

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Badji-Mokhtar, Annaba



جامعة باجي مختار – عنابة –

Faculté des Sciences
Département des Sciences de la Mer

T H È S E

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de:

DOCTORAT EN SCIENCES

Option: Environnement littoral

Distribution de l'azote, du phosphore et du silicium dans la baie d'Annaba (Nord-Est d'Algérie): Importance du silicium dans le cycle du phytoplancton

Par

Rafik KEBABSA

Devant le jury:

Président: Mr. BENHAMZA M. (Professeur, Université Badji-Mokhtar – Annaba)

Directeur: Mr. IDDER M.T. (Professeur, Université Kasdi-Merbah – Ouargla)

Co-Directeur: Mr. FRIHI H. (Professeur, Université Badji-Mokhtar – Annaba)

Examineurs: Mme. ZEDDOURI-HADJ SAID S. (Professeur, Université Kasdi-Merbah – Ouargla)

Mr. DJIDEL M. (Professeur, Université Kasdi-Merbah – Ouargla)

Mr. BELABED B.E. (Maître de conférence A, Université Badji-Mokhtar – Annaba)

Année 2017

Avant-propos

Le seul moyen de se délivrer d'une tentation, c'est d'y céder paraît-il ! J'y cède alors en exprimant mes sincères remerciements à toutes les personnes qui ont réellement cru en moi et qui m'ont permis d'achever ma thèse doctorale. Aussi originelle qu'elle puisse être, cette thèse demeure le fruit d'un travail de groupe avec l'équipe « Environnement Littoral ».

Je tiens en premier lieu à remercier mon directeur de thèse Monsieur le Professeur IDDER Mohamed Tahar, de l'Université Kasdi Merbah Ouargla, pour ses grandes compétences scientifiques, son attention constante, son dévouement, sa remarquable gentillesse, sa simplicité et son esprit de groupe. C'est vraiment l'homme de tous les moments.

Je remercie Monsieur FRIHI Hocine (Professeur, Université Badji-Mokhtar-Annaba), qui m'a fait l'honneur de me conseiller en tant que Co-directeur de ce travail, grâce à sa spécialité d'écologie marine. Ses remarques seront certainement un plus pour ce travail. Qu'il trouve ici tout mon respect.

Je remercie tout particulièrement, Mesdames et Messieurs les membres du jury qui ont accepté de participer à mon jury de thèse,

Monsieur BENHAMZA Moussa (Professeur, Université Badji-Mokhtar-Annaba) qui m'a fait l'honneur de présider le jury de soutenance de ma thèse doctorale.

Madame ZEDDOURI-HADJ SAID Samia (Professeur, Université de Kasdi-Merbah, Ouargla), qui m'a fait l'honneur d'accepter sans hésitation de juger ce travail. Qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Monsieur DJIDEL Mohamed (Professeur, Université de Kasdi-Merbah, Ouargla), qui m'a fait l'honneur d'accepter de juger ce travail. Sa gentillesse et son expérience dans le domaine des eaux me seront certainement profitables. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Monsieur BELABED Borhane Eddine (Maître de conférences, Université Badji-Mokhtar), qui m'a fait l'honneur d'accepter de juger ce travail. Je le remercie d'avoir accepté de participer à ce jury.

Je remercie Monsieur le Professeur BOUTARFAIA Ahmed, Recteur de l'Université Kasdi Merbah- Ouargla pour son amabilité et ses encouragements permanents, et pour m'avoir toujours offert les conditions les meilleures pour finaliser cette thèse.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements au Docteur MEDDOUR Abderrafik, Maître de Conférences A de l'Université Badji Mokhtar Annaba. Très attentif et disponible malgré ses nombreuses charges. Sa compétence, sa rigueur scientifique et sa clairvoyance m'ont beaucoup appris. Ses qualités ont été et resteront des moteurs dans mes travaux de recherche.

Je remercie également le Docteur HARIDI Ahcène, enseignant au Département des Sciences, UBMA pour m'avoir aidé et encouragé pendant toute la période de mes travaux.

Je voudrais exprimer aussi ma gratitude à mes collègues enseignants à l'Université Kasdi Merbah Ouargla pour leurs soutien et encouragements.

J'adresse mes chaleureux remerciements à tous mes collègues membres de l'équipe « Environnement Littoral ». Leur contribution à mes travaux sur le terrain, au laboratoire, et en mer sous les ordres du Capitaine de bord Si Zoubir, a été d'une efficacité inestimable.

Aux autres camarades de promotion et de mes études, dont je ne pourrais citer tous les noms, tellement serait longue la liste, que chacun soit assuré de mon estime et de mon entière gratitude.

J'exprime mes sincères remerciements les plus chaleureux et le témoignage de toute mon affection et ma tendresse aux membres de mon adorable famille, yama, baba, ma femme, mes enfants, mes frères et mes sœurs pour leur total soutien indéfectible.

*Soyons reconnaissants aux personnes qui nous donnent
du bonheur; elles sont les charmants jardiniers
par qui nos âmes sont fleuries.*

Marcel Proust

*Le temps met tout
en lumière.*

Thalès

*La promesse de la chenille
n'engage pas le papillon.*

André Gide

Listes et index

Liste des Figures

N°	Titres	Page
1	Situation générale des bassins de la mer Méditerranée. (1) Détroits Ouest de l'Arc de Crète, (2) Détroits Est de l'Arc de Crète, (3) Le Bassin de Rhodes, (4) Le Bassin d'Antalya, (5) Le Bassin Cilicien, (6) Le Bassin de Lattaquié, (7) Les champs abyssaux d'Herodotus (d'après (Tchernia, 1980 in Alhammoud, 2005)).	11
2	Distribution des ressources hydriques en Algérie (source: Benblidia, 2011; Remini, 2010).	16
3	Schéma des impacts d'activités anthropiques dans les bassins versants.	19
4	A: assimilation du silicium sous forme de silicates $[\text{Si}(\text{OH})_4]$ par la cellule de diatomée lors de sa croissance. ① : absorption de $\text{Si}(\text{OH})_4$ ou $\text{Si}(\text{OH})_3^-$, Na^+ et co-transporteur, ② : assimilation, ③ : constitution d'enveloppe par polycondensation, ④ : croissance et déposition de Si en ceintures, bandes ou épines, S: réplication d'AND, G1&G2: phases intermédiaires; M: mitose; B: architecture des silicates; C: exemple de formes d'enveloppes siliceuses de diatomées repris et modifié de Heip, C., et Middelburg, J., Netherlands Institute of Ecology, Yerseke.	22
5	Distribution relative des espèces chimiques majoritaires du silicium dissous en conditions thermodynamiques comparables à l'eau de mer (0,6 M NaCl, 25°C) en fonction du pH de la solution (d'après Ingri, 1978).	23
6	Cycle biogéochimique du silicium dans les océans à l'équilibre (bilan possible en accord avec les estimations des principaux flux). Les flèches grises représentent les flux d'acide orthosilicique (flux de Si dissous), les flèches noires représentant ceux de silice biogénique (flux de Si particulaire). Apports fluviaux: FR(gross) flux brut et FR(net), flux net; apports éoliens, fa; apports par lessivage des fonds océaniques, Fw; apports hydrothermaux, fh; dépôt net de BSi dans les estuaires, Fest; dépôt net de BSi dans les sédiments côtiers et abyssaux, FB; production brute de silice biogénique, Fp(gross); flux d'acide orthosilicique recyclé dans le compartiment de surface, FD(surface); flux de BSi exporté vers le compartiment profond, fe; flux d'acide orthosilicique recyclé dans le compartiment profond, FD(benthic); flux d'acide orthosilicique recyclé à l'interface eau-sédiment, Fo(benthic); flux de BSi atteignant l'interface eau-sédiment, Fs(rain); flux d'acide orthosilicique transféré du compartiment profond dans le compartiment de surface (d'après Tréguer <i>et al.</i> , 1995).	24
7	Position du site de l'effluent urbain dans la baie d' Annaba (coté Ouest).	35
8	Vues de l'Oued Boudjemâa en hiver et au printemps. En haut: rejets du complexe FERTIAL dans l'Oued Boudjemâa. En bas: débouché de Oued Boudjemâa à la mer.	35
9	La position des sites majeurs de sources de pollution industriels dans la baie d'Annaba.	37
10	Effluents de l'unité de Fertial. (A) débouché de Oued Boudjemâa à la mer; (B et C) effluent annexe de Fertial. (D) effluent de refroidissement de Fertial.	37
11	Le bassin versant de la Seybouse avec les deux barrages implantés au niveau de la branche de Charef et Bouhamdane.	38
12	Variations du débit mensuel moyen de l'oued Seybouse durant l'année 2003 (Ounissi <i>et al.</i> , 2008).	39
13	Le bassin versant du Mafragh avec les deux branches de Bounamoussa et El-Kebir.	39
14	Vues de l'estuaire de la Mafragh avec ses différentes situations de l'embouchure (2009).	42
15	Distribution spatiale de la salinité (psu) en période d'ouverture et de fermeture dans la branche d'El-Kébir et Bounamoussa. P: période; les stations équidistantes de 2 kilomètre ont été situées tout au long de l'estuaire, depuis l'embouchure jusqu'à 10,5 km dans la branche El-Kébir et 6,4 km dans la branche Bounamoussa. Au total 10 stations ont été retenues dont 5 dans le bras d'El-Kébir (dénommées K1, K2, K3, K4 et K5), 3 dans le bras de Bounamoussa (dénommées B1, B2, B3) et deux stations dans la partie exutoire où se rencontrent les deux rivières. Au confluent est située une station dite Confluence et à l'embouchure est située une station dite embouchure (d'après Kebabsa, 2009).	42
16	Distribution verticale de la salinité dans l'estuaire du Mafragh; les stations équidistantes de 2 kilomètre ont été situées tout au long de l'estuaire, depuis l'embouchure jusqu'à 7 km dans la branche El-Kébir et 3 km dans la branche Bounamoussa. Au total 6 stations ont été mentionnées dont 3 dans le bras d'El-Kébir (dénommées K1, K2, K3), 1 dans le bras de Bounamoussa (dénommée B1) et deux stations dans la partie exutoire où se rencontrent les deux rivières. Au confluent est située une station dite Confluence et à l'embouchure est située une station dite embouchure (mouth dans le graphique) (d'après Kebabsa, 2009).	43
17	La baie d'Annaba et le grand bassin de drainage des oueds Seybouse et Mafragh.	44
18	Stations d'échantillonnages et les courants dominant dans la baie d'Annaba.	46

19	Variations de la température, salinité et de flux dans les estuaires Seybouse (a) et Mafragh (b). (Janvier 2010 - Décembre 2012).	52
20	Variations de nutriments ($\mu\text{moles. l}^{-1}$) et de flux aux embouchures (stations:S7 et S8) de la Seybouse et Mafragh. (Janvier 2010 - Décembre 2012).	54
21	Variations de la température et la salinité dans la baie d'Annaba. (Janvier 2010-Décembre 2012).	56
22a	Variations de nutriments dans les stations (S4, S6) de littoral adjacent d'Annaba. (Janvier 2010-Décembre 2012).	58
22b	Variations des nutriments dans les stations (S1, S2, S3, S5) au large de la baie d'Annaba. (Janvier 2010-Décembre 2012).	59
23a	Variations des nutriments et de la matière organique particulaire dans les stations (S4, S6) de littoral adjacent d'Annaba, N.E: non échantillonnée. (Janvier 2010-Décembre 2012).	61
23b	Variations de nutriments et de la matière organique dans les stations (S1, S2, S3, S5) au large de la baie d'Annaba, N.E: non échantillonnée. (Janvier 2010-Décembre 2012).	62
24	<p>Le plan de projection factoriel (F1x F2) d'analyse factorielle des correspondances.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Variables: NH_4; NO_2; NO_3; NID; PO_4; SiO_4; NOD; NTD; POD; PID; PTD. - Objets (Stations) en 2010; 2011 et 2012. <p>S7-10; S7-11; S7-12 Stations d'embouchures de l'estuaire de la Seybouse en 2010, 2011 et 2012. S8-10; S8-11; S8-12 Stations d'embouchures de l'estuaire de la Mafragh en 2010, 2011 et 2012. S1; S2; S3; S4; S5; S6 Stations surveillées dans la baie d'Annaba. S1-10; S1-11; S1-12; S2-10; S2-11; S2-12; S3-10; S3-11; S3-12; S4-10; S4-11; S4-12; S5-10; S5-11; S5-12; S6-10; S6-11; S6-12 Stations surveillées en 2010, 2011 et 2012 dans la baie d'Annaba. S1-10; S5-11 stations masquées par la station S4-12; S3-10 station masquée par S1-11, S3-11, S5-12 stations masquées par la station S6-10.</p>	76

Liste des tableaux

N°	Titres	Page
1	Compilation des stocks de sels nutritifs (silicate, $\text{Si}(\text{OH})_4$; nitrate+nitrite, NO_3+NO_2 ; phosphate, PO_4) introduits dans les eaux de surface du bassin nord occidental méditerranée par différents processus physiques.	12
2	Bilan du silicium dans l'Océan Mondial (d'après Tréguer <i>et al.</i> , 1995).	24
3	Production des matières fécales et des urines d'après kafi-Benyahia (2006).	34
4	Masse des MES, de matières organiques et azotées dans les excréments humains (Laak, 1974; Seigrist <i>et al.</i> , 1976).	34
5	Flux journalier moyen (kg. j^{-1}) en chaque saison de l'azote transporté à la côte de Annaba et fractions (%) dues aux transformations après libération des rejets industriels dans Oued Boudjemâa en 2006. Fjm: flux journalier moyen, Fta: Flux total annuel. NID: azote inorganique dissous (Kahmmar, 2007).	36
6	Données sur les deux barrages en exploitation (d'après Mébarki, 2009). AEP: Alimentation en eau potable; IND: Industrie; IRR: Irrigation.	40
7	Données sur le barrage de Bougous en cours de réalisation dans la région d'EL-Tarf (d'après la direction d'hydraulique de la wilaya d'El-Tarf, 2010).	40
8	Données morphohydrologiques des oueds Bounamoussa et El-Kébir. Débits moyens mensuels étalés sur une série de 42 ans (1946-1988). D'après Labar (2003).	41
9	Caractéristiques géographiques des stations étudiées.	46
10	Résumé des méthodes d'analyse des éléments chimiques et biochimiques. 1: Parsons <i>et al.</i> (1989); 2: Aminot et Chaussepied (1983); 3: Rodier (1996); 4: Lorenzen (1967); 5: Ragueneau et Tréguer (1994).	47
11	Flux de nutriments en (t/an) aux embouchures de la Seybouse et Mafragh et ratio molaire de Redfield N:P (NID:P- PO_4), Si:N (Si- SiO_4 : NID). (Janvier 2010-Décembre 2012).	55
12	Variations des rapports de Redfield (NID: PO_4 , SiO_4 :NID, NOD:NID) dans la baie d'Annaba. (Janvier 2010-Décembre 2012).	63
13	Teneurs en azote inorganiques dissous et en phosphates ($\mu\text{moles. l}^{-1}$) dans différents estuaires dans le monde.	70
14	Valeurs moyennes du rapport N/P dans quelques cours d'eau Méditerranéens (repris et modifié de EEA, 1999).	73
15	Valeurs moyennes de silicium, de l'azote ($\mu\text{moles. l}^{-1}$) et du rapport Si/N dans plusieurs rivières propres et anthropisé à différentes périodes (Vörösmarty <i>et al.</i> , 1998).	74

Liste des acronymes et de symboles

ABH: Agence des Bassins Hydrauliques

ANRH: Agence National des Ressources Hydriques

ANB: Agence National des Barrages

ONEDD: Observatoire National de l'Environnement et du Développement Durable

EEA: European Economic Agency

LOICZ: Land-Ocean Interactions in the Coastal Zone

MESRS: Ministry of Higher Education and Scientific Research

JORA: Journal de la République Algérienne

MEAT: Ministère de l'Environnement et de l'Aménagement du Territoire

AFC: Analyse Factorielle des Correspondances

ACP: Analyse en Composantes Principales

FAO: Organisation des Nations unies pour l'alimentation et l'agriculture

PNUE: Programme des Nations unies pour l'environnement

Q: Débit: mètre cube par seconde ou $m^3 \cdot s^{-1}$ ou m^3/s

mg/l: Milligramme par litre

μM : Micromole par litre ou $\mu mole \cdot l^{-1}$ ou $\mu atg \cdot l^{-1}$

λ : Longueur d'onde en nanomètre (nm).

NH_4^+ : ion ammonium noté également NH_4

NO_3^- : ion nitrate noté également NO_3

NO_2^- : ion nitrite noté également NO_2

NID: Azote inorganique dissous

NOD: Azote organique dissous

PO_4^{3-} : ion Phosphate (PO_4)

PID: Phosphore inorganique dissous ($PO_4 + P_2O_5$)

PTD: Phosphore total dissous

POD: Phosphore organique dissous [$PTD - (PO_4 + P_2O_5)$]

$Si(OH)_4$: ion silicium: Ortho-silicate: acide Ortho-silicique, noté également SiO_4 (silicate)

N: Azote, **P:** Phosphore, **Si:** Silicium, **C:** Carbone

BSi: Silicium Biogénique noté également Silice Biogénique

Chla: Chlorophylle *a*

Si/N/P: Rapport standard de Redfield de la composition atomique de l'eau et des organismes aquatiques

Liste des annexes

	Titres
Tableau I Page:94	Valeurs moyennes, minimales et maximales des phosphates (PO_4^{3-}) et du rapport (NID/ PO_4^{3-}) dans les eaux de surface, de fond et au cours des périodes d'ouverture et de fermeture dans l'ensemble de l'estuaire (rivière d'El- Kébir et Bounamoussa) en 2007. E: station embouchure, C: station confluence. (d'après Kebabsa, 2009).
Tableau II Page:94	Valeurs moyennes, minimales et maximales de l'azote inorganique dissous (NID), l'azote organique dissous (NOD), (NOD/NID), l'azote total: Nt (NOD+NID) dans les eaux de surface, de fond au cours des périodes hydrauliques d'ouverture et de fermeture dans l'ensemble de l'estuaire (2007). (d'après Kebabsa, 2009).
Tableau III Page:95	Valeurs moyennes, minimales et maximales de Carbone Organique Particulaire (COP, mg. l ⁻¹) dans les eaux de surface, de fond et au cours des périodes d'ouverture et de fermeture dans l'ensemble de l'estuaire en 2007. (d'après Kebabsa, 2009).
Tableau IV Page:95	Valeurs moyennes, minimales et maximales du Matières en Suspension (MES en mg. l ⁻¹) dans les eaux de surface, de fond et aux cours des périodes hydrauliques d'ouverture et de fermeture dans l'ensemble de l'estuaire en 2007. (d'après Kebabsa, 2009).
Tableau V Page:95	Valeurs moyennes, minimales et maximales de la chlorophylle (Chl a) exprimé en (mg. m ⁻³) dans les eaux de surface, de fond et aux cours des périodes hydrauliques d'ouverture et de fermeture dans l'ensemble de l'estuaire en 2007. (d'après Kebabsa, 2009).
Tableau VI Page:95	Valeurs moyennes des teneurs en Chl a (mg. m ⁻³) dans les eaux de surface et de fond dans l'ensemble de l'estuaire pour l'année 2007. (d'après Kebabsa, 2009).
Tableau VII Page:96	Valeurs moyennes des sels inorganique en (μ moles. l ⁻¹), de l'azote inorganique dissous (NID en μ moles. l ⁻¹), de l'azote organique dissous (NOD en μ moles. l ⁻¹) et de la biomasse chlorophyllienne (mg. m ⁻³), carbone organique particulaire (COP en mg. l ⁻¹) dans les sites côtiers semblables. (d'après Kebabsa, 2009).
Tableau VIII Page:96	Flux annuel (tonnes) des différentes formes de matières polluantes transportées à la mer par les effluents industriels du complexe d'Asmidal. NID: Azote inorganique dissou, MO: Matière oxydable, CP: Charge total en polluante. (d'après Kahammar, 2007).
Tableau IX Page:96	Charge polluante d'origine industrielle (UNEP/MAP/MED POL/WHO, 2004). CHI charge industrielle. CH T charge totale, et fraction d'Asmidal para port a la charge industrielle et charge total dans le méditerranée. (d'après Saker, 2006).
Tableau X Page:97	Equivalent habitant correspondant au flux total des paramètres de pollution chimique par les effluents d'Asmidal en 2006. Les valeurs typiques des eaux usées utilisées dans nos calculs sont tirées de Aminot et Guillaud, 1991: 10g d'azote par habitant par jour et 3,5g de phosphate par habitant par jour. La gamme usuelle rapportée par Degrément (1989) pour l'azote est de 10-18 et 3,60 pour le phosphore total, 60 g pour la DBO ₅ , 135 pour la DCO et pour la Matière Oxydable: 57g.
Tableau XI Page:97	Décret exécutif n°06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels. Valeur limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels (JORA, 2006).
Tableau XII Page:98	Données hydrologiques des principales rivières méditerranéennes (repris et modifié de EEA, 1999).
Tableau XIII Page:99	Charge des polluants (domestique et industriels et rivières nationales) des pays de la mer Noire. (d'après Sarikaya <i>et al.</i> , 1999).
Tableau XIV Page:99	Comparaison des apports journaliers moyens d'origines urbaines et fluviale sur le littoral méditerranéen français Aminot et Guillaud (1991) et Algériens. Valeurs entre parenthèse. (d'après Gouiez, 2006).
Tableau XV Page:99	Estimation des rejets en eau dans le bassin méditerranéen à l'horizon 2025 (PNUE/MAP, 2004).
Figure I Page:100	Diagramme Si(OH) ₄ . salinité (ou courbes de dilution) pour les eaux étudiées. I: estuaire Mafragh (A: courbe de la moyenne annuelle des valeurs de surface, B: courbe de la moyenne annuelle des valeurs de fond, C: courbe de la moyenne annuelle de surface et de fond). II: toute valeur confondue de Seybouse, estuaire Mafragh et le littoral d'Annaba (D: courbe de la moyenne annuelle des valeurs de surface, E: courbe de la moyenne annuelle des valeurs de fond, F: courbe de la moyenne annuelle de surface et de fond), S: Salinité. (d'après Benjdid, 2009).
Figure II Page:100	Diagramme Silicate-Salinité (ou courbes de dilution) pour les eaux de surface du golfe de Strymonikos (Grèce), en décembre 1997, d'après (Agios Kosmas, 1999).
Page :101-104	Méthodes d'analyses chimiques.

Résumés

Résumé

Afin d'évaluer les distributions temporelles et spatiales des nutriments dans la baie d'Annaba et dans l'estuaire de Seybouse et Mafragh (Nord-Est d'Algérie), des échantillons d'eaux de surface et de fond ont été prélevés mensuellement, du mois de janvier 2010 au mois de décembre 2012, au niveau de six stations côtières et à l'embouchure des estuaires. Dans la baie un ensemble de paramètres hydrologiques et chimiques tels que: l'azote (N), les phosphates (PO_4), les silicates (SiO_4), la silice biogénique (BSi) et la chlorophylle (a) (Chla) ont été évalués, ainsi que les concentrations des nutriments et le flux dans l'estuaire de Seybouse et Mafragh. Dans l'embouchure de Seybouse, les valeurs obtenues sont de $63 \mu\text{moles. l}^{-1}$ pour l'azote total dissous (NTD), alors que la fraction de l'azote organique dissous (NOD) représente 15%, celle des nitrates (NO_3) 25% et de l'ammonium (NH_4) 54%. Les fractions de l'azote inorganique dissous (NID) varient de 64% à 83%. Dans l'embouchure de Seybouse le flux de NTD est estimé à 900 tonnes. an^{-1} alors que dans la Mafragh ce flux est de 370 tonnes. an^{-1} . Ces valeurs indiquent que l'estuaire de Seybouse est une source de pollution anthropique importante influençant la chimie des eaux côtières. Dans la baie d'Annaba, la fraction du silicate (SiO_4) est dominante (>70% Si) alors que la silice biogénique (BSi) ne représente que (12% Si). Par ailleurs des valeurs importantes de la chlorophylle (a) ont été enregistrées ($7\mu\text{g. l}^{-1}$) dans les zones côtières influencées par le panache des estuaires expliquant l'eutrophisation des eaux du littoral. De plus, le déséquilibre des ratios NID: PO_4 et SiO_4 :NID suggère que les phosphates et le silicium sont des facteurs limitants pour le développement du phytoplancton dans la baie d'Annaba.

Mots-clés: Nutriments, flux, silicates, estuaire, eaux côtières, baie d'Annaba, mer Méditerranée.

Abstract

In order to assess the temporal and spatial distributions of nutrients in the bay of Annaba (North-East of Algeria) under the influence of estuaries inputs, from January 2010 to December 2012 monthly samples of both surface and bottom waters were collected from six stations in the bay and from two stations in the both estuaries Seybouse and Mafragh. Nitrogen (N), Phosphates (PO_4), Silicates (SiO_4), Biogenic Silica (BSi) and Chlorophyll (a) (Chl a) in the bay as well as flux and surface water nutrient concentrations in the estuaries outlets were valued. At Seybouse outlet, levels of Total Dissolved Nitrogen (TDN) reached an average of $63 \mu\text{mol. l}^{-1}$, the Dissolved Inorganic Nitrogen (DIN) ranged from 64% to 83%. The proportionately of the Dissolved Organic Nitrogen (DON) represents 15%, NO_3 25% and NH_4 54%. Total Dissolved Nitrogen (TDN) fluxes varied from 370 t. y^{-1} in Mafragh estuary to 900 t. y^{-1} . These values indicate that Seybouse estuary is a major anthropogenic source influencing the chemistry of the bay of Annaba. Most of the Silicon (>70%) in the bay is as silicate (SiO_4) while Biogenic Silica represents a minor percentage (12%). On the other hand, relatively high Chlorophyll a value ($7 \mu\text{g. l}^{-1}$) is recorded in the waters of the inner bay explained the eutrophication of the coastal water. The loading ratios DIN: PO_4 and SiO_4 : DIN is unbalanced, suggesting that Phosphate and Silicon are as limiting factors in the growth of phytoplankton in the coastal waters of the bay.

Key-words: *Nutrient, Flux, Silicates, Estuary, Coastal Waters, Annaba bay, Mediterranean Sea.*

ملخص:

بههدف تحديد تراكيز الأملاح المعدنية عبر الزمن و المكان بحوض عنابة و عند مخارج كل من وادي سيبوس و مفرغ ، قمنا بأخذ عينات لمياه السطح و العمق شهريا ابتداء من جانفي 2010 إلى ديسمبر 2012 بستة محطات ساحلية خاضعة للتيارات المائية المتدفقة من الوديان ، كذلك أخذنا عينات للمياه السطحية على مستوى مخارج الوديان. عملية البحث سمحت لنا بتحديد مجموعة من العوامل الهيدرولوجية و الكيميائية في الحوض البحري مثل الأزوت ، الفوسفات، السيليكات، السيليس بيوجينيك، و الكلوروفيل (أ) ، بالإضافة إلى قياس التدفق عند مخارج الوديان. عند مخرج وادي سيبوس تم تحديد قيمة الأزوت الكلي المنحل (NTD) بـ 63 ميكرومول في اللتر، حيث نسبة الأزوت العضوي المنحل (NOD) تقدر بـ 15% و النترات (NO₃) بـ 25% و الأمونيوم (NH₄) بـ 54% . أما نسب الأزوت المعدني المنحل تراوحت بين 64% و 83% . وصل تدفق الأزوت الكلي المنحل (NTD) بوادي سيبوس إلى كمية تقدر بـ 900 طن في السنة أما بوادي مفرغ وصلت إلى 370 طن في السنة ، كل هذه القيم بينت أن وادي سيبوس هو مصدر تلوث معتبر سببه فضلات النشاط البشري، الذي يؤثر سلبا على الطبيعة الكيميائية للمياه البحرية. و كذلك قد تم تحديد نسبة السيليكات (SiO₄) بحوض عنابة حيث تجاوزت 70% من السيليسيوم (Si) و السيليس البيوجينيك (BSi) قدر بنسبة 12% من السيليسيوم (Si) . من جهة أخرى تم تحديد كميات معتبرة من الكلوروفيل (أ) بمياه الحوض القريبة من الساحل قدرت بـ 7 ميكرو غرام في اللتر التي تعكس مدى أهمية تشبع المياه الساحلية بالأملاح المعدنية. عدم توازن نسب التدفق PO₄ NID، و SiO₄:NID يدل أن الفوسفات و السيليسيوم هما عنصران ضروريان لنمو الكائنات النباتية المجهرية في الحوض.

الكلمات المفتاحية: الأملاح المعدنية ، التدفق ، الوادي ، المياه الساحلية ، حوض عنابة ، البحر المتوسط.

Table des matières

Introduction générale.....	1
Références bibliographiques.....	6
Chapitre I. Le milieu estuarien.....	11
1. La mer Méditerranée.....	11
2. Les estuaires.....	13
3. Présentation et rôles biogéochimiques des matières minérales et organiques.....	14
3.1. L'eau et les rivières.....	14
3.2. Distribution des nutriments et le flux de N, P et Si en amont et à l'aval des barrages.....	16
3.3. Distribution des nutriments et le flux de N, P et Si aux embouchures.....	17
4. Impacts des activités humaines sur la chimie des eaux continentales et sur le fonctionnement et la productivité côtière.....	18
5. Les nutriments.....	19
5.1. L'azote.....	19
5.2. Le phosphore.....	20
5.3. Le silicium.....	21
5.3.1. Importance biologique du silicium.....	22
5.3.2. Propriétés chimiques du silicium.....	22
Références bibliographiques.....	26
Chapitre II. Matériel et méthodes.....	33
1. Le contexte environnemental et la pollution par les activités anthropiques dans la baie d'Annaba.....	33
2. Les conditions météorologiques.....	33
3. Pollution et anthropisation des bassins versants.....	34
3.1. Les effluents urbains.....	34
3.2. Les effluents industriels (Fertial).....	36
4. L'estuaire de la Seybouse.....	38
5. L'estuaire de la Mafragh.....	39
6. Le littoral adjacent.....	44
7. Méthodes de prélèvements hydrologiques et d'analyses biogéochimiques.....	45
7.1. Prélèvements hydrologiques.....	45
7.2. Analyses biogéochimiques.....	47
7.3. Analyse statistique.....	48
Références bibliographiques.....	49
Chapitre III. Résultats.....	52
1. Hydrologie et variations des nutriments aux embouchures des estuaires.....	52
1.1. Hydrologie aux embouchures des estuaires.....	52
1.2. Variations des nutriments et le flux aux embouchures des estuaires.....	53
2. Hydrologie et variations des nutriments dans la baie d'Annaba.....	55
2.1. Hydrologie de la baie d'Annaba.....	55
2.2. Variations des nutriments dans la baie d'Annaba.....	56
Discussion.....	64
Références bibliographiques de la discussion.....	83
Conclusion.....	92
Annexes.....	94

Introduction générale

Introduction générale

La Méditerranée dans son ensemble compte environ 45000 Km de côtes. La population totale des pays côtiers méditerranéens est de 450 millions d'habitants environ. Ainsi, près de la moitié de la population méditerranéenne vit près de la côte (Kantin *et al.*, 2006). La Méditerranée présente une grande variété d'écosystèmes à l'origine d'une importante biodiversité. Son fonctionnement hydrologique et l'influence des apports continentaux contrôlent les apports en nutriments et le développement des communautés planctoniques, et ce, sur un large spectre d'échelles de temps et d'espace (D'Ortenzio et Ribera d'Alcala, 2009). Cependant, cette mer est soumise à un problème grave de pollution dû à l'accroissement des apports anthropogéniques côtiers de ses pays riverains en voie d'industrialisation. La civilisation moderne et l'activité de l'homme sont indéniablement les causes principales de la contamination de l'hydrosphère (Houma *et al.*, 2005; Lambert *et al.*, 1981; Salomon, 2003).

Au cours des dernières décennies, l'activité humaine a considérablement changé l'hydrologie et le chimisme des eaux des rivières méditerranéennes par suite de la rétention d'eau dans les barrages et de l'introduction d'importantes masses d'azote et de phosphore issues des rejets agricoles, industriels et domestiques (EEA, 1999; Lehner *et al.*, 2011; Margat, 2004). Ces apports massifs ont des impacts directs sur la chimie des eaux de surface, le flux des nutriments au littoral et le fonctionnement des écosystèmes côtiers (Howarth *et al.*, 1996; Liu *et al.*, 2008; Meybeck, 2003; Nixon, 2003; Turner *et al.*, 2003). Margat et Treyer (2004) soulignent le fait que les ressources en eau dans les pays méditerranéens sont rares et les pressions anthropiques sur les rivières deviennent particulièrement importantes. Par ailleurs, la construction des barrages sur les rivières et les prélèvements d'eau pour l'irrigation ont évolué depuis les années soixante et ont largement réduit le débit des rivières d'au moins 20%, ce qui a profondément modifié le fonctionnement naturel des cours d'eau méditerranéens (Homburg *et al.*, 2008; Ludwig *et al.*, 2009). Or, rien n'est plus important pour le fonctionnement du littoral que les quantités et la durée des apports d'eau douce, rapportent Montagna *et al.* (2002). En outre, le transfert des nutriments à la mer joue un rôle clé dans l'équilibre hydrologique, du carbone, des nutriments dissous (azote, phosphore et silicium), des sédiments et de la biodiversité des eaux de surface (Meybeck, 2003).

Malgré le rôle hydrologique, les rivières sont également connues pour jouer un rôle particulier dans le soutien à la production de la Méditerranée où les zones de production sont limitées aux côtes adjacentes (Bosc *et al.*, 2004). Pourtant, Turley (1999) indique que le fait que les ressources côtières représentent l'immensité du revenu des résidents locaux tandis que les systèmes aquatiques méditerranéens sont très sensibles et leur avenir ne semble pas 'rose'. L'auteur ajoute que la préservation de la productivité et l'état de l'écosystème côtier est une priorité pour la stabilité du développement socio-économique de la région Méditerranéenne.

Les estuaires maintiennent d'importantes activités économiques: irrigation, pêche, aquaculture, extraction de sédiments, navigation, transport, tourisme et sont ainsi soumis aux modifications environnementales défavorables. Bien que les estuaires restent parmi les plus importants systèmes résilients sur la terre, ils maintiennent pourtant encore leur attraction pour la vie sauvage, en dépit des activités anthropiques et des agressions terrestres (Elliot et McLusky, 2002). Ces écosystèmes offrent des potentialités uniques au profit de l'homme: ils entretiennent la santé des écosystèmes par le piégeage des contaminants dans leurs sédiments alors qu'ils accueillent les poissons marins et les oiseaux migrateurs et leurs offrent les meilleures conditions de fraye et de nourriture. En tant que zones de transitions entre le continent et la mer, les estuaires forment des écosystèmes aquatiques particuliers, caractérisés par d'intenses échanges et transformations chimiques, physiques et biologiques (Telesh, 2004). Ils constituent donc de véritables zones filtres (Conley *et al.*, 2000; Lisitzin, 1999). Ces zones agissent comme des filtres en piégeant les nutriments et les contaminants et les introduisent à la côte après une transformation biologique. Dans cet ordre d'idée, Lisitzin (1999) suggère que les estuaires fonctionnent comme de véritables zones tampon entre la rivière et la mer.

La construction et l'usage non coordonné des barrages ainsi que les objectifs sectoriels limités dans la gestion des plans hydrologiques, engendrent des impacts négatifs non seulement sur les rivières mais aussi sur les estuaires et leurs côtes contiguës (Harris, 2001; Homburg, 1997; Jonson, 1997; Milliman, 1997). En raison de la dégradation remarquable de la qualité de la plupart des estuaires et des zones littorales, l'étude des flux et de la dynamique de l'azote (N) et du phosphore (P), devient une préoccupation primordiale (Conley *et al.*, 2000; Meybeck, 1993; Nixon, 1996; Sanders *et al.*, 1997; Seirra *et al.*, 2002; Tappin, 2002). La concentration du phosphore et des nitrates en particulier ont rapidement augmenté dans les eaux profondes méditerranéennes et le rapport N:P a augmenté à raison de 3% par an (Béthoux *et al.*, 2002). Dans un contexte local, les estuaires d'Algérie sont très peu connus, à l'exception des travaux de recherches qui ont été effectués par: Pauc (1989; 2003) pour l'estuaire du Mazafran et Khélifi-Touhami *et al.*, (2006), Kebabsa (2009) pour l'estuaire du Mafragh. Sur un plan écologique, les relations directes entre l'importance des apports en eaux douces et les nutriments qui en sont issus et la production biologique littorale sont maintenant bien établies (El-Sayed et van Gert, 1995; Estrada, 1996; Budgen *et al.*, 1982; Daskalov, 1999; Deegan *et al.*, 1986; Postel *et al.*, 1998; Tsai *et al.*, 1997). L'environnement côtier peut donc être hautement contrôlé par les enrichissements en nutriments d'origines fluviale et estuarienne.

Le phosphore, l'azote et le silicium sont des sels nutritifs qui contrôlent la production et le fonctionnement des écosystèmes aquatiques. Avant d'aboutir à la mer, les nutriments d'origine continentale, transitent par un continuum aquatique diversifié incluant zones humides, rivières, barrages, apports ponctuels anthropiques et aboutissent aux embouchures (estuaires ou deltas) où se produisent d'intenses transformations biogéochimiques et physico-chimiques d'immobilisation, de rétention et d'échanges avec l'atmosphère (Conley *et al.*, 1993; Billen et Garnier, 1997, 2007; Turner *et al.*, 1998). Il est admis en outre que la productivité des écosystèmes continentaux aquatiques est

contrôlée par la disponibilité du P alors que les écosystèmes marins sont plutôt contrôlés par la disponibilité de N (Howarth et Marino, 2006). En revanche, les apports de rivières à la mer contribuent substantiellement à l'augmentation des apports de nutriments et provoquent des enrichissements et de sévères situations d'eutrophisations côtières (Cloern, 2001; Conley *et al.*, 2000; Nixon, 1995).

En outre, les apports en N et P aux zones côtières ont plus que doublé à l'échelle mondiale (Meybeck, 1998) par suite des activités humaines introduisant d'importantes masses de fertilisants. A l'opposé, la tendance à la diminution du silicium (Si) dans les systèmes aquatiques semble se généraliser comme le rapportent de nombreux travaux (Conley *et al.*, 1993; Humborg *et al.*, 1997; 2008; Rageneau *et al.*, 2002). Humborg *et al.* (2000) soulignent le fait que ces modifications des apports en nutriments et de leurs compositions (rapports Si/N/P) auront des impacts considérables sur les écosystèmes côtiers. La diminution des teneurs de Si conjointe à l'augmentation de P et N, favorise donc le développement du phytoplancton non siliceux, ce qui conduit à une modification de la composition du phytoplancton qui affecte l'ensemble du réseau trophique marin (Egge et Aksnes, 1992; Humborg *et al.*, 2000; Turner *et al.*, 1998). Pourtant, Humborg *et al.* (2008) soulignent le fait qu'il n'y a pas encore de suivis sérieux de la tendance du Si sur de longues séries alors que de nombreux travaux se sont consacrés aux changements des teneurs et des flux de N et P. En conséquence, des suivis réguliers et des plans d'aménagement doivent être engagés pour limiter les effets des déséquilibres des apports continentaux en nutriments en aval des bassins versants et dans les zones côtières (Conley *et al.*, 2009).

Conjointement à la réduction des débits et de la rétention de silicium dans les barrages en grandes proportions, les flux en azote (N) et en phosphore (P) ont de 3 à 5 fois augmenté (Dürr *et al.*, 2009; Ludwig *et al.*, 2009; Meybeck, 2003) et les rapports Si/N/P sont ainsi modifiés. Ludwig *et al.* (2009) pensent que la diminution du flux de Si des rivières à la Méditerranée est plutôt reliée à la réduction des débits des rivières fortement soumises à la régulation par les barrages; parallèlement, les apports anthropiques ont fait plus que 5 fois augmenter les flux à la mer de N et de P. Les apports des rivières en nutriments jouent un rôle décisif pour la productivité et le fonctionnement des eaux côtières.

Ces modifications biogéochimiques sont responsables de nombreux impacts négatifs: perte d'habitat et de biodiversité, augmentation de la prolifération d'espèces phytoplanctoniques nuisibles, eutrophisation, hypoxie (Billen et Garnier, 2007; Cloern *et al.*, 2001; Howarth *et al.*, 1996; Rabalais et Turner, 2001; Rabalais, 2002; Ragueneau *et al.*, 2006; Turner *et al.*, 2003). Dans le même contexte, Turner *et al.* (2003) rapportent que la diminution du rapport Si/N occasionne de sévères modifications du réseau trophique côtier y compris les ressources halieutiques. En Méditerranée, il est admis que le Si peut non seulement réduire la productivité, mais induire aussi des changements de communautés phytoplanctoniques avec dominance d'espèces nuisibles non-siliceuses.

Cependant, les données sur les décharges nutritives de fleuve au bassin Méditerranéen sont également rares et manquants dans beaucoup de pays africains orientaux et du Nord (Ibanez *et al.*, 2008; Ludwig *et al.*, 2009; Milliman, 2007). En Algérie peu d'études ont été réalisées sur la distribution des sels dissous dans les estuaires par rapport aux entrées côtières (Guasmi *et al.*, 2010; Maane-Messai *et al.*, 2010; Ounissi *et al.*, 1998; Ounissi et Bouchareb, 2013). Pour ce qui concerne la baie d'Annaba, les données éditées sont très limitées dans le temps et dans l'espace, traitant la distribution de l'azote et du phosphore minéral dans la baie (Fréhi *et al.*, 2007; Ounissi et Fréhi, 1999). Des travaux sur la distribution spatiale et temporelle et les flux de N, de P et de silicium en eaux côtières en Algérie sont inexistantes excepté deux travaux sur le flux saisonnier de N minéral et de P à l'embouchure de l'estuaire du Mafragh (Khélifi-Touhami *et al.*, 2006; Ounissi *et al.*, 2014). La baie d'Annaba reçoit des décharges nutritives des estuaires de Seybouse et de Mafragh et de diverses sources comprenant les eaux usées urbaines d'Annaba et les décharges industrielles. Les secteurs autour de ces estuaires sont peuplés en masse (plus de 220 hab. /km²). Le littoral d'Annaba est un des plus grands parcs industriels de l'Algérie avec plus de 206 usines comprenant l'usine de fer de EL Hadjar et des engrais de Fertil (ex: Asmidal) (Zaafour *et al.*, 2014).

A l'échelle méditerranéenne, de grands programmes sont consacrés aux transferts de sels nutritifs, de polluants et sédiments des écosystèmes de transition (estuaires, lagunes, delta) à la mer comme Global Terrestrial Observing System's (C-GTOS), Land and Ocean Interactions in Coastal Zones (LOICZ), INCO-FP7-1 (TRANSMed-NET European Commission project dealing with: the observational network for transitional water in Mediterranean, Black Sea and Atlantic Coast of Portugal and Morocco). Ce travail est une contribution à C-GTOS et à l'INCO-FP7-1.

En complément aux travaux antérieurs qui ont fourni les premières observations hydrologiques sur l'estuaire, le présent travail s'attache à l'étude de la distribution des masses d'eaux, des nutriments, de la biomasse phytoplanctonique et des matières organiques particulières et dissoutes des eaux estuariennes et du littoral adjacent. L'objectif est de déterminer les conditions hydrologiques du système estuarien et de ses panaches littorales dans l'esprit de la problématique de l'interaction continent-mer et des transferts de matières qui s'y produisent. Il s'agit d'une part de comprendre la dynamique et le transfert de matières minérales et organiques du bassin versant au littoral et d'évaluer le niveau d'enrichissement chimique de l'estuaire et de sa côte voisine d'autre part. Localement, ces études constituent une base préalable au plan hydrologique et à l'aménagement intégré du système estuarien et de la côte adjacente.

Ce manuscrit est structuré en trois chapitres; le premier est strictement documentaire qui fournit une synthèse sur les dispositifs côtiers d'environnement soulignant les caractéristiques principales de la mer Méditerranéenne, des estuaires, de l'eau de rivières et de la biogéo-chimie des nutriments (N, P, Si). Le deuxième chapitre décrit les emplacements d'étude et les méthodes de prélèvement et des analyses chimiques. Le troisième chapitre présente les résultats de l'hydrologie et des décharges des éléments nutritifs. Le manuscrit finit avec une discussion analysant la distribution

des nutriments minéraux et de la matière organique dans le milieu estuarien et la baie avec une conclusion des résultats qui donne les points fondamentaux essentiels auxquels ce travail a abouti.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- Béthoux, J.P., Morin P., Rinz-pino, D.P., 2002.** Temporal trends in nutrients ratios: chemical evidence of Mediterranean Ecosystem changes driven by human activity. *Deep-sea Research II* 49, 2007-2016.
- Billen, G., Garnier, J., 2007.** River basin nutrient delivery to the coastal sea: assessing its potential to sustain new production of non-siliceous algae. *Mar. Chem.* 106: 148-160.
- Bosc, E., Bricaud, A., Antoine, D., 2004.** Seasonal and inter-annual variability in algal biomass and primary production in the Mediterranean Sea, as derived from 4 years of Sea WiFS observations. *Global Biogeochem. Cy.* 18, GB1005, doi: 10.1029/2003GB002034.
- Budgen, G.L., Hargrave, B.T., Sinclair, M.M., Tang, C.J., Therriault, J.C., Yeats, P.A., 1982.** Freshwater runoff effects in the marine environment: the Gulf of St Lawrence example, Canadian Technical Reports on Fisheries and Aquatic Sciences 1078, 1-89.
- Cloern, J.E., 2001.** Our evolving conceptual model of the coastal eutrophication problem. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 210: 223-253.
- Conley, D.J., Schelske, C.L., Stoermer, E.F., 1993.** Modification of the biogeochemical cycle of silica with eutrophication. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 101: 179-192.
- Conley, D.J., Kaas, H., Mohelenberg, F., Rasmussen, B., Windolf, J., 2000.** Characteristics of Danish Estuaries. *Estuaries* 23(6), 820-837.
- Conley, D.J., Stalnacke, P., Pitkanen, H., Wilander, A., 2000.** The transport and retention of dissolved silicate by Rivers in Sweden and Finland. *Limnol. Oceanogr.*, 45(8): 850-853.
- Conley, D.J., Paerl, H.W., Howarth, R.W., Boesch, D.F., Seitzinger, S.P., Havens, K.E., Lancelot, C., Likens, G.E., 2009.** Controlling eutrophication: Nitrogen and phosphorus, *Science*, 323, 1014-1015, doi:10.1126/science.1167755.
- Daskalov, G., 1999.** Relating fish recruitment to stock biomass and physical environment in the Black Sea using generalized additive models, *Fisheries Research* 41, 1-23.
- Deegan, L.A., Day, J.W., Gosselink, J.G., Yanez-Arancibia, A., Soberon, G., Sanchez-Gil, P., 1986.** Relationships among physical characteristics, vegetation distribution and fisheries yield in Gulf of Mexico estuaries, in: D.A. Wolfe (Ed.) *Estuarine Variability*, New York, Academic Press.
- D'Ortenzio, F., Ribera d'Alcala, M., 2009.** On the trophic regimes of the Mediterranean Sea: a satellite analysis, *Biogeosciences*, 6, 139-148.
- Dürr, H.H., Meybeck, M., Hartmann, J., Laruelle, G.G., Roubéix, G.G., 2009.** Global spatial distribution of natural riverine silica inputs to the coastal zone. *Biogeosc. Discuss.* 6: 345-401.
- Egge, J.K., Aksnes, D.L., 1992.** Silicate as a regulating nutrient in Phytoplankton competition. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 83: 281-289.
- Elliot, M., McLusky, D.S., 2002.** The need for definition in understanding estuaries. *Estuar. Coast. Shelf S.*, 55: 815-827.
- El-Sayed, S.Z., Gert, L., van Dijken., 1995.** The south-eastern Mediterranean ecosystem revisited: thirty years after the construction of the Aswan high dam, *Quarterdeck*, 3(1): 4-7.

- Estrada, M., 1996.** Primary production in the north-western Mediterranean, *Scientia Marina*, 60(2), 55-64.
- European Environment Agency EEA., 1999.** State and pressures of the marine and coastal Mediterranean environment. Environmental assessment series. Office for Official Publications/EE, L-2985 Luxembourg. 5: 137p.
- Fréhi, H., Couté, A., Mascarell, S.M., Perrette-Gallet, C., Ayada, M., Kara, M.H., 2007.** Dinoflagellés toxiques et/ou responsables de blooms dans la baie d'Annaba (Algérie). *C.R. Biologie* 330: 615-628.
- Guasmi, I., Kherici-Bousnoubra, H., Kherici, N., Hadji, F., 2010.** Assessing the organic pollution of surface water of Medjerda watershed (NE Algeria). *Environ. Earth Sci.* 60: 985-992.
- Harris, G.P., 2001.** Biogeochemistry of nitrogen and phosphorus in Australian catchments, rivers and estuaries: effects of land use and flow regulation and comparisons with global patterns. *Marine and Freshwater Research* 52, 139-149.
- Houma, F., 2005.** The development of a methodology to characterise and determine the sea water pollution by hydrocarbons using satellite images. 3rd International Conference on Marine Waste Discharges and Marine Environment. CIESM Espagne 2004; INOC Izmir Turkey 12-14/11/2005.
- Howarth, R.W., Billen, G., Swaney, D., Townsend, D., Jaworski, N., Lajtha, K., Downing, J.A., Elmgren, R., Caraco, N., Jordan, T., Berendse, E., Freney, J., Kudeyarov, V., Murdoch, P., Zhao-Liang, Z., 1996.** Regional nitrogen budgets and riverine N & P fluxes for the drainages to the North Atlantic Ocean: Natural and human influences. *Biogeochemistry* 35: 75-139.
- Howarth, R.W., Marino, R., 2006.** Nitrogen as the limiting nutrient for eutrophication in coastal marine ecosystems: evolving views over three decades. *Limnol. Oceanogr.* 51, 364-376.
- Cloern, J., 2001.** Our evolving conceptual model of the coastal eutrophication problem. *Mar. Ecol. Progr. Ser.* 210: 223-253.
- Humborg, C., Ittekkot, V., Cociasu A., Bodungen, B.V., 1997.** Effect of Danube River dam on Black Sea biogeochemistry and ecosystem structure. *Nature* 386, 385-388.
- Humborg, C., Conley, D.J., Rahm, L., Wulff, F., Cociasu, A., V. Ittekkot, V., 2000.** Silica retention in river basins: farreaching effects on biogeochemistry and aquatic food webs. *Ambio*, 29: 45-50.
- Humborg, C., Rahm, L., Conley, D.J., Tamminen, T., Bodungen, V.O.N., 2008.** Silicon and the Baltic Sea. Long-term Si decrease in the Baltic Sea-A conceivable ecological risk? *J. Mar. Syst.* 73: 221-222.
- Humborg, C., Smedberg, E., Medina, M.R., Mörth, C.,M., 2008.** Changes in dissolved silicate loads to the Baltic Sea-The effects of lakes and reservoirs, *J. Marine Syst.*, 73(3-4): 223-235.
- Ibanez, C., Prat, N., Duran, C., Pardos, M., Munne, A., Andreu, R., Caiola, N., Cid, N., Hampel, H., Sanchez, R., Trobajo, R., 2008.** Changes in dissolved nutrients in the lower Ebro River: Causes and consequences. *Limnetica*, 27(1): 131-142.
- Jhonson, R.G., 1997.** Climate control requires a dam the strait of Gibraltar. *OES Transaction, American geophysical union* 78, 277-280.

- Kantin, R., Andral, B., Debard, S., Denis, J., Derolez, V., Emery, E., Ganzin, N., Hervé, G., Laugier, T., Le Borgne, M., L'Hostis, D., Oheix, J., Orsoni V., Raoult, S., Sartoretto, S., Tomasino, C., 2006.** Le Référentiel Benthique Méditerranéen (REBENT MED). IFREMER. R. INT. DOP/ LER-PAC/ 06-08, 124 pp.
- Kebabsa, R., 2009.** Hydrologie et biogéochimie du système estuarien du Mafrag et de ses panaches littorales. Département des Science de la Mer. Université de Badji Mokhtar. Annaba (Algérie).
- Khélifi-Touhami, M., Ounissi, M., Saker, I., Haridi, A., Djorfi, S., Abdenour, C., 2006.** The hydrology of the Mafrag estuary (Algeria): Transport of inorganic nitrogen and phosphorus to the adjacent coast. *Journal of Food, Agriculture & Environment* 4 (2), 340-346.
- Lambert Castel, F., Penot, M., 1981.** Actions des pétroles de l'Amoco Cadiz sur la croissance et certains aspects du métabolisme d'une algue phytoplanctonique *Pavlova lutheri* (DROPP) Green. In *Indices Biochimiques et milieux marins*. Actes du colloque des journées du GABIM, 14, CNEXO, Brest, pp.411-422.
- Lehner, B., Reidy Liermann, C., Revenga, C., Vorosmarty, C., Fekete, B., Crouzet, P., Doll, P., Endejan, M., Frenken, K., Magome, J., Nilsson, C., Robertson, J.C., Rodel, R., Sindorf, N., Wisser, D., 2011.** Global Reservoir and Dam Database, Version 1 (GRanDv1): Reservoirs, Revision 01, <http://sedac.ciesin.columbia.edu/data/set/grand-v1-reservoirs-rev01>.
- Lisitzin, A.P., 1999.** The continental-ocean boundary as a marginal filter in the World Oceans. In: Gray, J.S., Ambrose, J.r.W., Szaniawska, A. (Eds.). *Biogeochemical Cycling and Sediment Ecology*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp. 9-103.
- Liu, K.K., Seitzinger, S., Mayorga, E., Harrison, J., Ittekkot, V., 2008.** Fluxes of nutrients and selected organic pollutants carried by rivers, Chapter 8 in: E. Urban & S. Greenwood (Eds.) *Packmeds. Dynamics and vulnerability of semi-enclosed marine systems: the integrated effects of changes in sediment and nutrient input from land*. Scientific Committee on Progress in the Environment (SCOPE), New York, 141-167.
- Ludwig, W., Dumont, E., Meybeck, M., Heussner, S., 2009.** River discharges of water and nutrients to the Mediterranean and Black Sea: Major drivers for ecosystem changes during past and future decades. *Prog. Oceanogr.*, doi: 10.1016/j.pocean.2009.02.001.
- Maane-Messai, S., Laignel, B., Motelay-Massei, A., Madani K., Chibane, M., 2010.** Spatial and temporal variability of water quality of an urbanized river in Algeria: The case of Soummam wadi. *Water Environ. Res.* 82 (8): 742-749.
- Margat, J., 2004.** L'eau dans le bassin méditerranéen: situation et prospective. Les fascicules du Plan Bleu. MAP Technical Report Series No. 158, Athena, 366p.
- Meybeck, M., 1993.** Natural sources of C, N, P and S. In: Wollast, R., Mackenzie, F. T. & Chou, L. (eds.). *Interaction of C, N, P and S biogeochemical cycles and global change*. Berlin: Springer-Verlag. pp. 163-193.
- Meybeck, M., 1998.** The IGBP water group: a response to a growing global concern. *Global Change Newsletters*, 36: 8-12.
- Meybeck, M., 2003.** Global analysis of river systems: from Earth system controls to Anthropocene syndromes. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. B* 358: 1935-1955.
- Milliman, J.D., 1997.** Blessed dams or damned dams? *Nature*, 386, 325-327.

