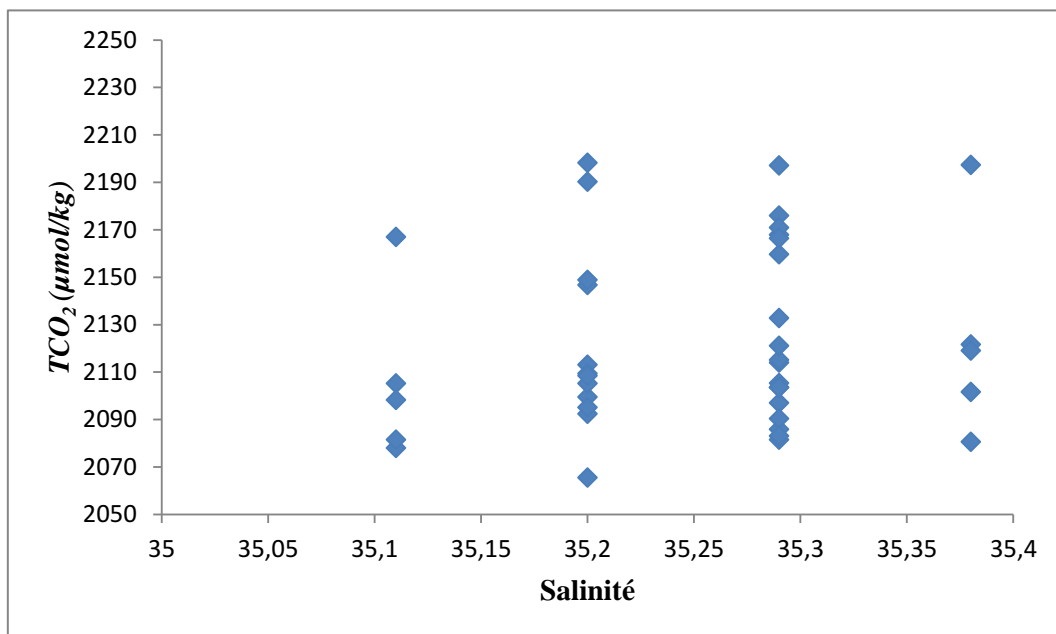


Figure 57 : Diagramme de corrélation TCO₂-Salinité au niveau de la baie d'Alger

IV.4.3. Relations entre AT/S et AT/ TCO₂ :

Le diagramme de la distribution de de TCO₂ en fonction de salinité présente qu'il n'y a pas une corrélation ($R^2=0,01$). (Figure 58)

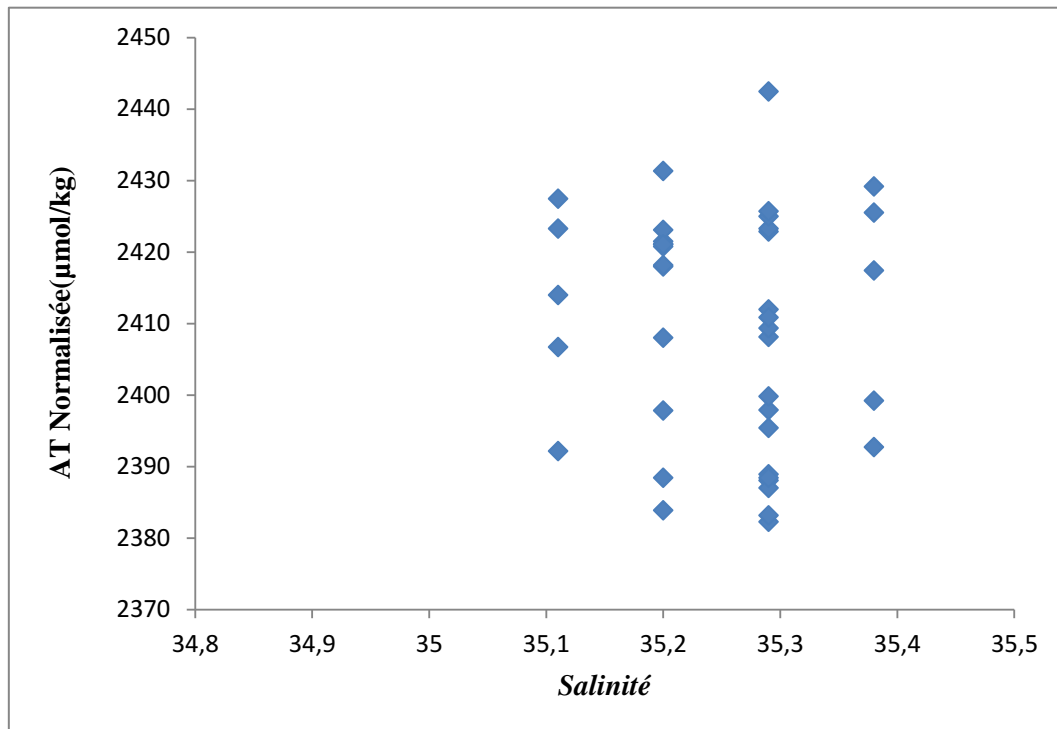


Figure 58 : Diagramme de corrélation AT normalisée-Salinité au niveau de la baie d'Alger.

