



HAL
open science

Contribution à l'étude du système des carbonates en Méditerranée-Distribution et variation spatio-temporelle de la pression partielle de CO₂ dans les eaux superficielles du bassin Liguro-Provençal

Miléna Bégovic

► **To cite this version:**

Miléna Bégovic. Contribution à l'étude du système des carbonates en Méditerranée-Distribution et variation spatio-temporelle de la pression partielle de CO₂ dans les eaux superficielles du bassin Liguro-Provençal. Autre. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2001. Français. NNT : . tel-00002793

HAL Id: tel-00002793

<https://theses.hal.science/tel-00002793>

Submitted on 6 May 2003

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE de DOCTORAT de L'UNIVERSITE PARIS VI

Spécialité:

Océanologie, Météorologie et Environnement

présentée par

Miléna BÉGOVIC

pour obtenir le grade de DOCTEUR de L'UNIVERSITE PARIS VI

Sujet de la thèse :

***CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DU SYSTÈME DES CARBONATES EN
MÉDITERRANÉE
DISTRIBUTION ET VARIATION SPATIO-TEMPORELLE DE LA
PRESSION PARTIELLE DE CO₂ DANS LES EAUX SUPERFICIELLES
DU BASSIN LIGURO-PROVENÇAL***

soutenue le 20 septembre 2001 devant le jury composé de :

Monsieur le Pr. A. SALIOT

Président

Madame le Pr. C. GOYET

Rapporteur

Monsieur Y. DANDONNEAU

Rapporteur

Madame L. MERLIVAT

Examineur

Monsieur le Pr. B. COSTE

Examineur

Madame C. COPIN-MONTEGUT

Directeur de thèse

REMERCIEMENTS

Cette thèse a été réalisée au sein du Laboratoire d'Océanographie de Villefranche (LOV), et je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont permis de la réaliser dans les meilleures conditions:

Madame Claire Copin-Montégut, qui durant ces années a guidé mon travail en me faisant profiter de ses connaissances, de son expérience et de sa rigueur.

Monsieur Yves Dandonneau, qui a accepté d'être l'un des rapporteurs de cette thèse et de suivre son déroulement en tant que membre du comité de thèse.

Madame Catherine Goyet, qui a également bien voulu assurer le statut de rapporteur de ma thèse.

Madame Liliane Merlivat, qui en tant que membre du comité de thèse a suivi le déroulement de mon travail et a accepté de faire partie du jury.

Monsieur Bernard Coste, dont j'apprécie la présence dans mon jury.

Monsieur Alain Saliot, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant la présidence de ce jury de thèse.

Je n'oublie pas Monsieur Louis Prieur, pour ces éclaircissements sur l'hydrologie du bassin Liguro-Provençal.

Je remercie Jean-Claude Marty d'avoir accepté que je m'intègre dans son équipe Dyfamed; et également les marins du Thétys II que j'ai côtoyé pendant deux années, pour leur coopération et leurs encouragements à travailler sur un petit navire dans des conditions parfois houleuses, et dont les compétences ont facilité l'acquisition des données océanographiques. Aussi, je suis reconnaissante envers les marins de Génavir, dont la bonne humeur a grandement aidé à supporter la promiscuité quotidienne.

Enfin, je tiens à remercier David de m'avoir encouragé tout au long de la thèse, et dont le soutien moral m'a permis de mener ma barque jusqu'au bout. J'aimerais aussi adresser ma reconnaissance aux gens de la Darse et à Jacques pour leur présence amicale. Je n'oublie pas mes parents envers qui je suis entièrement redevable de m'avoir permis de réaliser des études universitaires et donc cette thèse.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE.....	9
CHAPITRE I – CONTEXTE GENERAL DE L'ETUDE.....	11
<u>I-1. Effet de serre naturel et effet de serre additionnel.....</u>	<u>13</u>
<u>I-2. Evolution de la teneur atmosphérique en dioxyde de carbone.....</u>	<u>15</u>
<u>I-3. Absorption océanique du CO₂ anthropique.....</u>	<u>16</u>
<u>I-4. Système des carbonates dans l'eau de mer.....</u>	<u>21</u>
I-4. 1. Equilibre chimique entre les formes dissoutes.....	21
I-4. 2. Le pH dans l'eau de mer.....	22
I-4. 3. L'alcalinité totale.....	25
I-4. 4. La pression partielle du CO ₂	26
I-4. 5. Spéciation du système des carbonates.....	26
<u>I-5. Processus affectant la distribution de pCO₂ dans l'océan: variations naturelles.....</u>	<u>28</u>
I-5. 1. Effets thermodynamiques.....	28
I-5. 2. Effet tampon de l'océan.....	29
I-5. 3. Activité biologique.....	30
I-5. 4. Processus dynamiques et échanges air-mer à l'échelle de l'océan mondial.....	32
CHAPITRE II – PRESENTATION DE LA ZONE D'ETUDE ET OBJECTIFS.....	35
<u>II-1. Caractéristiques hydrologiques de la Méditerranée.....</u>	<u>37</u>
II-1. 1. Circulation des masses d'eau en Méditerranée.....	37
II-1. 2. La Méditerranée: son rôle dans la circulation thermohaline océanique.....	42
<u>II-2 Cycle du carbone en Méditerranée : intérêt de l'étude.....</u>	<u>43</u>
<u>II-3. Présentation du bassin Liguro-Provençal.....</u>	<u>45</u>
II-3. 1. Circulation des masses d'eau en présence dans le bassin.....	45
II-3. 2. Le front Liguro-Provençal.....	48
II-3. 3. La formation d'eau dense.....	51
CHAPITRE III – VARIABILITES SPATIO-TEMPORELLES DE pCO₂ DANS LES EAUX SUPERFICIELLES DU BASSIN LIGURO-PROVENÇAL.....	53
<u>III-1. Présentation du programme Dyfamed et de la bouée Carbone.....</u>	<u>55</u>

<u>III-2. Variations spatio-temporelles de pCO₂ dans les eaux superficielles du bassin Liguro-Provençal</u>	59
III-2. 1. Distribution de pCO ₂ le long de la radiale Nice-Calvi: quelques exemples....	60
III-2.1.a. Présentation de l'hydrologie du bassin	
III-2.1.b. Répartition de la pression partielle de CO ₂ en surface dans le bassin	
III-2. 2. Distribution de pCO ₂ en surface dans la zone côtière continentale.....	78
III-2.2.a. Variabilité saisonnière du front Liguro-Provençal	
III-2.2.b. Incidence de la variabilité du front sur la répartition superficielle de pCO ₂	
<u>III-3. Variabilité temporelle de pCO₂ autour du site Dyfamed</u>	87
III-3. 1. Variabilité à l'échelle de la journée.....	87
III-3. 2. Variabilité à l'échelle du mois.....	96
III-3. 3. Variabilité annuelle et interannuelle.....	101
<u>III-4. Etude des relations entre pCO₂ et les propriétés de l'eau de surface au site Dyfamed</u> ..	105
III-4. 1. Examen des corrélations.....	105
III-4. 2. Estimation des processus de contrôle de la variabilité saisonnière de pCO ₂ (13°C).....	113
III-4. 3. Conclusion.....	114
<u>III-5. Comparaison entre zone centrale et zone côtière</u>	117
III-5. 1. Comparaison des cycles annuels.....	117
III-5. 2. Corrélation pCO ₂ (13°C)-température dans la zone du courant Liguro-Provençal.....	119
CHAPITRE IV – VARIATIONS SAISONNIERES DE TCO₂ DANS LA COUCHE DE MELANGE AU SITE DYFAMED	123
<u>IV-1. Article 1</u>	125
<u>IV-2. Diminution saisonnière du contenu en carbone inorganique dissous dans la couche de mélange</u>	125
IV-2. 1. Production biologique dans la couche de mélange au site Dyfamed.....	125
IV-2. 2. Production nouvelle et matière organique dissoute.....	126
Article 1 : "Processes controlling annual variations in the partial pressure of CO ₂ in surface waters of the central northwestern Mediterranean Sea (Dyfamed site)".....	131

CHAPITRE V – SYSTEME DES CARBONATES DANS LA COLONNE D'EAU AU SITE DYFAMED.....	163
Article 2 : "Distributions of carbonate properties and oxygen along the water column (0 – 2000 m) in the central part of the NW Mediterranean Sea (Dyfamed site). Influence of the winter vertical mixing on air-sea CO₂ and O₂ exchanges".....	167
CHAPITRE VI – FLUX DE CO₂ A L'INTERFACE AIR-MER AU SITE DYFAMED	203
.....	
<u>VI-1. Généralités.....</u>	<u>205</u>
<u>VI-2. Formulations générales du coefficient de transfert.....</u>	<u>205</u>
VI-2. 1. Méthodes de mesure.....	206
VI-2. 2. Différentes formules empiriques proposées.....	207
VI-2. 3. Choix parmi ces différentes formules.....	212
<u>VI-3. Calcul du flux mensuel de CO₂ à l'interface air-mer au site Dyfamed.....</u>	<u>213</u>
VI-3. 1. Estimation de l'erreur sur les différents termes de ce calcul.....	214
VI-3. 2. Flux mensuel de CO ₂	219
<u>VI-4. Flux net annuel de CO₂ au site Dyfamed.....</u>	<u>221</u>
<u>VI-5. Estimation des flux mensuels de CO₂ à partir des corrélations pCO₂(13°C)-température de l'eau de surface.....</u>	<u>224</u>
<u>VI-6. Conclusion.....</u>	<u>226</u>
CHAPITRE VII – COMPARAISON DES REPARTITIONS DE pCO₂ DANS D'AUTRES ZONES DE LA MEDITERRANEE.....	229
<u>VII-1. Répartition de pCO₂ dans les eaux superficielles hivernales du bassin oriental: mission Meteor (janvier 1995).....</u>	<u>231</u>
VII-1.1. Bassin oriental.....	232
VII-1.2. Bassin occidental.....	236
<u>VII-2. Répartition de pCO₂ dans les eaux superficielles estivales du bassin occidental: mission Prosope (septembre 1999).....</u>	<u>237</u>
<u>VII-3. Comparaison des relations pCO₂(13°C)-température dans différentes zones de la Méditerranée.....</u>	<u>242</u>
CONCLUSION GENERALE.....	245

ANNEXES	249
Annexe 1 – Constantes d'équilibre du système des carbonates et comparaisons entre paramètres mesurés et paramètres calculés.....	251
Annexe 2 – Matériel et méthodes.....	259
A2. 1. Méthode de mesure de la pression partielle de CO ₂ dans les eaux superficielles	
A2. 2. Mesure du pH et de l'alcalinité totale	
A2. 3. Mesure de l'oxygène dissous	
Annexe 3 – Calcul du coefficient d'échange mensuel moyen en l'absence de données de vent au site Dyfamed.....	273
Annexe 4 – Incidence de la source de données de vent utilisée sur l'estimation du flux au site Dyfamed, à l'échelle de quelques jours.....	281
Annexe 5 – Comparaison des flux mensuels obtenus soit à partir de moyennes mensuelles, soit à partir de données horaires.....	287
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	291

INTRODUCTION GENERALE

L'océan est un régulateur de la teneur en dioxyde de carbone (CO_2) de l'atmosphère. On admet qu'il absorbe environ 30% de l'excès de CO_2 atmosphérique provenant de l'activité humaine. Une évaluation plus précise de ce pourcentage est actuellement très difficile. De plus l'évolution de l'absorption en fonction de l'augmentation prévisible du CO_2 atmosphérique est mal connue. Des prévisions sont tentées à travers des modèles, mais la modélisation des échanges air-mer se heurte encore à de nombreuses inconnues: répartition des pressions partielles de CO_2 dans les océans, vitesse d'échange, rôle de la production biologique... Bien que la modélisation soit le seul moyen de prévoir à terme les changements du cycle du CO_2 en réponse aux effets anthropiques, il y a un besoin urgent de données pour valider les modèles, et pour résoudre les différentes échelles spatio-temporelles des variabilités de CO_2 . En effet, l'étude du cycle océanique du CO_2 est rendue complexe par sa variabilité spatio-temporelle liée à des processus physiques et biologiques. Il est donc nécessaire d'avoir une bonne connaissance de la répartition de l'ensemble des variables du système des carbonates dans l'eau de mer, et des processus conduisant à leur répartition spatio-temporelle. L'exemple de la Méditerranée offre un cadre favorable pour une telle démarche, car elle réunit sur une zone relativement peu étendue un échantillonnage assez complet de la diversité des processus qui interviennent dans le cycle du carbone à l'échelle globale.

Jusqu'à présent, aucune étude portant sur les variations saisonnières du système des carbonates n'a été menée en Méditerranée (mise à part celle réalisée à l'aide des mesures de la bouée Carioca en 1995-1997). Nous avons donc abordé cette étude en un point fixe du bassin Liguro-Provençal dans le cadre du programme JGOFS "Dyfamed", qui offre un suivi mensuel des caractéristiques de la colonne d'eau.

Le manuscrit de thèse est structuré comme suit:

Dans le premier chapitre, il nous a paru utile de rappeler le contexte général de l'étude, lié à l'augmentation atmosphérique du CO_2 . Nous avons également passé en revue les processus à l'origine des variations des différentes espèces du système des carbonates dans l'eau de mer.