- Milliman, J.D., 2007.** Impact of human activities on present-day Mediterranean rivers. Rapp. CIESM: 38pp.
- Montagna, P.A., Alber, M., Doering, P., Connor, M.S., 2002.** Freshwater inflow: Science, policy and management. *Estuaries* 25: 1243-1245.
- Nixon, S.W., Ammerman, J.W., Atkinson, I.P., Berounsky, V.M., Bellen, G., Boicourt, W.C., Boynton, W. R., Churh, T.M., Ditoro, D.M., Elmgren, R., Garber, J.H., Giblin, A.E., Jahnke, R.A., Owens, N.J.P., Pilson, M.E.Q., Sietzinger, S.P., 1996.** The fate nitrogen and phosphorus at the land-sea margin of the North Atlantic Ocean. *Biogeochemistry* 35, 141-180.
- Nixon, S.W., 2003.** Replacing the Nile: are anthropogenic nutrients providing the fertility once brought to the Mediterranean by Great River? *Ambio*, 32: 30-39.
- Ounissi, M., Fréhi, H., Khelifi-Touhami, M., 1998.** Composition et abondance du zooplancton en situation d'eutrophisation dans un secteur côtier du golfe d'Annaba (Algérie). *Annales de l'Institut Océanographique, Paris*, 73 (1): 53-67.
- Ounissi, M., Fréhi, H., 1999.** Variability of microphytoplankton and Tintinnida (ciliated protozoa) in an eutrophic sector of the Annaba Gulf (S.W. Mediterranean). *Cah. Biol. Mar.* 40 (2): 141-153.
- Ounissi, M., Bouchareb, N., 2013.** Nutrient distribution and fluxes from three Mediterranean coastal rivers (NE Algeria) under large damming. *Comptes Rendus Geoscience*, 345: 81-92.
- Ounissi, M., Ziouch, O.R., Aounallah, O., 2014.** Variability in the dissolved nutrient (N, P, Si) concentrations in the Bay of Annaba in relation to the inputs of the Seybouse and Mafragh estuaries. *Marine Pollution Bulletin*, 80: 234-244.
- Pauc, H., 1989.** L'intrusion saline et la dynamique des matériaux en suspension au contact fluvio-marin: régime de crue et régime d'étiage dans l'oued Mazafran (ouest algérois). *Marine geology* 87, 95-102.
- Pauc, H., 2003.** Fonctionnement de l'estuaire microtidal méditerranéen: conséquences sédimentologique et environnementale. Comm. in 128 ème Congrès des sociétés savantes, Bastia, 14-21 avril 2003.
- Postel, S.L., Morrison, J.I., Gleick, P.H., 1998.** Allocating fresh water to aquatic ecosystems: the case of the Colorado River delta, *Water International*, 23, 119-125.
- Rabalais, N.N., Turner, R.E., 2001.** Coastal hypoxia. *Coastal Estuary Studies* 52. Washington DC: American Geophysical Union.
- Rabalais, N.N., 2002.** Nitrogen in aquatic ecosystems. *Ambio* 31: 102-112.
- Ragueneau, O., Lancelot, C., Egorov, V., Vervlimmeren, J., Cociasu, A., Déliat, G., Krastev, A., Daoud, N., Rousseau, V., Popovitchev, V., Brion, N., Popa, P., Cauwet, G., 2002.** Biogeochemical transformations of inorganic nutrients in the mixing zone between the Danube River and the northwestern Black Sea. *Estuar., Coast. Shelf S.*, 54(3): 321-336.
- Ragueneau, O., Conley, D.J., Leynaert, A., Longphuir, S.N., Slomp, C.P., 2006.** Responses of coastal ecosystems to anthropogenic perturbations of silicon cycling. In: Unger D, Humborg C, Tac Ad. N, Ittekkot V (eds). *The silicon cycle. Human Perturbations and Impacts on aquatic systems.* Scientific Committee on Problems of the Environment (SCOPE) Series 66, p296.

- Salomon, J.N., 2003.** Danger pollutions!. Collection « Scieteren », Presse Universitaire de Bordeaux, France, 170 P.
- Sanders, R.J., Jikkels, T., Malcom, S., Brown, J., Kirwood, D., Reeve, A., Taylor, J., Horrobin, T., Ashcroft, C., 1997.** Nutrient fluxes through the Humber estuary. *Journal of Sea Research* 37, 3-23.
- Seirra, J.P., Sánchez-Arcilla, A., González Del Río, J., Flos, J., Movellán, E., Mösso, C., Martínez, R., Rodilla M., Falco, S., Romero, I., 2002.** Spatial distribution of nutrients in the Ebro estuary and plume. *Continental Shelf Research* 22, 361-378.
- Tappin, A.D., 2002.** An examination of fluxes of nitrogen and phosphorus in temperate and tropical estuaries: current estimates and uncertainties. *Estuaries, Coastal and Shelf Science* 55, 885-901.
- Telesh, I.V., 2004.** Plankton of the Baltic estuarine ecosystems with emphasis on Neva Estuary: a review of present knowledge and research perspectives. *Mar. Pollut. Bull.*, 49: 206-219.
- Tsai, C.F., Chen, P.Y., Chen, C.P., Lee, M.A., Shiah, G.Y., Lee, K.T., 1997.** Fluctuation in abundance of larval anchovy and environmental conditions in coastal waters off southwestern Taiwan as associated with the El Niño southern oscillation, *Fisheries Oceanography* 6, 238-249.
- Turley, M.C., 1999.** The Mediterranean Sea. A sensitive ecosystem? *Progress in oceanography* 44, 387-400.
- Turner, R.E., Qureshi, N., Rabalais, N.N., Dortch, Q., Justic, D., Shaw, R.F., Cope, J., 1998.** Fluctuating silicate: nitrate ratios and coastal plankton food webs. *Proceedings of the National Academy of Science USA.*, 95: 13048-13051.
- Turner, R.E., Rabalais, N., Justic, D., Dortch, Q., 2003.** Global patterns of dissolved N, P and Si in large rivers. *Biogeochemistry* 64: 297-317.
- Zaafour, M., Meddour, A., Boulakoud, M.S., 2014.** Biométrie et dosage du glutathion chez *Helix aspersa* Müller (Gastropoda; Helicidae) en zones agricole et urbaine polluée dans la région d'El-Hadjar (Annaba, Algérie). *Rev. Sci. Technol. Synthèse*, 28: 96-105.

Chapitre I. Le milieu estuarien

Chapitre I. Le milieu estuarien

1. La mer Méditerranée

La mer Méditerranée est une mer semi fermée, située entre les latitudes 30°N et 45°N et les longitudes 60E et 360E; elle est connectée à l'océan Atlantique par le détroit de Gibraltar (Anonyme, 2000). Elle ne représente qu' 1% de la surface totale des océans. Cependant, elle est aujourd'hui considérée comme un "Océan miniature", dans la mesure où elle permet d'étudier à une échelle régionale, de nombreux processus qui interviennent dans le cycle de l'eau et le fonctionnement de l'océan à l'échelle globale (Béthoux *et al.*, 1999). Elle est subdivisée en deux parties principales: la Méditerranée occidentale et la Méditerranée orientale (Tchernia, 1980 in Alhammoud, 2005). Chaque partie est elle-même formée de plusieurs bassins (Figure 1); la Méditerranée occidentale est formée de quatre bassins principaux: la mer d'Alboran, le bassin Algérien, le bassin Liguro-Provençal et la mer Tyrrhénienne; la Méditerranée orientale comprend quatre bassins principaux: le bassin Ionien, le bassin Levantin, la mer Egée et la mer Adriatique (Alhammoud, 2005).

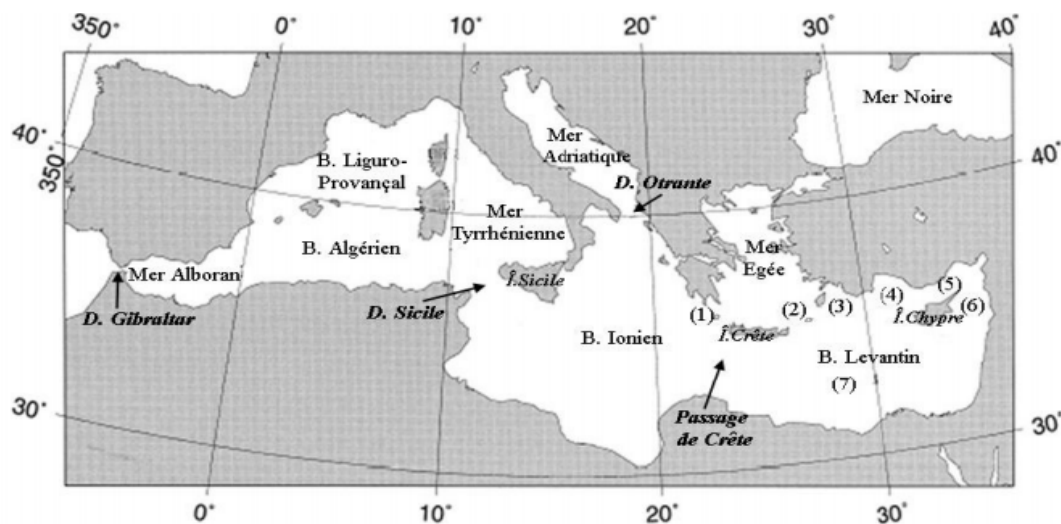


Figure 1: Situation générale des bassins de la mer Méditerranée. (1) Détroits Ouest de l'Arc de Crète, (2) Détroits Est de l'Arc de Crète, (3) Le Bassin de Rhodes, (4) Le Bassin d'Antalya, (5) Le Bassin Cilicien, (6) Le Bassin de Lattaquié, (7) Les champs abyssaux d'Herodotus (Alhammoud, 2005).

La Méditerranée est soumise à un climat aride, avec de faibles précipitations (Tchernia, 1978). De ce fait, les pertes d'eau douce par évaporation sont supérieures aux apports issus des précipitations, des fleuves et de la mer Noire: la mer Méditerranée est un bassin de concentration et d'évaporation. Bryden *et al.* (1994) proposent une revue des différentes estimations de la perte d'eau nette (Évaporation-Précipitations-Ruissellement) en Méditerranée: les valeurs obtenues varient entre 0,47m/an et 1,31m/an selon les auteurs. Les observations hydrologiques effectuées au cours des dernières décennies montrent que la température et la salinité des masses d'eau profonde ont augmenté respectivement de 0,0034°C/an et 0,0011 psu/an entre 1959 et 1997 en Méditerranée occidentale (Béthoux *et al.*, 1990, 1998). A la suite de ces observations, les travaux de modélisation

effectués par Thorpe et Bigg (2000), Somot *et al.* (2006) et Bozec (2006) ont confirmé que le changement climatique pourrait provoquer une augmentation de la température et de la salinité des masses d'eau méditerranéennes, un renforcement de la stratification de la colonne d'eau et un affaiblissement de la circulation thermohaline et de la convection profonde en Méditerranée nord-occidentale.

Une mer globalement oligotrophe (milieu caractérisé par de faibles concentrations en sel nutritifs et par de faibles biomasses de producteurs primaires), avec un gradient d'oligotrophie croissant du bassin oriental vers le bassin occidental (Pujo-Pay *et al.*, 2011). Néanmoins, des efflorescences printanières récurrentes excédant $2 \mu\text{g. l}^{-1}$ de chlorophylles ont été enregistrées dans le bassin nord occidental (D'ortenzio et Ribera d'Alcalà, 2009). Elle est reconnue aussi comme particulièrement pauvre en phosphate (PO_4) (Béthoux *et al.*, 1998). Le phosphate serait le principal élément limitant la croissance des microorganismes en Méditerranée. Cette limitation en phosphate se traduit par un rapport nitrate (NO_3) sur PO_4 variant entre 22 et 25 dans le compartiment minéral des 2 sous bassins (Pujo-Pay *et al.*, 2011).

Béthoux *et al.* (2002) suggèrent que la diminution de la disponibilité en silicate par rapport à celle en nitrate pourrait favoriser le passage d'un écosystème dominé par des espèces siliceuses à un écosystème dominé par du phytoplancton non siliceux. Les sources de sels nutritifs généralement considérées en mer Méditerranée sont les apports par l'océan Atlantique, les fleuves et rivières, ainsi que les dépôts atmosphériques dont les poussières sahariennes (Tableau 1). A ces processus, nous pouvons ajouter la diazotrophie, c'est-à-dire la capacité de certains organismes marins à fixer le diazote (N_2) atmosphérique en ammonium, source d'azote plus accessible pour le phytoplancton et les bactéries marines (Krom, 2011; Yogev *et al.*, 2011). Notons que la variabilité spatiale et temporelle de la fixation de N_2 et les facteurs physiques et chimiques qui contrôlent ce processus sont encore mal appréhendés, surtout en Méditerranée (Sachs et Repeta, 1999).

Tableau 1 : Compilation des stocks de sels nutritifs (silicate, $\text{Si}(\text{OH})_4$; nitrate+nitrite, NO_3+NO_2 ; phosphate, PO_4) introduits dans les eaux de surface du bassin nord occidental méditerranée par différents processus physiques.

Processus apportant des nutriments	Date	$\text{Si}(\text{OH})_4$ mol	NO_3+NO_2 mol	PO_4 mol	Références
Flux annuel du bassin oriental	1945-1993	-	$142 \cdot 10^9$	$4,4 \cdot 10^9$	Krom <i>et al.</i> , 2004
Décharge annuelle par le Rhône	Juin 94-Mai 95	$1,4 \cdot 10^9$	$1,5-1,6 \cdot 10^9$	$2,8-3,1 \cdot 10^7$	Moutin <i>et al.</i> ,1998
Décharge annuelle des rivières	1989-1993	$3,4 \cdot 10^9$	$5,7 \cdot 10^9$	$2,5 \cdot 10^8$	Ludwig <i>et al.</i> , 2009
Décharge annuelle des rivières	1994-1998	$3,8 \cdot 10^9$	$5,9 \cdot 10^9$	$1,8 \cdot 10^8$	Ludwig <i>et al.</i> , 2009

2. Les estuaires

Les estuaires sont des étendues d'eaux côtières semi-fermées, qui ont une connexion libre avec l'océan et dans lesquelles l'eau de mer est progressivement diluée par de l'eau douce provenant du drainage continental (Pritchard, 1967). Cette définition, qui est la plus utilisée pour définir le milieu estuarien, fait apparaître le concept de gradients environnementaux caractéristiques essentiels de l'écosystème estuarien. Les estuaires et la plateforme continentale occupent jusqu'à 5,2% de la surface de la terre et 2% du volume de l'océan mondial. Cependant, ils supportent d'importantes activités économiques: construction de barrages en aval, pêche, aquaculture, extraction de sédiments, navigation et transport. Les estuaires sont ainsi soumis à de fortes pressions anthropiques directe et indirecte. Actuellement, environ de 60% de la population mondiale vivent le long des estuaires et de la côte (Wolanski, 2007).

En dépit de ces perturbations, la relation directe entre les apports hydriques de nutriments fluviaux et la productivité biologique des écosystèmes marins est universellement bien établit (Estrada, 1996; Budgen *et al.*, 1982; Daskalov, 1999; Tsai *et al.*, 1997). Ainsi, la construction du barrage d'Assouan sur le Nil a eu de graves conséquences sur la production côtière pélagique et démersale. Wahby et Bishara (1981) rapportent que le débarquement des sardines a diminué de 95% (passant de 18 000 tonnes en 1962 à seulement 400 tonnes en 1968 et 600 tonnes en 1969) et les prises de crevettes ont connues une baisse dramatique.

Dans le même contexte, Postel *et al.* (1998) rapportent que la diminution des prises de poissons est la conséquence de la réduction des apports du fleuve à la mer. De même, Deegan *et al.* (1986) montrent que dans le golfe du Mexique, les mises à terres de poissons sont directement corrélées à la surface des estuaires et au débit des fleuves. S'ils constituent la source majeure de fertilisation et production des mers, les estuaires sont également le siège de la plus forte productivité des écosystèmes formant environ 1,2% de la production mondiale terrestre et marine alors qu'ils représentent en espace seulement 0,3%.

De plus, les milieux estuariens offrent des potentialités uniques au profit de l'homme: ils entretiennent la santé des écosystèmes par le piégeage des contaminants dans leurs sédiments (Ridgway et Shimmield, 2002) alors qu'ils accueillent les poissons marins et les oiseaux migrateurs et leurs offrent les meilleurs conditions de fraye et de nourriture. On constate qu'au gradient de salinité, qui caractérise les estuaires, se superposent une large variété d'habitats pour les populations marines, saumâtres et dulçaquicoles (Attrill et Rundle, 2002). Ce sont des zones de transition entre le continent et la mer formant ainsi des écosystèmes aquatiques particuliers, caractérisés par d'intenses processus d'échanges et de transformations chimiques, physiques et biologiques (Telesh, 2004) et constituent ainsi de véritables zones « filtres » (Lisitzin, 1999). En ce sens, les estuaires fonctionnent comme de véritables zones tampons entre le fleuve et la mer. En effet, ces écosystèmes sont de fascinants milieux permettant aux biologistes d'étudier les adaptations physiologiques de la faune et de la flore

face à des gradients environnementaux tels que la salinité. La plupart des modifications environnementales et biologiques qui se produisent dans ces milieux sont liées dans une large mesure à l'importance et la variabilité des échanges hydrologiques et biologiques avec la mer (Castel et Courties, 1979).

Les estuaires sont également considérés en tant que nurseries pour les poissons juvéniles issus de pontes marines. De plus, les productions autochtones de ces milieux peuvent contribuer aux apports trophiques et même au recrutement vis-à-vis du littoral marin. Elles reçoivent, le seston marin transporté passivement par les courants et les poissons immigrants qui y pénètrent attirés par la nourriture abondante dans ces milieux. Ainsi Amanieu et Lasserre (1981) en étudiant 35 sites littoraux méditerranéens, ont montré que l'importance des captures des poissons démersaux est liée directement à la proximité de ces sites lagunaires et même estuariens productives.

Dans les pays tempérés industrialisés (Europe et Amérique du Nord), les estuaires et les eaux de surface plus généralement connaissent de véritables problèmes de pollutions chimiques issues d'activités agricoles et industrielles (Conley *et al.*, 2000; Domingues *et al.*, 2005; Miller, 1983; Okapian *et al.*, 2002; Seirra *et al.*, 2002; Tappin, 2002). La directive européenne sur l'eau du 23 octobre 2000 (Dir. 2000/60/CE) vient en tant qu'outil juridique pour faire face à cette situation de dégradation des eaux de surface. Les effets les plus néfastes que sévissent plusieurs estuaires dans le monde c'est l'enrichissement exagéré des eaux par les sels nutritifs Howarth *et al.* (2000). En effet, le long des côtes d'Amérique du Nord Bricker *et al.* (1999) recensent quarante quatre estuaires diagnostiqués en tant que milieux fortement eutrophisés. Dans le même contexte d'idée, Billen *et al.* (2001) soulignent comme conclusion sur le programme Seine aval que durant les cinquante dernières années les teneurs en nitrate et en phosphate ont augmentés respectivement d'un facteur de 5 et 3. La connaissance de ces environnements écotones (Attrill et Rundle, 2002) suppose un suivi continu dans le temps et dans l'espace des paramètres hydrologiques entre le continent et l'effet de la marée (Hardisty, 2007). Toutefois, il faut signaler que la qualité des eaux dans ces milieux vulnérables ainsi que leurs cycles biogéochimiques sont liés dans une large mesure à la forte variabilité hydrologique et l'importance de l'anthropisation du bassin versant (Elliot et McLusky, 2002).

3. Présentation et rôles biogéochimiques des matières minérales et organiques

3.1. L'eau et les rivières

Dans un contexte global, le cycle de l'eau continentale joue un rôle décisif pour le climat, l'écologie et la biogéochimie du système terrestre. Cependant, ce cycle est modifié par les activités anthropiques telles que l'irrigation, les barrages et bien d'autres besoins de la population (Vörösmarty et Sahagian, 2002). De part la réduction du capital en eau terrestre à partir des années 1970 (Shiklomanov, 2000), l'usage global de l'eau a exponentiellement augmenté avec la croissance de la

population mondiale et de son développement économique. Les barrages construits pour les différents besoins (irrigation, énergie hydroélectrique, consommation humaine), conduisent à l'emprisonnement des écoulements des eaux douces dans les continents au lieu d'atteindre leur milieu naturel, la mer. Ce stockage des eaux des rivières, augmente l'évaporation, modifie ainsi le budget de l'eau à l'échelle du bassin versant et augmente la durée de l'écoulement vers la mer.

Dans un contexte régional, le climat méditerranéen se caractérise par une longue période sèche s'étendant souvent sur plus de 6 mois (printemps et été). Durant cette période, le bilan hydrique est négatif puisque l'évapotranspiration potentielle est supérieure à l'apport des pluies. En outre, la variabilité interannuelle des précipitations entre mars et septembre est très importante alors que les pluies, surviennent à 90% en saison froide. Ces précipitations peuvent être violentes atteignant 100 mm/h, provoquant alors des ruissellements considérables (PNUE/PB, 2003). Ces ruissellements peuvent entraîner des érosions diffuses en nappes et concentrée dans les torrents ou les rivières.

D'un point de vue écologique, les apports des rivières méditerranéennes jouent un rôle clé dans la fertilisation et la productivité des côtes adjacentes. Cependant, il est certain que les apports en eau et en éléments associés (nutriments et sédiments) à la Méditerranée ont connu d'importants changements tant qualitatifs que quantitatifs durant ces décennies (Ludwig *et al.*, 2009). Les ressources en eau sont limitées et la pression sur les rivières devient particulièrement importante sous l'effet de la construction des barrages et l'irrigation des terres agricoles (Margat et Treyer, 2004).

De plus, lorsque les eaux de rivières sont interceptées dans les barrages, leur vitesse d'écoulement diminue, ce qui favorise la sédimentation des particules qui diminue la turbidité et fait augmenter ainsi la production primaire. Ceci conduit à l'apparition d'efflorescences phytoplanctoniques qui sédimentent entraînant les testes de diatomées plus rapidement que les autres formes phytoplanctoniques (Humborg *et al.*, 2000). Par ailleurs, avant d'aboutir à la mer, les nutriments d'origine continentale transitent par le continuum aquatique de zones humides, rivières, estuaires où ils subissent d'intenses transformations physico-chimiques et biologiques de piégeage, d'élimination ou de rétention (Billen *et al.*, 1991; Telesh, 2004). Il constituent donc de véritables zones filtres (Conley *et al.*, 2000; Lisitzin, 1999) en piégeant les nutriments et les contaminants et en transformant les matières introduites à la côte.

Sur un plan écologique, des relations directes entre l'importance des apports en eaux douces et les nutriments qui en sont issus et la production biologique littorale sont maintenant bien établis (Budgen *et al.*, 1982; Daskalov, 1999; Deegan *et al.*, 1986; El-Sayed et van Gert, 1995; Estrada, 1996; Postel *et al.*, 1998; Tsai *et al.*, 1997). L'environnement côtier peut donc être hautement contrôlé par les enrichissements en nutriments d'origines fluviale et estuarienne.

Le capital en eau de surface en Algérie est très limité, de l'ordre seulement de 12 Km³ dont 7 Km³ sont retenus dans les barrages (Figure 2). Ce capital est soumis à de fortes pressions

anthropiques en particulier la pollution par les eaux usées domestiques, l'usage multisectoriel non coordonné des barrages (irrigation, lâchers, débit environnemental) et le dragage des sédiments de rivières. Malgré les nombreuses agences relevant du domaine de la gestion de l'eau (ANRH, ONIT, ABH, ONA, ADE) et les dispositions juridiques en particulier la Loi 0512 du 4 août 2005, la ressource en eau se dégrade et diminue en particulier la fraction écoulée en mer. Ici encore, comme le soulignent [Vörösmarty et Sahagian \(2002\)](#), en plus de la dégradation, la construction incessante des barrages, l'irrigation d'environ un Million d'hectares de terres (ce qui suppose salinisation, dégradation même de la qualité des sols, augmentation de l'évaporation, [Benblidia et Thivet, 2010](#)), le cycle de l'eau à l'échelle des bassins est fortement modifié.

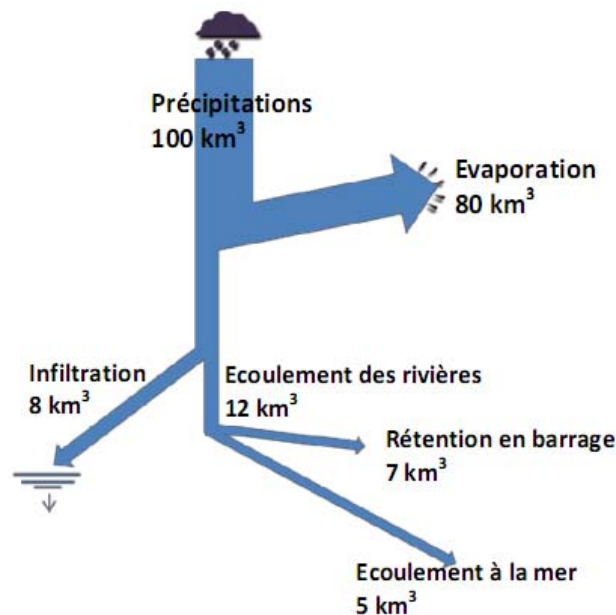


Figure 2: Distribution des ressources hydriques en Algérie (source: [Benblidia, 2011](#); [Remini, 2010](#)).

3.2. Distribution des nutriments et le flux de N, P et Si en amont et à l'aval des barrages

Au sein du système rivière, les barrages sont connus pour le piégeage et le recyclage des nutriments. Si dans les systèmes terrestres, P est considéré comme facteur limitant, N joue un rôle crucial dans l'eutrophisation des eaux côtières ([Howarth et Marino, 2006](#)). Ces constatations ont suscité de nombreux travaux sur la rétention de N dans les barrages en zones tempérées en particulier ([David et al., 2006](#); [Harrison et al., 2009](#); [Seitzinger et al., 2002](#); [Tomaszek et Koszelnik, 2003](#)). Cependant, peu de travaux ont été consacrés à la rétention de Si par comparaison à N et P, mais montrent clairement qu'une fraction substantielle de Si est retenue dans les barrages ([Humborg et al., 2006](#); [Koszelnik et Tomaszek, 2008](#); [Triplett et al., 2008](#)). D'autre part, si la rétention de N et P dans les barrages peut être considérée comme positive au regard de l'eutrophisation, le piégeage de Si est généralement vu comme un fait négatif en raison de son rôle dans le développement des diatomées dans les eaux marines ([Humborg et al., 2000](#)).

Il est par ailleurs surprenant de pouvoir constater le nombre d'études limitées ayant considéré simultanément la rétention de N, P et Si dans les barrages (Garnier *et al.*, 1999; Turner *et al.*, 1998). La régulation des rivières par les barrages ainsi que l'eutrophisation des bassins de rivières ont sensiblement réduit le flux de silicium à la mer (Humborg *et al.*, 2008; Turner *et al.*, 1998). Si la rétention de N et P dans les barrages peut être compensée à l'aval des barrages par les apports anthropiques (fertilisants agricoles, rejets domestiques), il n'en n'est pas de même pour le Si. Les eaux marines reçoivent en conséquence des eaux continentales qualifiées par le déséquilibre du rapport de Redfield (Si/N/P), ce qui conduit aux modifications des peuplements phytoplanctoniques avantageant ainsi les diatomees non exigeantes vis-à-vis du Si, comme le rapportent Humborg *et al.* (2000) pour la Mer Noire. En effet, la proportion des diatomées au sein du phytoplancton printanier a diminué à l'avantage d'espèces nuisibles de dinophycées par les efflorescences et par les toxines qu'elles produisent (Cloern, 2001; Nixon, 1995). Avec la construction incessante des barrages, la réduction des flux de Si à la mer ayant des impacts sur les cycles biogéochimiques et la structure du réseau trophique côtier, serait aujourd'hui généralisée à l'ensemble des côtes mondiales (Humborg *et al.*, 2000; Turner *et al.*, 1998).

3.3. Distribution des nutriments et le flux de N, P et Si aux embouchures

Le phosphore, l'azote et le silicium sont des sels nutritifs qui contrôlent la production et le fonctionnement des écosystèmes aquatiques. Avant d'aboutir à la mer, les nutriments d'origine continentale, transitent par un continuum aquatique diversifié incluant zones humides, rivières, barrages, apports ponctuels anthropiques et aboutissent aux embouchures (estuaires ou deltas) où se produisent d'intenses transformations biogéochimiques et physico-chimiques d'immobilisation, de rétention et d'échanges avec l'atmosphère (Billen et Garnier, 1997, 2007; Conley *et al.*, 1993; Turner *et al.*, 1998). Il est admis en outre que la productivité des écosystèmes continentaux aquatiques est contrôlée par la disponibilité de P alors que les écosystèmes marins sont plutôt contrôlés par la disponibilité de N (Howarth et Marino, 2006). En revanche, les apports de rivières à la mer contribuent substantiellement à l'augmentation des apports de nutriments, provoquant des enrichissements et de sévères situations d'eutrophisations côtières (Cloern, 2001; Conley *et al.*, 2000; Nixon, 1995; Seitzinger *et al.* 2005).

En outre, les apports en N et P aux zones côtières ont plus que doublé à l'échelle mondiale (Meybeck, 1998) par suite des activités humaines introduisant d'importantes masses de fertilisants. A l'opposé, la tendance à la diminution de Si dans les systèmes aquatiques semble se généraliser comme le rapportent de nombreux travaux (Conley *et al.*, 1993; Humborg *et al.*, 1997; 2008; Rageneau *et al.*, 2002). Humborg *et al.* (2000) soulignent le fait que ces modifications des apports en nutriments et de leurs compositions (rapports Si/N/P) auront des impacts considérables sur les écosystèmes côtiers. La diminution des teneurs de Si conjointe à l'augmentation de P et N, favorise donc le développement du phytoplancton non siliceux, ce qui conduit à une modification de la

composition du phytoplancton qui affecte l'ensemble du réseau trophique marin (Egge et Aksnes, 1992; Humborg *et al.*, 2000; Turner *et al.*, 1998). Pourtant, Humborg *et al.* (2008) soulignent le fait qu'il n'y a pas encore de suivis sérieux de la tendance de Si sur de longues séries alors que de nombreux travaux se sont consacrés aux changements des teneurs et des flux de N et P. En conséquence, des suivis réguliers et des plans d'aménagement doivent être engagés pour limiter les effets des déséquilibres des apports continentaux en nutriments en aval des bassins versants (Conley *et al.*, 2009) et dans les zones côtières.

4. Impacts des activités humaines sur la chimie des eaux continentales et sur le fonctionnement et la productivité côtière

En Méditerranée, il est admis que le Si peut non seulement réduire la productivité, mais induire aussi des changements de communautés phytoplanctoniques avec dominance d'espèces nuisibles non-siliceuses. De même, il a été démontré que la diminution des diatomées et des copépodes dans les zones côtières est reliée à la réduction des apports en Si des rivières (Cloern, 2001; Turner *et al.*, 1998; Turner *et al.*, 2003). Ces modifications dans la composition du phytoplancton se répercutent sur l'ensemble du système côtier y compris la baisse des ressources halieutiques côtières.

Sur un autre plan biogéochimique, l'azote organique dissous (NOD) et le phosphore organique dissous (POD), même s'ils sont des composants importants des apports fluviaux et atmosphériques et des bassins versants côtiers (Paerl *et al.*, 1998; Paerl *et al.*, 2002; Purvina *et al.*, 2010; Seitzinger et Sandres, 1997; Weigner *et al.*, 2006), ils sont curieusement rarement pris en compte dans l'évaluation des flux de nutriments à la mer. Par exemple, Wieigner *et al.* (2006) ont signalé que le NOD domine souvent au sein de l'azote total dissous (NTD), mais il n'est pas considéré comme élément affectant la qualité des eaux côtières en raison de son caractère supposé réfractaire. Les auteurs ajoutent que le NOD doit être considéré dans les budgets de N et de P considérant leur rapide biodisponibilité. Selon Whittall et Paerl (2001), le NOD forme environ 15-30% de l'azote total dissous des eaux de rivières. Pourtant, même à l'échelle mondiale, le NOD et le POD n'ont jamais été considérés dans les études de budgets de barrage.

En conséquence, les pêcheries côtières soumises à des apports continentaux réduits en eau et en Si, connaissent d'importantes baisses de débarquements (Cloern, 2001; Howarth *et al.*, 1996; Turner *et al.*, 2003; Wahby et Bishara, 1981). En Turquie, par exemple le stock d'Anchois, patrimoine précieux de la nation, est réduit d'une façon inquiétante. De même, la construction du barrage d'Assouan sur le Nil a eu de graves conséquences sur la production côtière pélagique et démersale. Wahby et Bishara (1981) rapportent que le débarquement des sardines a diminué de 95% et les prises de Crevettes ont connues une baisse dramatique dans les côtes adjacentes au Nil. De même, on rapporte des baisses de débarquements de poissons dans les côtes californiennes à la suite de la construction du barrage du Hoover en 1936 (Turner *et al.*, 2003).

La figure 3 présente les modifications du chimisme des rivières par suite des activités humaines et leurs répercussions sur la biogéochimie et le fonctionnement des systèmes côtiers. Ces modifications biogéochimiques sont responsables de nombreux impacts négatifs: perte d'habitat et de la biodiversité, augmentation de la prolifération d'espèces phytoplanctoniques nuisibles, eutrophisation, hypoxie (Billen et Garnier, 2007; Cloern *et al.*, 2001; Howarth *et al.*, 1996; Rabalais et Turner, 2001; Rabalais, 2002; Ragueneau *et al.*, 2006; Turner *et al.*, 2003). Dans le même contexte, Turner *et al.* (2003) rapportent que la diminution du rapport Si/N occasionne de sévères modifications du réseau trophique côtier y compris les ressources halieutiques.

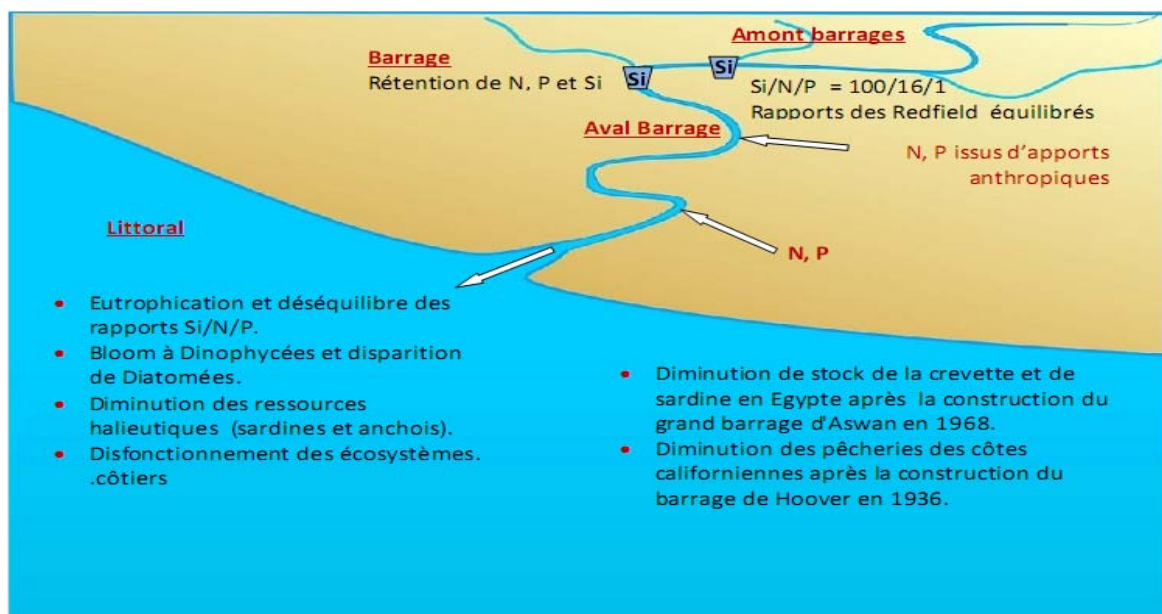


Figure 3: Schéma des impacts d'activités anthropiques dans les bassins versants (d'après Ounissi *et al.*, 2014).

5. Les nutriments

5.1. L'azote

L'azote en milieu aquatique existe sous trois formes: inorganique (NID), organique dissous, et particulaire organique et détritique (ou seston). Le NID est formé par l'ammonium (NH_4), les nitrates (NO_3) et nitrites (NO_2). L'azote organique dissous (NOD) est composé essentiellement de l'urée, les acides aminés dissous libres, les acides aminés dissous complexes, les protéines, les acides nucléiques et leurs dérivés, les enzymes et les acides humiques (Le Gal, 1989). En milieu aquatique, le NOD provient du métabolisme des micro-organismes, de la lyse des cellules, de la décomposition de la matière organique et des eaux de pluie (Meybeck, 1982). Il est utilisé par les bactéries comme source d'azote et régénéré sous forme minérale (NID) assimilables par les végétaux.

Au sein du NID, l'azote ammoniacal (NH_4) dans les eaux superficielles provient principalement des rejets domestiques agricoles, et dans une moindre mesure des rejets industriels. En milieu faiblement oxygéné l' NH_4 domine par suite de la réduction des nitrates. Les conditions de réductions

et d'hypoxie sont le signe d'une pollution. Les nitrates proviennent souvent de la nitrification de l'azote organique, des terrains drainés par les eaux superficielles, des engrais chimiques issus de rejets agricoles, de collectivités, de certaines industries et de zones d'élevage. Les nitrites présentent souvent de faibles teneurs dans les eaux naturelles, représentant une fraction du NID de l'ordre de 10% (Aminot et chaussepied, 1984). Soit qu'ils proviennent d'une oxydation incomplète de l'ammonium (la nitrification n'étant pas conduite à son terme), soit d'une réduction de nitrates sous l'influence d'une action dénitrifiant ou minéralisation. L'azote nitrique et ammoniacal des eaux de pluie participe aussi à augmenter les quantités dans les eaux superficielles.

Les formes assimilables pour les producteurs primaires comme le phytoplancton et d'autres organismes photosynthétiques sont les NO_3 , NH_4 mais aussi le NOD. Cependant, l'ammonium est la forme préférentielle pour le phytoplancton car énergétiquement moins coûteux et directement convertit en acides aminés à l'aide de l'enzyme glutamate déshydrogénase (Bougis, 1974). Or l'assimilation des NO_3 nécessite leurs conversion en NO_2 puis NH_4 ce qui exige l'intervention de deux enzymes (nitrate et nitrite réductase).

5.2. Le phosphore

Le phosphore est un composant essentiel de la matière vivante puisqu'on le rencontre sous forme de nombreuses formes jouant un rôle clés dans le métabolisme des organismes vivants (Monaghan et Ruttenberg, 1999): phospho-sucre, adénosine, acides nucléiques (ADN et ARN), phospholipides, phosphonates, réactifs biochimiques intermédiaires (phosphocréatine, phosphoenolpyruvate). La présence d'éléments phosphorés dans l'eau est liée à la nature des terrains traversés et à la décomposition de la matière organique. Le phosphore présent dans les cours d'eau peut être subdivisé en fraction dissoute ($<0,45\mu\text{m}$) inorganique formée par les ortho-phosphates et poly-phosphates inorganiques, et une fraction organique, à l'état colloïdal. La fraction particulaire ($\geq 0,45\mu\text{m}$) comprend le phosphore organique particulaire, phosphore inorganique particulaire apatitique ou non apatitique. Seul le phosphore inorganique directement ou indirectement assimilable par les algues joue un rôle dans la productivité aquatique.

Le phosphate inorganique comprend principalement les ortho-phosphates (PO_4) assimilés par les plantes. La plupart, des géochimistes (Meybeck, 1982; Redfield, 1958) admettent que les apports de P des rivières à la mer détermine le niveau de leur production. Cette constatation est basée sur la différence fondamentale entre le cycle de N et P dépendant des conditions d'oxydoréduction de l'environnement. Puisque l'azote provient du réservoir atmosphérique, un déficit quelconque peut être compensé par la fixation atmosphérique à l'inverse du P qui est un sous produit du lessivage chimique est transporté à la mer presque exclusivement par les rivières (Froelich, 1982; Meybeck, 1982).

5.3. Le silicium

Le silicium est l'élément le plus abondant de l'écorce terrestre (après l'oxygène) formant 28,8%; il est présent dans plus de 370 minéraux composant les diverses roches (Wedepohl, 1995; Wollast et McKenzie, 1983). Il est donc d'intérêt majeur pour les biogéochimistes. A la différence du carbone et de l'azote, son cycle biogéochimique a été peu étudié, probablement parce qu'il était supposé moins soumis à des perturbations directes d'origine anthropique et ne constitue pas un facteur limitant eu égard à son abondance dans les eaux. Cet élément retient de nouveau l'attention des biogéochimistes, depuis la mise en évidence de son rôle majeur dans le contrôle du CO₂ atmosphérique consommé par les algues planctoniques. Le silicium dissous de l'eau est présent sous différentes formes chimiques éventuellement disponibles pour les diatomées. Les silicates (SiO₄) est la forme soluble du silicium ayant une biodisponibilité particulièrement élevée. Le silicium joue un rôle primordial dans le cycle global de la matière en particulier dans le cycle du carbone. Il contribue doublement à l'élimination du carbone atmosphérique par :

(1) Lessivage selon la réaction:

$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 2\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_2 + 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 2\text{H}_4\text{SiO}_4 + 2\text{HCO}_3$ où le carbone est transféré et stocké dans les biogéo-systèmes marins (Berner, 1995; Kemp *et al.*, 2001).

(2) Élimination dans les fonds marins sous forme de boues à diatomées. Rousseau *et al.* (2002) montrent expérimentalement que les espèces de diatomées sont différemment silicifiées où le rapport Si/C varie entre 0,2 et 0,74 (Figure 4). En fait, le rôle de la mer dans l'archivage global du carbone est directement couplée au cycle global du silicium, car les diatomées (plancton végétal de taille microscopique), utilisant le Si dans leurs carapaces, forment actuellement 60% du phytoplancton global (Ragueneau *et al.*, 2000; Tréguer *et al.*, 1995; Yool et Tyrrell, 2003). Les diatomées absorbent le CO₂ atmosphérique dissous dans l'eau de mer et les sels nutritifs (N, P et Si) pour fabriquer leur propre matière organique et leur enveloppe formée essentiellement de Si selon la réaction:



L'élimination biologique du carbone par les diatomées se fait à raison de 1 mole de Si pour 7 moles de C. En conséquence, toute augmentation des apports en Si à la mer s'accompagne d'une augmentation du flux du Carbone dans les sédiments marins et implique donc l'élimination de quantités importantes de Carbone atmosphérique (comme le montre la réaction 2). Les variations des flux de Si des rivières à la mer sont dépendant de la lithologie, du taux d'érosion, du climat et de la production des diatomées (Conley, 1997). Enfin, on a pu dire en effet que "*What Carbon is to biosphere, Silica is to lithosphere*" (Sommer *et al.*, 2006).

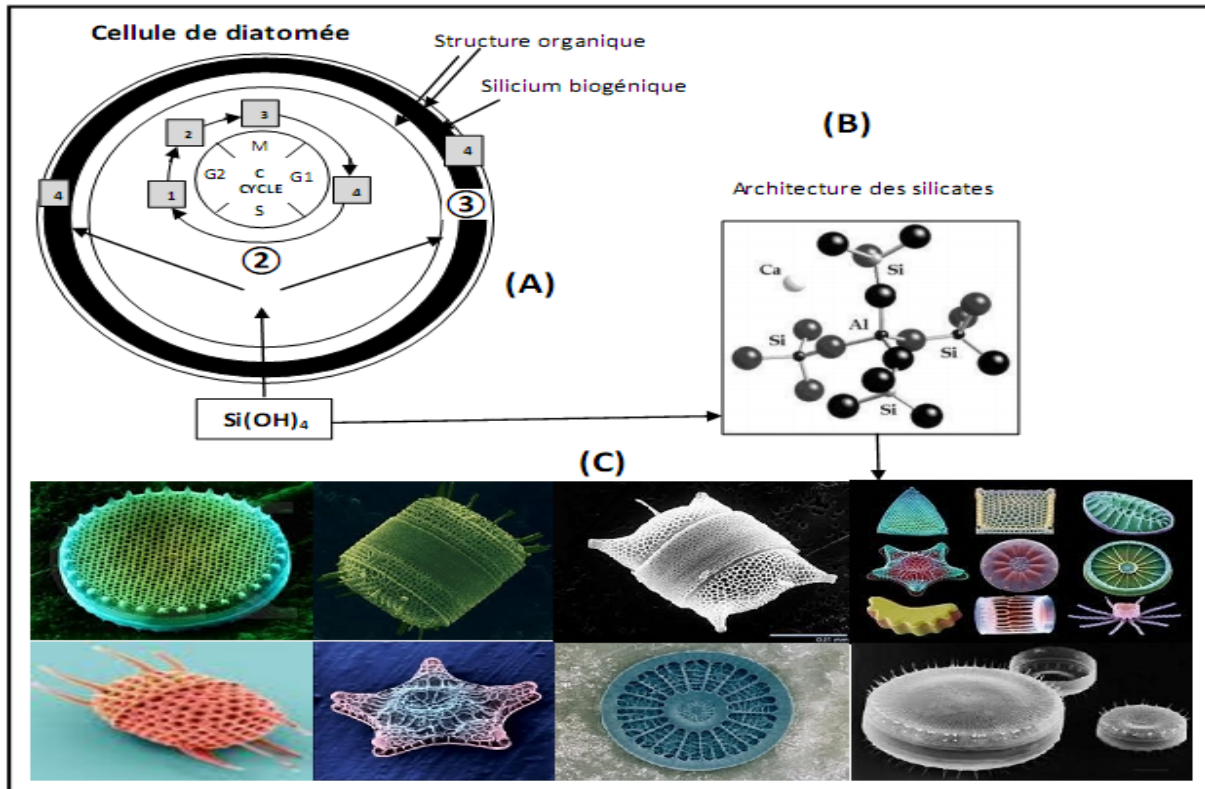


Figure 4: A: assimilation du silicium sous forme de silicates $[\text{Si}(\text{OH})_4]$ par la cellule de diatomée lors de sa croissance. ❶: absorption de $\text{Si}(\text{OH})_4$ ou $\text{Si}(\text{OH})_3^-$, Na^+ et co-transporteur, ❷: assimilation, ❸: constitution d'enveloppe par polycondensation, ❹: croissance et déposition de Si en ceintures, bandes ou épines, S: réplication d'AND, G1&G2: phases intermédiaires; M: mitose; B: architecture des silicates; C: exemple de formes d'enveloppes siliceuses de diatomées repris et modifié de Heip, C., et Middelburg, J., Netherlands Institute of Ecology, Yerseke.

5.3.1. Importance biologique du silicium

Les diatomées participent au cycle géochimique du silicium dans les mers, elles extraient la silice de l'eau environnante pour former leurs membranes externes. L'organisme humain contient entre 200 mg et 7 g de silicium, il est indispensable au processus de déclenchement et de fabrication des antigènes et des anticorps. Le silicium est présent dans plusieurs tissus et fluides de l'organisme, il joue un rôle important pour la santé des os, des articulations, des vaisseaux sanguins, de la peau, des dents et des phanères.

5.3.2. Propriétés chimiques du silicium

Le silicium ne se trouve pas à l'état natif, il existe sous forme de silice et de silicates. De masse atomique 28,085, le silicium naturel correspond en réalité à un mélange de trois isotopes stables: ^{28}Si (92,27 %), ^{29}Si (4,68 %) et ^{30}Si (3,05 %). Parmi les isotopes radioactifs les plus courants, le ^{31}Si a une période de 2,62 heures et le ^{32}Si , radioisotope cosmogénique, une période de 134 ans (Quéguiner, 2007).

Le silicium dissous en eau de mer est présent sous différentes formes chimiques éventuellement disponibles pour les diatomées. L'acide orthosilicique Si(OH)_4 est la forme soluble du silicium que l'on trouve notamment dans l'eau de mer, il a une biodisponibilité particulièrement élevée. Il fonctionne comme un acide tétraproté et les 4 protons peuvent être successivement dissociés pour former une série d'ions mono-silicates (Figure 5). Les équilibres caractérisant ces déprotonations séquentielles peuvent s'écrire de la manière suivante:

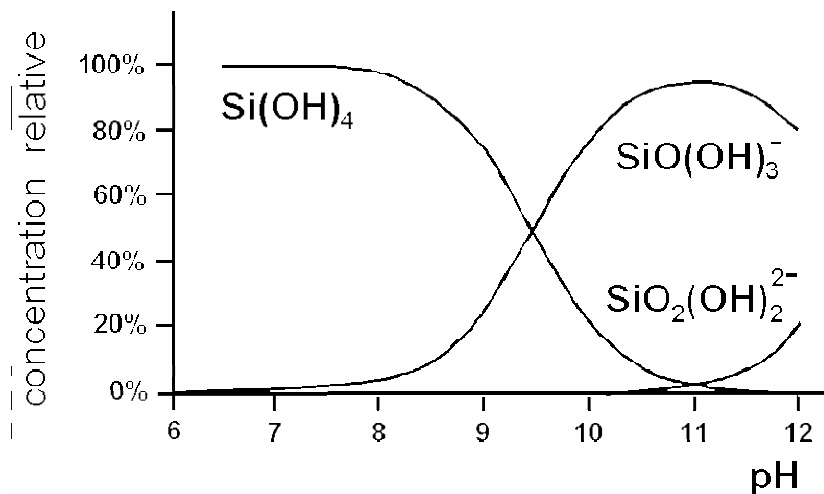
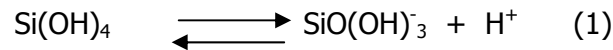


Figure 5: Distribution relative des espèces chimiques majoritaires du silicium dissous en conditions thermodynamiques comparables à l'eau de mer (0,6 M NaCl, 25°C) en fonction du pH de la solution (d'après Ingri, 1978).

Tréguer (1995) et Nelson (1995), ont réalisé un bilan du cycle biogéochimique complet du silicium (Figure 6). Ils ont ainsi identifié et quantifié les différentes sources d'apports (Tableau 2) en se basant sur l'ensemble des données disponibles. Les principaux résultats de cette étude sont: la mise en évidence du rôle majeur joué par les fleuves dans l'apport de Si(OH)_4 dans les océans (avec une moyenne mondiale de 150 μM les fleuves représentent 80% des apports). L'équilibre entre les sources et l'enfouissement dans les sédiments, notamment les sédiments abyssaux qui représentent la plus grande superficie. Les processus biologiques contrôlant la production dans les eaux de surface et la dissolution de la silice biogénique sont les acteurs dominants du cycle biogéochimique du silicium. L'utilisation du modèle PANDORA par Nelson *et al.* (1995) permet d'évaluer la quantité totale de Si(OH)_4 de l'océan mondial: $0,97 \times 10^5$ T moles Si.

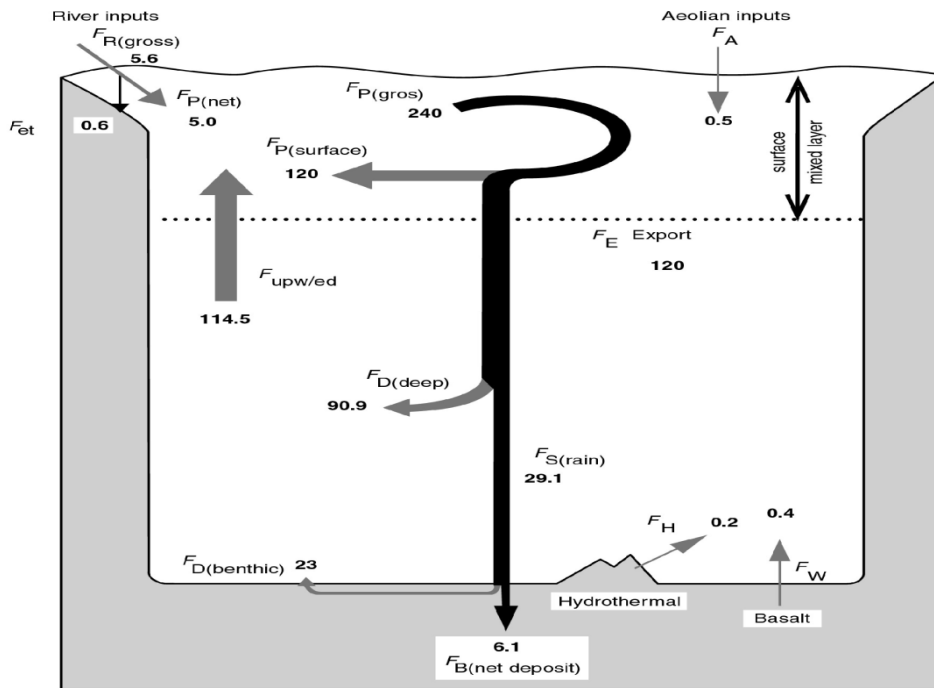


Figure 6: Cycle biogéochimique du silicium dans les océans à l'équilibre (bilan possible en accord avec les estimations des principaux flux). Les flèches grises représentent les flux d'acide orthosilicique (flux de Si dissous), les flèches noires représentant ceux de silice biogénique (flux de Si particulaire). Apports fluviaux: FR(gross) flux brut et FR(net), flux net; apports éoliens, fa; apports par lessivage des fonds océaniques, Fw; apports hydrothermaux, fh; dépôt net de BSi dans les estuaires, Fest; dépôt net de BSi dans les sédiments côtiers et abyssaux, FB; production brute de silice biogénique, Fp(gross); flux d'acide orthosilicique recyclé dans le compartiment de surface, FD(surface); flux de BSi exporté vers le compartiment profond, fe; flux d'acide orthosilicique recyclé dans le compartiment profond, FD(benthic); flux d'acide orthosilicique recyclé à l'interface eau-sédiment, Fo(benthic); flux de BSi atteignant l'interface eau-sédiment, Fs(rain); flux d'acide orthosilicique transféré du compartiment profond dans le compartiment de surface (d'après Tréguer *et al.*, 1995).

Tableau 2: Bilan du silicium dans l'Océan Mondial (d'après Tréguer *et al.*, 1995).

Origine du flux	Flux en téramoles Si an ⁻¹
Apports	
Apports fluviaux (fr (net))	5,0 ± 1,1
Apports éoliens (FA)	0,5 ± 0,5
Lessivage océanique "froid" (Fw)	0,4 ± 0,3
Sources hydrothermales (Fa)	0,2 ± 0,1
Total des apports	6,1 ± 2,0
Sorties (FB)	
Sédiments côtiers	1,2 ± 0,7
Sédiments abyssaux	5,9 ± 1,1
Total des sorties	7,1 ± 1,8
Cycle biologique	
Production brute [Fp(gross)]	240 ± 40
Rapports	
Recyclage interne/apports	25 à 68 %
Enfouissement / production brute	2 à 4 %

Le temps de résidence du silicium dans l'océan mondial peut donc être calculé à l'équilibre et il est égal tout simplement au rapport entre la quantité totale de silicium dissous et le total des apports (ou des sorties puisqu'on fait l'hypothèse d'équilibre), soit: A cette échelle de temps il apparaît évident que les perturbations récentes affectant les apports fluviaux de silicium n'ont pas de répercussion générale sur l'ensemble du cycle biogéochimique.

$$\text{Temps de résidence} = \frac{0,97 \times 10^6 \text{ Tmoles Si}}{6,1 \text{ Tmoles Si an}^{-1}} = 16\,000 \text{ ans}$$

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- Alhammoud, B., 2005.** Circulation générale océanique et variabilité à méso-échelle en Méditerranée orientale: approche numérique. Thèse de doctorat en océanographie physique à l'Université de la Méditerranée Aix-Marseille-II, 192 pp.
- Amanieu, M., Lasserre, G., 1981.** Niveaux de production des lagunes littorale méditerranéennes et contribution des lagunes à l'enrichissement des pêches démersales. *Etud. Rev. C.G.P.M.*, 81-94.
- Aminot, A., Chaussied, M., 1983.** Manuel des analyses chimiques en milieu marin., 395p.
- Anonyme, 2000.** La Mer Méditerranée. Document extrait du cédérom « les géonautes enquêtent sur les océans ». OCA/CNES 2000.
- Attrill, M.J., Rundle, S.D., 2002.** Ecotone or Ecocline: Ecological Boundaries in Estuaries. *Estuaries, Coastal and Shelf Science*, 55: 929-936.
- Benblidia, M., Thyvet, G., 2010.** Gestion des ressources en eau: les limites d'une politique de l'offre. *CIHEAM.*, 58: 15p.
- Benblidia, M., 2011.** L'efficacité d'utilisation de l'eau et approche économique. Etude nationale, Algérie. CAR/PNUJ/PAM, Plan Bleu, Sophia Antipolis, 24p.
- Berner, E.K., Berner, R.A., 1995.** *Global Environment: Water, Air and Geochemical Cycles.* Prentice Hall, 376p.
- Béthoux, J.P., Gentili, B., Raunet, J., Tailliez, D., 1990.** Warming trend in the western Mediterranean deep water, *Nature*, 347,660–662, doi:10.1038/347660 a0.
- Béthoux, J.P., Gentili, B., Tailliez, D., 1998.** Warming and fresh water budget change in the Mediterranean since the 1940s, their possible relation to green house effect, *Geophys. Res. Lett.*, 25(7), 1023–1026.
- Béthoux, J.P., Gentili, B., Morin, P., Nicolas, E., Pierre, C., Ruiz-Pino, D., 1999.** The Mediterranean Sea: aminiature ocean for climatic and environmental studies And a key for the climatic functioning of the North Atlantic, *Prog.Oceanogr.*, 44, 131–146.
- Béthoux, J.P., Morin, P., Ruiz-Pino, D., 2002.** Temporal trends in nutrient ratios: chemical evidence of Mediterranean ecosystem changes driven by human activity. *Deep Sea Res. Part II.* 49, 2007–2016.
- Billen, G., Lancelot, C., Meybeck, M., 1991.** N, P, and Si retention along the aquatic continuum from land to ocean. In: Mantoura, R.F.C., Martin, J.M., Wollast, R., (Eds). *Ocean Margin Processes in Global Change.* Wiley & Sons, Chichester, pp. 19-44.
- Billen, G., Garnier J., 1997.** The Phison River plume: Coastal eutrophication in response to changes in land use and water management in the watershed. *Aquat. Microbial. Ecol.*, 13: 3-17.
- Billen, G., Garnier J., Ficht, A., Cun, C., 2001.** Modeling the Response of Water Quality in the Seine River. Estuary to Human Activity in its Watershed Over the Last 50 Years. *Estuaries*, 24(6B): 977–993.
- Billen, G., Garnier, J., 2007.** River basin nutrient delivery to the coastal sea: assessing its potential to sustain new production of non-siliceous algae. *Mar. Chem.*, 106: 148-160.
- Bougis, P., 1974.** *Ecologie du plancton marin, Tome I le phytoplancton.* Masson & Cie, Paris, 192p.

