

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR - ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR –ANNABA



جامعة باجي مختار – عنابة

Faculté des Sciences

Année 2009

Département des Sciences de la Mer

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de Magister

LE SILICIUM DANS LES EAUX NATURELLES DE LA REGION D'ANNABA (EAU SOUTERRAINE, EAU DE SURFACE ET LITTORAL)

Option

ENVIRONNEMENT LITTORAL

Par : Melle. BENDJEDID Radia

Directeur de Mémoire : M. OUNISSI Makhoul

Pr. U. Annaba

Devant Le Jury :

Président : M. DERBAL. F.
Examineur : M. FREHI. H.
Examineur : M. Drardja. B.

Mc. U. Annaba
Mc. U. Annaba
Mc. U. Annaba

Avant-propos

Ce projet d'étude a été réalisé au Département des Sciences de la Mer, Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement, (le Silicium dans les eaux de la région d'Annaba (eau souterraine, eau de surface et littorale)), visant la compréhension du distribution des teneurs de silicium dans les eaux de la région d'Annaba.

Je voudrais d'abord remercier vivement Monsieur OUNISSI Makhoul, Professeur au Département des Sciences de la Mer et directeur de laboratoire d'Environnement littoral à l'université d'Annaba pour avoir dirigé de façon infallible mon travail. Il a orienté la pratique, présentation et la mise en forme du mémoire. Il m'a encouragé et aidé pour achever mon projet d'étude. J'ai le grand plaisir de lui exprimé m'a profonde gratitude et respect.

Je suis très heureuse que ce travail soit jugé par, Monsieur DERBAL Farid Professeur au Département de Science de la Mer était toujours disponible, je lui exprime toute ma gratitude.

Je suis également honoré par la présence de Monsieur FREHI Hocine Professeur au Département de Science de la Mer. Je lui exprime toute ma gratitude.

Je remercie Monsieur DRAREDJA Brahim Professeur au Département de Science de la Mer. Je suis honoré par sa présence parmi les jurys, et je lui exprimé ma profonde gratitude et respect.

Je remercie vivement Monsieur HARIDI Ahcène. Maître de conférences au Département de Science de la Mer, qui ma aidé beaucoup dans le traitement des échantillons au laboratoire et m'a encouragé pendant toute la période du stage pour achever m'a recherche dans les meilleures conditions. Je lui exprimé ma profonde gratitude et respect.

Je remercie vivement Madame BELBACHA-KHELIFI-TOUHAMI Meriem, qui m'a toujours encouragé pour assurer un travail de qualité. Je lui exprime toute ma gratitude, respect et ma vive reconnaissance. Je suis honoré par sa présence parmi les jurys.

Je tiens à remercier vivement les étudiants de magistères et ingénieurs inféodés au laboratoire, pour m'avoir aidé et encouragé à plusieurs titres, pour l'ambiance chaleureuse, le soutien moral et technique qu'ils m'ont apporté. Je souhaite tout le succès dans leurs études actuelles et futures sur les écosystèmes côtiers étudiant.

SOMMAIRE

Introduction	01
Chapitre I : Le Silicium et l'environnement	
Introduction.....	04
1- Le silicium dans la nature.....	04
2- Propriétés chimiques du silicium.....	05
3- Utilisations du silicium.....	06
4- Cycle du silicium.....	07
5- Distribution du silicium.....	13
Chapitre II : Matériel et méthodes	
1. Les milieux étudiés.....	16
1.1 Oued Seybouse	16
1.2 Le système estuarien du Mafrag.....	17
1.3 Le golfe d'Annaba	19
2. Méthodes d'analyses chimiques.....	21
2.1 Dosage du Silicium.....	21
2.2 Réactifs.....	21
2.3 Mode Opérateur.....	22
Chapitre III : Hydrologie	
1. Variation de la salinité dans l'Oued Seybouse	23
2. Variation de la salinité dans l'estuaire du Mafrag	24
3. Variation de la salinité dans le golfe d'Annaba	26
Chapitre IV : Distribution du silicium	
1. Distribution du silicium dans l'Oued Seybouse.....	28
2. Distribution du silicium dans l'estuaire du Mafrag.....	28
3. Distribution du silicium dans le golfe d'Annaba	31
4. Distribution du silicium dans les eaux de pluie et les eaux souterraines.....	33
Discussion et conclusion	34
Références bibliographiques.....	44
Résumé en français.....	47
Résumé en anglais.....	48
Résumé en arabe.....	49

Liste des figures

Figure 1 : 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, (Selon Ingri, 1978).....	06
Figure 2 : cycle biogéochimique du silicium dans les océans à l'équilibre (bilan possible en accord avec les estimations des principaux flux).....	10
Figure 3 : Schéma conceptuel du silicium des éléments nutritifs en milieu marin	12
Figure 4 : Profil-types de silicium pour les océans Atlantique Indien et Pacifique.....	13
Figure 5 : Contexte géographique de golfe d'Annaba, l'estuaire du Mafrag et Oued Seybouse avec bassins versants confondus.....	15
Figure 6 : Présentation du golfe d'Annaba et la station Embouchure d'Oued Seybouse, en février 2007-avril 2008.	16
Figure 7 : Positionnement des stations étudiées de l'estuaire du Mafrag. K1-K5 : stations 1 à 5 de la branche El-Kébir, B1-B3 : stations 1-3 de la branche Bounamoussa, en mars 2006-avril 2008.....	18
Figure 8 : Carte du golfe d'Annaba et positionnement des stations échantillonnées en mars 2007-avril 2008.....	20
Figure 9 : Variation de la salinité dans les eaux de la surface d'embouchure de Seybouse en février 2007- avril 2008, les données d'après Fecrache (2007) et Aonallah (2008).....	23
Figure 10 : Variation de la salinité dans l'estuaire du Mafrag, A : en mars 2006-avril 2008 et B : en 2007-avril 2008.....	25
Figure 11 : Variation de la salinité dans le golfe d'Annaba en mars 2007-avril 2008.....	27
Figure 12 : Distribution des teneurs de Si(OH)_4 dans l'Oued Seybouse en février 2007-avril 2008...28	
Figure 13 : Distribution des teneurs de Si(OH)_4 dans l'estuaire du Mafrag, A : en mars 2006-avril 2008 et B : en 2007-avril 2008.....	30
Figure 14 : Distribution des teneurs de Si(OH)_4 dans le golfe d'Annaba en mars 2007- avril 2008....32	
Figure 15 : Diagramme Si(OH)_4 –salinité (ou courbes de dilution) pour les eaux étudiées en mars 2006-avril 2008.....	35
Figure 16 : 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).....	36
Figure 17 : Evolution du rapport Si/N dans les eaux de la surface d'Oued Seybouse entre février 2007-avril 2008.....	39
Figure 18 : Evolution du rapport Si/N dans l'estuaire de la Mafrag (A : en mars 2006 -avril 2008; B : en 2007-avril 2008).....	40
Figure 19 : Evolution du rapport Si/N dans le golfe d'Annaba au cours de la période d'étude (mars 2007- avril 2008).....	41

Liste des tableaux

Tableau 1 : Bilan du silicium dans l'Océan Mondial (modifié d'après Tréguer et al, 1995).....	11
Tableau 2 : Périodes de prélèvements dans les différents milieux étudiés.....	14
Tableau 3 : Caractéristiques géographiques des stations étudiées. Les stations d'El-Kébir sont dénommées de K1 à K5 et les stations de Bounamoussa sont dénommées de B1 à B3, en mars 2006-avril 2008.....	18
Tableau 4 : Caractéristiques géographiques des stations marines étudiées en mars 2007-avril 2008, * : la distance de la station1 par rapport au port d'Annaba.....	20
Tableau 5 : Valeurs moyennes, minimales et maximales de la salinité dans les eaux de surface et de fond, dans l'ensemble de l'estuaire du Mafrag en mars 2006-avril 2008, les données d'après : Ziouche (2006), Kebabsa (2007) et (2008).....	24
Tableau 6 : Valeurs moyennes, minimales et maximales de la salinité dans les eaux de surface et de fond dans le golfe d'Annaba en mars 2007-avril 2008, les données d'après Ledjdel (2007) et.... (2008).....	26
Tableau 7 : Valeurs moyennes, minimales et maximales de SiOH_4 dans les eaux de surface et de fond dans l'ensemble de l'estuaire du Mafrag en mars 2006-avril 2008.....	29
Tableau 8 : Valeurs moyennes, minimales et maximales de SiOH_4 dans le golfe d'Annaba en mars 2007-avril 2008.....	31
Tableau 9 : Valeurs moyennes, minimales et maximales de SiOH_4 dans les eaux de puits de la région du Mafrag en 2007.....	33
Tableau 10 : Concentrations de surface des ions Si(OH)_4 aux différentes stations du golfe de Strymonikos (Grèce) Agios Kosmas (1999), et aux stations 1-7 du golfe d'Annaba pour la période mars 2007-avril 2008.....	36
Tableau 11 : valeurs moyenne de silicium, de l'azote et de rapport Si/N dans plusieurs rivières propre et Anthropisé aux déifiantes périodes (Vörösmarty, et al. 1998), (*) cette étude.....	38
Tableau 12 : Valeurs moyennes du rapport Si/N calculées sur la base des données mensuelles des différents sites étudiés (2006-2007). Les données de l'azote ont été tirées de Ziouch(2006) et Kebadsa (2007) pour l'estuaire du Mafrag ; Fekrache (2007) pour la Seybouse ; Ledjdel (2007) pour le golfe d'Annaba.....	39
Tableau 13 : Débit saisonnier à l'embouchure de l'estuaire de Mafrag et d'Oued Seybouse et valeurs du flux annuel et saisonnier de Si- Si(OH)_4 exprimé en tonne pour la période 2006-2007.....	42

Le Silicium dans les eaux de la région d'Annaba (eau souterraine, eau de surface et littorale)

Auteur : BENDJEDID Radia

Département des sciences de la mer, Faculté des sciences, Université Badji Mokhtar Annaba.

E- mail: radiadio@hotmail.fr

Résumé

Le silicium est l'élément le plus abondant dans la croûte terrestre après l'oxygène, il se trouve dans les milieux aquatiques sous forme d'acide orthosilicique. Cette étude est la première à considérer le suivi du silicium à la fois dans l'atmosphère, les eaux de surface, les eaux souterraines et marines : eau de surface (oued Seybouse, estuaire du Mafrag), eaux marines (eaux côtières du golfe d'Annaba), les eaux souterraines (eaux de puits de la région du Mafrag) et les eaux de pluie de la région d'Annaba. Les analyses ont été effectuées au cours de la période mars 2006-avril 2008. Dans les eaux de surface la distribution du silicium a été étudiée en relation avec les conditions hydrologiques, dans 10 stations du système estuarien du Mafrag, une station embouchure d'Oued Seybouse ainsi que dans 07 stations du golfe d'Annaba. Les résultats montrent que les teneurs des ions de silicium dans les sites étudiés varient en moyenne entre 3 et 165 μM : eau souterraine (165 μM) > Seybouse (57 μM) > Mafrag (46 μM) > littoral (6,6 μM) > eau de pluie (3,5 μM). Dans la Seybouse et l'estuaire du Mafrag le chimisme et la dynamique saisonnière des teneurs du $\text{Si}(\text{OH})_4$ sont largement commandées par le cycle hydrologique et la fermeture-ouverture de l'estuaire. La période humide se caractérise par une augmentation des valeurs des $\text{Si}(\text{OH})_4$ de l'ordre de 93 μM à Seybouse et 130 μM à Mafrag alors que pendant la période sèche les teneurs ne sont que de l'ordre de 10-20 μM . Dans le golfe d'Annaba les valeurs sont bien plus faibles : 15,5 μM au printemps et en été et seulement 2,5 μM en hiver et au automne. Le rapport Si/N traduisant le niveau d'anthropisation est fortement variable d'un milieu à l'autre : eaux souterraines (11/1), Mafrag (3/1), Seybouse (1,6/1), golfe d'Annaba (1,2/1) et les eaux des pluies (0,2/1). Sur le plan biogéochimique le golfe d'Annaba reçoit près de 1 000-2 000 t/an de silicium par la Seybouse et 1 500-3 000 t/an par la Mafrag, Ces quantités impliquent la haute richesse de $\text{Si}(\text{OH})_4$, qui influence sur la production (la production primaire annuelle d'environ 25 000-50 000 tonnes) et le fonctionnement écologique de ces écosystème qui sont arrangez parmi les milieux hyper-eutrophe.

Mots-clés : Silicium, estuarien du Mafrag, Oued Seubouse, golfe d'Annaba.