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

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

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

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

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

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

Ainsi les travaux de Bendaas et Mebarki (2010) dans le bassin algérien ont montré une corrélation linéaire entre AT et S

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

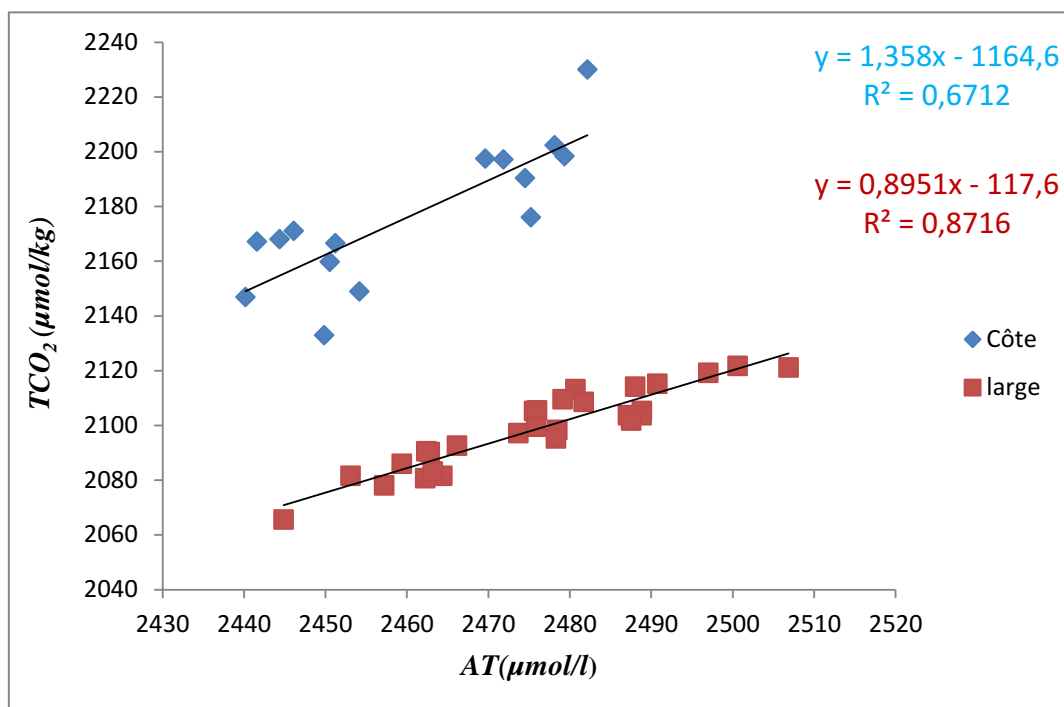


Figure 59 : Diagramme de la TCO₂ en fonction de l'alcalinité totale

Le diagramme TCO₂ en fonction de l'AT confirme l'existence d'une corrélation linéaire, avec un coefficient de corrélation ($R^2 = 0,8716$) et une pente (0,8951) pour les eaux du large presque identique à celle de (Bozetine et Zerrouki en 2011) qui ont trouvées une corrélation de $R^2=0.942$. La pente avoisinant 1 met en évidence que la variabilité de l'alcalinité totale n'est pas contrôlée par la biocalcification car le rapport TCO₂/AT est différent de ½ ce qui appuie l'hypothèse de l'influence des apports côtiers sur AT et TCO₂ cela est déjà remarqué par (Bozetine, Zerrouki) avril 2011. (Figure 59)

pour les eaux côtières on a trouvé une pente de 1,35 qui reflète la présence des apports côtiers qui sont riches en CO₃²⁻ et une corrélation de $R^2=0.671$ dans le cas de (Bozetine et Zerrouki 2011) le $R^2= 0.825$, cette richesse en CO₃²⁻ peut être due à la nature du sol du bassin versant qui présente des quantités élevées en CaCO₃ et nous supposant que la station d'el Hamma contribue aussi à augmenter l'AT des eaux côtières en rejetant les sels après dessalement de l'eau de mer. (Figure 59)

IV.4.4. pCO₂-T et pCO₂-O₂

Dans la baie d'Alger, le diagramme de corrélation (pCO₂-T) montre deux nuages de points qui présentent chacun l'existence d'une corrélation positive entre P_{CO2} et la température.

On constate pour la même température que les pCO₂ des stations côtières sont plus élevées que les pCO₂ des stations du large. Le coefficient de corrélation à la côte est de 0,087 alors qu'au large est de 0,37. Et on note aussi que les pCO₂ des stations du large sont presque les mêmes malgré le changement de la température. (Figure 60)