- Bozec, A., 2006.** La circulation thermohaline de la Mer Méditerranée sous des climats Présent et futur, Ph. D. thesis, Université Paris 6, Paris, France.
- Bricker, S.B., Clement, C.G., Pirhalla, D.E., Orlando, S.P., Farrow D.R.G., 1999.** National Estuarine Eutrophication Assessment. Effects of Nutrient Enrichment in the Nation's Estuaries. NOAA, National Ocean Service, Special Projects Office and National Centers for Coastal Ocean Science, Silver Spring.
- Bryden, H.L., Candela, J., Kinder, T.H., 1994.** Exchange through the strait of gibraltar, *Prog. Oceanogr.*, 33, 201–248.
- Budgen, G.L., Hargrave, B.T., Sinclair, M.M., Tang, C.J., Therriault J.C., Yeats, P.A., 1982.** Freshwater runoff effects in the marine environment: the Gulf of St Lawrence example, Canadian Technical Reports on Fisheries and Aquatic Sciences, 1078: 1–89.
- Castel, J., Courties, C., 1979.** Structure et importance des peuplements zooplanctoniques dans la baie d'Arcachon : Milieux ouvert et lagunes aménagées. *Pub.Sci.Tech.CNEXO.Acta colloq.N°7*: 59-574.
- Cloern, J.E., 2001.** Our evolving conceptual model of the coastal eutrophication problem. *Mar. Ecol. Prog. Series*, 210: 223-253.
- Conley, D.J., Schelske, C.L., Stoermer, E.F., 1993.** Modification of the biogeochemical cycle of silica with eutrophication. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 101: 179-192.
- Conley, D.J., Paerl, H.W., Howarth, R.W., Boesch, D.F., Seitzinger, S.P., Havens, K.E., Conley, D.J., 1997.** Riverine contribution of biogenic silica to the oceanic silica budget. *Limnol. Oceanogr.*, 42: 774-777.
- Conley, D.J., 2000.** Biogeochemical nutrient cycles and nutrient management strategies. *Hydrobiologia*, 410: 87-96.
- Conley, D.J., Kaas, H., Mohlenberg, H., Rasmussen, F.B., Windolf, J., 2000.** Characteristics of Danish estuaries. *Estuaries*, 23: 820–837.
- Conley, D.J., Stalnacke, P., Pitkanen, H., Wilander, A., 2000.** The transport and retention of dissolved silicate by rivers in Sweden and Finland. *Limnol. Oceanogr.*, 45(8): 850-853.
- Daskalov, G., 1999.** Relating fish recruitment to stock biomass and physical environment in the Black Sea using generalized additive models, *Fisheries Research*, 41: 1–23.
- David, M.B., Wall, L.G, Royer, T.V., Tank, J.L., 2006.** Denitrification and the nitrogen budget of a reservoir in an agricultural landscape. *Ecol. Appl.*, 16: 2177-2190.
- Deegan, L.A., Day, J.W., Gosselink, J.G., Yáñez-Arancibia, A., Soberón, G., Sánchez-Gil, P., 1986.** Relationships among physical characteristics, vegetation distribution and fisheries yield in Gulf of Mexico estuaries, in: D.A. Wolfe (Ed.) *Estuarine Variability* (New York, Academic Press).
- Domingues, R.B., Barbosa, A., Galvão, H., 2005.** Nutrients, light and phytoplankton succession in a temperate estuary (the Guadiana, southwestern Iberia). *Estuaries, Coastal and Shelf Science*, 64:249-260.
- D'Ortenzio, F., Ribera d'Alcala, M., 2009.** On the trophic regimes of the Mediterranean Sea: a satellite analysis. *Biogeoscience*. 6, 139-148.
- Egge, J.K., Aksnes, D.L., 1992.** Silicate as a regulating nutrient in Phytoplankton competition. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 83: 281-289.

- Elliot, M., McLusky, D.S., 2002.** The need for definition in understanding estuaries. *Estuaries, Coastal and Shelf Science*, 55: 815-827.
- El-Sayed, S.Z., Gert, L.V., 1995.** The south-eastern Mediterranean ecosystem revisited: thirty years after the construction of the Aswan high dam, *Quarterdeck*, 3(1): 4-7.
- Estrada, M., 1996.** Primary production in the north-western Mediterranean. *Scientia Marina*, 60(2): 55-64.
- Froelich, P.N., Bender, M.L., Luedtke, N.A., Heath, G.R., Devries, T., 1982.** The marine phosphorus cycle. *Am. J. Sci.*, 282: 474-511.
- Garnier, J., Leporcq, B., Sanchez, N., Philippon, X., 1999.** Biogeochemical mass-balances (C, N, P, Si) in three large reservoirs of the Seine Basin (France). *Biogeochemistry*, 47: 119-146.
- Hardisty, J., 2007.** Assessment of tidal current resources: Case studies of estuarine and coastal sites. *Energy & environment*, 18 (2): 233-249.
- Harrison, J.A., Maranger, R.J., Alexander, R.B., Giblin, A.E., Jacinthe, P.A., Mayorga, E., Seitzinger, S.P., Sobota, D.J., Wollheim, W.M., 2009.** The regional and global significance of nitrogen removal in lakes and reservoirs. *Biogeochemistry*, 93: 143-157.
- Howarth, R.W., Billen, G., Swaney, D., Townsend, D., Jaworski, N., Lajtha, K., Downing, J.A., Elmgren, R., Caraco, N., Jordan, T., Berendse, E., Freney, J., Kudeyarov, V., Murdoch, P., Zhao-Liang, Z., 1996.** Regional nitrogen budgets and riverine N & P fluxes for the drainages to the North Atlantic Ocean: Natural and human influences. *Biogeochemistry* 35: 75-139.
- Howarth, R.W., Andersen, D., Cloern, J., Hopkinson, C.S., Lpoite, B., Malone, T., Marcus, N., McGlathery, K., Sharpely, A., Walker, D., 2000.** Nutrient pollution of coastal rivers, boys, and sea. *Issues in Ecology*, n°7:17p.
- Howarth, R.W., Marino, R., 2006.** Nitrogen as the limiting nutrient for eutrophication in coastal marine ecosystems: evolving views over three decades. *Limnol. Oceanogr.*, 51: 364-376.
- Humborg, C., Ittekkot, V., Cociasu, A., Von Bodungen, B., 1997.** Effect of Danube River dam on Black Sea biogeochemistry and ecosystem structure. *Nature*, 386: 385-388.
- Humborg, C., Conley, D.J., Rahm, L., Wulff, F., Cociasu, A., Ittekkot, V., 2000.** Silicon retention in river basins: Far-reaching effects on Biogeochemistry and aquatic food webs in coastal marine environments. *Ambio*, 29(1): 45-50.
- Humborg, C., Pastuszak, M., Aigars, J., Siegmund, H., Morth, C.M., Ittekkot, V., 2006.** Decreased silica land-sea fluxes through damming in the Baltic Sea catchment-significance of particle trapping and hydrological alterations. *Biogeochemistry*, 77: 265-281.
- Humborg, C., Rahm, L., Conley, D.J., Tamminen, T., von Bodungen, B., 2008.** Silicon and the Baltic Sea. Long-term Si decrease in the Baltic Sea-A conceivable ecological risk? *J. Mar. Syst.*, 73: 221-222.
- Ingri, N., 1978.** Aqueous silicic acid, silicates and silicate complexes, distribution in wounded and *Pythium Ultimum* infected cucumber plants *Physiol.* www.theses.ulaval.ca/2006/23867/23867.pdf.

- Kemp, W.M., Brooks, M.T., Hood, R.R., 2001.** Nutrient enrichment, habitat variability and trophic transfer efficiency in simple models of pelagic ecosystems. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 223: 73-87.
- Koszelnik, P., Tomaszek, J.A., 2008.** Dissolved silica retention and its impact on eutrophication in a complex of mountain reservoirs. *Water. Air. Soil. Pollut.*, 189: 189-198.
- Krom, M., Herut, B., Mantoura, R., 2004.** Nutrient budget for the Eastern Mediterranean: Implications for phosphorus limitation. *Limnol. Oceanogr.* 49, 1582–1592.
- Krom, M.D., 2011.** Insights on nitrogen balance in the Eastern Mediterranean Sea. *Environ. Microbiol.* 13, 851–853. doi:10.1111/j.1462-2920.2010.02404.x
- Lancelot, C., Likens, G.E., 2009.** Controlling eutrophication: Nitrogen and phosphorus, *Science*, 323, 1014-1015, doi:10.1126/science.1167755.
- Le Gal, Y., 1989.** *Biochimie marine*. Ed. Masson, Paris, 222p.
- Lisitzin, A.P., 1999.** The continental-ocean boundary as a marginal filter in the World Oceans. In: Gray, J.S., Ambrose, J.r.W., Szaniawska, A., (Eds.), *Biogeochemical Cycling and Sediment Ecology*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp. 9-103.
- Ludwig, W., Dumont, E., Meybeck, M., Heussner, S., 2009.** River discharges of water and nutrients to the Mediterranean and Black Sea: Major drivers for ecosystem changes during past and future decades. *Prog Oceanogr.* 80, 199–217. doi:10.1016/j.pocean.2009.02.001
- Margat, J., Treyer, S., 2004.** *L'eau des méditerranéens: situation et perspectives*. Plan Bleu PNUE/PAM, Sophia-Antipolis.
- Meybeck, M., 1998.** The IGBP water group: a response to a growing global concern. *Global Change Newsletters*, 36: 8-12.
- Meybeck, M., 1982.** Carbon, nitrogen, phosphorus transport by world rivers. *Am. J. Sci.*, 282: 401-450.
- Miller, A.R., 1983.** The Mediterranean Sea, A. Physical aspects. In: *Ecosystems of the world. Estuaries and enclosed seas*. B. H. Ketchum (ed.), 26: 219-239.
- Monaghan, E.J., Ruttenberg, K.C., 1999.** Dissolved organic phosphorus in the coastal ocean: Reassessment of available methods and seasonal phosphorus profiles from the Eel River Shelf. *Limnol. Oceanogr.*, 44(7): 1702-1714.
- Moutin, T., Raimbault, P., Golterman, H.L., Coste, B., 1998.** The input of nutrients by the Rhône river into the Mediterranean Sea: recent observations and comparison with earlier data. *Hydrologica* 373/374, 237–246.
- Nelson, R., 1995.** The silica balance in the world ocean: a reestimate. *Science*, Oregon State University, Corvallis, E-U. www.cnrs.fr/Cnrspresse/n07a15.html.
- Nixon, S.W., 1995.** Coastal marine eutrophication: A definition, social causes, and future concerns. *Ophelia*, 41: 199-219.
- Okopian, M., Garnier, J., Pourriot, R., 2002.** Cinétique du zooplancton dans un continuum aquatique: de la Marne et son réservoir à l'estuaire de la Seine. *C. R. Biologie, Académie des Sciences*, Paris, 325: 807–818.
- Ounissi, M., Ziouch, O.R., Aounallah, O., 2014.** Variability in the dissolved nutrient (N, P, Si) concentrations in the Bay of Annaba in relation to the inputs of the Seybouse and Mafragh estuaries. *Marine Pollution Bulletin*, 80: 234-244.

- Paerl, H.W., Pinckney, J.L., Fear, J.M., Peierls, B.L., 1998.** Ecosystem responses to internal and watershed organic matter loading: consequences for hypoxia in the eutrophying Neuse River Estuary, North Carolina, USA. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 166: 17-25.
- Paerl, H.W., Dennis Robin, L., David, R.W., 2002.** Atmospheric deposition of nitrogen. Implications for Nutrient over-enrichment of coastal waters. *Estuaries* 25(4b): 677-693.
- PNUE/ P.b., 2003.** Les menaces sur les sols dans les pays méditerranéens. Sophia Antipolis, Plan Bleu, ISBN : 2-912081-13-0. 70p.
- Postel, S.L., Morrison, J.I., Gleick, P.H., 1998.** Allocating fresh water to aquatic ecosystems: the case of the Colorado River delta. *Water International*, 23: 119-125.
- Pritchard, D.W., 1967.** What an estuary: a physical view point. \$3 in Lauff, G.H. (ed), *Estuaries*. Publication N° 83, Association for the Advancement of Science, Washington, DC.
- Pujo-Pay, M., Conan, P., Oriol, L., Cornet-Barthaux, V., Falco, C., Ghiglione, J.F., Goyet, C., Moutin, T., Prieur, L., 2011.** Integrated survey of elemental stoichiometry (C, N, P) from the western to eastern Mediterranean Sea. *Biogeoscience*. 8, 883–899.
- Purvina, S., Béchemin, C., Balode, M., Verite, C., Arnaud, C., Maestrini, S.Y., 2010.** Release of available nitrogen from river discharged dissolved organic matter by heterotrophic bacteria associated with the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*. *Est. J. Ecol.* 59(3): 184-196.
- Quéguiner, B., 2007.** Centre d'Océanologie de Marseille, [www.com. Univ-mrs. fr/LOB/IMG/pdf/OBGC22_2007. Pdf.](http://www.univ-mrs.fr/LOB/IMG/pdf/OBGC22_2007.Pdf)
- Rabalais, N.N., Turner, R.E., 2001.** Coastal hypoxia. *Coastal Estuary Studies* 52. Washington DC: American Geophysical Union.
- Rabalais, N.N., 2002.** Nitrogen in aquatic ecosystems. *Ambio* 31: 102-112.
- Ragueneau, O., Tréguer, P., Anderson, R.F., Brzezinski, M.A., 2000.** Understanding the silicon cycle in the modern ocean: a prerequisite for the use of biogenic opal as a paleoproductivity proxy. *Global Planet Change*, 26: 317-365.
- Ragueneau, O., Lancelot, C., Egorov, V., Vervlimmeren, J., Cociasu, A., Déliat, G., Krastev, A., Daoud, N., Rousseau, V., Popovitchev, V., Brion, N., Popa, P., Cauwet, G., 2002.** Biogeochemical transformations of inorganic nutrients in the mixing zone between the Danube River and the northwestern Black Sea. *Estuar., Coast. Shelf S.*, 54(3): 321-336.
- Ragueneau, O., Conley, D.J., Leynaert, A., Longphuir, S.N., Slomp, C.P., 2006.** Responses of coastal ecosystems to anthropogenic perturbations of silicon cycling. In: Unger D, Humborg C, Tac Ad N, Ittekkot V (eds). *The silicon cycle. Human Perturbations and Impacts on aquatic systems*. Scientific Committee on Problems of the Environment (SCOPE) Series 66, p296.
- Redfield, A.C., 1958.** The biological control of chemical factors in the environment. *American Science*, 46: 205-222.
- Remni, B., 2010.** Le problème de l'eau en Algérie du Nord. *Larhyss journal*, 8: 27-46.
- Ridgway, J., Shimmield, G., 2002.** Estuaries as Repositories of Historical Contamination and their impact on Shelf Seas Estuarine, *Coastal and Shelf Science*, 55: 903-928.

- Rousseau, V., Leynaert, A., Daoud, N., Lancelot, C., 2002.** Diatom succession, silicification and silicic acid availability in Belgian coastal waters (southern North Sea). *Mar. Ecol. Progr. Series*, 236: 61-73.
- Sachs, J.P., Repeta, D.J., 1999.** Oligotrophy and Nitrogen Fixation During Eastern Mediterranean Sapropel Events. *Science* (80). 286, 2485–2488. doi:10.1126/science.286.5449.2485
- Seirra, J.P., SánchezArcilla, A., González Del Río, J., Flos, J., Movellán, E., Mösso, C., Martínez, R., Rodilla, M., Falco, S., Romero, I., 2002.** Spatial distribution of nutrients in the Ebro estuary and plume. *Continental Shelf Research*, 22: 361-378.
- Seitzinger, S.P., Sanders, R.W., 1997.** Contribution of dissolved organic nitrogen from rivers to estuarine eutrophication. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 159: 1-12.
- Seitzinger, S.P., Styles, R.V., Boyer, E.W., Alexander, R.B., Billen, G., Howarth, R.W., Mayer, B., Van Breemen, N., 2002.** Nitrogen retention in rivers: model development and application to watersheds in the northeastern USA. *Biogeochemistry*, 57: 199-237.
- Seitzinger, S.P., Harrison, J.A., Dumont, E., Beusen, A.H.W., Bouwman, A.F., 2005.** Sources and delivery of carbon, nitrogen, and phosphorus to the coastal zone: An overview of global Nutrient Export from Watersheds (NEWS) models and their application. *Global. Biogeochim. Cy.*, 19: GB4S01, doi: 10.1029/2005GB002606.
- Shiklomanov, I.A., 2000.** World water resources and water use: Present assessment and outlook for 2025. In: Rijsberman FR, ed. *World Water Scenarios*. London: Earthscan, pp. 160-203.
- Sommer, M., Kaczorek, D., Kuzyakov, Y., Breuer, J., 2006.** Silicon pools and fluxes in soils and landscapes. *J. Plant. Nutr. Soil. Sci.*, 169: 582-582.
- Somot, S., Sevault, F., Déqué, M., 2006.** Transient climate change scenario simulation of the Mediterranean Sea for the 21 st century using a high resolution ocean circulation model, *Clim. Dyn.*, pp.1–29,doi:10.1007/s00382-006-0167-z.
- Tappin, A.D., 2002.** An examination of fluxes of nitrogen and phosphorus in temperate and tropical estuaries: current estimates and uncertainties. *Estuaries, Coastal and Shelf Science*, 55: 885-901.
- Telesh, I.V., 2004.** Plankton of the Baltic estuarine ecosystems with emphasis on Neva Estuary: a review of present knowledge and research perspectives. *Mar. Poll. Bull.*, 49: 206-219.
- Tchernia, P., 1978.** Océanographie régionale, description physique des océans et des mers, centre d'étidtion et de documentation de l'ensta ed., France.
- Tchernia, P., 1980.** Descriptive regional oceaography. Pergamon Marine Series, London.
- Thorpe, R., Bigg, G., 2000.** Modelling the sensitivity of the Mediterranean outflow to anthropogenically forced climate change, *Clim. Dyn.*, 16,355-368.
- Tomaszek, J.A., Koszelnik, P., 2003.** A simple model of nitrogen retention in reservoirs. *Hydrobiologia.*, 504: 51-58.
- Tréguer, P., Nelson, D.M., van Bennekom, A.J., DeMaster, D.J., Leynaert, A., Quéguiner, B., 1995.** The silica balance in the world ocean: a reestimate. *Science*, 268: 375-379.
- Triplett, L.D., Engstrom, D.R., Conley, D.J., Schellhaass, S.M., 2008.** Silica fluxes and trapping in two contrasting natural impoundments of the upper Mississippi River. *Biogeochemistry*, 87: 217-230.

- Tsai, C.F., Chen, P.Y., Chen, C.P., Lee, M.A., Shiah, G.Y., Lee, K.T., 1997.** Fluctuation in abundance of larval anchovy and environmental conditions in coastal waters off south-western Taiwan as associated with the El Niño southern oscillation. *Fisheries Oceanography*, 6: 238–249.
- Turner, R.E., Qureshi, N., Rabalais, N.N., Dortch, Q., Justic, D., Shaw, R.F., Cope, J., 1998.** Fluctuating silicate: nitrate ratios and coastal plankton food webs. *Proceedings of the National Academy of Science USA*, 95: 13048-13051.
- Turner, R.E., Rabalais, N., Justic, D., Dortch, Q., 2003.** Global patterns of dissolved N, P and Si in large rivers. *Biogeochemistry* 64: 297-317.
- Vörösmarty, C.J., Sahagian, D., 2000.** Anthropogenic disturbance of the terrestrial water cycle. *BioScience*, 50 (9): 753-765.
- Wahby, S.D., Bishara, N.F., 1981.** The effect of the River Nile on Mediterranean water before and after the construction of the high dam at Aswan, in: *Proceedings of a Review Workshop on River Inputs to Ocean Systems* (New York, United Nations).
- Wedepohl, K.H., 1995.** The composition of the continental crust. *Geoch.Cosmoch. Acta.*, 59(7): 1217-1232.
- Whitall, D.R., Paerl, H.W., 2001.** Importance of atmospheric nitrogen deposition to the Neuse River estuary, North Carolina. *J. Environ. Qual.* 30: 1508-1515.
- Wiegner, T.N., Sybil, P., Seitzinger, S.P., 2006.** Bioavailability of dissolved organic nitrogen and carbon from nine rivers in the eastern United States. *Aquat. Microb. Ecol.* 43: 277-287.
- Wolanski, E., 2007.** Protective functions of coastal forests and trees against natural hazards. In Braatz S., Fortuna S., Broadhead J. and Leslie R (eds): 157-179.
- Wollast, R., Mackenzie, F.T., 1983.** The global cycle of silica, in: *Silicon geochemistry and biogeochemistry*, edited by: Aston, S.E., Academic Press, London, pp. 39-76.
- Yogev, T., Rahav, E., Bar-Zeev, E., Man-Aharonovich, D., Stambler, N., Kress, N., Béjà, O., Mulholland, M.R., Herut, B., Berman-Frank, I., 2011.** Is dinitrogen fixation significant in the Levantine Basin, East Mediterranean Sea? *Environ. Microbiol.* 13, 854–871. doi: 10.1111/j.1462-2920.2010.02402.x.
- Yool, A., Toby Tyrrell, T., 2003.** Role of diatoms in regulating the ocean's silicon cycle. *Global Biogeochem. Cy.*, 17(4): 1103. DOI: 10.1029/2002GB002018.

Chapitre II. Matériel et Méthodes

Chapitre II. Matériel et méthodes

1. Le contexte environnemental et la pollution par les activités anthropiques dans la baie d'Annaba

L'activité humaine a été toujours génératrice de pollution. Aujourd'hui l'environnement mondial est marqué par une aggravation des pressions de toutes sortes exercées par l'homme. Les sources responsables de pollutions chimiques du littoral d'Annaba sont essentiellement Oued Seybouse, les effluents domestiques raccordés à Oued Boujemâa ramenant les eaux usées de plus de 100 000 habitants d'Annaba, ainsi que les effluents industriels directs provenant de l'usine d'engrais chimiques (Fertial ex: Asmidal).

L'une des formes dangereuses de la pollution du littoral est la pollution par les sels nutritifs. Les sels nutritifs d'origine industrielle (formes ioniques d'engrais solubles: NH_4 , NO_3 , PO_4) ou domestique (déchets ménagers et humain: NH_4 , PO_4) déversés en grandes quantités dans les écosystèmes aquatiques, se traduisent par l'eutrophisation ayant de multiples altérations de la qualité de ces eaux. Si l'effet de l'eutrophisation sur la pêche est reconnu, il n'est, cependant, pas encore suffisamment quantifié, mais les répercussions sur le chimisme, la biodiversité et le fonctionnement des systèmes aquatiques, sont actuellement bien établis. Si le débit des effluents industriels reste sensiblement constant ($11\text{-}12 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) et introduisent environ 1 million m^3/jour à la mer (Saker, 2006), le débit des eaux usées de Oued Boujemâa fluctue entre $1\text{-}7 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ véhiculant annuellement à la mer environ ½ Milliards de m^3 d'eaux usées (Khammar, 2007; Laabed, 2006).

2. Les conditions météorologiques

La région d'étude est soumise à un climat méditerranéen, caractérisé par la présence de deux périodes bien distinctes. Une période humide s'étendant de septembre à avril et l'autre sèche située entre Mai et Août. Ce type de climat encouragé par de forte dénivellation et de médiocrité de la couverture végétale en région méditerranéenne aura une importante influence sur le régime hydrologique des eaux de surface (Loup, 1974). La température moyenne mensuelle de la région est d'environ 17°C avec un intervalle qui varie de $9,2^\circ\text{C}$ (Janvier et Février 2005) à $25,6^\circ\text{C}$ (Juillet). D'une manière générale, les fluctuations thermiques mensuelles moyennes coïncident avec celles relevées dans les eaux de l'estuaire du Seybouse et Mafragh (Haridi, 2010). Il semble que la répartition de la majorité des précipitations pendant la saison humide favorise un excès d'eaux en cette période de l'année, alors que durant les mois hyper secs (Juillet et Août), la région connaît un déficit hydrique considérable.

Le bassin versant de la baie d'Annaba est connu comme étant le bassin le plus arrosé du Nord-Est algérien (500 à 900 mm). Il reçoit des précipitations directes influençant fortement leur régime hydrologique et en particulier les variations de salinité. Une telle variation d'amplitude reflète le

régime pluviométrique méditerranéen caractérisé essentiellement par l'irrégularité et la torréntialité des pluies. En effet, les quantités de précipitations élevées enregistrées coïncident valablement avec les périodes de crue caractéristiques de la région: les crues de décembre, février et avril (Labar, 2003). En effet, les eaux se refroidissent en hiver sous l'action des vents du Nord (Mistral et Tramontane) et se réchauffent en été par l'influence du vent du sud (Sirocco). De plus, c'est sous l'influence des vents dominants que le niveau de la mer s'élève (marée barométrique), et par suite la cote dans l'estuaire en amplifiant le brassage vertical des masses d'eaux (Scully *et al.*, 2005). Selon Haridi (2010) l'intensité du vent a seulement varié de 2,8 et 5,7 m. s⁻¹ avec une moyenne de 3,8.

3. Pollution et anthropisation des bassins versants

3.1. Les effluents urbains

Les eaux usées domestiques sont composées d'apports physiologiques, d'apports divers (eaux vannes de toilettes, déchets solides rejetés dans les toilette), et d'eaux à usages domestiques (de lavabo, de bain et de douche et de lave vaisselle). Les apports physiologiques sont essentiellement les matières fécales et les urines humaines. Environ 30-45 kg de matières fécales humides sont produites par personne et par année, soit 10-15 kg de matières sèches fécales (Lentner *et al.*, 1981). Selon Kafi-Benyahia (2006), la production journalière moyenne par habitant d'urine et de matières fécales est respectivement de l'ordre de 1 060 ml hab. j⁻¹ et 112 g hab. j⁻¹ (Tableau 3). D'autre part, Almeida *et al.* (1999) donnent les masses de matières en suspension, de matières organiques et azotées pour 1ml d'urine et 1g de matière fécale (Tableau 4) (Laak, 1974; Seigrist *et al.*, 1976). D'après ces ordres de grandeurs, il apparaît que les matières fécales sont une source importante de MES et de DCO en comparaison avec l'urine. En parallèle, l'urine constitue une source principale de matières azotées.

Tableau 3: Production des matières fécales et des urines d'après kafi-Benyahia (2006).

	(Laak, 1974)		(Almeida <i>et al.</i> , 1999)	(Vinneras, 2001)
	1 adulte	1 enfant	Moyenne pour 8 adultes et 2 enfants	
Matières fécales (g/hab/j)	130	90	115	110
Urines (ml/hab/j)	1200	800	1120	-

Tableau 4: Masse des MES, de matières organiques et azotées dans les excréments humains (Laak, 1974; Seigrist *et al.*, 1976).

Mg	1 g de matière fécale	1 ml d'urine
MES	208	21
DCO	287	17,5
N- NH ₃	1,5	2,49
N- NO ₃	0,03	0,012

Les charges polluantes en MES, en matières oxydables et azotées dans les eaux domestiques diffèrent en fonction du type d'usage (eaux vannes, eaux de cuisine) (Blanic *et al.*, 1989). Un habitant en tant qu'individu génère chaque jour une certaine quantité de pollution domestique. C'est pourquoi il est défini la notion d'équivalent-habitant qui correspond en moyenne à 166 grammes par jour et par habitant de substances polluantes (Barroin, 1991).

Les travaux antérieurs (Laabed, 2006) ont donné les premières observations sur l'effluent urbain le plus important de la ville d'Annaba. Il s'agit d'un émissaire coulant à ciel ouvert sur une trajectoire d'environ 4 kilomètres qui débouche à la mer aux rivages de la cité Seybouse (Figure 7).



Figure 7: Position du site de l'effluent urbain dans la baie d'Annaba (coté Ouest).

Laabed (2000) estime que l'Oued Boudjemâa véhicule les eaux usées de près de 100 000 habitants. Son débit fluctue à l'échelle de l'heure au grès de l'activité ménagère de la population d'Annaba et des stations de relevages. En dehors des eaux pluviales, l'Oued présente un débit variant globalement dans la journée entre $0,5$ et $3 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Cet Oued est en définitive d'un véritable émissaire d'eaux usées (Figure 8).



Figure 8: Vues de l'Oued Boudjemâa en hiver et au printemps. En haut: rejets du complexe FERTIAL dans l'Oued Boudjemâa. En bas: débouché de Oued Boudjemâa à la mer.

Khammar (2007) indique que l'essentiel de NID déchargé à la côte via de l'oued est sous forme d'ammonium (78 %), avec un flux annuel de l'ordre de 160 tonnes correspondant à un flux journalier moyen de 435 kg. j⁻¹ alors qu'en hiver le flux accuse la plus forte valeur (1 664 kg. j⁻¹) ce qui représente le triple de la moyenne annuelle (Tableau 5).

Tableau 5: Flux journalier moyen (kg. j⁻¹) en chaque saison de l'azote transporté à la côte de Annaba et fractions (%) dues aux transformations après libération des rejets industriels dans Oued Boudjemâa en 2006. Fjm: flux journalier moyen, Fta: Flux total annuel. NID: azote inorganique dissous (Kahmmar, 2007).

Flux en (kg. j ⁻¹)	Hiver	Printemps	Eté	Automne	F.j.m (kg. j ⁻¹)	F.t.a (t. an ⁻¹)
Boudjemâa Amont						
N-NH₄	1 148,83	458,15	301,56	244,97	538,38	160
N-NO₂	92,13	4,95	2,87	1,34	25,32	9,24
N-NO₃	246,87	12,50	0,45	0,81	65,16	23,78
NID	1487,84	475,61	304,90	247,13	628,87	229,53
% NH₄	77,21	96,32	98,90	99,12	85,61	85,61
Boudjemâa Aval						
N-NH₄	880,06	360,17	276,98	224,70	435,47	158,95
N-NO₂	107,46	86,42	1,85	0,60	49,08	17,91
N-NO₃	229,03	63,29	3,96	7,72	76	27,74
NID	1 216,55	509,88	282,79	233,02	560,55	204,60
% NH₄	72,34	70,63	97,94	96,42	77,68	77,68
Fraction transformée (%)						
N-NH₄	23,39	21,38	8,15	8,27	19,11	0,65
N-NO₂	-16,64	-1643,61	35,69	55,17	-93,80	-93,83
N-NO₃	7,22	-406,24	-773,19	-849,20	-16,64	-16,65
NID	18,23	-7,20	7,25	5,70	10,86	10,86

3.2. Les effluents industriels (Fertial)

La part des industries dans les demandes en eau n'en est pas moins relativement mineure dans la plupart des pays avec un maximum de 10% en Algérie. Enfin ce sont celles qui se prêtent le mieux au recyclage. Le rapport du PNUE/MAP (2004) indique que l'Algérie aura besoin en 2025 de 3,4-4,9 km³/an pour l'irrigation et 3,3 km³/an pour les collectivités et l'industrie avec une consommation totale de 7-8 km³/an. L'industrie chimique est l'un des secteurs les plus consommateurs d'eau en particulier pour la fabrication d'engrais chimiques à usage agricole. Le complexe Fertial d'Annaba, par exemple utilise quotidiennement plus d'un Million de m³ d'eau (Fertial, com. pers. 2007).

Globalement, l'industrie des engrais produit quelques 360 Millions de produits fertilisants, équivalents à près de 140 Millions de tonnes d'éléments nutritifs qui sont utilisés dans plus d'une centaine de pays essentiellement à des fins agricoles. Ces 140 Millions de tonnes d'éléments nutritifs sont appliqués sur environ 80% des terres arables mondiales, représentant plus de 1,4 Milliards d'hectares (Prud'homme, 2001). En Algérie, le groupe Fertial-ASMIDAL est spécialisé dans la production, la commercialisation et le développement des engrais, de l'ammoniac et dérivés, et dispose de capacités de production annuelles (ASMIDAL, 2004) de 1 million de tonnes d'ammoniac; 825 000 tonnes d'ammonitrates et 800 000 tonnes d'engrais phosphatés (toutes formules confondues).

En 30 ans, le groupe ASMIDAL a développé une gamme d'engrais assez large et relativement adaptée aux besoins de l'agriculture. Le prix moyen du kg d'engrais est d'environ 30DA. Pour les engrais azotés, Fertial fabrique les composés: l'Ammoniac (NH_3), l'urée: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ et le nitrate d'ammonium (NH_4NO_3). Pour la fabrication des engrais phosphorés: les polyphosphates P_2O_5 et le phosphate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Les effluents de Fertial véhiculent les eaux de refroidissement et les sous produits de fabrication des engrais chimiques et sanitaires ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$; P_2O_5 , K_2O ; $\text{NP}_2\text{O}_5\text{K}_2\text{O}$, NH_4NO_3 ; NH_3 , etc.). Le débit de ce rejet est sensiblement constant et est de l'ordre de $10 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ou $42\,000 \text{ m}^3$ par jour (Figure 9). Ces effluents industriels sont déversés directement sans traitements dans le littoral d'Annaba (Figure 10) et occasionnent des eutrophisations presque toute l'année en plus de perturbations fonctionnelles de l'écosystème côtier (Fréhi, 1995; Khélifi-Touhami, 1998; Ounissi *et al.*, 1998; Ounissi et Fréhi, 1999).

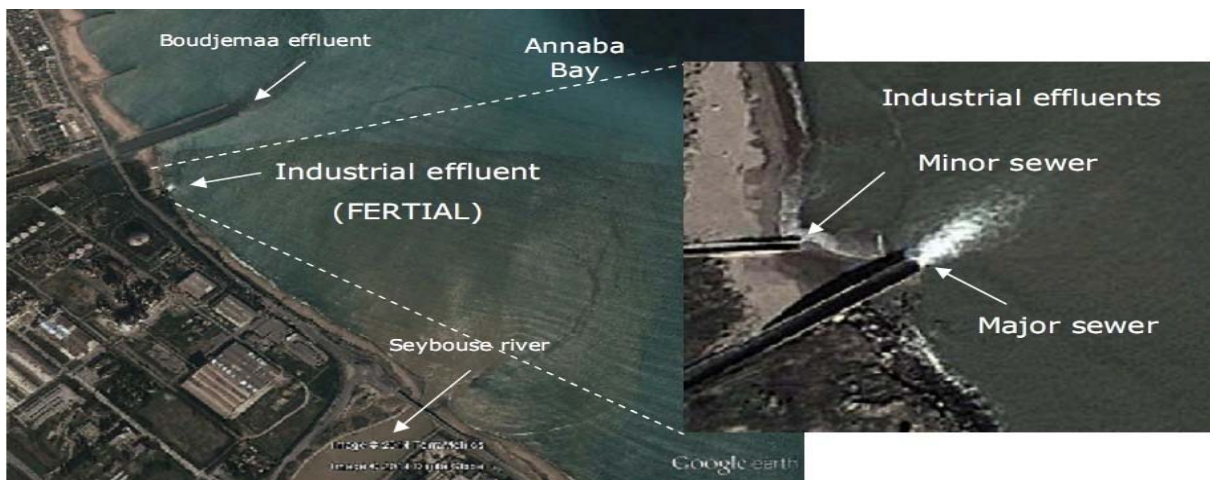


Figure 9: La position des sites majeurs de sources de pollution industriels dans la baie d'Annaba.



Figure 10: Effluents de l'unité de Fertial. (A) débouché de Oued Boudjemâa à la mer; (B et C) effluent annexe de Fertial. (D) effluent de refroidissement de Fertial.

4. L'estuaire de la Seybouse

Oued Seybouse possède un bassin versant (Figure 11) de 6 500 km² hébergeant environ 1,5 Millions d'habitants. Il comprend 5 Barrages d'une capacité de 400 Millions m³ et 64 retenues collinaires (7,5 Millions m³) (ABH, 2002). Sur ce bassin versant s'exercent d'importantes activités agricoles (céréales et cultures maraîchères) et industrielles intenses (plus de 70 usines dont les plus importantes se regroupent sur la Seybouse maritime). Selon ABH (2002) le réseau d'assainissement est de 1200 Km avec un taux de raccordement de 80%.



Figure 11: Le bassin versant de la Seybouse avec les deux barrages implantés au niveau de la branche de Charef et Bouhamdane.

Le débit est très variable selon la pluviométrie de l'année. La pluviométrie reçue par le bassin versant varie de 450-735 mm par an selon les sous bassins. En Mai 2002 le débit s'est abaissé jusqu'à 5 m³. s⁻¹ (Ounissi com. Pers.). Les données de LCHF (1976) permettent de retenir un débit moyen annuel de 15 m³. s⁻¹, ce qui correspond à un flux de l'ordre de 500 millions m³. an⁻¹.

Les eaux de l'oued recèlent un mélange d'apports pluviométriques, domestiques, industriels et agricoles. Ounissi *et al.* (2008) rapportent que les débits de la Seybouse ont été relevés aussi plusieurs fois à l'année 2003 (Figure 12), des prospections bimensuelles ont été également effectuées et le débit étant approximé. Les valeurs de débits portées sur la figure 12 donnent de façon

approximative l'intervalle de variation de ce dernier qui est très variable selon les conditions météorologiques. Trois grandes crues sont enregistrées (Février, Avril, Décembre; [figure 12](#)).

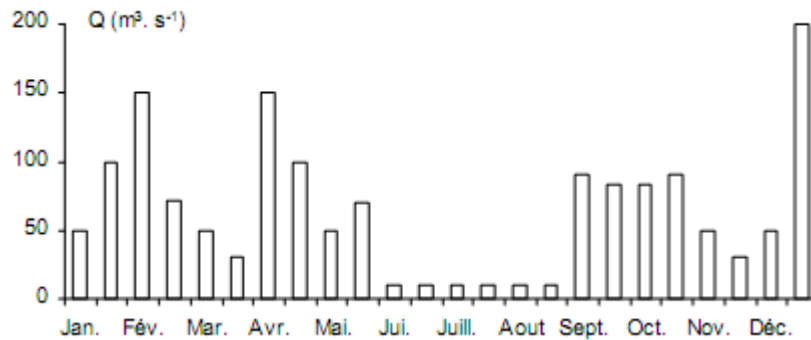


Figure 12: Variations du débit mensuel moyen de l'oued Seybouse durant l'année 2003 ([Ounissi et al., 2008](#)).

5. L'estuaire de la Mafragh

Le complexe estuarien du Mafragh est un hydrosystème alimenté par Oued El-Kébir, Oued Bounamoussa et par leurs marécages (600 km² environ). Il s'agit d'une plaine côtière marécageuse, située à l'Est du port d'Annaba (latitude. N: 36°54' - longitude. E:7°46'). Le bassin versant avec 2898 Km² s'étend jusqu'aux frontières tunisiennes ([Figure 13](#)). Il reçoit essentiellement les eaux agricoles et les effluents domestiques et industriels. L'estuaire se déverse sur une rive littorale très exposée aux vents du Nord et du Nord-Ouest. La fermeture de l'embouchure peut durer entre quelques jours à plusieurs mois selon la pluviométrie. En période de pluies, le volume de l'estuaire augmente et envahit la pleine environnante créant ainsi de vastes marécages. En crue, lorsque l'embouchure est fermée, les marécages se remplissent et l'eau excédentaire envahit les villages riverains occasionnant des dégâts sur les infrastructures ([Haridi, 2010](#)).

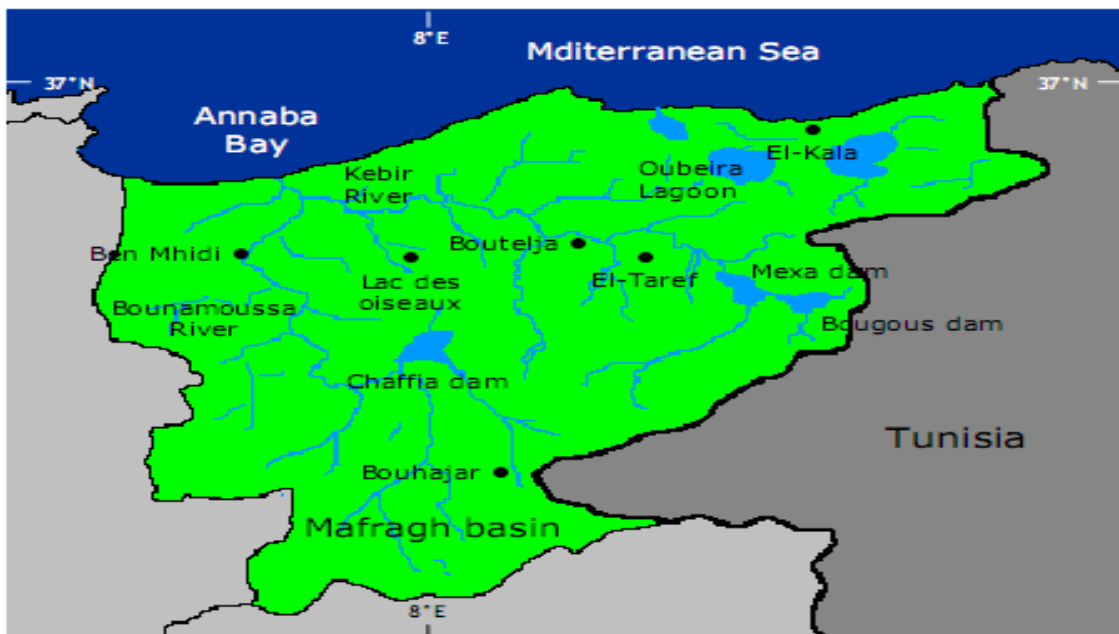


Figure 13: Le bassin versant du Mafragh avec les deux branches de Bounamoussa et El-Kébir.

Le bassin de la vallée Mafragh est aménagé en amont par deux ouvrages de rétention (Figure 13). Il s'agit des barrages Cheffia et Mexa (Tableau 6), construits respectivement sur Bounamoussa et El-Kébir. Un autre barrage est actuellement en construction au sud de Mexa dans le sous-bassin d'El-Kébir (Tableau 7), c'est le barrage de Bougous. L'ensemble des systèmes de régulation devrait aboutir à une artificialisation du cycle hydrologique de l'estuaire. Il est à signaler qu'au niveau de la branche Bounamoussa existe un barrage seuil juste au pont de Ben-Mhidi empêchant la remontée des eaux salées.

Tableau 6: Données sur les deux barrages en exploitation (d'après Mébarki, 2009). AEP: Alimentation en eau potable; IND: Industrie; IRR: Irrigation.

Caractéristiques	Barrage Mexa	Barrage Cheffia
Bassin versant	680 Km ²	575 Km ²
Wilaya	El-Tarf	El-Tarf
Oueds	Kébir-Est	Bounamoussa
Année de mise en eau	1999	1965
Capacité initiale en Hm ³	51	171
Capacité estimée en 1986 Hm ³	//	168,4
Volume régularisé en 2006 Hm ³	42	101
Destination	AEP (Annaba & El-Tarf)	AEP; IND; IRR

Tableau 7: Données sur le barrage de Bougous en cours de réalisation dans la région d'EL-Tarf (d'après la direction d'hydraulique de la wilaya d'El-Tarf, 2010).

Non du Barrage	Capacité en Hm ³	Volume régularisable Hm ³ /an	Destination
Bougous	63,3	34,51	AEP

Les travaux de Labar (2003) fournissent une description hydrologique complète des rivières tributaires de l'estuaire (Tableau 8). Les débits estimés à l'aval des barrages sur 42 ans sont de l'ordre de 7 et 5 m³. s⁻¹ respectivement pour El-Kébir et Bounamoussa. Il est important de remarquer que le coefficient d'écoulement est de l'ordre de 30-37%. Ces études n'ont malheureusement pas considéré la partie estuarienne représentant en longueur plus de 25% du parcours des rivières-estuaires. Sur le plan socio-économique le bassin versant de la Mafragh est moyennement peuplé (353 686 habitants), caractérisé par la présence des activités rurales. Il s'agit principalement de l'agriculture et de l'élevage. L'agriculture y est essentiellement intensive dont l'irrigation est assurée en grande partie par les rivières tributaires de l'estuaire. L'industrie dans la région se limite à de petites usines agro-alimentaires.

Haridi (2010) a rapporté que la région limitrophe à l'estuaire est connue comme étant la plus arrosée du pays (de 500 à 900 mm). L'étendue du bassin de la Mafragh (3 200 km²) reçoit des précipitations directes influençant fortement leur régime hydrologique et en particulier les variations de salinité. Une telle variation d'amplitude reflète le régime pluviométrique méditerranéen caractérisé essentiellement par l'irrégularité et la torrencialité des pluies. L'humidité relative est élevée durant toute l'année suivent une évolution comparable à l'allure de la courbe des températures, avec une

moyenne annuelle de l'ordre de 70 à 80%. Ces valeurs confortent les données de la littérature qui précise que l'évapotranspiration réelle dépasse parfois la quantité des précipitations. En effet, les quantités de précipitations élevées enregistrées coïncident valablement avec les périodes de crue caractéristiques de la région (Labar, 2003).

Tableau 8: Données morphohydrologiques des oueds Bounamoussa et El-Kébir. Débits moyens mensuels étalés sur une série de 42 ans (1946-1988). D'après Labar (2003).

Paramètres	El-Kébir	Bounamoussa
Débit (Qm ³ /s)	6,71	4,45
Superficie (K m ²)	1740	1158
Précipitation P (mm)	792,70	722,71
Apport Max. mensuel (Hm ³)	40,99	24,52
Apport Min. mensuel (Hm ³)	0,20	1,86
Apport Moyen annuel (Hm ³)	210,05	139,75
Déficit D (mm)	499,02	504,84
Ecoulement E (mm)	293,68	217,87
Coefficient d'écoulement K _e =E/P	37,05	30,15

Kebabsa (2009) indique que l'estuaire a connu deux phases hydrauliques majeures: ouverture (hiver et printemps) et fermeture (été et automne) qui se sont répercutées sur l'ensemble des caractéristiques physico-chimiques, chimiques et biogéochimiques. En fait, la communication avec la mer est dans une large mesure contrôlée par le débit des rivières Bounamoussa et El-Kébir qui sont eux-mêmes régulés en amont par les barrages. La période d'ouverture comprend deux stades (ou phases) très contrastés: le stade rivière et le stade estuaire proprement dit. La période de fermeture correspond au stade lagune. L'estuaire forme ainsi trois paysages géographiques se succédant tout au long des saisons.

Dans les années peu pluvieuses, l'estuaire reste fermé durant toute l'année et fonctionne ainsi comme une véritable lagune. Il s'agit alors d'estuaire temporaire très comparable aux estuaires du climat méditerranéen de l'Afrique du Sud et de l'Australie (Froneman, 2004; Hodgkin et Lenanton, 1981; Perissinotto *et al.*, 2000; Whitfield, 1992). Le débit à l'embouchure du Mafragh est fortement variable avec des valeurs extrêmes de 0 m³ s⁻¹ en période sèche jusqu'à 500 m³ s⁻¹ lors des périodes de crues (Khélifi-Touhami *et al.*, 2006).

L'échange Estuaire-Mer reste largement tributaire des conditions météorologiques et de la rétention d'eau dans les réservoirs. Ainsi, l'embouchure peut se fermer plusieurs mois ou reste fermée durant toute l'année en période de sécheresse prolongée. Lorsque le niveau d'eau de l'estuaire diminue par suite d'absence d'apports continentaux (Figure 14 en haut à droite), la connexion avec la mer est au niveau de l'embouchure est empêchée. La faiblesse de la marée et le transport de sable sur la côte, dues à l'action des vents, accentuent le colmatage de l'embouchure (Kebabsa, 2009).



Figure 14: Vues de l'estuaire de la Mafragh avec ses différentes situations de l'embouchure (Kebabsa, 2009).

Comme le souligne Kebabsa (2009), la salinité dans un estuaire temporaire comme Mafragh est conditionnée par les événements hydrauliques d'ouverture et de fermeture. Dans l'embouchure, la période d'ouverture se caractérise par des salinités de l'ordre de 24 en profondeur qu'en période de fermeture où elle ne dépasse pas en moyenne 10. Contrairement, les eaux superficielles sont un peu plus salées en période de fermeture (4,5) que lors de la période d'ouverture (1,71) (Figure 15).

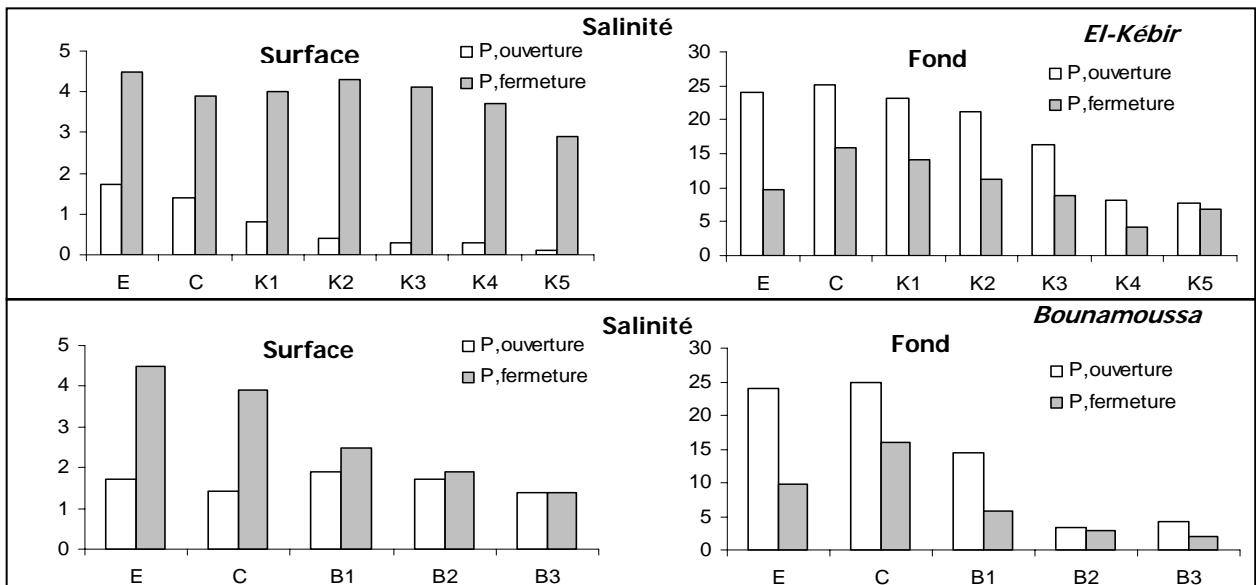


Figure 15: Distribution spatiale de la salinité (psu) en période d'ouverture et de fermeture dans la branche d'El-Kébir et Bounamoussa. P: période; les stations équidistantes de 2 kilomètre ont été situées tout au long de l'estuaire, depuis l'embouchure jusqu'à 10,5 km dans la branche El-Kébir et 6,4 km dans la branche Bounamoussa. Au total 10 stations ont été retenues dont 5 dans le bras d'El-Kébir (dénommées K1, K2, K3, K4 et K5), 3 dans le bras de Bounamoussa (dénommées B1, B2, B3) et deux stations dans la partie exutoire où se rencontrent les deux rivières. Au confluent est située une station dite Confluence et à l'embouchure est située une station dite embouchure. (d'après Kebabsa, 2009).

Les variations saisonnières montrent qu'en hiver les eaux de surface sont typiquement d'eau douce (0,5) et restent en moyenne mésohalines dans la couche de fond (13,5). Au printemps la différence est très prononcée entre la valeur de la surface qui est de 0,75 et de la profondeur avec une valeur de 20,5 ce qui traduit la forte stratification des eaux. La stratification s'affirme en période sèche de juin à septembre pendant que l'halocline s'enfonce parallèlement à la diminution des apports d'eau douce continentale (Figure 16).

Cette stratification ne concerne que le bas estuaire: 5km de la mer pour la branche d'El-Kébir et 2km pour Bounamoussa. Si dans le reste de l'estuaire la salinité est homogène dans toute la colonne, les valeurs augmentent cependant en surface fluctuant selon la station entre 5 et 10 psu.

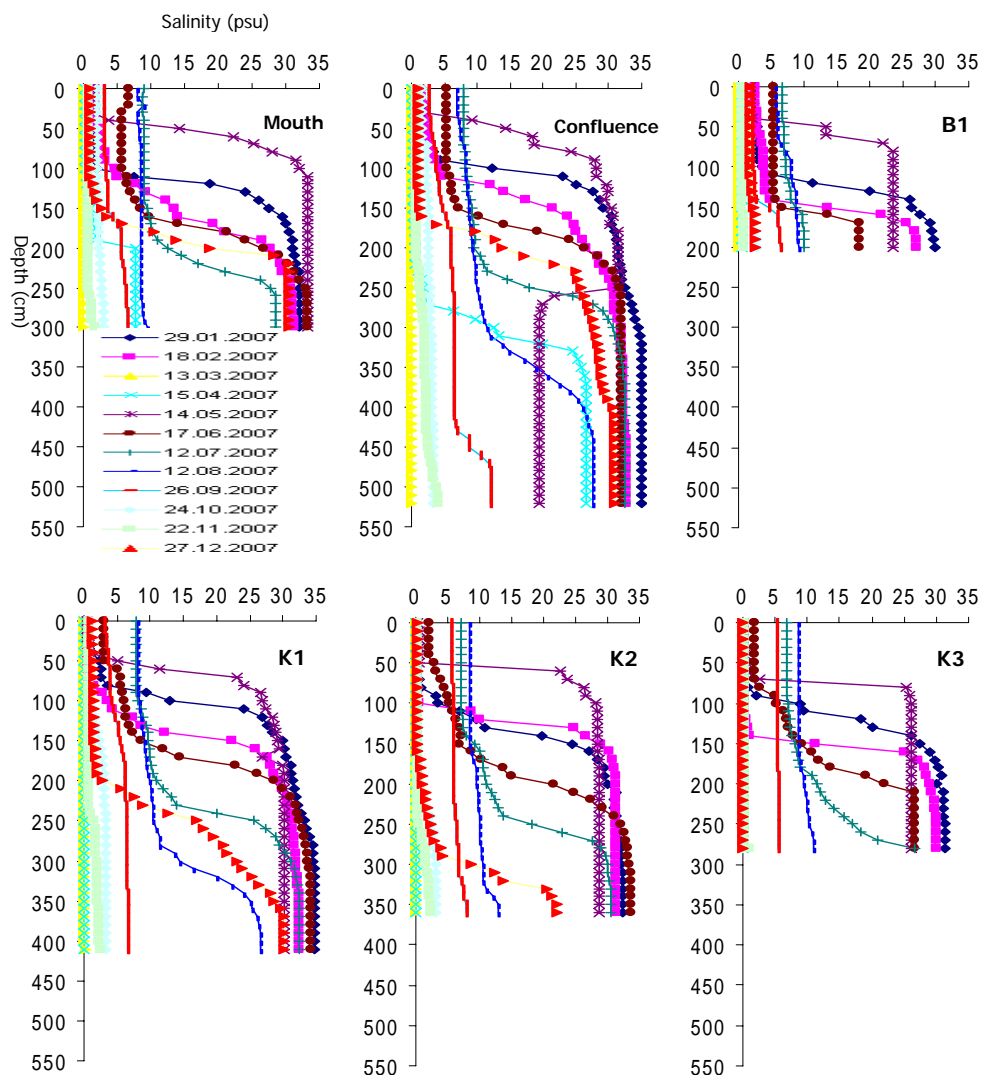


Figure 16: Distribution verticale de la salinité dans l'estuaire du Mafragh; les stations équidistantes de 2 kilomètre ont été situées tout au long de l'estuaire, depuis l'embouchure jusqu'à 7 km dans la branche El-Kébir et 3 km dans la branche Bounamoussa. Au total 6 stations ont été mentionnées dont 3 dans le bras d'El-Kébir (dénommées K1, K2, K3), 1 dans le bras de Bounamoussa (dénommée B1) et deux stations dans la partie exutoire où se rencontrent les deux rivières. Au confluent est située une station dite Confluence et à l'embouchure est située une station dite embouchure (mouth dans le graphique) (d'après Kebabsa, 2009).