Résumé

Le silicium est l'élément le plus abondant dans la croûte terrestre après l'oxygène, il se trouve dans les milieux aquatiques sous forme d'acide orthosilicique. Cette étude est la première à considérer le suivi du silicium à la fois dans l'atmosphère, les eaux de surface, les eaux souterraines et marines : eau de surface (oued Seybouse, estuaire du Mafrag), eaux marines (eaux côtières du golfe d'Annaba), les eaux souterraines (eaux de puits de la région du Mafrag) et les eaux de pluie de la région d'Annaba. Les analyses ont été effectuées au cours de la période mars 2006-avril 2008. Dans les eaux de surface la distribution du silicium a été étudiée en relation avec les conditions hydrologiques, dans 10 stations du système estuarien du Mafrag, une station embouchure d'Oued Seybouse ainsi que dans 07 stations du golfe d'Annaba. Les résultats montrent que les teneurs des ions de silicium dans les sites étudiés varient en moyenne entre 3 et 165 μ M : eau souterraine (165 μ M) > Seybouse (57 μ M) > Mafrag (46 μ M) > littoral (6,6 μ M) > eau de pluie (3,5 μ M). Dans la Seybouse et l'estuaire du Mafrag le chimisme et la dynamique saisonnière des teneurs du Si(OH)_4 sont largement commandées par le cycle hydrologique et la fermeture-ouverture de l'estuaire. La période humide se caractérise par une augmentation des valeurs des Si(OH)_4 de l'ordre de 93 μ M à Seybouse et 130 μ M à Mafrag alors que pendant la période sèche les teneurs ne sont que de l'ordre de 10-20 μ M. Dans le golfe d'Annaba les valeurs sont bien plus faibles : 15,5 μ M au printemps et en été et seulement 2,5 μ M en hiver et au automne. Le rapport Si/N traduisant le niveau d'anthropisation est fortement variable d'un milieu à l'autre : eaux souterraines (11/1), Mafrag (3/1), Seybouse (1,6/1), golfe d'Annaba (1,2/1) et les eaux des pluies (0,2/1). Sur le plan biogéochimique le golfe d'Annaba reçoit près de 1 000-2 000 t/an de silicium par la Seybouse et 1 500-3 000 t/an par la Mafrag, Ces quantités impliquent la haute richesse de Si(OH)_4 , qui influence sur la production (la production primaire annuelle d'environ 25 000-50 000 tonnes) et le fonctionnement écologique de ces écosystème qui sont arrangez parmi les milieux hyper-eutrophe.

Mots-clés : *Silicium, estuarien du Mafrag, Oued Seybouse, golfe d'Annaba.*

Abstract

Silicon is the most abundant element in the earth's crust after oxygen, on ground it is primarily in mineral form, in particular (silicates) and in the aquatic environments is in the form of orthosilicic acid. This study is the first to consider the follow-up of the concentrations of silicon in natural water: surface water (Seybouse wadi, estuary of Mafrag), marine water (coastal water of the gulf of Annaba), subsoil waters (water of well of the area of Mafrag) and rainwater of the area of Annaba, during the period March 2006-April 2008. In surface water the distribution of silicon was studied in relation to the hydrological conditions, in 10 station of the system estuarine of Mafrag which represents a singular littoral zone in the Mediterranean, by its diversity of habitats including marsh, marsh and rivers, with a station with the mouth of Wadi Seybouse, the second river significant in Algeria, it has a catchment area from approximately 6500 Km², thus 07 station in the receiving littoral which extends on a broad continental shelf in the gulf from active Annaba until 40km. The results of this study show that the contents of the ions of silicon in the studied sites vary on average between 3 and 165µM: subsoil water (165 µM) > Seybouse (57 µM) > Mafrag (46 µM) > littoral (6, 6 µM) > rainwater (3, 5 µM). In Seybouse and the estuary of Mafrag, the chimism and the seasonal dynamics of the contents of Si(OH)₄ are largely ordered by the hydrological cycle and the closing-opening of the estuary, the winter period is characterized by an increase in the values of Si(OH)₄ about (93 µM) in Seybouse and (130 µM) Mafrag, with a reduction for the dry period (20 µM) with Seybouse and (10 µM) Mafrag. In the gulf of Annaba, one notes a strong seasonal variability with a maximum in spring and summer (15, 5 µM) and a minimum in winter and autumn (2, 5 µM). Generally the surface water is a little rich that of the bottom. The Si/N report/ratio translating the level of anthropisation: the subsoil waters (11/1), Mafrag (3/1), Seybouse (1,6/1), the gulf of Annaba (1,2/1) and water of the rains (0,2/1), on the basis of this report/ratio one considers that silicon is of natural origin to the difference of nitrogen of anthropic origin. On the biogeochemical level the gulf of Annaba receives nearly 1 000-2 000 t/an of silicon by Seybouse and 1 500-3 000 t/an by Mafrag, These quantities imply the high richness of Si (OH)₄ which influences on the production (annual primary production from approximately 25 000-50 000 tons) and the ecological operation of these ecosystem which are to arrange among the mediums hyper-eutrophic.

Key words: *Silicon, estuarien of Mafrag, Seubouse Wadi, littoral receptor*

الملخص

يعتبر السيليسيوم ثاني اكثر العوامل انتشارا في الارض بعد الاكسجين . حيث نجده في شكل معدن علي سطح الارض و علي شكل حمض اورتوسيليسيك في الماء . تعتبر هذه الدراسة الاولى التي تتبعت تغيرات و توزع نسبة السيليسيوم خلال الفترة الممتدة من مارس 2006 الي غاية افريل 2008 وذلك عن طريق تحاليل كيميائية للمياه الجوفية ومياه الامطار في مدينة عنابة . بالاضافة الي تحاليل كيميائية شهرية في 10 محطات مراقبة في مضيق مفرق ومحطة واحدة في واد سيبوس بالاضافة الي 07 محطات في الساحل المحادي للمضيق و الممتد حتي 40 كم في الشريط الساحلي لمدينة عنابة . لقد بينت الدراسة ان نسبة السيليسيوم في المناطق المدروسة تتحصر بين 3 و 165 ميكرو غرام . في المياه الجوفية تقدر ب 165 ميكرو غرام و في مياه الامطار تقدر ب 3.5 ميكرو غرام . اما بالنسبة لواد سيبوس و مضيق مفرق فان تغيرات نسب السيليسيوم فيهما يتحكم فيها عاملان التغيرات المناخية وانفتاح و انغلاق القناة الواصلة للبحر . حيث تتميز الفترة الشتائية بارتفاع نسبة السيليسيوم اذ تصل الي 93 ميكرو غرام في سيبوس و 130 ميكرو غرام في مفرق و تنخفض في الفترة الصيفية حيث تقدر ب 20 ميكرو غرام في سيبوس و 10 ميكرو غرام في مفرق . اما في ما يخص الساحل المحادي للمضيق فاننا نجد ان نسبة تركيز السيليسيوم في مياهه قليلة جدا عند مقارنتها مع نسب تركيزه في المضيق و واد سيبوس حيث نلاحظ خلال فصل الربيع و الصيف ارتفاع في درجة تركيز السيليسيوم اتصل الي 15.5 ميكرو غرام ثم تنخفض في فصل الخريف و الشتاء الي 2.5 ميكرو غرام . وبصفة عامة تكون نسبة تركيز السيليسيوم في المياه السطحية للمضيق و الساحل الم حادي له اكبر بقليل من درجة تركيزه في المياه العميقة . حيث تقدر في المياه السطحية ب 58 ميكرو غرام في المضيق و 7 ميكرو غرام في الساحل . اما في المياه العميقة فتقدر ب 51 ميكرو غرام في المضيق و 6 ميكرو غرام في الساحل . تقدر نسبة السيليسيوم المتدفقة من واد سيبوس الي الساحل المحادي للمضيق ب 1000-2000 طن في السنة كما يزوده مضيق مفرق ب 1500-3000 طن في السنة . و حسب النتائج المتحصل عليها نستطيع تصنيف واد سيبوس و مضيق مفرق ضمن البيئة الساحلية الجد غنية بالسيليسيوم و هذا ما يساهم في التنظيم الايكولوجي و البيولوجي للمناطق الساحلية المدروسة .

الكلمات المفاتيح: السيليسيوم - مضيق مفرق - واد سيبوس - الساحل المحادي.

Introduction

Au premier échelon de la chaîne alimentaire, le développement du phytoplancton est conditionné par la présence des sels nutritifs minéraux dissous tels que le phosphore (P), l'azote (N) et la silice (Si). Les sels azotés sont les nitrates (NO_3) et l'ammonium (NH_4) qui fournissent aux végétaux l'azote nécessaire à la synthèse des acides aminés, constituants essentiels des protéines. Le phosphore utilisable par les végétaux est sous forme de phosphate (PO_4); il est utilisé en outre pour la synthèse des molécules riches en énergie. La silice dissoute dans les eaux est pour 95 % sous forme d'acide silicique (ou silicate) $\text{Si}(\text{OH})_4$; elle est nécessaire aux algues siliceuses comme les silicoflagellés, les radiolaires et les diatomées (Quéguiner, 2007).

Le silicium ne se trouve pas à l'état natif, mais constitue sous forme de silice et de silicates, l'élément le plus abondant à la surface du globe, formant environ 28%, après l'oxygène. 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 %).

En 1811 fut découvert par Gay-Lussac et Thénard, et en 1823 le silicium fut séparé de ses composés dans un état de pureté par le chimiste suédois Jöns Jakob Berzelius, mais dès 1787, Antoine Laurent de Lavoisier en avait soupçonné son existence. L'origine du nom silicium vient du mot latin "*Silicis*" signifiant "*Silex*". Environ 40% des minéraux courants contiennent du silicium : le quartz, les variétés de quartz (comme l'onix, le silex et le jaspe) sont des cristaux de silice naturels, le dioxyde de silicium est le principal constituant du sable. Les silicates (comme les silicates d'aluminium, de calcium et de magnésium) sont les principaux constituants des argiles, des sols et des roches (Quéguiner, 2007).

Le silicium dissous dans l'eau de mer est présent sous différentes formes chimiques (acide orthosilicique $\text{Si}(\text{OH})_4$) éventuellement disponibles pour les diatomées, qui sont des microalgues unicellulaires ayant la particularité d'être entourées d'une paroi siliceuse appelée frustule. Les diatomées sont la principale source de silice biogénique à l'échelle de la planète, le métabolisme du silicium constitue chez ces microalgues un métabolisme majeur au même titre que celui du carbone ou de l'azote. En effet, le silicium est indispensable à leur croissance et à la division cellulaire.

Sur un autre plan économique l'utilisation du silicium est vaste, par exemple on l'utilise pour réaliser des transistors, des microprocesseurs, des circuits mémoires.

L'objectif de cette étude est de déterminer la distribution du silicium dans les eaux naturelles : eau de surface (oued Seybouse, estuaire du Mafrag), les eaux marines (eaux côtières du golfe d'Annaba), les eaux souterraines (eaux de puits de la région du Mafrag) et les eaux de pluie de la région d'Annaba, afin de mieux comprendre les relations géochimiques atmosphère-continent-mer.

La Seybouse est la deuxième rivière importante en Algérie, elle a un bassin versant d'environ 6 500 Km² hébergeant près de 1,5 Millions d'habitants. La rivière est aménagée par cinq Barrages d'une capacité totale de 400 Millions m³. Sur ce bassin versant s'exercent d'importantes activités agricoles intensives et industrielles (ABH, 2002).

Les estuaires sont des zones de transition entre le continent et la mer formant des écosystèmes aquatiques particuliers, caractérisés par d'intenses processus d'échanges et de transformations chimiques, physiques et biologiques (Telesh, 2004 ; CE, 2000) et constituent ainsi de véritables zones filtres (Lisitzin, 1999). Les estuaires d'Algérie sont très peu connus, deux estuaires seulement ont été récemment explorés par Pauc en 1989 et en 2003 pour l'estuaire du Mazafran et par Khélifi–Touhami et al. (2006) pour l'estuaire du Mafrag. Dans la région d'Annaba, les récentes études hydrologiques sur l'estuaire Mafrag (Khélifi–Touhami et al. 2006 ; Haridi et al. 2006 ; Ounissi et al. 2004), ont fournis les premières observations hydrologiques et écologiques de cet estuaire. Par son diversité d'habitats (marécage, marais, rivières, plaine inondable, dunes littorales), le système estuarien du Mafrag représente une zone humide particulière de la plaine littorale du Nord-Est de l'Algérie. Le système estuarien du Mafrag est formé par les oueds Bounamoussa et El-Kébir et par les marécages des plaines littorales. Le bassin versant du Mafrag s'étend sur 3 200 km² incluant deux barrages (Cheffia et Mexa) construits respectivement sur Bounamoussa et El-Kébir.

Le golfe d'Annaba s'étend sur un large plateau continental allant jusqu'à 40km. 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 Mafrag. Ces avantages océanographiques sont contrastés par les apports domestiques et industriels d'une agglomération fortement urbanisée (ville d'Annaba). La zone Est du golfe n'est pas totalement

épargnée de ces influences anthropiques, mais semble plutôt sous la dépendance des relations d'échanges avec l'estuaire du Mafrag, (Ounissi et Fréhi, 1999).

Le mémoire comprend quatre chapitres dont le premier strictement documentaire, donne des informations sur le silicium dans l'environnement. Le deuxième chapitre présente les milieux étudiés et les méthodes d'analyse du silicium. Le troisième chapitre traite brièvement l'hydrologie des milieux étudiés. Le quatrième chapitre expose la distribution du silicium dans les milieux et les sites étudiés. Enfin le mémoire se termine par une discussion et conclusion.

Chapitre II : Matériel et méthodes

Durant l'année 2006 on a étudiée la distribution du silicium dans le système estuarien du la Mafrag avec ses deux bras Bounamoussa et El-Kébir. Pour mieux comprendre cette distribution on a ajouté deux stations à Bounamoussa et trois stations à El Kébir à partir de janvier 2007 jusqu'à avril 2008. Dans cette période la distribution du silicium a été étudiée aussi au niveau de l'embouchure de la Seybouse, le golfe d'Annaba, les eaux souterraines, et dans les eaux de pluies de la région d'Annaba. Le tableau 2 donne les périodes de prélèvements dans les différents sites d'étude.