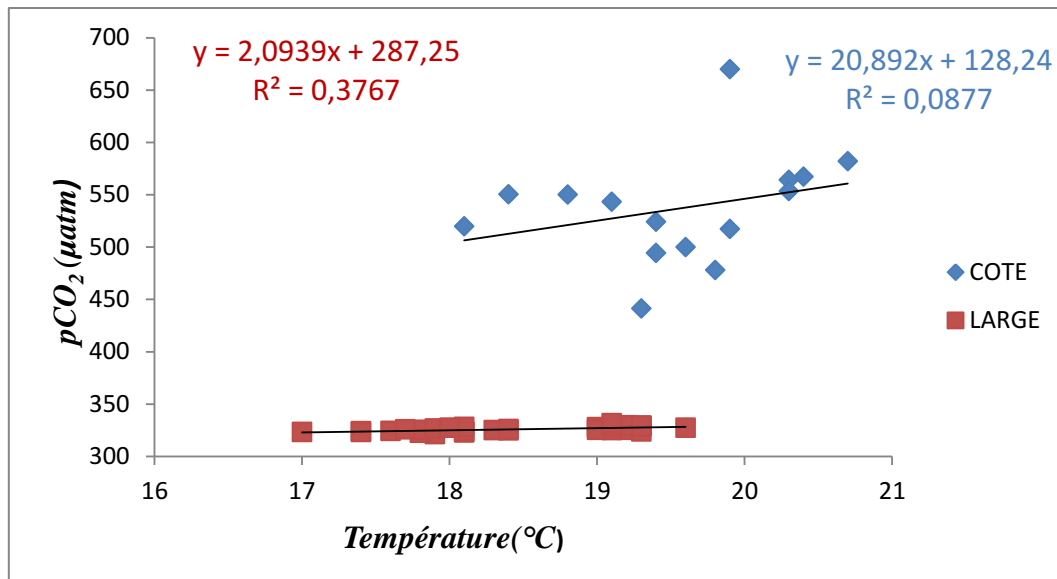


Figure 60 : Diagramme de corrélation de la pression partielle de CO₂ dans l’eau de mer en fonction de la température au niveau de la baie d’Alger.

La distribution de la pCO₂ normalisé à la température en fonction de l’oxygène dissous présente une très faible corrélation avec $R^2 = 0,0006$ ce qui montre que le pCO₂ est soumis à d’autres facteurs que la biologie et la température (Figure 61)

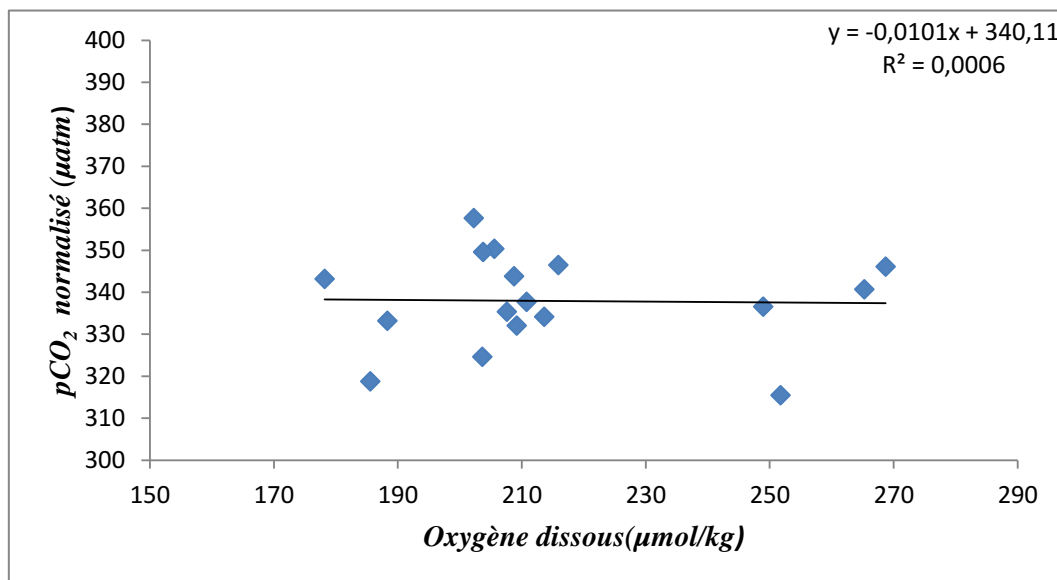


Figure 61 : Diagramme de corrélation de la pression partielle de CO₂ dans l’eau de mer en fonction d’oxygène au niveau de la baie d’Alger.

Conclusion

Conclusion

L'analyse des résultats obtenue à partir des mesures de pH et de l'alcalinité total et du calcul des autres paramètres de système de carbonates et des données acquises de température, salinité, oxygène dissous et des sels nutritifs nous permet de conclure ce travail en quelques points essentiels :

- ✓ L'observation des signes d'une résurgence côtière au centre de la baie.
- ✓ Le flux moyen de CO₂ dans la baie d'Alger est égal à (-0,27) m.mol/m²/jour donc la baie est en moyenne un puits de CO₂ pour l'atmosphère.
- ✓ Des apports considérables en sels nutritifs par les oueds qui enrichissent le milieu en faveur des phosphates et abaissent le rapport N/P.
- ✓ Un renouvellement des eaux qui ne favorise pas l'eutrophisation du milieu.

Recommandations

- ✓ Une étude de la courantologie au niveau de la baie d'Alger pour comprendre la dynamique des eaux et par conséquent les différentes voies des polluants.
- ✓ une étude d'impact des rejets de la station de dessalement d'El Hamma.
- ✓ une étude de l'influence des rejets d'Oued El Harrach et Oued El Hamiz sur la distribution des paramètres étudiés sur les eaux de la baie.
- ✓ suivi de phénomène de résurgence au centre de la baie.
- ✓ estimation de la production et l'activité biologique par les dosages de la chlorophylle.

Bibliographie

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Béthoux J.P., Morin P., Ruiz-Pino D.P., (2001), Temporal trends in nutrient ratios: chemical evidence of Mediterranean ecosystem changes driven by human activity

Béthoux J.P.,Gentili B., (1999),Functioning of Mediterranean Sea, coastal and deep-sea : past and present changes related to fresh water input and climate changes, *Journal of Marine systems*, 20,33.

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

Bozetine A.,Zerrouki M, Contribution à l'étude du système des carbonates et au suivi de l'état d'eutrophisation de la Baie d'Alger en Avril 2011,Mémoire d'ingénieur en science de la mer,ENSSMAL, 61P.

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

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

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

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

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

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

DICKSON, A.G., (1994). Handbook of Methods for the Analysis of the Various Parameters of the Carbon dioxide System in Seawater.