6. Le littoral adjacent

La baie d'Annaba, située à l'extrême Est algérien ($36^{\circ} 50' - 37^{\circ} N$; $7^{\circ} 45' - 8^{\circ} 15' E$) est sujet à d'importants phénomènes océanographiques: passage au large du courant atlantique modifié, intrusion d'eau du large à partir de l'entrée de la baie en plus des décharges de grandes quantités de polluants chimiques en particulier (Figure 17). Il s'agit d'influences de facteurs naturels (courants, oueds) et anthropiques très contrastées. On peut tirer des travaux de Fréhi, 1995; Khélifi-Touhami, 1998 et Ounissi *et al.*, 1998 les remarques suivantes:

- Les valeurs de vitesses ont varié entre 10 et 35 cm. s^{-1} .
- La direction des courants se situe entre Nord-Est à Est, soit 270° à 90° . Vers le large, le courant de direction Nord-Est, change progressivement de direction à l'approche des côtes où il coule vers l'est. A l'entrée de la baie (Cap de garde), on retrouve l'orientation habituelle de la circulation en Méditerranée Sud occidentale (courant algérien).
- Les ions nitrates sont abondants particulièrement dans la partie Sud-Est où les teneurs fluctuent entre 5 et 67 $\mu\text{moles. l}^{-1}$ et s'ordonnent selon un fort gradient côte large (Sud-Nord). De même, les ions phosphates abondent excessivement et leurs teneurs moyennes s'élèvent à 2-18 $\mu\text{moles. l}^{-1}$. Les valeurs moyennes du rapport N/P (1,4 à 3,5), indiquent l'existence d'une situation d'eutrophisation intense qui s'étale sur presque toute l'année.
- Les concentrations en Chlorophylle *a* phytoplanctonique sont toujours élevées même en hiver et varient en moyenne entre 3,60 et 10,50 mg. m^{-3} .

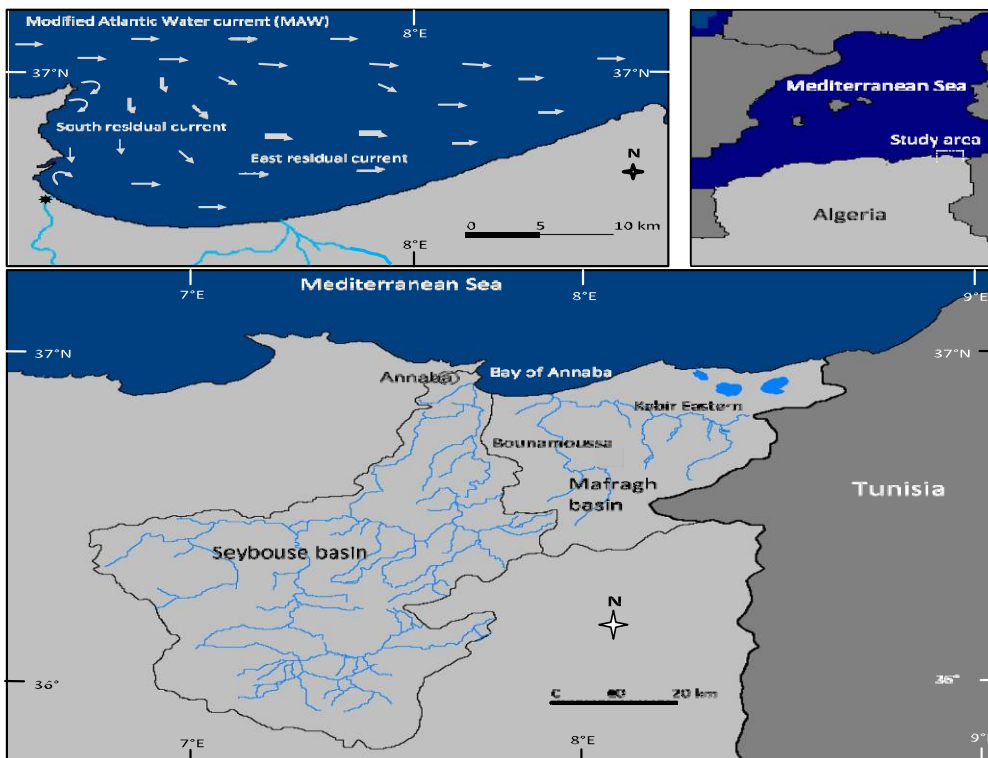


Figure 17: La baie d'Annaba et le grand bassin de drainage des Oueds Seybouse et Mafragh.

De telles teneurs expriment une situation d'eutrophisation à phytoplancton. En revanche les données de [Ziouch \(2007\)](#), indiquent que le secteur Ouest de la baie d'Annaba, adjacent à l'estuaire du Mafragh est considérablement riche en matières organiques (COP et NOD) où les teneurs sont en moyenne 500 fois plus élevées qu'en mer ouverte. Cette richesse ne représente pourtant que la moitié en phosphate, en NID, en COP et le 1/6 en Chl a des valeurs de l'estuaire adjacent. Ces valeurs situent le littoral parmi les milieux côtiers les plus eutrophes sans que cette eutrophie ne s'étend au stade de l'eutrophisation. Les valeurs modérées de la Chl a (1,5 mg. m $^{-3}$ en moyenne) expriment en effet cet état de richesse du littoral.

7. Méthodes de prélèvements hydrologiques et d'analyses biogéochimiques

7.1. Prélèvements hydrologiques

La baie d'Annaba s'étend sur un large plateau continental allant jusqu'à 40 km. Il est affecté par un courant permanent de direction Est et reçoit les apports à l'Est par la Seybouse et à l'Ouest par la Mafragh ([Figure 18](#)). Ces avantages océanographiques sont contrastés par les apports domestiques et industriels d'une agglomération fortement urbanisée (ville d'Annaba). Si les influences naturelles (apports continentaux, courant permanent) ont pour effet le renouvellement hydrologique et la fertilisation du milieu ([Fréhi, 1995](#); [Gouiez, 2006](#); [Kebabsa, 2009](#); [Ounissi et Fréhi, 1999](#)), les rejets urbains et industriels ramènent à la côte Ouest des masses considérables de sels nutritifs et de matières organiques ([Khammar, 2007](#); [Laabed *et al.*, 2006](#); [Saker, 2007](#)).

Dans la baie les paramètres hydrologiques et les différents nutriments ont été échantillonnés mensuellement en surface et en profondeur à partir de Janvier 2010 jusqu'à Décembre 2012. A la même période les eaux de surface de l'estuaire de la Seybouse et Mafragh ont été échantillonnées. Selon l'importance des influences externes et des caractéristiques spécifiques hydrodynamiques et hydrographiques de la baie d'Annaba, 6 stations d'échantillonnage couvrant une surface de 100km 2 environ, ont été choisies de façon raisonnée, dans l'aire côtière ([Figure 18](#)). Elles ont été fixées dans deux secteurs:

- Quatre stations (S1, S2, S3, S5) au niveau des eaux externes de la baie situées loin de l'influence continentale et la plupart du temps influencées par les intrusions des courants d'eaux d'Atlantique modifiés (MAW: Modified Atlantic water current),
- Deux stations (S4, S6) au niveau des eaux intérieures soumises aux panaches de Seybouse et de Mafragh qui jouent un rôle crucial dans l'écosystème côtier adjacent ([Ounissi *et al.*, 1998](#); [Ounissi *et al.*, 2014](#)). Le positionnement, la profondeur et la nature du fond de l'ensemble de ces stations sont indiquées dans le [tableau 9](#).

Pour estimer les décharges en nutriments via le bassin versant de la région deux stations (S7, S8) ont été choisies au niveau de l'embouchure des deux estuaires de la Seybouse et la Mafragh ([Figure 18](#); [Tableau 9](#)). Cette stratégie d'échantillonnage à choix raisonné, permet de suivre les

modifications des nutriments (N, P et Si) et des facteurs physiques (température, salinité, débits d'eau) aux points de déversements en mer. Ceci permet de dresser des bilans pour ces différents nutriments et pour les facteurs physiques à la fois dans les eaux estuariennes et côtières. Cette stratégie à choix raisonné représente un suivi du chimisme des eaux. Les eaux de fond sont prélevées à l'aide d'une bouteille à renversement type Niskin. La température (°C) et la salinité (psu; practical salinity unit) ont été relevées par un multi-paramètre de type wtw197i. La silice biogénique (BSi) n'a été mesurée qu'en 2011 et 2012 au niveau des stations S1, S2, S3, S4, S5 et S6. En plus, en Mars 2010 et Janvier 2012, les prélèvements ont été ratés au niveau des six stations de la baie en raison de fort mauvaise conditions météorologiques.

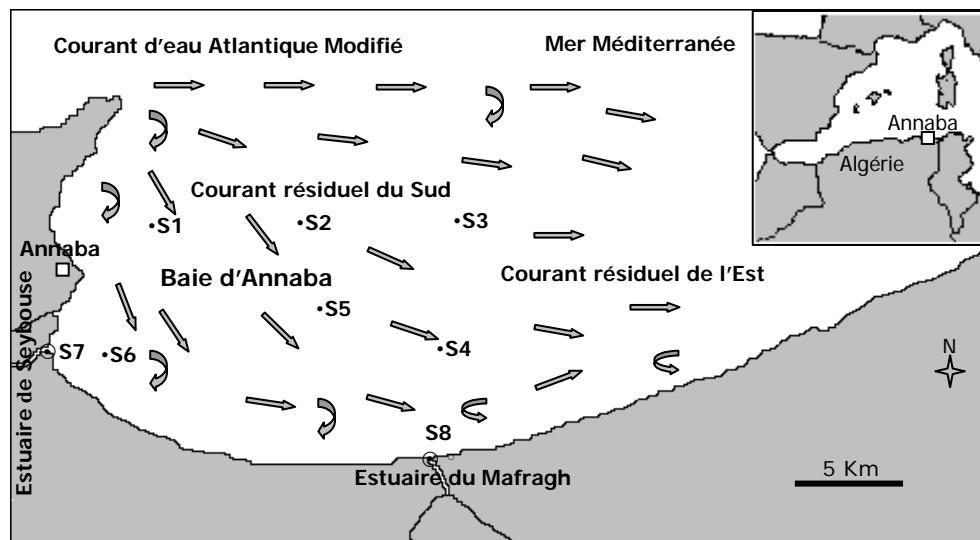


Figure 18: Stations d'échantillonnages et les courants dominant dans la baie d'Annaba.

Tableau 9: Caractéristiques géographiques des stations étudiées.

Stations	Positionnement Latitude; Longitude	Profondeur (m)	Nature du fond (Descriptive)
S1	N 36° 54' 93"; E 07° 48' 33"	27	Vaseux
S2	N 36° 55' 25"; E 07° 53' 39"	42	Vaseux
S3	N 36° 54' 41"; E 07° 58' 04"	40	Vaseux
S4	N 36° 51' 92"; E 07° 58' 12"	19	Sableux
S5	N 36° 52' 72"; E 07° 53' 60"	26	Rocheux-Vaseux
S6	N 36° 51' 85"; E 07° 47' 13"	15	Sableux
S7	N 36° 52' 03"; E 07° 46' 23"	Eau de surface	Sableux-Vaseux
S8	N 36° 50' 49"; E 07° 56' 41"	Eau de surface	Sableux-Vaseux

7.2. Analyses biogéochimiques

Les paramètres de qualité générale des eaux ont été étudiés au cours des campagnes dans les 2 stations estuariennes et dans les 6 stations côtières de la baie d'Annaba. Il s'agit de la salinité, la température, les sels nutritifs (nitrate NO_3 , nitrite NO_2 , ammonium NH_4 , orthophosphate PO_4), l'azote inorganique dissous NID (NH_4 , NO_3 , NO_2), l'azote organique dissous (NOD), l'azote total dissous (NTD), les silicates (SiO_4), la silice biogénique (BSi), le phosphore total dissous (PTD), le phosphore organique dissous (POD) et la biomasse chlorophyllienne phytoplanctonique ($\text{Chl}a$) qui ont été mesurés conformément aux protocoles d'analyses (Aminot et Chaussepied, 1983; Lorenzen, 1967; Parsons *et al.*, 1989; Rodier, 1996). Au laboratoire, après filtration des échantillons à travers des filtres en microfibrilles de verre Whatman GF/C (0,5 μm de porosité), les nutriments inorganiques et organiques ont été déterminés selon les méthodes standards colorimétriques décrites dans les différents manuels d'analyses des eaux (Tableau 10).

Les flux instantanés de nutriments, ont été calculés en multipliant leurs concentrations par les débits des rivières. Les flux annuels de nutriments ont été estimés en utilisant la méthode de la moyenne des flux instantanés (Preston *et al.*, 1989):

$$F = K \sum_{i=1}^n \frac{C_i Q_i}{n}$$

où F est le flux annuel (tonnes par an), C_i est la concentration de nutriments ($\mu\text{mol. l}^{-1}$) ou micromole par litre, converti en (kg m^{-3}), Q_i est le débit concomitant instantané ($\text{m}^3. \text{s}^{-1}$ convertis en $\text{m}^3 \text{jour}^{-1}$), n; est le nombre de jours des données de concentrations et K est le facteur de conversion considérant la période (365 jours) et l'unité de l'estimation.

Tableau 10: Résumé des méthodes d'analyse des éléments chimiques et biochimiques. 1: Parsons *et al.* (1989); 2: Aminot et Chaussepied (1983); 3: Rodier (1996); 4: Lorenzen (1967); 5: Ragueneau et Tréguer (1994).

Eléments	Méthodes	Références
Azote ammoniacal ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4$)	Dosage spectrophot.: $\lambda = 630 \text{ nm}$	1
Nitrates(NO_3)	Dosage spectrophot.: $\lambda = 543 \text{ nm}$	1
Nitrites (NO_2)	Réduction des NO_3 en NO_2 et dosage spectrophot. des nitrites: $\lambda = 543 \text{ nm}$	1
Azote Organique Dissous (NOD)	Minéralisation en milieu basique et dosage indirecte spectrophot. de l'équivalent en NO_3 . Dosage: $\lambda = 543 \text{ nm}$	1
Phosphate (PO_4)	Dosage spectrophot.: $\lambda = 885 \text{ nm}$	2
Phosphore total dissous (PTD)	Dosage spectrophot.: $\lambda = 885 \text{ nm}$	3
Phosphore organique dissous (POD)	Déduit à partir de la différence entre PTD et PID: $\text{POD} = \text{PTD} - (\text{PO}_4 + \text{P}_2\text{O}_5)$.	3
Orthosilicates ou Silicates (SiO_4)	Dosage spectrophot.: $\lambda = 810 \text{ nm} + \lambda$	2
Chlorophylle a ($\text{Chl}a$)	Méthode spectrophotométrique de Lorenzen	4
Silice biogénique (BSi)	Technique de digestion par le NaOH	5

L'étude de ces paramètres chimiques et biochimiques renseigne sur la qualité générale des eaux et sont toujours considérés dans les programmes de surveillance des environnements côtiers. Dans notre étude on insiste sur l'indication des caractères océanographiques fondamentaux tel que:

- (I) masses d'eaux: température, salinité conjugués aux sels nutritifs.
- (II) niveau d'enrichissement: sels nutritifs et matières organiques provenant du continentale.
- (III) production biologique: matières organiques et biomasse phytoplanctonique.

Sur le plan pratique, ces paramètres océanographiques constituent des éléments clés dans la gestion intégrée du littoral et dans la compréhension des relations d'échange entre le continent et la mer.

7.3. Analyse statistique

L'analyse factorielle des correspondances (ou AFC) est une technique de statistique multi-variée utilisée pour déterminer de possibles Co-variations entre les nutriments organiques et inorganiques à partir des stations d'embouchures aux panaches (S4, S6) jusqu'aux stations externes en mer (S1, S2, S3, S5) pendant trois ans (2010-2011-2012).

L'AFC présente plusieurs avantages par rapport aux autres techniques multi-variées telles que l'analyse en composantes principales (ACP) et elle est plus appropriée aux données collectées selon un plan d'échantillonnage à choix raisonné. La présentation des variables et des objets ensemble dans un même graphique, facilite l'interprétation des nuages de points et des associations possibles. Non seulement, l'AFC est une double ACP sur les variables (colonnes) et les objets (lignes), mais elle permet également une comparaison des lignes ou des colonnes avec une distance de Khi-deux qui pondère bien les données.

En outre, la normalisation des données (qui déforme souvent la réalité) n'est pas aussi nécessaire comme pour l'ACP (Dervin, 1988). Le logiciel Statistica 2008 (version 8, 0, 550) a été utilisé pour effectuer cette analyse de correspondances. Le tableau de contingence analysé avec AFC est une matrice des moyennes annuelles des 11 nutriments (variables) observés sur 8 stations (objets) au cours de trois années représentant les six stations dans la baie respectifs et deux stations à l'embouchure de la Seybouse et Mafragh.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- Agence de Bassins hydrographiques Seybouse-Mellag-constantinois (ABH), 2002.** Bassin de la seybouse. Actualisation. Les cahiers de l'agence, 7: 32p.
- Almeida, M.C., Butler, D., Friedler, E., 1999.** At-source domestic wastewater quality. London. Urban Water, Vol 1, 1, p45-55
- Aminot, A., Chaussied, M., 1984.** Manuel des analyses chimiques en milieu marin, 395p.
- Asmidal, 2004.** Utilisation des engrais par culture en Algérie. www.fao.org.
- Barroin, G., 1991.** La réhabilitation des plans d'eaux, la Recherche, 238 (22), 1412-1422.
- Blanic, R., Bennenton, J.P., 1989.** Caractérisation des effluents de d'assainissement individuel et essai de matériels d'assainissement autonome. Techniques Science et Méthode, novembre.
- Dervin, C., 1988.** Comment interpréter les résultats d'une analyse factorielle des correspondances? ITCF-INAPG, Paris.
- Fréhi, H., 1995.** Etude de la structure et du fonctionnement du système phytoplanctonique dans un écosystème marin côtier: Eutrophisation de la Baie d' Annaba. Thèse de magister, université d'Annaba. Algérie, 160p.
- Froneman, P.W., 2004.** Zooplankton community structure and biomass in a southern African temporarily open/closed estuary. Estuarine, Coastal and Shelf Science 60, 125-132.
- Gouiez, H., 2006.** Apport en sels nutritifs et en Matières organiques oxydables au littoral d'Annaba par Oued Seybouse et l'estuaire de la Mafrag. Mémoire de Magister, Univ. Annaba. 30p.
- Haridi, A., 2010.** Étude écologique de l'estuaire du Mafragh: Distribution des masses d'eaux, des matières nutritives minérales et organiques (Nord Est D'Algérie). Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba.
- Hodgkin, E.P., Lenanton, R.C., 1981.** Estuaries and coastal lagoons of south western Australia. In Estuaries and Nutrients (Neilson, B.J. & Cronin, L.E., eds). Humana Press, New Jersey, pp. 307-321.
- Kafi-Benyahia, M., 2006.** Variabilité spatiale des caractéristiques et des origines des polluants de temps de pluie dans le réseau d'assainissement unitaire parisien Thèse de Doctorat l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées; Spécialité: Sciences et Techniques de l'Environnement, 500p.
- Kebabsa, R., 2009.** Distribution des masses d'eaux et des matières nutritives minérales et organiques dans le bas estuaire du Mafragh. Thèse de Magister. Département des Science de la Mer. Université de Badji Mokhtar. Annaba (Algérie) 42p.

- Khammar, H., 2007.** Caractères chimiques des effluents urbains introduits au littoral d'Annaba. Mémoire de Magistère, Univ. Annaba. 52p
- Khélifi-Touhami, M., 1998.** Composition et abondance du zooplancton dans les eaux côtières de l'Est Algérien (Secteur eutrophie du golfe d'Annaba et plateau continental d'El-kala) .Thèse de magister, université d'Annaba. Algérie, 132p.
- Khélifi-touhami, M., Ounissi, M., Saker, I., Haridi, H., Djorfi, S., Abdenour, C., 2006.** hydrology of the Mafrag estuary (Algeria): Transport of inorganic nitrogen and phosphorus to the adjacent coast. *Journal of food, Agriculture & Environement*, 4(2): 219-239.
- Laabed, S., 2006.** Transport de phosphate et d'azote par les rejets urbains et industriels au littoral d'Annaba. Mémoire de Magister, université d'Annaba. Algérie, 40p
- Laak, R., 1974.** Relative pollution strengths of undiluted waste materials discharged in households and the dilution waters used for each. In: J.H.T. Winneberger, *Manual of grey water treatment practice*, Michigan, USA: Ann Arbor, 68-78.
- Labar, S., 2003.** Contribution à l'identification des aires inondables et qualité physico-chimiques des eaux stagnantes temporaires dans la vallée de la Mafrag (Extrême Nord Est Algérien). Thèse magister en Hydrochimie, département de géologie, Université Badji Mokhtar, Annaba: 111p.
- Laboratoire Central d'Hydraulique de France (LCHF), 1976.** Extension du port d'Annaba: synthèse de l'étude générale des conditions naturelles dans le golfe d'Annaba. LCHF, Maisons-Alfort, 50p.
- Lentner, C., Wink, A., 1981.** Units of measurement, body fluids, Composition of the body, Nutrition. Geigy Scientific tables. Ciba-Geigy, Basle.
- Lorenzen, C.J., 1967.** Determination of chlorophyll and pheopigments, spectrophotometric equations. *Limnol. Oceanorg.*, 12, 343-346.
- Loup, J., 1974.** Les eaux terrestres (hydrologie continentale). Masson et Cie (Ed). Paris: 171pp.
- Mébarki, A., 2009.** Ressources en eau et aménagement en Algérie. Les bassins hydrographiques de l'Est. Office des publications universitaires (OPU): 389pp.
- Ounissi, M., Fréhi, H., Khélifi-Touhami, M., 1998.** Composition et abondance du zooplancton en situation d'eutrophisation dans un secteur côtier du golf d'Annaba (Algérie). *Analyse de l'institut océanographique, Paris*, 73 (1): 53-67
- Ounissi, M., Fréhi, H., 1999.** Variabilité du micro phytoplancton et des Tintinnides d'un secteur hautement eutrophe du golfe d'Annaba (Algérie). *Cahiers de Biologie marine*, 40: 141-153.
- Ounissi, M., Khammar, H., Ziouch, O., Saker, I., Haridi, A., Khelifi-Touhami, M., Abdenour, C., 2008.** Apports d'azote et de phosphate au littoral d'Annaba par les effluents urbains, industriels et par la rivière Seybouse (Algérie). In: *International Conference on rapid*

- urbanisation and land use conflicts in coastal cities, Chouikhi, A., Zibdah, A., Khalaf, A. (Eds.), INOC, Izmir, Turkey, 13, pp. 181-186.
- Ounissi, M., Ziouch, O.R., Aounallah, O., 2014.** Variability in the dissolved nutrient (N, P, Si) concentrations in the Bay of Annaba in relation to the inputs of the Seybouse and Mafragh estuaries. *Marine Pollution Bulletin*, 80: 234-244.
- Parsons, T.R., Maita, Y., Lalli, C.M., 1989.** A manual of chemical and biological methods for seawater analysis. Pergamon Press, Oxford.
- Perissinotto, R., Walker, D.R., Webb, P., Wooldridge, T.H., Bally, R., 2000.** Relationships between Zoo-and Phytoplankton in a Warm-temperate, Semi permanently Closed Estuary, South Africa. *Estuaries, Coastal and Shelf Science* 51, 1-11.
- PNUE/PAM/PLAN BLEU, 2004.** L'eau des Méditerranéens: situation et perspectives. rapports techniques du PAM, No. 158, PAM, PNUE/PAM, Athènes.
- Preston, S.D., Bierman, J.R.V.J., Silliman, S.E., 1989.** An evaluation of methods for the estimation of tributary mass loads. *Water Resour. Res.* 25(6): 1379-1389.
- Prud'homme, M., 2001.** Perspectives de l'offre et la demande d'engrais dans le monde. 7e Rencontres Internationales de l'AFCOME Bulk Blending 2001 Bordeaux, 14-16 novembre 2001, 11p.
- Ragueneau, O., Tréguer, P., 1994.** Determination of biogenic silica in coastal waters: Applicability and limits of the alkaline digestion method. *Marine Chemistry* 45: 43-51.
- Rodier, J., 1996.** L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer. Dunod, Paris.
- Saker, I., 2007.** Caractères chimiques des effluents industriels directs introduits au littoral d'Annaba. Mémoire de Magister, Univ. Annaba. 38p.
- Scully, M.E., Friedrichs, C. Brubaker, J., 2005.** Control of Estuarine Stratification and Mixing by Wind. Induced Straining of the Estuarine Density Field. *Estuaries*, 28(3): 321-326.
- Siegrist, R., Witt, M., Boyle, W.C., 1976.** Characteristics of rural household wastewater. *Journal of the Environmental Engineering Division, American Society of Civil Engineers*, 102 (EE), 533-548.
- Vieneras, B., 2001.** Faecal separation and urine diversion of nutrient management of household biodegradation waste and wastewater. Licentiate Thesis. Institutionen, för lantbruksteknik. Swedish University of Agricultural Sciences. Report 244 ISSN 00283-0086, ISRN SLU-LT-R-244-SE.
- Whitfield, A.K., 1992.** A characterization of southern African estuarine systems. *Southn Africa Journal of Aquatic Sciences* 18: 89-103.
- Ziouch, O.R., 2007.** Hydrologie et biogéochimie du complexe estuarien du Mafragh et de ses panaches littoraux. Mémoire de Magister, Université d'Annaba, 54p.

Chapitre III. Résultats

Chapitre III. Résultats

1. Hydrologie et variations des nutriments aux embouchures des estuaires

1.1. Hydrologie aux embouchures des estuaires

Dans les milieux de transition ouverts et à salinité variable, les conditions halines conditionnent le chimisme, la biologie et la distribution des peuplements estuariens. En raison de leurs fortes variabilités dans un estuaire très dynamique, la température et la salinité constituent une importance écologique majeure. Dans les eaux des oueds Seybouse et Mafragh, la température montre des fluctuations qui sont en fait dépendantes des conditions atmosphériques.

Globalement, la [figure 19](#) indique que la température des eaux des deux estuaires varie de 9°C en hiver à 30°C en été, pour une moyenne annuelle de 19°C, et que la salinité varie entre 0,1 et 12 psu. La température dans l'estuaire de Seybouse varie entre 5,5°C et 30°C ([Figure 19a](#)) alors que dans l'estuaire de la Mafragh, elle varie entre 10 et 29,8 °C avec une moyenne de 18,7 ([Figure 19b](#)). Les variations saisonnières de la salinité montrent qu'en hiver les eaux de surface sont typiquement douces (0,4) et présentent une moyenne annuelle de 3,32 psu avec un maximum de 12 enregistré en été (Aout 2012) ([Figure 19b](#)). Dans l'estuaire de Seybouse, les débits ont été relevés plusieurs fois dans l'année. Deux grandes crues sont enregistrées en Janvier et en Février 2012 avec une valeur maximale de 187 m³. s⁻¹ signalée en Janvier 2012 ([Figure 19a](#)). Dans l'estuaire de Mafragh, 2 grands pics de crue (211 et 289 m³. s⁻¹) sont enregistrés pour Janvier 2011 et Janvier 2012 ([Figure 19b](#)).

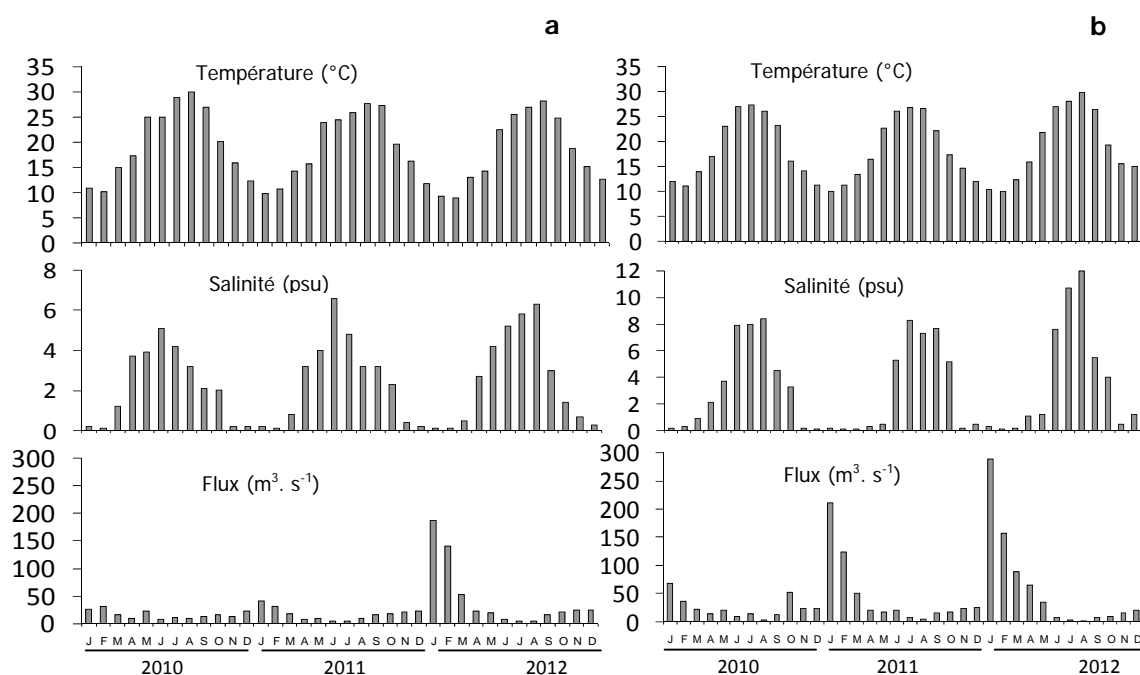


Figure 19: Variations de la température, de la salinité et de flux dans les estuaires Seybouse (a) et Mafragh (b). (Janvier 2010 - Décembre 2012).

1.2. Variations des nutriments et le flux aux embouchures des estuaires

Les résultats présentés dans la [figure 20](#) montrent que les eaux de la Seybouse sont fortement chargées d'azote minéral dissous de formes (NID= $\text{NH}_4 + \text{NO}_2 + \text{NO}_3$) et du phosphore (PO_4). La variation saisonnière des teneurs en nitrates (NO_3) fluctue entre 0,2 et 38 $\mu\text{moles. l}^{-1}$ avec une moyenne annuelle de 12 $\mu\text{moles. l}^{-1}$.

Globalement en période humide, les concentrations sont un peu élevées (2,7 à 38 $\mu\text{moles. l}^{-1}$) par rapport à la période sèche (0,2 à 25 $\mu\text{moles. l}^{-1}$). La variation saisonnière des nitrites (NO_2) qui constitue un processus de conversion de 10% de l'azote minéral dissous suit, en particulier les mêmes tendances que les nitrates (NO_3). Selon l'année, les concentrations élevées de l'ammonium (NH_4) atteignent 54 à 88 $\mu\text{moles. l}^{-1}$. Ces concentrations représentent 18 fois celles enregistrées à l'embouchure de la Mafragh.

Au cours de la saison sèche, les teneurs moyennes en NH_4 dans l'estuaire de la Seybouse sont très élevées (17-52 $\mu\text{moles. l}^{-1}$). Les formes oxydées d'azote (NO_3 et NO_2) présentent généralement une faible fraction par rapport au NH_4 qui est la proportion la plus dominante (60-80% NID). A l'embouchure de la Seybouse, les concentrations de NTD atteignent une moyenne de 63 $\mu\text{moles. l}^{-1}$ ([Figure 20](#)) où les teneurs annuels fluctuent entre 12 et 115 $\mu\text{moles. l}^{-1}$. Le NOD représente une fraction minoritaire de 21% de l'azote total dissous, alors pour la fraction inorganique l' NH_4 représente 53% et les NO_3 21%. Au sein du PTD, le POD représente 52%, la forme organique (POD) domine avec une portion de 52% tout le temps où la valeur moyenne annuelle est de 9,4 $\mu\text{moles. l}^{-1}$. Au cours de l'année les teneurs en SiO_4 fluctuent entre 8 et 49 $\mu\text{moles. l}^{-1}$ avec une moyenne de 23 $\mu\text{moles. l}^{-1}$. En période humide les concentrations ont augmenté à des valeurs maximales atteignent 49 $\mu\text{moles. l}^{-1}$ respectivement.

A l'embouchure du Mafragh la forme oxydée de l'azote est de 55% du total de l'azote inorganique dissous. Les teneurs moyennes en PO_4 sont comprises entre 1 à 2 $\mu\text{moles. l}^{-1}$, avec une valeur maximum de 3,5 $\mu\text{moles. l}^{-1}$ enregistrée au cours de la période humide de 2010. Les teneurs de NTD atteignent en moyenne 36 $\mu\text{moles. l}^{-1}$ ([Figure 20](#)) où les teneurs fluctuent entre 5 et 90 $\mu\text{moles. l}^{-1}$. Le NID représente 59% de l'azote total dissous, 25% sous forme de NO_3 et 28% sous forme de NH_4 . Le PID présente toujours la principale composante du PTD formant 53%. Les teneurs du PTD fluctuent au cours des saisons entre 0,3 et 60 $\mu\text{moles. l}^{-1}$ avec une moyenne annuelle de l'ordre de 11 $\mu\text{moles. l}^{-1}$. Durant la période sèche, les teneurs des silicates (SiO_4) ont diminué à une valeur plus faible (15 $\mu\text{moles. l}^{-1}$) alors en période pluvieuse les valeurs ont augmenté jusqu'à 80 $\mu\text{moles. l}^{-1}$. En comparaison avec SiO_4 , il n'y avait pas la même tendance saisonnière apparente avec les formes de NID et PO_4 .

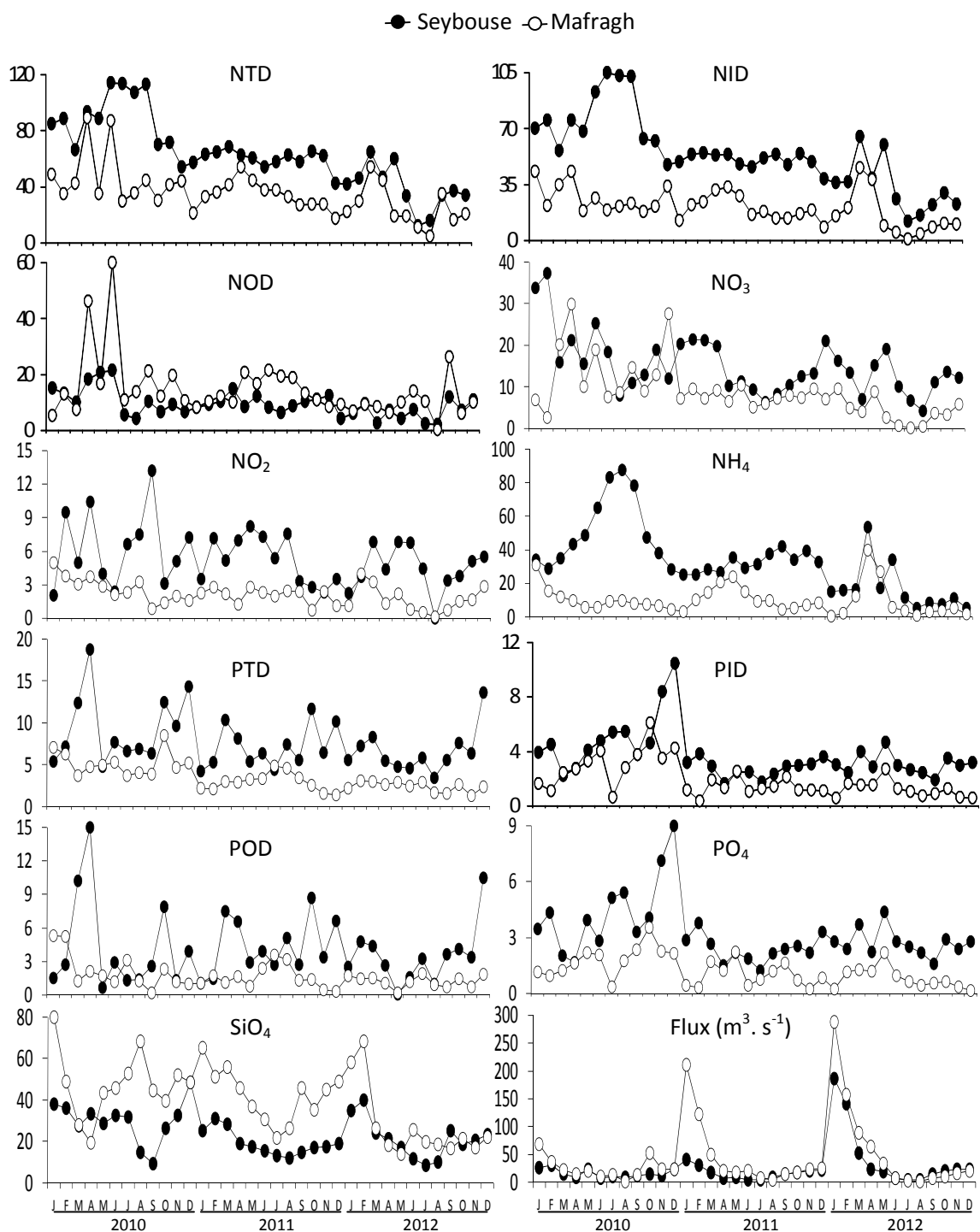


Figure 20: Variations des nutriments ($\mu\text{moles. l}^{-1}$) et de flux aux embouchures (stations: S7 et S8) de la Seybouse et Mafragh. (Janvier 2010 - Décembre 2012).

Les flux de nutriments aux embouchures des estuaires étudiées sont présentés dans le [tableau 11](#). Le flux au niveau des estuaires dépend principalement de l'écoulement des eaux chargées de nutriments ([Tableau 11](#), [figure 19](#), [20](#)). Les flux de NTD dans l'ensemble des estuaires fluctuent entre 370t/y et 900 t/y, alors que le flux de Si-SiO₄ fluctuent entre 732 et 2 421 t/y ([Tableau 11](#)). Le NID représente la fraction majoritaire de l'azote total dissous (64-83% NTD).

En terme de décharge spécifique le NID à Seybouse atteint des valeurs maximales de l'ordre de 754 kg N km⁻² y⁻¹. Toutefois la décharge en Si-SiO₄ en période humide et sèche est très remarquable aussi elle fluctue respectivement entre 410 kg Si km⁻² y⁻¹ et quelques dizaines de kg Si km⁻² y⁻¹. Au cours de la période d'étude les décharges en P-PO₄ fluctuent entre 1 et 25 kg Si km⁻² y⁻¹. Les rapports molaires SiO₄/NID ne dépassant pas 1,6 en moyenne à Seybouse et 5,8 à Mafragh. Le rapport NID/PO₄ reste encore altéré par suite de l'abondance des phosphates comparativement aux concentrations du NID où les rapports varient entre 6,3 et 8 à Seybouse et 7,7 et 12,3 pour Mafragh (voir le [tableau 11](#)).

Table 11: Flux de nutriments en (t/an) aux embouchures de la Seybouse et Mafragh et ratio molaire de Redfield N:P (NID:P-PO₄), Si:N (Si-SiO₄: NID). (Janvier 2010-Décembre 2012).

	Seybouse			Mafragh		
	2010	2011	2012	2010	2011	2012
Flow (m ³ s ⁻¹)	16	17	43	25	45	58
NTD	911	1 200	1 139	494	583	647
NID	780	1 013	1 008	318	368	424
NOD	132	187	140	163	214	223
N-NH ₄	474	554	481	153	165	192
N-NO ₃	248	362	428	132	158	176
N-NO ₂	58	97	99	57	45	55
PTD	225	263	371	118	105	148
PID	119	138	175	75	49	65
POD	104	125	197	46	56	83
P-PO ₄	105	126	161	46	30	44
Si-SiO ₄	732	971	1 605	1 188	2 136	2 421
N:P (NID:P-PO ₄)	7,4	8,0	6,3	7,7	12,3	9,6
Si:N (Si-SiO ₄ : NID)	0,9	1,0	1,6	3,4	5,8	5,7

Abréviations: Azote total dissous (NTD); Azote inorganique dissous (NID); Azote organique dissous (NOD); Phosphore total dissous (PTD); Phosphore inorganique dissous (PID); Phosphore organique dissous (POD); Azote (N); Phosphore (P); Silicium (Si); Silicate (SiO₄); Phosphore organique dissous(POD).

2. Hydrologie et variations des nutriments dans la baie d'Annaba

2.1. Hydrologie de la baie d'Annaba

Les estuaires conditionnent la salinité des stations marines soumises à ces panaches ou elle fluctue avec l'importance des apports lors de l'ouverture du chenal. La température des eaux dans la baie varie entre 12°C en Février et 30°C en Août avec des valeurs moyennes de l'ordre de 21°C ([Figure 21](#)). La salinité en surface varie entre 28 psu et 38 psu avec une moyenne annuelle ne dépassent pas 21,5°C. En

profondeur les valeurs oscillent entre 31,3 psu et 38,2 psu avec une moyenne de l'ordre de 32,7 psu. Proche de la Mafragh des valeurs dans la station panache (S4) fluctuent entre 32 psu à 37,5 psu (Figure 21). Généralement on remarque qu'il n'y a pas de tendance claire entre les 6 stations, sauf en période humide surtout pour la station panache (S6) près de la Seybouse où l'on enregistre de faibles valeurs de salinité de l'ordre de 27,7 psu et 37,2 psu (Figure 21).

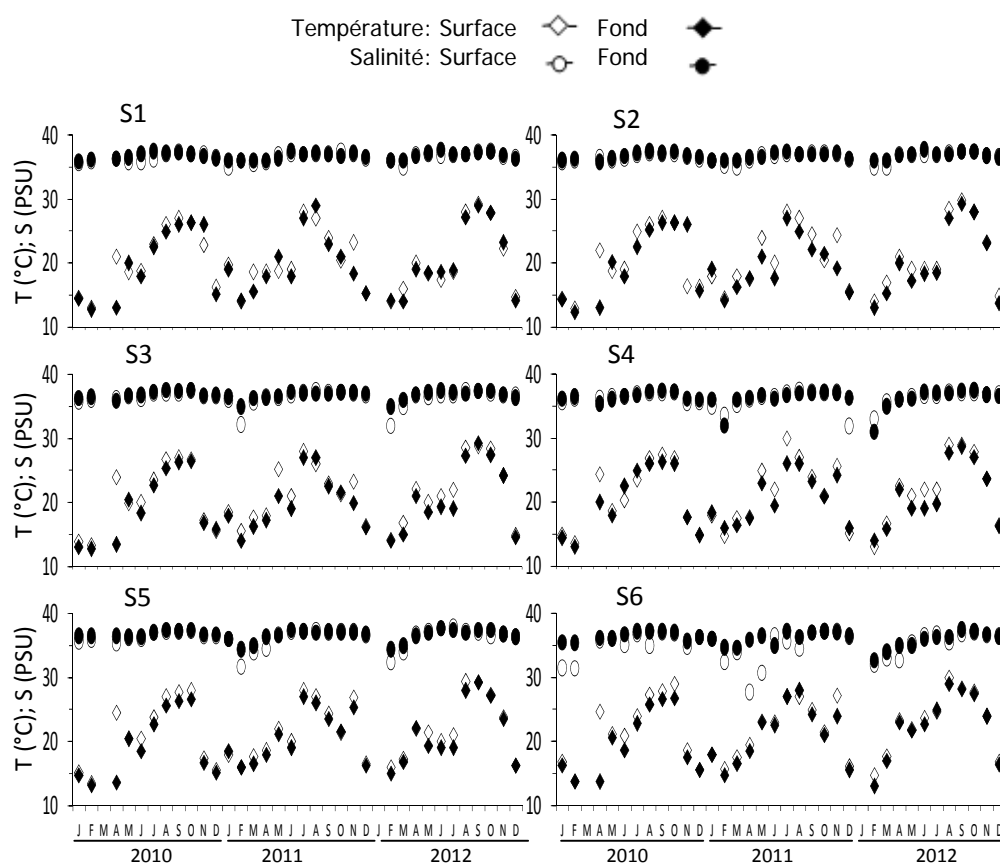


Figure 21: Variations de la température et la salinité dans la baie d'Annaba. (Janvier 2010-Décembre 2012).

2.2. Variations des nutriments dans la baie d'Annaba

Le NTD dans la baie atteint des valeurs moyennes de l'ordre de 14 $\mu\text{moles l}^{-1}$ avec des teneurs fluctuant entre 6 et 42 $\mu\text{moles l}^{-1}$ (Figure 22a, 22b). La fraction organique (NOD) forme 60%, 22% pour NO_3 et NH_4 représente 13%. Comme le montre la figure 22a et 23a les concentrations de nutriments dans les stations intérieures du littoral adjacent (S4, S6) soumises aux panaches des estuaires (Mafragh et Seybouse) sont relativement élevées. En surface les teneurs moyennes du NID dans la station (S6) voisine du panache de la Seybouse est de l'ordre de 10 $\mu\text{moles l}^{-1}$, le NO_3 représente la fraction la plus dominante (46-63% NID).

Les concentrations du NID dans la station (S4) soumise au panache du Mafragh atteignent $\frac{1}{2}$ des valeurs trouvées dans la station (S6). Des teneurs faibles du NID sont remarquables au niveau des eaux des stations (S1, S2, S3, S5) soumises aux influences des courants d'eaux modifiés de l'atlantique, alors que de fortes teneurs qui atteignent $25 \mu\text{moles. l}^{-1}$ ont été trouvées au niveau de la station (S6) (Figure 22a). L'évolution des teneurs en NH_4 au cours de la période d'étude montre une très grande variabilité où les valeurs fluctuent entre 0,2 et $12 \mu\text{moles. l}^{-1}$. La moyenne annuelle est de l'ordre de $1,7 \mu\text{moles l}^{-1}$.

Dans les eaux extérieures loin des influences des panaches des estuaires les teneurs moyennes en NH_4 sont particulièrement faibles ($1,5 \mu\text{moles. l}^{-1}$), alors que dans les eaux des stations du littoral adjacent elles sont de l'ordre de $3 \mu\text{moles. l}^{-1}$ (Figure 22a, 22b). Ces constatations soulignent l'importance de l'enrichissement continental induit par les apports terrestres. Les teneurs des nitrates NO_3 sont faibles au cours de l'année variant en moyenne entre 0,3 et $15 \mu\text{moles. l}^{-1}$ avec une moyenne de l'ordre de $2,4 \mu\text{moles. l}^{-1}$ (Figure 22a, 22b). Comme pour l'ammonium, les stations reculées vers le large accusent les faibles valeurs moyennes de l'ordre de $2,3 \mu\text{moles. l}^{-1}$ à la différence des stations plus influencées par les extrusions continentales où les valeurs sont bien plus supérieures allant jusqu'à $5 \mu\text{moles. l}^{-1}$ dans la station (S6).

De même, la répartition verticale ne montre pas de tendance à l'augmentation en profondeur mais plutôt une supériorité des valeurs de surface à la station (S6). Sur le plan saisonnalité, c'est en période humide que les teneurs augmentent en particulier en Janvier 2011 et Février 2012 par suite d'apports continentaux comme le témoigne l'abaissement de la salinité en cette période. On constate en effet que les teneurs de nitrate sont 5 à 7 fois plus élevées en période humide qu'en période sèche. La matière organique dissoute sous forme d'azote organique dissous (NOD) est considérablement abondante dans la côte d'Annaba où les teneurs fluctuent entre 4 et $11 \mu\text{moles. l}^{-1}$, les plus élevées valeurs sont de l'ordre de $25 \mu\text{moles. l}^{-1}$ (Figure 22a, 22b).

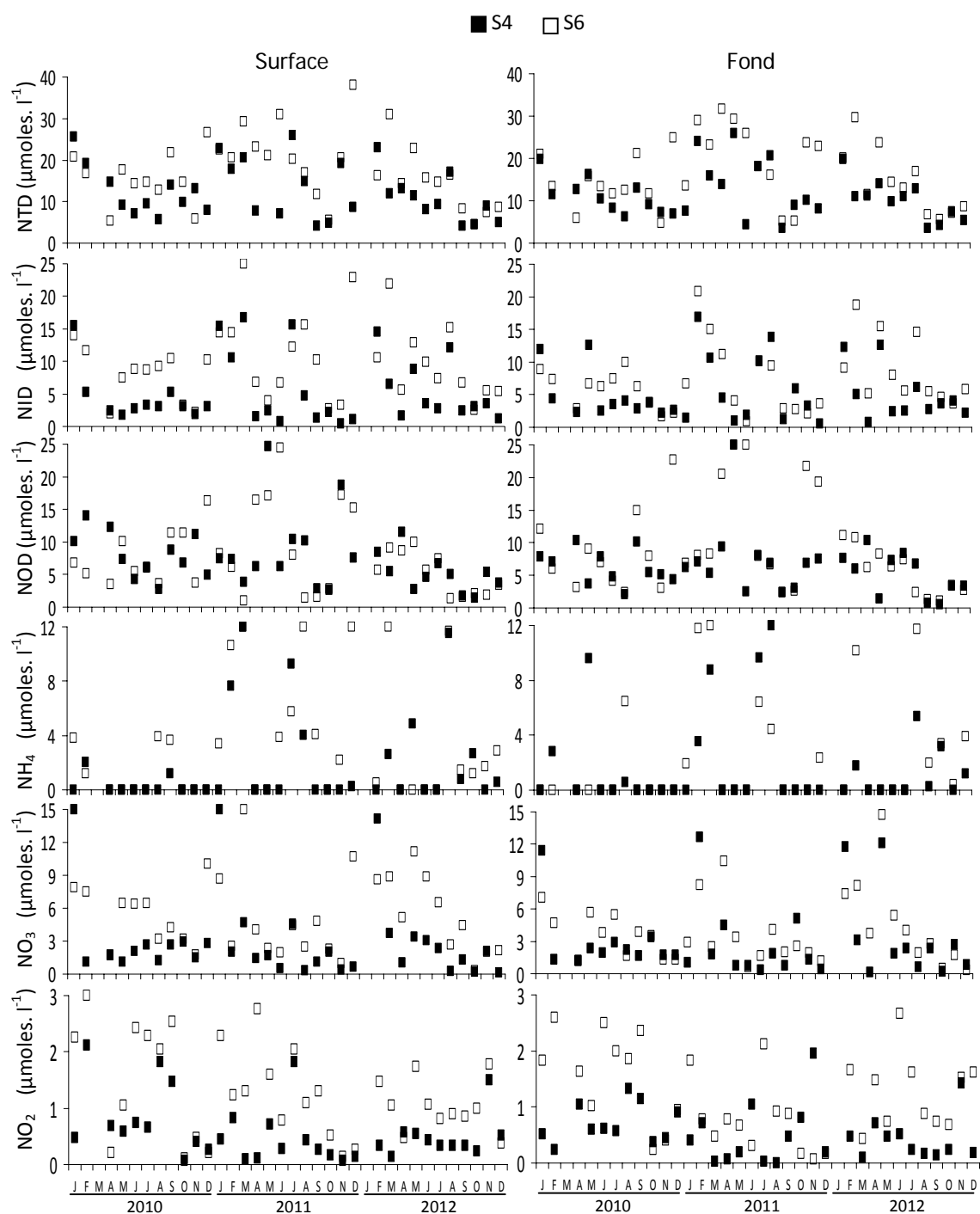


Figure 22a: Variations des nutriments dans les stations (S4, S6) de littoral adjacent d'Annaba. (Janvier 2010-Décembre 2012).

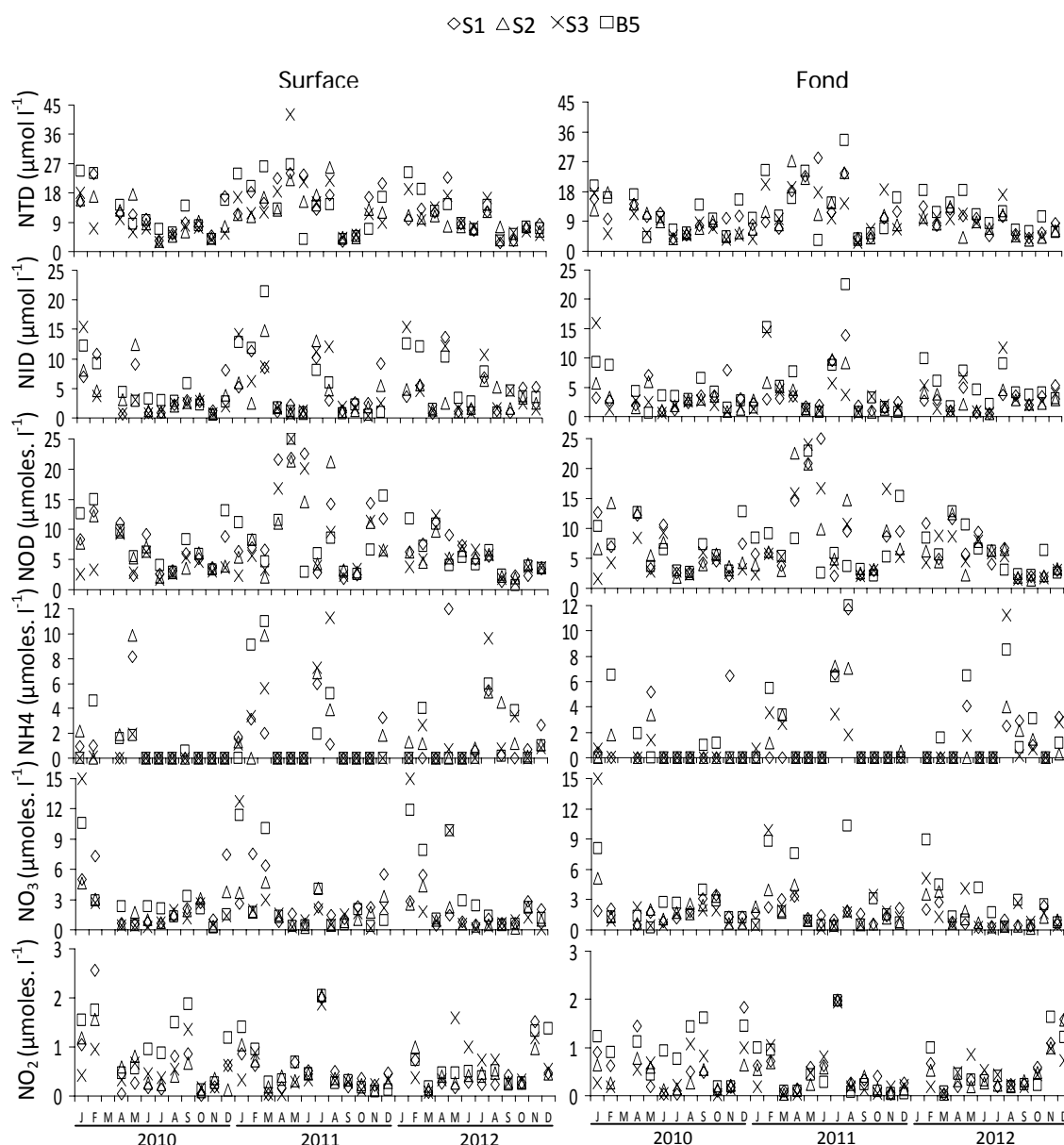


Figure 22b: Variations des nutriments dans les stations (S1, S2, S3, S5) au large de la baie d'Annaba. (Janvier 2010-Décembre 2012).

En termes de PTD, les teneurs varient entre 0,1 et 8 $\mu\text{moles. l}^{-1}$ avec une moyenne de 3 $\mu\text{moles. l}^{-1}$ (Figure 23a, 23b). Au sein du PTD, le POD représente 28% et les PID représentent 72%. Les valeurs du POD fluctuent pendant l'année avec une faible moyenne de 0,6 $\mu\text{moles. l}^{-1}$. Le maximum est de l'ordre de 3 $\mu\text{moles. l}^{-1}$. Très généralement les eaux de surface ont montré des teneurs assez faibles et comparables à celles des eaux du fond où les valeurs atteignent en moyenne de 0,6 à 0,9 $\mu\text{moles. l}^{-1}$. Généralement, il n'y a pas une tendance claire dans la distribution du phosphore organique dans la baie, mais ce que l'on peut constater c'est que cette tendance atteste de l'origine endogène du POD. Comme l'azote oxydé le PO_4 montre des fluctuations irrégulières (Figure 23a, 23b).

Des teneurs moyennes varient entre 0,5 et 1,5 $\mu\text{moles. l}^{-1}$. Les stations reculées vers le large accusent les faibles valeurs de l'ordre de 0,2 et 1,3 $\mu\text{moles. l}^{-1}$ à la différence des stations plus influencées par les extrusions continentales où les valeurs sont bien plus supérieures allant jusqu'à 3 $\mu\text{moles. l}^{-1}$ dans la station (S4, S6) (Figure 23a). La distribution verticale ne montre pas de différences entre les valeurs du fond et celles de la surface et les teneurs sont sensiblement comparables (2 $\mu\text{moles. l}^{-1}$). Les variations saisonnières sont très peu marquées mais les valeurs accusent un maximum en période sèche pour les stations avancées vers la côte.