Le second chapitre est basé sur la description de la dynamique des masses d'eau en Méditerranée, et plus spécialement dans le bassin Liguro-Provençal, zone de suivi mensuel sur deux années de la distribution de $p\text{CO}_2$ dans les eaux superficielles.

Nous nous basons ensuite sur les résultats des 22 trajets Nice – site Dyfamed pour étudier les variations spatio-temporelles de $p\text{CO}_2$ l'échelle de ce bassin. Dans cette troisième partie, nous nous intéressons plus particulièrement à l'identification des processus responsables des variations saisonnières du cycle de $p\text{CO}_2$ au site Dyfamed. L'analyse des données permet alors de mettre en place des relations empiriques entre la distribution de $p\text{CO}_2$ et celles d'autres paramètres, dans le but d'extrapoler spatialement les résultats obtenus au site Dyfamed en fonction des saisons à une autre région, à l'aide de paramètres plus couramment mesurés ou que l'on peut obtenir à partir de mesures satellitales.

Dans une quatrième partie, nous analysons les processus à l'origine de la variation saisonnière de $p\text{CO}_2$ au site Dyfamed et montrons le comportement "non-Redfieldien" du carbone par rapport à l'azote dans les processus biologiques qui se développent dans la couche superficielle en période oligotrophe.

Dans le cinquième chapitre, nous étudions en détail la répartition saisonnière des espèces du système des carbonates dans la colonne d'eau du site Dyfamed.

Dans le sixième chapitre, partant des échantillonnages mensuels au site Dyfamed, nous avons estimé des flux air-mer annuels de CO_2 . Une attention particulière est en outre accordée à l'influence des erreurs associées aux différents termes nécessaires à l'estimation du flux mensuel.

Enfin dans la dernière partie, à partir de l'analyse de la distribution superficielle de $p\text{CO}_2$ à une plus large étendue de la Méditerranée, nous avons cherché à établir des relations qui permettraient de connaître la répartition de $p\text{CO}_2$ à l'échelle de la Méditerranée.

CHAPITRE I

CONTEXTE GENERAL DE L'ETUDE

La modification de la composition chimique de l'atmosphère depuis le début de l'ère industrielle est sans équivalent au cours de l'ère quaternaire, tant par son amplitude, que par la vitesse des évolutions constatées. C'est ce que montrent sans ambiguïté les analyses effectuées à partir d'échantillons de glace polaire ou les mesures directes effectuées au cours des dernières décennies dans un nombre croissant d'observatoires. Certains gaz déjà présents dans l'atmosphère ont vu leur concentration augmenter de manière considérable. La teneur du dioxyde de carbone (CO_2) a augmenté de 270 ppm à 360 ppm environ (ppm = partie par million). Cette modification de la composition de l'atmosphère peut avoir des effets multiples. Le dioxyde de carbone atmosphérique agit directement sur les conditions de croissance de la végétation. Le souci le plus grave reste néanmoins celui d'une modification globale du climat de la planète. Un effort considérable a donc été mis en œuvre depuis une vingtaine d'années pour prédire la teneur future en CO_2 atmosphérique et son impact sur le climat.

I-1 EFFET DE SERRE NATUREL ET EFFET DE SERRE ADDITIONNEL

L'atmosphère joue un rôle extrêmement important car elle régule l'échange d'énergie avec l'espace, qu'il s'agisse du rayonnement solaire, dont une moitié seulement atteint la surface de la planète ou du rayonnement infrarouge émis par la terre, dont une grande partie est absorbée par l'atmosphère, avant d'être réémis partiellement vers le sol. Ce dernier effet est connu sous le nom d'effet de serre. C'est cet effet de serre naturel qui maintient la température moyenne à la surface de notre planète aux environs de 15 °C alors qu'elle serait sinon, voisine de - 18 °C.

Ce sont des gaz présents en très faible quantité dans l'atmosphère: la vapeur d'eau (H_2O), le dioxyde de carbone (CO_2), le méthane (CH_4) et les oxydes nitreux (N_2O), qui vont réguler notre environnement terrestre, car ils ont la propriété d'absorber le rayonnement infrarouge. La vapeur d'eau est le plus important de ces gaz, à la fois par sa concentration (environ 0.3 % de la masse de l'atmosphère) et par son rôle climatique. On estime qu'elle est responsable d'un effet de serre naturel de + 20°C alors que le CO_2 contribue à une élévation de la température d'équilibre à la surface de la Terre de + 10°C. C'est cependant un gaz qui est rarement pris en considération en tant que gaz à effet de serre car les perturbations anthropiques sur sa concentration sont faibles. C'est cet effet de serre naturel qui est augmenté par la modification de la composition chimique de l'atmosphère. L'essor des activités industrielles et la déforestation ont introduit dans l'atmosphère des gaz à effet de serre par la combustion des

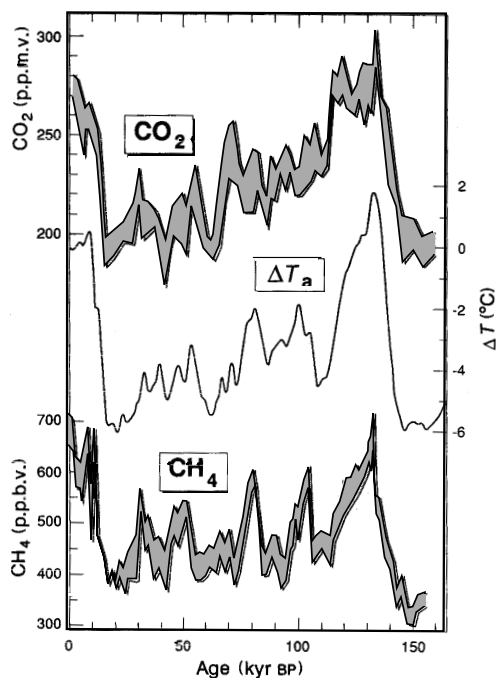


Figure I.1: Variations de la concentration en CO₂ et en CH₄ atmosphérique et de la température, durant le dernier cycle climatique (mesures effectuées sur la carotte du site de Vostok), d'après Lorius et al. (1990).

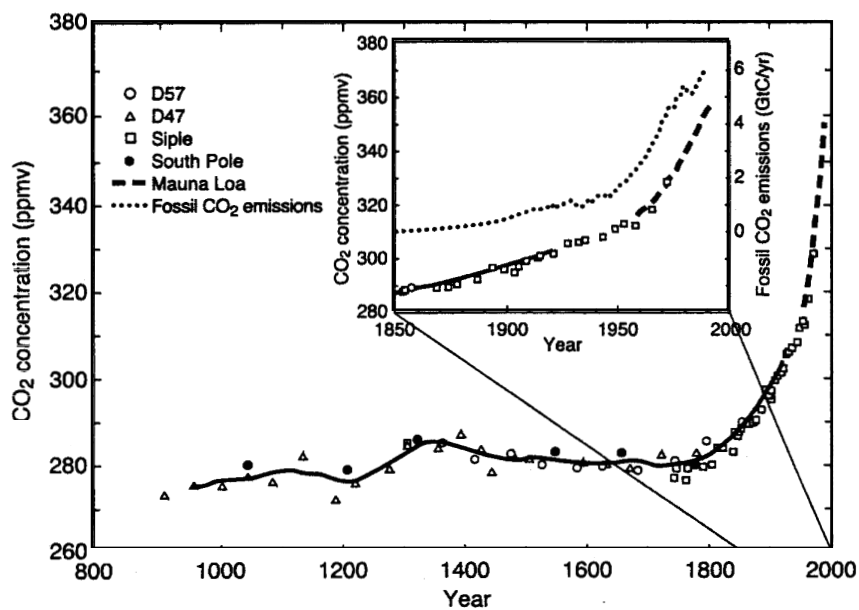


Figure I.2: Concentrations en CO₂ sur le dernier millénaire à partir des données enregistrées dans les carottes de glace polaire de l'Antarctique (D47 et D57, Siple et Pôle Sud). Depuis 1958, les données sont issues du site de mesure de Mauna Loa (hémisphère nord). L'encart montre le détail des concentrations à partir de 1850, en parallèle avec les émissions de CO₂ anthropique (d'après IPCC (1994)).

combustibles fossiles (charbon, pétrole, gaz naturel). La plus grosse contribution à l'intensification de l'effet de serre, induisant un effet de serre additionnel est celle du CO₂. Il contribue à 55% à l'effet de serre additionnel sur les années 1980 à 1990, et les gaz autres que le CO₂ (méthane, oxydes nitreux, CFC, ozone troposphérique) sont désormais responsables d'une moitié environ du taux d'augmentation de l'effet de serre (IPCC, 1990).

La perturbation engendrée par l'effet de serre additionnel pourrait être à l'origine de fluctuations climatiques dont on mesure mal les conséquences. Divers scénarios d'évolution climatique prévoient un réchauffement de la planète de 1.5°C à 5.8°C d'ici à 2100 par rapport à 1990, si l'augmentation du CO₂ dans l'atmosphère continue à se poursuivre au rythme actuel (IPCC, 2001).

I-2 EVOLUTION DE LA TENEUR ATMOSPHERIQUE EN DIOXYDE DE CARBONE

La composition chimique de l'atmosphère en dioxyde de carbone est bien connue, sur des périodes de temps très longues, grâce aux mesures qui ont pu être faites dans les glaces de l'Antarctique et du Groenland. A partir d'une carotte de glace prélevée au site Vostok, Lorius et al., (1990) ont montré qu'au cours des 100000 dernières années, les fluctuations de température étaient suivies généralement de variations de la teneur atmosphérique en CO₂ et CH₄ (figure I.1). Il est possible que les changements de la teneur en CO₂ atmosphérique aient été causés par des changements du climat, et que le CO₂ et les autres gaz à effet de serre aient amplifié ces changements paléoclimatiques. Les reconstitutions paléoclimatiques illustrent donc bien l'étroite corrélation entre le bilan d'énergie à la surface de la planète et la teneur atmosphérique en gaz carbonique, et elles montrent que si le cycle naturel du carbone est susceptible de variations importantes, celles-ci restent lentes à l'échelle d'une vie humaine. Au cours des 100000 dernières années, le CO₂ atmosphérique a varié entre 200 et 280 ppm, cette variation étant associée aux âges glaciaires, puis cette teneur s'est stabilisée à ± 10 ppm au cours des mille dernières années (Barnola et al., 1995), avant l'essor de la population et de l'économie mondiale de la période industrielle de 1850 (figure I.2).

La teneur atmosphérique en CO₂ a augmenté de 30% par rapport à la teneur naturelle existant avant le début de l'ère industrielle, du fait de l'activité humaine. Depuis 1958, des stations de mesures systématiques de CO₂ dans l'atmosphère ont été installées, d'abord à Mauna Loa, Hawaï (Keeling, 1968), et puis récemment à l'échelle globale, avec plus de 60 stations réparties dans le monde entier, de sorte que le contenu en CO₂ dans l'atmosphère est

relativement bien connu. La figure I.3a montre un fort signal saisonnier de l'augmentation du CO₂ atmosphérique de l'hémisphère nord. Ces oscillations saisonnières sont dues à l'absorption du CO₂ par la végétation pendant le printemps et l'été boréal, reflétant la plus grande superficie de végétation terrestre dans l'hémisphère Nord par rapport à l'hémisphère Sud. Ces mesures ont mis en évidence une augmentation rapide de la concentration du CO₂ atmosphérique, d'environ 0.5% par an soit 1.5 ppm par an. La plupart des émissions anthropiques ayant lieu dans l'hémisphère nord industrialisé, elles ont engendré une différence interhémisphérique de CO₂ dans l'atmosphère (figure I.3b), malgré les émissions de CO₂ associées à l'utilisation des terrains tropicaux, qui constituent une source plus faible et moins bien quantifiée de CO₂ (tableau I.1).

D'un point quantitatif, pour les années 1989 à 1998 (tableau I.1), on estime que 6 à 7 Gt (1Gt =10¹⁵ g) de carbone sont émises annuellement par la combustion du charbon et du pétrole, et 1 à 2 Gt par la déforestation. La moitié de ces émissions anthropiques de CO₂ restent stockées dans l'atmosphère, soit environ 3.3 Gt. Ceci veut dire que la différence, soit environ 4.6 Gt, est absorbée par les deux autres réservoirs qui sont en contact avec l'atmosphère: l'océan et la biosphère continentale. Le niveau futur du CO₂ atmosphérique dépend de l'évolution de ces processus de régulation: on peut par exemple supposer qu'un océan plus chaud absorbera moins de carbone, mais qu'au contraire la végétation continentale pourra croître de manière plus importante dans une atmosphère plus riche en dioxyde de carbone.

I-3 ABSORPTION OCEANIQUE DU CO₂ ANTHROPIQUE

La figure I.4 représente le cycle actuel perturbé du carbone et les principaux réservoirs qui échangent du CO₂ avec l'atmosphère. Sur des échelles de temps inférieurs au millénaire, les deux réservoirs qui contrôlent la teneur en CO₂ dans l'atmosphère sont l'océan et la biosphère terrestre. Avant la perturbation anthropique, on peut estimer que les flux échangés entre les trois réservoirs étaient en équilibre (ou que le cycle naturel du carbone était à l'état stationnaire), du fait de la relative stabilité de la teneur en CO₂ atmosphérique, indiquant que les mécanismes naturels de contrôle tendent à stabiliser la concentration en CO₂ dans l'atmosphère tant qu'il n'existe pas de perturbations externes (c'est-à-dire anthropiques).