Eddalia N. (1990), les sels nutritifs et la matière en suspension dans la baie d'Alger et le golfe d'Arzew identification des masses d'eau mémoire d'ingénieur,103p,ISMAL.

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

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

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

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

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

IPCC, (2007), Rapport de synthèse.. Résumé à l'intention des décideurs et résumé technique,103p

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Roy-Barman. 2007. Cours M2-ICE Les échanges de CO₂ entre l'océan et l'atmosphère. 2007. www.ice.uvsq.fr

Saint-Gelais, Émile. 22 mars 2011. l'acidification de l'eau des océans. 22 mars 2011.

Sarah Marniesse, Ewa Filipiak. Lutte contre l'effet de serre. s.l. : Agence Française de Développement. www.afd.fr

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

Saugier, Jacques G Bernard. 2008. *les puits de carbone*. Paris : Edition TEC & DOC, 2008. p. 171.

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

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

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

Zeebe R and Wolf-Gladrow D. (2001), CO₂ in sea water: equilibrium, Kinetics, isotopes, Elsevier Oceanography series.

Annexe

Tableau des gammes d'étalonnage pour la salinité

S des étalons	S mesurée	
	27/05/2012	28/05/2012
33	32,6	32,6
34	34,3	34,2
35	35,2	35,3
36	36,3	36,3
37	37,4	37,2
38	38,3	38,3

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

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

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

On utilise dans tous les cas des produits chimiques de pureté garantie et de l'eau déminéralisée de bonne qualité :

Réactif 1 : solution de chlorure de manganèse Mn (II) 3mol/l :

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

Réactif 2 : solution basique d'iodure (OH^- :8 mol/l ; I^- :4mol/l) :

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

Réactif 3 : acide sulfurique (H^+ :10mol/l)

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

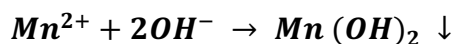
Cette solution se conserve indéfiniment à température ambiante en flacon bien hermétique. La dose à utiliser par échantillon est de 5.0 ml.

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

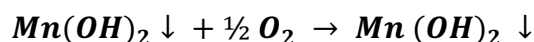
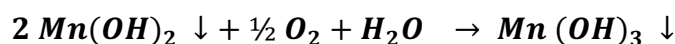
Sécher de l'iodate de potassium (KIO_3 ; $M=214.0$ g/mol) à 105 °C pendant une heure et laisser refroidir au dessiccateur. Ensuite peser exactement 0,3567 g pour 1 litre de solution préparée en fiole jaugée. Cette solution est stable indéfiniment à condition d'éviter toute évaporation.

Les réactions d'oxydo-réduction :

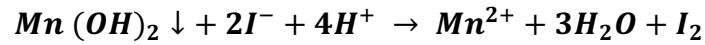
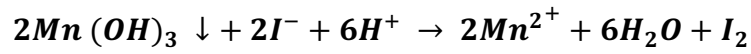
On ajoute à l'eau à analyser une solution de manganèse (II) que l'on précipite par une base forte :



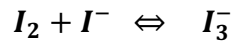
Par une réaction en milieu hétérogène, l'oxygène dissous est fixé par le précipité en faisant passer le manganèse à des degrés d'oxydation plus élevés



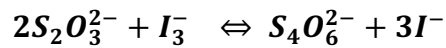
Lorsque l'oxygène est totalement le milieu est acidifié : le précipité se dissout et le manganèse repasse au degrés d'oxydation en oxydant à l'état d'iode les ions iodure, qui avait été préalablement introduits en solution avec la base forte :



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



L'iode libéré est dosé par le thiosulfate :



On constate qu'il faut 2 moles de thiosulfate pour doser une mole d'iode, elle-même libérée par 1/2 mole d'oxygène donc, 4 moles de thiosulfates équivalents a une mole d'oxygène dissous.

Tableau : étalonnage de thiosulfates par KIO_3

Tests \ Volumes	Avant le dosage	
	Volume Vu	Volume équivalent
Test 1	4.94	4.96
Test 2	4.94	4.96
Test 3	4.94	4.97
	Après le dosage	
Test 1	4.92	4.94
Test 2	4.93	4.95

Tableau: erreurs sur les concentrations en oxygène dissous

<i>Station</i>	<i>Profondeur</i>	<i>[O₂]μmol/l</i>	<i>Erreur</i>
<i>10</i>	<i>57</i>	<i>221,46</i>	<i>2,41</i>
<i>10</i>	<i>3</i>	<i>208,75</i>	<i>2,27</i>
<i>11</i>	<i>33</i>	<i>219,08</i>	<i>2,39</i>
<i>12</i>	<i>3</i>	<i>190,22</i>	<i>2,07</i>
<i>13</i>	<i>16</i>	<i>214,47</i>	<i>2,34</i>
<i>13</i>	<i>16</i>	<i>258,07</i>	<i>2,81</i>
<i>14</i>	<i>23</i>	<i>212,89</i>	<i>2,32</i>
<i>15</i>	<i>58</i>	<i>207,51</i>	<i>2,26</i>
<i>15</i>	<i>3</i>	<i>210,81</i>	<i>2,30</i>
<i>16</i>	<i>53</i>	<i>209,01</i>	<i>2,28</i>
<i>16</i>	<i>5</i>	<i>193,09</i>	<i>2,10</i>
<i>17</i>	<i>50</i>	<i>255,32</i>	<i>2,78</i>
<i>18</i>	<i>47</i>	<i>216,19</i>	<i>2,35</i>