Cet enrichissement devrait être soutenu par les extrusions continentales d'origine urbaine (Figure 23a). Cette richesse coïncide avec la saison touristique au cours de laquelle les rejets domestiques sont collectés et rejetés dans les bassins de décantation dans la zone Est de la baie. La forme de silicates SiO_4 constitue la fraction la plus abondante (>70%) de la matière minérale dissoute du silicium (Si). A l'opposé de l'estuaire de la Seybouse et la Mafragh. Bien que les teneurs des SiO_4 dans la baie d'Annaba montrent de faibles valeurs fluctuant entre 0,1 et 12 $\mu\text{moles. l}^{-1}$, avec une moyenne de 6,2 $\mu\text{moles. l}^{-1}$ (Figure 23a, 23b). Pour la distribution du silicium on remarque qu'il n'y a pas une tendance claire entre les 6 stations, mais on peut constater que les valeurs sont un peu élevées (7 $\mu\text{moles. l}^{-1}$) dans la zone plus directement sous l'influence des apports estuariens (stations S4, S6) (Figure 23a) par rapport aux stations; S1, S2, S3 et S5. Les concentrations des SiO_4 dans les eaux de surface sont un peu plus élevées que celles des eaux du fond, avec une moyenne de 5,3 $\mu\text{moles. l}^{-1}$ à la surface et 4,1 $\mu\text{moles. l}^{-1}$ dans le fond. Durant la période humide les teneurs augmentent à 12 $\mu\text{moles. l}^{-1}$.

En revanche, la période sèche est marquée par des teneurs moins faibles (3,4 $\mu\text{moles. l}^{-1}$). La côte voisine à l'estuaire paraît subir les influences enrichissantes des apports estuariens supportant d'importantes productions biologiques. L'ensemble de ces produits biologiques (Chl*a* et BSi) est en moyenne plus abondant dans la station S4, S6 (Figure 23a). Toutefois dans la baie la silice biogénique (BSi) représente seulement 12% du Si. Dans la baie les teneurs moyennes de BSi fluctuent entre 0,1 et 1,7 $\mu\text{moles. l}^{-1}$ avec une moyenne annuelle de l'ordre de 0,9 $\mu\text{moles. l}^{-1}$ (figure 23a, 23b). Dans l'espace, les stations les plus néritiques (S1, S2, S3, S5) paraissent les plus pauvres (0,5 $\mu\text{moles. l}^{-1}$ en moyenne annuelle) où des valeurs minimales variant entre 0,1 à 0,7 $\mu\text{moles. l}^{-1}$ (Figure 23b) à l'opposé des stations côtières (S4 et S6) sous l'influence des apports de Seybouse et de Mafragh où les valeurs maximales atteignent 1,5 $\mu\text{moles. l}^{-1}$ (Figure 23a). Les variations saisonnières suivent sensiblement celles de Chl*a* avec des pics en période humide (Mars et Avril) et des minima en période sèche. On note des valeurs moyennes en surface atteignant 1,5 $\mu\text{moles. l}^{-1}$ et en profondeur 1,2 $\mu\text{moles. l}^{-1}$ (Figure 23a, 23b). La biomasse chlorophyllienne (Chl*a*) constitue un stock important tout au long des saisons avec des valeurs moyennes variant selon la station entre 1,4-2,6 $\mu\text{g. l}^{-1}$ (Figure 23a, 23b). La baie fonctionne en effet comme un véritable bassin de production primaire avec un maximum atteignant 7 $\mu\text{g. l}^{-1}$ au niveau de la

station (S4). Loin du littoral adjacent (S1, S2, S3, S5) les concentrations ne dépassent pas $5 \mu\text{g. l}^{-1}$ (Figure 23b). Une production de $2,3 \mu\text{g. l}^{-1}$ en saison humide ouverte au continent est consécutive aux fortes fertilisations continentales. Par contre à la période de fermeture, la biomasse en Chl a baisse à de $1,2 \mu\text{g. l}^{-1}$. On peut constater que ce stock algal diminue presque de la moitié lorsque la baie se confine de côté estuariens, en période d'isolement hydrologique. Dans la colonne d'eau, la biomasse moyenne en Chl a des eaux de surface est souvent assez supérieure ($1,9 \mu\text{g. l}^{-1}$) à celle des eaux du fond ($0,9 \mu\text{g. l}^{-1}$). Ces valeurs indiquent que les eaux de surface sont plus productives que les eaux de fond.

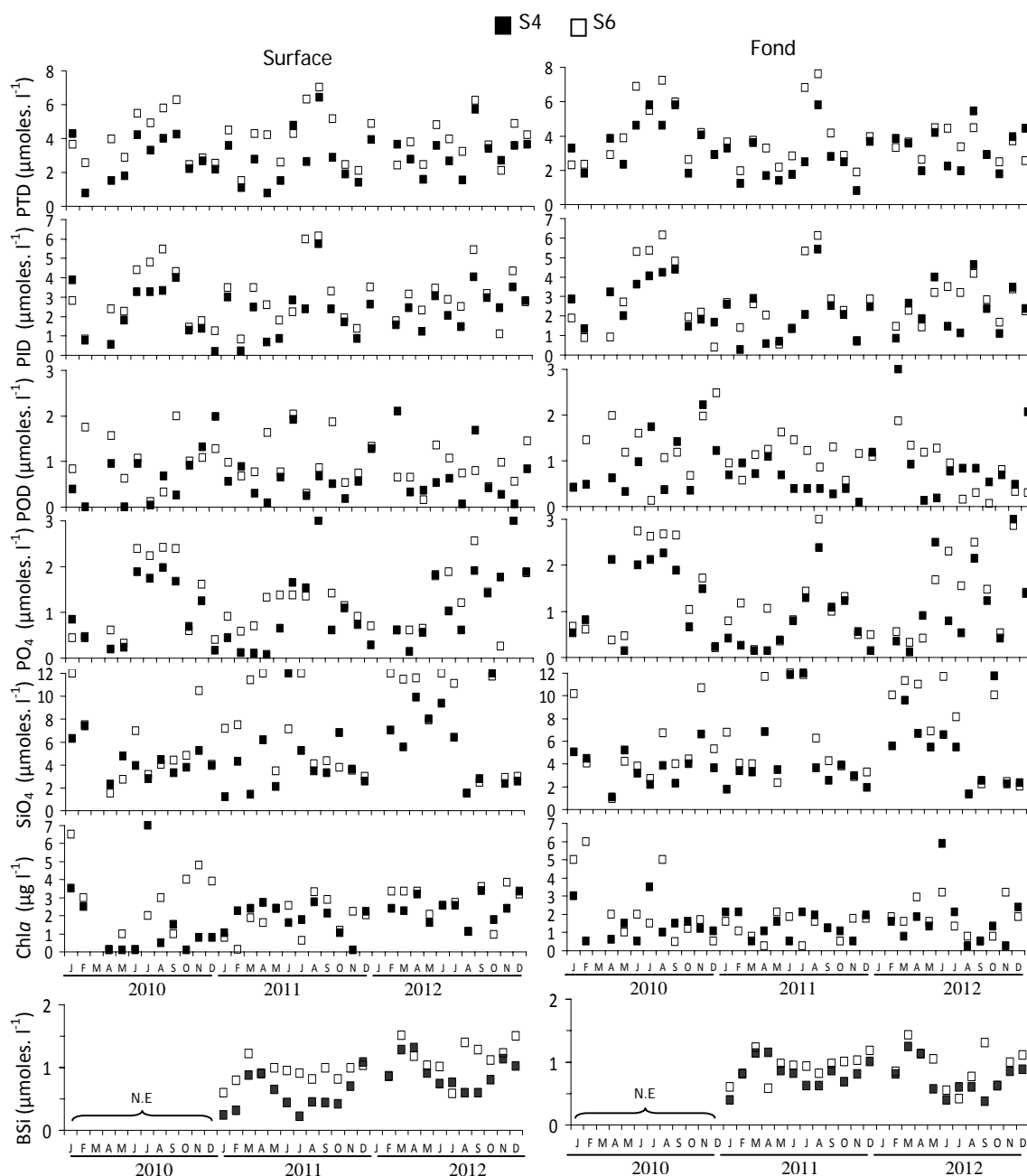


Figure 23a: Variations des nutriments et de la matière organique particulaire dans les stations (S4, S6) de littoral adjacent d'Annaba, N.E: non échantillonnée. (Janvier 2010-Décembre 2012).

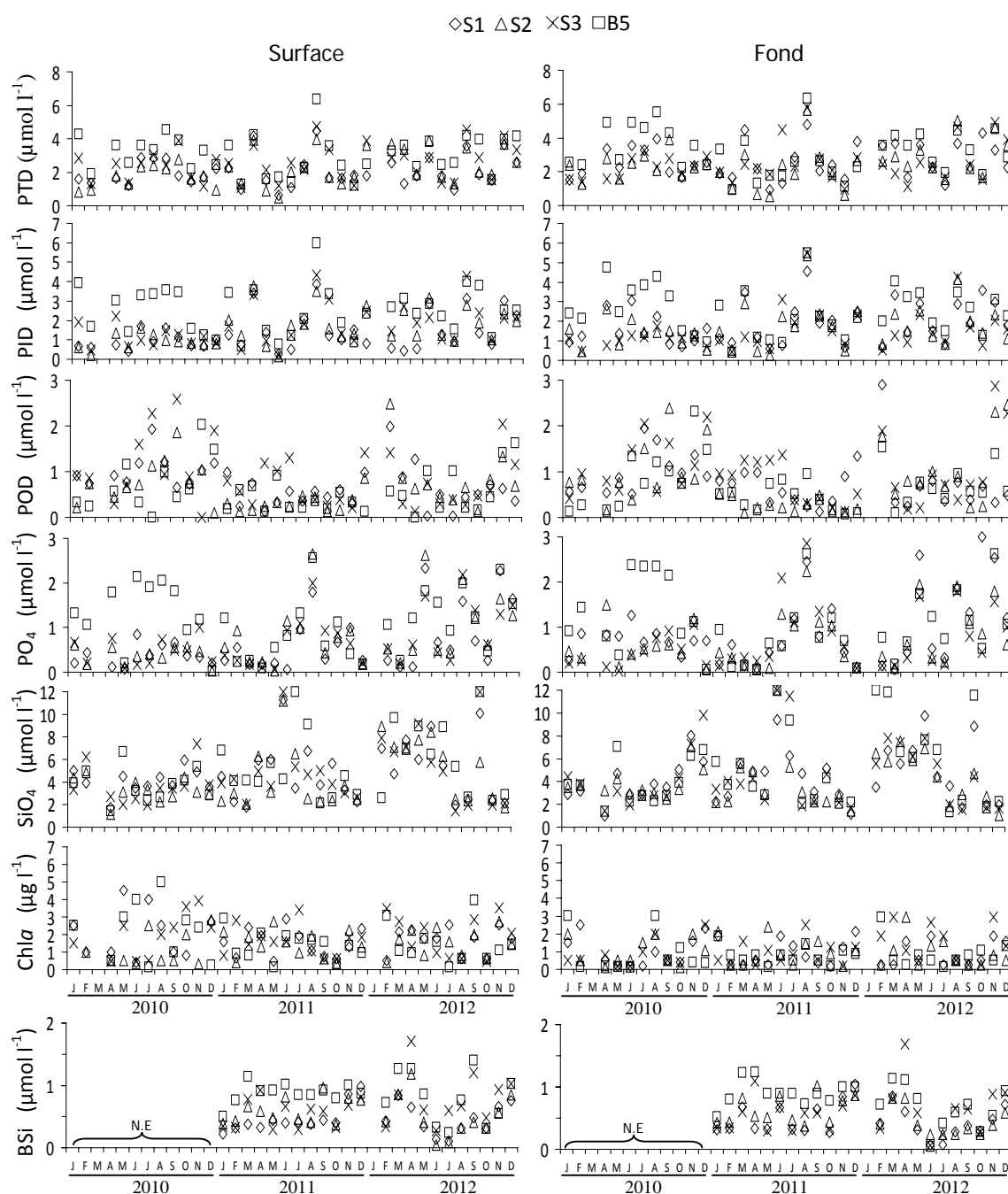


Figure 23b: Variations des nutriments et de la matière organique dans les stations (S1, S2, S3, S5) au large de la baie d'Annaba, N.E: non échantillonnée. (Janvier 2010-Décembre 2012).

Sur une autre considération écologique, les rapports de Redfield dans la plupart des cas de distribution saisonnière de nutriments dans toutes les stations de la baie montrent que dans 50 à 70%, le ratio $NID:PO_4 < 10$ et dans 30 à 40% cas le ratio $SiO_4:NID < 1$. Autrement dans les eaux de la baie d'Annaba un déséquilibre de rapport est plus évident où la distribution spatiale montre aussi un ratio $NID:PO_4$ fluctuant entre 8,5 to 15,6 et un déséquilibre du rapport à l'avantage de l'azote où le $SiO_4:NID$

varie autour de la valeur 2 (0,9 à 2,7) (Tableau 12). En outre, le rapport NOD:NID, qui traduit quelque peu le rendement de conversion de la matière minérale en matière organique, est plus élevé (NOD:NID= 4) dans les stations les plus reculées au large (stations S1, S2, S3, S5). A l'inverse, des stations les plus côtières (S4, S6) où le rapport de conversion NOD:NID est faible (2,8). Ces valeurs traduisent un meilleur rendement de conversion du stock minéral en matière organique pour les stations loin des influences continentales et inversement (Tableau 12).

Tableau 12: Variations des rapports de Redfield (NID:PO₄, SiO₄:NID, NOD:NID) dans la baie d'Annaba. (Janvier 2010-Décembre 2012).

Stations		S1	S2	S3	S4	S5	S6
NID:PO ₄	Surface	15,3	15,4	15,6	15,1	12,7	11,4
	Fond	8,5	11,8	13,1	13,6	15,4	10,7
	Moyenne	11,9	13,6	14,3	14,3	14,1	11,1
SiO ₄ :NID	Surface	2,7	2,3	2,5	2,1	2,1	0,9
	Fond	2,4	2,6	2,7	1,6	2,2	1,4
	Moyenne	2,5	2,4	2,6	1,8	2,1	1,1
NOD:NID	Surface	4,3	3,7	5,9	3,8	3,4	1,2
	Fond	3,8	3,9	4,5	3,0	2,9	3,2
	Moyenne	4,0	3,8	5,2	3,4	3,2	2,2

Discussion

Discussion

L'objectif de cette étude est de déterminer les conditions hydrologiques du système estuarien et du littoral adjacent dans l'optique de la problématique de l'interaction continent-mer et des transferts biogéochimiques de matières qui s'y produisent. Il s'agit d'une part de comprendre la dynamique et le transfert de matières minérales et organiques du bassin versant au littoral et d'évaluer le niveau d'enrichissement chimique de l'estuaire et de sa côte voisine d'autre part. Localement, ces études constituent une base préalable au plan hydrologique et à l'aménagement intégré du système estuarien du Mafragh-Sebyouse et de la côte adjacente.

Caractéristiques de l'environnement littoral

Dans un contexte local, les estuaires d'Algérie sont très peu connus, seulement deux ont été très récemment explorés: [Pauc \(1989, 2003\)](#) pour l'estuaire du Mazafran et [Haridi \(2010\)](#), [Kebabsa \(2009\)](#), [Khélifi-Touhami et al. \(2006\)](#), [Ounissi et al. \(2008, 2014\)](#), [Ziouch \(2007\)](#) pour l'estuaire du Mafragh. Si l'estuaire du Mazafran avait été bien documenté sur le plan de l'intrusion marine et du comportement de la matière en suspension, les sels nutritifs et la biomasse phytoplanctonique n'ont jamais été considérés dans ces études. Donc à partir de cette recherche on a pu aussi quantifier en plus des sels nutritifs, la matière organique y compris le silicium biogénique. Il faut rappeler aussi que le silicium (Si) contribue doublement à l'élimination du carbone atmosphérique par lessivage à raison d'une mole de Si pour une mole de carbone atmosphérique et par élimination dans les fonds marins sous forme de boues à diatomées.

Une politique de l'eau efficace et cohérente doit tenir compte de la vulnérabilité des écosystèmes aquatiques situés à proximité de la côte, étant donné que leur équilibre est fortement influencé par la qualité des eaux de rivières qui s'y jettent. La protection de l'état de l'eau à l'intérieur des bassins hydrographiques apportera des bénéfices économiques en contribuant à la protection des biocénoses, y compris les ressources halieutiques côtières ([CE, 2000](#)). Pourtant l'aménagement physique et la gestion intégrée des eaux de surface et des zones littorales sont souvent oubliés dans les politiques des gouvernements méditerranéens ([Turley, 1999](#)).

En Algérie, la recherche de ces objectifs économique et écologique se justifie d'abord par la méconnaissance de l'état hydrologique des rivières et de leurs répercussions sur l'environnement littoral. Ensuite et en amont, dans les bassins versants, les pratiques agricoles et les activités industrielles ont profondément changé en même temps que la composante démographique s'est accrue rapidement. L'anthropisation des bassins versants devrait aboutir à des conséquences directes à la fois sur le chimisme des eaux de surface, des flux de matières minérales au littoral et sur le fonctionnement de l'écosystème marin ([Ibanez et Prat, 2003](#)). Aussi la construction et

l'usage non coordonné des barrages dans les deux dernières décennies, a largement modifié les pratiques agricoles et par conséquent la qualité chimique des rivières et des milieux côtiers en interaction. De plus, le climat semi-aride régnant dans la rive sud méditerranéenne, incite à tenir le plus grand compte de la qualité des eaux de surface et des flux hydriques au littoral, aussi minimes soient-ils. Selon les données de [Margat et Vallée \(1999\)](#), seul 5% des 985 km³ d'eau de surface reviennent aux rivières sud-méditerranéennes. On comprend que les ressources en eau méditerranéennes sont limitées, fragiles et menacées ([Benblidia et al., 1997](#)). Aux pressions quantitatives sur les ressources s'ajoutent les impacts des rejets d'eaux usées urbaines et industrielles (20 Milliards de m³ par an dans le seul bassin méditerranéen, selon les données du Plan Bleu).

L'Agenda ou Conférence Med. 21, rapporte que plus de 80% de la pollution de la Méditerranée est due à des activités terrestres affectant aussi bien les eaux continentales que côtières ([MEATT, 1994](#)). L'accroissement démographique avec plus de 130 Millions d'habitants vivant dans les villes côtières auquel s'ajoute 30% du tourisme mondial (près de 150 Millions de touristes ([EEA, 1999](#)) qu'accueille la Méditerranée, suppose de sérieuses menaces du littoral et de la disponibilité de l'eau. Dans cet esprit, la Conférence Med 21, qui représente un programme d'action de l'Agenda 21, les protocoles de la Conférence de Barcelone, la convention pour la protection de l'environnement et des régions côtières en Méditerranée, Barcelone, Espagne 1995, offrent des dispositifs juridiques incitant les pays méditerranéens à une meilleure gestion des bassins versants et des régions côtières.

L'atteinte des eaux de rivières et de l'environnement voisin (sol et mer) s'exprime également au niveau de la rétention démesurée des eaux dans les barrages. En effet, la construction de barrages sur le Nil et sur le Danube, par exemple, a eu de graves conséquences sur la géochimie des mers et même sur le bilan hydrologique de la Méditerranée ([Humborg et al., 1997](#); [Johnson, 1997](#); [Milliman, 1997](#)). En plus de ces célèbres travaux, [Béthoux et al. \(2002\)](#) montrent que la Méditerranée connaît des changements sur plusieurs niveaux hydrologiques, élévation de la température, des teneurs en azote (NO₃), en phosphore (PO₄) et une diminution du rapport N/P. Ces changements occasionnés dans une large mesure par l'homme, répercutent sur tous les compartiments de l'écosystème depuis les taxons phytoplanctoniques, au petits pélagiques jusqu'aux relations hydroclimatiques Méditerranée-Atlantique.

Sur un autre plan biogéochimique, des scénarios extrêmement alarmants ont été rapportés par [Béthoux \(1989\)](#): 'Les apports terrestres de phosphore s'ils se poursuivent au rythme actuel entraîneront la consommation totale de l'oxygène des eaux profondes vers 2020 pour la Méditerranée. Au début du 21 siècle la Méditerranée pourrait commencer à présenter des anoxies des eaux profondes avec pour conséquences une prochaine disparition de la faune benthique et son remplacement par des organismes anaérobies. Les délais de constitutions des zones anoxiques pourraient être repoussées, si l'on parvenait à stabiliser les apports d'origine terrestre après 2020...'

Si les diverses études montrent clairement que les activités terrestres (urbaine, industrielle et agricole), représentent la source principale de pollution en Méditerranée, il reste en revanche beaucoup de méconnaissances concernant la contribution des diverses sources d'apports au littoral (rivière, industrie, collectivités), le devenir des contaminants et les contraintes qu'ils génèrent. Dans ce contexte, de grands programmes transméditerranéens et d'envergure mondiale (FAO/CGTOS, LOICZ, INCO-FP7-1) se sont consacrés aux sources de pollutions terrestres en particulier les flux de sels nutritifs, de divers polluants et de sédiments à la mer.

Sur un plan local législatif, la Loi 02.02 du 5 février 2002 (JORA, 2002) relative à la protection et à la valorisation du littoral stipule l'obligation de contrôles réguliers des rejets urbains, industriels et agricoles susceptibles de dégrader ou de polluer le milieu marin. En application de la Loi littoral, un programme national a été entrepris en 2003 (ONEDD/MATE/05/04) ayant pour objectif l'évaluation des flux de matières minérales et organiques polluantes introduites au littoral d'Annaba par les effluents urbains et industriels et par les oueds Seybouse et Mafragh. Localement, ces études constituent une base préalable à tout aménagement intégré du système estuarien et du littoral adjacent. La Seybouse a fait ainsi l'objet de suivi depuis 2003 (Ounissi, 2007) dont cette étude en constitue une suite logique. Ces recherches ont permis de préciser la contribution des différentes sources de pollution du littoral à la suite des apports urbains, industriels et fluviaux (Goieuz, 2006; Kebabsa, 2009; Ziouch, 2007).

Bien que les estuaires restent parmi les plus importants systèmes résilients sur la terre, ils maintiennent pourtant encore leur attraction pour la vie sauvage, en dépit des activités anthropiques et des agressions terrestres (Elliot et McLusky, 2002). Ces écosystèmes offrent des potentialités unique au profit de l'homme: ils entretiennent la santé des écosystèmes par le piégeage des contaminants dans leurs sédiments alors qu'ils accueillent les poissons marins et les oiseaux migrateurs et leurs offrent les meilleures conditions de fraye et de nourriture. On constate qu'au gradient de salinité, qui caractérise les estuaires, se superposent une large variété d'habitats pour les populations marines, saumâtres et dulçaquicole (Attrill et Rundle, 2002).

En tant que zones de transitions entre le continent et la mer, les estuaires forment des écosystèmes aquatiques particuliers, caractérisés par d'intenses échanges et transformations chimiques, physiques et biologiques (Telesh, 2004). Ils constituent donc de véritables zones filtres (Conley *et al.*, 2000; Lisitzin, 1999). Ces zones agissent comme filtres en piégeant les nutriments et les contaminants et par les transformations biologiques de la matière introduite à la côte. Dans cet ordre d'idée, Lisitzin (1999) suggère que les estuaires fonctionnent comme de véritables zones tampon entre la rivière et la mer.

Sur un autre plan écologique, des relations directes entre l'importance des apports en eaux douces et les nutriments qui en sont issus et la production biologique littorale sont maintenant bien

établis (Budgen *et al.*, 1982; Daskalov, 1999; Deegan *et al.*, 1986; El-Sayed et van Gert, 1995; Estrada, 1996; Postel *et al.*, 1998; Tsai *et al.*, 1997). L'environnement côtier peut donc être hautement contrôlé par les enrichissements en nutriments d'origines fluviale et estuarienne.

La rétention des eaux des rivières est une altération anthropogénique du cycle terrestre de l'eau à côté de la surexploitation des eaux souterraines, du drainage des zones humides, de la construction des barrages, de la déforestation, de la désertification et de l'érosion des sols agricoles (Vorosmarty et Sahagian, 2000). En dépit de ces perturbations, la relation directe entre les apports hydriques de nutriments fluviaux et la productivité biologique des écosystèmes marins est universellement bien établie (Budgen *et al.*, 1982; Daskalov, 1999; Estrada, 1996; Tsai *et al.*, 1997). Ainsi, la construction du barrage d'Assouan sur le Nil a eu de graves conséquences sur la production côtière pélagique et démersale.

Wahby et Bishara (1981) rapportent que le débarquement des sardines a diminué de 95% (passant de 18 000 tonnes en 1962 à seulement 400 tonnes en 1968 et 600 tonnes en 1969) et les prises de Crevettes ont connues une baisse dramatique. En 1963 on pêchait 8 300 tonnes et on ne débarquait guère plus de 1 100 tonnes en 1969 (Esayed et van Gert, 1995). Considérant d'autres cas comme le fleuve Colorado, se jetant avec un débit amoindri par les barrages, au Pacifique Ouest (Mer du Cortez), l'un des sites les plus productifs au monde (Postel *et al.*, 1998), on y rapporte un effondrement des prises de poissons à la suite de la réduction des apports du fleuve à la mer. De même, Deegan *et al.* (1986) montrent que dans le golfe du Mexique, les mises à terres de poissons sont directement corrélées à la surface des estuaires et au débit des fleuves. En Méditerranée, les récentes études de Palomera (1992) et Lioret *et al.* (2001) sur le fleuve de l'Ebre (Espagne), ont également montré la relation entre le débit du fleuve et la pêche de l'Anchois et d'autres poissons.

A ces constatations convaincantes, s'ajoute l'altération évidente de la qualité des eaux de surface par une grande diversité de polluants d'origines agricole, urbaine et industrielle. L'une des pollutions chroniques et sévères universellement reconnue est l'eutrophisation des eaux qui retentit sur toutes les caractéristiques fonctionnelles des écosystèmes aquatiques. Ses effets bien que incontestables au niveau de la réduction de la biodiversité, restent cependant encore non quantifiés pour la production halieutique. Il faut en effet de très longues séries d'observation des prises de poissons et des apports terrestres de nutriments pour préciser la relation eutrophisation-pêche (Ibanez et Prat, 2003; Menesguen, 1991; Vollenweider *et al.*, 1992).

Kebabsa (2009) a rapporté que l'estuaire du Mafragh (coté Est d'Annaba) a connu deux phases hydrauliques majeures: ouverture (hiver et printemps) et fermeture (été et automne) qui se sont répercutées sur l'ensemble des caractéristiques physico-chimiques, chimiques et biogéochimiques. En fait, la communication avec la mer est dans une large mesure contrôlée par le débit des rivières Bounamoussa et El-Kébir qui sont eux-mêmes régulés en amont par les barrages. La période

d'ouverture comprend deux stades (ou phases) très contrastés: le stade rivière et le stade estuaire proprement dit. La période de fermeture correspond au stade lagune. L'estuaire forme ainsi trois paysages géographiques se succédant tout au long des saisons. Dans les années peu pluvieuses, l'estuaire reste fermé durant toute l'année et fonctionne ainsi comme une véritable lagune. Il s'agit alors d'estuaire temporaire très comparable aux estuaires du climat méditerranéen de l'Afrique du Sud et de l'Australie (Froneman, 2004; Hodgkin et Lenanton, 1981; Perissinotto *et al.*, 2000; Whitfield, 1992).

Par ailleurs, en l'absence d'apports continentaux, la plupart des estuaires Méditerranéens se trouvent séparés de la mer par suite de la formation de cordons littoraux, comme se fut le cas du Mafragh (Kebabsa, 2009; Ziouch, 2007). L'ouverture de ces cordons suit la période humide à forte pluviométrie ou sous l'effet de tempêtes occasionnelles pour les estuaires méditerranéens du Sud (Froneman, 2004; Hodgkin et Lenanton, 1981; Perissinotto *et al.*, 2000; Whitfield, 1992).

Variations des nutriments et le flux aux embouchures de Seybouse et Mafragh

L'environnement hydrologique des estuaires indique que les valeurs élevées de la salinité sont en effet le résultat des intrusions marines dans l'Oued lorsque le débit s'affaiblit. La fraction d'eau marine intruse dans l'Oued au point de relevé peut être estimée à partir de l'équation reprise de Geovanardi et Tromellini (1992). Cette fraction s'évalue à: $100-f$ où $f = (S_m - S_e)/S_m * 100$ avec S_m : salinité de l'eau de mer et S_e : salinité de l'échantillon. La distribution chimique des nutriments montre que en période sèche, les teneurs moyennes en NH_4 dans l'estuaire de la Seybouse sont très élevées (17-52 $\mu\text{moles. l}^{-1}$). Les formes oxydées d'azote (NO_3 et NO_2) présentent généralement une faible fraction par rapport au NH_4 qui est la proportion la plus dominante (60-80% du NID).

L'azote oxydé est pratiquement épuisé en été et seul l'ammonium, fortement concentré dans les eaux du fond, forme la source d'azote pour le phytoplancton. En outre, la dominance de l'azote réduit traduit, le comportement fortement réducteur du milieu et suppose l'existence de conditions d'anoxie régnant dans l'interface eau-sédiment. La stagnation des eaux en cette phase lagunaire, encourage l'établissement de telles situations d'anoxie du fond. Cette distribution existe souvent dans les estuaires méditerranéens (Abdel-Moati, 1999; Seirra *et al.*, 2002; Sempéré et Cauwet, 1995). Les concentrations moyennes en surface atteignent 5 $\mu\text{moles. l}^{-1}$ contre 3 $\mu\text{moles. l}^{-1}$ en profondeur. En hiver, une stratification chimique s'installe en concordance avec la stratification haline ce qui conduit à la conservation des phosphates restant plus abondant en surface en raison de leur provenance continentale.

L'estuaire de la Seybouse semble être la source anthropogène principale influençant la chimie de la baie d'Annaba. Fréhi *et al.* (2007) et Ounissi et Fréhi (1999) rapportent que des valeurs d' NH_4 de 51-87 $\mu\text{moles. l}^{-1}$ et 2-17 $\mu\text{moles. l}^{-1}$ pour le PO_4 sont estimées dans la zone côtière qui est

exposée au panache de la Seybouse. Dans le cas de l'azote, les eaux de Seybouse ont été fortement chargées en NH_4 avec les saisons atteignant une moyenne de 87,5 il y avait une variabilité inter-annuelle claire dans les niveaux nutritifs aussi bien qu'au cycle saisonnier à toutes les distributions spatiales. Cette situation peut être due d'une part à la position des stations embouchures, quasiment influencées par l'intrusion marine, et d'autre part par la régénération rapide au niveau des masses d'eau profondes comme l'on a déjà évoqué pour la distribution de l'ammonium. Les données de Fréhi (1995), Ounissi *et al.*, (1998) et Ounissi et Fréhi (1999) montrent clairement que l'environnement côtier et ses peuplements sont fortement déséquilibrés par suite des apports continentaux enrichis et pollués parvenant de Seybouse en particulier.

Aux embouchures, l'augmentation du NID et du PID peut être principalement liée aux activités agricoles intensives s'étendant dans le vaste bassin maritime des estuaires. Ounissi et Bouchareb (2013) rapportent que malgré les grandes pertes d'éléments nutritifs inorganiques dans les barrages, il y a des apports supplémentaires importants après les barrages, jusqu'embouchures et à titre indicatif ces auteurs montrent que les intrusions à l'aval des barrages en NID augmentent de 38% à 70% et celles du PID ont augmenté de 50-75%.

Contrairement à N et P, provenant surtout des apports anthropiques, SiO_4 issus de l'altération des roches et de l'érosion des sédiments, les flux reçu aux embouchures, augmentent seulement de 15 à 30% par rapport aux masses évacuées par les barrages. D'autre part, les grandes masses de matières organiques dissoutes (NOD et POD) libérées par les barrages sont en grande partie consommées en aval, le long de leur progression vers les eaux côtières. Cette élimination peut être expliquée par la consommation bactérienne (Purvina *et al.*, 2010; Weigner *et al.*, 2006; Wolfe *et al.*, 1999). Le Gal (1989) souligne que les barrages agissent comme de véritables usines biogéochimiques, en transformant les nutriments inorganiques reçus (NID et PID) en nutriments organiques dissous (POD et NOD). Ces nutriments organiques sont le fait essentiellement de l'activité métabolique d'organismes planctoniques (déchets métaboliques, lyses de microorganismes, décomposition de matières organiques,...).

Ounissi et Bouchareb (2013) indiquent que le rôle des barrages semble crucial dans les transformations biogéochimiques des éléments nutritifs. Ces effets sont largement exprimés par:

- (i) la rétention des nutriments inorganiques dissous;
- (ii) la production des matières organiques dissoutes;
- (iii) la modification de l'équilibre des rapports de Redfield (N/P/Si);
- (iv) l'oxydation de NH_4 en NO_3 (nitrification);
- (v) la modification des cycles biogéochimiques de N, P et Si;
- (vi) la limitation des flux à la mer de N, P et Si;
- (vii) la rétention de sels et de sédiments provenant des hauts des bassins.

En terme de comparaison avec d'autres estuaires dans le monde, la Seybouse et Mafragh paraissent plus enrichis en phosphate qu'en azote inorganique (NID). Ils se positionnent entre les estuaires fortement anthropisés comme le Shuangtaizihe en Chine (Jing-Zhang *et al.*, 1997), l'Ebre en Espagne (Sierra *et al.*, 2002), le Scheldt en Belgique (Meire *et al.*, 2006) et les faiblement anthropisés comparables aux Huon (Featherstone *et al.*, 2004) et Tweed (Eyre *et al.*, 2000), les deux en Australie (Tableau 13). Sur le plan régional aussi et à titre de comparaison, les fleuves européens montrent des teneurs en azote variant entre 1-12 mg. l⁻¹ et 0,2-40 mg. l⁻¹ pour le phosphore (Dederen, 1992). Le Rhône a une concentration moyenne de 3 mg. l⁻¹ d'azote et 4 mg. l⁻¹ de phosphore. Le mauvais état des rivières, des eaux de surface et des eaux côtières de l'Europe a ainsi suscité une armada de réglementations et de directives en perspective de la protection des eaux et des écosystèmes aquatiques.

Tableau 13: Teneurs en azote inorganiques dissous et en phosphates ($\mu\text{moles. l}^{-1}$) dans différents estuaires dans le monde.

Estuaires	NO ₃	NO ₂	NH ₄	NID	PO ₄	Références
Shuangtaizihe (Chine)	181	0,03	2,1	183	-	Jing-Zhang <i>et al.</i> , (1997)
Yalujiang (Chine)	310	0,79	8	318	-	Jing-Zhang <i>et al.</i> , (1997)
Gamtos (Afrique du Sud)	45	1,92	7,57	54,2	0,32	Scharler et Baird, (2005)
Tama (Japan)	11	133	216	360	-	Takashi <i>et al.</i> , (1982)
Pearl (Chine)	-	27	-	410	0,03	Deguan, (2003)
Huon (Australie)	2,6	2	30	3,6	0,31	Featherstone <i>et al.</i> , (2004)
Tweed (Australie)	4,04	-	1,79	-	0,39	Eyre <i>et al.</i> , (2000)
Housatonic (Nord USA)	23,9	-	5,99	-	1,71	Jennifer, (2006)
Scheldt (Belgique)	150	4	20	174	5	Meire, (2006)
Ebre (Espagne)	140	-	-	-	0,5	Sierra <i>et al.</i> , (2002)

Singulièrement, les eaux de Seybouse souffrent des formes réduites d'azotes dominées par le NH₄ (60%NID) alors en comparaison aux majeures fleuves méditerranéens le NO₃ est le plus abondant, le EEA (2007) rapporte que ces valeurs vont de 20 à 376 $\mu\text{moles. l}^{-1}$. Ibanez *et al.* (2008) soulignent aussi que dans la rivière d'Ebro les valeurs de NH₄ ne dépassent pas 7% du NID une valeur qui représente un équivalent de 155 $\mu\text{moles. l}^{-1}$. Ces contrastes peuvent être liés aux eaux de ménage non traitées réduisant l'oxygène et par conséquent permettant aux formes réduites d'être stables. D'un autre côté on peut dire que le mauvais renouvellement de la masse d'eau profonde en période sèche, suppose la dominance des conditions d'hypoxie favorisant le largage de formes chimiques réduites à partir du sédiment, très riche en matière organique par ailleurs. L'azote oxydé est pratiquement épuisé en été (6,6 $\mu\text{moles. l}^{-1}$) et seul l'ammonium, fortement concentré dans les eaux du fond, forme la source d'azote pour le phytoplancton. Outre, la dominance de l'azote réduit traduit, le comportement fortement réducteur du milieu suppose l'existence de conditions d'anoxie à régner à l'interface eau-sédiment.

Les conditions chimiques des estuaires indiquent un fort enrichissement au cours des saisons aussi bien par les phosphates que par l'azote minéral. Ounissi *et al.* (1998) rapportent que des concentrations de NO_3 dans la Seybouse varient entre 6,1 et 26,6 $\mu\text{moles. l}^{-1}$ alors que des valeurs enregistrées à l'embouchure atteignent 66,6 $\mu\text{moles. l}^{-1}$. C'est en automne que l'apport en phosphate est le plus important consécutivement aux amendements de terrains par les engrais phosphatés et azotés. Autrement dit les fortes quantités au niveau des embouchures des estuaires peuvent être mise sur le compte d'un largage à partir des matières en suspension MES. Il est connu en effet que les MES peuvent piéger jusqu'à 80% du phosphore dissous et en libèrent imprévisiblement des quantités variables selon les conditions chimiques, encore peu connues. De plus, les phosphates sont connus pour leurs réactivités avec les argiles et les hydroxydes de fer qui en adsorbent des fractions variables avec la salinité et le pH. Les rivières transportent d'importantes masses de sédiments en suspension correspondant à un taux d'érosion des bassins versants variant entre 64 et 374 $\text{t/km}^2/\text{an}$ selon le bassin. Ces valeurs se situent au-delà de la moyenne méditerranéenne (60 $\text{t/km}^2/\text{an}$) (Ounissi *et al.*, 2014).

Crouzet *et al.* (1999) indiquant que les décharges en azote dans les fleuves européens sont accentuées à cause de l'activité agricole. Très généralement, les concentrations en SiO_4 varient avec le cycle hydrologique de l'estuaire, on y constate de fortes valeurs pendant la période humide et on assiste à une diminution générale des teneurs durant la période sèche. Cette chute des valeurs traduit non seulement l'origine continentale du SiO_4 mais aussi la consommation accrue par les diatomées. Les processus d'absorption paraissent donc plus rapides que la régénération interne ou l'apport de la nappe et des eaux de surface. Autrement on peut dire que le contrôle biologique du silicium coïncidant souvent avec les fortes salinités rencontrées en période sèche. Inversement, aux faibles salinités de la saison pluvieuse, se superposent les fortes teneurs en silicium expliquant un comportement conservatif dépendant plutôt du contrôle physique (apports souterrain, continental et atmosphérique).

Dans les eaux des rivières étudiées les SiO_4 semblent naturellement faiblement chargées (moyennes mondiale 150 $\mu\text{moles. l}^{-1}$, Tréguer *et al.*, 1995) avant même de se déverser dans les barrages. En amont des barrages, les teneurs en SiO_4 ne sont que d'ordre de 90-100 $\mu\text{moles. l}^{-1}$ et baissent jusqu'à 55-90 $\mu\text{moles. l}^{-1}$ aux embouchures. Ounissi et Bouchareb (2014) rapportent que les masses de SiO_4 déjà réduites naturellement dans nos rivières et par le faible écoulement et par la nature géologique des roches et sédiments pauvres en Si. Le Si est d'avantage amoindri par de fortes éliminations dans les barrages à des taux dépassant 50%. Il est important de souligner par ailleurs que ces taux de rétentions sont remarquablement comparables en terme des concentrations avec ceux d'un barrage sous climat méditerranéen semi-aride en Australie (Cook *et al.*, 2010), où les PO_4 ont été retenues à 77%, les NO_3 à 92% et le SiO_4 à 39%.

Dans les réservoirs tempérés de la Marne, la Seine et de l'Aube, (Garnier *et al.*, 1999), il est observé de faibles rétentions de NO_3 (40%) mais des taux plus élevés pour le SiO_4 (50%) et 60% pour les PO_4 . Dans un autre réservoir tempéré d'Iron Gate I construit sur le Rhin, Humborg *et al.* (2000) rapportent que plus de 80% de la réduction du Si est liée à la rétention dans ce grand réservoir d'Europe. Très généralement, les teneurs en SiO_4 restent faibles aux embouchures de la Seybouse et Mafragh (39 à 61 $\mu\text{moles. l}^{-1}$) et sont bien inférieures aux valeurs mondiales se situant autour de 150 $\mu\text{moles. l}^{-1}$. Ceci est indéniablement le fait de la rétention des barrages en plus des effets des érosions et de la désalinisation des sols (Ounissi et Bouchareb, 2014).

La forme organique dissoute de l'azote constitue une autre réserve nutritive très importante dépassant souvent le stock minéral. Dans l'estuaire du Seybouse et Mafragh le NOD forme un stock considérable notamment en été. La fraction organique joue donc un rôle écologique autant important que les nutriments minéraux. Dans l'estuaire le rapport NOD/NID a fluctué seulement entre 0,5 et 23 traduisant un gaspillage de la matière minérale. L'excédent minéral étant en revanche transféré à la mer lors de la période humide. L'estuaire se comporte comme un bassin de production de matières organique. Les valeurs de matières organiques dissoutes sont 50 fois plus élevées que les valeurs habituellement rencontrées en mer (Lucea *et al.*, 2003). De ce point de vue l'estuaire joue le rôle d'un filtre chimique puisqu'il transforme la matière minérale en matière organique et fournit ainsi une biomasse organique considérable. Cette production est sujette à un transport horizontal vers la mer et un transport vertical vers le sédiment.

En plus des valeurs de température, de salinité, des teneurs en sels nutritifs, les rapports N/P et Si/N sont des indicateurs très appropriés dans la caractérisation des eaux. Le rapport N/P, dans les eaux marines profondes est de l'ordre de 15/1 ou 16/1 (Redfield, 1963). Dans les eaux fluviales propres N/P est de l'ordre de 11, et dans les eaux usées N/P est ≤ 5 (Helmer, 1977). Dans l'estuaire, ce rapport (N/P) varie avec les saisons mais demeurant assez équilibré en fluctuant en moyenne annuelle entre 6 et 8 pour la Seybouse et entre 7 et 9 pour la Mafragh. Généralement la valeur moyenne du rapport N/P traduit l'influence anthropique sur l'altération des conditions chimiques de l'estuaire Seybouse et Mafragh. Cet intervalle reflète aussi une certaine propreté des eaux de l'estuaire comparée aux rivières et estuaires méditerranéens (Tableau 14).

Du point de vue biologique les besoins phytoplanctoniques en azote N et en phosphore P sont satisfaits avec un rapport molaire N/P de l'ordre de 15/1. Dans les écosystèmes aquatiques, lorsque ce rapport s'écarte beaucoup de 15, on assiste à une limitation du développement des végétaux par l'azote pour les faibles valeurs et par le phosphore pour les fortes valeurs. Si toutefois ces deux éléments sont abondants mais avec une dominance de l'un ou de l'autre, il y aurait une sélection spécifique avantageant les taxons exigeant vis-à-vis de ces nutriments. De même, en dépit de la limitation phytoplanctonique, on constate qu'il y aurait une sélection biologique dans les conditions d'oligotrophie.

Tableau 14: Valeurs moyennes du rapport N/P dans quelques cours d'eau Méditerranéens (repris et modifié de EEA, 1999).

Rivières estuaire	Rapport N/P	Pays
Rhône	33,53	France
Herrault	63,03	France
Ebre	181,46	Espagne
Pô	55,31	Italie
Tever	12,17	Italie
Axios	1,05	Grèce
Akheloos	0,06	Grèce
Seyhen+	7,18	Turquie
Ceyhen+	58,96	Turquie
Moulouya	35,47	Maroc

Le rapport Si/N comme le montre les données de [Vorosmarty *et al.* \(1998\)](#) est consigné dans le [tableau 15](#) où on distingue les rivières propres des rivières anthropisées (par l'industrialisation et l'urbanisation). En fait, on considère que l'azote est essentiellement d'origine anthropique à la différence du silicium d'origine strictement naturelle. Dans le [tableau 15](#), ce n'est pas la concentration du silicium qui est importante puisque indépendamment de la rivière, les teneurs sont du même ordre, mais plutôt le rapport Si/N qui est à considérer dans la classification des rivières. Il en ressort que la Mafragh est un estuaire proche de ceux considérés comme assez propres avec un rapport moyen aux environs de 2 contrairement à la Seybouse où la valeur moyenne est proche de 1 ce qui signifie une altération de l'estuaire par l'activité anthropique. Bien que le rapport Si/NID dans l'estuaire est en dessous des exigences de diatomées ([Redfield *et al.*, 1963](#)), ce qui implique que N est offert en excès par rapport à Si ($Si/N < 1$).

A l'échelle des rivières mondiales, la baisse du rapport Si/N devient problématique comme le rapportent de nombreux travaux ([Bernard *et al.*, 2010](#); [Humborg *et al.*, 2008](#); [Ragueneau *et al.*, 2006](#)). [Ounissi *et al.* \(2014\)](#) rapportent que aux embouchures, Si/N diminue, mais N/P s'accroît, indiquant d'importants apports en N relativement au P dans le bas des bassins versants. L'altération spécifique en SiO_4 est très forte aux embouchures, par suite d'apports supplémentaires issus des activités humaines dans le bas des bassins, tous les rapports de Redfield ont été ainsi modifiés, l'impact des rejets anthropique se traduit ici par l'augmentation de P par rapport aux masses de N introduites dans le milieu marin. La zone côtière recevra par conséquent des eaux altérées principalement en termes de rapport de Redfield N/P et Si/P. De même, le rapport Si/N à l'embouchure de Seybouse s'écarte dans 80 % des échantillons du Rapport de Redfield.

Tableau 15: Valeurs moyennes de silicium, de l'azote ($\mu\text{moles. l}^{-1}$) et du rapport Si/N dans plusieurs rivières propres et anthropisées à différentes périodes (Vörösmarty *et al.*, 1998).

Qualité	Rivières & estuaire	Période	Si	N	Si/N
Propres	Amazonie	1972	187	3,2	58,4
		Mai-Juin 1976	121	11	12,9
	Mackenzie	1978-1983	143	14	20
	Yokon	1978-1985	275	35	32,9
	Zaire	Novembre 1976	161	7,3	22,1
		Mai 1978	171	5,9	29
Anthropisés	Mississippi	1981-1987	108	114	1
	Pô	1981-1984	120	147	0,7
	Rhône	1976-1978	130	310	0,4
	Seine	1976-1982	120	372	0,3
	Yangtze Changjiang	Juin 1980	100	67	1,6
	Yellow (Hwaughe)	1986	128	64	2

Plus généralement, on considère que les teneurs des paramètres étudiés sont anormalement élevées pour le milieu récepteur où la côte tombe en confinement hydrologique (Ounissi *et al.*, 1998) par suite du faible courant affectant le littoral. Les études conjointes du littoral devront préciser l'extension spatiale et temporelle des perturbations de l'écosystème occasionnées par ces polluants. On peut déjà supposer l'existence d'une forte eutrophisation due à la fois aux apports de sels nutritifs pouvant supporter une production potentielle primaire (Ounissi, 2007) de l'ordre de 1 00 000 tonnes par an (considérant que: 1g d'azote produit 11g de matière organique et 1g de phosphate produit 82g de matière organique, Guillaud et Aminot, 1991).

En terme de flux les eaux des bassins de l'estuaire du Seybouse et Mafragh aboutissant aux embouchures et introduites ensuite au littoral récepteur respectif paraissent différemment chargées en nutriments inorganiques: NID: 1304 t/an, P-PO₄:171 t/an et Si-SiO₄: 3014 t/an respectivement. Ounissi *et al.* (2014) rapportent que la baie d'Annaba reçoit des rejets urbains de l'effluent de Boudjemaa et de la Seybouse (DIN: 205 t/an et PO₄: 155 t/an alors que les décharges du l'effluent industriel (FERTIAL) en NID atteignant 950 t/an et en PO₄ 163 t/an et le flux spécifique à l'embouchure de la Seybouse du NID variant de 77 à 640 kg. N. km⁻² an. Ces valeurs peuvent être considérées parmi les décharges les plus élevés des fleuves méditerranéens (EEA, 2006; Ounissi et Bouchareb, 2013; Ludwig *et al.*, 2009).

L'estuaire du Mafragh libère de grandes quantités de Si-SiO₄ (1915 t/an) à la mer par rapport à l'estuaire du Seybouse (1100 t/an). Bien qu'en période humide le flux des deux estuaires à la zone côtière est estimé à 2313 t/an où la Mafragh participe de 64% de la contribution du transport du Si-SiO₄ vers les eaux côtières. Ces flux peuvent être considérés parmi le plus importants des rivières méditerranéennes (voir par exemple Ludwig *et al.*, 2009). En raison encore de la forte rétention dans les barrages, les flux spécifiques du NID sont considérés comme faibles dans l'estuaire du Mafragh variant entre 34 à 154 kg. N. km⁻². an⁻¹ alors les décharges spécifiques du P-PO₄ variant entre 3 à 28

kg .P. km⁻². an⁻¹. En effet, 70% des grandes rivières méditerranéennes (Ludwig *et al.*, 2009; Meybeck *et al.*, 2007) ont des flux spécifiques supérieurs aux valeurs rencontrées la présente étude. D'autre part, les grandes quantités de NOD introduites au littoral (jusqu'à 153 t/an pour Seybouse et 200 t/an pour la Mafragh), souvent omises dans le pool de l'azote total dissous, suggèrent que cet élément peut contribuer sensiblement à l'eutrophisation marine, comme l'avait déjà remarquée Seitzinger et Sanders (1997).

Pour décrire au mieux les correspondances, les co-variations et le comportement des formes minérales et organiques des nutriments dans le continuum aquatiques des systèmes rivières jusqu'à la zone côtière, une analyse des correspondances (AC) a été appliquée sur une matrice comprenant en lignes (observations) les 8 stations d'études et en colonnes (variables) les 11 nutriments. Le plan factoriel (F1xF2) apporte 88% de l'inertie (de l'information) dont le facteur F1 en explique 58,1% et F2 contribue à 29,9% (Figure 24). Le premier facteur est lié aux variables DIN et NH₄ liés aux observations temporelles d'estuaire de Seybouse. Des décharges de Seybouse, caractérisées par des concentrations très élevées en azote à l'opposition des eaux de Mafragh qui sont un peu plus riches en SiO₄. Le deuxième facteur est lié aux concentrations de SiO₄ distribué dans l'estuaire de Mafragh. Ces dispositifs sont en opposition des eaux côtières riches en azote et sont plutôt sous influence du panache de l'estuaire de Seybouse qui est fortement enrichie par le DIN et le NH₄ et par le panache de l'estuaire de la Mafragh riche en SiO₄. Le premier facteur représente donc les effets anthropogènes de l'estuaire de Seybouse une source diffuse fortement chargée en azote et moins chargée en SiO₄ un élément d'origine naturelle retenu avec des quantités très importantes surtout en amont des barrages (Ounissi et Bouchareb, 2014). Le deuxième facteur représente l'effet de l'estuaire de Mafragh qui semble jouer un rôle positif aussi en enrichissant des eaux côtières adjacentes en SiO₄.

Sur un autre plan biogéochimique, les eaux déchargées à la mer se caractérisent par des rapports DIN/PO₄ et Si/PO₄ souvent inférieurs aux valeurs de Redfield, ce qui suggère que P peut être le facteur limitant pour la croissance du phytoplancton. L'intensification des pratiques agricoles conjointement à la réduction récente des phosphates dans les lessives ont contribué à augmenter considérablement le rapport N/P. D'un autre côté on peut dire que l'augmentation du rapport N/P serait due aux apports de fertilisants agricoles (enrichis en azote). Aussi, l'apport excessif conduit à la prolifération des végétaux. Leur dégradation aérobie entraîne l'appauvrissement de l'eau en oxygène, accentué par la diminution de la photosynthèse en profondeur liée à l'augmentation de la turbidité. Le phosphore semble être le facteur essentiel en cause dans l'eutrophisation des eaux douces. Par conséquent, la production du phytoplancton marin côtier serait principalement contrôlée par P. En outre, dans plus de 30% des cas, le rapport Si/NID est en dessous des exigences de diatomées (Redfield *et al.*, 1963), ce qui implique que N généralement est offert en excès par rapport à Si (Si/N<1).

Les pratiques agricoles soutiennent d'avantage les cultures intensives consommatrices d'énormes masses d'eaux et de fertilisants. Les besoins en eau s'accroissent pour d'irrigation et cela suscite la rétention d'eau de rivières dans les nombreux barrages construits durant la dernière décennie. Actuellement les barrages retiennent plus de 50% des écoulements des rivières et retiennent d'énormes masses de sédiments et silicium. Or, la régulation des rivières par les barrages et l'eutrophisation des bassins de rivières ont sensiblement réduit le flux du silicium à la mer. Si la perte de phosphore et d'azote dans les barrages est compensée à l'aval par les apports anthropiques (engrais, rejets urbains), il n'y a pas de compensation pour le silicium. Il se produit un déséquilibre des rapports Si/N, Si/P ayant pour conséquence des changements dramatiques dans la composition du phytoplancton et de l'écosystème côtier.

La diminution des teneurs en silicium et du rapport Si/N depuis plus de 50 ans (Humborg *et al.*, 2000) s'est traduite en effet par la diminution du pourcentage des diatomées et d'une augmentation du pourcentage des dinoflagellés, en particulier les espèces nuisibles et toxiques. Humborg *et al.* (2000) rapportent que l'effet de la diminution du silicium parallèlement à l'augmentation du phosphore et de l'azote sur les cycles biogéochimiques côtiers et sur la structure des réseaux trophiques, s'étend sur la majorité de la côte mondiale.

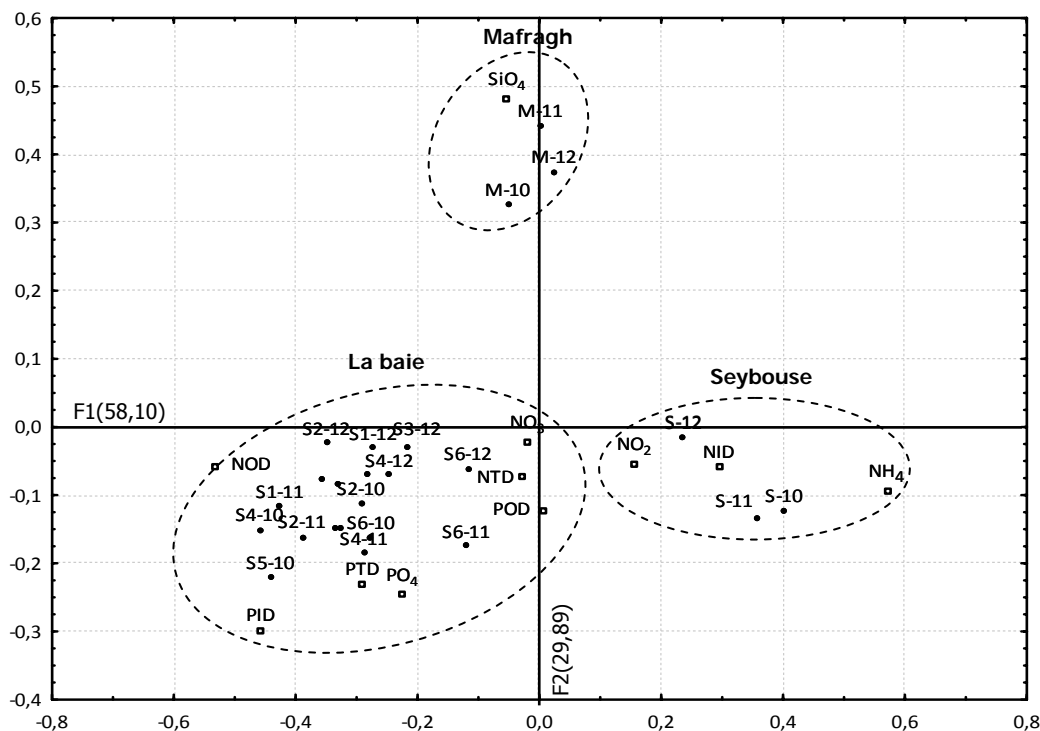


Figure 24: Le plan de projection factoriel (F1x F2) d'analyse factorielle des correspondances.

- Variables: NH_4 ; NO_2 ; NO_3 ; NID; PO_4 ; SiO_4 ; NOD; NTD; POD; PID; PTD.

- Objets (Stations) en 2010; 2011 et 2012.

S7-10; S7-11; S7-12 Stations d'embouchures de l'estuaire de la Seybouse en 2010, 2011 et 2012.

S8-10; S8-11; S8-12 Stations d'embouchures de l'estuaire de la Mafragh en 2010, 2011 et 2012.

S1; S2; S3; S4; S5; S6 Stations surveillées dans la baie d'Annaba.

S1-10; S1-11; S1-12; S2-10; S2-11; S2-12; S3-10; S3-11; S3-12; S4-10; S4-11; S4-12; S5-10; S5-11; S5-12;

S6-10; S6-11; S6-12 Stations surveillées en 2010, 2011 et 2012 dans la baie d'Annaba.

S1-10; S5-11 stations masquées par la station S4-12; S3-10 station masquée par S1-11, S3-11, S5-12 stations masquées par la station S6-10.