Tableau 2 : Périodes de prélèvements dans les différents milieux étudiés.

Milieux	Date	Observations
Oued Seybouse	Février 2007-avril 2008	- Les données ne représentées dans les graphes sont des données qui nous manquants.
Estuaire du Mafrag	- Mars 2006-avril 2008 - Janvier 2007-avril 2008	- Pour l'année 2006 l'échantillonnage à concerné 04 stations principales (Embouchure, Confluence, El-Kébir et Bounnamoussa). - Durant la période 2007 – avril 2008 l'échantillonnage à porté sur 06 stations en plus (04 stations pour El-Kébir et 02 stations pour Bounnamoussa). - Les données non représentées dans les graphes sont des données qui manquent.
Golfe d'Annaba	Mars 2007-avril 2008	- L'échantillonnage a été fait à partir du mois de mars 2007.
Pluies Annaba	- 05 et 30/11/2007 - 12,17 et 19/12/2008 - 02 et 03/01/2009	- On a ajouté des échantillons en dehors de la période d'étude, pour une meilleure détermination de la concentration du silicium dans les eaux des pluies.
Eaux souterraines	03 et 17/11/2007	- L'échantillonnage à concerné trois puits dans la région de la Mafrag.

La figure 5 montre la présentation géographique des bassins confondus de l'estuaire du Mafrag et d'Oued Seybouse.

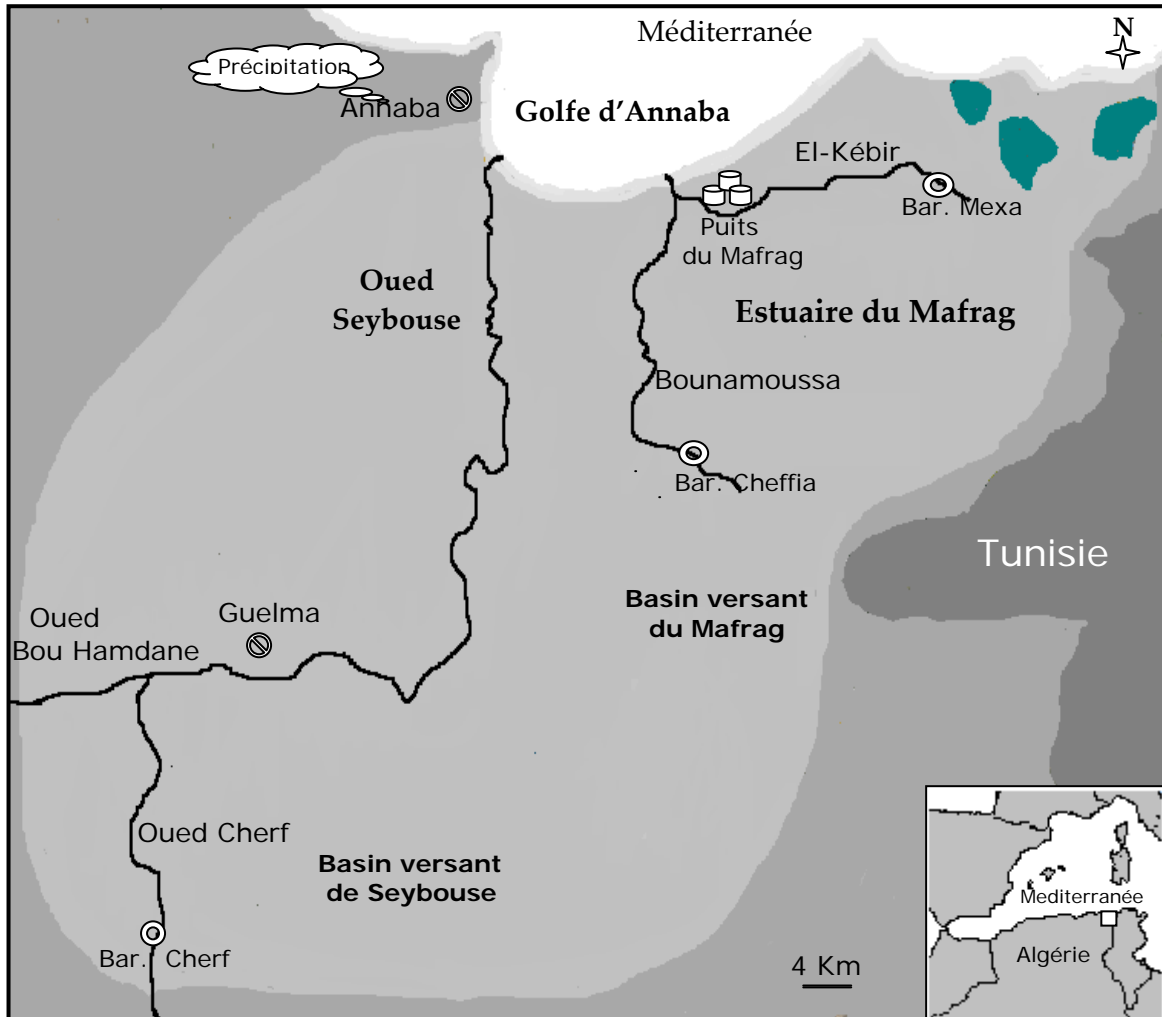


Figure 5 : Contexte géographique de golfe d'Annaba, l'estuaire du Mafrag et Oued Seybouse avec bassins versants confondus.

1. Les milieux étudiés

1.1. Oued Seybouse

Oued Seybouse à un bassin versant très vaste de 6 500 km² (ABH, 2002) hébergeant environ 1,5 Millions d'habitants (Figure 5). Il comprend 5 Barrages d'une capacité de 400 Millions m³ et 64 retenues collinaires (7,5 Millions m³). 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). D'après ABH (2002) le réseau d'assainissement est de 1 200 Km avec un taux de raccordement aux eaux usées de 80%.

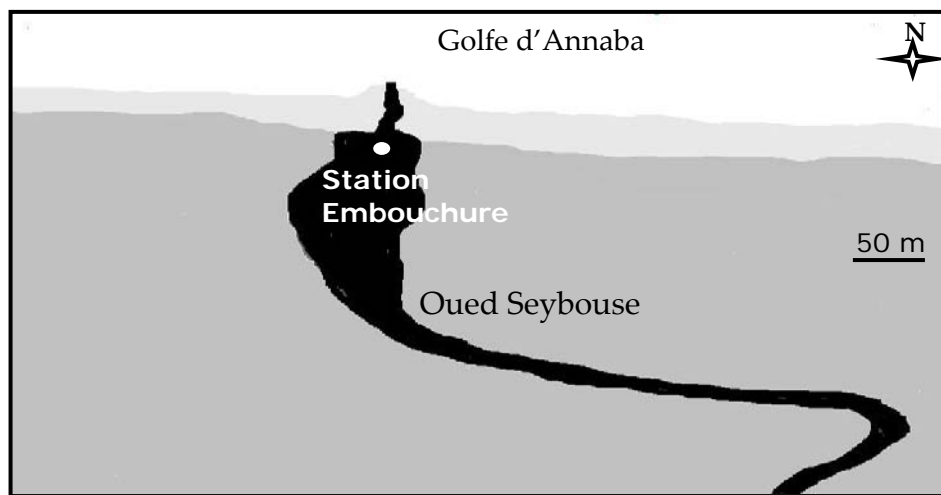


Figure 6 : Station Embouchure d'Oued Seybouse.

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.

L'échantillonnage a été effectué chaque mois de février 2007 jusqu'à avril 2008 à l'embouchure d'oued Seybouse (Figure 6). Les prélèvements ont été effectués une fois par mois à 20m de l'embouchure de la Seybouse.

1.2. Le système estuarien du Mafrag

Le complexe estuarien du Mafrag est un écosystème microtidal, formé par deux rivières (Bouamoussa et El-Kébir) avec leurs marécages. Le bassin versant du Mafrag s'étend sur 3 200 km², incluant deux barrages (Cheffia et Mexa) construits respectivement sur Bouamoussa et El-Kébir (Figure 5). Un autre barrage est actuellement en construction dans le sous-bassin d'El-Kébir. Cet ensemble de systèmes de régulation devrait aboutir à de graves perturbations du cycle hydrologique de l'estuaire.

La zone environnante est occupée par d'importants marécages (600 km² environ) inadéquats pour l'agriculture en raison de la salinisation des terres. En période de crue, l'eau excédentaire envahit complètement la pleine littorale et occasionne, de sérieuses atteintes des infrastructures et de l'environnement.

Le bassin peu peuplé (100 000 habitants) est exploité pour l'agriculture et l'irrigation, est assurée en grande partie par les rivières tributaires de l'estuaire. L'agriculture y est essentiellement intensive et l'industrie se limite à de petites usines agro-alimentaires. La précipitation moyenne annuelle est de l'ordre de 800 mm et l'évaporation atteint 1250 mm. Le débit à l'embouchure du Mafrag 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).

Si l'estuaire reste ouvert généralement de la fin de l'automne jusqu'à la fin de l'été, son embouchure est tellement peu profonde, pour une bonne partie de cette période, que l'échange estuaire-mer reste peu important. Ainsi, l'embouchure peut se fermer plusieurs mois en conditions de période de sécheresse prolongée (juillet-octobre) et lorsque le niveau d'eau de l'estuaire diminue par suite d'absence d'apports continentaux.

A cela s'ajoute le transport et l'accumulation de sable sur la côte, due à l'action des vents, importants par ailleurs en cette époque de l'année. En saison sèche, le coin salé, atteint 20 km dans la branche El-Kébir et environ 15 km dans Bouamoussa (Khélifi-Touhami et al., 2006) (Figure 5). Suivant la période pluvieuse et le fort écoulement, le volume de l'estuaire peut être entièrement déchargé à la mer en quelques jours seulement. Le temps de résidence peut varier ainsi entre quelques jours et quelques mois.

L'échantillonnage a été effectué de mars 2006 jusqu'à avril 2008 dans l'estuaire, depuis l'embouchure jusqu'à 11,5 km dans la branche El-Kébir et 8 km dans la branche Bounamoussa (Tableau 3 et figure 7). Les caractéristiques des stations choisies sont résumées dans le tableau 3.

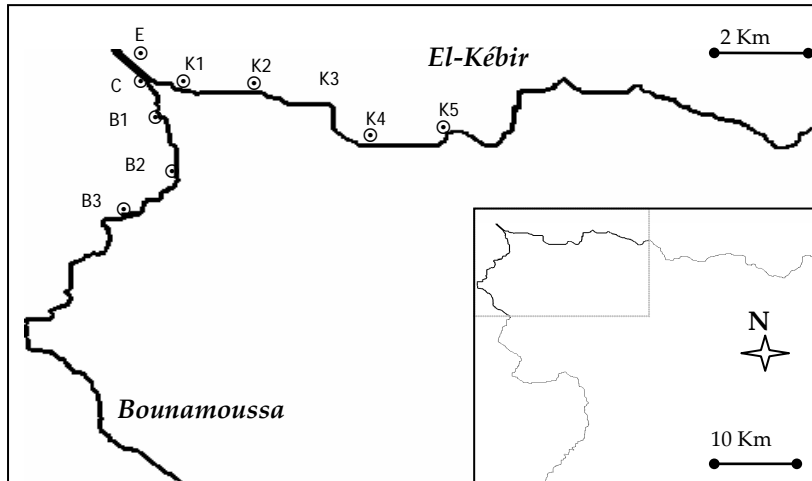


Figure 7 : Positionnement des stations étudiées de l'estuaire du Mafrag. K1-K5 : stations 1 à 5 de la branche El-Kébir, B1-B3 : stations 1-3 de la branche Bounamoussa, en mars 2006-avril 2008.

Tableau 3 : Caractéristiques géographiques des stations étudiées. Les stations d'El-Kébir sont dénommées de K1 à K5 et les stations de Bounamoussa sont dénommées de B1 à B3, en mars 2006-avril 2008.

Stations	Positionnement (latitude, longitude)	Profondeur (m)	Distance à l'embouchure (km)
Embouchure	N 36°50.739' E 07°56.913'	3	0,2
Confluence	N 36°50.308' E 07°57.428'	4,5	1,1
K1	N 36°49.931' E 07°58.001'	4,1	2,3
K2	N 36°49.551' E 07°59.027'	3,3	4,2
K3	N 36°49.476' E 08°00.024'	2,2	6
K4	N 36°49.463' E 08°01.249'	1,6	8
K5	N 36°48.696' E 08°01.988'	2,2	10,5
B1	N 36°49.561' E 07°57.639'	1,7	2,6
B2	N 36°48.640' E 07°58.244'	2,2	4,6
B3	N 36°47.778' E 07°58.073'	2,2	6,4

1.3. Le golfe d'Annaba

Le golfe d'Annaba s'étend sur un large plateau continental allant jusqu'à 40km. 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 Mafrag (Figure 5). 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 ; Ounissi et Fréhi, 1999), les rejets urbains et industriels ramènent à la côte Ouest des masses considérables de sels nutritifs et de matières organiques. La zone Est du golfe n'est pas totalement épargnée de ces influences anthropiques, mais semble plutôt sous la dépendance des relations d'échanges avec l'estuaire du Mafrag. En effet, lors des périodes de rues, les panaches du Mafrag s'étendent sur plusieurs dizaines de kilomètres carrés entraînant d'importantes quantités de sédiments, de matières en suspension, de sels nutritifs et de divers contaminants terrestres.