Annexe 04

<i>19</i>	<i>48</i>	<i>272,10</i>	<i>2,96</i>
<i>20</i>	<i>43</i>	<i>214,13</i>	<i>2,33</i>
<i>21</i>	<i>43</i>	<i>275,62</i>	<i>3,00</i>
<i>23</i>	<i>33</i>	<i>182,79</i>	<i>1,99</i>
<i>25</i>	<i>35</i>	<i>187,18</i>	<i>2,04</i>
<i>26</i>	<i>28</i>	<i>200,61</i>	<i>2,18</i>

La moyenne des erreurs de [O₂] est de : $2,38 \pm 0,29$

Les droites des gammes étalon :

Les droites d'étalonnage pour chaque sel nutritif sont présentées dans les figures suivantes :

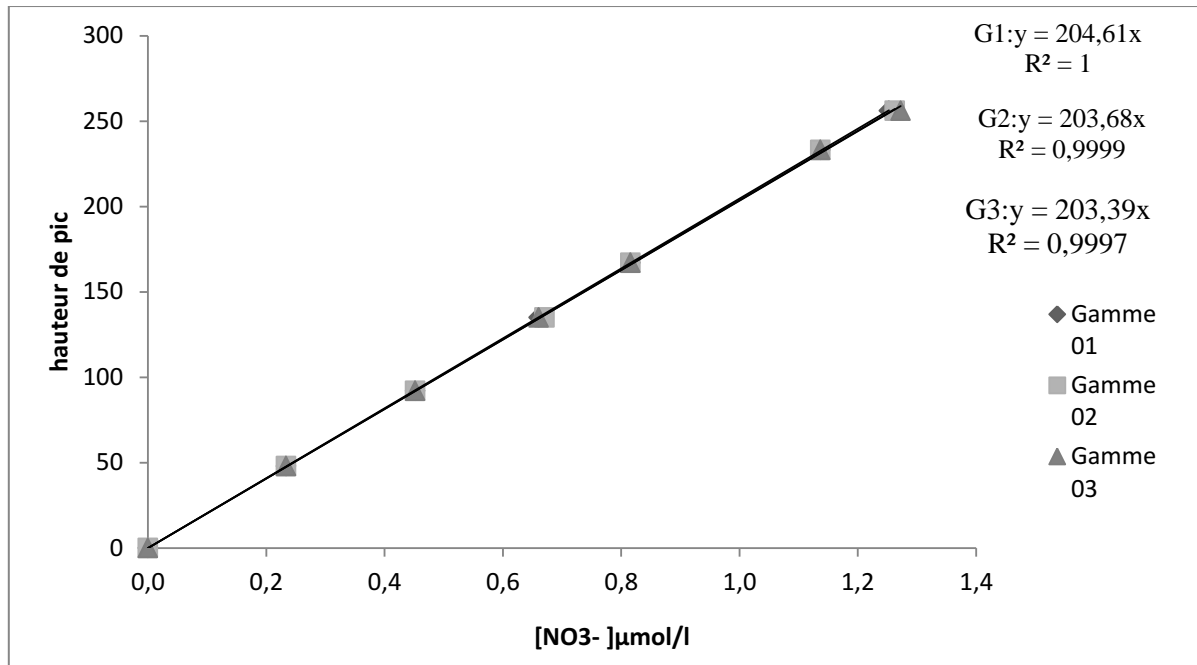
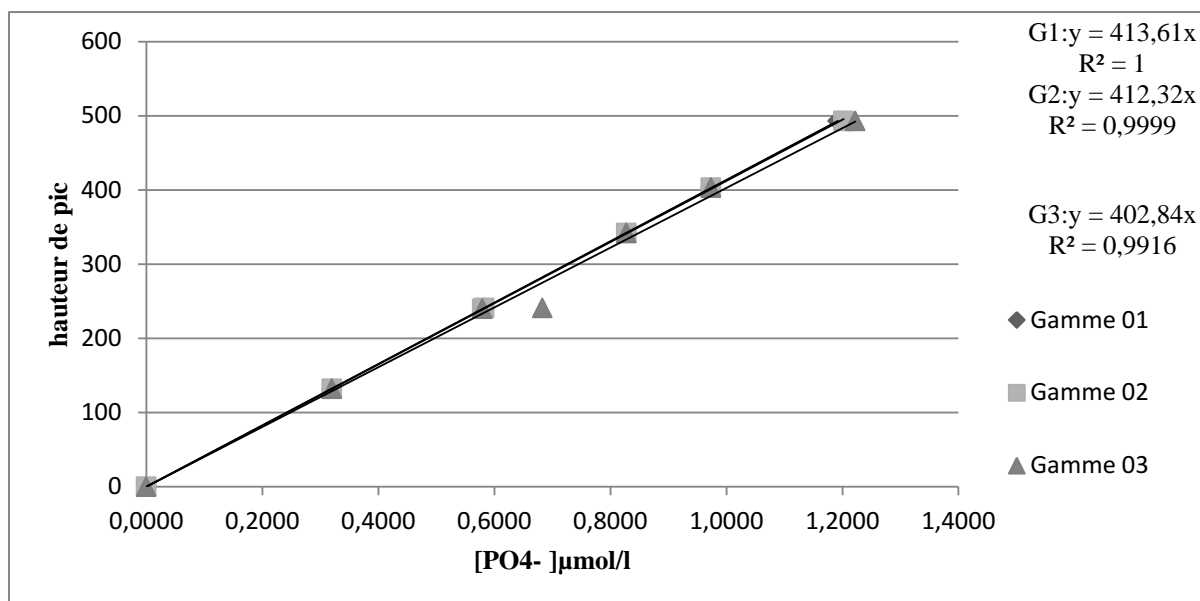
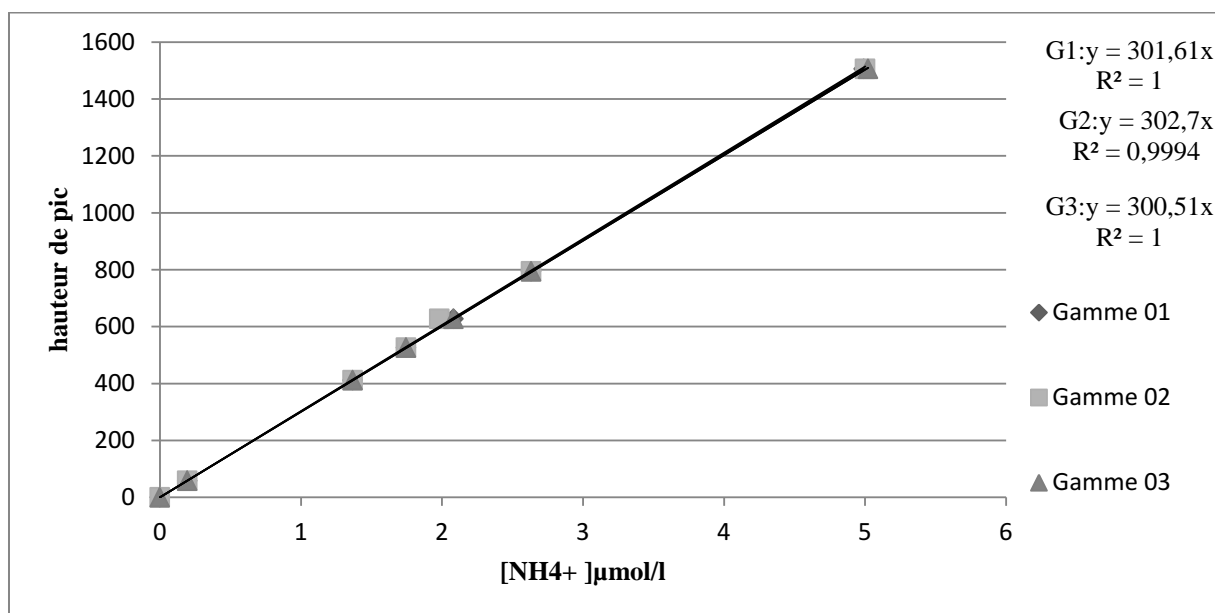
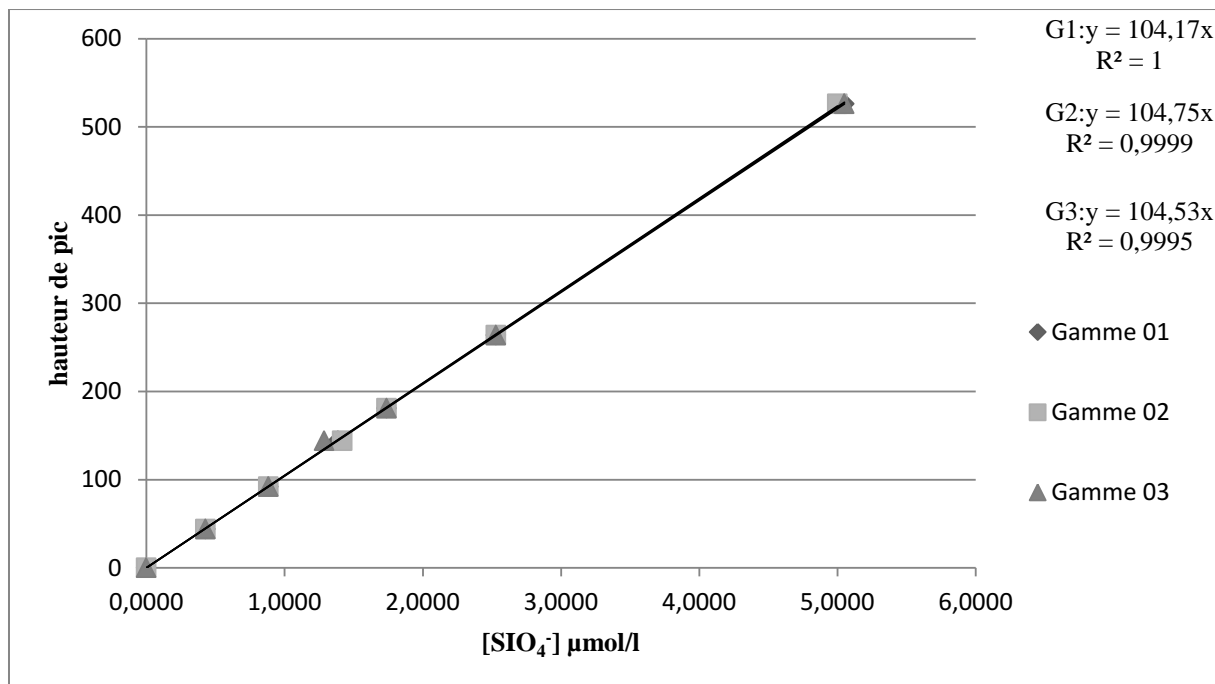
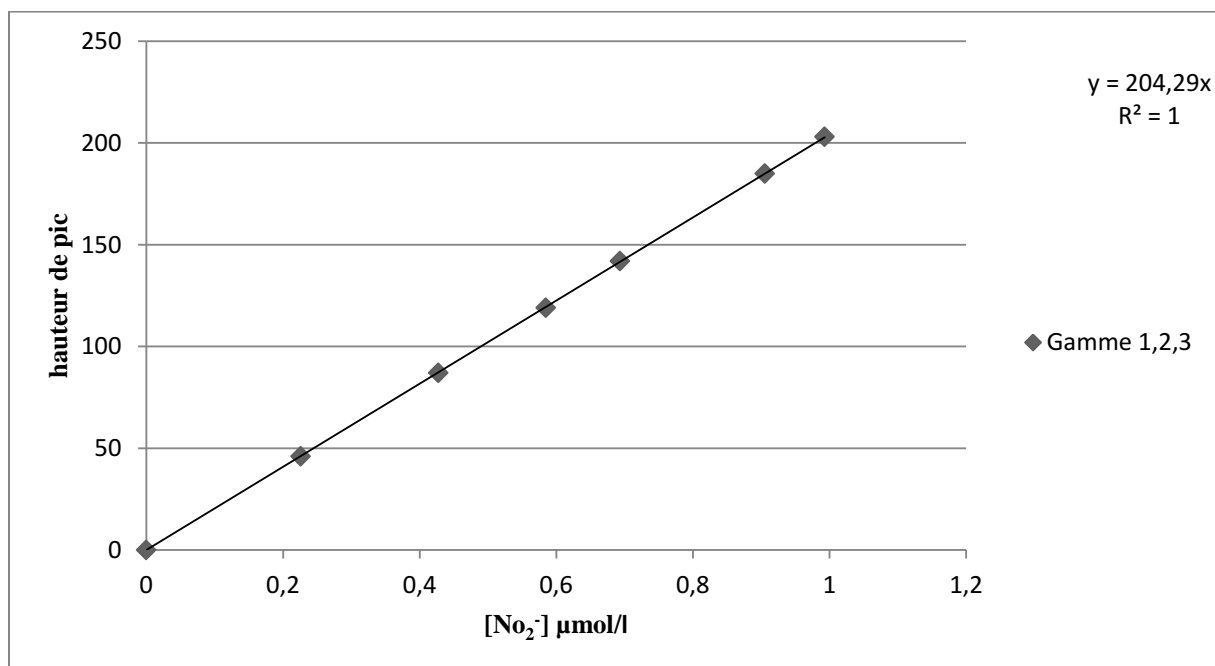
Les Nitrates :