Variations des nutriments dans la baie d'Annaba

Les éléments nutritifs, l'azote et le phosphore jouent un rôle important dans le contrôle biologique des populations marines de Méditerranée (Berland *et al.*, 1980; Béthoux et Copin-MonteGut, 1988; Fiala *et al.*, 1976; Thingstad et Rassoulzadegan, 1995). La distribution des sels nutritifs azotés et phosphorés dans la baie d'Annaba montre des conditions de forts enrichissements au cours des saisons en particulier pour l'ammonium et les phosphates.

En outre, les apports en N et P aux zones côtières ont plus que doublé à l'échelle mondiale (Meybeck, 1998) par suite des activités humaines introduisant d'importantes masses de fertilisants. A l'opposé, la tendance à la diminution du Si dans les systèmes aquatiques semble se généraliser comme le rapportent de nombreux travaux (Conley *et al.*, 1993; Humborg *et al.*, 1997; 2008; Rageneau *et al.*, 2002). Humborg *et al.* (2000) soulignent le fait que ces modifications des apports en nutriments et de leurs compositions (rapports Si/N/P) auront des impacts considérables sur les écosystèmes côtiers. La diminution des teneurs de Si conjointe à l'augmentation de P et N, favorise donc le développement du phytoplancton non siliceux, ce qui conduit à une modification de la composition du phytoplancton qui affecte l'ensemble du réseau trophique marin (Egge et Aksnes, 1992; Humborg *et al.*, 2000; Turner *et al.*, 1998). Pourtant, Humborg *et al.* (2008) soulignent le fait qu'il n'y a pas encore de suivis sérieux de la tendance du Si sur de longues séries alors que de nombreux travaux se sont consacrés aux changements des teneurs et des flux de N et P. En conséquence, des suivis réguliers et des plans d'aménagement doivent être engagés pour limiter les effets des déséquilibres des apports continentaux en nutriments en aval des bassins versants (Conley *et al.*, 2009) et dans les zones côtières.

L'azote et le phosphore essentiellement d'origine anthropique sont largement responsables d'eutrophisation et d'anoxie qui sévit dans les milieux côtiers (Menesguen, 1991). Ainsi de grands programmes nationaux et internationaux de surveillance ou d'évaluation des flux de ces éléments se sont mis en œuvre depuis déjà plusieurs décennies (Aminot *et al.*, 1998; Giordani, 2005; pour se contenter de ne citer que ces exemples).

Dans la baie d'Annaba les eaux côtières qui sont exposées aux panaches de l'estuaire de Seybouse et Mafragh ont toujours montré des concentrations plus élevées par rapport des eaux du large: le NID est 4 fois, SiO₄ est 5 fois et le PO₄ est deux fois plus par rapport aux stations loin de la côte. Pour les mêmes zones Fréhi *et al.* (2007) et Ounissi et Fréhi (1999) rapportent que les concentrations du DIN, le SiO₄ est le PO₄ sont de l'ordre de 3 et 2 fois plus. Généralement les phénomènes du mélange des eaux marines surtout en hiver enlèvent les teneurs du NID (25 µmoles. l⁻¹) et le SiO₄ (12 µmoles. l⁻¹) dans la colonne d'eau.

L'enrichissement des eaux côtières en nutriments est un problème croissant. L'azote (N) d'origine anthropique est particulièrement préoccupant, puisque il contrôle le plus souvent la

production primaire. Son excès conduit à l'eutrophisation des écosystèmes aquatiques (Boesch *et al.*, 2001; Conley *et al.*, 2009) qui conduit à son tour à des proliférations d'algues toxiques, l'hypoxie voire l'anoxie, la mort de la faune et la dégradation des habitats benthiques (Tomas et Eckmann, 2007). L'azote nitrique est la forme la plus stable en milieu aérobie et atteint 65% du stock total d'azote organique et inorganique dissous de l'océan mondial (Aminot *et al.*, 1985). Parmi les facteurs environnementaux contrôlant le développement du phytoplancton marin, les nutriments azotés se sont révélés être crucial pour l'établissement des blooms toxiques dans les eaux côtières (Anderson *et al.*, 2002). La nature de la source d'azote peut également influencer sur le développement de certains groupes taxonomiques, les nitrates favorisent le développement des diatomées (Boynton *et al.*, 1982; Boynton *et al.*, 1989) et l'ammonium favoriserait plutôt les blooms de flagellés (Collos *et al.*, 2004). Dans les zones côtières, les concentrations hivernales sont de l'ordre de 3 à 15 $\mu\text{moles. l}^{-1}$. Dans les estuaires, ces valeurs augmentent jusqu'à plusieurs centaines de micromoles par litre (Aminot, 1985).

Dans la baie d'Annaba, les concentrations de nitrate sont faibles et varie entre 0,3 et 15 $\mu\text{moles. l}^{-1}$ avec une moyenne annuelle de 2,4 $\mu\text{moles. l}^{-1}$. Les pics observés en période humide (15 $\mu\text{moles. l}^{-1}$) aux stations soumise aux panaches des estuaires peuvent s'expliquer par des apports d'origine continentale en période de crue. Les valeurs obtenues sont proches de celles de Fréhi *et al.* (2007) (0,09 et 10,23 $\mu\text{moles. l}^{-1}$) dans la même zone d'étude. Ces valeurs sont comparables à celle relevées dans le golfe de Fos (Marseille) par Blanc et Leveau (1970) évoluant entre 0,7 et 29,3 $\mu\text{moles. l}^{-1}$. Bernard (1952) rapporte que les côtes algériennes recèlent des teneurs remarquablement faibles de l'ordre de 0,24 à 1,61 $\mu\text{moles. l}^{-1}$ en surface et 0,32 à 3,22 $\mu\text{moles. l}^{-1}$ en profondeur. De même Samson-Kechacha (1981) et Gaumer (1981) notent une fourchette de 0 à 3,2 $\mu\text{moles. l}^{-1}$ enregistrée dans la baie d'Alger. Raimbault *et al.* (1990) mentionne dans le bassin algérien une variation plus importante de l'ordre de 0 à 9,02 $\mu\text{moles. l}^{-1}$ due à l'accentuation des activités anthropiques. Dans la partie Nord orientale de la méditerranée, en particulier dans le golfe de Thessaloniki (mer Egée), Gotsis-Skretas et Friligos (1990) trouvent des concentrations qui oscillent entre 0,07 et 4,51 $\mu\text{moles. l}^{-1}$. Les valeurs en méditerranée occidentale varient généralement entre 1 et 4 $\mu\text{moles. l}^{-1}$ (Karydis et Kitsiou, 2012). Plusieurs études ont montré qu'*Alexandrium catenella* (dinoflagellé toxique) est capable d'utiliser différentes sources d'azote pour sa croissance, tel que l'ammonium, les nitrates et l'azote organique (Collos *et al.*, 2004; Matsuda *et al.*, 1999; Siu *et al.*, 1997).

L' NH_4 constitue l'élément le plus avantageux énergétiquement pour le phytoplancton (Bougis, 1974). De nombreux auteurs ont confirmé que l'ammonium est utilisé préférentiellement par rapport au nitrates par le microphytoplancton (Bougis, 1974; Heral *et al.*, 1983). Les travaux de Ronner *et al.* (1983) indiquent que 50% à 90% de la production primaire dans la mer d'Ecosse est basé sur l'assimilation de l'ammonium, ce dernier provient naturellement de l'excrétion des déchets azotés du métabolisme des zooplanctons et des poissons (ammoniotéliques) ainsi que de la décomposition bactérienne des composéé azotés (Bougis, 1974). Dans les eaux côtières non polluées les teneurs

sont généralement inférieurs à 1 $\mu\text{moles. l}^{-1}$. Dans les estuaires ces concentrations atteignent plusieurs dizaines voire plusieurs centaines de micromoles par litre (Aminot et Chaussepied, 1983). L'ammonium peut également provenir d'effluents urbains plus ou moins épurés, de rejets industriels et agricoles. Sa présence dans les eaux de surface est généralement un indicateur de pollution domestique. (Aminot, 1985). De fortes concentrations d'azote se trouvent généralement dans les zones de rejet comme les baies (Matsuoka, 1999).

Le faible teneur du NH_4 dans les eaux extérieures loin aux influences des panaches des estuaires (1,5 $\mu\text{moles. l}^{-1}$) et les teneurs qui sont relativement élevées dans les eaux des stations du littoral adjacent (3 $\mu\text{moles. l}^{-1}$) soulignent l'importance de l'enrichissement continental induit par les apports terrestres. En plus la fraction de l'ammonium qui représente en moyenne 13% de NTD, semble provenir aussi par les voies biologiques, dans une certaine mesure de la régénération directe par l'excrétion zooplanctonique en particulier, en phase de fermeture. En fait, la régénération directe zooplanctonique de l'azote peut assurer 80% des besoins phytoplanctoniques (Jacques et Tréguer, 1986).

Il n'est pas exclu également que les rejets anthropiques d'Annaba soient à l'origine d'apports non négligeables en ammonium. Les teneurs anormalement élevées près de la station soumise au panache de l'estuaire sont probablement d'origine industrielle, et proviennent des eaux de refroidissement de l'usine d'engrais ASMIDAL qui sont directement rejetées dans la Seybouse. Fréhi *et al.* (2007) ont également enregistré des valeurs très élevées de 272 $\mu\text{moles. l}^{-1}$ dans la zone de déversement de ces eaux de refroidissements en 2002. Il est reconnu que les teneurs élevées en ammonium par rapport aux nitrates favorisent le développement des dinoflagellés en préférant les formes réduites d'azote alors que les nitrates favorisent plus la croissance des diatomées (Boynton *et al.*, 1983; Collos *et al.*, 2004; Malone, 1980). Le faible rapport N/P suggère l'effet des apports anthropiques enrichis en phosphates. Aussi, l'importance du stock d'ammonium dans les eaux du fond, suppose la prépondérance des conditions réductrices à l'interface eau-sédiment.

L'altération de la nature et de la concentration des éléments nutritifs peut conduire à des conditions nutritives qui peuvent encourager la croissance des espèces produisant des efflorescences algales nuisibles par rapport à d'autres espèces de micro-algues. Beaucoup de travaux ont montré la relation directe entre la charge en éléments nutritifs et l'abondance de blooms algales toxiques (Anderson *et al.*, 2002; Cloern 2001; Glibert *et al.*, 2005; Sellner *et al.*, 2003). Dans le littoral, l'édification de la matière organique, autrement dit, la conversion de la matière minérale NID en matière organique particulaire puis en matière organique dissoute est plus efficace et plus rapide qu'en milieu estuarien. Le rapport NOD:NID dans la baie passe en moyenne de 2,2 à 5,2 cependant que dans les estuaires de la Seybouse et Mafragh, ce rapport a fluctué seulement entre 0,5 et 3 traduisant un gaspillage de la matière minérale.

Les teneurs en phosphate dans la baie d'Annaba sont très faibles, (entre 0,5 et 1,5 $\mu\text{moles. l}^{-1}$) ces valeurs sont comparable à celles enregistrées dans la baie de Tunis (0,08 à 0,6 $\mu\text{moles. l}^{-1}$) (Souissi *et al.*, 2000) et également à celles de la lagune de Thau en France (0,03 à 1 $\mu\text{moles. l}^{-1}$) (Collos *et al.*, 2009). On retrouve ces gammes de valeurs généralement dans le milieu océanique et les zones côtières non polluées (entre 0 et 1 $\mu\text{moles. l}^{-1}$) (Aminot, 1985), ainsi que dans la méditerranée occidentale (0,05 et 0,20 $\mu\text{moles. l}^{-1}$) (Karydis *et al.*, 2012). Les teneurs moyennes en phosphore proposées par l'OCDE 1996 pour les 5 catégories de statut trophique (ultra-oligotrophie, oligo-trophie, meso-trophie, eutrophie, hyper-eutrophie), sont respectivement: 0-4, 4-10, 10-35, 35-100, plus de 100 $\mu\text{moles. l}^{-1}$. Selon ce classement les eaux de la baie d'Annaba pourraient être définies comme des eaux ultra-oligotrophes.

Certain travaux ont démontré que la diminution du phosphore au-delà d'un certain seuil procure un avantage compétitif à certaines espèces toxiques et spécialement *Alexandrium catenella* (Collos *et al.*, 2009; Jauzien *et al.*, 2010). Dans la lagune de Thau, la diminution des concentrations de phosphore durant les trois dernières décennies due à la mise en place de stations d'épuration des eaux usées dans les années 1970 (La Jeunesse et Elliott, 2004) a conduit à l'apparition simultanée de picocyanobactéries et d'*Alexandrium catenella* (Collos *et al.*, 2009). La domination périodique de cette espèce à Thau peut s'expliquer par ses capacités compétitives d'assimilation (PO_4) à faibles concentrations et par ses capacités à utiliser les sources de phosphore organique dissous (DOP).

L'élévation des teneurs du PO_4 (jusqu'à 3 $\mu\text{moles. l}^{-1}$) dans les stations influencées par les panaches des estuaires (S4, S6) et les valeurs maximales accusent en période sèche devrait être soutenu par les extrusions continentales d'origine urbaine. Cette richesse coïncide avec la saison touristique au cours de la quelle les rejets domestiques sont collectés et rejetés dans les bassins de décantation dans la zone Est de la baie. Le stock du phosphore semble être soutenu donc par les largages sédimentaires issus de la dégradation de la matière organique.

Selon Fréhi (2007) le stock en phosphate est beaucoup plus important que dans le secteur Ouest de la baie d'Annaba, du même les teneurs en POD sont plus élevées dans le secteur Est (6,30 $\mu\text{moles. l}^{-1}$) que dans l'Ouest de la baie (2,10 $\mu\text{moles. l}^{-1}$). Dans la colonne d'eau, les concentrations du fond sont en moyenne toujours plus élevées que celles de surface. Les eaux de la surface ont montré des teneurs assez faible et comparable à celle des eaux du fond où les valeurs atteignent en moyenne de 0,6 à 0,9 $\mu\text{moles. l}^{-1}$. Généralement, il n'y a pas une tendance claire dans la distribution du phosphore organique dans la baie se que on peut constater que cette tendance atteste l'origine endogène du POD.

Des mêmes tendances de distributions en sels nutritifs qui ont été signalées dans les eaux similaires côtières de la Méditerranée exemple dans la baie de Tunis (Daly Yahia-Kafi *et al.*, 2005), la baie d'Izmir, de la Turquie (Kucuksezgin *et al.*, 2006), la baie de Strymonikos, de la Grèce (Sylaios *et al.*, 2006), dans les eaux côtières de région de la catalogne (Espagne) (Flo *et al.*, 2011).

Ounissi *et al.* (2008) rapportent que en plus les décharges urbaines, la baie d'Annaba reçoit des rejets industriels directs ($200 \mu\text{moles. l}^{-1}$, $1,8 \text{ tonnes jr}^{-1}$ de NH_4) et de PO_4 ($30 \mu\text{moles l}^{-1}$, $0,9 \text{ tonnes jr}^{-1}$ de PO_4). Par ailleurs, on peut considérer que le littoral adjacent à l'estuaire est considérablement riches en matières organiques où les teneurs sont en moyenne 500 fois plus élevées qu'en mer ouverte (La ferla *et al.*, 2005; Lucea *et al.*, 2003). Cette richesse ne représente pourtant que la moitié en phosphate, en NID et le 1/6 en *Chla* des valeurs de l'estuaire adjacent.

Le comportement non conservatif du silicium, autrement dit le contrôle biologique du silicium coïncidant souvent avec les fortes salinités rencontrées en période sèche. Inversement, aux faibles salinités de la saison pluvieuse, se superposent les fortes teneurs en silicium expliquant un comportement conservatif dépendant plutôt du contrôle physique (apports souterrain, continental et atmosphérique). Des tendances comparables sont rapportées par Agios Kosmas (1999) pour les eaux côtières de surface du golfe de Strymonikos (Grèce). En plus de cet exemple, les teneurs des silicates dans le golfe de Strymonikos sont remarquablement comparables aux valeurs de la baie d'Annaba où les valeurs variant entre $0,86$ et $8,69 \mu\text{moles. l}^{-1}$. Si on compare les résultats de cette étude avec d'autres recherches, dans les estuaires et les rivières, on s'apercevrait que les teneurs du SiO_4 sont sensiblement comparables. D'après Masashi et Katsuhisa (1998), la moyenne des concentrations en SiO_4 dans plusieurs rivières au Japon (Shinon, Tone, Ishikari, Yahagi) varie entre 58 et $140 \mu\text{moles. l}^{-1}$.

Paradoxalement et à l'opposé des eaux de surface, en été les fortes teneurs ($10-15 \mu\text{moles. l}^{-1}$) du SiO_4 dans le littoral d'Annaba sont expliquées par une dynamique singulière en milieu côtier soit en relation avec le largage sédimentaire du silicium en provenance des boues à diatomées. Dans la baie d'Annaba, les diatomées dominent en effet presque toute l'année et développent de forts effectifs particulièrement au printemps (Ounissi et Fréhi, 1999). Cette production printanière devait constituer une source de boues à diatomées à partir desquelles se régénère un fort stock estival de silicium. Il est aussi intéressant de souligner que le maximum de production primaire en Méditerranée s'effectue plutôt en hiver à la différence de ce qu'on pense souvent à tort (Jacques et Tréguer, 1986). Ce qui explique peut être la chute générale des teneurs de silicium en hiver et de façon moins évidente au printemps. Il n'est pas facile en outre de distinguer une différence significative entre les concentrations du SiO_4 dans les eaux de la surface et celle du fond. On peut noter cependant que les eaux de la surface sont un peu plus riches que celles du fond. Si l'azote et le phosphore sont habituellement considérés comme limitant en Méditerranée, le silicium est en revanche considéré comme abondant dans la couche euphotique (Jacques et Tréguer, 1986) et est volontairement ignoré en tant que facteur potentiellement limitant dans les modèles biogéochimiques (Crispi *et al.*, 2002).

Dans la baie d'Annaba, le silicium peut être limitant du moment où le rapport n'est que de l'ordre de $1,2/1$. Il semble que l'offre de l'azote est plus importante que celle du silicium et cela peut donc avantager le développement du phytoplancton non siliceux. L'altération du rapport ($\text{Si/N} < 1$) apparaît aussi en particulier dans les eaux du fond. La période humide s'accompagne d'un déséquilibre

du rapport Si/N à l'avantage de l'azote qui est par ailleurs d'origine anthropique. On comprend que lorsque le système estuarien se ferme en été, les influences anthropiques s'atténuent et se traduisent par un rapport Si/N plus équilibré satisfaisant largement les besoins de diatomées. Dans les eaux de la baie d'Annaba le déséquilibre du rapport Si/N est plus évident en hiver en particulier pour les aires plus directement soumises aux influences continentales dont le rapport atteint la valeur critique ($Si/N < 1$).

L'impact des apports fluviaux, désormais caractérisés par un déficit en Si par rapport à l'N, doit être quantifié dans le but d'estimer le Si, ces rejets pourront à terme modifier les rapports élémentaires des eaux profondes en Méditerranée. La disponibilité en silicium, de même que l'impact des poussières sahariennes sur la productivité océanique sont deux aspects encore largement négligés de l'étude du milieu Méditerranéen, et devront à l'avenir être mieux caractérisés de même qu'inclus dans les modèles biogéochimiques, en raison de leur incidence sur la structure des communautés phytoplanctoniques. Ces valeurs situent le littoral parmi les milieux côtiers les plus eutrophes sans que cette eutrophie ne s'étende au stade de l'eutrophisation. Les valeurs modérées de la Chl a en moyenne dans la baie d'Annaba expriment en effet cet état de richesse du littoral. Des littoraux méditerranéens semblables éprouvent en revanche de sérieux problèmes d'eutrophisations (Bizel et Uslu, 2000; Conley *et al.*, 2000; Seirra *et al.*, 2002; Vollenweider *et al.*, 1992) ce qui a suscité des réglementations comme la directive de la communauté européenne (CE/60/2000, EU, 2000) en perspective de la protection du littoral.

Références bibliographiques de la discussion

Références bibliographiques

- Abdel-Moati, M.A.R., 1999.** Iodine speciation in the Nile River estuary. Oceanography Department, Faculty of Science, Egypt. *Marine Chemistry*, 65: 211-225.
- Agios-Kosmas, E., 1999.** National Centre for Marine Research, Institute of Oceanography, 166 04, Athens, Greece. E-mail: aleka@ncmr.gr.
- Aminot, A., Chaussepied, M., 1983.** Manuel des analyses chimiques en milieu marin. CNEXO, Brest, p 395.
- Aminot A., Kerouel R., Mauvais, J., 1985.** Les éléments nutritifs en baie de Seine. In La Baie de Seine. Colloque National du CNRS, 24-26 avril 1985.
- Aminot, A., Guillaud, J.F., Andrieux-loyer, F., Kkrouel, R., Cann, P., 1998.** Apports de nutriments et développement phytoplanctonique en baie de la Seine. *Oceanologica acta* 21(6) :923-935.
- Anderson, D.M., Glibert, P.M., Burkholder, J.M., 2002.** Harmful algal blooms and eutrophication: nutrient sources, composition, and consequences. *Estuaries* 25(4):704-726.
- Attrill, M.J., Rundle, S.D., 2003.** Ecotone or Ecocline: Ecological Boundaries in Estuaries. *Estuaries, Coastal and Shelf Science* 55: 929-936.
- Benblidia, M., Margat, J. Vallée, D., 1997.** Water in the Mediterranean sea: situations, perspectives and strategies for sustainable water resources management. Blue Plan for the Mediterranean-Mediterranean Action Plan. 2nd ed. Sophia Antipolis, 91p.
- Berland, B.R., Bonin, D.J., Maestrini, S.Y., 1980.** Azote ou phosphore: considérations sur le paradoxe nutritionnel de la mer Méditerranée. *Oceanologica Acta* 3: 135-142.
- Bernard, F., 1952.** Eaux atlantiques et méditerranéennes au large de l'Algérie. Hydrologie, sels nutritifs et phytoplancton en 1950. *Annales de l'Institut océanographique* 27: 1-48.
- Bernard, C.Y., Dürr, H.H., Heinze, C., Segschneider, J., Maier-Reimer, E., 2010.** Contribution of riverine nutrients to the silicon biogeochemistry of the global ocean-a model study. *Biogeosci. Discuss*, 7: 4919-4951, <http://dx.doi.org/10.5194/bgd-7-4919-2010>.
- Béthoux, J.P., Copin-Montegut, G., 1988.** Phosphorus and nitrogen in the Mediterranean Sea, specificities and forecasting. In: *Océanographie pélagique méditerranéenne*, H.J. Minas et P. Nival, éditeurs, *Oceanologica Acta*, n° sp., 75-78.
- Béthoux, J.P., 1989.** Oxygen consumption, new production, vertical advection and environmental evolution in the Mediterranean sea. *Deep-sea research*, 36 (A5): 769-781.
- Béthoux, J.P., Morin P., Rinz-pino, D.P., 2002.** Temporal trends in nutrients ratios: chemical evidence of Mediterranean Ecosystem changes driven by human activity. *Deep-sea Research II* 49, 2007-2016.
- Bizsel, N., Uslu, O., 2000.** Phosphate, nitrogen and iron enrichment in the polluted Izmir Bay, Aegean Sea. Institute of Marine Science and Technology, Dokuz Eylul University, Haydar Aliev Bulvari No. 10, Izmir, Turkey. *Marine Environmental Research*, 49: 101-122.

- Blanc, F., Leveau, M., 1970.** Effets de l'eutrophie et de la dessalure sur les populations phytoplanctoniques. *Marine Biology*, 5: 283-293.
- Boesch, D.F., Brinsfield, R.B., Magnien, R.E., 2001.** Chesapeake bay eutrophication. *Journal of Environmental Quality*, 30(2): 303-320.
- Bougis, P., 1974.** *Ecologie du plancton marin. Tome I: Le phytoplancton.* Ed. Masson et Cie, p 196.
- Boynton, W.R., Kemp, W.M., Keefe, C.W., 1982.** A comparative analysis of nutrients and other factors influencing estuarine phytoplankton production. In: Kennedy, V.S. (ed.) *Estuarine comparisons.* Academic Press, New York, p. 69-90.
- Boynton, W.R., Hall, C.A., Falkowski, P.G., Keefe, C. W., Kemp, W.M., 1983.** Phytoplankton productivity in aquatic ecosystems. In: *Physiological Plant Ecology IV.* (Ed. by O.L. Lange, P.S. Nobel, C.B. Osmond, H. Ziegler), pp 305-327. Springer, Berlin Heidelberg.
- Boynton, W.R., Garber, J.H., Barnes, J.M., Matteson, L., Stammerjohn, S., Watts, J.L., 1989.** Ecosystem Process Report Level 1, Report 6 (UMCEES CBL Ref. No. 89-089). Maryland Department of the Environment, Baltimore.
- Budgen, G.L., Hargrave, B.T., Sinclair, M.M., Tang, C.J., Therriault, J.C., Yeats, P.A., 1982.** Freshwater runoff effects in the marine environment: the Gulf of St Lawrence example, *Canadian Technical Reports on Fisheries and Aquatic Sciences* 1078, 1-89.
- CE, 2000.** Directive Européenne 2000/CE/60. Journal officiel de la communauté européenne du 23 octobre 2000 sur la politique de l'eau. PE-LONS 36 39/1/100 REV 1, Bruxelles.
- Cloern, J.E., 2001.** Our evolving conceptual model of the coastal eutrophication problem. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 210: 223-253.
- Collos, Y., Gagne C., Laabir M., Vaquer A., 2004.** Nitrogenous nutrition of *Alexandrium catenella* (Dinophyceae) in cultures and in Thau lagoon, southern France. *Journal of Phycology*. 40: 96-103.
- Collos, Y., Béatrice B., Jauzein C., Abadie E., Laugier T., Lautier J., Pastoureaud A., Souchu P., Vaquer A., 2009.** Oligotrophication and emergence of picocyanobacteria and a toxic dinoflagellate in Thau lagoon, southern France. *Journal of Sea Research* 61: 68-75.
- Conley, D.J., Schelske, C.L., Stoermer, E.F., 1993.** Modification of the biogeochemical cycle of silica with eutrophication. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 101: 179-192.
- Conley, D.J, Kaas, H., Mohelenberg, F., Rasmussen, B., Windolf, J., 2000.** Characteristics of Danish Estuaries. *Estuaries* 23(6), 820-837.
- Conley, D.J., Paerl, H.W., Howarth, R.W., Boesch, D.F., Seitzinger, S.P., Havens, K.E., Cook, P.L.M., Aldridge, K.T., Lamontagne, S., Brookes, J.D., 2010.** Retention of nitrogen, phosphorus and silicon in a large semi-arid riverine lake system. *Biogeochem.*, 99: 49-63.
- Crispi, G., Crise, A., Solidoro, C., 2002.** Coupled Mediterranean ecomodel of the phosphorus and nitrogen cycles, *J.Mar.Syst.*, 33-34,497-521,2002.
- Crouzet, P., Leonard, J., Nixon, S., Rees, Y., Parr, W., Laffon, L., Bogestrand, J., Kristensen, P., Lallana, C., Izzo, G., Bokn, T., Bak J., Lack, T.J., 1999.** « Nutrients in European ecosystems ». Thyssen, N. (éd.). In *Environmental Assessment Report no. 4.* Agence européenne pour l'environnement. Copenhagen (Danemark).

- Daly-Yahia-Kafi, O., Souissi, S., Gomez, F., Daly-Yahia, M.N., 2005.** Spatio-temporal distribution of the dominant Diatom and Dinoflagellate species in the Bay of Tunis (S.W. Mediterranean Sea). *Medit. Mar. Sci.*, 6(1): 17-34.
- Daskalov, G., 1999.** Relating fish recruitment to stock biomass and physical environment in the Black Sea using generalized additive models. *Fisheries Research*, 41:1–23.
- Dederen, L.H.T., 1992.** Marine eutrophication in Europe similarities and regional differences. In: *Marine coastal eutrophication*, edited by R.A. Vollenweider, R. Marchetti and R. Viviani. Proc. Inter. Conference Bologna, 21-24 March, 1990, J. Sci. Total Environ., Elsevier, Suppl.: 663-672.
- Deegan, L.A., Day, J.W., Gosselink, J.G., Yanez-Arancibia, A., Soberon, G., Sanchez-Gil, P., 1986.** Relationships among physical characteristics, vegetation distribution and fisheries yield in Gulf of Mexico estuaries, in: D.A. Wolfe (Ed.) *Estuarine Variability*, New York, Academic Press.
- Deguan, W., 2003.** Pearl estuary. College of Environment Science and Engineering, Hohai University, 1 Xikang Road, Nanjing 210098, China: p626-631.
- EEA, 2006.** Priority Issues in the Mediterranean Environment, European Environment Agency, Copenhagen, Denmark.
- Egge, J.K., Aksnes, D.L., 1992.** Silicate as a regulating nutrient in Phytoplankton competition. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 83: 281-289.
- Elliot, M., McLusky, D.S., 2002.** The need for definition in understanding estuaries. *Estuaries, Coastal and Shelf Science* 55: 815-827.
- El-Sayed, S.Z., Gert, L., van Dijken, 1995.** The south-eastern Mediterranean ecosystem revisited: thirty years after the construction of the Aswan high dam, *Quarterdeck*, 3(1): 4-7.
- Estrada, M., 1996.** Primary production in the northwestern Mediterranean, *Scientia Marina*, 60(2): 55–64.
- European Environment Agency (EEA), 1999.** State and pressures of the marine and coastal Mediterranean environment. Environmental assessment series. Office for Official Publications/EE, L-2985 Luxembourg. No. 5, 137 pp.
- European Environment Agency (EEA), 2007.** Waterbase, v7. Available from: <<http://dataservice.eea.europa.eu/dataservice/metadetails.asp?id=984>>.
- Eyer, B.D., 2000.** Regional evaluation of nutrient transformation and phytoplankton growth in nine river-dominated sub-tropical east Australian estuaries. *Marine ecology progress series*, 61: 61-83.
- Featherstone, A.F., Butler, E.C.V., O'Grady, B.V., 2004.** Seasonal Cycling of Arsenic Species in a Stratified, Microtidal Estuary (Huon River, Tasmania). *Estuaries*, 27(1): 18-35.
- Fiala, M., Cabet, G., Jacques, G., Neveux J., Panouse M., 1976.** Fertilisation de communautés phytoplanctoniques. 1. Cas d'un milieu oligotrophe: Méditerranée nord-occidentale, *J. Exp. Mar. Biol. Eco.*, 24, 151-163.
- Flo, E., Garcés, E., Manzanera, M., Camp, J., 2011.** Coastal inshore waters in the NW Mediterranean: Physicochemical and biological characterization and management implications. *Estuar., Coast. Shelf Res.*, 93: 279-289.

- Fréhi, H., 1995.** Etude de la structure et du fonctionnement du système phytoplanctonique dans un écosystème marin côtier: Eutrophisation de la Baie d' Annaba. Thèse de magister, université d'Annaba. Algérie, 160p.
- Fréhi, H., Couté, A., Mascarell, G., Perrette-Gallet, C., Ayada, M., Kara, M.H., 2007.** Dinoflagellés toxiques et/ou responsables de blooms dans la baie d'Annaba (Algérie). C. R. Biologie 330: 615-628.
- Froneman, P.W., 2004.** Zooplankton community structure and biomass in a southern African temporarily open/closed estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 60, 125-132.
- Garnier, J., Leporcq, B., Sanchez, N., Philippon, X., 1999.** Biogeochemical mass-balances (C, N, P, Si) in three large reservoirs of the Seine Basin (France). *Biogeochem.*, 47(2): 119-146.
- Gaumer, G., 1981.** Evolution annuelle des communautés micro planctoniques de la Baie d'Alger. Variations de la composition spécifique liées à la nature du facteur nutritionnel limitant la biomasse algale. Thèse du 3^{ème} cycle, Univ. Paris VI, p 91.
- Giordani, G., Viaroli P., Swaney D.P., Murray C.N., Zaldivar J.M., Mrshall Crossland J.I., 2005.** Nutrient fluxes in transitional zones of the Italian coast. LOICZ Reprts & Studies No. 28, ii+157pp, LOICZ, Texel, the Netherlands.
- Giovanardi, F., Tromellini, E., 1992.** An empirical dispersion model for total phosphorus in a coastal area: the Po River-Adriatic system. In: *Marine Coastal Eutrophication*, (Vollenweider R.A., Marchetti, R. & Viviani, R., eds) Bologna (Italy), 21-24 March 1990, J. Sci. Total Environ., Elsevier, Suppl. 201-210.
- Glibert, P.M., Anderson, D.M., Gentien, P., Graneli, E., Sellner, K.G., 2005.** The Global Complex Phenomena of Harmful algal Blooms. *Oceanography* 18: 136-147.
- Gotsis-Skretas, O., Fnligos, N., 1990.** Eutrophication and phytoplankton ecology in the Therrnaikos Gulf *Thalassographica* 13: Suppl. 1. 1-12.
- Gouiez, H., 2006.** Apport en sels nutritifs et en Matières organiques oxydables au littoral d'Annaba par Oued Seybouse et l'estuaire de la Mafrag. Mémoire de Magister, Université d'Annaba. 30p.
- Guillaud, J.F., Aminot, A., 1991.** Devenir des éléments nutritifs en zones littorales. Bendor, 13-15 juin 1990. In: *la mer et les rejets urbains*. IFREMER. Actes de colloques 11: 27-34.
- Haridi, A., 2010.** Étude écologique de l'estuaire du Mafragh: Distribution des masses d'eaux, des matières nutritives minérales et organiques (Nord Est D'Algérie). Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba.
- Helmer, R., 1977.** Pollution from land-based sources in the Mediterranean. *Ambio*, 6(6): 312-316.
- Heral, M., Razet, D., Deslous-Pzoli, J.M., Berthone, J.P., Garnier, J., 1983.** Caractéristiques saisonnières de l'hydrobiologie du complexe estuarien de marennes-orléons (France). *Travaux de l'Institut Scientifique et Technique des Pêches Maritimes*. 46 (2).
- Hodgkin, E.P., Lenanton, R.C., 1981.** Estuaries and coastal lagoons of south western Australia. In *Estuaries and Nutrients* (Neilson, B.J. & Cronin, L.E., eds). Humana Press, New Jersey, pp. 307-321.
- Humborg, C., Ittekkot, V., Cociasu, A., Bodungen, B.V., 1997.** Effect of Danube River dam on Black Sea biogeochemistry and ecosystem structure. *Nature* 386, 385-388.

- Humborg, C., Conley, D.J., Rahm, L., Wulff, F., Cociasu, A., Ittekkot, V., 2000.** Silicon retention in river basins: Far-reaching effects on Biogeochemistry and aquatic food webs in coastal marine environments. *Ambio*, 29(1): 45-50.
- Humborg, C., Rahm, L., Conley, D.J., Tamminen, T., Von Bodungen, B., 2008.** Silicon and the Baltic Sea. Long-term Si decrease in the Baltic Sea-A conceivable ecological risk? *J. Mar. Syst.*, 73: 221-222.
- Ibanez, C., Prat, N., 2003.** The environmental impact of the Spanish National Hydrological Plan on the lower Ebro river and delta. *Water Resources Development* 19 (3), 485-500.
- Ibanez, C., Prat, N., Duran, C., Pardos, M., Munne, A., Andreu, R., Caiola, N., Cid, N., Hampel, H., Sanchez, R., Trobajo, R., 2008.** Changes in dissolved nutrients in the lower Ebro River: Causes and consequences. *Limnetica* 27(1), 131-142.
- Jauzein, C., Labry, C., Youenou, A., Quere, J., Delmas, D., Collos, Y., 2010.** Growth and phosphorus uptake by the toxic dinoflagellate *Alexandrium catenella* (Dinophyceae) in response to phosphate limitation. *Journal of Phycology* 46: 926-936.
- Jennifer, K., 2006.** Nutrient Limitation in the Lower Housatonic River Estuary. *Estuaries and coasts*, 29(5): 831-840.
- Jing, Z., Zhi G.Y., Su, M.L., Hui, X., Min, G.L., 1997.** Dynamics of Nutrient Elements in Three Estuaries of North China: The Luanhe, Shuangtaizihe, and Yalujiang. *Estuaries*, 20(1): 110-123.; March 1997.
- Johnson, R.G., 1997.** Climate control requires a dam the Strait of Gibraltar. *OES transaction, American Geophysical Union*, 78: 277-28.
- Journal Officiel de la République Algérienne (JORA), 2002.** Loi N°2-2 du 22 Dhou El-Kaada 1422 correspondant au 5 février 2002 relative à la protection et à la valorisation du littoral. 12 février 2002, 10: 5p.
- Kebabsa, R., 2009.** Distribution des masses d'eaux et des matières nutritives minérales et organiques dans le bas estuaire du Mafragh. Thèse de Magister. Département des Science de la Mer. Université de Badji Mokhtar. Annaba (Algérie) 42p.
- Khélifi-Touhami, M., Ounissi, M., Saker, I., Haridi, A., Djorfi, S., Abdenour, C., 2006.** The hydrology of the Mafrag estuary (Algeria): Transport of inorganic nitrogen and phosphorus to the adjacent coast. *Journal of Food, Agriculture & Environment* 4 (2), 340-346.
- Karydis, M., Kitsiou, D., 2012.** Eutrophication and environmental policy in the Mediterranean Sea: a review. *Environmental monitoring and assessment*, 184(8): 4931-4984.
- Kucuksezgin, F., Kontas, A., Altay, O., Uluturhan, E., Darilmaz, E., 2006.** Assessment of marine pollution in Izmir Bay: Nutrient, heavy metal and total hydrocarbon concentrations. *Environ. Int.* 32: 41-51.
- La Ferla, R., Azzaro, F., Azzaro, M., Caruso, G., Decembrinia, F., Leonardia, M., Maimonea, G., Monticellia, L.S., Raffaa, F., Santinellib, C., Zacconea, R., Ribera d'Alcala, M., 2005.** Microbial contribution to carbon biogeochemistry in the Central Mediterranean Sea: Variability of activities and biomass. *Journal of marine systems*, 57: 146-166.
- La Jeunesse, I., Elliott, M., 2004.** Anthropogenic regulation of the phosphorus balance in the Thau catchment-coastal lagoon system (Mediterranean Sea, France) over 24 years. *Marine Pollution Bulletin*. 48: 679-87.

- Lallana, C., Izzo, G., Bokn, T., Bak, G., Lack, T.J., 1999.** « Nutrients in European ecosystems ». Thyssen, N. (éd.). In Environmental Assessment Report no. 4. Agence européenne pour l'environnement. Copenhague (Danemark).
- Lancelot, C., Likens, G.E., 2009.** Controlling eutrophication: Nitrogen and phosphorus, *Science*, 323, 1014-1015, doi:10.1126/science.1167755.
- Le Gal, Y., 1989.** Biochimie marine. Ed. Masson, Paris, 222 p.
- Lloret, J., Lleona, J., Solé, I., Fromentin, J.M., 2001.** Fluctuations of landings and environmental conditions in the north-western Mediterranean Sea. *Fisheries Oceanography*, 10(1): 33–50.
- Lisitzin, A.P., 1999.** The continental-ocean boundary as a marginal filter in the World Oceans. In: Gray, J.S., Ambrose Jr., W., Szaniawska, A. (Eds.), *Biogeochemical Cycling and Sediment Ecology*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp. 69–103.
- Lucea, A., Duarte, C.M., Agusti, S., Sondergaard, M., 2003.** Nutrient (N, P and Si) and carbon partitioning in the stratified NW Mediterranean. *Journal of Sea Research*, 49: 157- 170.
- Ludwig, W., Dumont, E., Meybeck, M., Heussner, S., 2009.** River discharges of water and nutrients to the Mediterranean and Black Sea: Major drivers for ecosystem changes during past and future decades. *Prog. Oceanogr.*, doi:10.1016/j.pocean.2009.02.001.
- Malone, T.C., 1980.** Size fractionated primary productivity of marine phytoplankton. In: Falkowski, P. G. (ed.) *Primary productivity in the sea*. Plenum Press, New York, p. 301-320.
- Margat, J., Vallée, D., 1999.** Ressources en eau et utilisations dans les pays méditerranéens: Repères et statistiques, ed. Plan bleu. 200p.
- Martínez, R., Rodilla, M., Falco, S., Romero, I., 2002.** Spatial distribution of nutrients in the Ebro estuary and plume. *Continental Shelf Research* 22, 361-378.
- Masashi, K., Katsuhisa, T., 1998.** National Research Institute of Fisheries Science, Fisheries Research Agency, Japan.
- Matsuda, A., Nishijima, T., Fukami, K., 1999.** Effects of nitrogenous and phosphorus nutrients on the growth of toxic dinoflagellate *Alexandrium catenella*. *Nippon Suisan Gakkaishi* 65: 847-55.
- Meire, P., 2006.** Long-term change in dissolved inorganic nutrients in the heterotrophic Scheldt estuary. *Limnol. Oceanogr.*, 51(1-2): 409-423.
- Menesguen, A., 1991.** Présentation du phénomène d'eutrophisation littorale. Bender, 13-15 juin 1990. In : *La mer et les rejets urbains*. IFRMER. Actes de colloques 11: 35-52.
- Meybeck, M., 1998.** The IGBP water group: a response to a growing global concern. *Global Change Newsletters*, 36: 8-12.
- Meybeck, M., Dürr, H.H., Roussennac, S., Ludwig, W., 2007.** Regional seas and their interception of riverine fluxes to oceans. *Mar. Chem.*, 106: 301-325.
- Milliman, J.D., 1997.** Blessed dams or damned dams? *Nature*, 386, 325-327.
- Ministère de l'Environnement et de l'Aménagement du Territoire (M.E.A.T), 1994.** Conférence Med 21 sur le développement durable en Méditerranée. Mise en œuvre de l'Agenda 21. Tunis, 16-20 mai 1994, 106p.

- Ounissi, M., Frehi, H., Khelifi-Touhami, M., 1998.** Composition et abondance du zooplancton en situation d'eutrophisation dans un secteur côtier du golfe d'Annaba (Algérie). *Annales de l'Institut Océanographique*, Paris, 73 (1): 53-67.
- Ounissi, M., Fréhi, H., 1999.** Variability of microphytoplankton and Tintinnida (ciliated protozoa) in an eutrophic sector of the Annaba Gulf (S.W. Mediterranean). *Cah. Biol. Mar.* 40(2), 141-153.
- Ounissi, M., 2007.** Devenir et incidences des flux de matières continentales enrichissantes et polluantes dans le littoral d'Annaba. Bilan final du projet de recherche ONEDD/ MATE/ 05/04, 11p.
- Ounissi, M., Khammar, H., Ziouch, O.R., Saker, I., Haridi, A., Khelifi-Touhami, M., Abdenour, C., 2008.** Apports d'azote et de phosphate au littoral d'Annaba par les effluents urbains, industriels et par la rivière Seybouse (Algérie). In: *International Conference on rapid urbanisation and land use conflicts in coastal cities*, Chouikhi, A., Zibdah, A., Khalaf, A. (Eds.), INOC, Izmir, Turkey, 13, pp. 181-186.
- Ounissi, M., Bouchareb, N., 2013.** Nutrient distribution and fluxes from three Mediterranean coastal rivers (NE Algeria) under large damming. *Comptes Rendus Geoscience*, 345: 81-92.
- Ounissi, M., Ziouch, O.R., Aounallah, O., 2014.** Variability in the dissolved nutrient (N, P, Si) concentrations in the Bay of Annaba in relation to the inputs of the Seybouse and Mafragh estuaries. *Marine Pollution Bulletin*, 80: 234-244.
- Palomera, I., 1992.** Spawning of anchovy *Engraulis encrasicolus* in the northwestern Mediterranean relative to hydrographic features in the region. *Marine Ecology Progress Series*, 79: 215-223.
- Pauc, H., 1989.** L'intrusion saline et la dynamique des matériaux en suspension au contact fluvio-marin: régime de crue et régime d'étiage dans l'oued Mazafran (ouest algérois). *Marine geology* 87, 95-102.
- Pauc, H., 2003.** Fonctionnement de l'estuaire microtidal méditerranéen: conséquences sédimentologique et environnementale. Comm. in 128^{ème} Congrès des sociétés savantes, Bastia, 14-21 avril 2003.
- Perissinotto, R., Walker, D.R., Webb, P., Wooldridge, T.H., Bally, R., 2000.** Relationships between Zoo- and Phytoplankton in a Warm-temperate, Semi permanently Closed Estuary, South Africa. *Estuaries, Coastal and Shelf Science* 51, 1-11.
- Postel, S.L., Morrison, J.I., Gleick, P.H., 1998.** Allocating fresh water to aquatic ecosystems: the case of the Colorado River delta, *Water International*, 23, 119-125.
- Pritchard, D.W., 1967.** What is an estuary: a physical viewpoint. *American Association for the Advancement of Science* 83, 3-5.
- Purvina, S., Béchemin, C., Balode, M., Verite, C., Arnaud, C., Maestrini, S.Y., 2010.** Release of available nitrogen from river discharged dissolved organic matter by heterotrophic bacteria associated with the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*. *Est. J. Ecol.*, 59(3): 184-196.
- Ragueneau, O., Lancelot, C., Egorov, V., Vervlimmeren, J., Cociasu, A., Déliat, G., Krastev, A., Daoud, N., Rousseau, V., Popovitchev, V., Brion, N., Popa, P., Cauwet, G., 2002.**

- Biogeochemical transformations of inorganic nutrients in the mixing zone between the Danube River and the northwestern Black Sea. *Estuar., Coast. Shelf S.*, 54(3): 321-336.
- Ragueneau, O., Conley, D.J., Leynaert, A., Longphuir, S.N., Slomp, C.P., 2006.** Responses of coastal ecosystems to anthropogenic perturbations of silicon cycling. In: Unger, D., Humborg, C., Tac Ad, N., It-tekkot, V. (Eds.), *The silicon cycle. Human Perturbations, Impacts on aquatic systems. SCOPE Series, 66*, pp. 296.
- Raimbault, P., Slawyk G., Coste B., Fry, J., 1990.** Feasibility of using an automated colorimetric procedure for the determination of seawater nitrate in the 0 to 100 nM range: examples from field and culture. *Marine Biology*. 104(2): 347-351.
- Redfield, A.C., Ketchum, B.H., Richards, F.A., 1963.** The influence of organisms on the composition of sea water. In *the sea*, ed. Hill, Interscience, New York, Lond, 2: 26-77.
- Ronner, U., Sorensson, F., Holm-Hansen, O., 1983.** Nitrogen assimilation by phytoplankton in the Scotia Sea. *Polar Biology* 2(3): 137-147.
- Samson-Kechacha, F.L., 1981.** Variations saisonnières des matières nutritives de la Baie d'Alger: Recherche des facteurs contrôlant le développement du phytoplancton. Thèse du 3^{ème} cycle. USTHB, Alger, p 98.
- Scharler, U.M., Baird, D., 2005.** The filtering capacity of selected Eastern Cape estuaries, South Africa. *Water SA*, 31(4): 483-489.
- Seirra, J.P., Sánchez-Arcilla, A., González Del Río, J., Flos, J., Movellán, E., Mösso, C., Sempéré, R., Cauwet, G., 1995.** Occurrence of Organic Colloids in the Stratified Estuary of the Krka River (Croatia). *Estuarine, Coastal and Shdf Science* (1995) 40, 105-114.
- Seitzinger, S.P., Sanders, R.W., 1997.** Contribution of dissolved organic nitrogen from rivers to estuarine eutrophication. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 159: 1-12.
- Sellner, K.G., Doucette, G.J., Kirkpatrick, G.J., 2003.** Harmful algal blooms: causes, impacts and detection. *Journal of industrial microbiology & biotechnology* 3: 383-406.
- Siu, G., Young, M., Chan, D.K.O., 1997.** Environmental and nutritional factors which regulate population dynamics and toxin production in the dinoflagellate *Alexandrium catenella*. *Hydrobiologia* 352:117-140.
- Souissi, S., Yahia-Kefi, O.D., Yahia, M.D., 2000.** Spatial characterization of nutrient dynamics in the Bay of Tunis (south-western Mediterranean) using multivariate analyses: consequences for phyto-and zooplankton distribution. *Journal of Plankton Research*. 22(11) 2039-2059.
- Sylaios, G., Koutrakis, E., Kallianiotis, A., 2006.** Hydrographic variability, nutrient distribution and water mass dynamics in Strymonikos Gulf (Northern Greece). *Cont. Shelf Res.* 26, 217-235.
- Takashi, N., Isao, K., Akihiko, H., 1982.** Estimates of Denitrification and Nitrification in Coastal and Estuarine Sediments. Ocean Research Institute, University of Tokyo, Nakano ku, Tokyo 164, Japan, 45 (2): 444-450.
- Telesh, I.V., 2004.** Plankton of the Baltic estuarine ecosystems with emphasis on Neva Estuary: a review of present knowledge and research perspectives. *Marine Pollution Bulletin* 49, 206–219.

- Thingstad, T.F., Rassoulzadegan, F., 1995.** Nutrient limitations, microbial food webs, and 'biological pumps': suggested interactions in a P-limited Mediterranean. *Mar Ecol Prog Ser* 117:299-306.
- Thomas, G., Eckmann, R., 2007.** The influence of eutrophication and population biomass on common whitefish (*Coregonus lavaretus*) growth-the Lake Constance example revisited. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 64(3): 402-410.
- Tréguer, P., Nelson, D.M., van Bennekom, A.J., DeMaster, D.J., Leynaert, A., Quéguiner, B., 1995.** The silica balance in the world ocean: a reestimate. *Science*, 268: 375-379.
- Tsai, C.F., Chen, P.Y., Chen, C.P., Lee, M.A., Shiah, G.Y., Lee, K.T., 1997.** Fluctuation in abundance of larval anchovy and environmental conditions in coastal waters off southwestern Taiwan as associated with the El Niño southern oscillation, *Fisheries Oceanography* 6, 238-249.
- Turley, M.C., 1999.** The Mediterranean Sea. A sensitive ecosystem? *Progress in oceanography* 44, 387-400.
- Turner, R.E., Qureshi, N., Rabalais, N.N., Dortch, Q., Justic, D., Shaw, R.F., Cope, J., 1998.** Fluctuating silicate: nitrate ratios and coastal plankton food webs. *Proceedings of the National Academy of Science USA*, 95: 13048-13051.
- Vollenweider, R.A., Rinaldi, A., Montanari, G., 1992.** Eutrophication, Structure and Dynamics of a Marine Coastal System: results of ten years monitoring along the Emilia-Romagna coast (Northwest Adriatic Sea). In: *Marine coastal eutrofication*, edited by R.A. Vollenweider, R. Marchetti and R. Viviani. Proc. Inter. Conference Bologna, 21-24 March,1990, J. Sci.Total Environ., Elsevier, Suppl.: 63-106.
- Vorosmarty, B.J., 1998.** Films minces de dioxyde de silicium. Haute qualité, basse température, György [HU/HU]; E-mail: kapuvar@gmail.com; a.vorosmarty@gmail.com Web.
- Vorosmarty, C.J., Sahagian, D., 2000.** Anthropogenic disturbance of the terrestrial water cycle. *BioScience*, 50(9) :753-765.
- Wahby, S.D., Bishara, N.F., 1981.** The effect of the River Nile on Mediterranean water before and after the construction of the high dam at Aswan, in: *Proceedings of a Review Workshop on River Inputs to Ocean Systems* (New York, United Nations).
- Whitfield, A.K., 1992.** A characterization of southern African estuarine systems. *Southern Africa Journal of Aquatic Sciences* 18: 89-103.
- Wiegner, T.N., Sybil, P., Seitzinger, S.P., 2006.** Bioavailability of dissolved organic nitrogen and carbon from nine rivers in the eastern United States. *Aquat. Microb. Ecol.*, 43: 277-287.
- Wolfe, L., Kroeger, K.D., Valiela, I., 1999.** Increased lability of estuarine dissolved organic nitrogen from urbanized watersheds. *Biol. Bull.*, 197: 290-292.
- Ziouch, O.R., 2007.** Hydrologie et biogéochimie du complexe estuarien du Mafragh et de ses panaches littoraux. Mémoire de Magister, Université d'Annaba, 54p.

Conclusion

Conclusion

Dans l'estuaire de Seybouse, l'ammonium forme l'essentiel du flux de l'azote minéral introduit à la mer. Le cycle hydrologique des estuaires de Seybouse et Mafragh est largement contrôlé par les apports continentaux entretenus par les marécages puisque l'effet marée est limité à une période de l'année. Les eaux des deux estuaires introduisent au littoral des décharges inorganiques importantes: NID: 1304 t/an, P-PO₄:171 t/an et Si-SiO₄: 3014 t/an. Seulement la Mafragh en période humide participe de 64% de la contribution du transport du Si-SiO₄ vers les eaux côtières. En revanche la dominance des formes d'azotes réduites (60%NID) implique que Seybouse connaît un dysfonctionnement qui retentit sur le littoral adjacent. Ces conditions chimiques conduisent à une production de matières organiques et minérales qui profitent à la productivité du littoral adjacent. Ces caractéristiques suggèrent un plan hydrologique considérant un flux environnemental qui garantit l'écoulement continu de l'estuaire.

Les conditions météorologiques jouent un rôle primordial dans les transferts de matières dans le sens continent-mer. Si la région Sud-ouest de la baie d'Annaba est soumise à de forts apports polluants susceptibles d'occasionner de graves problèmes d'eutrophisation, la partie Est bénéficie cependant d'apports enrichissants d'un estuaire plus au moins fertile. Sur le plan biogéochimique, le flux annuel moyen introduit à la baie d'Annaba via les deux estuaires est très important. Ce flux importe des quantités énormes de sels nutritifs et de matières organiques induisant une production primaire considérable. Le rapport Si/N traduisant le niveau d'anthropisation se trouve déséquilibré dans les eaux littorales et les eaux des estuaires particulièrement en période pluvieuse. Les approximations de flux des estuaires devraient être améliorées par un suivi sur plusieurs années et devront inclure aussi les apports de la nappe à la côte afin de mieux comprendre le cycle biogéochimique du silicium.

Enfin l'ensemble de ces constatations, incite à la collecte et à la surveillance, sur une longue durée, de la qualité chimique des eaux continentales déchargées à la côte d'Annaba en vue de constituer une banque de données, permettant de prévoir le niveau d'enrichissement du littoral et de sa production halieutique. En fait, les données manquent cruellement tant au niveau local que régional, comme le fait apparaître les rapports du plan d'Action en Méditerranée ou des Agences gouvernementales pour l'environnement. Il s'agit en particulier aussi de dresser un budget du silicium responsable de l'élimination du CO₂ atmosphérique à travers l'érosion des sols lors des précipitations de pluies ou de son élimination par la voie biologique (Diatomées). Dans l'avenir ces budgets devront être évalués à la fois tout le long du continuum aquatique (ex: à l'aval des barrages et les embouchures de Seybouse et Mafragh) jusqu'à la baie d'Annaba, en évaluant plutôt le silicium dans les principaux réservoirs (atmosphère, eau souterraine, eau de surface, eau de mer). L'objectif donc est de constituer dans le futur une série de données géochimiques des eaux de rivières et marines permettant de mieux comprendre les relations géochimiques atmosphère-continent-mer afin de

comprendre le changement global affectant la région d'étude, en particulier les changements climatiques.

Annexes

Annexes

Tableau I: Valeurs moyennes, minimales et maximales des phosphates (PO_4^{3-}) et du rapport ($\text{NID}/\text{PO}_4^{3-}$) dans les eaux de surface, de fond et au cours des périodes d'ouverture et de fermeture dans l'ensemble de l'estuaire (rivière d'El- Kébir et Bounamoussa) en 2007. E: station embouchure, C: station confluence. (d'après Kebabsa, 2009).

Valeurs moyennes	E+C		El-kébir		Bounamoussa	
	$[\text{PO}_4^{3-}]$	$[\text{NID}]/[\text{PO}_4^{3-}]$	$[\text{PO}_4^{3-}]$	$[\text{NID}]/[\text{PO}_4^{3-}]$	$[\text{PO}_4^{3-}]$	$[\text{NID}]/[\text{PO}_4^{3-}]$
Moyenne annuelle surface	5,0	4,90	5,0	5,4	8,0	2,00
Moyenne annuelle fond	4,0	6,25	3,0	11,0	6,0	2,66
Moyenne annuelle d'ouverture	8,5	4,05	9,0	4,44	9,0	2,33
Moyenne annuelle de fermeture	0,45	23,33	2,0	7,0	4,0	1,75
Moyenne annuelle	4,5	5,5	4,0	7,5	7,0	2,28
Minimum	0,03	2,42	0,24	1,40	0,74	1,34
Maximum	35	50	37	7,07	26	4,05

Tableau II: Valeurs moyennes, minimales et maximales de l'azote inorganique dissous (NID), l'azote organique dissous (NOD), (NOD/NID), l'azote total: Nt (NOD+NID) dans les eaux de surface, de fond au cours des périodes hydrauliques d'ouverture et de fermeture dans l'ensemble de l'estuaire (2007). (d'après Kebabsa, 2009).