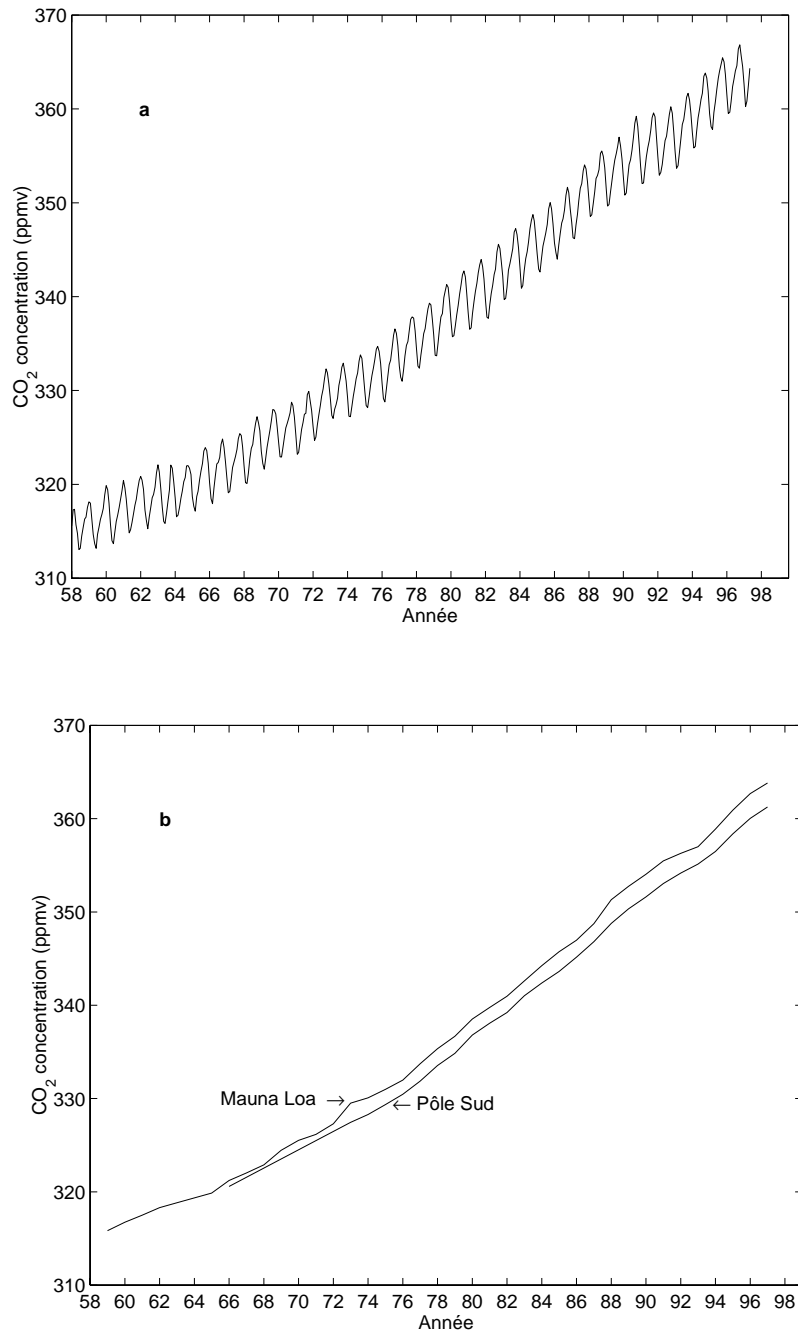


Figure I.3: (a) Teneurs mensuelles en CO₂ atmosphérique mesurées à Mauna Loa (Hawaï) depuis 1958 montrant l'augmentation globale et le cycle saisonnier (b) Augmentation du CO₂ dans l'atmosphère et différences des teneurs entre l'hémisphère nord et l'hémisphère sud (données issues de <http://cdiac.esd.ornl.gov/ftp/trends/co2/mlosio.31jul99.co2> et de <http://cdiac.esd.ornl.gov/ftp/trends/co2/sposio.03aug99.co2>).

Sources de CO₂

(1) Emissions dues à l'utilisation des combustibles fossiles et de la production de ciment	6.3 ± 0.6
(2) Emissions associées à l'utilisation des terrains tropicaux	1.6 ± 0.8
Emissions anthropiques totales = [(1) + (2)]	7.9 ± 1.0

Puits de CO₂

(3) Stockage dans l'atmosphère	3.3 ± 0.2
(4) Fixation par l'océan	2.3 ± 0.8
(5) Fixation terrestre nette	0.7 ± 1.0
(6) Puits terrestres additionnels (fertilisations associées au CO ₂ et à l'azote, évolution du climat) = [(1) + (2)] - [(3) + (4) + (5)]	1.6 ± 1.7
Total des puits	7.9

Tableau I.1: Bilan moyen annuel du CO₂ anthropique pour la décennie 1989 - 1998, exprimé en Gt C an⁻¹ (Gt C ou 10¹⁵ g C) avec les intervalles de confiance à 90% (tiré de IPCC, 2000).(1) estimées sur base de statistiques (2) estimées sur base des taux de défrichement des terrains, des inventaires de biomasse et de la re-croissance modélisée des forêts (3) estimée sur base de l'évolution du rapport de mélange du CO₂ dans l'atmosphère (4) estimée sur base de modèles d'absorption du CO₂ anthropique et de mesures isotopiques (5) associée à la re-croissance des forêts aux moyennes et hautes latitudes de l'hémisphère nord (6) ou défini comme le puits "manquant", nécessaire pour clôturer le bilan global entre puits et sources de CO₂

Global Carbon Cycle (1992-1997)
(in GtC)

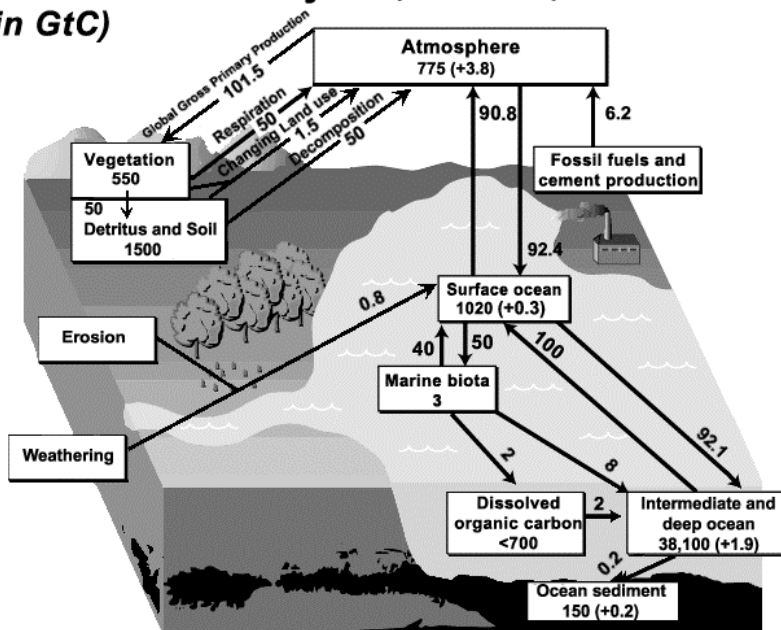


Figure I.4: Cycle du carbone de 1992 à 1997 (d'après <http://cdiac.esd.ornl.gov/>). Principaux réservoirs (chiffres en Gt C figurant dans les rectangles) et flux de carbone exprimés en Gt C an⁻¹, représentés par les flèches reliant les différents réservoirs. Les chiffres entre parenthèses indiquent le taux d'augmentation moyen annuel.

Comme l'indique la figure I.4, l'océan renferme beaucoup plus de carbone que la biosphère terrestre, et il contient 60 fois plus de carbone que l'atmosphère. Pourtant, nous allons voir que sur des échelles de temps de 10 à 100 ans, l'océan n'est pas un puits aussi important de CO₂ anthropique comme il peut paraître par comparaison des tailles relatives des principaux réservoirs de carbone. Les mécanismes océaniques régulant l'absorption du CO₂ anthropique sur des échelles de temps inférieures à 1000 ans (temps de résidence des eaux profondes donc équivalent au temps nécessaire à l'établissement d'un nouvel état d'équilibre entre l'océan et l'atmosphère, suite à un arrêt des émissions anthropiques de CO₂) sont principalement les interactions chimiques existantes entre les espèces du carbone inorganique dissous (via le facteur tampon de l'équilibre acido-basique du CO₂ dissous dans l'eau de mer) et les processus de mélange de l'océan de surface avec les eaux profondes. Le CO₂ dissous ne constituant qu'une faible proportion (~ 1%) du total des espèces carbonatées (TCO₂) dans l'eau de mer, un apport supplémentaire de CO₂ dans l'océan déplace l'équilibre chimique entre les espèces ioniques tel que l'augmentation relative concomitante de TCO₂ soit considérablement plus faible que celle en CO₂ dissous. Ce rapport des variations relatives de CO₂ et TCO₂ est connu sous le nom de facteur de Revelle. La capacité d'absorption du CO₂ atmosphérique est limitée par la valeur de ce facteur tampon (~ 10), car il maintient la condition d'équilibre chimique entre les espèces carbonatées dans l'océan, lorsque du CO₂ atmosphérique est injecté dans l'océan (Yi et al., 2001). Si une augmentation de la concentration atmosphérique en CO₂ conduit, après équilibrage avec l'océan, à un accroissement de 10% du CO₂ atmosphérique, l'accroissement correspondant de TCO₂ dans les océans est de l'ordre de 1%. Le facteur de Revelle augmentant avec la concentration en TCO₂, la capacité de l'océan à absorber le CO₂ atmosphérique diminue quand les concentrations en CO₂ augmentent. De plus, cette absorption potentielle n'a lieu que dans les zones de l'océan en contact avec l'atmosphère (les couches supérieures de la thermocline, et les zones de convection profonde ventilées). Ainsi sur des échelles de temps inférieures au siècle, et en supposant que 10 à 20% de l'océan se trouve en contact avec l'atmosphère pendant cette période, 50 à 65% de la perturbation anthropique reste dans l'atmosphère (Broecker et Peng, 1982). Au bout de quelques siècles il faut prendre en compte la capacité de dilution de l'océan profond qui finira par réguler la teneur atmosphérique.

Parmi les puits que sont l'écosystème terrestre et l'océan, c'est l'océan qui se comporte comme un puits majeur pour le CO₂ anthropique (tableau I.1). L'estimation de l'absorption du carbone par les écosystèmes terrestres est entachée d'une grande incertitude: la fertilisation

des forêts par le CO₂ ainsi que l'effet de la reforestation des régions tempérées reste encore à prouver. Par contre l'absorption océanique du CO₂ atmosphérique est indubitable même si elle reste caractérisée par de larges incertitudes: les différents modèles océaniques s'accordent sur un puits de carbone de l'ordre de 2.3 ± 0.8 Gt par an (d'après le tableau I.1). L'océan absorbe ainsi presque 30% des émissions liées à la combustion des combustibles fossiles et à la déforestation. Pour réaliser une telle absorption, la pression partielle de CO₂ dans l'atmosphère doit être en moyenne globale, de 8 ppm supérieure à la pression exercée par ce gaz dans la couche de mélange marine (Siegenthaler et Sarmiento, 1993). La dissolution du CO₂ anthropique devrait en outre se manifester par une augmentation de 1 à 3 $\mu\text{mol kg}^{-1} \text{an}^{-1}$ de la teneur en TCO₂ (Sarmiento, 1993). Bates (2001) a observé une augmentation de $2.0 \pm 15.4 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{an}^{-1}$ (ou $\sim 0.1\% \text{an}^{-1}$) dans les eaux superficielles de la mer des Sargasses de 1988 à 1998. Toutefois ces perturbations sont fortement masquées par les variations saisonnières et interannuelles naturelles observées dans les eaux de surface; les flux saisonniers échangés à l'interface air-mer sont de deux ordres de grandeur plus élevés que les flux dus à la perturbation anthropique (Sarmiento et Sundquist, 1992). A l'heure actuelle nous mesurons in situ les effets mêlés naturel et anthropique sur la répartition du CO₂ dans l'océan. L'étude de l'absorption du CO₂ anthropique dans l'océan passe donc par la connaissance de la variabilité naturelle du cycle du carbone dans les océans.

Longtemps le rôle de l'activité biologique n'a pas été considéré dans les études portant sur l'absorption du CO₂ anthropique, car a priori le carbone n'étant pas limitatif, celle-ci ne devrait pas être potentiellement modifiée par un apport supplémentaire de carbone. En fait, les implications éventuelles de l'activité biologique dans le bilan du CO₂ anthropique sont encore mal comprises, et elles doivent donc être étudiées (IPCC, 1994).