Figure : Courbes étalon des nitrates

Les phosphates :*Figure : Courbes étalon des phosphates***L'ammonium :****Figure : Courbes étalon de l'ammonium**

Les Silicates :**Figure :** Courbes étalon des silicates**Les Nitrites :****Figure :** Courbes étalon des nitrites

Préparation des standards de l'alcalinité :

- Sécher le carbonate de sodium dans un four à moufle pendant 2heures à 280°C ensuite laisser refroidir dans le dessiccateur pendant toute la nuit.
- peser une quantité précise à $\pm 0,0001$ g de carbonates de sodium qui correspondent a chaque standard (voir tableau suivant) :

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

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

- Dissoudre chaque quantité pesée se chaque standard dans 1L d'eau distillée et ajouter 35g de NaCl
- Dégazer à l'ultrason (tous les standards sont conservés au frais)

Tableau : test de reproductibilité sur l'eau de mer

<i>test1</i>	<i>test2</i>	<i>reproductibilité</i>
<i>2468,62</i>	<i>2469,51</i>	<i>0,89</i>
<i>2426,11</i>	<i>2425,09</i>	<i>1,01</i>
<i>2423,62</i>	<i>2424,12</i>	<i>0,49</i>
<i>2439,40</i>	<i>2435,89</i>	<i>3,5</i>
<i>2446,11</i>	<i>2446,08</i>	<i>0,03</i>
<i>2415,7</i>	<i>2418,3</i>	<i>2,59</i>
<i>2465,55</i>	<i>2464,83</i>	<i>0,71</i>
<i>2450,33</i>	<i>2447,16</i>	<i>3,16</i>
<i>2458,44</i>	<i>2462,48</i>	<i>4,04</i>

Tableau : les tests de reproductibilité sur les standards

	<i>AT standard</i>	<i>test1</i>	<i>test2</i>	<i>AT mesurée MOYENNE</i>	<i>écart-type</i>	<i>ATcorrigée</i>
<i>S1</i>	<i>2000</i>	<i>1954,02</i>	<i>1955,97</i>	<i>1954,99</i>	<i>1,38</i>	<i>1941,27</i>
<i>S2</i>	<i>2250</i>	<i>2271,86</i>	<i>2270,37</i>	<i>2271,12</i>	<i>1,05</i>	<i>2257,39</i>
<i>S3</i>	<i>2500</i>	<i>2499,48</i>	<i>2497,40</i>	<i>2498,44</i>	<i>1,47</i>	<i>2484,72</i>
<i>S4</i>	<i>2700</i>	<i>2628,79</i>	<i>2631,25</i>	<i>2630,02</i>	<i>1,73</i>	<i>2616,30</i>

Échelle de pH

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

$$\text{pH}_F = -\log [\text{H}^+]_F \quad (1)$$

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

$$\text{pH}_T = -\log[\text{H}^+]_T = -\log([\text{H}^+]_F + (1 + [\text{SO}_4^{2-}]/K_S)) \quad (2)$$

$$\text{pH}_T \cong -\log([\text{H}^+]_F + [\text{HSO}_4^{2-}]) \quad (3)$$

Où $[\text{SO}_4^{2-}]_T = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-]$ qui est une fonction dépendante de la salinité, et K_S , la constante de dissociation des ions bisulfates qui dépend de la température et de la salinité.