E+C	NOD (mg. l ⁻¹)	NOD+NID=Nt ($\mu\text{mole. l}^{-1}$)	NOD/NID ($\mu\text{mole. l}^{-1}$)
Moyenne annuelle surface	1,70	145,92	4,95
Moyenne annuelle fond	1,89	160	5,40
Moyenne annuelle d'ouverture	1,87	168,07	3,87
Moyenne annuelle de fermeture	1,70	131,92	11,56
Moyenne annuelle	1,79	152,6	5,16
Minimum	0,03	3,64	1,42
Maximum	5,40	470,71	4,53
El-kébir	NOD	NOD+NID=(Nt)	NOD/NID
Moyenne annuelle surface	1,5	134,14	3,96
Moyenne annuelle fond	1,08	110,14	2,33
Moyenne annuelle d'ouverture	1,26	130	2,25
Moyenne annuelle de fermeture	1,32	108,28	6,73
Moyenne annuelle	1,29	122,14	3,06
Minimum	0,59	43,84	4,03
Maximum	2,94	262	24,78
Bounamoussa	NOD	NOD+NID=(Nt)	NOD/NID
Moyenne annuelle surface	1,24	104,57	5,53
Moyenne annuelle fond	0,94	83,14	4,19
Moyenne annuelle d'ouverture	1,04	95,28	3,53
Moyenne annuelle de fermeture	1,11	86,28	11,32
Moyenne annuelle	1,07	92,42	4,77
Minimum	0,07	8	1,66
Maximum	2,24	195	4,57

Tableau III: Valeurs moyennes, minimales et maximales de Carbone Organique Particulaire (COP, mg. l⁻¹) dans les eaux de surface, de fond et au cours des périodes d'ouverture et de fermeture dans l'ensemble de l'estuaire en 2007. (d'après Kebabsa, 2009).

Moyenne [COP]	E +C	El-kébir	Bouamoussa
Moyenne annuelle surface	8,30	7,19	8,0
Moyenne annuelle fond	9,66	8,76	7,22
Moyenne annuelle d'ouverture	9,70	9,32	10,14
Moyenne annuelle de fermeture	8,23	6,63	5,05
Moyenne annuelle	8,98	7,97	7,61
Minimum	0,20	0,95	0,92
Maximum	27,14	17	27,14

Tableau IV: Valeurs moyennes, minimales et maximales du Matières en Suspension (MES en mg. l⁻¹) dans les eaux de surface, de fond et aux cours des périodes hydrauliques d'ouverture et de fermeture dans l'ensemble de l'estuaire en 2007. (d'après Kebabsa, 2009).

Moyenne [MES]	E +C	El-kébir	Bouamoussa
Moyenne annuelle surface	83,5	104	66
Moyenne annuelle fond	213	166	69
Moyenne annuelle d'ouverture	177	175	84
Moyenne annuelle de fermeture	119	94,5	51,5
Moyenne annuelle	148	135	67,5
Minimum	46	37	27
Maximum	503	493	203

Tableau V: Valeurs moyennes, minimales et maximales de la chlorophylle (Chl_a) exprimé en (mg. m⁻³) dans les eaux de surface, de fond et aux cours des périodes hydrauliques d'ouverture et de fermeture dans l'ensemble de l'estuaire en 2007. (d'après Kebabsa, 2009).

Moyenne [Chl _a] en (mg. m ⁻³)	E +C	El-kébir	Bouamoussa
Moyenne annuelle surface	10,76	7,0	8,0
Moyenne annuelle fond	16,65	6,0	11
Moyenne annuelle d'ouverture	19,94	6,5	10,66
Moyenne annuelle de fermeture	7,70	5,5	8,9
Moyenne annuelle	13,70	6,5	9,5
Minimum	0,89	8,0	2,0
Maximum	97,5	12	20

Tableau VI: Valeurs moyennes des teneurs en Chl_a (mg. m⁻³) dans les eaux de surface et de fond dans l'ensemble de l'estuaire pour l'année 2007. (d'après Kebabsa, 2009).

Station	Moyenne Chl _a (mg. m ⁻³)	Station	Moyenne Chl _a (mg. m ⁻³)
Embouchure surface	10,52	El-kébir S1	3,96
Embouchure fond	15,30	El-kébir F1	4,90
Confluence surface	11,22	El-kébir S2	7,52
Confluence fond	18,64	El-kébir F2	6,45
Bouamoussa S1	7,39	El-kébir S3	5,96
Bouamoussa F1	8,10	El-kébir F3	6,85
Bouamoussa S2	6,32	El-kébir S4	7,52
Bouamoussa F2	13,80	El-kébir F4	6,05
Bouamoussa S3	12,28	El-kébir S5	6,72
Bouamoussa F3	11,26	El-kébir F5	6,59

Tableau VII: Valeurs moyennes des sels inorganique en ($\mu\text{moles. l}^{-1}$), de l'azote inorganique dissous (NID en $\mu\text{moles. l}^{-1}$), de l'azote organique dissous (NOD en $\mu\text{moles. l}^{-1}$) et de la biomasse chlorophyllienne (mg. m^{-3}), carbone organique particulaire (COP en mg. l^{-1}) dans les sites côtiers semblables. (d'après Kebabsa, 2009).

Site	NO_2^-	NO_3^-	NH_4^+	PO_4^{3-}	NID	NOD	COP	Chl a	Auteurs ,Année
Central Mediterranean Sea	-	1,5-4,5	0,3-1,3	-	-	-	70-65	-	La Ferla <i>et al</i> (2005)
Lake Burullus water (Egypt).	2,18	8,01	6,01	2,21	36,19	29,04	-	47	Abd El-Aziz Okbah (2005)
Nile delta lakes.	9,5	7,75	19,25	19	36,5	-	-	-	Saad (2003)
Paraiba do Sul River, Brazil.	0,1-0,5	21-57	1,4-7	0,4-1,6	25-61	4,9-86	-	-	Aparecida Leite <i>et al</i> (2001)
the Urdaibai estuary	1,42	16	62	5,4	80	-	-	14	Orive <i>et al.</i> (1997)
the Mafrag estuary (Algeria).	1,2	14	16	2,5	31,2	-	-	-	Khélifi-Touhami, <i>et al.</i> (2006)
Thau Lagoon (France).	0,4	9,5	0,5	-	140	14	21	2	Souchu <i>et al.</i> (1997)
Golfe du Lion , France	-	-	-	-	300	-	-	3,6	Casabianca <i>et al.</i> , (1997)
TAMA ESTUARY JAPAN	11	133	216	-	-	-	-	-	TAKASHI <i>et al.</i> (1981)
Pearl estuary (china)	-	27	-	0,03	410	-	-	-	Deguan WANG. ,(2003)
Seine (FRANCE)	-	-	-	10-50	500	-	-	25	AMINOT <i>et al.</i> (1998)
The Mafrag estuary	1,75	10	11,6	5	23,70	98	8	9,7	Kebabsa, 2009

Tableau VIII : Flux annuel (tonnes) des différentes formes de matières polluantes transportées à la mer par les effluent industriels du complexe d'Asmidal. NID: Azote inorganique dissou, MO: Matière oxydable, CP: Charge total en polluante. (d'après Kahammar, 2007).

	NH_4	NO_2	NO_3 .	NID	PO_4	MES	COP	DCO	DBO	MO	CP
Industrie	801	20,5	128,5	950	163	28 673	1052	11 304	1 809	9797	4 732
% Asmidal	93,16	83,77	76,08	90,7	82,33	80,42	95,75	95,9	95,9	96	0,26
% Asmidal Anx	6,84	16,23	23,92	9,3	17,67	19,58	4,25	4,1	4,1	4	99,74

Tableau IX: Charge polluante d'origine industrielle (UNEP/MAP/MED POL/WHO, 2004). CHI charge industrielle. CH T charge totale, et fraction d'Asmidal para port a la charge industrielle et charge total dans le méditerranée. (d'après Saker, 2006).

Polluant	Eaux usées industrielles (t/an)	Charge totale (t/an)	Rapport CH I/CH T (%)	Asmidal (t/an)	Rapport Asm/EUI MED (%)	Rapport Asm/CH T MED (%)
DBO	409×10^3	$2\,900 \times 10^3$	14	1 809	0,44	0,06
Phosphore	5×10^3	360×10^3	1,4	163	3,26	0,05
Azote	25×10^3	$1\,000 \times 10^3$	2,5	950	3,80	0,10
MES	$2,8 \times 10^6$	350×10^6	0,8	28 673	1,02	0,01

Tableau X: Equivalent habitant correspondant au flux total des paramètres de pollution chimique par les effluents d'Asmidal en 2006. Les valeurs typiques des eaux usées utilisées dans nos calculs sont tirées de Aminot et Guillaud, 1991: 10g d'azote par habitant par jour et 3,5g de phosphate par habitant par jour. La gamme usuelle rapportée par Degrément (1989) pour l'azote est de 10-18 et 3,60 pour le phosphore total, 60 g pour la DBO₅, 135 pour la DCO et pour la Matière Oxydable: 57g.

Equivalent habitant (g/h/j)	Asmidal	Asmidal annexe	Industriel total
Azote	24 205	236 068	260 273
Phosphore	105 047	22 546	127 593
DBO5	396 000	16 920	412 920
DCO	220 000	9 400	229 400
MO	450 061	18 836	470 896

Tableau XI: Décret exécutif n°06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels. Valeur limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels (JORA, 2006).

N°	PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITES	TOLERANCES AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS
1	Température	°C	30	30
2	PH	-	6,5 - 8,5	6,5 - 8,5
3	MES	mg/l	35	40
4	Azote Kjeldahl	"	30	40
5	Phosphore total	"	10	15
6	DCO	"	120	130
7	DBO5	"	35	40
8	Aluminium	"	3	5
9	Substances toxiques bio-accumulables	"	0,005	0,01
10	Cyanures	"	0,1	0,15
11	Fluor et composés	"	15	20
12	Indice de phénols	"	0,3	0,5
13	Hydrocarbures totaux	"	10	15
14	Huiles et graisses	"	20	30
15	Cadmium	"	0,2	0,25
16	Cuivre total	"	0,5	1
17	Mercuré total	"	0,01	0,05
18	Plomb total	"	0,5	0,75
19	Chrome Total	"	0,5	0,75
20	Etain total	"	2	2,5
21	Manganèse	"	1	1,5
22	Nickel total	"	0,5	0,75
23	Zinc total	"	3	5
24	Fer	"	3	5
25	Composés organiques chlorés	"	5	7

Tableau XII: Données hydrologiques des principales rivières méditerranéennes (repris et modifié de EEA, 1999).

Rivières	Flux (km ³ .an ⁻¹)	N-NO ₃ ⁻ (mg.l ⁻¹)	N-NH ₄ (mg. l ⁻¹)	P- PO ₄ ³⁻ (mg.l ⁻¹)	N/P	Pays
Pô	48,90	2,03	0,21	0,08	55,31	Italie
Rhône	48,07	1,48	0,12	0,10	33,53	France
Drini	11,39					Albanie
Neretva	11,01	0,27	0,03			Croatie
Buna	10,09					Albanie
Ebre	9,24	2,30	0,17	0,03	181,46	Espagne
Tever	7,38	1,37	1,04	0,26	12,17	Italie
Adige	7,29	1,25	0,11	0,03	95,35	Italie
Seyhen	11,30	0,43	0,7	0,14	7,18	Turquie
Ceyhen	13,30	1,03	0,13	0,04	58,96	Turquie
Evros/Meric	6,80	1,90	0,05	0,36	12,06	Grèce/Turquie
Vijose	6,15					Albanie
Iseer	6,12					Algérie
Akheloos	5,67	0,60	0,035	0,02	0,06	Grèce
Manavgate Creek	3,81	0,22				Turquie
Axios	4,90	1,58	0,06	0,48	1,05	Grèce
Buyuk Menderes	0,40	0,75	0,33	0,07	51,87	Turquie
Mati	3,25					Albanie
Volturno	3,10					Italie
Semani	3,02	0,24				Albanie
Striymon	2,59	1,24	0,05	0,11		Grèce
Goksu	3,60	0,59	0,18	0,06	25,74	Turquie
Brenta	2,32				22,48	Italie
Arno	2,10	0,91	0,04	0,50		Italie
Shkumbini	1,94	0,73			4,17	Albanie
Gediz		1,18	0,01	0,14		Turquie
Pescara	1,70				19,26	Italie
Krka	1,61	0,45	0,03	0,03		Croatie
Moulouya	1,58				35,47	Maroc
Var	1,57	0,18	0,03	0,01		France
Reno	1,40			0,09	68,57	Italie
Aude	1,31	1,42	0,1		0,03	France
Chellif	1,26					Algérie
Jucar	1,26	0,40	0,05	0,10		Espagne
Aliakmon	1,17	1,24	0,07		0,02	Grèce
Nestos	1,03	0,61	0,06	0,05		Grèce
Herrault	0,92	0,67	0,44	0,14	63,03	France
Orb	0,86		1,2		10,06	France
Ter	0,84	2,32	0,17			Espagne
Pinios	0,67	1,90	3,2	1,20		Grèce
Liobreat	0,47	1,36	0	0,01	4,50	Espagne
Metauro	0,43	1,80	1,5	0,47	868,59	Italie
Tet	0,40	0,74	0,1	0,11	6,72	France
Argens	0,38		0,05		37,43	France
Fluvia	0,36	1,90				Italie
Nile	0,3		3,1			Egypte
Besos	0,13	0,34				Espagne
Kishon	0,06					Palestine
Tavignano	0,06					France (Corse)

Tableau XIII: Charge des polluants (domestique et industriels et rivières nationales) des pays de la mer Noire. (d'après Sarikaya *et al.*, 1999).

Composants	DBO (%)	MES (%)	Total N (%)	Total P (%)
Bulgaria	3,9	0,6	34,8	8,3
Georgia	4,2	0,2	0,8	3,2
Romania	19,6	1,2	20,9	3,9
Russian federation	12,4	12,0	6,2	7,6
Turkey	30,5	73,2	17,5	43,0
Ukraine	29,4	12,8	19,8	34,0
Total (t. an ⁻¹)	206 093	5 852 416	216 754	13 620

Tableau XIV: Comparaison des apports journaliers moyens d'origines urbaines et fluviale sur le littoral méditerranéen français Aminot et Guillaud (1991) *et algériens*. Valeurs entre parenthèse. (d'après Gouiez, 2006).

Site et origine	Azote (t. j ⁻¹)	Phosphore (t. j ⁻¹)
Méditerranée	-	-
Rhône	200	20
Effluent (5.10 ⁶ eq- hab.)	54	5
Estuaire de Morlaix		
Rivières	1,5	0,08
Effluents (22.10 ³ eq-hab)	0,23	0,05
Annaba (effluent)	0,60 (1,80)	0,40 (1,90)
Annaba (Seybouse)	(15)	(3)
Annaba (industrie)	(2,8)	(1,50)

Tableau XV: Estimation des rejets en eau dans le bassin méditerranéen à l'horizon 2025 (PNUE/MAP, 2004).

Pays et territoires	Rejets urbains et industriels	Retours d'eau aux eaux continentales
	(km ³ /an)	issus de ces rejets (km ³ /an)
Espagne	6,16	3,8
France	7,6	5,2
Italie	8,3	4,3
Croatie	0,86	0,76
Bosnie-Herzégovine	0,34	0,34
Serbie-Monténégro	4,23	4,13
Albanie	0,65	0,55
Grèce	0,79	0,3
Turquie	10,8	7,3
Syrie	1,67	0,67
Liban	0,47	0,22
Egypte	16,6	~ 15
Libye	1,27	0,1
Tunisie	0,5	0,2
Algérie	2,6	0,8
Maroc	1,6	~ 0,8

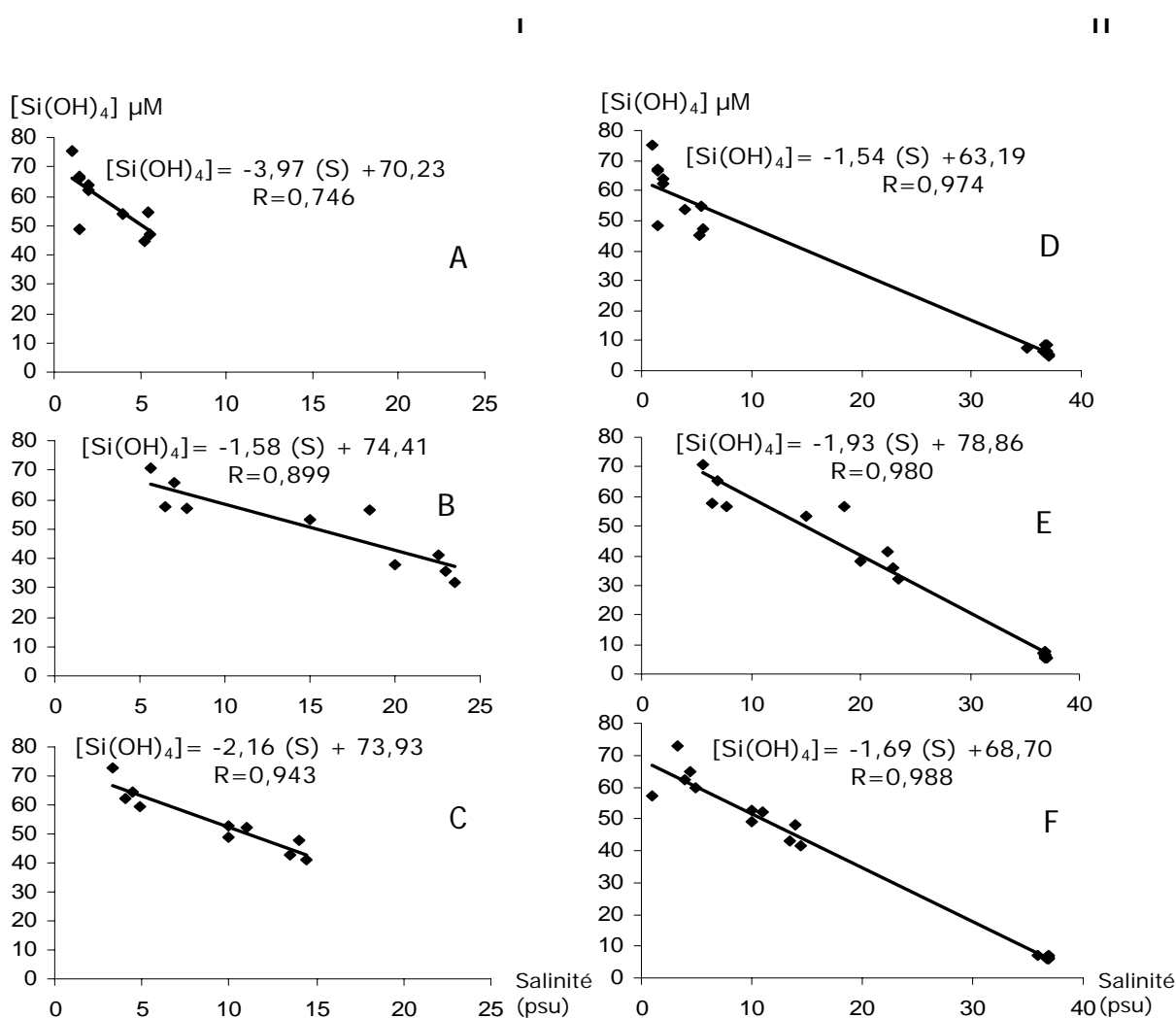


Figure I: Diagramme $\text{Si}(\text{OH})_4$ salinité (ou courbes de dilution) pour les eaux étudiées. I: estuaire Mafrag (A: courbe de la moyenne annuelle des valeurs de surface, B: courbe de la moyenne annuelle des valeurs de fond, C: courbe de la moyenne annuelle de surface et de fond). II: toute valeur confondue de Seybouse, estuaire Mafrag et le littoral d'Annaba (D: courbe de la moyenne annuelle des valeurs de surface, E: courbe de la moyenne annuelle des valeurs de fond, F: courbe de la moyenne annuelle de surface et de fond), S: Salinité. (d'après Benjdid, 2009).

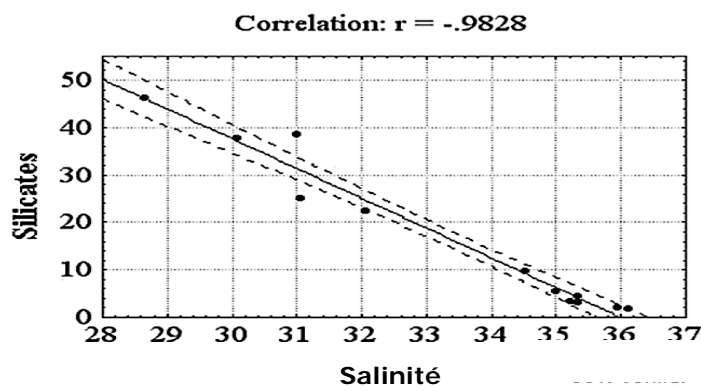


Figure II: Diagramme Silicate-Salinité (ou courbes de dilution) pour les eaux de surface du golfe de Strymonikos (Grèce), en décembre 1997. (d'après Agios Kosmas, 1999).

Méthodes d'analyses chimiques

• Dosage de l'azote ammoniacal (NH_4^+ + NH_3)

Principe

En milieu légèrement basique, l'ammonium forme une monochloramine avec l'acide dichloroisocyanurique. Cette dernière réagit avec le phénol pour former un composé de couleur bleu d'indophénol dont l'intensité est proportionnelle à la concentration en ammonium. La réaction est accélérée par le nitroprussiate. Cette technique de mesure a été appliquée pour le dosage des faibles concentrations où l'erreur reste inférieure à 5%.

Réactifs

- Réactif 1: Solution de phénol-nitroprussiate

Dissoudre à froid : 3,5 g de phénol et 40 mg de nitroprussiate de sodium dans 100 ml d'eau distillé ; ce réactif n'est stable qu'après quelques semaines au frais et à l'abri de la lumière.

- Réactif 2: Solution de dichloroisocyanurate

Dissoudre à froid : 28 g de citrate trisodique, 500 mg de dichloroisocyanurate et 1,4g de soude dans 100 ml d'eau distillée. Ce réactif se conserve au frais pendant 1 à 2 mois.

Dosage

Une gamme d'étalonnage doit être réalisée au préalable puis on ajoute dans une cuve de spectrophotomètre :
2 ml de réactif 1,

100 ml \pm 1 ml d'échantillon ou d'étalon,

2 ml de réactif 2,

Après 8h d'attente à l'obscurité, l'absorbance est lue avec un spectrophotomètre à 630 nm.

Les concentrations sont déterminées à l'aide de la courbe d'étalonnage, ayant pour équation linéaire :

DO = aC + b ou DO est la densité optique ; C la concentration ; a est la pente = 0,0166 ; b l'ordonné à l'origine

= 0,0223 et R_2 (0,9982) le coefficient de détermination mesurant la qualité de l'ajustement de la droite au nuage des couples de points DO et C.

• Dosage du Nitrates (NO_3)

Principe

L'échantillon, tamponné par une solution de chlorure d'ammonium, passe dans une colonne de cadmium traitée au cuivre qui sert à réduire les nitrates en nitrites. C'est donc la somme des nitrites présents dans l'échantillon plus ceux formés par la réduction des nitrates qui est mesurée à l'aide des mêmes réactifs que ceux indiqués dans le dosage des nitrites. Le pourcentage d'erreur avec cette méthode est inférieur à 10%.

Réactifs

- Réactif 1 : Solution de sulfanilamide

Dissoudre à froid : 2,5 g de sulfanilamide avec 13 ml de HCl concentré et 250 ml d'eau distillé

- Réactif 2 : Solution de N-Naphtyl-1-éthylène diamine

Dissoudre à froid : autant de milligrammes de N-Naphtyl-1-éthylène diamine que de millilitres d'eau distillée. Cette solution est instable et ne peut pas être conservée longtemps.

- Solution de chlorure d'ammonium

Dissoudre à froid : 10 g de NH_4Cl dans 1 L d'eau distillée

Dosage

Une gamme d'étalonnage doit être réalisée au préalable. L'échantillon ou l'étalon est injecté dans une boucle, préalablement rincée par l'échantillon ou l'étalon, et qui connectée au circuit via un système de valves.

L'absorbance est mesurée en continu par un spectrophotomètre à la longueur d'onde 543nm.

Les absorbances maximales sont relevées et les concentrations sont déterminées à l'aide de la courbe d'étalonnage, l'équation linéaire **DO = aC + b** dont a= 0,0429, b= 0,022 et $R_2=0,9992$.

• Dosage du Nitrites (NO_2)

Principe

En milieu acide ($\text{pH} < 2$), les ions nitrites forment de l'acide nitreux HNO_2 qui réagit avec de la sulfanilamide pour former un complexe diazoïque. En présence de N-Naphtyl-1-éthylène diamine, il se forme un complexe rose dont l'intensité est proportionnelle à la concentration en nitrites. Le pourcentage d'erreur avec cette méthode est inférieur à 5%.

Réactifs

- Réactif 1: Solution de sulfanilamide

Dissoudre à froid: 2,5 g de sulfanilamide avec 13 ml de HCl concentré et 250 ml d'eau distillé

- Réactif 2: Solution de N-Naphtyl-1-éthylène diamine

Dissoudre à froid: autant de milligrammes de N-Naphtyl-1-éthylène diamine que de millilitres d'eau distillée.

Cette solution est instable et ne peut pas être conservée longtemps.

Dosage

Une gamme d'étalonnage doit être réalisée au préalable. Puis, dans une cuve pour spectrophotomètre, on ajoute:

1 ml de réactif 1,

50 ml d'échantillon ou d'étalon,

8 minutes d'attente,

1 ml de réactif 2,

Après 15 minutes d'attente, l'absorbance est lue avec un spectrophotomètre à 543 nm.

Les concentrations sont déterminées à l'aide de la courbe d'étalonnage, l'équation linéaire $\text{DO} = aC + b$ dont $a=0,0421$, $b= 0,0237$ et $R_2=0,9959$.

• Dosage de l'azote organique dissous (NOD)**Réactifs****Solution tampon**

- 75 g de NH_4Cl dans 400 ml d'eau distillé,

- Ajusté le PH avec NH_4OH jusqu'à 8,5,

- Compléter avec l'eau distillée jusqu'à à 500 ml.

Solution de l'oxydant

- 120 g NaOH dans 2L d'eau distillé (A).

- Ajouter 6 g de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ pour chaque 100 ml de la solution (A) pour obtenir l'oxydant.

- 40 ml ED +6 ml oxydant puis le titrer par l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que le pH atteigne la valeur entre 2,6 et 3,2. Le volume d'acide chlorhydrique ajouté c'est le X ml.

NTD= NOD+NID avec NID = $\text{NO}_3 + \text{NO}_2 + \text{NH}_4$

Dosage

• 4 ml de l'échantillon + 36 ED + 6 ml oxydant et chauffé 30 min et en plus laisse refroidir

• On fait le titrage (on ajoute X ml (200 ml HCl dans 1,7L ED).

• On ajoute 3 ml de la solution tampon.

• Faire passer par la colonne et récupérer 25 ml.

• On ajoute 0,5 sulfanilamide et 0,5 de NED.

• Spectrophotomètre (543 nm).

Les concentrations d'azote organique dissous sont déterminées à l'aide de la courbe d'étalonnage, l'équation linéaire $\text{DO} = aC + b$ dont $a= 0,0429$, $b= 0,022$ et $R_2=0,9992$.

• Dosage des phosphates (PO_4)

La température des échantillons doit être comprise entre 15 et 30°C.

On procède comme suit :

- Préparer le mélange-réactif.

- Mesurer 50 ml d'échantillon.

- Ajouter 5 ml de mélange-réactif et homogénéiser aussitôt.

- Attendre 5 min et mesurer l'absorbance à 885 nm en cuves de 3 cm de trajet optique, par apport à l'eau distillée.

Les concentrations des phosphates sont déterminées à l'aide de la courbe d'étalonnage, l'équation linéaire $DO = aC + b$ dont $a = 0,0227$, $b = 0,013$ et $R_2 = 0,9974$.

• Dosage des poly-phosphates (P_2O_5)

Réactifs

- Solution d'acide sulfurique 20%(v/v)
- Le mélange-réactif
- Solution d'hydroxyde de sodium NaOH (40 g dans un 500 ml d'eau distillée).

Mode opératoire

- Prélever 50 ml d'eau (eau de mer ou eau résiduaire).
- Ajouter 5 ml d'acide sulfurique.
- Chauffer 30 min à ébullition.
- Laisser refroidir.
- Amener le pH à 2 avec NaOH.
- Ramener s'il faut le volume à 50 ml avec l'eau distillée.
- Puis effectuer la détermination des polyphosphates sur la solution ainsi obtenue selon la méthode suivante :

- Mesurer 50 ml d'échantillon.
- Ajouter 5 ml du mélange-réactif.
- Attendre 5 min et mesurer l'absorbance à 885 nm.

Les concentrations des phosphates sont déterminées à l'aide de la courbe d'étalonnage, l'équation linéaire $DO = aC + b$ dont $a = 0,0227$, $b = 0,013$ et $R_2 = 0,9974$.

• Dosage du phosphore total dissous (PTD)

Principe

Les ions phosphates réagissent avec le molybdate d'ammonium, en milieu acide et en présence d'antimoine, pour former un complexe que l'on réduit par l'acide ascorbique en complexe bleu. L'intensité du bleu formé est proportionnelle à la concentration en phosphates et peut donc être mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre. Le pourcentage d'erreur avec cette méthode est inférieur à 5%.

Réactifs

- Acide perchlorique $d = 1,67$ ou acide sulfurique
- Acide ascorbique 5% (5 g dans un 100 ml d'eau distillée).
- Acide chlorhydrique $d = 1,16$.
- Le mélange-réactif : mélanger les réactifs ci-dessus dans les proportions suivantes

* 50 ml de solution d'oxyde tartrate de potassium et d'antimoine (0,068 g dans un 50 ml d'eau distillée).

* 100 ml de solution de molybdate d'ammonium (3 g dans un 100 ml d'eau distillée).

* 250 ml d'acide sulfurique 2,5 mol.l⁻¹.

* 100 ml de solution d'acide ascorbique (10.5 g dans un 100 ml d'eau distillée).

- Solution d'hydroxyde de sodium NaOH (40 g dans un 500 ml d'eau distillée).

Mode opératoire

- Introduire 50 ml d'eau dans une fiole (eau de mer ou eau résiduaires),
- Puis 3 ml acide perchlorique,
- Chauffer (apparition des fumées blanches),
- Placer un verre de montre,
- Chauffer 5 à 10 min,
- Retirer la fiole,
- Ajouter 1 ml d'acide ascorbique,
- Ajouter 3 ml acide chlorhydrique,
- Remettre sur la plaque,

- Laisser refroidir,
- Amener le pH à 7 avec NaOH (N),
- Ajuster le volume à 50 ml par l'eau distillée,
- Puis effectuer la détermination de phosphore total sur la solution ainsi obtenue selon la méthode suivante :
 - Mesurer 50 ml d'échantillon,
 - Ajouter 5 ml du mélange-réactif,
 - Attendre 5 min et mesurer l'absorbance à 885 nm en cuve de 3 cm de trajet optique.

Les concentrations des phosphates sont déterminées à l'aide de la courbe d'étalonnage, l'équation linéaire **DO = aC + b** dont a= 0,0227, b= 0,013 et R₂=0,9974.

• Détermination du phosphore organique (POD)

Les composés phosphorés d'origine organique dans l'échantillon total et dans la phase soluble sont obtenus par différence entre le phosphore total et la somme du phosphore des orthophosphates et des polyphosphates : **POD = PTD – PID avec PID = PO₄ + P₂O₅.**

• Dosage des silicates Si(OH)₄ ou SiO₄

Principe

La solution d'heptamolybdate forme avec la silice dissoute (acide silicique) un complexe silicomolybdique qui donne, après réduction, une coloration bleue intense. Le pourcentage d'erreur en analyse flux continu est inférieur à 1%.

Réactifs

Solution de molybdate d'ammonium

Dissoudre à chaud (50°C): 20 g de molybdate d'ammonium (NH₄)₆Mo₇O₂₄, 4H₂O dans 500 ml d'eau distillé.

A conserver à l'abri de la lumière.

Solution d'acide sulfurique à 4,5 M.

- R1 : Mélanger 12 ml de (2) et 120 ml de (1) et compléter à 500 ml avec de l'eau distillé

Ce réactif doit être préparé chaque jour.

- R2 : Solution d'acides oxalique et sulfurique

Introduire 800 ml d'eau distillé dans une fiole, ajouter avec précaution 100 ml d'acide sulfurique concentré.

Ajouter 30 g d'acide oxalique ((COOH)₂, 2H₂O) et compléter à 1L.

Ce réactif est stable 1 mois à température ambiante

Solution d'acide ascorbique

Dissoudre à froid: 7,5 g d'acide ascorbique C₆H₈O₆ dans 250 ml d'eau distillé

La dérive du signal dans un gradient de salinité est de -4 % entre l'eau douce et l'eau de mer.

Les concentrations des silicates sont déterminées à l'aide de la courbe d'étalonnage, l'équation linéaire

DO = aC + b dont a= 0,0097, b= 0,008 et R₂=0,9986.

Article

Distribution of Nitrogen, Phosphorus and Silicon in The Gulf of Annaba North-East of Algeria

KEBABSA Rafik (DES, Magist.)¹, MEDDOUR Abderrafik (DVM, MSc, DVSc, Habil.)¹,
IDDER Mohamed Tahar (Full Professor)²

¹Aquaculture & Pathology Research Laboratory, Dept. Marine Science, Annaba University, Algeria

²Phoeniciculture Research Laboratory, Ouargla University Algeria

Received: March 3, 2016

Accepted: May 18, 2016

ABSTRACT

In order to assess the temporal and spatial distributions of nutrients in the Gulf of Annaba under the influence of estuaries inputs, from January 2010 to December 2012 monthly samples of both surface and bottom waters were collected from six stations in the Gulf and from two stations in the estuaries of Seybouse and Mafragh wadis. Nitrogen, Phosphate, Silicates, Biogenic Silica and Chlorophyll *a* in the Gulf as well as flux and surface waters nutrient concentrations in the wadi outlets were measured. In Seybouse outlet, levels of Total Dissolved Nitrogen reached an average of 63 $\mu\text{mol.l}^{-1}$, and proportionately Dissolved Organic Nitrogen 15%, NO_3 25% and NH_4 54%. These values indicate that Seybouse estuary is a major anthropogenic source influencing the chemistry of the Gulf of Annaba. Most of the silicon (>70%) in the Gulf is as silicate (SiO_4) while Biogenic Silica represents a minor percentage (12%). On the other hand, a relatively high Chlorophyll *a* value (7 $\mu\text{g.l}^{-1}$) is recorded in the waters of the inner Gulf. Total Dissolved Nitrogen fluxes varied from 370 t.y^{-1} in Mafragh estuary to 900 t.y^{-1} . In Seybouse estuary, Dissolved Inorganic Nitrogen (DIN) ranged from 64% to 83%. In addition to the strong loadings introduced into the Gulf, mainly through Mafragh wadi, the loading ratios DIN:PO_4 (>30) and $\text{SiO}_4:\text{DIN}$ (<1) are unbalanced, suggesting that Phosphate and Silicon are as limiting factors in the growth of phytoplankton in the coastal waters of the Gulf.

KEYWORDS: Nutrient; Flux; Silicates; Estuary; Coastal Waters, Annaba Gulf, Mediterranean Sea.

1. INTRODUCTION

The Mediterranean Sea is considered as a hot spot for both littoral and marine biodiversity [1, 2, 3]. Many studies [4, 5, 6, 7, 8, 9] give evidence that the Mediterranean, affected by human settlements, is becoming one of the most endangered marine ecosystems on earth. Although that the coastal areas contribute to economic growth through fisheries, aquaculture and tourism, they are also very sensitive to diverse anthropogenic activities. They need to be monitored, preserved and protected in order to insure a sustainable social and economical development [10, 11, 12]. As regards the multiple and uncoordinated use of water in the industrial areas, agricultural irrigation and urban needs, despite the climate change effects, river discharges in the Mediterranean area became a worrying matter [13, 14]. During recent decades, anthropogenic factors have resulted, within the drainage basins of many rivers, in drastic changes of the dissolved and particle properties of waters flowing into the sea [15].

Moving eastward, the Modified Atlantic Water current (MAW), crosses the shelf of Annaba allowing the renewing of outer neritic waters. The Gulf of Annaba receives nutrients from Seybouse and Mafragh wadis and from various sources, including Annaba urban wastewaters and industrial discharges. The areas around Seybouse and Mafragh wadis are densely populated (over 220 inhab/km²). The littoral area of Annaba is one of the largest industrial parks of Algeria with more than 206 factories, including *El Hadjar Iron and Steel Complex* and *Fertial* fertilizer factory [16]. The latter factory discharges, directly into the Gulf, wastewaters strongly loaded with ammonium ions and phosphate waste. Becoming more intensive, the agricultural activity is the main land use and the watersheds are largely regulated by many dams retaining nearly the third (Mafragh) to the half (Seybouse) of the total annual runoff. Mafragh watershed is characterized by its large virgin wetlands in its lower part that acts as a buffer area for contaminants and preventing flooding events. In contrast, industrialization of the northern part of the Seybouse basin, high population density and intensive agriculture make Seybouse wadi as one of the most heavily polluted wadis in the country.

However, data on river nutrient loadings to the Mediterranean basin is also scarce, otherwise missing in many eastern and North African countries [15, 17, 18]. In Algeria, few studies were performed on the

distribution of dissolved nutrients in wadis in relation to coastal inputs [19, 20, 21, 22]. Concerning the Gulf of Annaba, published data are very limited in time and space dealing with the distribution of inorganic nitrogen and phosphate in the inner sector of the Gulf [23, 24]. Still, works on the spatial and temporal distribution and fluxes of N, P and Si in coastal waters in Algeria are nonexistent with the exception of two works on the seasonal fluxes of inorganic N and PO₄ from the Mafragh estuary outlet [25, 26].

This work deals with the measurements of nutrient concentrations of Nitrogen, Phosphate, Silicates, Biogenic Silica and Chlorophyll *a* in order to evaluate the spatial and temporal distribution of nutrient concentrations in the Gulf of Annaba under the influence of inputs from both Mafragh and Seybouse estuaries.

2. MATERIALS AND METHODS

Sampling sites and procedures

According to the importance of external influences and hydrodynamic features as well as to the specific hydrographic characteristics of the Gulf of Annaba, eight sampling stations were fixed in three areas:

- Four stations (S1, S2, S3, S5) in the outer waters of the Gulf located far from the continental influence and mostly under MAW intrusion,
- Two stations (S4, S6) in the inner waters (estuaries plumes) submitted to the Seybouse and Mafragh inputs that plays a crucial role in the adjacent coastal ecosystem [19, 26],
- Two stations (S7, S8) in each of the wadi outlet (Fig. 1; Tab.1).

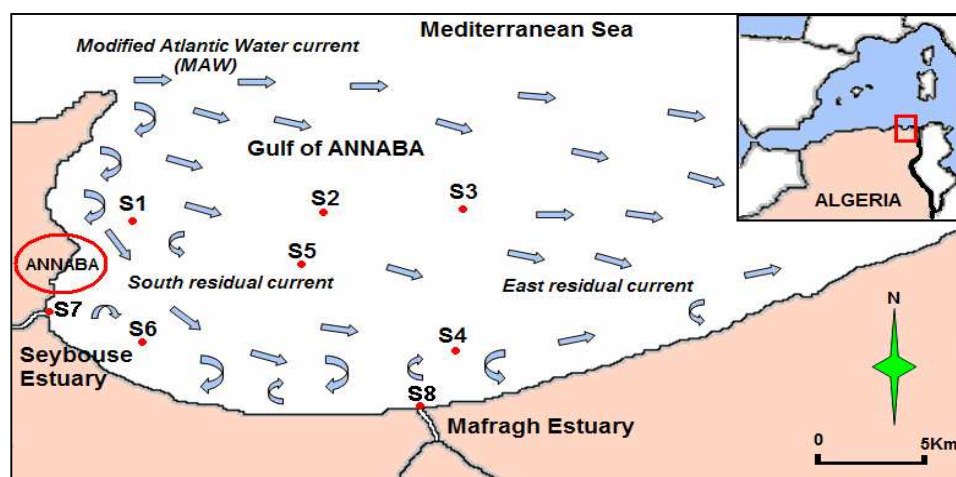


Figure 1: Sampling stations and dominant currents in the Gulf of Annaba.

In order to assess the temporal and spatial distributions of nutrients in the Gulf under the influence of the two estuaries inputs, from January 2010 to December 2012, both surface and bottom waters were monthly sampled from the six stations S1, S2, S3, S4, S5 and S6 for measurement of Nitrogen, Phosphate, Silicates, Biogenic Silica and Chlorophyll *a*. Fluxes and nutrient concentrations in the surface waters were measured in the wadis outlets (S7, S8). From 2011 to 2012, Biogenic Silica was measured in S1, S2, S3, S4, S5 and S6. Owing to bad weather during March 2010 and January 2012, samples from the Gulf stations (S1 to S6) were not collected.

Table 1: Geographical coordinates and characteristics of the sampling stations.

Stations	Latitude ; Longitude	Sampling Depth (m)	Bottom
S1	07° 48' 33"E ; 36° 54' 93"N	27	Mud
S2	07° 53' 39"E ; 36° 55' 25"N	42	Mud
S3	07° 58' 04"E ; 36° 54' 41"N	40	Mud
S4	07° 58' 12"E ; 36° 51' 92"N	19	Sand
S5	07° 53' 60"E ; 36° 52' 72"N	26	Rock-Mud
S6	07° 47' 13"E ; 36° 51' 85"N	15	Sand
S7	07° 46' 23"E ; 36° 52' 03"N	Surface water	Sand-Mud
S8	07° 56' 41"E ; 36° 50' 49"N	Surface water	Sand-Mud

Water salinity and temperature were measured with a multi-parameter probe (WTW 197i), and bottom waters sampled with a Niskin bottle. From the middle of the flow of Seybouse and Mafragh

estuaries (**S7**, **S8**), two liters of water were collected for nutrient analysis, frozen in polyethylene bottles then processed within two days after collection.

Analytical methods

After filtration through Whatman GF/C glass filters (0.5 μ m porosity), nutrient contents of phosphate PO₄, ammonia NH₄, nitrate NO₃, nitrite NO₂, silicates SiO₄, Total Dissolved Nitrogen (TDN), Dissolved Organic Nitrogen (DON) and Dissolved Inorganic Nitrogen (DIN) (i.e. Ammonia NH₄; nitrate NO₃; nitrite NO₂) was measured through standard calorimetric methods according to Parsons et al. [27]. Total Dissolved Phosphorus (TDP), Dissolved Inorganic Phosphorus (DIP) and Dissolved Organic Phosphorus (DOP) were measured following the standard method of [28]. Freshwater flow (in m³ s⁻¹) is estimated by multiplying the water velocity (m s⁻¹) by the total surface area (m²) of the wadi wet section and the instantaneous flux of nutrients by multiplying their concentrations by the estuary flow. Annual load of nutrients is assessed with the method of average instantaneous loads [29], and particulate matter and Biogenic Silica (BSi) using a double extraction method as described in the literature [29, 30, 31]. For measurements of Chlorophyll *a* (Chl *a*) (using a GF/C filter 0.5 μ m), samples were preserved and analyzed as indicated by Strickland and Parson [32].

Statistical analysis

Statistica 2008 software (Version 8.0.550) was used to perform multivariate Correspondence Analysis (CA) in order to verify the possible co-variations of the inorganic nutrients in the two estuaries outlets (**S7**, **S8**) and the coastal stations (**S1** to **S6**) during the three year survey. The contingency table analyzed with CA is a matrix of the annual averages of 11 nutrient levels and ratios (variables) observed on 24 spatiotemporal situations (objects) representing the two estuaries outlets.

3. RESULTS

Nutrient variability and fluxes at the estuaries outlets

Seybouse outlet waters are highly charged with dissolved nitrogen forms (DIN = NH₄ + NO₂ + NO₃) and phosphate (PO₄), and whose levels are higher than in Mafragh estuary (**Tab.2**). Nitrate (NO₃) concentrations largely varied with the seasons (0.2 to 38 μ mol.l⁻¹) with an annual average of 12 μ mol.l⁻¹, but globally remaining elevated (2.7 to 38 μ mol.l⁻¹) during the wet season. However, NO₃ amounts decreased during the dry season (0.2 to 25 μ mol.l⁻¹) owing to the domination of the low nitrate marine water intrusion as well as to the significant reduction of freshwater inflow.

The seasonal evolution of NO₂ follows, particularly that of nitrate, constitutes a small convertible stock (about 10%) of dissolved inorganic nitrogen. According to the year, the main characteristic of Seybouse wadi is its large ammonium (NH₄) levels reaching 54 to 88 μ mol.l⁻¹. This represents more than 18-fold the levels recorded in Mafragh outlet. During the dry season, Seybouse estuary is rich in NH₄ with an average of 17-52 μ mol.l⁻¹. Seybouse outlet shows abundant concentrations of NH₄ which paradoxically increase by 35% during the dry season. Oxidized forms of nitrogen (NO₃ and NO₂) generally occur in a low fraction compared to NH₄ which proportion is over 80 % of the DIN. In Mafragh outlet, nitrogen oxidized form is about 55 % in contrast to Seybouse estuary. Similarly to the nitrogen dynamics, Seybouse estuary shows high levels in PO₄ with values ranging from 2.7 to 5.3 μ mol.l⁻¹, and a maximum record during 2010. Relatively to Mafragh, the enrichment of Seybouse waters in PO₄ is several fold higher. In Mafragh, the average levels ranged from 1 to 2 μ mol.l⁻¹ with a maximum of 3.5 μ mol.l⁻¹ recorded in 2010 during the wet season. In Seybouse outlet, TDN levels reach an average of 63 μ mol. l⁻¹, with DON 15 %, NO₃ 25 % and NH₄ 54%. In Seybouse waters, the TDP major component is DOP with 52 %.

At Mafragh outlet, levels of TDN range between 5 and 90 μ mol.l⁻¹, with an average of 36 μ mol.l⁻¹. Dissolved organic fraction forms reach 41% of TDN at the opposite of Seybouse waters where nitrogen inorganic form proportions are 25% for NO₃ and 28% for NH₄. For dissolved phosphorus, inorganic form levels are dominant (53%) with a mean of 2 μ mol.l⁻¹ while PO₄ proportion is only 3%. In the estuary, Dissolved Organic Nitrogen (DON) strongly varied from 0.3 to 60 μ mol.l⁻¹ between the seasons with a mean values ranging from 6 to 20 μ mol.l⁻¹. However, SiO₄ levels, in contrary to DIN forms and PO₄, are found low in the two estuaries particularly in the dry period where the average values decreased to 15 μ mol.l⁻¹ in 2012.

Estuaries Nutrient fluxes vary strongly from year to year, depending mainly on the wadis flows. The estuarine flows, at the respective outlets, fluctuate according to rainfall levels and mostly in Seybouse estuary. In the latter, water discharges during 2012 are 3 fold higher than those of 2010 and 2011. Indeed, the minimum levels of flow records in 2010 and 2011 are due to the low amounts of rainfall affecting the whole Seybouse basin. Details of records of nutrient variability in the two estuaries are in Figure 2. TDN fluxes varied in the range of 2-fold from 370 t/y in Mafragh to 900 t/y in Seybouse estuary where DIN

proportions vary from 64% to 83% in contrast to values expressed in terms of levels. Exceptionally, Si-SiO₄ fluxes are higher in Mafragh than in Seybouse estuaries. Beside, the loading ratios DIN:PO₄ and SiO₄:DIN are unbalanced; N:P ratio is above 5 and SiO₄:DIN ratio is below 2.

Table 2: Nutrient fluxes (t/yr) inputs (Jan. 2010 to Dec. 2012) from Seybouse and Mafragh estuaries into the Gulf of Annaba with the Redfield molar ratios N:P and Si:N.

	SEYBOUSE			MAFRAGH			
	2010	2011	2012	2010	2011	2012	2012
Average Annual Flow (m ³ s ⁻¹)	16	17	43	25	45	58	
TDN	911	1 200	1 139	494	583	647	
DIN	780	1 013	1 008	318	368	424	
DON	132	187	140	163	214	223	
N-NH ₄	474	554	481	153	165	192	
N-NO ₃	248	362	428	132	158	176	
N-NO ₂	58	97	99	57	45	55	
TDP	225	263	371	118	105	148	
DIP	119	138	175	75	49	65	
DOP	104	125	197	46	56	83	
P-PO ₄	105	126	161	46	30	44	
Si-SiO ₄	732	971	1 605	1 188	2 136	2 421	
N:P (DIN:P-PO ₄)	7.4	8.0	6.3	7.7	12.3	9.6	
Si:N (Si-SiO ₄ : DIN)	0.9	1.0	1.6	3.4	5.8	5.7	

Abbreviations: Total Dissolved Nitrogen (TDN); Dissolved Inorganic Nitrogen (DIN); Dissolved Organic Nitrogen (DON); Total Dissolved Phosphorus (TDP); Dissolved Inorganic Phosphorus (DIP); Dissolved Organic Phosphorus (DOP); Phosphate (PO₄); Silicon (Si); Silicates (SiO₄); Dissolved Organic Phosphorus(DOP).

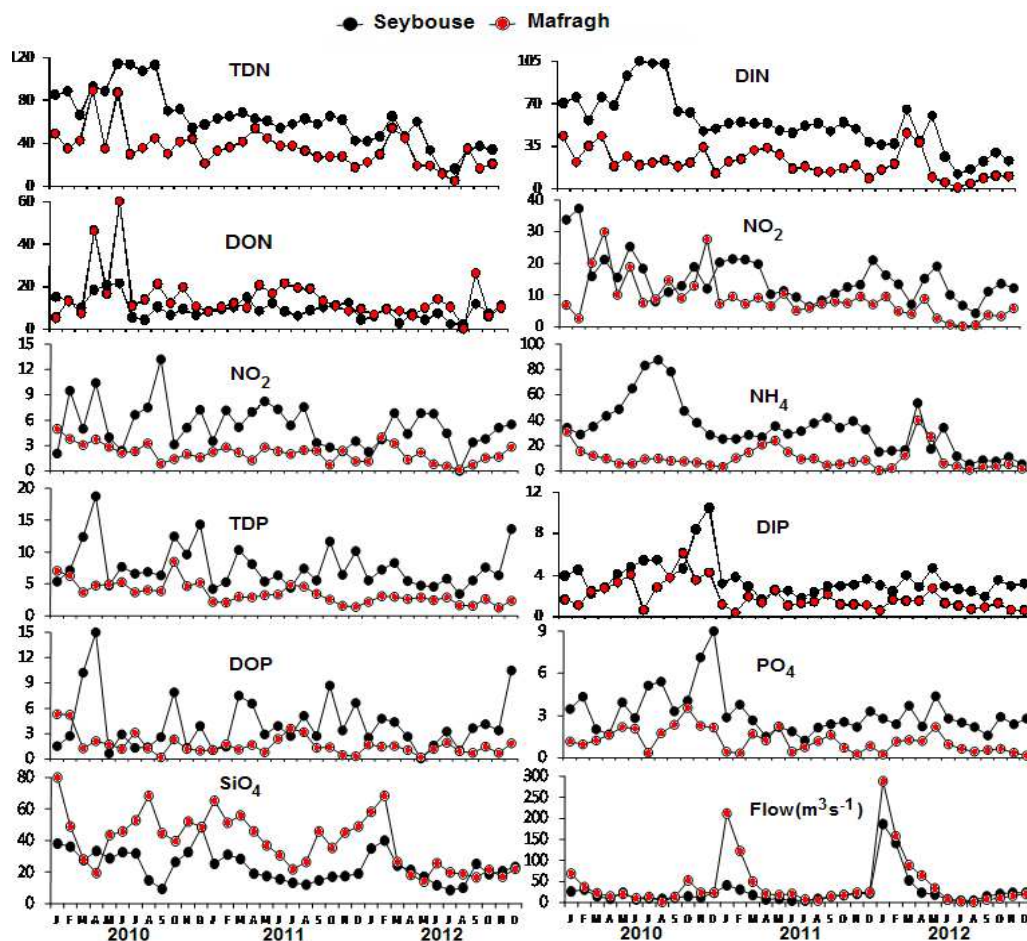


Figure 2: Variations of nutrient levels ($\mu\text{mol l}^{-1}$) and flow in the Seybouse and Mafragh estuaries (January 2010 to December 2012).

Hydrology and nutrient variability

The water temperature ranged from 12°C in February to 30°C in August with average values from 19°C to 23°C depending on the station. All along the years of samplings, surface salinity fluctuated between 28 and 38. The low salinity record is close to Seybouse plume in S6 (27.7 to 37.2). In the inner station S4 near Mafragh plume, surface values range from 32 to 37.5 (Fig.3).

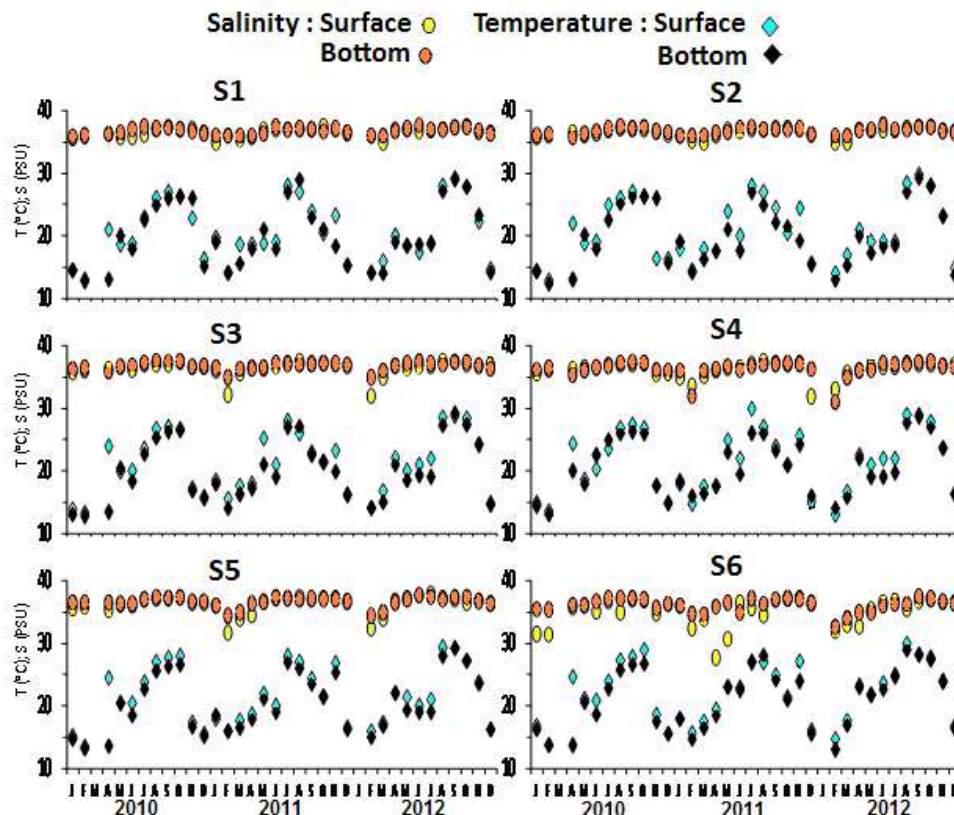


Figure 3: Variations of temperature and salinity in the six stations of the gulf of Annaba (January 2010 to December 2012).

From 2010 to 2012, TDN values in the Gulf stations reach in average 14 $\mu\text{mol.l}^{-1}$ but oscillated within the range of 6 to 42 $\mu\text{mol.l}^{-1}$ (Fig.4a,4b), with TDN components reaching 60% (DON), 22% (NO_3) and 13% (NH_4). During that period, levels of DIN in the surface waters remained unchanged fluctuating around 10 $\mu\text{mol.l}^{-1}$ in the Seybouse plume where NO_3 proportions of the main DIN fraction vary from 46% to 63% (Fig.4a). In S4, submitted to the Mafragh plume, DIN levels declined to half the value in S6 with NO_3 fraction forming the essential part of DIN. Indeed, NO_3 fraction represents the dominant form of DIN in the surface waters (Fig.4a,4b). The large amounts of DIN appear in the wet season consecutively to continental inputs when the maximum value in Seybouse plume (S6) reached 25 $\mu\text{mol.l}^{-1}$ (Fig.4a).

Generally, DON concentrations in the Gulf of Annaba are high during all the seasons. Mean values vary from 4 to 11 $\mu\text{mol.l}^{-1}$ (Fig.4a, 4b) with a maximum of 25 $\mu\text{mol.l}^{-1}$. The lowest DIN levels are recorded in the outer stations (S1, S2, S3, S5) (Fig.4b) reflecting the characteristics of external waters under MAW influence. In these outer stations, NH_4 is certainly originating from the wadis discharges as the latter annual levels varied from 1.5 $\mu\text{mol.l}^{-1}$ to 3 $\mu\text{mol.l}^{-1}$ in the estuarine plume (S4, S6)(Fig.4a, 4b).