I-4 SYSTEME DES CARBONATES DANS L'EAU DE MER

Plus de 95% du carbone se trouve dans l'océan sous forme de carbone inorganique dissous (DIC) ou CO₂ total (TCO₂). Il se présente comme la somme des concentrations des espèces du carbone inorganique dissous dans l'eau de mer:

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

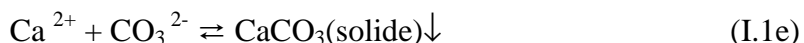
Les bicarbonates (HCO₃⁻) constituent environ 90% de TCO₂, les carbonates (CO₃²⁻), 9%, le dioxyde de carbone (CO₂), 1%, et l'acide carbonique (H₂CO₃) les 0.001% restants. Ces proportions relatives sont assez variables, et TCO₂ varie dans l'océan mondial de 1850 à 2300 μmol kg⁻¹.

I-4-1 Equilibre chimique entre les formes dissoutes

L'équilibre chimique entre les formes gazeuse et dissoutes du CO₂, est régi par la série d'équilibre:



Les ions CO₃²⁻ peuvent précipiter pour former du carbonate de calcium selon la réaction:



Comme il est difficile de distinguer entre la forme H₂CO₃ et CO₂(aq), vu sa concentration négligeable, on se réfère plutôt à la somme:

$$[\text{CO}_{2\text{T}}] = [\text{CO}_2(\text{aq})] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

Les réactions (I.1a), (I.1b) et (I.1c) sont redéfinies en fonction de CO_{2T} :





Ces équilibres obéissent aux lois de la thermodynamique, et sont définis par les constantes d'équilibre thermodynamiques K_0 , K_1 et K_2 :

$$K_0 = (\text{CO}_{2\text{T}}) / p\text{CO}_2$$

$$K_1 = (\text{H}^+) (\text{HCO}_3^-) / (\text{CO}_{2\text{T}})$$

$$K_2 = (\text{H}^+) (\text{CO}_3^{2-}) / (\text{HCO}_3^-)$$

Dans ces expressions les parenthèses représentent l'activité des différentes espèces généralement exprimées en océanographie en mol kg^{-1} de solution.

Dans l'eau de mer, on utilise les constantes apparentes (mixtes) de dissociation (K_0' , K_1' et K_2') qui se réfèrent aux concentrations molaires des espèces et non plus à leur activité, du fait de l'importante force ionique du milieu ($\sim 0.7 \text{ mol kg}^{-1}$), ce qui permet de considérer l'eau de mer comme un "milieu ionique constant" (Khoo et al., 1977; Ramette et al., 1977):

$$K_0' = [\text{CO}_{2\text{T}}] / p\text{CO}_2$$

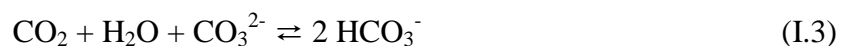
$$K_1' = [\text{H}^+] [\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_{2\text{T}}]$$

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

Les constantes K' dépendent de la pression, de la température et contrairement aux constantes thermodynamiques, de la force ionique (par l'intermédiaire de la salinité). Elles sont évaluées en fonction d'une échelle de pH et d'une échelle de concentration choisies (Millero, 1995).

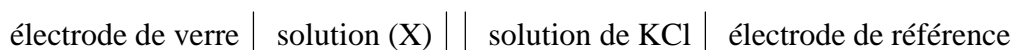
I-4-2 Le pH dans l'eau de mer

Il est gouverné essentiellement par le système des carbonates. Le pH des eaux de surface varie généralement entre 8.0 et 8.3. Une addition de CO_2 dans l'eau de mer par transfert de CO_2 atmosphérique, par respiration ou par oxydation de la matière organique transforme les carbonates en bicarbonates et provoque une diminution de pH. Ceci apparaît en combinant les équilibres (I.2b) et (I.1d), sous la forme synthétique:



Inversement, une diminution de CO_2 entraîne une augmentation de pH et donc un déplacement de l'équilibre en faveur des carbonates. Le pH est un indicateur des processus biologiques et physiques qui ont lieu dans la colonne d'eau, car il y reflète l'état thermodynamique des couples acide/base du système du CO_2 . Toutefois l'eau de mer est tamponnée par le système d'équilibre entre espèces carbonatées et les processus évoqués ci-dessus ne causent qu'un faible changement de pH (< 0.1 unité de pH), ce qui exige une mesure très précise du pH (Clayton et al., 1995; Dickson, 1993b).

Par définition, le pH mesure l'activité des protons en solution, $\text{pH} = -\log(\text{H}^+)$ où $(\text{H}^+) = \gamma_{\text{H}^+}[\text{H}^+]$, γ_{H^+} étant le coefficient d'activité du proton. Comme il est impossible de mesurer l'activité d'un ion unique, le pH de la solution est défini selon la méthode opérationnelle qui sert à le mesurer. Il est déterminé à partir de la mesure de deux forces électromotrices (E), par rapport à une électrode de référence, dans une cellule du type:



dans laquelle la première mesure X se fait dans la solution étalon standard S (donc de pH connu), puis dans la solution à tester (l'échantillon de mer). Le pH de la solution inconnue X est lié au pH de la solution standard S, par l'expression:

$$\text{pH}_x = \text{pH}_s - \frac{E_x - E_s}{RT \ln(10) / F} \quad (\text{I.4})$$

avec $(R \ln(10)/F) = 0.19841$, pH_s et E_s étant respectivement le pH du tampon servant à l'étalonnage et le potentiel développé par l'électrode par rapport à l'électrode de référence, lorsqu'elle est plongée dans la solution tampon.

Cette relation est valable si l'on néglige la variabilité du potentiel de jonction liquide avec la force ionique de la solution (ce terme résiduel peut donc être important si la solution d'étalonnage et la solution à mesurer ont des forces ioniques différentes). Dans la pratique, le pH mesuré dépend donc des solutions étalons de référence choisies. Plusieurs échelles de pH ont été définies en fonction de ce choix.

Le pH dans l'échelle NBS (National Bureau of Standard) (Bates, 1973) basé sur des tampons de faible force ionique et de composition fort éloignée du milieu marin (tampons NBS), et il s'exprime par $\text{pH}(\text{NBS}) = -\log(\text{H}^+)$. C'est l'échelle utilisée pour la chimie des solutions aqueuses diluées, mais elle n'est pas recommandée pour des mesures dans l'eau de mer à cause des différences entre les potentiels de jonction liquide pour l'eau de mer et pour les tampons (Dickson, 1984; Millero, 1986; Millero et al., 1993a).

Il est maintenant reconnu qu'une échelle basée sur la concentration en protons est la plus pratique pour l'étude en milieu marin (Dickson et Millero, 1987; Millero et al., 1993a). Des mesures exactes de pH nécessitent que l'expression (I.4) soit valable par rapport à une échelle de pH particulière pour l'eau de mer (échelle des protons libres, échelle des protons totaux et échelle SWS) définie d'après des solutions tampons servant à la calibration de l'électrode.

Dans *l'échelle des protons libres* (Khoo et al., 1977; Ramette et al., 1977), le pH est défini par: $\text{pH}_F = -\log[\text{H}^+]_F$.

L'échelle des protons totaux, pH_T tient compte des protons associés aux sulfates (Dickson, 1993a; Hansson, 1973a):

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

où $[\text{SO}_4^{2-}]_T = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-]$, est proportionnel à la salinité (Dickson et Millero, 1987). $K(\text{HSO}_4^-)$, la constante de dissociation des ions bisulfates peut être déduite de l'équation de Dickson (1990). Les mesures de pH faites sur cette échelle doivent être calibrées par rapport à des solutions tampons contenant des sulfates.

Enfin, *l'échelle de l'eau de mer* (SWS, Sea Water Scale) prend en compte à la fois les sulfates et les fluorures présents dans l'eau de mer (Dickson et Millero, 1987; Dickson et Riley, 1979):

$$\text{pH}_{\text{SWS}} = -\log[\text{H}^+]_{\text{SWS}} = -\log([\text{H}^+]_F (1 + [\text{SO}_4^{2-}]_T / K(\text{HSO}_4^-) + [\text{F}^-]_T / K(\text{HF}))) \approx -\log([\text{H}^+]_F + [\text{HSO}_4^-] + [\text{HF}^-])$$

où $[\text{F}^-]_T = [\text{F}^-] + [\text{HF}]$, est proportionnel à la salinité (Dickson et Millero, 1987). $K(\text{HF})$, la constante de dissociation de l'acide fluorique a été évaluée par Dickson et Riley (1979).

Bien que l'échelle des protons libres soit conceptuellement la plus claire, Dickson (1993a) a proposé de retenir l'échelle des protons totaux, car elle est plus précise. Il pense qu'il n'est ni nécessaire, ni désirable d'inclure les fluorures dans la définition du pH, et que ceux-ci doivent être explicitement traités comme une espèce mineure lorsque c'est nécessaire. Pour tenir compte de l'ensemble de ces recommandations, nous avons donc adopté l'échelle des protons totaux, qui est utilisée actuellement par la majorité des chercheurs.

Afin de minimiser l'erreur due au potentiel de jonction résiduel, il faut que la force ionique de la solution standard s'approche de celle de la solution à tester; ce qui est réalisable en utilisant une solution tampon dans de l'eau de mer artificielle de salinité connue. Les solutions utilisées sont composées de 'tris' (2-amino-2-hydroxyméthyl-1,3-propanediol) dans de l'eau de mer (Dickson, 1993a; Hansson, 1973a; Ramette et al., 1977). DelValls et Dickson (1999) ont réévalué les équations à utiliser pour calculer le pH des solutions tampons 'tris'

pour différentes températures et salinités. Ainsi, il est actuellement possible d'utiliser ces étalons pour obtenir des mesures valables de pH dans l'échelle des protons totaux.

Il faut rajouter au problème du choix parmi ces trois échelles, celui du choix de l'unité des concentrations. Elles sont exprimées soit en mol kg⁻¹ d'eau (molalité) soit en mol kg⁻¹ d'eau de mer. Ces deux unités sont reliées par (Dickson, 1993a):

$$\text{pH (mol kg}^{-1} \text{ d'eau de mer)} = \text{pH (mol kg}^{-1} \text{ d'eau)} - \log(1 - 0.00106S), \text{ où } S \text{ est la salinité.}$$

I-4-3 L'alcalinité totale

Dans l'eau de mer, l'estimation des diverses espèces du système du CO₂ repose souvent sur l'estimation de l'alcalinité de titration ou alcalinité totale (TA). La distribution de l'alcalinité dans l'océan ouvert, est principalement fonction de la salinité et des facteurs physiques qui régulent la salinité: les mouvements des masses d'eau, le mélange, l'évaporation et les précipitations (Broecker et Peng, 1982). Les variations d'alcalinité à salinité constante sont essentiellement dues à des phénomènes biologiques mais près des embouchures des fleuves elles peuvent être dues à des apports fluviaux.

L'eau de mer se caractérise par un excédent de bases faibles qui peut se déterminer de différentes manières. Selon la convention de Lowry-Brönsted, l'alcalinité totale se définit dans l'eau de mer comme l'excès de bases (accepteurs de protons) sur les acides (donneurs de protons), soit le nombre de milliéquivalents de protons nécessaires à la neutralisation des bases contenues dans un litre d'eau:

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

Cette définition est basée sur une condition définissant le niveau zéro de protons en référence à une constante d'équilibre (pK) d'un système acide/base arbitraire. Comme cette expression de l'alcalinité ne prend pas en compte toutes les espèces basiques contenues dans l'eau de mer qui peuvent réagir avec les protons pendant la titration de l'alcalinité, Dickson (1981) a proposé une valeur de pK comprise entre pK_{HF} et pK_{CO₂T}, égal à 4.5 à 25°C à force ionique nulle. TA est définie alors comme la quantité de protons nécessaires pour neutraliser l'excès d'accepteurs de protons (les bases formées à partir des acides faibles de pK > 4.5) sur les donneurs de protons (les acides de pK < 4.5). Si une eau de mer contient des carbonates (pK = 10.3), des bicarbonates (pK = 6.3), des borates (pK = 9.2), des fluorures (pK = 3.2) et de l'acide sulfurique HSO₄⁻ (pK = 2.0), alors TA = [HCO₃⁻] + 2[CO₃²⁻] + [B(OH)₄⁻] + [OH⁻] -

$[H^+] - [HSO_4^-] - [HF]$. Pour certaines eaux, on est amené à considérer des systèmes acide/base supplémentaires comme celui des phosphates ($pK_1 = 2.1$, $pK_2 = 7.2$, $pK_3 = 12.7$), des silicates ($pK = 9.7$), etc...

L'alcalinité est indépendante de la température et de la pression si elle est exprimée en unités massiques.

I-4-4 La pression partielle du gaz carbonique

La dissolution du gaz carbonique dans l'eau de mer obéit à la loi de Henry:

$$[CO_{2T}] = K_0' pCO_2 \quad (I.5)$$

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

I-4-5 Spéciation du système des carbonates ou du carbone inorganique dissous

La spéciation complète du système du carbone inorganique dans l'eau de mer peut être déterminée à partir de deux des quatre grandeurs mesurables: pH, TA, TCO_2 , et pCO_2 , connaissant les constantes d'équilibre K' (Park, 1969). Les estimations de la reproductibilité et de l'exactitude de la mesure de ces quatre grandeurs sont présentées dans le tableau I.2 (selon Millero, 1995). Le choix du couple de mesure utilisé doit donc dépendre de la nature du paramètre à connaître. En effet, à partir de l'estimation de la reproductibilité et de l'exactitude des différentes combinaisons, Millero (1995) a évalué l'erreur probable engendrée sur le paramètre calculé (tableau I.3). Par exemple, TCO_2 et TA ne doivent pas être calculés à partir du couple pH- pCO_2 , alors que la plus faible erreur sur TCO_2 ($\pm 3.2 \mu\text{mol kg}^{-1}$) est obtenue à partir du couple TA- pCO_2 .