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

$$\text{pH}_{\text{SWS}} = -\log[\text{H}^+]_{\text{SWS}} = -\log([\text{H}^+]_F + [\text{HSO}_4^-] + [\text{HF}]) \quad (4)$$

Conversion entre les échelles :

$$\text{pH}_F = \text{pH}_T + \log (1 + S_T/K_S) = \text{pH}_{\text{SWS}} + \log (1 + S_T/K_S + F_T/K_F) \quad (5)$$

S_T : concentration totale des sulfates

F_T : concentration totale des fluors

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

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

Carbone inorganique dissous totale (TCO_2) :

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

$$\text{AT} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B(OH)}_4^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]_F - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}] \quad (6)$$

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

$$\text{TCO}_2 = [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (7)$$

On commence par calculer l'alcalinité des carbonates :

$$AC = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \quad (8)$$

✓ ET on a:

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

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

K_1 , K_2 constante de dissociation des carbonates.

Donc on aura :

$$[\text{HCO}_3^-] = \text{TCO}_2 / (1 + (K_2 / [\text{H}^+]) + ([\text{H}^+] / K_1)) \quad (9)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \text{TCO}_2 / (1 + ([\text{H}^+] / K_2) + ([\text{H}^+]^2 / K_1 * K_2)) \quad (10)$$

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

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

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

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

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

- K_B : constante de dissociation des borates.
- K_S : constante de dissociation des sulfates.
- K_F : constante de dissociation des fluore.
- K_W : constante de dissociation d'eau.

Les équations de conservation de la masse :

- $B_T = [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{B}(\text{OH})_3] \quad \text{mol/kg}_{(\text{soln})}$
- $B_T = 4.16 \cdot 10^{-4} * S / 35$
- $S_T = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-] \quad \text{mol/kg}_{(\text{soln})}$
- $S_T = 0.02924 * S / 35$

- $F_T = [F^-] + [HF]$ mol/kg_(soln)
- $F_T = 7 \cdot 10^{-5} \cdot S / 35$

- B_T : la teneur des borates total.
- S_T : la teneur des sulfates total.
- F_T : la teneur des fluore tota

Calcul des constantes d'équilibre :

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

$$pK_1 = -13,7201 + (0,031334 \cdot T) + (3235,76/T) + (1,3 \cdot 10^{-5} \cdot S \cdot T) - (0,1032 \cdot S^{1/2})$$

$$pK_2 = 5371,9645 + (1,671221 \cdot T) + (0,22913 \cdot S) + (18,3802 \cdot \log(S)) - (128375,28/T) - (2194,3055 \cdot \log(T)) - (8,0944 \cdot 10^{-4} \cdot T \cdot S - 5617,11 \cdot \log(S)/T) + (2,136 \cdot S/T)$$

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

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

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

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

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

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

Avec:

- I: la force ionique [$I = (19,924 * S) / (1000 - 1,005 * S)$]
- T : Température de l'eau de mer en Kelvin
- S : salinité de l'eau de mer

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

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

- $[H^+]_F$: concentration d'hydrogène à l'échelle libre
- $[H^+]_{SWS}$: concentration d'hydrogène à l'échelle de l'eau de mer calculé dans l'équation (4)

La pression partielle de CO_2 océanique :

La pression partielle du CO_2 océanique (pCO_2 edm) est donnée par l'équation suivante :

$$pCO_2 \text{ edm} = [CO_2] / \alpha$$

Avec:

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

- $pCO_2 \text{ edm}$: en (μatm).
- $[CO_2]$: concentration du gaz carbonique en $\mu\text{mol.kg}^{-1}$.
- α : le coefficient de solubilité apparent du CO_2 . Obtenue d'après les données de MURRAY & RILEY (1971) résumées par l'algorithme de WEISS (1974) :

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

Avec :

- α : coefficient de solubilité du gaz carbonique en $\text{moles.kg}^{-1}.\text{atm}^{-1}$.
- T : température de l'eau de mer en Kelvin.
- S : salinité de l'eau de mer.

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

ANNEE		BLEU	VERT	JAUNE	ORANGE	ROUGE
$ \Delta\%O_2 \text{ SAT} $	0	20	30	40	50	
TUR (NTU)	0	10	20	30	40	
PO ₄ ³⁻ (μmol/l)	0	0,3	0,48	1	1,5	4
NID (μmol/l)	0	15	20	40	60	
NITRI (μmol/l)	0	0,17	0,5	1	5	10
NITRA (μmol/l)	0	0,7	10	20	30	
AMMO (μmol/l)	0	7	9,92	10	20	30
Chl a (mg/m ³)	0	5	7	10	30	
Chl a phe (mg/m ³)	0	7	10	15	40	
NT (μmol/l)	0	50	75	100	120	
PT (μmol/l)	0	1	2	5	8	

- ✓ **Etat bleu** : Les crises anoxiques sont absentes et la diversité des macrophytes est satisfaisante.
- ✓ **Etat vert** : possibilité de crises anoxiques locales exceptionnelles. La diversité est satisfaisante.
- ✓ **Etat jaune** : des crises anoxiques locales mais récurrentes. La diversité est satisfaisante.
- ✓ **Etat orange** : peuvent produire des anoxies générales. La diversité est réduite.
- ✓ **Etat rouge** : des crises anoxiques générales et récurrentes. La diversité est faible.

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

Remarque : Les valeurs entourées en rouge sont les données de notre étude sur la baie d'Alger (en Mai 2012).