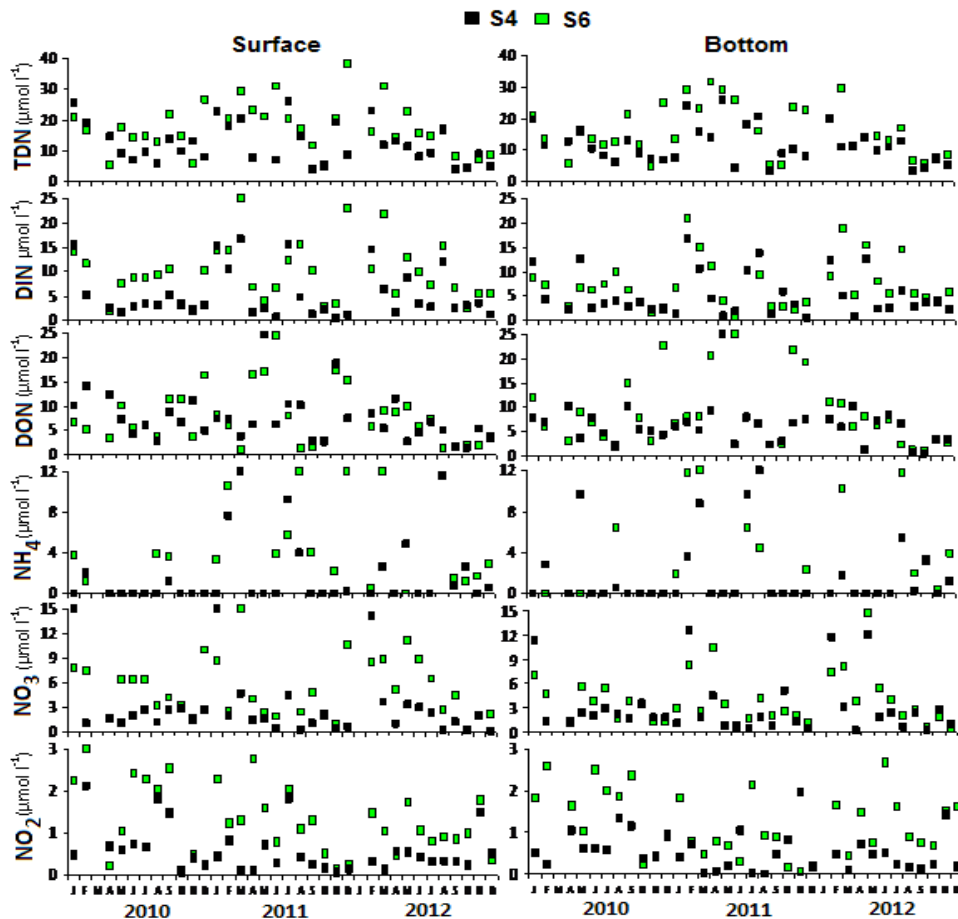


Figure 4a: Variations of nutrient levels in the inner stations S4 and S6 (Estuarine plume), (January 2010 to December 2012).

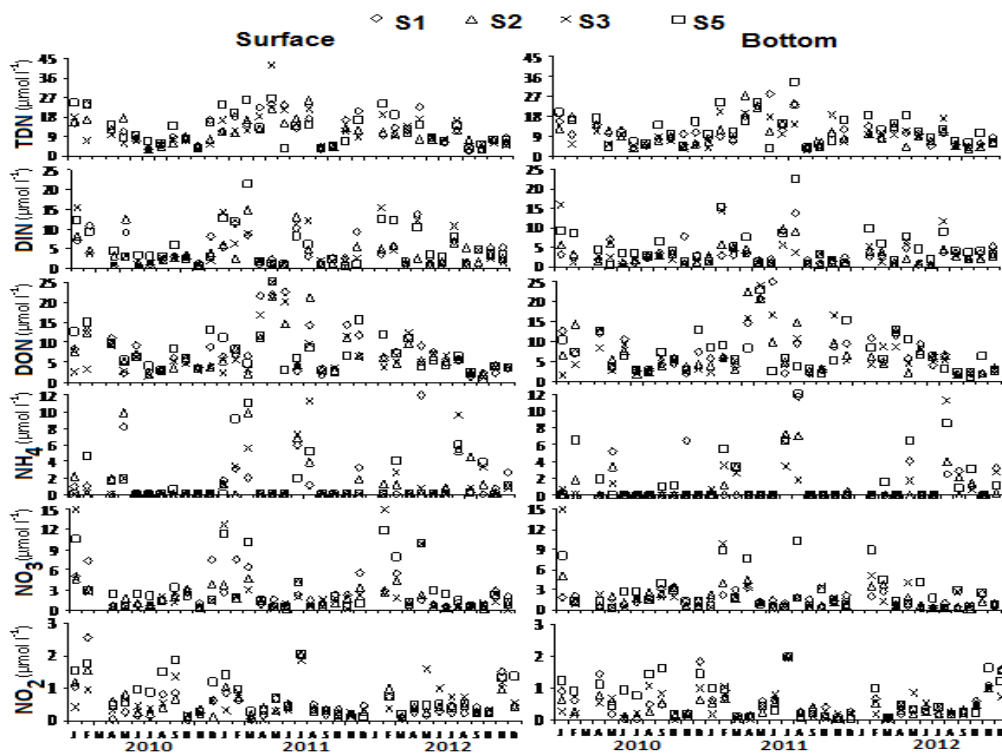


Figure 4b: Variations of nutrient levels in the outer stations S1, S2, S3 and S5. (January 2010 to December 2012)

The major component of TDP is DIP with 72%, and 28% are in the form of DOP. However, PO₄ shows irregular fluctuations in relation to oxidized nitrogen (Fig.5a, 5b). In all the sampled areas of the Gulf (S1 to S6) average surface levels of PO₄ vary from 0.5 to 1.5 μmol.l⁻¹ with the maximum 3 μmol.l⁻¹ always recorded in the inner stations (S4, S6) due to continental inputs during the wet season (Fig.5a). The outer stations are weakly influenced by continental discharges displaying lower mean values of PO₄ along the year (0.2 to 1.3 μmol.l⁻¹) (Fig.5b). As for DIN, bottom levels of PO₄ are close to surface values owing to winter hydrodynamic mixing.

Silicate concentrations vary substantially between the shelf and the frontal waters. Surface water levels of SiO₄ exhibit large differences in spatial distribution between the inner and the outer stations (Fig.5a,5b). In the inner stations (S4,S6), average surface levels are respectively 8 μmol.l⁻¹ and 6 μmol.l⁻¹ (Fig.5a). Indeed, during the wet season, SiO₄ concentrations are very high fluctuating between 6.6 and 12 μmol.l⁻¹. However, in the dry season, the levels decrease to 3.4 and 0.4 μmol.l⁻¹.

Chlorophyll *a* (Chl*a*) and Biogenic Silica (BSi) always occur in low fraction when compared with inorganic matter (Fig.5a,5b). Moreover, most of the silicon (>70%) is present in the Gulf as silicate (SiO₄), with BSi presenting a minor percentage (12%) throughout the water column. Chl *a* concentrations range from 0.1 to 7 μg.l⁻¹ with the highest records in the S4 and S6 (Fig.5a). DIN:PO₄ ratios vary, on average, from 8.5 to 15.6 and SiO₄:DIN ratios fluctuated in all stations around 2 (i.e. From 0.9 to 2.7).

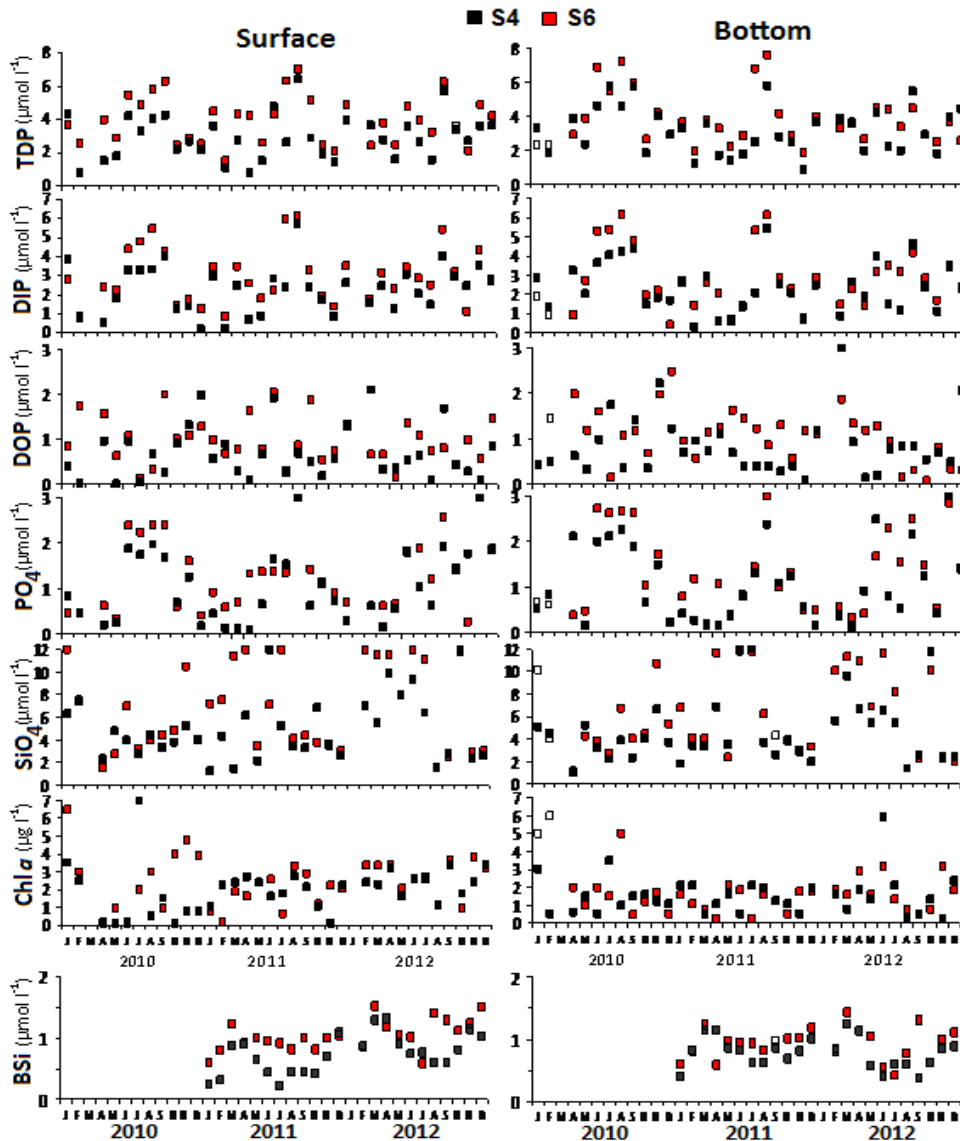


Figure 5a: Variations (January 2010 to December 2012) of nutrient levels and particulate matter in the inner stations S4 and S6 (estuarine plume) and of Biogenic Silica (BSi) (2011-2012).

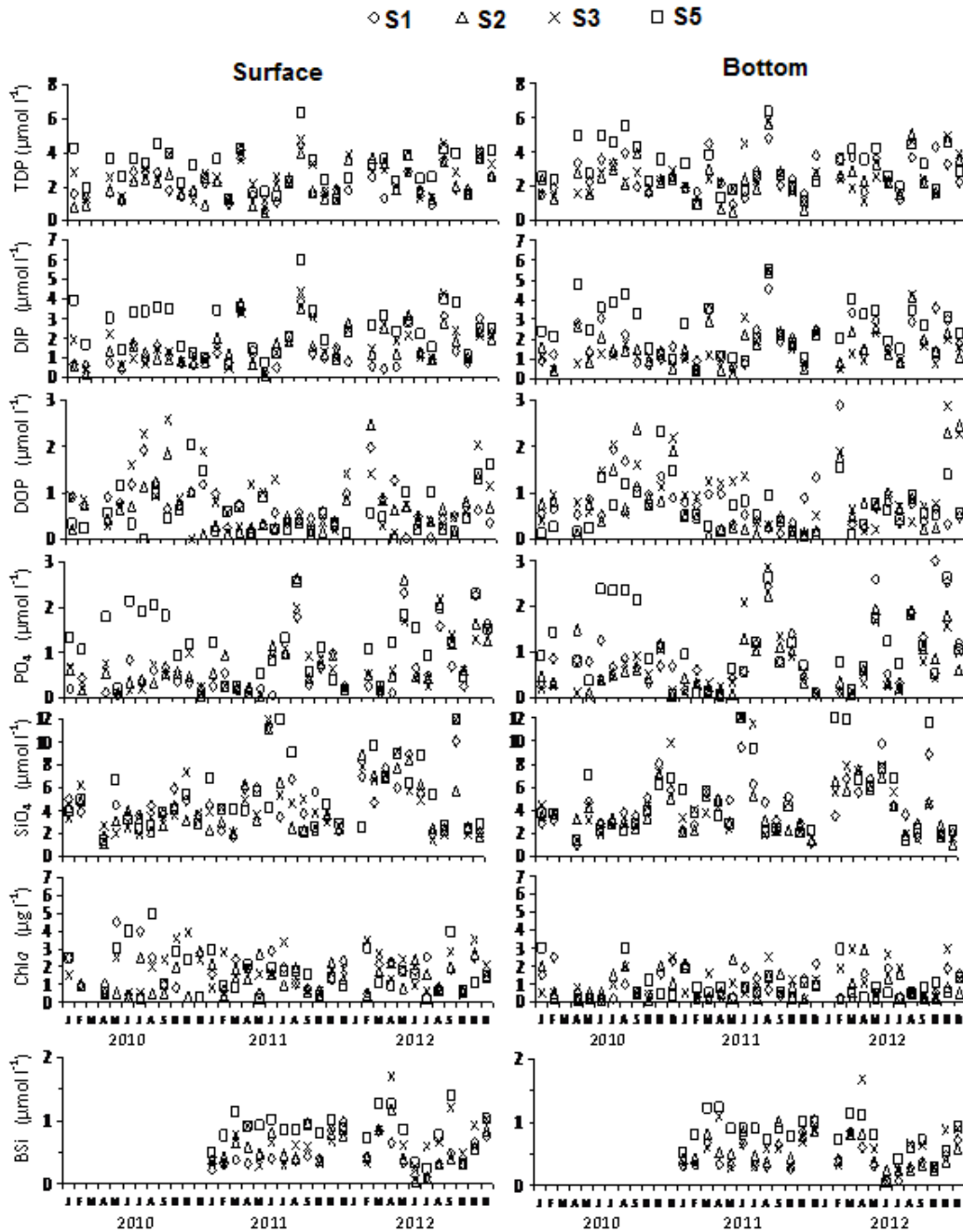


Figure 5b: Variations of nutrient levels and particulate matter in the outer stations S1, S2, S3 and S5 (2010 to December 2012) and of Biogenic Silica (2011-2012).

DISCUSSION

Nitrate is the most abundant fixed nitrogen source in the ocean and varies in concentration depending on habitat. Since the last decades, the coastal areas are under the influence of dramatic escalating nutrient inputs owing to anthropogenic pressure, intensified human urbanization, industrial and agricultural activities [33, 34]. Consequently, anthropogenic eutrophication is the result of an increasing delivery of land-based nutrients considerably enriched with N and P if compared to the supply of Si [35, 36]. Major pollution problems, in Algeria include untreated urban and industrial wastewaters that are discharged untreated directly into the sea [5]. At Annaba, the fertilizer factory is the main hotspot discharging directly into the Gulf waste waters strongly loaded with fertilizers wastes [5, 16] reaching $200 \mu\text{mol.l}^{-1}$, 1.8 t.d^{-1} for NH_4 and $30 \mu\text{mol.l}^{-1}$, 0.9 t.d^{-1} for PO_4 representing about 300.000 to 400.000

inhabitant-equivalent [37]. Indeed, the local agricultural practices support intensive cultivation consuming enormous quantities of water and fertilizers. Beside, dam effects on biogeochemical transformations are expressed by retaining dissolved inorganic nutrients, producing dissolved organic matter and modulating the balance of the Redfield ratios. In fact, regulation of rivers by dams traps huge masses of sediment and silicon and reduces significantly the flow of silicon to the sea. The imbalance of Si/N, Si/P is a factor of dramatic changes in the coastal ecosystem as well as in the composition of phytoplankton. In the Gulf of Annaba, estuarine excess discharges of DIN compared with SiO_4 lead to the appearance of blooms of harmful *Dinophysis* spp., *Alexandrium* spp. and *Pseudonitzschia multiseriata* [23, 24]. Hence, increasing deliveries of land-based nutrients considerably enriched with N and P can lead to high nitrate concentrations and to eutrophication in coastal habitats. If compared to PO_4 , the excess of DIN indicates the influence of agricultural waste rather than domestic source. On the other hand, high levels of NH_4 , if compared to NO_3 , rather suggest a direct impact of domestic wastes on estuarine environment.

To support the increasing human population, production of food and energy has remarkably altered the biogeochemical cycles of nitrogen, phosphorus, carbon and silica [38]. The increased use of nitrogen and phosphorus as fertilizers allowed food production to keep up the pace with the rapid population growth [39]. The amount, forms (dissolved inorganic, organic particulate), and ratios of nutrient discharges in the coastal ecosystems contribute to numerous negative impacts generating human health and ecosystems disorders, loss of habitat and biodiversity, blooms of harmful algae and eutrophication [40, 41, 42, 43, 44]. As a result, freshwater and marine ecosystems can undergo dramatic and severe changes in the fundamental aquatic food chain production.

The growth of diatoms is compromised if the Si:DIN ratio falls below 1:1 [45]. The assessment of the ratios between C, N, P and Si is used to draw inferences on the recycling of nutrients and their possible role as limiting factors for primary production [46]. In addition, gradual changes in the Si:N Redfield ratio are responsible in the severe modifications in the coastal zone productivity, including impacts on regional halieutic resources [42, 47]. Dramatic changes in nutrient loads and composition (Si:N:P ratios) entering the coastal areas can have far reaching effects on the whole coastal ecosystems [48]. Therefore, the actual key topics of coastal research are directed towards changes in the ratios and loadings of N, P, and Si, and the impacts of changing nutrient ratios on phytoplankton composition [49, 50].

In addition to direct urban and industrial wastes, the Gulf of Annaba is under the influence of Seybouse and Mafragh estuaries outputs. It is continuously contaminated through the urban, agricultural, harbor and industrial activities [51, 52]. Recent studies [26] reported that the Gulf of Annaba receives significant urban wastes from Boujemaa effluent of Seybouse (205 and 155 t.y^{-1} respectively, for DIN and PO_4) and from *FERTIAL* wastewaters (950 and 163 t.y^{-1} respectively, for DIN and PO_4) and that DIN specific loadings from the Seybouse outlet range from 77 to 640 $\text{kg.N.km}^{-2} \text{y}^{-1}$. These values can be considered amongst the highest loadings reported in the Mediterranean rivers [5, 15, 22]. Indeed, Seybouse estuary delivers large masses of DON (375 t.yr^{-1}) whereas Si- SiO_4 fluxes are about 4865 t.yr^{-1} . In contrast, Mafragh wadi crosses a low populated agricultural basin and its outlet shows DIN specific loadings ranging from 34 to 154 $\text{kg.N.km}^{-2} \text{y}^{-1}$, although that the P- PO_4 specific loadings vary from 3 to 28 $\text{kg.P.km}^{-2} \text{y}^{-1}$. If the levels of PO_4 are more important in the Seybouse outlet waters, Mafragh loadings are paradoxically low varying from 2 to 15 $\text{kg.P.km}^{-2} \text{y}^{-1}$. The low loadings in DIN of Mafragh estuary can be linked to the low populated agricultural basin as well as to the buffering effect of the Mafragh marshland. The major loadings take place during the winter leaching coinciding with the agricultural soil amendment. During the dry season, the wadi outlet deliveries of nutrients are at their minimum [26] as the exchanges from Mafragh to the Gulf are relatively nonexistent.

The estuaries outlets

Water discharge is the main factor affecting matter transfer from land to coastal waters through rivers. In this investigation, it appears that Seybouse waters contributed to over 60% of DIN inputs, characterizing the Seybouse estuary as the major anthropogenic source influencing the chemistry of the Gulf of Annaba. In the same outlet, very high values of NH_4 (51-87 $\mu\text{mol.l}^{-1}$) and of PO_4 (2-17 $\mu\text{mol.l}^{-1}$) are reported in the literature [23, 24]. In this study, Seybouse water contents in NH_4 are very high all along the years, reaching a mean value of 87.5 $\mu\text{mol.l}^{-1}$. Elsewhere in Ebro River (Spain), NH_4 does not exceed 7% with DIN forms reaching 155 $\mu\text{mol.l}^{-1}$ [18]. Singularly, Seybouse waters show reduced forms largely dominated (60%) with NH_4 reduced nitrogen form, whereas NO_3 is dominating in the major Mediterranean rivers with values ranging from 20 $\mu\text{mol.l}^{-1}$ to 376 $\mu\text{mol.l}^{-1}$ [53].

These contrasts are due to the untreated household wastewaters discharged in Seybouse wadi reducing the oxygen levels and allowing the reduced forms to remain stable. It should be emphasized that the fertility of the estuaries of Seybouse and Mafragh wadis is in a higher part due to the NH_4 reserve (48 to 60% of DIN) which preserves the water column from changes in the sediment particularly during the

dry period and by the inputs from the continent during the wet period. Oxidized nitrogen is practically exhausted in summer ($6.6 \mu\text{mol. l}^{-1}$ on average) whereas NH_4 remains strongly concentrated in water forming the source of nitrogen for phytoplankton.

Moreover, the dominance of reduced nitrogen is induced by the strongly reducing conditions in the estuary systems due to the anoxia conditions in the water-sediment interface. However, NO_3 concentrations in both estuaries vary greatly with the season (0.2 to $38 \mu\text{mol.l}^{-1}$) but remain globally high indicating the enrichment of the estuarine systems. In fact, in the outlet of Seybouse estuary, Ounissi *et al.* [19] confirmed values ranging from 6.1 to $26.6 \mu\text{mol.l}^{-1}$ with a maximum value reaching $66.6 \mu\text{mol.l}^{-1}$. By contrast to Seybouse, Mafragh estuary shows low levels of all nitrogen nutrients and the NH_4 fraction represented only 20%. This estuary appears to be under a weak impact regarding the low levels in NH_4 and PO_4 .

Silicon is the seventh most abundant element in the universe. It is a key nutrient element in the ocean required for the growth of diatoms, sponges, radiolarians, silicoflagellates, several species of choanoflagellates, and potentially some picocyanobacteria [54]. The silica cycle is strongly intertwined with the inventory of carbon dioxide in the atmosphere [55]. Recent studies [56, 57, 58] suggest that the silica cycle in coastal zones is highly sensitive to anthropogenic pressure, particularly to damming that decrease concentrations of Dissolved Silicon (DSi) in rivers and estuaries. Consequently, the construction of dams and other water structures has an adverse impact on productivity and diversity of coastal marine waters [59, 60]. When considering Si as a limiting element, which is the case for siliceous phytoplankton species, Si limitation may expand in the Mediterranean rivers and dissolved Si concentrations are reduced to less than half of their pre-dam construction values as it is the case in the Danube and Nile River [61].

The disturbance of water quality entering the Gulf of Annaba exhibit very unbalanced Redfield molar ratios. Depending on the year, SiO_4 :DIN molar ratio in Seybouse waters is low along the seasons, fluctuating from 0.9 to 1.6 by contrast to the Mafragh waters showing more elevated values of SiO_4 :DIN ratio ranging in average from 3.4 to 5.7. The lowering of SiO_4 in Seybouse discharge ($24 \mu\text{mol. l}^{-1}$ on average) jointly to the high DIN levels lead to SiO_4 :DIN lowering. Even if SiO_4 was also lower in the Mafragh estuary, the SiO_4 :DIN ratio remains almost balanced as DIN inputs are limited with respect to weak population activities. Hence, the Mafragh estuary constitute an example of SiO_4 :DIN molar ratios trend being mainly controlled by human nitrogen inputs rather than estuarine or reservoirs trapping.

Controlling nitrogen inputs in catchments seems to be thus crucial and more primordial compared to challenging Si lowering by dam construction in particular for Mediterranean sub-arid regions [26]. At the opposite of DIN and PO_4 levels, SiO_4 levels show significant decreases in most Mediterranean [15, 22, 62] and European Rivers [61, 63] owing to the reduction of river discharges and to dissolved and biogenic silica retention in dams [59]. Overall, the proportion of 80 % of SiO_4 :DIN molar ratios is in all cases below the phytoplankton requirements in Seybouse waters and only 10% cases in the Mafragh outlet. Not only the SiO_4 decreased, but also the levels of DIN increased under large anthropogenic inputs in the lower Seybouse catchment. Hence, both estuaries Mafragh and Seybouse are impoverished in SiO_4 owing to the estuarine buffering area as it is mentioned in the literature [64, 65] as well as to the reservoirs retention at the upper catchments [66, 67, 68].

In this investigation, large amounts of inorganic nutrients are poured into the Gulf of Annaba through Seybouse and Mafragh estuaries with levels reaching respectively $\text{DIN}: 1\,304 \text{ t.yr}^{-1}$, 171 t.yr^{-1} of PO_4 and $3\,014 \text{ t.yr}^{-1}$ of SiO_4 and these values are close to those mentioned in the literature [26]. The DIN specific loadings from Seybouse outlet are high, ranging from 15 to $754 \text{ kg N km}^2.\text{y}^{-1}$ according to the year. The P- PO_4 specific loadings are also high (average $25 \text{ kg P km}^2.\text{y}^{-1}$) in contrast to Mafragh outlet where DIN specific loadings are rather low (average 15 to $132 \text{ kg N km}^2.\text{y}^{-1}$). During the wet season, overall loads are estimated at $2\,313 \text{ t.y}^{-1}$ of SiO_4 introduced by both estuaries in the Gulf. Consequently, Mafragh estuary contributes to about 64% of the SiO_4 transports.

The Gulf

Inorganic nutrients are amongst the most variable components in coastal waters [69]. The estuaries plumes of Seybouse and Mafragh show high levels if compared to the outer waters where nutrient levels declined by 4-fold for DIN, by 5-fold for SiO_4 and by 2-fold for PO_4 . Older records reported in the Gulf of Annaba during 1999 [23] and 2007 [24] indicate declining levels by 3-fold for DIN and SiO_4 and by 2-fold for PO_4 . On the other hand, this study, showing that large amounts of DON (up to 300 t.yr^{-1}) are introduced into the coastal waters, suggests that this fraction contributes noticeably to the eutrophication the coastal waters of the gulf. Indeed, at the estuaries plumes, peaks of SiO_4 concentrations are related to the decrease in salinity due to the high continental runoff during the rainy season. The highest concentrations occur in S4 and S6 (average $12 \mu\text{mol.l}^{-1}$). The lowest concentration is undoubtedly induced

by the uptake of silicate by the phytoplankton as well as to the slow rate of regeneration of silicate from the sediment.

Multivariate Correspondence Analysis

All the previous observations are reinforced in the findings of the Correspondence Analysis (Fig.6). The factorial plan F1 x F2 of the CA provides 87.99 % of the total inertia whereas the first factor (F1) contributes to 58.10 % and the second (F2) to 29.89 %. The first factor is related to the variables DIN and NH₄ associated with Seybouse estuary temporal observations. Seybouse discharges, characterized by high levels of nitrogen nutrients, are opposed to Mafragh waters rather richer in SiO₄. The second factor is related to the levels of SiO₄ distributed in Mafragh estuary. In explaining F2, the contribution of Mafragh estuary is expressed by its high SiO₄ levels.

These features are in opposition to the coastal waters rich in nitrogen nutrients, are rather under the influence of Seybouse estuary strongly enriched with DIN and NH₄. The first factor may represent the anthropogenic effects from the Seybouse estuary a diffusive source heavily loaded in DIN and sensibly lowered in SiO₄ under the particular condition of large damming as it has been reported in cases of contiguous catchments [22]. The second factor may represent the effect of the Mafragh estuary that seems to play a positive role in enriching the adjacent coastal waters.

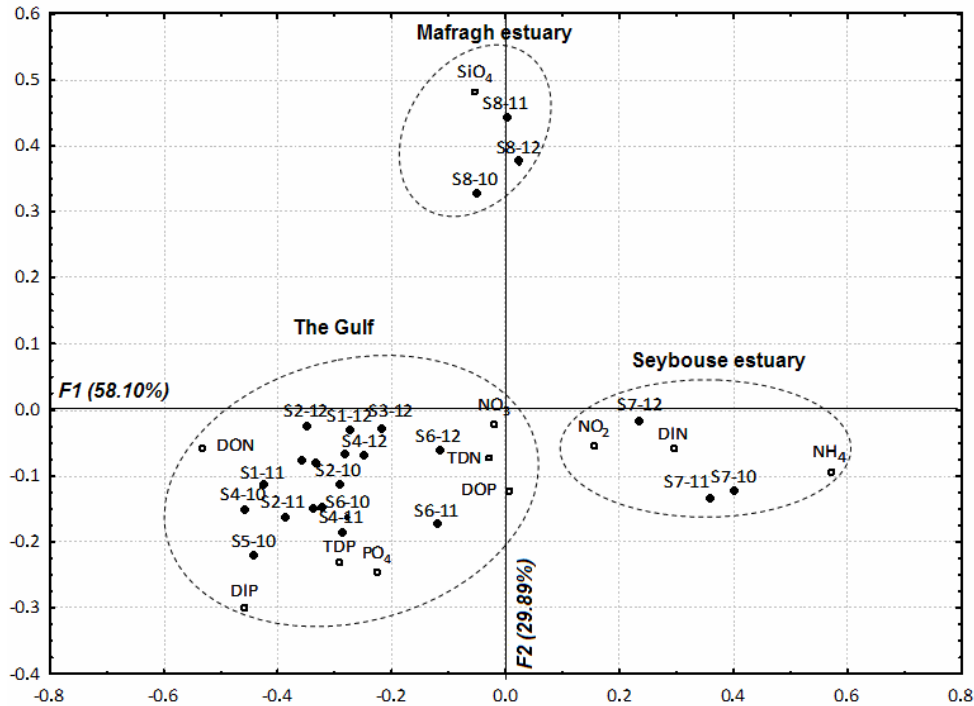


Figure 6: Factorial plan projection F1 x F2 of the correspondence analysis showing three segregated areas. Relating to F1, Seybouse estuary is with high levels in DIN forms in opposition to Mafragh estuary characterized by high levels in SiO₄. Relating to F2, the Gulf stations are in contrast to the estuarine chemical characters.
 - Variables: NH₄; NO₂; NO₃; DIN; PO₄; SiO₄; DON; TDN; DOP; DIP; TDP.
 - Objects (Stations) in the years 2010; 2011 and 2012:
 S7-10; S7-11; S7-12 Seybouse estuary outlet respectively for the years 2010, 2011 and 2012.
 S8-10; S8-11; S8-12 Mafragh estuary outlet respectively for the years 2010, 2011, 2012.
 S1-10; S1-11; S1-12; S2-10; S2-11; S2-12; S3-10; S3-11; S3-12; S4-10; S4-11; S4-12; S5-10; S5-11; S5-12; S6-10; S6-11; S6-12 Stations of the Gulf.
 S1; S2; S3; S4; S5; S6 surveyed in the years 2010, 2011 and 2012: S1-10; S5-11 behind S4-12; S3-10 behind S1-11, S3-11, S5-12 behind S6-10.

On the other hand, it is obvious that Chlorophyll *a* (Chl*a*) is the most suitable parameter to estimate the trophic state. In the outer Gulf, Chl *a* displays low values (from 0.93 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ to 2.29 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) but relatively high values (7 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) in the inner Gulf. As it may be expected, confined high biomass spots are located near the coast. Nonetheless, the proportion of BSi produced as silicate (12%) is considerably low. Globally estimated in the gulf of Annaba, it represents the fraction of the form of silicon acid produced after the process of dissolution relatively to the total amount silicon in the form of dissolved inorganic acid (SiO_4). The demand for SiO_4 by siliceous phytoplankton has to be balanced by the availability of SiO_4 amounts that represent the sum of the SiO_4 stock and inputs of SiO_4 from various origins (from both estuaries and from the Atlantic water source in the Gulf of Annaba).

Entering the Mediterranean Sea at the Strait of Gibraltar, the Atlantic surface waters show higher concentrations of organic forms, but lower concentrations of mineral forms (PO_4 0.05-0.20 μM ; NO_3 1-4 μM ; and $\text{Si}(\text{OH})_4$ 1-2 μM) than the deeper outflowing Mediterranean waters [70]. The atmospheric dust can bring biologically available silica to the sea, but rivers are by far the dominant sources [15]. Rainwater also delivers BSi with values ranging from 0.0 to 6.7 $\text{mmol Si m}^{-2}\cdot\text{year}^{-1}$ near Corsica [71]. Silicon solubility ranges from 0.02% to 1.1% of Saharan dust, which is mainly quartz [72]. However, 10% of silicon may be soluble from feldspar dust [73]. Variability of silica concentrations can be controlled by runoff too, and high values may provoke a dilution effect [42]. River suspended sediment contain great amounts of silicate minerals, but they are insoluble and not available for biological production [15]. Only a small part of the particles contain soluble forms of biogenic particulate silica contribute to about 10-20% of the total silica flux [74, 75, 76, 77]. A recent study [78] suggest that lithogenic material deposited along ocean margins may release considerable BSi into seawater. In the Gulf of Lion in the northwest Mediterranean (2003) the annual average for typical Mediterranean waters the Gulf of Lion is estimated to 0.37 $\text{mmol Si m}^{-2} \text{d}^{-1}$ [79, 80]. Therefore, it should emphasize that flux advection (i.e. Winter advection) is probably the main processes, setting a limit to the biomass accumulation in the coastal waters.

CONCLUSION

During the wet season, overall loads of SiO_4 are estimated to 2 313 $\text{t}\cdot\text{y}^{-1}$ introduced by both estuaries into the Gulf. Respectively to this value, Mafragh estuary contributes to about 64% of SiO_4 transfers. Depending on the year of sampling, SiO_4 :DIN molar ratio for Seybouse waters is low along the seasons, fluctuating from 0.9 to 1.6 by contrast to the Mafragh waters where SiO_4 :DIN ratio is more elevated, ranging in average from 3.4 to 5.8. However, both estuaries seem to be impoverished in SiO_4 owing to the estuarine buffering areas and to the reservoirs retention (Dams) at the upper catchments.

The fertility in the Seybouse and Mafragh estuaries is an integral part of the high NH_4 resource (48 to 60% of DIN). However, both estuaries seem to be impoverished in SiO_4 owing to the buffering estuarine areas and to the reservoirs retention (Dams) at the upper catchments. In the Seybouse discharge, the decrease of SiO_4 values (24 $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ on average), jointly to the high DIN levels, leads to SiO_4 :DIN lowering. Even if SiO_4 is also lowered in the Mafragh estuary, the SiO_4 :DIN ratio remains almost balanced as DIN inputs are limited because of the very weak human activities in that area as well as around the nearby marshes of El Mekhada.

The lowering flow of Seybouse wadi is not as clear as it is the case in other rivers around the Mediterranean basin. In fact, the release of water from dams and the direct household liquid discharge occur the real flow in the estuary part and directly afterwards in the adjacent coastal waters. During the wet season, 2 313 $\text{t}\cdot\text{y}^{-1}$ of SiO_4 are introduced into the Gulf of Annaba by both estuaries and Mafragh estuary and contributes to about 64% of SiO_4 transfers. For Seybouse waters, the SiO_4 :DIN molar ratio is low all along the seasons fluctuating from 0.9 to 1.6 by contrast to Mafragh waters where SiO_4 :DIN ratio is higher ranging in average from 3.4 to 5.8.

Noticeably, particulate matter in the Gulf, has always occurred in a low fraction if compared to inorganic matter. Overall, dissolved inorganic nutrient concentrations are low in the dry season and this study shows a general silicon deficiency in the Gulf of Annaba. The impacts of the local anthropogenic activities are affecting significantly the silicon cycle and the biogeochemistry of the coastal zone and the Gulf of Annaba.

The increase in continental weathering due to agricultural expansion and to the recent changes seen in the wadis and the coastal waters related to damming and eutrophication imply that the silica cycle is currently perturbed. The results of this investigation on silica are difficult to evaluate particularly in the temporal evolution since long-term series of values are missing. If compared to the rapid changes of the phosphorus and nitrogen loads, variations in silica are apparently smoother.

Further studies are needed to evaluate the potential impact of the reductions in freshwater inputs on marine ecosystems through the variability of the current dynamics in the Gulf of Annaba. Additional research is also required to determine the wadis inflowing in a week-scale and to assess the levels of loads of nutrients, of dissolved and particulate organic materials in the wadis and the estuarine stations. Investigation on the vertical current velocities, nutrients, plankton biomass and tidal inflow-outflow is therefore necessary for a better understanding of the hydrology of the estuary. It will be a useful tool for an integrated management in flooding control and for a dams-estuary-coastal level assessment system.

Acknowledgments – The authors would like to thank the anonymous referees for helpful suggestions and comments. The work was supported by the Algerian Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique (MESRS). The authors declare that they have no conflicts of interest.

REFERENCES

1. Myers, N., R.A. Mittermeier, C.G. Mittermeier, G.A.B. da Fonseca and J. Kent, 2000. Biodiversity hot spots for conservation priorities. *Nature*, 403: 853-858.
2. Spalding, M., H. Fox, G. Allen, N. Davidson, Z. Ferdaña, M. Finlayson, B. Halpern, M. Jorge, A. Lombana, S. Lourie, K. Martin, E. McManus, J. Molnar, C. Recchia and J. Roberston, 2007. Marine ecoregions of the world: abio regionalization of Coastal and shelf areas. *Bio Science* 57: 573-583.
3. Abdulla, A., M. Gomei, D. Hyrenbach, G. Notarbartolo-di-Sciara and T. Agardy, 2009. Challenges facing a network of representative marine protected areas in the Mediterranean: prioritizing the protection of underrepresented habitats. *ICES, Journal of Marine Science*, 66: 22-28.
4. Bianchi, C.N. and C. Morri, 2000. Marine biodiversity of the Mediterranean Sea: Situation, problems and prospects for future research. *Marine Pollution Bulletin*, 40: 367–376.
5. EEA, (European Environment Agency), 2006. Priority Issues in the Mediterranean Environment, UNEP, European Environment Agency, Copenhagen, Denmark.
6. Halpern, B.S., S.Walbridge, K.A. Selkoe, C.V. Kappel, F. Micheli, C. D'Agrosa, J.F. Bruno, K.S. Casey, C. Ebert, H.E. Fox, R. Fujita, D. Heinemann, H.S. Lenihan, E.M.P. Madin, M.T. Perry, E.R. Selig, M. Spalding, R. Steneck and R. Watson, 2008. A global map of human impact on marine ecosystems. *Science*, 319: 948-952.
7. Hertig, E. and J. Jacobeit, 2008. Down scaling future climate change: temperature scenarios for the Mediterranean area. *Global and Planetary Change*, 63: 127-131.
8. Beck, M., R. Brumbaugh, L. Airoidi, A. Carranza, L. Coen, C.O.D. Crawford, G. Edgar, B. Hancock, M. Kay, H. Lenihan, M. Luckenbach, C. Toropova and G. Zhang, 2009. Shellfish Reefs at Risk: A Global Analysis of Problems and Solutions. The Nature Conservancy, Arlington, USA.
9. Stergiou, K.I., A.C. Tsikliras and D. Pauly, 2009. Farming up Mediterranean food webs. *Conservation Biology* 23: 230-232.
10. Turley, C.M., 1999. The changing Mediterranean Sea: a sensitive ecosystem? *Progr. Oceanogr.* 44: 387-400.
11. Newton, A., T.J.B. Carruthers and J. Icelly, 2012. The coastal syndromes and hotspots on the coast. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 96: 39-47.
12. Levin, L.A., K.K. Liu, K.C. Emeis, D.L. Breitburg, J.E. Cloern, C. Deutsch, M. Giani, A. Goffart, E.E. Ofmann, Z. Lachkar, K. Limburg, S.M. Liu, E. Montes, W. Naqvi, O. Ragueneau, C. Rabouille, S.K. Sarkar, D.P. Swaney, P. Wassman and K.F. Wishner, 2015. Comparative biogeochemistry-ecosystem-human interactions on dynamic continental margins. *Journal of Marine Systems*, Elsevier, 2015, 141: 3-17.
13. Ludwig, W., A.F. Bowman, E. Dumont and F. Lespinas, 2010. Water and nutrient fluxes from major Mediterranean and Black Sea rivers: past and future trends and their implications for the basin-scale budgets. *Global Biogeochem. Cycles* 24, GB0A13
<http://dx.doi.org/10.1029/2009GB003594>.
14. Garcia-Ruiz, J.M., J.I. Lopez-Moreno, S.M. Vicente-Serrano, T. Lasanta-Martinez and S. Begueria, 2011. Mediterranean water resources in a global change scenario. *Earth Sci. Rev.* 105: 121-139.
15. Ludwig, W., E. Dumont, M. Meybeck and S. Heussner, 2009. River discharges of water and nutrients to the Mediterranean and Black Sea: Major drivers for ecosystem changes during past and future decades. *Prog. Oceanogr.*, doi:10.1016/j.pocean. 2009.02.001.

16. Zaafour, M., A. Meddour and M.S. Boulakoud, 2014. Biométrie et dosage du glutathion chez *Helix aspersa* Müller (Gastropoda ; Helicidae) en zones agricole et urbaine polluée dans la région d'El-Hadjar (Annaba, Algérie). Rev. Sci. Technol. Synthèse, 28 : 96-105.
17. Milliman, J.D, 2007. Impact of human activities on present-day Mediterranean rivers. Rapp. CIESM : 38pp.
18. Ibáñez, C., N. Prat, C. Duran, M. Pardos, A. Munne, R. Andreu, N. Caiola, N. Cid, H. Hampel, R. Sanchez and R. Trobajo, 2008. Changes in dissolved nutrients in the lower Ebro River: Causes and consequences. Limnetica, 27(1) : 131-142.
19. Ounissi, M., H. Frehi et M. Khelifi-Touhami, 1998. Composition et abondance du zooplancton en situation d'eutrophisation dans un secteur côtier du golfe d'Annaba (Algérie). Annales de l'Institut Océanographique, Paris, 73 (1): 53-67.
20. Guasmi, I., H. Kherici-Bousnoubra, N. Kherici and F. Hadji, 2010. Assessing the organic pollution of surface water of Medjerda watershed (NE Algeria). Environ. Earth Sci. 60: 985-992.
21. Maane-Messai, S., B. Laignel, A. Motelay-Massei, K. Madani and M. Chibane, 2010. Spatial and temporal variability of water quality of an urbanized river in Algeria: The case of Soummam wadi. Water Environ. Res. 82 (8): 742-749.
22. Ounissi, M. and N. Bouchareb, 2013. Nutrient distribution and fluxes from three Mediterranean coastal rivers (NE Algeria) under large damming. Comptes Rendus Geoscience, 345: 81-92.
23. Ounissi, M. and H. Frehi, 1999. Variability of microphytoplankton and Tintinnida (ciliated protozoa) in an eutrophic sector of the Annaba Gulf (S.W. Mediterranean). Cah. Biol. Mar. 40 (2) : 141-153.
24. Frehi, H., A. Couté, S.M. Mascarell, C. Perrette-Gallet, M. Ayada et M.H. Kara, 2007. Dinoflagellés toxiques et/ou responsables de blooms dans la baie d'Annaba (Algérie). C. R. Biologie 330 : 615-628.
25. Khelifi-Touhami, M., M. Ounissi, I. Saker, A. Haridi, S. Djorfi and C. Abdenour, 2006. The hydrology of Mafragh estuary (Algeria): Transport of inorganic nitrogen and phosphorus to the adjacent coast. J. Food Agric. Environ. 4(2): 340-346.
26. Ounissi, M., O.R. Ziouch and O. Aounallah, 2014. Variability in the dissolved nutrient (N, P, Si) concentrations in the Bay of Annaba in relation to the inputs of the Seybouse and Mafragh estuaries. Marine Pollution Bulletin, 80 : 234-244.
27. Parsons, T.R., Y. Maita and C.M. Lalli, 1989. A manual of chemical and biological methods for seawater analysis. Pergamon Press, Oxford.
28. Rodier, J., 1996. L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer. Dunod, Paris.
29. Preston, S.D., J.R.V.J. Bierman and S.E. Silliman, 1989. An evaluation of methods for the estimation of tributary mass loads. Water Resour. Res. 25(6): 1379-1389.
30. Brzezinski, M.A. and D.M. Nelson, 1989. Seasonal changes in the silicon cycle within a Gulf Stream warm core ring. Deep-Sea Research, 36: 1009-1030.
31. Ragueneau, O. and P. Tréguer, 1994. Determination of biogenic silica in coastal waters: Applicability and limits of the alkaline digestion method. Marine Chemistry 45: 43-51.
32. Strickland, J.D.H. and T.R. Parson, 1972. A practical handbook of seawater analysis. Bulletin 167, Second Edition, Ottawa, Fisheries Research Board Canada, Ottawa.
33. Newton, A., J.D. Icely, M. Falcão, A. Nobre, J.P. Nunes, J.G. Ferreira and C. Vale, 2003. Evaluation of eutrophication in the Ria Formosa coastal lagoon, Portugal. Continental Shelf Research, 23: 1945-1961.
34. Newton, A. and S.M. Mudge, 2005. Lagoon-sea exchange, nutrients dynamics and water quality management of Ria Formosa (Portugal). Estuarine, Coastal and Shelf science, 62: 405-414.
35. Ragueneau, O., D.J. Conley, A. Leynaert, S.N. Longphuir and C.P. Slomp, 2006. Responses of Coastal Ecosystems to Anthropogenic perturbations of silicon cycling. In: The silicon cycle. Human Perturbations and Impacts on aquatic systems. (Eds V. Ittekkot, D. Unger, C. Humborg and N.T. An). SCOPE Series 66: 296pp.
36. Brion, N., M.G.I. Andersson, M. Elskens, C. Diaconu, W. Baeyens, F. Dehairs and J. Middelburg, 2008. Nitrogen cycling, retention and export in an eutrophic temperate macrotidal estuary. Mar. Ecol. Progr. Ser. 357: 87-99.
37. Ounissi, M., H. Khammar, O. Ziouch, I. Saker, A. Haridi, M. Khelifi-Touhami and C. Abdenour, 2008. Apports d'azote et de phosphate au littoral d'Annaba par les effluents urbains, industriels et par la rivière Seybouse (Algérie). In the Proceedings of the International Conference on rapid urbanisation and land use conflicts in coastal cities. Chouikhi, A., A. Zibdah & A., Khalaf Editors, INOC, Izmir, Turkey, 13: 181-186.

38. Seitzinger, S.P., E. Mayorga, A.F. Bouwman, C. Kroeze, A.H.W. Beusen, G. Billen, G. Van Drecht, E. Dumont, M. Fekete, J. Garnier and J.A., Harrison, 2010. Global river nutrient export: A scenario analysis of past and future trends. *Global Biogeochem. Cycles*, 24, GB0A08, doi:10.1029/2009GB003587.
39. Galloway, J.N. and E.B. Cowling, 2002. Reactive nitrogen and the world: 200 years of change, *Ambio*, 31: 64-71.
40. Howarth, R.W., G. Billen, D. Swaney, A. Townsend, N. Jaworski, K. Lajtha, J.A. Downing, R. Elmgren, N. Caraco, T. Jordan, F. Berendse, J. Freney, V. Kudeyarov, P. Murdoch and Z. Zhao-Liang, 1996. Regional nitrogen budgets and riverine N and P fluxes for the drainages to the North Atlantic Ocean: Natural and human influences. *Biogeochemistry*, 35: 75-139.
41. Rabalais, N.N., 2002. Nitrogen in aquatic ecosystems, *Ambio*, 31: 102-112.
42. Turner, R.E., N. Rabalais, D. Justic and Q. Dortch, 2003. Global patterns of dissolved N, P and Si in large rivers. *Biogeochemistry*, 64: 297-317.
43. Billen, G. and J. Garnier, 2007. River basin nutrient delivery to the coastal sea: assessing its potential to sustain new production of non-siliceous algae. *Mar. Chem.* 106: 148-160.
44. Diaz, F., J-J. Naudin, C. Courties, P. Rimmelin and L. Oriol, 2008. Biogeochemical and ecological functioning of the low-salinity water lenses in the region of the Rhone River freshwater influence, NW Mediterranean Sea. *Cont. Shelf Res.* 28: 1511-1526.
45. Turner, R.E., N.A. Qureshi, N.N. Rabalais, Q. Dortch, D. Justic, R. Shaw and J. Cope, 1998. Fluctuating silicate: nitrate ratios and coastal plankton food webs. *Proceedings of the National Academy of Sciences, USA* 95: 13048-13051.
46. Lucea, A., M. Carlos, C.M. Duarte, S. Agustí and M. Sondergaard, 2003. Nutrient (N, P and Si) and carbon partitioning in the stratified NW Mediterranean. *Journal of Sea Research* 49 157-170. IMEDIA (CSIC-UIB), Instituto Mediterraneo de Estudios Avanzados, C/Miquel Marqués 21, 07190 Esporles (Islas Baleares), Spain.
47. Rabalais, N.N., R.E. Turner, R.J. Díaz and D. Justic, 2009. Global change and eutrophication of coastal waters. *ICES, J. Mar. Sci.*, 66, (7): 1528-1537. doi:10.1093/icesjms/fsp047.
48. Humborg, C., V. Ittekkot, A. Cociasu and B.V. Bodungen, 1997. Effect of Danube River dam on Black Sea biogeochemistry and ecosystem structure. *Nature* 386: 385-388.
49. Béthoux, J.P., P. Morin, and D.P. Ruiz-Pino, 2002. Temporal trends in nutrient ratios: Chemical evidence of Mediterranean ecosystem changes driven by human activity. *Deep-Sea Research II*, 49: 2007-2016.
50. Howarth, R.W. and R. Marino, 2006. Nitrogen as the limiting nutrient for eutrophication in coastal marine ecosystems: evolving views over three decades. *Limnol. Oceanogr.* 51: 364-376.
51. Semadi, A. and S. Deruelle, 1993. Lead pollution monitoring by transplanted lichens in Annaba area (Algeria). *Rev. Poll. Atmos.*, (Oct-Dec), 35 (140): 86-102.
52. Abdennour, C., B.D. Smith, M.S. Boulakoud, B. Samraoui and P.S. Rainbow, 2000. Trace metals in shrimps and sediments from Algerian water. *J. Catalo. Mat. Env.*, 3 : 9-12.
53. European Environment Agency (EEA), 2007. Waterbase,V7.<http://dataservice.eea.europa.eu/dataservice/metadetails.asp?id=984>
54. Tréguer, P., L.Christina and C.J. De La Rocha, 2013. The world ocean silica cycle. *Annu. Rev. Mar. Sci.*, 5 : 477-501.
55. Pondaven, P., O. Ragueneau, P. Tréguer, A. Hauvespre, L. Dezileau and J.L. Reyss, 2000. Resolving the “opal paradox” in the Southern Ocean. *Nature* 405:168-172.
56. Ittekkot, V., D. Unger and C. Humborg, 2006. The Silicon Cycle: Human perturbations and impacts on aquatic systems. *An NT Eds., Sci. Comm. Probl. Environ. (SCOPE) Ser., Vol. 66.* Washington DC, Island: 296 pp.
57. Laruelle, G.G., V. Roubéix, A. Sfratore, B. Brodherr and D. Ciuffa, 2009. Anthropogenic perturbations of the silicon cycle at the global scale: key role of the land-ocean transition. *Glob. Biogeochem. Cycles* 23: GB4031.
58. Bernard, C.Y., H.H. Dürr, C. Heinze, J. Segschneider and E. Meier-Reimer, 2011. Contribution of riverine nutrients to the silicon biogeochemistry in the global ocean: a model study. *Biogeosciences*, 8: 551-64.
59. Conley, D.J., P. Stalnacke, H. Pitkanen and A. Wilander, 2000. The transport and retention of dissolved silicate by Rivers in Sweden and Finland. *Limnol. Oceanogr.*, 45(8): 850-853.
60. Nixon, S.W., S.B. Olsen, E. Buckley and R. Fulweiler, 2004. Lost to the Tide. The importance of freshwater flow to estuaries. Final Report submitted to the Coastal Resources Center. Narragansett, RI, University of Rhode Island, Graduate School of Oceanography.

61. Humborg, C., D.J. Conley, L. Rahm, F. Wulff, A. Cociasu and V. Ittekkot, 2000. Silicon retention in river basins: far-reaching effects on biogeochemistry and aquatic food webs in coastal marine environments. *Ambio* 29: 45-51.
62. Billen, G. and J. Garnier, 2007. River basin nutrient delivery to the coastal sea: Assessing its potential to sustain new production of non-siliceous algae. *Mar. Chem.*, 106: 148–160.
63. Conley, D.J., 2002. Terrestrial ecosystems and the global biogeochemical silica cycle. *Global Biogeochem. Cycles*. 16(4), 1121, dx.doi.org/10.1029/2002gb001894.
64. Canton, M., P. Anschutz, D. Poirier, R. Chassagne, J. Deborde and N. Savoye, 2012. The buffering capacity of a small estuary on nutrient fluxes originating from its catchment (Leyre estuary, SW France). *Estuar. Coast. Shelf S.*, 99: 171-181.
65. Hallas, M.K. and M. Huettel, 2013. Bar-built estuary as a buffer for riverine silicate discharge to the coastal ocean. *Cont. Shelf Res.*, 55: 76-85.
66. Meybeck, M. and C. Vörösmarty, 2005. Fluvial filtering of land-to-ocean fluxes: from natural Holocene variations to Anthropocene. *C. R. Geoscience*, 337; 107-123.
67. Humborg, C., M. Pastuszak, J. Aigars, H. Siegmund, C.M. Morth and V. Ittekkot, 2006. Decreased silica land-sea fluxes through damming in the Baltic Sea catchment. Significance of particle trapping and hydrological alterations. *Biogeochemistry*, 77: 265-281.
68. Avilés, A. and F.X. Niell, 2007. The control of a small dam in nutrient inputs to a hypertrophic estuary in a Mediterranean climate. *Water Air Soil Pollut.*, 180 (1-4): 97-108.
69. Gilbes, F., M.L. Jose and P.M. Yoshioka, 1996. Spatial and temporal variations of phytoplankton chlorophyll-a and suspended particulate matter in Mayaguez Bay, Puerto Rico. *Journal of Plankton Research*, 18: 29-43.
70. Dafner, E.V., R. Boscolo and H.I. Bryden, 2003. The N:Si:P molar ratio in the Strait of Gibraltar. *Geophysical Research Letters* 30 (10): 131-134.
71. Treguer, P., D.M. Nelson, A.J. van Bennekom, D.J. DeMaster, A. Leynaert and B. Queguiner, 1995. The silica balance in the world ocean: a re-estimate. *Science*, 268(5209): 375-379.
72. Baker, A.R., M. French and K.L. Linge, 2006. Trends in aerosol nutrient solubility along a west-east transect of the Saharan dust plume. *Geophysical Research Letters*, Vol. 33, L07805. doi:10.1029/2005GL024764
73. Harrison, K.G. 2000. Role of increased marine silica input on paleo-pCO₂. *Paleoceanography*, Vol.15, 3: 292-298.
74. Conley, D.J., 1997. Riverine contribution of biogenic silica to the oceanic silica budget. *Limnology and Oceanography*. 42: 774–777.
75. Conley, D.J. and C.L. Schelske, 2001. Biogenic silica. In: *Tracking Environmental Change using Lake Sediments: Biological Methods and Indicators*. (eds J.P. Smol, H.J.B. Birks, W.M. Last, R.S. Bradley & K. Alverson) pp: 281-293. Kluwer Academic Press.
76. Garnier, J., A. d'Ayguésives, G. Billen, D. Conley and A. Sferratore, 2002. Silica dynamics in the hydrographic network of the Seine River. *Oceanis*, 28: 487-508.
77. Sferratore, A., J. Garnier, G. Billen, D. Conley and S. Pinault, 2006. Silica diffuse and point sources in the Seine watershed. *Environmental Science and Technology*, 40: 6630-6635.
78. Jeandel C., B. Peucker Ehrenbrink, M. Jones, C. Pearce, E. Oelkers, Y. Godderis, F. Lacan, O. Aumont and T. Arsouze, 2011. Ocean margins: the missing term for oceanic element budgets? *EOS*, 92: 217–219.
79. Leblanc, K., B. Quéguiner, N. Garcia, P. Rimmelin and P. Raimbault, 2003. Silicon cycle in the Northwestern Mediterranean Sea: A seasonal study of a coastal oligotrophic site. *Oceanol. Acta*, 26: 339– 355.
80. Leblanc, K., B. Quéguiner, L. Prieur, H. Clauster, K. Oubelkheir and F. Bruyant, 2004. Siliceous phytoplankton production and export related to trans-frontal dynamics of the Almeria-Oran frontal system (western Mediterranean Sea). *Journal of geophysical research*, Vol. 109, C07010, doi:10.1029/2003JC001878.