En période d'ouverture de l'estuaire, la frange côtière est renouvelée et enrichit par les flux estuariens au gré d'une marée biquotidienne, permettant un échange de 20 millions de m³ par jour. En phase de fermeture de l'estuaire (qui dure selon la pluviométrie, quelques jours à quelques mois), la côte n'est soumise qu'aux conditions atmosphériques et aux apports par les sources émergées du massif dunaire.

Le golfe est battu par les vents Nord à Nord Ouest de la fin de l'automne jusqu'à la fin du printemps et par un vent d'Est en été. La côte sud-ouest, particulièrement exposées aux vents du Nord, est sujette à de forts transport et accumulations sédimentaires.

Sur le plan économique, le golfe entretient des débarquements se comptant parmi les plus importants d'Algérie. Selon le Dr Derbal F. (com. pers, 25 avril 2007), la pêche s'articule sur les poissons pélagiques (Sardines à 80%) et sur le stock démersal (Sparidés : Bogue et Pageot et les Crevettes : rose, grise et royale).

L'échantillonnage a été effectué de mars 2007 jusqu'à avril 2008 dans 7 stations couvrant une surface de 100km² environ. Les stations sont différemment soumises aux influences de aux panaches de Seybouse et de l'estuaire du Mafrag (Figure 8). Le positionnement, la distance à l'embouchure, la profondeur et la nature du fond de l'ensemble de ces stations sont indiquées au (Tableau 4). Les stations sont disposées approximativement selon trois radiales côte-large. La radiale Ouest devrait refléter le niveau d'extension Est des panaches mais devrait subir aussi les influences des courants résiduaire Est et Sud-Est. La radiale Ouest est supposée refléter l'extension Est des panaches du Mafrag.

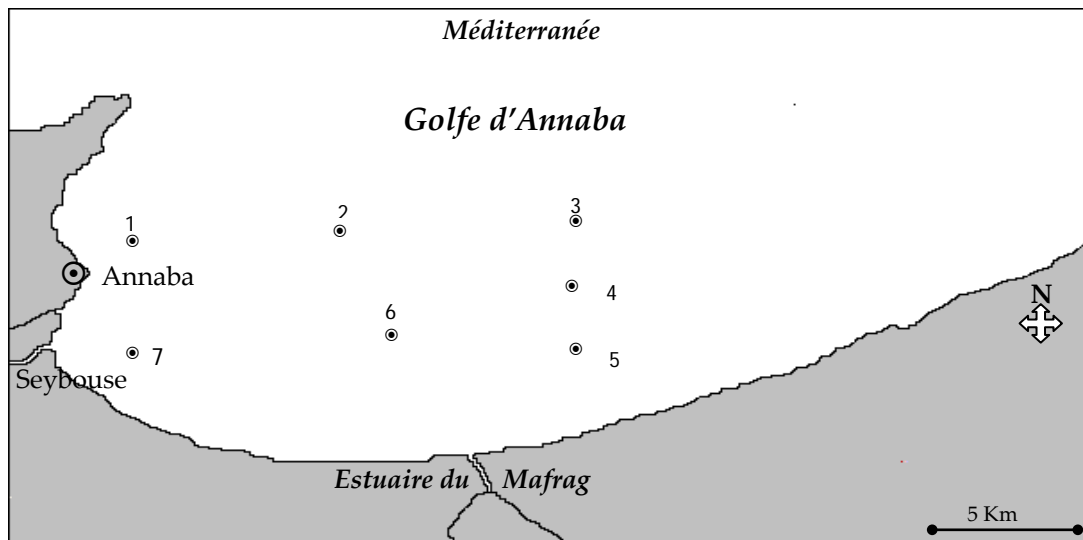


Figure 8: Carte du golfe d'Annaba et positionnement des stations échantillonnées en mars 2007-avril 2008.

Tableau 4: Caractéristiques géographiques des stations marines étudiées en mars 2007-avril 2008. * : la distance de la station1 par rapport au port d'Annaba.

Stations	Positionnement (latitude, longitude)	Profondeur (m)	Nature du fond (descriptive)	Distance (km) (entre les stations)
Station 1	N 36°54.939' E 07°48.339'	27	vaseux	3*
Station 2	N 36°55.251' E 07°53.391'	42	vaseux	7
Station 3	N 36°54.411' E 07°58.036'	40	vaseux	7
Station 4	N 36°53.031' E 07°58.380'	34	vaseux	2
Station 5	N 36°51.925' E 07°58.122'	19	Rocheux vaseux	2
Station 6	N 36°52.727' E 07°53.602'	26	sableux	6,85
Station 7	N 36°51.856' E 07°47.130'	06	Rocheux vaseux	9,74

2. Méthode d'analyse chimique

2.1. Dosage du Silicium

L'analyse est effectuée selon la méthode de Parsons et Strickland (1972). Le dosage colorimétrique est fondé sur la formation du complexe sili-comolybdique qui après réduction, donne une coloration bleue intense. On n'utilisera pas de flacons en verre mais exclusivement du plastique (polyéthylène, polypropylène), et ne jamais filtrer l'échantillon sur filtre en fibre de verre, pour éviter la contamination d'échantillons par le verre (Aminot et Chaussied, 1983).

Les teneurs sont données en micromole par litre ou μM .

- **Réactifs**

Réactif 1 : Réactif au Molybdate

Pour 500 ml de réactif :

Dissoudre 4g de paramolybdate d'ammonium en poudre fine dans 300ml d'eau distillée.

Ajouter 12ml d'acide chlorhydrique concentré ($d=1.18$) mélanger et compléter à 500ml de l'eau distillée. Cette solution conservée en flacon de polyéthylène et à l'abri de la lumière, reste stable plusieurs mois.

Réactif 2 : Réducteur

Ce réactif réducteur est obtenu en mélangeant successivement les réactifs ci-dessous dans l'ordre et les proportions suivantes :

- 100ml de solution de métol-sulfite.
- 60ml de solution d'acide oxalique.
- 60ml d'acide sulfurique à 50%.
- Compléter avec l'eau distillée pour obtenir 300ml de solution.

Cette solution doit être préparée juste avant l'utilisation et ne se conserve pas.

Solution de Metol-Sulfite

Dans 500ml d'eau distillée :

Dissoudre 6g de sulfite de sodium anhydre.

Ajouter 10g de métol (sulfate de p-méthylaminophénol).

Cette solution se détériore rapidement et doit être renouvelée toutes les deux à trois semaines.

Solution d'Acide Oxalique

Agiter 50g d'acide oxalique avec 500ml d'eau distillée, cette solution est stable indéfiniment.

Solution d'Acide Sulfurique à 50% en volume

Ajouter avec précaution et en mélangeant au fur et à mesure 250ml d'acide sulfurique concentré ($d=1,18$) à 250ml d'eau distillée.

- **Mode Opératoire**

La température des échantillons doit être comprise entre 18 et 25°C.

- Introduire dans une éprouvette en polyéthylène de 50ml, 10ml de réactif1.
- Ajouter 25ml d'échantillon, boucher et mélanger.
- Attendre 10 min et ajouter le réactif 2 pour compléter à 50ml et mélanger aussitôt.
- Attendre 2 à 3 heures et mesurer l'absorbance.

Chapitre III : Hydrologie

1. Variation de la salinité dans l'Oued Seybouse

Les eaux d'Oued Seybouse à l'embouchure, présentent des salinités variant entre 0,1 et 2,50 psu avec une moyenne de 1 psu. Les valeurs élevées sont en effet le résultat des intrusions marines dans l'Oued lorsque le débit s'affaiblit (Figure 9). Les pénétrations marines ne sont font sentir véritablement qu'en septembre.

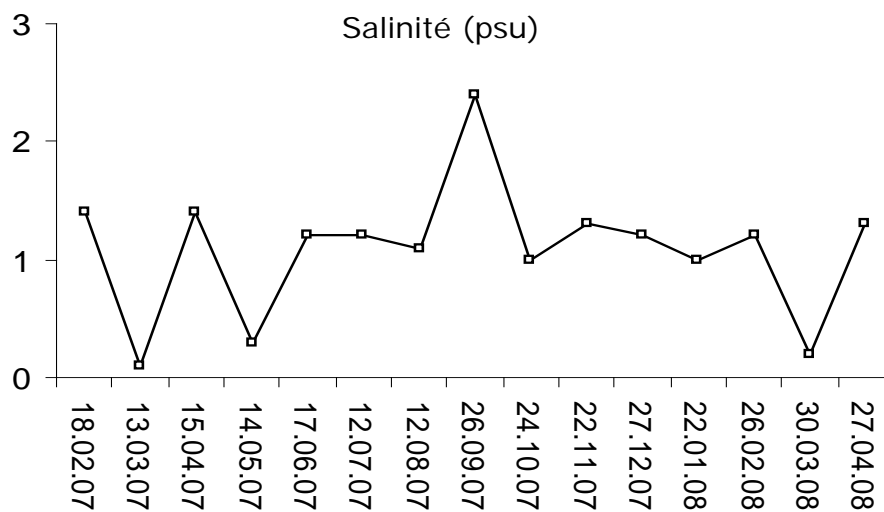


Figure 9 : Variation de la salinité dans les eaux de la surface d'embouchure de Seybouse en février 2007- avril 2008, les données d'après Fekrache (2007) et Aonallah (2008).

2. Variation de la salinité dans l'estuaire du Mafrag

Le tableau 5 montre que la salinité des eaux de la surface de l'estuaire du Mafrag fluctue entre 1 et 5,6 psu, avec une moyenne de 3 psu, et dans les eaux du fond les valeurs ont évolué entre 6 et 24 psu avec une moyenne de 15 psu.

Sur la figure 10 on remarque que la variation de la salinité dans l'estuaire du Mafrag est conditionnée par deux événements hydrologiques majeurs, une phase d'ouverture en période humide (hiver et printemps) et une phase de fermeture en période sèche (été et automne).

Durant la période humide l'estuaire étant entièrement renouvelés et occupé par les eaux fluviales et les eaux de marécages avoisinants. Il fonctionne comme un véritable fleuve avec des salinités typiquement d'eaux douces. Au printemps, les eaux de la surface ont des salinités de l'ordre de 1 à 2 spu et des salinités typiquement marines dans les eaux du fond de l'ordre de 26 à 30 spu (Figure 10 et tableau 5).

En période sèche l'estuaire reste déconnecté de la mer par suite de la fermeture de l'embouchure. Les apports en eaux douces sont négligeables et l'estuaire est influencé par l'atmosphère (évaporation, mélange sous l'action des vents) et par les eaux souterraines (apports par nappe). On remarque une augmentation de la salinité des eaux de surface de l'ordre de 11 psu et une diminution de celle de fond de l'ordre de 18 psu par suite du mélange du au influences atmosphériques.

Tableau 5 : Valeurs moyennes, minimales et maximales de la salinité dans les eaux de surface et de fond dans l'ensemble de l'estuaire du Mafrag en mars 2006-avril 2008, les données d'après : Ziouche (2006), Kebabsa (2007) et Zaidi (2008).

	Moyenne annuelle Surface	Moyenne annuelle Fond	Moyenne annuelle	Maximum	Minimum
Embouchure	5,5	22,5	14	36,8	0
confluence	5,6	23	14,4	35,8	0
El-kébir st1	4	23,5	13,5	36	0
El-kébir st2	1,5	20	11	33,5	0
El-kébir st3	1,5	18,5	10	32	0
El-kébir st4	2	7	4,5	29	0
El-kébir st5	1	5,65	3,3	28	0
Bouamoussa st1	5,3	15	10	33	0
Bouamoussa st2	2	7,75	4,9	27	0
Bouamoussa st3	1,5	6,5	4	27	0