Paramètre	Reproductibilité	Exactitude	Méthode
pH	± 0.0004	± 0.002	spectrophotométrie
TA ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	± 2	± 4	potentiométrie
TCO ₂ ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	± 1	± 2	coulométrie
pCO ₂ (μatm)	± 0.5	± 2	Infra-rouge

Tableau I.2: Estimations de la reproductibilité et de l'exactitude des mesures de pH, TA, TCO₂ et pCO₂ (selon Millero, 1995).

Paramètres d'entrée	pH	pH	pH	TCO ₂	TA	TA
	& TA	& TCO ₂	& pCO ₂	& pCO ₂	& pCO ₂	& TCO ₂
ΔpH	–	–	–	± 0.0025	± 0.0026	± 0.0062
ΔTA ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	–	± 2.7	± 21	± 3.4	–	–
ΔTCO_2 ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	± 3.8	–	± 18	–	± 3.2	–
ΔpCO_2 (μatm)	± 2.1	± 1.8	–	–	–	± 5.7

Tableau I.3: Estimations des erreurs probables obtenues sur les paramètres calculés du système du carbone inorganique. L'exactitude sur les paramètres d'entrée provient du tableau I.2.

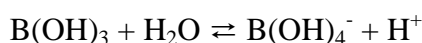
Afin d'obtenir le meilleur accord entre les paramètres calculés et les mesures directes de ces paramètres, il est nécessaire de connaître le plus exactement possible les constantes apparentes de dissociation.

Conscientes de l'importance d'une détermination exacte de K'_1 et K'_2 , de nombreuses équipes ont établi des expressions empiriques de ces constantes en fonction de la température et de la salinité (Dickson et Millero, 1987; Goyet et Poisson, 1989; Hansson, 1973b; Mehrbach et al., 1973; Roy et al., 1993). Ces différentes formulations peuvent conduire à des écarts de ± 20 μatm en pCO₂ et ± 0.01 en pH pour une même valeur de TA et de TCO₂ (Millero, 1995). Depuis quelques années, l'utilisation des "Certified Reference Material" (CRM) développés par A. Dickson, a contribué à améliorer la reproductibilité et l'exactitude des mesures

analytiques de TA et TCO₂, incitant à révéifier la concordance entre les différents paramètres du système des carbonates calculés à partir des différentes formulations de ces constantes avec les mesures analytiques obtenues sur les échantillons d'eau de mer (Lee et Millero, 1995; Lee et al., 1996; Lee et al., 1997; Lueker et al., 2000; Millero et al., 1993b; Wanninkhof et al., 1999).

Même si ces comparaisons n'ont pas conduit à un véritable consensus concernant le meilleur choix des formulations de K'₁ et K'₂, différentes études tendent à s'accorder sur l'utilisation des équations de Mehrbach et al., (1973) (Lee et al., 2000; Lueker et al., 2000; Wanninkhof et al., 1999) dans l'échelle des protons totaux préconisée par Dickson (1993a), en mol kg⁻¹ de solution. Dans ce travail de thèse, les résultats concernant les paramètres du système des carbonates ont été calculés à partir des constantes de dissociation de Mehrbach et al., (1973) revues par Dickson et Millero (1987) afin de les ajuster à l'échelle H_T (cf. annexe 1).

Dans le cadre de la spéciation du système CO₂ de l'eau de mer, il convient de remarquer que le calcul de l'alcalinité totale nécessite la connaissance des constantes d'équilibre d'autres systèmes acide/base: eau, borates, fluorures.....Il est possible de calculer la part prise par ces espèces ioniques, en utilisant les équations d'équilibre qui s'y rapportent:



et



Les algorithmes les plus récents proposés pour le calcul de ces constantes d'équilibre sont rassemblés dans DOE (1994).

I-5 PROCESSUS AFFECTANT LA DISTRIBUTION DE pCO₂ DANS L'OCEAN: VARIATIONS NATURELLES

Les variations de pCO₂ dans l'eau de surface sont dues à différents processus: thermodynamiques, échanges de gaz avec l'atmosphère, activité biologique et circulation des masses d'eau.

I-5-1 Effets thermodynamiques

Le facteur thermodynamique qui a le plus d'effet sur pCO₂, est la température. L'équilibre des carbonates comme tout système chimique est modifié lorsque la température

varie. La concentration en CO₂ dissous augmente avec la température, de plus le coefficient de la solubilité diminue. En conséquence pCO₂ augmente fortement avec la température (cf. équation I.5), d'environ 4% par °C. Diverses formules ont été proposées permettant de déduire les variations de pCO₂ des variations de température lorsque les autres paramètres du système des carbonates ne sont pas connus (Gordon et Jones, 1973; Copin-Montégut, 1988; Copin-Montégut, 1989; Goyet et al., 1993). Elles ont été établies à partir des constantes d'équilibre pour le domaine de variation de TCO₂, TA, salinité et température dans l'océan, ou à partir de mesures empiriques (Takahashi et al., 1993).

Un refroidissement de la zone superficielle a pour effet d'augmenter la solubilité du CO₂ dans les eaux de surface, donc de permettre l'absorption de CO₂ atmosphérique. C'est ce qu'on a appelé la "pompe de solubilité".

I-5-2 Effet tampon de l'océan

L'effet tampon d'une solution est défini par la mesure du pouvoir de la solution à réduire les variations du pH lors de l'addition d'acide ou de base. Il se mesure par le rapport dpH/ dC, où dC est la quantité d'acide ou de base nécessaire pour faire varier de dpH, le pH de la solution. Le CO₂ sous sa forme dissoute dans l'eau est un acide faible, donc il se dissocie partiellement: son addition ou sa soustraction s'effectuent donc à un pH relativement constant. Cet effet tampon de l'océan est important pour les organismes marins qui ne supportent pas de fortes variations de pH.

Comme nous l'avons signalé dans le paragraphe I.3, la capacité de l'océan à absorber le CO₂ atmosphérique est limitée du fait de l'équilibre des carbonates. Effectivement, d'après l'équation I.3, on remarque qu'un ajout de CO₂ à la couche de surface, augmente l'abondance des ions HCO₃⁻, tandis que celle des CO₃²⁻ diminue, c'est-à-dire qu'un ajout de CO₂ est partiellement neutralisé par l'ion carbonate. L'eau de mer a donc cette capacité à tamponner une augmentation de CO₂ atmosphérique, par réajustement de l'équilibre chimique. Le pouvoir tampon de l'eau de mer est caractérisé par le facteur de Revelle, R, qui exprime le rapport entre la variation relative de pCO₂ dans l'atmosphère et la variation relative de TCO₂ correspondante, à alcalinité, température et salinité constantes dans l'eau de mer en équilibre avec l'atmosphère (Revelle et Suess, 1957):

$$R = (\Delta pCO_2 / pCO_2) / (\Delta TCO_2 / TCO_2)_{T,TA}$$

Ce facteur dont la valeur moyenne est proche de 10 varie avec la température. Il est de l'ordre de 8 dans les eaux chaudes (30°C) et de 14 dans les eaux froides (2°C). Ce qui signifie que

plus les eaux sont froides plus la variation relative de TCO_2 est faible à cause d'un effet tampon plus grand. Une valeur du facteur de Revelle de 10 signifie qu'une augmentation de pCO_2 dans l'eau de mer de 10% correspond à une augmentation de TCO_2 de 1%. Pour Broecker et Peng (1982), le facteur de Revelle est le rapport du temps nécessaire à la pression partielle de CO_2 dans l'eau de mer de surface pour retourner à l'équilibre avec l'air ambiant, au temps nécessaire au retour à l'équilibre dans une eau de mer qui ne contiendrait que du CO_2 dissous.

1-5-3 Activité biologique

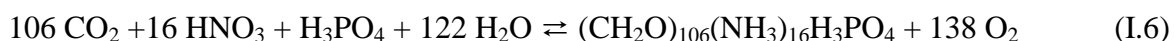
Les processus biologiques qui modifient la concentration des différents constituants du système des carbonates sont la photosynthèse, la respiration et la formation ou la redissolution des parties dures des espèces phytoplanctoniques ou zooplanctoniques contenant du carbonate de calcium (CaCO_3).

Le processus biologique de photosynthèse (ou production primaire), assuré par le phytoplancton, s'effectue dans la zone euphotique où l'énergie lumineuse est suffisante. Ce processus est caractérisé par la formation de matière organique élaborée en consommant du CO_2 et des sels nutritifs (nitrates, phosphates et éventuellement silicates), et par la libération concomitante d'oxygène. La photosynthèse conduit donc à une diminution de pCO_2 des eaux de surface. Par exemple, lors d'un bloom phytoplanctonique, la sous-saturation en CO_2 peut atteindre $100 \mu\text{atm}$ (Taylor et al., 1991).

La matière organique ainsi formée en surface est ensuite en grande partie oxydée et biodégradée par le processus de respiration (par dégradation bactérienne le plus souvent), soit dès la surface, soit au cours de sa sédimentation dans les eaux profondes: les eaux sous-jacentes sont enrichies en CO_2 , les nutritifs y sont reminéralisés et l'oxygène est utilisé lors de ces processus.

Ce processus de transport de carbone vers le fond de l'océan est communément appelé "la pompe biologique", en faisant référence au bilan net où la photosynthèse l'emporte sur la respiration, dans la zone superficielle.

Selon le modèle stoechiométrique de Redfield et al., (1963), la réaction de photosynthèse/respiration serait exprimée par l'équation suivante:



où $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}\text{H}_3\text{PO}_4$ représenterait la composition moyenne du plancton. La formation et la destruction de matière organique feraient intervenir les différents constituants dans des rapports constants: ces rapports s'appellent les rapports de Redfield ($\text{O}_2/\text{C}/\text{N}/\text{P} = -138/106/16/1$, équation I.6). Le modèle de Redfield et al., (1963) a été établi par ses auteurs à partir d'observations sur la composition chimique moyenne du plancton et à partir de l'étude des rapports entre les variations d'oxygène, des nitrates et des phosphates dans les eaux profondes; il ne prédit pas que la formation de la matière organique, qui n'a lieu que dans les eaux superficielles, entraîne des variations entre les sels inorganiques dissous dans les mêmes proportions. Plusieurs études récentes suggèrent un prélèvement non-stoechiométrique du carbone inorganique et des sels nutritifs lorsque ceux-ci sont en très faible concentration ou même absents (Marchal et al., 1996; Thomas et al., 1999; Copin-Montégut, 2000;).

Certains organismes marins (par exemple coccolithophoridés) utilisent le calcium des eaux de surface ainsi que les ions CO_3^{2-} pour la fabrication de leur squelette ou de leur coquille calcaire. Cette formation de carbonates de calcium particulière (équation (I.1e)) entraîne une diminution de l'alcalinité. La formation de la matière organique particulière, quant à elle, augmente très légèrement l'alcalinité, car d'après l'équation I.6 du modèle de Redfield et al., (1963) de formation de la matière organique dans l'eau de mer, l'assimilation de 106 moles de CO_2 (ou la formation d'une mole de matière organique) s'accompagne de la consommation de 16 moles de nitrates et d'une mole de HPO_4^{2-} , ce qui conduit à une augmentation de 17 moles d'alcalinité (Chen, 1978). La sédimentation de la matière organique et la dissolution de CaCO_3 (sous forme de calcite ou d'aragonite) dans les eaux profondes conduit à une augmentation de l'alcalinité. En combinant les effets de la décomposition de x moles de CaCO_3 et de y moles de matière organique dans les eaux profondes, l'alcalinité varie en proportion stoechiométrique de $(2x - 17y / 106)$ moles (Chen, 1978).

La formation d'une mole de CaCO_3 s'accompagne donc de la diminution d'une mole de TCO_2 et de deux moles d'alcalinité, ce qui a pour effet d'augmenter pCO_2 . Ce mécanisme est appelé parfois "la contre-pompe des carbonates". La majeure partie de ces tests se redissolvent, en restituant des ions CO_3^{2-} et Ca^{2+} au milieu marin, sous une profondeur critique localisée bien en-dessous de la zone euphotique.

La formation de matière organique ou de CaCO_3 ont donc des effets sur pCO_2 contraires. A l'échelle de tout l'océan, la proportion du flux vertical de carbone organique par rapport au carbone précipité sous forme carbonatée, peut être estimé à partir du rapport $\text{C}_{\text{CaCO}_3}/\text{C}_{\text{Corg}}$ des particules récoltées dans les trappes sous la zone euphotique. Ce rapport

vaudrait environ 1/4 (Broecker et Peng, 1982), ce qui signifie que l'effet de pompe est globalement dominant, et que les processus biologiques ont plutôt tendance à diminuer $p\text{CO}_2$ qu'à l'augmenter.

I-5-4 Processus dynamiques et échanges air-mer à l'échelle de l'océan mondial

Il existe un échange continu de CO_2 en phase gazeuse entre l'atmosphère et l'océan qui, en l'absence de perturbation anthropique, et sous l'hypothèse d'un état d'équilibre, résulterait en un flux net global nul. Les échanges de CO_2 sont proportionnels à la différence de pression partielle de CO_2 entre l'atmosphère et l'océan ($\Delta p\text{CO}_2$), ils dépendent de l'état de saturation des eaux superficielles par rapport à l'air et donc ont lieu dans le sens qui a tendance à réduire cet écart.