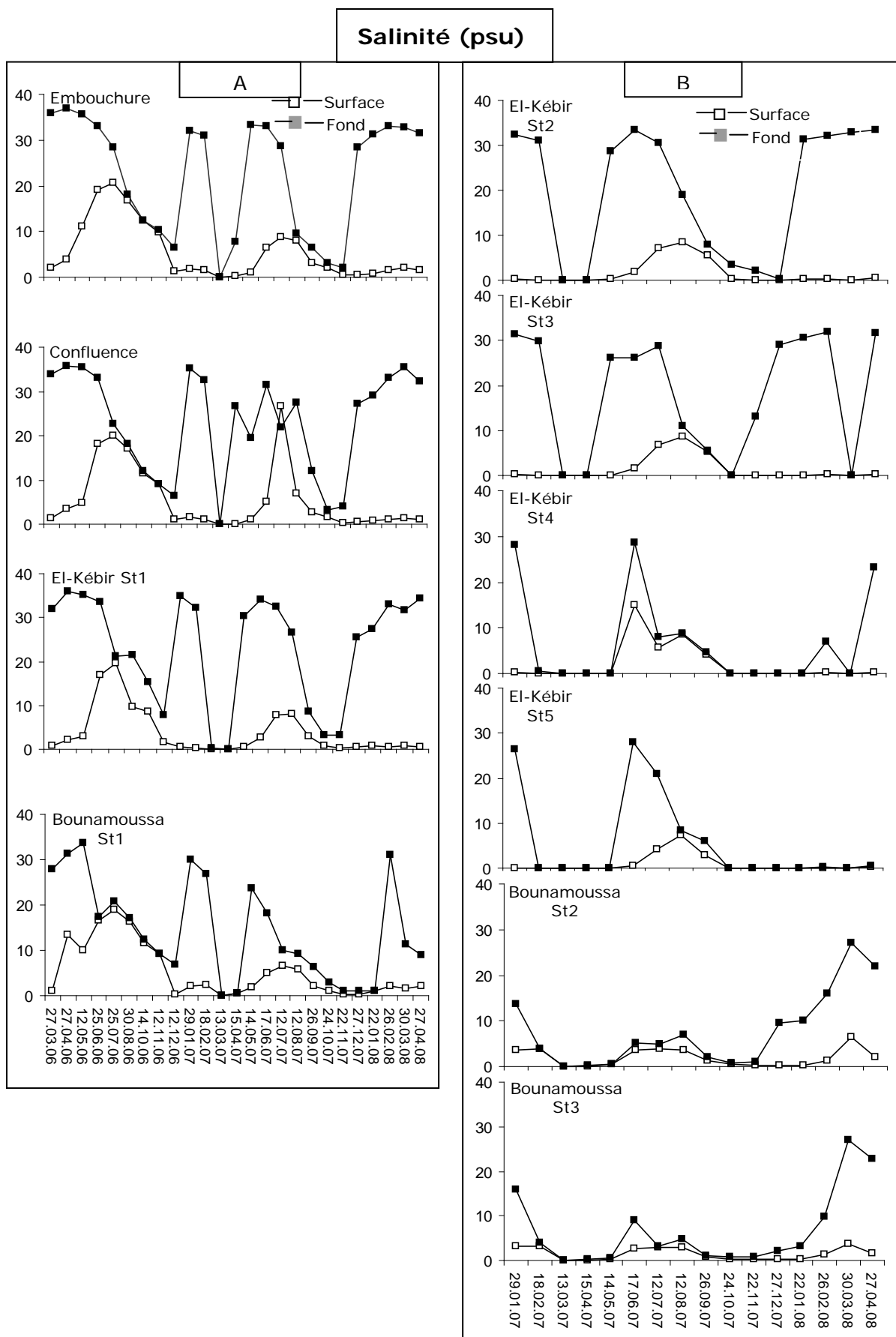


Figure 10 : Variation de la salinité dans l'estuaire du Mafrag, A : en mars 2006-avril 2008 et B : en 2007-avril 2008.

3. Variation de la salinité dans le golfe d'Annaba

Dans le golfe d'Annaba, durant la période mars 2007-avril 2008 la salinité a varié entre 29,7 et 37,6 psu avec une moyenne annuelle de 36,70 psu (Tableau 6). Sur la figure 11 on remarque qu'il n'y a pas une tendance claire entre les 7 stations, sauf pour la station 7 où l'on enregistre une diminution des valeurs de salinité à partir de mars jusqu'à août.

Il n'est pas facile de distinguer une différence significative entre les valeurs de la salinité dans les eaux de la surface et celle du fond, on note cependant des valeurs moyennes très proches : 36,53 psu dans la surface et 36,80 psu dans les du eaux fond (Figure 11 et tableau 6).

Tableau 6 : Valeurs moyennes, minimales et maximales de la salinité dans les eaux de surface et de fond dans le golfe d'Annaba en mars 2007-avril 2008, les données d'après Lejdel (2007) et Belhadi (2008).

	Moyenne annuelle Surface	Moyenne annuelle Fond	Moyenne annuelle	Maximum	Minimum
Station 1	36,8	36,9	36,85	37,6	35,8
Station 2	37	36,9	36,95	37,5	36,3
Station 3	37	36,9	36,95	37,5	36,5
Station 4	36,65	36,9	36,75	37,5	36,3
Station 5	36,5	36,9	36,65	37,5	36,5
Station 6	36,8	36,95	36,9	37,5	35,8
Station 7	35	36,75	35,9	37,2	29,7

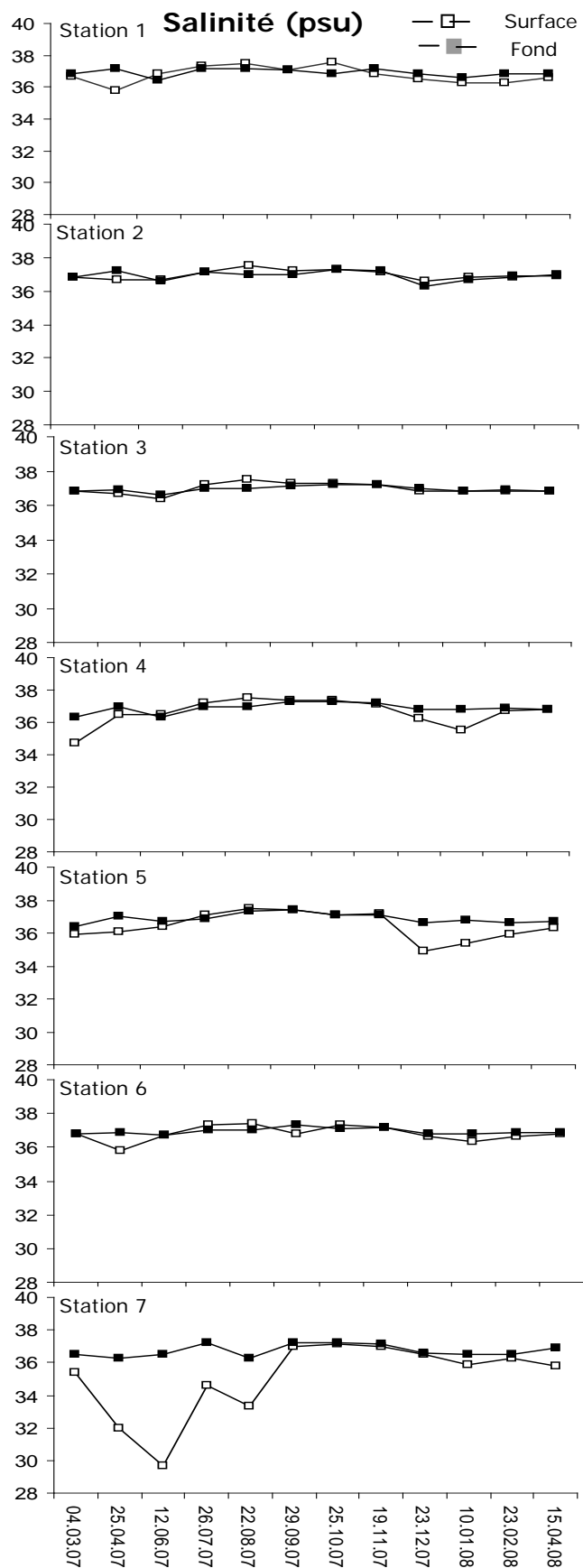


Figure 11 : Variation de la salinité dans le golfe d'Annaba en mars 2007-avril 2008.

Chapitre IV : Distribution du silicium

1. Distribution du silicium dans l'Oued Seybouse

Durant la période février 2007-avril 2008, les teneurs en Si(OH)_4 sont élevées avec des valeurs moyennes allant jusqu'à $57 \mu\text{mole.l}^{-1}$. Les concentrations des Si(OH)_4 varient remarquablement avec le cycle hydrologique de l'Oued Seybouse. On constate que les valeurs sont élevées pendant toute la période étudiée avec un maximum de $93 \mu\text{M}$. Les teneurs diminuent cependant quelque peu en période sèche lorsque le débit de l'oued est à son minimum en août et en septembre où les teneurs ne sont que de l'ordre de $20 \mu\text{M}$ comme le montre la figure 12.

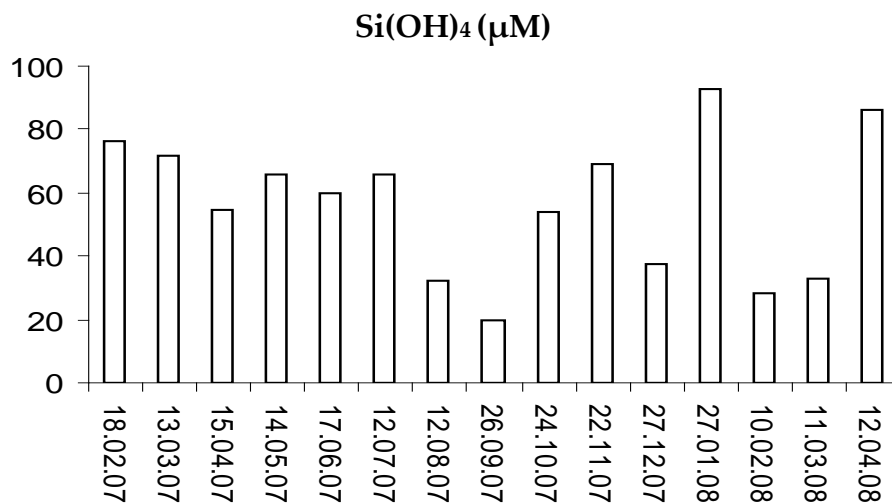


Figure 12 : Distribution des teneurs en Si(OH)_4 dans les eaux d'Oued Seybouse au cours de la période février 2007-avril 2008.

2. Distribution du silicium dans l'estuaire du Mafrag

Dans l'estuaire du Mafrag les teneurs des Si(OH)_4 montrent une distribution saisonnière bien marquée avec de fortes teneurs en saison humide et de faibles valeurs en été (Figure 13). La concentration a évolué entre 1,53 et 172 μM avec des teneurs moyennes de 46 μM .

Dans l'embouchure et la confluence, les teneurs moyennes annuelles des Si(OH)_4 sont respectivement de 48 et 41 μM et augmentent jusqu'à 57 μM à El-kébir et à Bounamoussa (Tableau 7).

De façon générale, on note des différences spatiales avec des valeurs plus élevées en amont qu'en aval. On peut constater d'autre part que les stations 4 et 5 d'El-Kébir montrent les plus fortes teneurs durant tout le cycle janvier 2007-avril 2008 (Figure 13).

En période d'ouverture, les concentrations des Si(OH)_4 sont très élevées fluctuant entre 93 et 172 μM cependant qu'en période de fermeture, les valeurs chutent jusqu'à 1,50 à 24 μM (Tableau 7 et figure 13). L'appauvrissement général en période de fermeture s'explique par une consommation phytoplanctonique (par les diatomées) bien que les teneurs n'arrivent pas à l'épuisement en raison d'un apport sédimentaire. Il n'est pas facile de distinguer une différence significative entre les valeurs de la surface et celle du fond pour El-Kébir (st3, st4, st5) et pour Bounamoussa (st1, st2, st3) (Figure 13). On note en revanche que généralement les eaux de surface sont un peu plus riches que celles du fond, avec une valeur moyenne de 58 μM dans la surface et 51 μM dans le fond (Tableau 7).

Tableau 7 : Valeurs moyennes, minimales et maximales des teneurs en Si(OH)_4 dans les eaux de surface et de fond dans de l'estuaire du Mafrag au cours de la période mars 2006-avril 2008.

	Moyenne annuelle Surface	Moyenne annuelle Fond	Moyenne annuelle	Maximum	Minimum
Embouchure	54,60	41,29	48	172	4,5
confluence	47	35,85	41,31	99,80	4
El-kébir st1	53,83	32	42,9	93,50	1,53
El-kébir st2	66,33	37,91	52,12	114,70	17,10
El-kébir st3	48,50	56,56	52,53	101	24,42
El-kébir st4	63,67	65,54	64,60	105,45	22,77
El-kébir st5	75,33	70,61	73	135	22,56
Bounamoussa st1	44,90	53,15	49	130,80	2,50
Bounamoussa st2	62,28	56,82	59,55	169,46	2,77
Bounamoussa st3	66,88	57,80	62,34	166	3,21

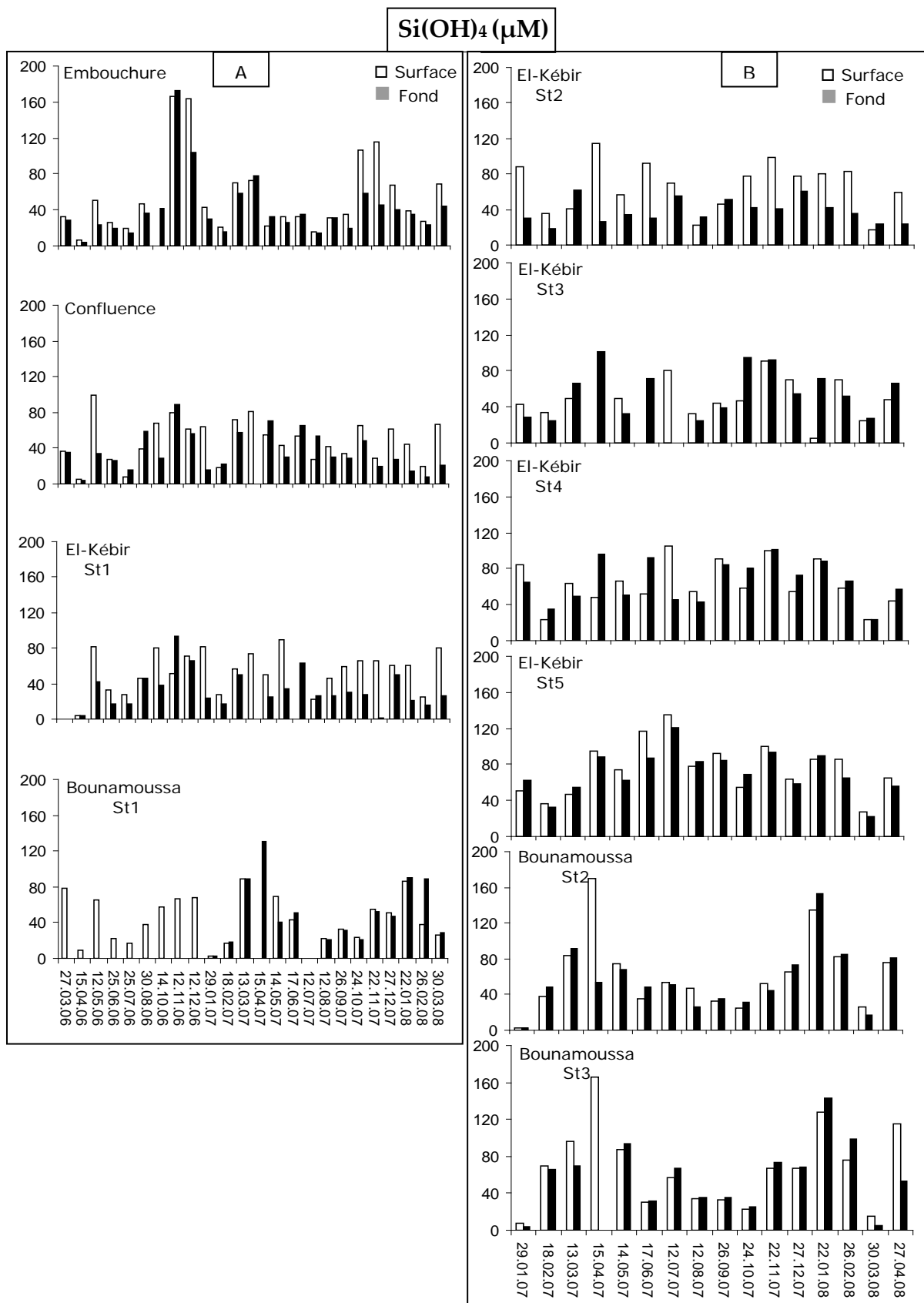


Figure 13 : Distribution des teneurs en Si(OH)_4 dans l'estuaire du Mafrag, A : mars 2006-avril 2008 et B : janvier 2007-avril 2008.

3. Distribution du silicium dans le golfe d'Annaba

A l'opposé de l'estuaire et de la Seybouse, les teneurs des Si(OH)_4 dans le golfe d'Annaba montrent de faibles valeurs fluctuant entre 0,5 et 18 μM , avec une moyenne de 6,6 μM (Tableau 8).

Les teneurs des Si(OH)_4 dans le golfe d'Annaba montrent une forte variabilité saisonnière (Figure 14) avec un maximum au printemps et en été de 13 à 17,80 μM et de faible valeur en hiver et en automne de 1 à 3,5 μM .

Pour la distribution du silicium on remarque qu'il n'y a pas une tendance claire entre les 7 stations, mais on peut constater que les valeurs sont un peu élevées dans la zone plus directement sous l'influence des apports estuariens (stations 1, 2 et 3) que le reste des stations (Figure 14).

On note généralement que les concentrations des Si(OH)_4 dans les eaux de surface sont un peu élevées que celles des eaux du fond, avec une moyenne de 7 μM dans la surface et 6 μM dans le fond (Tableau 8).

Tableau 8 : Valeurs moyennes, minimales et maximales de Si(OH)_4 dans le golfe d'Annaba en mars 2007-avril 2008.

	Moyenne annuelle Surface	Moyenne annuelle Fond	Moyenne annuelle	Maximum	Minimum
Station 1	6,62	6,61	6,62	15,66	0,92
Station 2	5,63	6,38	6	14,83	2,56
Station 3	4,78	7,40	6,10	17,62	0,31
Station 4	8,36	5,20	6,78	13,80	1,53
Station 5	6,55	5,92	6,24	12,77	3,39
Station 6	8,61	5,62	7,12	14,21	1,33
Station 7	7,69	6,89	7,29	17,82	1,33

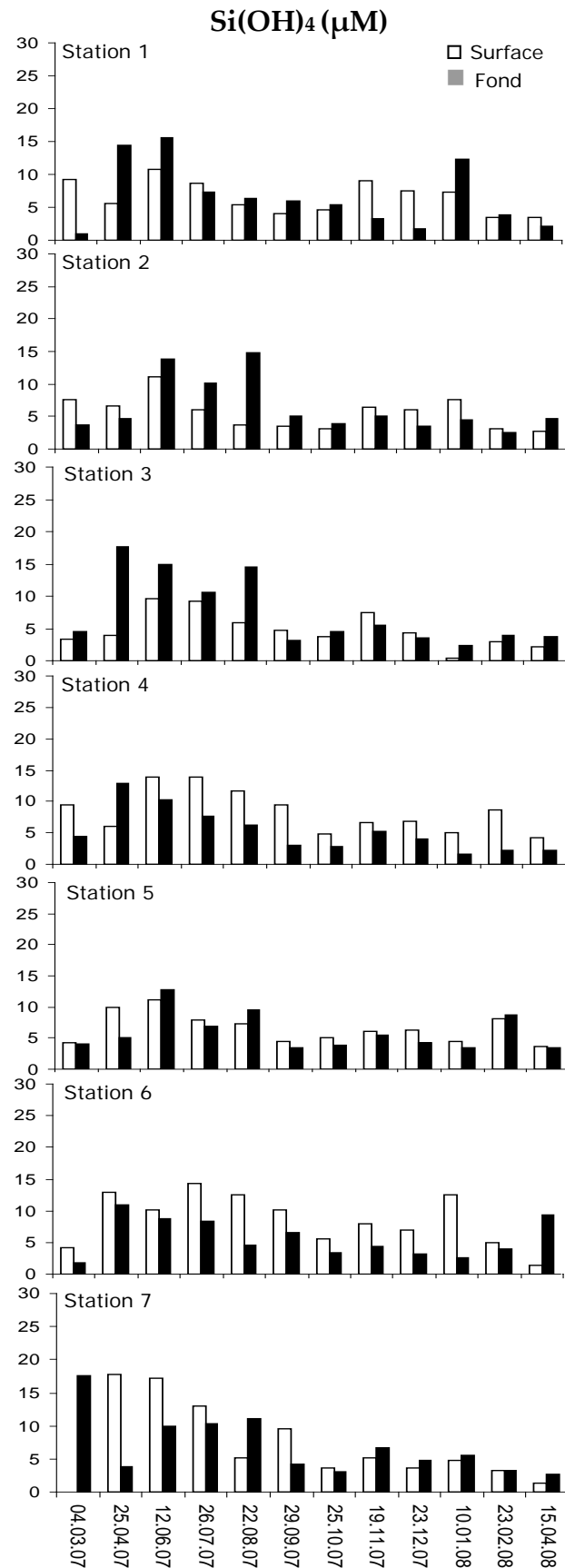


Figure 14 : Distribution des teneurs en Si(OH)₄ dans le golfe d'Annaba en mars 2007-avril 2008.

4. Distribution du silicium dans les eaux de pluie et les eaux souterraines

Généralement les concentrations des ions Si(OH)_4 dans les eaux des pluies sont faibles, fluctuant entre 1,3 et 5,4 μM avec une moyenne de 3,5 μM . Les valeurs moyennes de sont de l'ordre de 3,7 μM dans la région d'Annaba, 2 μM dans la région de Guelma et 3 μM à El-Kala comme on le constate sur le tableau 9.

Par contre les eaux souterraines sont très riches en Si(OH)_4 . En effet les eaux de puits de la région de la Mafrag en 2007 ont une moyenne de 165 μM avec un maximum de 248 μM et un minimum de 70 μM (Tableau 9).

Tableau 9 : Valeurs moyennes, minimales et maximales des ions Si(OH)_4 dans les eaux de puits de la région du Mafrag en 2007.

	Maximum	Minimum	Moyenne
Puits 01	206	136	171
Puits 02	144	70	107
Puits 03	248	182	215

Discussion et conclusion

Importance et ordre des valeurs du silicium

Le silicium est l'élément le plus abondant dans la croûte terrestre après l'oxygène, il se trouve essentiellement sous forme minérale, en particulier sous forme de silicates. Environ 40% des minéraux courants contiennent du silicium : roches sédimentaires détritiques, sables, grès, argiles, roches cristallisées comme le quartz et les roches volcaniques.

Dans les milieux aquatiques, le silicium se trouve sous forme d'acide orthosilicique $\text{Si}(\text{OH})_4$ dont l'abondance contrôle le développement du phytoplancton (les diatomées), organismes les plus abondants sur la planète. Les diatomées incorporent le silicium dans leurs valves ou enveloppes où il y constitue souvent plus de 40% de la fraction minérale (Bougis, 1974).

L'objectif de cette étude est d'évaluer les niveaux de concentrations du silicium dans les eaux naturelles : eau de surface (oued Seybouse, estuaire du Mafrag), les eaux marines (eaux côtières du golfe d'Annaba), les eaux souterraines (eaux de puits de la région du Mafrag) et les eaux de pluie de la région d'Annaba. Cette étude est la première à considérer le silicium dans son cycle global et dans l'optique des relations géochimiques atmosphère-continent-mer.

Les résultats montrent que les eaux souterraines sont très riches en $\text{Si}(\text{OH})_4$, avec une moyenne de $165 \mu\text{M}$ à la différence des eaux de pluie, faiblement minéralisée. En fait, le cycle du silicium est fondamentalement sédimentaire puisqu'il n'a pas de forme gazeuse. La concentration moyenne des eaux de pluie en $\text{Si}(\text{OH})_4$ atteignant des valeurs aussi faible que $3,5 \mu\text{M}$, proviendrait des particules atmosphériques entraînées par l'eau pluviale. La fraction atmosphérique constitue en effet 8% du silicium terrestre comme le rapportent Tréguer et al. (1995).

Dans les eaux de surface, les teneurs du $\text{Si}(\text{OH})_4$ à Seybouse ($57 \mu\text{M}$) et dans l'estuaire du Mafrag ($46 \mu\text{M}$) sont moyennement élevées. Dans les eaux littorales du golfe d'Annaba le silicium est très peu abondant avec une moyenne de $7 \mu\text{M}$, représentant le double des eaux de pluie.

Conservativité et non conservativité du silicium

Très généralement, les concentrations en $\text{Si}(\text{OH})_4$ varient avec le cycle hydrologique de l'estuaire et d'Oued Seybouse, on y constate de fortes valeurs

pendant la période humide (130µM à Mafrag et 93µM à Seybouse) et on assiste à une diminution générale des teneurs durant la période sèche (10 µM à Mafrag et 20 µM à Seybouse). Cette chute des valeurs traduit non seulement l'origine continentale du Si(OH)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. Cette situation peut être en partie expliquée par les courbes de dilution consignées à la figure 15.

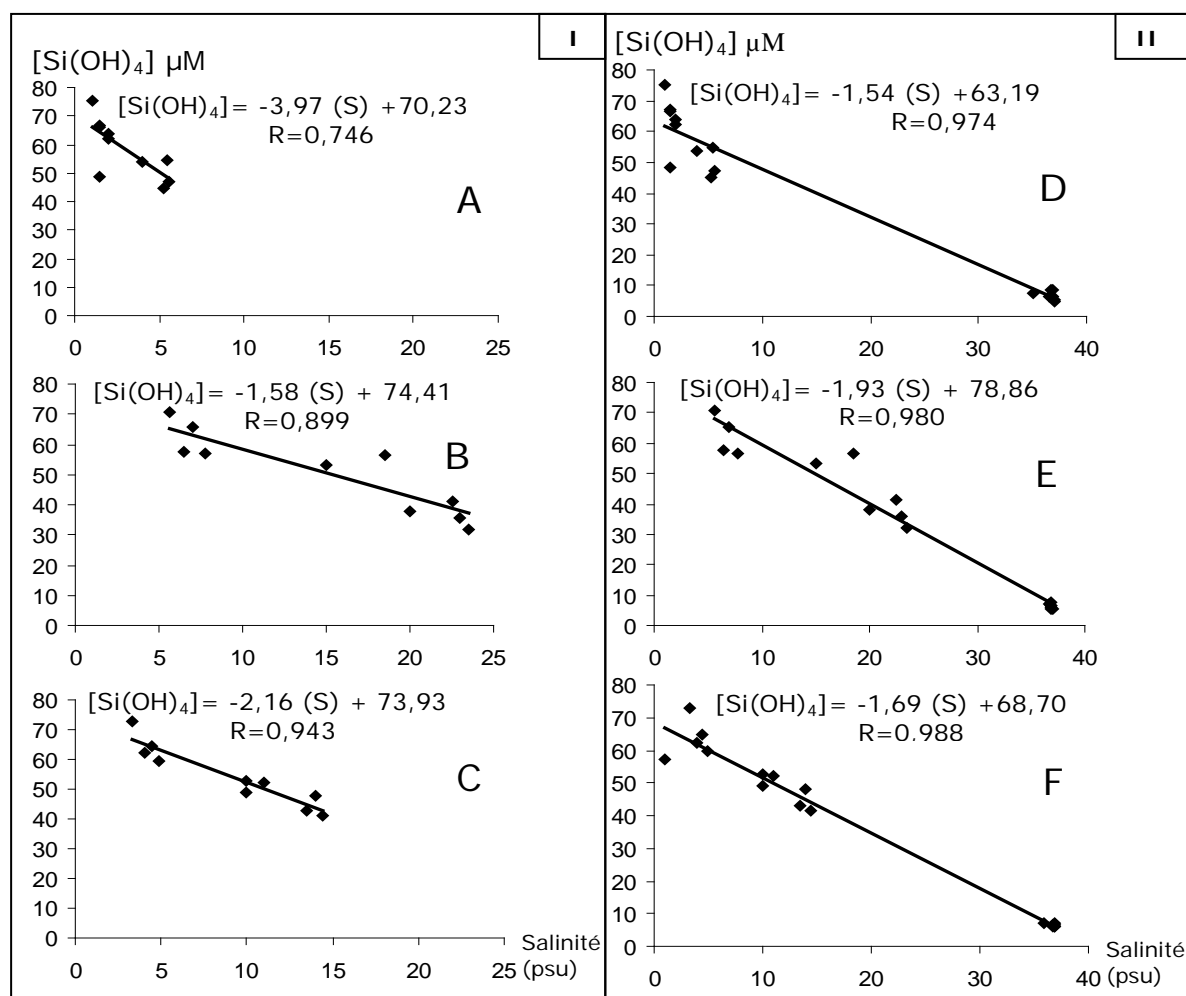


Figure 15 : Diagramme $\text{Si}(\text{OH})_4$ –salinité (ou courbes de dilution) pour les eaux étudiées. I : estuaire Mafrag (A: courbe de la moyenne annuelle des valeurs de surface, B: courbe de la moyenne annuelle des valeurs de fond, C: courbe de la moyenne annuelle de surface et de fond). II : toute 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, en mars 2006-avril 2008.