Les transferts de gaz à l'interface air-mer, sont des processus lents affectant la pression partielle de CO_2 dans les eaux superficielles. C'est pourquoi, la plupart des eaux de surface ne sont pas en équilibre gazeux avec l'atmosphère. Takahashi (1989) a reconstruit une carte globale de $\Delta p\text{CO}_2$, montrant ainsi la répartition des zones puits et des zones sources de CO_2 pour l'atmosphère (figure I.5). Les zones qui sont le siège de formation d'eaux profondes (hautes latitudes) sont des régions où les eaux superficielles froides et donc chargées en CO_2 (par effet de la pompe de solubilité), pénètrent dans l'océan profond par des mouvements convectifs transférant le CO_2 de la surface en profondeur. Ces zones constituent donc un puits de CO_2 pour l'atmosphère. En retour, l'équilibre de la circulation générale des masses d'eau fait remonter à la surface dans les régions des basses latitudes, au niveau des zones d'upwelling des eaux profondes riches en CO_2 . Les eaux profondes sont riches en carbone inorganique dissous car depuis leur départ de la couche superficielle, elles ne sont plus soumises qu'à des apports de matière organique particulaire en cours de sédimentation et à la reminéralisation de la matière organique. Elles sont donc sursaturées en CO_2 lorsqu'elles remontent en surface. Les zones d'upwelling constituent donc une source de CO_2 pour l'atmosphère.

Il est à noter, que l'océan Pacifique Nord, contrairement aux autres zones des hautes latitudes, n'est pas un puits de CO_2 pour l'atmosphère car la formation d'eau profonde ne peut avoir lieu du fait de la trop faible densité des eaux de surface peu salées.

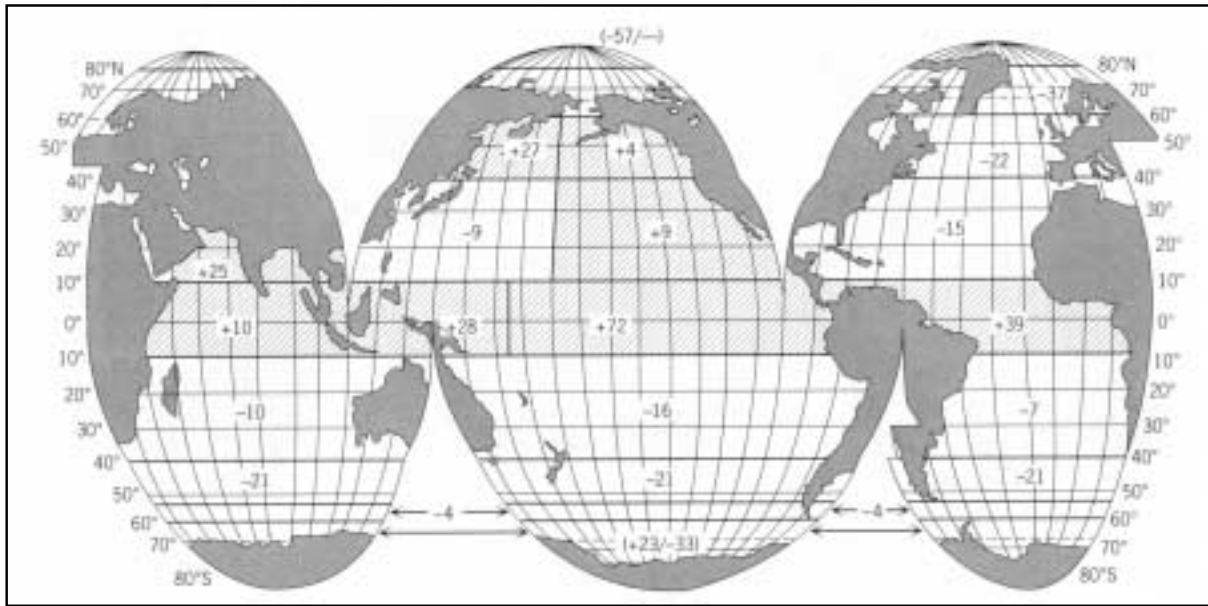


Figure I.5: Distribution des moyennes annuelles du gradient de $p\text{CO}_2$ à l'interface air-mer (en μatm) de l'océan mondial. Les valeurs positives (zones hachurées) correspondent à une zone source de CO_2 pour l'atmosphère (carte provenant de Takahashi (1989)).

L'enchaînement de processus physiques et biologiques explique la distribution de la différence de $p\text{CO}_2$ entre l'océan et l'atmosphère. Comprendre le rôle de l'océan face à l'augmentation du CO_2 atmosphérique et prédire l'évolution future de la teneur en CO_2 dans l'atmosphère nécessite de connaître précisément les mécanismes et les régions où l'océan absorbe et rejette du CO_2 . Or les processus océaniques sont complexes, la variabilité spatiale et temporelle est grande. Les variabilités saisonnières de $p\text{CO}_2$ dans l'océan ont rarement été prises en compte pour l'estimation des échanges de CO_2 à l'interface air-mer à l'échelle globale, pourtant il a été observé qu'elles pouvaient atteindre la centaine de ppm en quelques mois et sur quelques centaines de kilomètres (Takahashi et al., 1993). Mais tout d'abord le manque de données expérimentales en matière de $p\text{CO}_2$ des eaux de surface dans l'océan global, empêche une identification précise de la répartition spatio-temporelle des zones puits et sources de CO_2 . Au sujet du rôle de l'océan dans l'absorption du CO_2 anthropique, il faut avoir une bonne connaissance de la répartition des pressions partielles de CO_2 et des processus conduisant à cette répartition.

C'est pourquoi on ne peut s'affranchir de mesures directes de CO_2 dans l'océan et des paramètres qui lui sont associés. La compréhension et la quantification des mécanismes responsables de l'évolution du carbone dans l'océan, à moyenne ou à grande échelle, passent par une connaissance de sa distribution dans l'espace et dans le temps. L'étude de la variabilité spatio-temporelle de $p\text{CO}_2$ des eaux superficielles en Méditerranée s'inscrit dans ce cadre.

CHAPITRE II

PRESENTATION DE LA ZONE D'ETUDE ET OBJECTIFS

II-1 CARACTERISTIQUES HYDROLOGIQUES DE LA MEDITERRANEE

La mer Méditerranée est un bassin à seuil entouré de grandes masses continentales: l'Europe au nord, l'Asie à l'est et l'Afrique au sud (figure II.1). Elle est soumise à un climat continental particulièrement sec, même en hiver, qui provoque une évaporation intense tout au long de l'année. Son bilan hydrique est fortement négatif: les pertes en eau par évaporation excèdent les gains dus aux précipitations et au débit des fleuves. Ce bilan se traduit par une perte annuelle de 0.5 à 1 mètre d'eau sur l'ensemble du bassin méditerranéen (Béthoux, 1979). Cependant, à l'échelle du siècle, le niveau de la mer comme les caractéristiques des eaux méditerranéennes ne varient pratiquement pas (il semble toutefois que les caractéristiques T-S de l'eau profonde augmentent régulièrement depuis les années 1960 (Béthoux et al., 1990; Béthoux et al., 1998; Béthoux et Tailliez, 1994; Krahnmann et Schott, 1998)). Les bilans en eau et en sel de la Méditerranée sont globalement équilibrés par les échanges avec l'océan Atlantique au détroit de Gibraltar (Lacombe et Tchernia, 1972) où une eau atlantique peu salée ($S = 36.15$) pénètre en surface en Méditerranée tandis qu'une eau typiquement méditerranéenne ($S > 38$) s'écoule en profondeur dans l'Atlantique. Les caractéristiques hydrologiques de l'eau méditerranéenne sortante sont en définitive, le résultat des modifications qu'a encourue dans le bassin méditerranéen, l'eau atlantique entrante, sous l'effet conjugué du climat et de la dynamique propre à la Méditerranée.

La Méditerranée est donc un bassin de concentration qui transforme l'eau atlantique entrante en une eau méditerranéenne sortante. Cette transformation est marquée par deux événements violents conduisant à la formation des deux masses d'eau denses qui sortent à Gibraltar (l'eau levantine intermédiaire et l'eau profonde du bassin occidental). Elle est décrite dans le contexte général de la circulation de la Méditerranée.

II-1-1 Circulation des masses d'eau en Méditerranée

II.1.1.a. Transformation de l'eau atlantique en Méditerranée

La Méditerranée se caractérise par un système à trois couches: eaux de surface d'origine atlantique modifiée, eaux intermédiaires et eaux profondes.

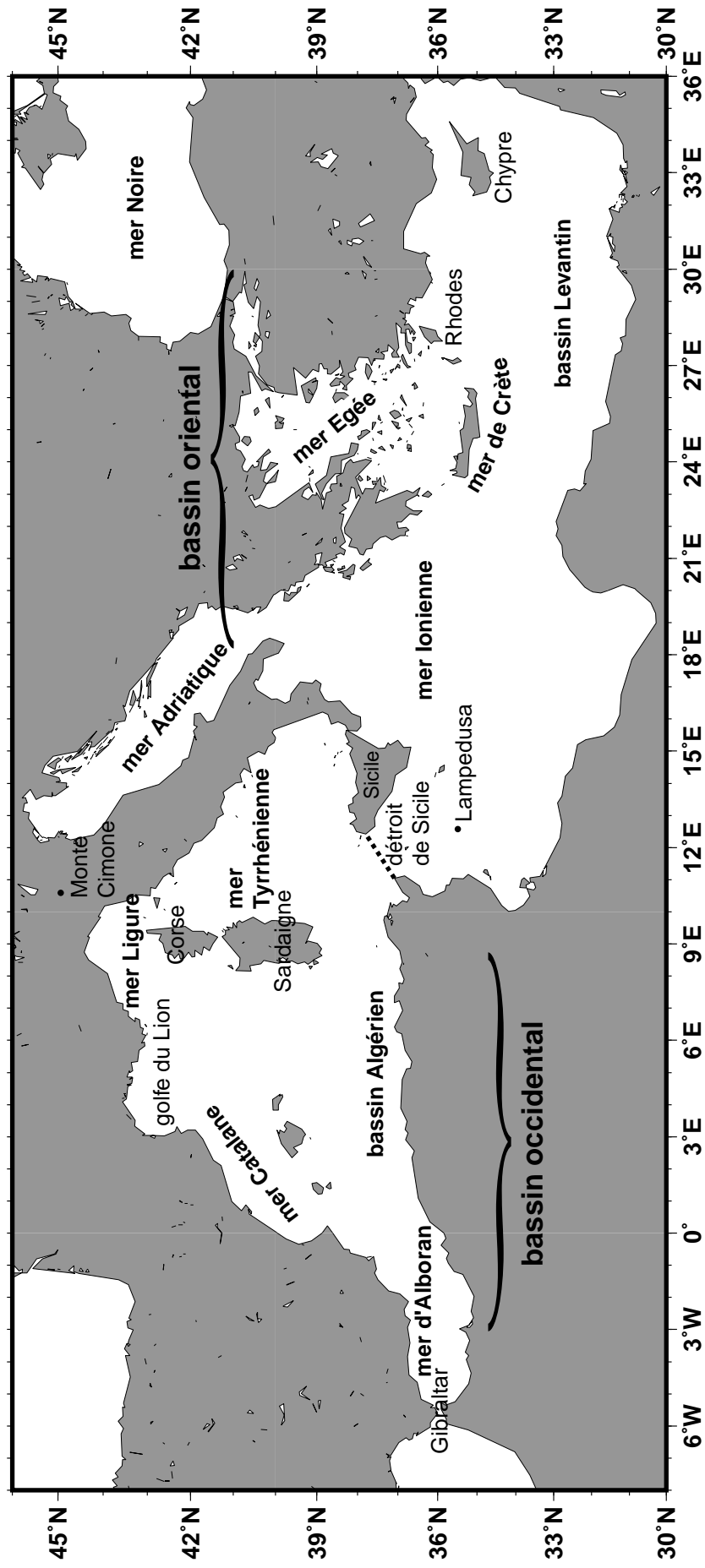


Figure II.1: Morphologie du bassin méditerranéen et localisation des stations météorologiques de mesure du CO₂ atmosphérique, du Monte Cimone et de l'île de Lampedusa. La limite entre bassin occidental et bassin oriental est indiquée par la droite en tirets, située au niveau du détroit de Sicile.

L'eau atlantique pénètre en mer d'Alboran par le détroit de Gibraltar (où elle prend le nom de MAW pour Modified Atlantic Water) et s'écoule le long des côtes algériennes en formant de vastes tourbillons anticycloniques (Millot, 1999). Une partie de ces eaux reste dans le bassin occidental où elle effectue un large circuit cyclonique, formant notamment au nord le courant Liguro-Provençal, tandis que l'autre partie s'écoule dans le bassin oriental (figure II.2). Les eaux qui arrivent à l'extrémité du bassin oriental à la fin de l'été sont devenues très chaudes et très salées ($T = 26^{\circ}\text{C}$, $S = 39.5$) sous l'effet du climat estival méditerranéen. L'hiver, les invasions irrégulières des masses d'air continentales et sèches au-dessus du bassin levantin sont fréquentes. Elles engendrent un refroidissement intense des eaux de surface et une augmentation de la salinité, à l'origine de mélanges verticaux importants. Une eau encore assez chaude et très salée ($T = 14^{\circ}\text{C}$, $S = 38.90$, $\gamma = 29.2 \text{ kg m}^{-3}$), l'eau levantine, est ainsi formée dans la région Rhodes-Chypre et au sud-est de la mer Egée (figure II.3). Cette eau effectue un circuit de retour sous l'eau d'origine atlantique entrante en se mélangeant partiellement en mer Ionienne avec l'eau de fond du bassin oriental formée l'hiver en mer Adriatique. Son immersion (200-600 m) lui permet de passer le détroit de Sicile ($T = 14^{\circ}\text{C}$, $S = 38.74$) et de s'écouler le long des côtes du bassin occidental où elle prend le nom d'eau levantine intermédiaire (LIW pour Levantine Intermediate Water). L'eau levantine intermédiaire longe les côtes du bassin tyrrhénien, une faible partie passe directement dans le Golfe de Gênes par le canal de Corse, tandis que l'essentiel fait le tour de la Sardaigne et de la Corse avant d'y pénétrer. Dans la partie nord du bassin occidental (bassin Liguro-Provençal), l'eau levantine intermédiaire a partiellement perdu ses caractéristiques du fait de mélanges ($T = 13.4^{\circ}\text{C}$, $S = 38.55$, $\gamma = 29.06 \text{ kg m}^{-3}$). Elle progresse le long des côtes comme les eaux de surface, prolongeant en profondeur le courant Liguro-Provençal et elle diffuse vers la zone centrale. L'hiver, les vents continentaux froids et secs (mistral et tramontane) qui soufflent dans cette partie de la Méditerranée, entraînent le mélange de l'eau superficielle d'origine atlantique et l'eau levantine intermédiaire essentiellement dans la zone centrale du Golfe du Lion, formant ainsi l'eau profonde du bassin occidental (WMDW pour Western Mediterranean Deep Water) ($T = 12.7^{\circ}\text{C}$, $S = 38.41$, $\gamma = 29.10 \text{ kg m}^{-3}$). La fraction de l'eau levantine intermédiaire qui n'a pas été impliquée dans cette convection continue son parcours le long de la côte espagnole, et sort à Gibraltar en compagnie de l'eau profonde qui a contourné les îles Baléares par l'est. On a longtemps pensé que l'eau profonde formée dans le Golfe du Lion tapissait l'ensemble du bassin occidental, mais des mesures récentes, utilisant le marquage des eaux par les chlorofluorocarbones (CFC) ont montré que de l'eau profonde

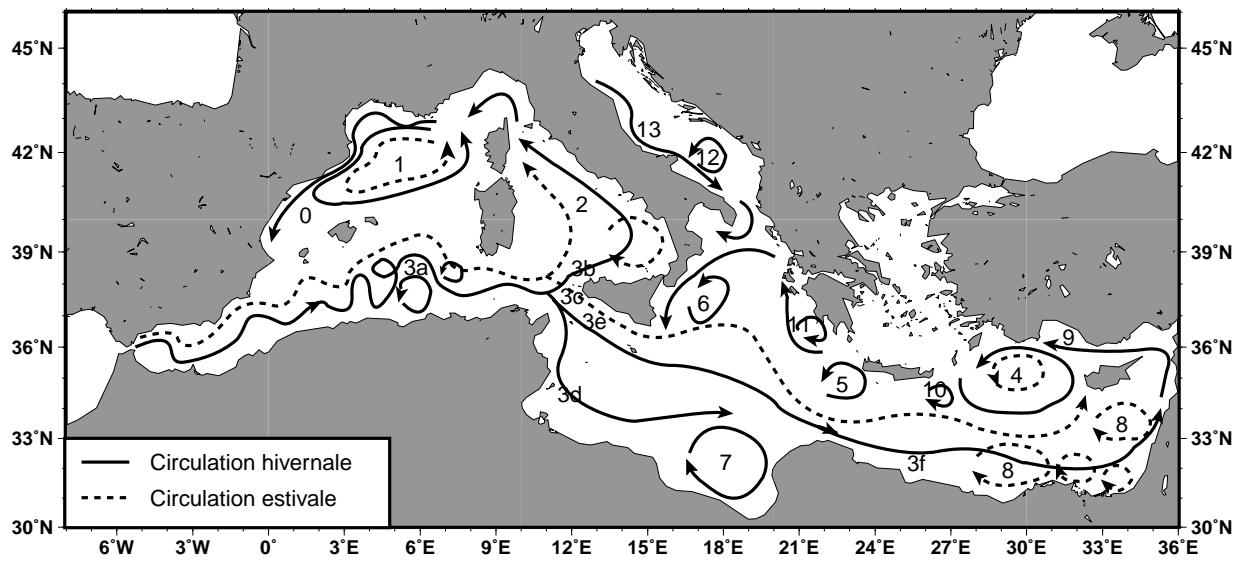


Figure II.2: Schéma des courants superficiels circulant dans les différents bassins de la Méditerranée et des structures tourbillonnaires avec leur variabilité saisonnière (d'après Pinardi et Masetti, (2000)). La nomenclature des différentes structures est la suivante: (0): courant Liguro-Provençal, (1): tourbillon du golfe du Lion, (2): circulation cyclonique en mer Tyrrhénienne, (3) courant Algérien (3a) et ses tourbillons/méandres, "Atlantic-Ionian Stream" (3e, 3c, 3d) et "Mid-Mediterranean Jet" (3f), (4) tourbillon de Rhodes, (5) tourbillon de l'ouest de la Crète, (6) tourbillon de l'ouest de la mer Ionienne, (7) anticyclone du golfe de Syrte, (8) tourbillon anticyclonique de Shikmona, (9) courant d'Asie Mineure, (10) tourbillon de Iera-Petra, (11) tourbillon de Pelops, (12) tourbillon cyclonique du sud de l'Adriatique, (13) courant de la côte ouest adriatique.

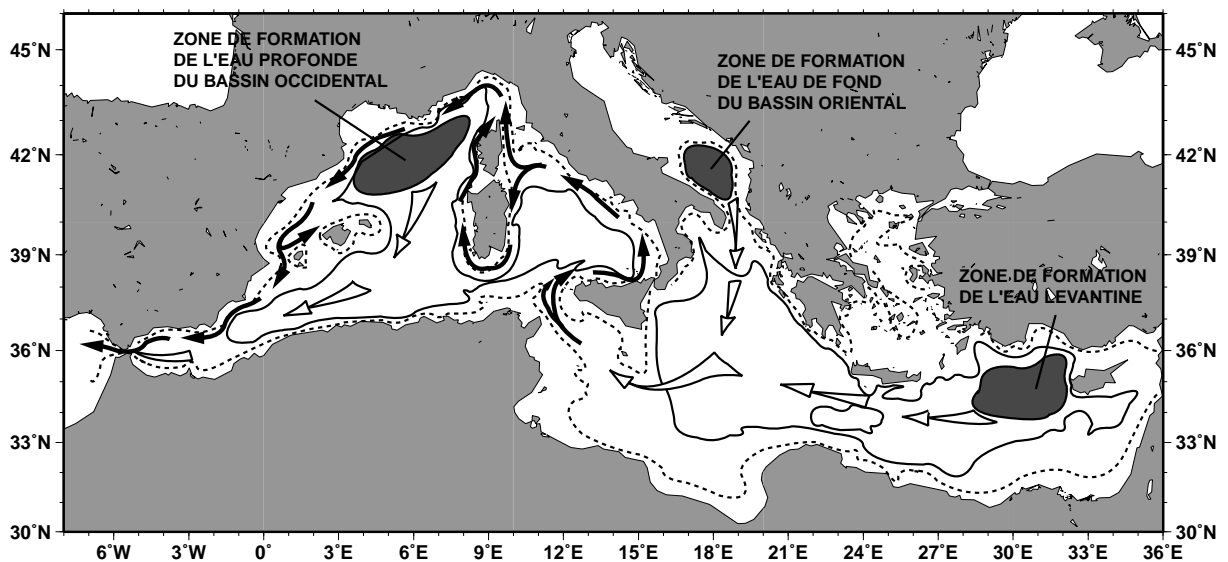


Figure II.3: Les trois grandes zones de formation d'eau dense et le chemin suivi par ces eaux dans leur trajet de retour vers le détroit de Gibraltar. Les flèches en trait plein indiquent des circulations plus ou moins stables tandis que les flèches ajourées n'indiquent que la direction générale prise par les masses d'eau (figure tirée de Madec (1990)).

formée en mer Tyrrhénienne (TDW pour Tyrrhenian Deep Water) occupe une bonne partie du bassin. Comme cette dernière a les mêmes caractéristiques hydrologiques que l'eau formée dans le Golfe du Lion, elle n'a pu être différenciée que par sa teneur plus faible en CFC. En fait, l'eau profonde tyrrhénienne est un mélange de vieille eau formée dans le Golfe du Lion et de LIW (Rhein et al., 1999; Send et al., 1999).

II.1.1.b. Formation d'eau profonde en Méditerranée nord-occidentale

Le processus de formation d'eau dense implique, qu'outre des conditions météorologiques sévères (refroidissement intense et évaporation), des conditions océaniques préalables sont nécessaires. Dans le bassin nord-occidental la présence de plusieurs masses d'eaux de caractéristiques thermodynamiques différentes, ainsi que la circulation régionale cyclonique induisant une stabilité verticale réduite, fait de cette région une zone de formation d'eau dense. Cette formation a lieu dans le Golfe du Lion, le bassin Liguro-Provençal, et en mer Catalane, avec plus ou moins d'intensité: l'hiver étant en général moins rigoureux dans le bassin Liguro-Provençal et en mer Catalane que dans le Golfe du Lion, le refroidissement et le mélange vertical y sont moins intenses, et n'affectent généralement que les 100 ou 200 premiers mètres. Dans le Golfe du Lion, les conditions météorologiques plus sévères (mistral et tramontane) induisent des mélanges par convection profonde, sur toute la colonne d'eau.

L'existence, dans ce bassin, de fronts authentiques et non de simples gradients, entraîne qu'en leur voisinage les mouvements verticaux peuvent être plus intenses qu'ailleurs. Le mécanisme complexe de formation profonde dans le Golfe du Lion, étudiée par le Groupe Médoc (Medoc Group, 1970), est lié au déclenchement d'instabilités baroclines engendrant des méandres dans la zone frontale (Madec, 1990; Madec et al., 1991). La présence locale du front et de ses méandres donnent naissance à des tourbillons responsables de mouvements descendants d'eau dense provoqués par le refroidissement et l'évaporation dus aux vents secs et froids, et ascendants compensatoires d'eau intermédiaire plus chaude. La formation d'eau profonde peut être vue comme le déclenchement d'instabilités baroclines de l'écoulement qui entraîne vers la surface, du côté dense du front, l'eau intermédiaire. Dans la zone centrale superficielle, le refroidissement de ces masses d'eau relativement chaudes et à salinité élevée qui ont remplacées des eaux moins salées, est accéléré par des coups de vent relativement fréquents (mi-janvier, mi-mars), et il peut alors leur conférer des densités égales au moins à celle de l'eau de fond et entraîner leur plongée. Dès que les intrusions d'air froid sur le bassin cessent et que l'eau est à nouveau chauffée par l'atmosphère, les eaux de surface de la région où a eu lieu la convection se restratifient (au début du printemps), tandis que les eaux denses

nouvellement formées plongent et se répandent en profondeur pour tapisser le fond du bassin. Elles deviennent ainsi séparées des interactions avec l'atmosphère.

II-1-2 La Méditerranée: son rôle dans la circulation thermohaline océanique

A sa sortie du détroit de Gibraltar, à 300 m de profondeur, les eaux méditerranéennes sont plus denses que les eaux atlantiques et de ce fait s'écoulent dans l'Atlantique, où elles sont reconnaissables par leur maximum de salinité entre 800 et 2000 m de profondeur dans la région est de l'Atlantique Nord (Mauritzen et al., 2001). Cette couche d'eau qui participe au processus de formation d'eau dense qui a lieu en mer de Norvège (Reid, 1979), apparaît donc comme une composante importante à la circulation générale de l'océan mondial (via le système du tapis roulant, "the conveyor belt"), qui en retour peut nous renseigner sur le fonctionnement et l'état actuel ou passé de la Méditerranée (Béthoux et al., 1999).