Les valeurs en dessous de la courbe traduisent le comportement non conservatif du silicium, autrement dit le contrôle biologique du silicium coïncidant souvent

avec les fortes salinités rencontrées en période sèche (Figure 15). 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).

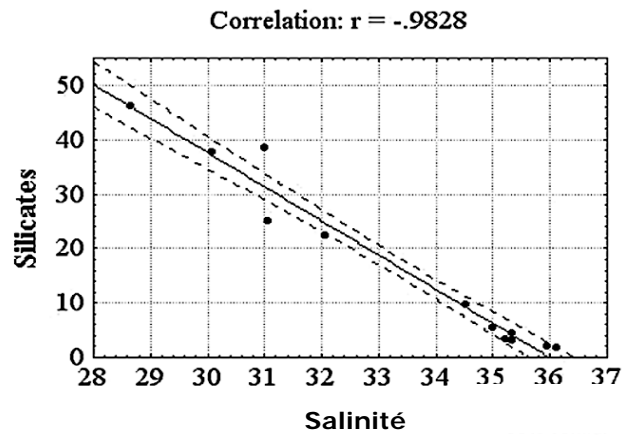


Figure 16 : Diagramme Silicate-Salinité (ou courbes de dilution) pour les eaux de surface du golfe de Strymonikos (Grèce), en décembre 1997, d'après (Agios Kosmas, 1999).

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 très démonstratif des relations salinité- $[\text{Si}(\text{OH})_4]$ (Figure 16), les teneurs des silicates dans le golfe de Strymonikos sont remarquablement comparables aux valeurs du golfe d'Annaba, comme le montre par ailleurs le tableau 10.

Tableau 10: Concentrations de surface des ions $\text{Si}(\text{OH})_4$ aux stations 1-10 du golfe de Strymonikos (Grèce) Agios Kosmas (1999), et aux stations 1-7 du golfe d'Annaba pour la période mars 2007-avril 2008.

	St 1	St 2	St 3	St 4	St 5	St 6	St 7	St 8	St 9	St 10
Golfe de Strymonikos 1997	3,12	5,61	2,00	4,39	1,67	5,25	9,82	4,08	6,17	8,69
Golfe de Strymonikos 1998	3,39	3,16	3,04	3,42	3,36	8,32	7,84	5,60	5,60	5,89
Golfe de Strymonikos 1999	0,86	1,09	1,24	1,01	0,53	7,01	8,27	6,60	19,9	4,65
Golfe d'Annaba 2007-2008	6,62	6	6,10	6,78	6,24	7,12	7,29			

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 $\text{Si}(\text{OH})_4$ sont sensiblement comparables. D'après Masashi et Katsuhisa (1998), la moyenne des concentrations en $\text{Si}(\text{OH})_4$ dans plusieurs rivières au Japon (Shinon, Tone, Ishikari, Yahagi) varie entre 58 et 140 μM (Tableau 11).

Paradoxalement et à l'opposé des eaux de surface, les teneurs du Si(OH)_4 dans le littoral d'Annaba s'accroissent en été (13 à 17,80 μM), soit deux fois plus élevées que la valeur moyenne. Il semble que cette dynamique singulière en milieu côtier soit en relation avec le relargage sédimentaire du silicium en provenance des boues à diatomées.

Dans le golfe 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 Si(OH)_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.

Indications écologique et géochimique du rapport silicium/azote (Si/N)

Sur le plan biologique et écologique, les besoins en silicium pour les diatomées, comparées à celles de l'azote sont identiques (Jaques et Tréguer, 1986), soit une mole de silicate pour une mole d'azote (1/1). Ces besoins sont largement satisfaits dans l'estuaire du Mafrag ($\text{Si/N} = 3$, tableau 12 et figure 18) et dans les eaux de Seybouse ($\text{Si/N} = 1,6/1$, tableau 12 et figure 17) pour la période d'étude. Le niveau d'anthropisation peut être estimé à partir du rapport Si/N comme le montre les données de Vörösmarty et al. (1998) consignées dans le tableau 10 où ils distinguent 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 11, 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. Selon Vörösmarty et al. (1998), les rivières propres ont un rapport $\text{Si/N} > 12$ alors que les rivières polluées ont rapport $\text{Si/N} < 2$. Il en ressort que la Seybouse se range plutôt parmi les rivières hautement anthropisées

à la différence du système estuarien du Mafrag où ce rapport s'élève à 4-5. Il faut aussi remarquer que les rivières considérées comme propres présentent des teneurs très faibles en azote, comprises entre 3 et 35µM. A l'opposé, les rivières fortement polluées sont très chargées en azote ayant des teneurs variables selon le site entre 64 et 372 µM.

Tableau 11: valeurs moyenne de silicium, de l'azote et de rapport Si/N dans plusieurs rivières propre et Anthropisé aux défiantes périodes (Vörösmarty et al., 1998). * : cette étude.

	Rivière	période	Si	N	Si/N
Propre	Amazon	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
Anthropisé	Mississippi	1981-1987	108	114	1
	Po	1981-1984	120	147	0,7
	Rhine	1976-1978	130	310	0,4
	Seine	1976-1982	120	372	0,3
	Yangtze Changjiang)	Juin 1980	100	67	1,6
	Yellow (Hwanghe)	1986	128	64	2
	Seybouse *	Février 2007-avril 2008	57	55	1,85
	El-kébir *	Mars 2006- avril 2008	47	31	4,28
	Bounamoussa *	Mars 2006- avril 2008	55	16	5,56

Dans le golfe d'Annaba au contraire, le silicium peut être limitant du moment où le rapport n'est que de l'ordre de 1,2/1 (Tableau 12 et figure 19). 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. Cette possible limitation s'opèrerait en hiver puisque en été le silicium étant très abondant.

Sur le plan géochimique, les eaux souterraines ont un fort rapport Si/N = 11/1 à l'inverse des eaux de pluie, reflétant le chimisme atmosphérique dont le rapport ne dépasse pas 0,20. Ces constatations sont reportées au tableau 12.

Dans les eaux de Seybouse, on ne constate pas une tendance claire du rapport Si/N, par contre dans l'estuaire de la Mafrag, Si/N varie avec le cycle hydrologique. En période de fermeture, Si/N s'accroît pour atteindre des valeurs fluctuant entre 6 et 43 cependant que la phase d'ouverture connaît une forte

dominance de l'azote ramenant le rapport à seulement 0,1-2 (Figure 18). L'altération du rapport ($Si/N < 1$) apparaît en particulier dans les eaux du fond entre décembre et mars. La période d'ouverture 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 du golfe d'Annaba le déséquilibre du rapport Si/N est plus évident en hiver (comme pour la Mafrag) en particulier pour les aires plus directement soumises aux influences continentales (stations 7, 4 et 5) dont le rapport atteint la valeur critique ($Si/N < 1$, Figure 19). On peut bien constater aussi l'altération du rapport surtout dans les eaux de fond comme pour l'estuaire du Mafrag.

Tableau 12 : Valeurs moyennes du rapport Si/N calculées sur la base des données mensuelles des différents sites étudiés (2006-2007). Les données de l'azote ont été tirées de Ziouche (2006) et Kebabsa (2007) pour l'estuaire du Mafrag ; Fekrache (2007) pour la Seybouse ; Ledjdel (2007) pour le golfe d'Annaba.

	Si/N en 2006	Si/N en 2007
Embouchure du Mafrag	3,12	3,37
El-kébir	3,24	5,25
Bounamoussa	4	5,90
Oued Seybouse	-	2,20
Golfe d'Annaba	-	1,90
Pluies de la région d'Annaba	-	0,19
Puits de la région du Mafrag	-	11,20

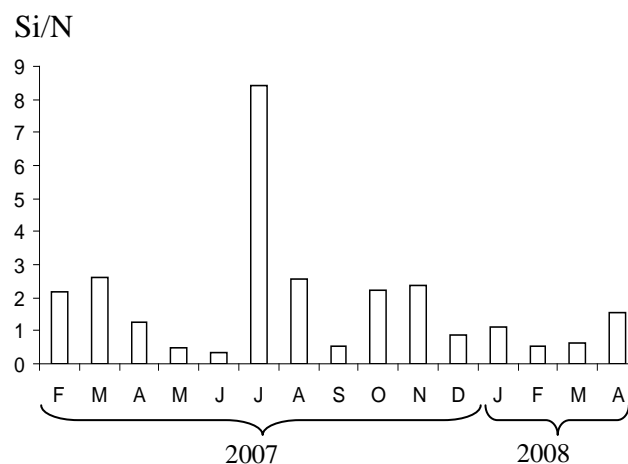


Figure 17 : Evolution du rapport Si/N dans les eaux de la surface d'Oued Seybouse entre février 2007- avril 2008.

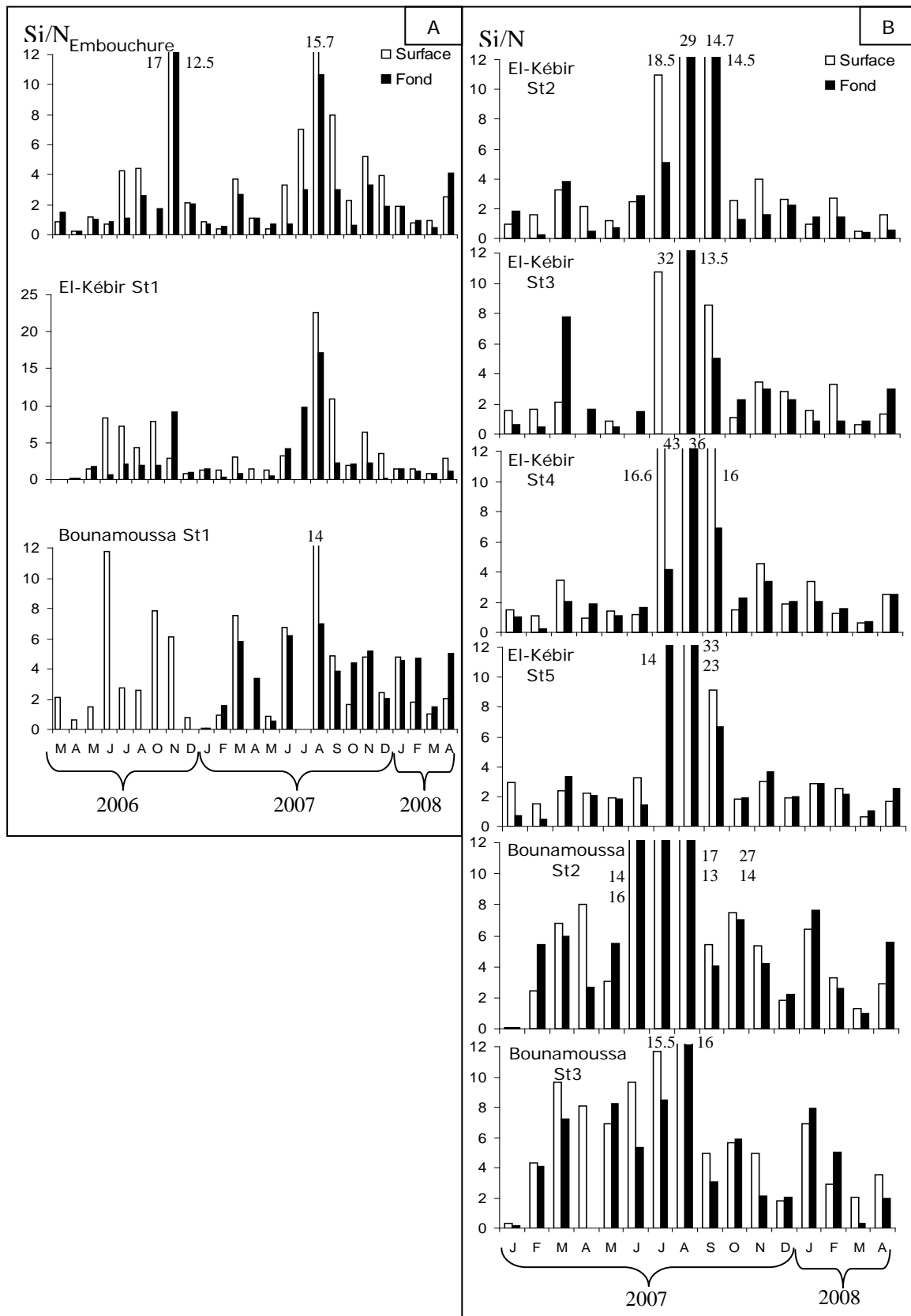


Figure 18 : Evolution du rapport Si/N dans l'estuaire de la Mafrag (A : mars 2006-avril 2008 ; B : en 2007- avril 2008).

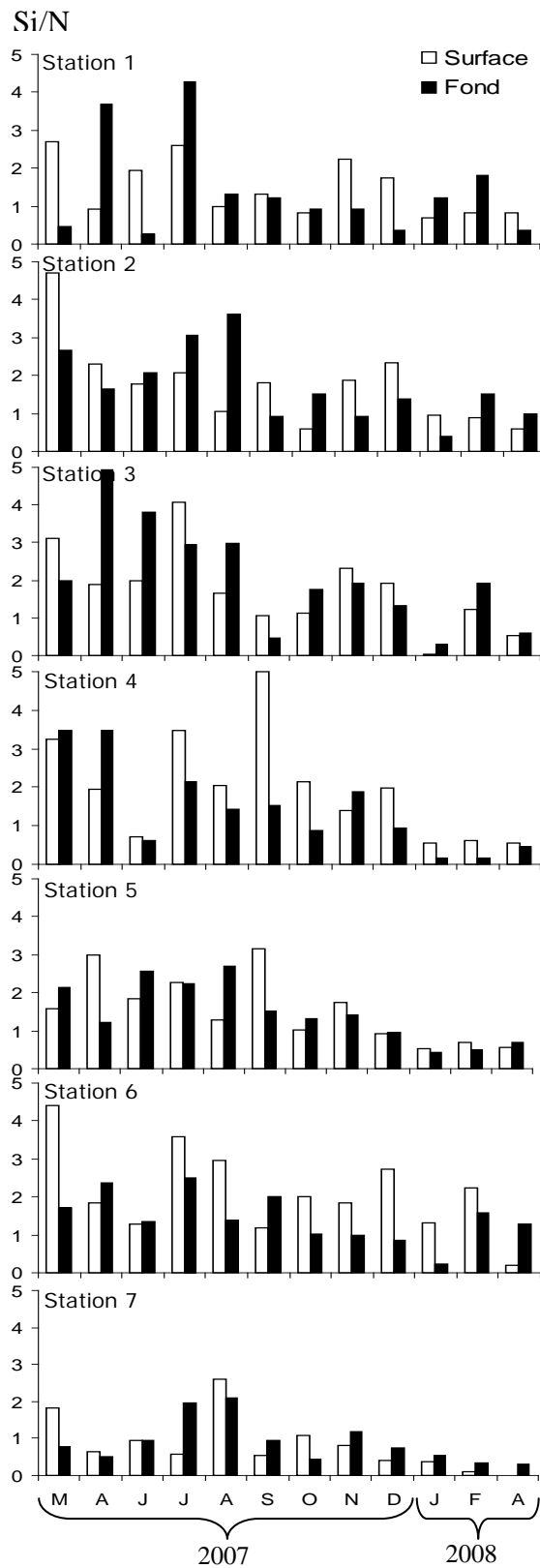


Figure 19 : Evolution du rapport Si/N dans le golfe d'Annaba au cours de la période d'étude mars 2007- avril 2008.

Approximation du flux et du bilan du silicium dans l'espace étudié

Le suivi des concentrations en Si(OH)_4 dans l'estuaire de Mafrag et Oued Seybouse durant la période mars 2006 jusqu'à avril 2008 a permis d'évaluer le flux de Si-Si(OH)_4 introduit à la côte. Considérant un débit annuel moyen de $10\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ pour l'estuaire du Mafrag (Ounissi, com. pers.) et $15\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ pour Seybouse (LCHF, 1976), on peut approximer le flux de silicium parvenant au littoral. On estime qu'en 2006, l'estuaire du Mafrag décharge dans le golfe d'Annaba environ 2 600 tonnes de Si-Si(OH)_4 , contre seulement 1 370 tonnes de Si-Si(OH)_4 en 2007. Oued Seybouse introduit environ 1 150 tonnes de silicium en 2007. Au total le golfe d'Annaba recevrait plus de 2 500 tonnes en 2007.

Sur le plan saisonnier on constate une variabilité claire des flux en relation avec le débit (Tableau 13). En raison de la forte pluviométrie en hiver, le débit s'accroît ce qui hausse le flux au golfe d'Annaba à environ 6 120 tonnes de silicium via Mafrag et 2 522 tonnes de silicium via Seybouse (Tableau 13). Lorsque le débit s'abaisse au printemps, corrélativement le flux diminue à 1 835 tonnes/an à l'embouchure du Mafrag et 1 420 tonnes/an de silicium à Seybouse. Le flux du Si-Si(OH)_4 s'affaiblit en été et en automne restant de l'ordre de 200-400 tonnes/an (Tableau 13).

A titre de comparaison, d'après Guillaud (1983) le flux du silicium dans l'estuaire de la Seine (France) est d'environ 38 000 t/an.

Tableau 13 : Débit saisonnier à l'embouchure de l'estuaire de Mafrag et d'Oued Seybouse et valeurs du flux annuel et saisonnier de Si-Si(OH)_4 exprimé en tonne pour la période 2006-2007.

		2006				2007			
		Hiver	Printemps	Eté	Automne	Hiver	Printemps	Eté	Automne
Mafrag	Débit	60	40	0	0	60	40	0	0
	Flux	8 700	1 740	0	0	3 538	1 930	0	0
Seybouse	Débit					50	25	5	10
	flux					2 522	1 420	230	420

Le flux spécifique du bassin de Seybouse atteint $150\text{-}300\text{kg}/\text{km}^2$ et celui de l'estuaire du Mafrag s'élève à environ $600\text{kg}/\text{km}^2$.

Si on admet par ailleurs que la pluviométrie reçue par le golfe d'Annaba ($3000\text{ }000\text{m}^2$) soit de l'ordre de $0,70\text{m}$, le flux annuel moyen en silicium atmosphérique ne dépasserait pas 2 tonnes.

Il est en outre possible de quantifier le transfert du silicium de la nappe au littoral si l'on détermine le taux d'infiltration dans les bassins versants étudiés et si l'on connaît la fraction de la nappe écoulee à la mer. La pluviométrie reçue par les deux bassins de Seybouse (6 450km²) et de Mafrag (3 200km²) est en moyenne de l'ordre de 0,5m (Margat, 1997 ; ABHs, 2002), et l'infiltration est de l'ordre de 30% de la quantité d'eau tombée sur ces bassins. On considère par ailleurs que la fraction de la nappe littorale écoulee à la mer représente 25% de la réserve phréatique libre. A ces données, s'ajoutent la concentration en silicium des eaux de pluie et celle des eaux souterraines qu'on peut utiliser pour approximer le flux et la réserve traversant verticalement la nappe littorale en contact avec le golfe d'Annaba. On estime d'abord que le volume d'eau tombé sur les bassins étudiés est d'environ 5.10⁹m³ dont 1.5 10⁹m³ est transféré à la nappe littorale. De ces quantités souterraines environ, 0,37.10⁹m³ est écoulee à la mer. Connaissant la concentrations moyenne des eaux souterraines qui est en moyenne de l'ordre de 165µM, on estime que le flux annuel de Si-Si(OH)₄ atteint 1 700 tonnes.

Conclusion

A l'issue de cette étude, on retient que les teneurs des ions dans les sites étudiés varient en moyenne entre 3 et 165µM : eau souterraine > Seybouse > Mafrag > littoral > eau de pluie. De même, le rapport Si/N traduisant le niveau d'anthropisation se trouve déséquilibré dans les eaux littorales et les eaux de Seybouse particulièrement en période pluvieuse tandis que les eaux de l'estuaire du Mafrag présentent un rapport plus équilibré. D'autre part, le suivi des teneurs du silicium dans les principaux réservoirs (atmosphère, eau souterraine, eau de surface, eau de mer) montre que la reconstitution se fait notamment à partir des eaux de surface et des eaux souterraines. Sur le plan biogéochimique, le flux annuel moyen introduit au golfe d'Annaba via l'estuaire est de l'ordre de 1 500-3 000 tonnes et celui de Seybouse est de l'ordre de 1 000-2 000 tonnes. Ces quantités induiraient une production primaire annuelle d'environ 25 000-50 000 tonnes (en admettant un rapport de conversion de 11 : 1g Si produit 11g de matière organique primaire).

Enfin ces approximations de flux 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 dans notre région.

Références bibliographiques

Agence de Bassins hydrographiques Seybouse-Mellag-constantinois (ABH). 2002. Bassin de la seybouse. Actualisation. *Les cahiers de l'agence*, 7 : 32p.

Agios-Kosmas, E. 1999. National Centre for Marine Research, Institute of Oceanography, 166 04, Athens, Greece. E-mail: aleka@ncmr.gr.

Aminot A., Chaussied M., 1983. Manuel des analyses chimiques en milieu marin. 395p.

Bougis, P. 1976. Ecologie du plancton marin. Tome I : le phytoplancton, Masson, Paris, 200p.

Aonallah , W. 2007. Hydrologie et biogéochimie d'Oued Seybouse. Département des Science de la Mer. Université de Badji Mokhtar. Annaba (Algérie).

Fekrache, F. 2007. Hydrologie et biogéochimie d'Oued Seybouse. Département des Science de la Mer. Université de Badji Mokhtar. Annaba (Algérie).

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.

Guillaud, J. F. 1983. Les flux de sels nutritifs dans l'estuaire de la Seine (France) ; role et importance du bouchon vaseux au cours du mélange estuarien.

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.

Internet. <http://fr.wikipedia.org/wiki/Silice>.

Internet. www.astrosurf.com/luxorion/bioastro-chimiesi.htm.

Jacques, G. & Tréguer, P. 1986. Ecosystèmes pélagiques marins. Collection d'écologie, 19. Masson éd. Paris, 243.

Kebabsa, R. 2007. 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., 1998. Composition et abondance du zooplancton dans les eaux côtières de l'Est algérien (Secteur eutrophie du golf d'annaba et plateau continental d'El-kala). Thèse de magister, université d'annaba. Algérie, 132p.

Khélifi-Touhami, M., Ounissi, M., Saker, I., Haridi, A., Djorfi, S. and 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.

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.

Lejdel, N. 2007. Hydrologie et biogéochimie du Golf d'Annaba. Département des Science de la Mer. Université de Badji Mokhtar. Annaba (Algérie).

- 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.
- Margat, J. 1997.** L'eau dans le bassin méditerranéen: situation et prospective. Les fascicules du Plan Bleu. Supplément. 6. UNEP-RAC/BP, Diffusion Economica, Paris, 188p.
- Masashi, K. & Katsuhisa, T. 1998.** National Research Institute of Fisheries Science, Fisheries Research Agency, Japan.
- Mullin, J. B. & Riley, J. P. 1955.** The spectrophotometric determination of silicate-silicon in natural waters with special reference to sea water. *Anal. Chim. Acta* 12.162-170.
- 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.
- Ounissi, M. & Fréhi, H. 1999.** Variabilité du microphytoplancton et des Tintinnides d'un secteur hautement eutrophe du golfe d'Annaba (Algérie). *Cahiers de Biologie marine*, 40 : 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.
- Parsons, T. R. & Strickland, J. D. H. 1972.** Aparatical handbook of sea water analysis. Bull. Fish. Rioh. Res. Bd. Cun 167. 311p.
- 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.
- Quéguiner, B. 2007.** *Centre d'Océanologie de Marseille*, www.com.univ-mrs.fr/LOB/IMG/pdf/OBGC22_2007.pdf.
- Solar Grade, S. 2005.** Show stopper or infinite source [archive], Energy Research Center of the Netherlands.
- 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.
- Tréguer, P., Leynaert, A., Quéguine, B., Nelson, D.M., Bennekou, A.J., et Demaster, D.J. 1983** The silica budget of the World Ocean: a re-estimate. *Science*, 268, 375-379.
- Tréguer, P. & Nelson, R. 1985.** The silica balance in the world ocean. Unité associée CNRS-Université de Bretagne occidentale-Institut universitaire européen de la mer, Oregon State University.
- Tréguer, P. 1995** The silica balance in the world ocean : a reestimate. *Science*, 268, 375-379. Unité associée CNRS-Université de Bretagne occidentale-Institut universitaire européen de la mer, Brest. www.cnrs.fr/Cnrspresse/n07a15.html.

Vörösmarty, B. J. 1998. Films minces de dioxyde de silicium. Haute qualite, basse temerature, György [HU/HU]; E-mail: kapuvary@gmail.com; a.vorosmarty@gmail.com Web.

Ziouche, O. R. 2007. Hydrologie et biogéochimique du système estuarien du Mafrag et de ses panaches littorales. Département des Science de la Mer. Université de Badji Mokhtar. Annaba (Algérie) 54, 23 – 29.