Du fait de sa situation géographique et de son isolement relatif des advections des océans, la Méditerranée, littéralement "mer au milieu des terres", est un site très sensible aux changements induits par l'activité anthropique. Au cours de ces quatre dernières décennies, la température et la salinité des eaux profondes augmentent continûment dans le bassin occidental (Béthoux et al., 1990; Béthoux et al., 1998; Rohling et Bryden, 1992) (échauffement de 0.13°C et augmentation de la salinité de 0.04 selon Béthoux et Gentili (1999)). Les causes de ces changements ne sont pas claires. Il s'agit vraisemblablement de modifications du climat et/ou de l'environnement sur l'ensemble de la Méditerranée (Béthoux et Gentili, 1996; Krahnmann et Schott, 1998). Parmi les causes possibles il y a les changements anthropiques du bilan en eau: Rohling et Bryden (1992) ont interprété l'échauffement des eaux profondes comme une conséquence d'une augmentation de la salinité importée du bassin oriental et liée aux changements d'apports d'eau douce (par la diminution drastique de l'apport du Nil depuis la création du barrage d'Assouan, et par un effet probable de barrages sur les fleuves alimentant la mer Noire). Il y a également des changements climatiques: diminution des précipitations sur le nord du bassin occidental (Béthoux et Gentili, 1994), et également l'hypothèse d'une première conséquence de l'augmentation de l'effet de serre, concomitante avec un changement du bilan en eau induit par la décroissance des précipitations et l'augmentation de l'évaporation (Béthoux et al., 1990; Béthoux et al., 1998). La combinaison de ces facteurs anthropiques et climatiques et leur quantification (cf. Béthoux et Gentili, 1999) expliquent les modifications très importantes dans la formation et la distribution des eaux

denses dans le bassin oriental (Roether et al., 1996), modifications décelées dans les caractéristiques des eaux intermédiaire et profonde du bassin occidental.

Ces observations montrent que le fonctionnement de la Méditerranée est sensible aux changements des bilans de chaleur et d'eau en surface, induits par des modifications du climat et/ou de l'environnement, dont vont dépendre les caractéristiques des eaux profondes. Par conséquent, la Méditerranée peut être considérée comme un modèle d'océan miniature pour l'étude de la circulation océanique et des interactions air-mer-environnement (via le processus de formation d'eau dense). Elle peut servir de site d'étude des changements du climat global et de son évolution, dont l'impact sur l'eau méditerranéenne sortante et ses conséquences sur la formation d'eaux denses en Atlantique Nord, peut modifier la circulation océanique mondiale. Selon Johnson (1997), la conséquence de l'augmentation de la salinité des eaux profondes méditerranéennes (sous l'effet conjugué de l'effet de serre et de la diminution de l'apport du Nil) pourrait être de dévier les eaux du Gulf Stream vers l'ouest de la mer du Labrador, ce qui refroidirait radicalement le climat de l'hémisphère nord; théorie controversée par Rahmstorf (1998) et Béthoux et al., (1999) car malgré tout amplifiée et exagérée vu l'échelle actuelle des modifications.

II-2 CYCLE DU CARBONE EN MEDITERRANEE : INTERET DE L'ETUDE

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

Dans l'hypothèse d'un état stationnaire en Méditerranée, les pertes totales en carbone par le flux sortant des eaux méditerranéennes au détroit de Gibraltar, sont égales aux apports de surface par l'Atlantique, la mer Noire, les fleuves et l'atmosphère, déduits des pertes par sédimentation. La plus grande partie du carbone arrivé à la Méditerranée dans les eaux de surface, et qui se retrouve dans les eaux profondes ou intermédiaires sous les effets conjugués de la circulation thermohaline et des processus biologiques, échappe dès sa sortie vers l'Atlantique Nord aux échanges océan-atmosphère pour une longue période, puisqu'elle est entraînée en profondeur. Pour savoir si le rôle de la Méditerranée dans le cycle océanique du carbone, est susceptible d'être modifié par les changements climatiques et l'évolution des apports, il est d'abord indispensable de mieux connaître le cycle du carbone à l'intérieur de la

Méditerranée elle-même. A l'heure actuelle, les sources de carbone pour la Méditerranée sont bien identifiées, mais pas toujours connues de façon suffisamment précise (Copin-Montégut, 1993). En effet, il y a une assez grande incertitude sur les différentes sources de carbone organique dont les teneurs augmentent considérablement avec la pollution, ainsi que sur le flux net de carbone (organique + minéral) au détroit de Gibraltar due surtout aux désaccords sur les flux d'eau entre l'Atlantique et la Méditerranée. C'est le flux de CO₂ entre l'air et la Méditerranée qui est le plus mal connu, les mesures de pCO₂ en Méditerranée déjà réalisées n'étant pas suffisamment bien réparties entre les différentes saisons. Pourtant dans un état stationnaire, il serait possible de déterminer ce flux si tous les autres termes du bilan étaient parfaitement connus. D'après les chiffres de Copin-Montégut (1998), ce n'est pas le cas. Ainsi, si le flux d'eau moyen entre l'Atlantique et la Méditerranée était de 1.1 Sv (1Sv = 10⁶ m³ s⁻¹), la Méditerranée serait une source de CO₂ pour l'atmosphère, s'il était de 1.4 Sv, la Méditerranée serait un puits de CO₂ (pour une même estimation des autres termes du bilan). C'est pourquoi, il apparaît nécessaire d'effectuer une estimation directe des échanges de CO₂ entre la Méditerranée et l'atmosphère à partir de la répartition des pressions partielles de CO₂. Des estimations précises des zones puits et sources ainsi que l'identification des processus physiques et biologiques qui déterminent la répartition des différentes formes chimiques du carbone en Méditerranée, sont nécessaires. Toutefois, comme il n'est pas possible de connaître de façon précise la pression partielle de CO₂ en tout point de la Méditerranée et en toute saison, il est nécessaire d'établir des relations empiriques entre les variations saisonnières des pressions partielles observées dans quelques zones de la Méditerranée et les paramètres physiques et biologiques, et de déterminer quels sont les processus qui peuvent expliquer les répartitions observées.

Cette étude nécessite donc en premier lieu, d'effectuer régulièrement tout au long de l'année des mesures de pCO₂, dans une région particulière de la Méditerranée: le bassin Liguro-Provençal. Cette région d'étude ne concerne bien évidemment qu'une petite fraction de la Méditerranée, mais en associant les résultats de cette région à ceux déjà obtenus en d'autres régions, on devrait pouvoir les extrapoler à l'ensemble de la Méditerranée à l'aide des considérations hydrologiques et d'images satellitaires.

Ainsi, différents types d'approche sur le terrain ont été employés pour la détermination du champ de répartition de la pression partielle de CO₂ en Méditerranée:

- des mesures systématiques de pCO₂ à un rythme mensuel ont été effectuées le long de la radiale Nice-site Dyfamed, situé dans la zone centrale du bassin Liguro-Provençal. Trois fois par an les mesures ont été prolongées jusqu'à Calvi.

Ces données acquises en continu, à bord du N/O TéthysII faisant route sur le même trajet de février 1998 à février 2000, vont nous permettre de connaître la variabilité spatiale sur le bassin. Au site Dyfamed, nous avons considéré plus particulièrement le cycle des carbonates et des échanges océan-atmosphère de CO₂ à l'échelle annuelle, ainsi qu'aux processus haute-fréquence, à l'échelle journalière (en parallèle avec les mesures horaires acquises à la bouée Carbone).

- des mesures de pCO₂ obtenues de façon plus ponctuelle dans le temps mais plus étendue dans l'espace, à l'échelle de la Méditerranée, au cours de missions océanographiques (Meteor en janvier 1995 et Prosopé en septembre 1999).

Les méthodes de mesure employées au cours de ce travail de thèse, pour l'étude de la répartition de la pression partielle de CO₂ dans les eaux superficielles et des différentes formes chimiques du carbone en Méditerranée, sont présentées dans l'annexe 2.

II-3 PRESENTATION DU BASSIN LIGURO-PROVENÇAL

Le bassin Liguro-Provençal est situé dans la partie nord-est de la Méditerranée occidentale, et est limité au nord par les côtes françaises Provence-Côte d'azur et Corse, à l'est par les côtes italiennes du Golfe de Gênes. A l'est, il est en contact avec la mer Tyrrhénienne par le canal de Corse, et à l'ouest il jouxte le bassin nord Baléare en mer Catalane (figure II.4).

II-3-1 Circulation et masses d'eau en présence dans le bassin Liguro-Provençal

Dans le bassin Liguro-Provençal, la circulation superficielle, sous la dépendance de la circulation générale existant dans la Méditerranée occidentale, est de type cyclonique (voir par exemple Béthoux et al., 1979; Millot, 1999). Cette caractéristique provoque une accumulation des eaux légères du courant atlantique de faible salinité à la périphérie du bassin, et la présence au centre d'eaux plus denses.

Trois couches d'eau sont distinguées sur la verticale d'après leurs caractéristiques hydrologiques (température potentielle, salinité et densité):

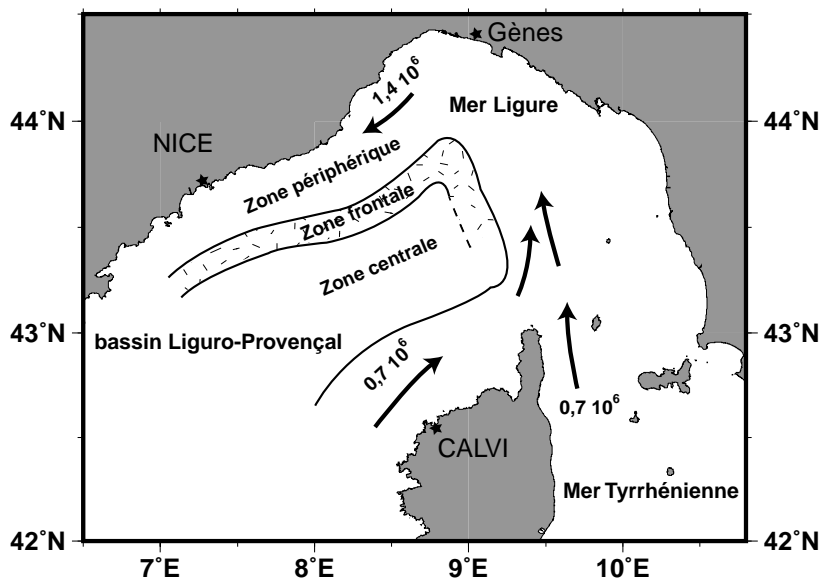


Figure II.4: Carte de la circulation moyenne en mer Ligure montrant schématiquement la position des zones périphérique, frontale et centrale. Les valeurs indiquées présentent des moyennes de flux (en m³ s⁻¹) dans la couche superficielle (Béthoux et al., 1981).

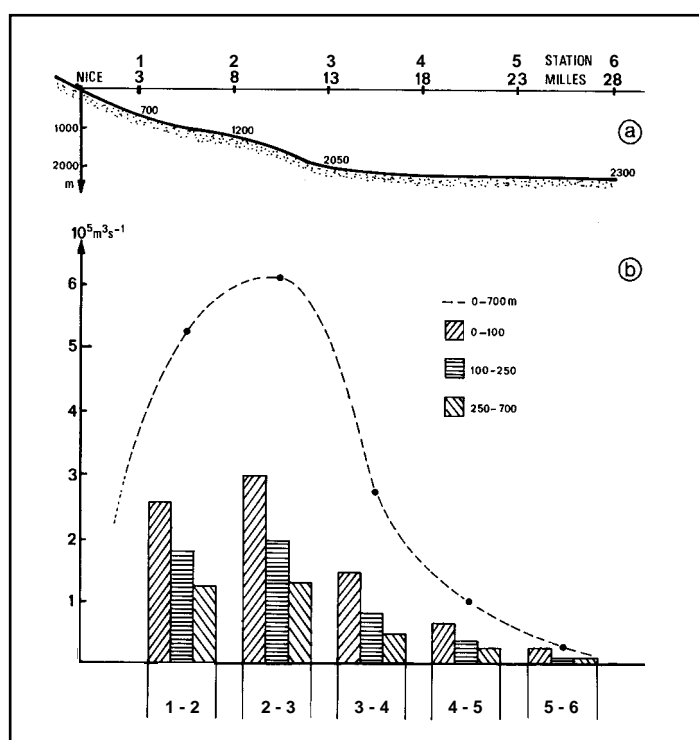


Figure II.5: (a) Section verticale et bathymétrie des stations étudiées dans le secteur continental de la radiale Nice-Calvi (la station 6 représente la station Dyfamed); (b) Flux géostrophiques moyens dans la couche 0-700 m et dans les trois couches 0-100 m, 100-250m et 250-700 m entre les six stations (d'après Béthoux et Prieur, 1988).

(i) *la couche d'eau superficielle* ou eau atlantique modifiée (MAW), dont l'épaisseur ne dépasse guère 200 m, est affectée par le cycle thermique annuel, conséquence de l'apport solaire et des échanges avec l'atmosphère. La circulation y est alimentée par deux flux d'origine atlantique distincts, un en provenance de la mer Tyrrhénienne par le canal de Corse et l'autre issu du bassin algéro-provençal et longeant la côte nord-ouest de la Corse. Ces deux flux se rejoignent au nord de l'île générant un courant au niveau des côtes italiennes, le courant ligure ou liguro-provençal, qui longe les Rivieras italienne et française. Le courant ligure transporte d'est en ouest, les masses d'eau relativement peu salées canalisées entre la côte et environ 18 milles au large (figure II.5). Cependant une forte variation saisonnière du flux du courant ligure est observée au large de la Riviera (doublement du flux en automne, puis lente décroissance au printemps et en été) alors que le flux au large de Calvi paraît relativement constant (Béthoux et Prieur, 1988). Cette variation saisonnière du courant ligure est attribuée aux irrégularités des apports côtiers d'eau douce.

(ii) *la couche d'eau intermédiaire*, est en général séparée de la couche de surface par un minimum thermique entre 75 et 200 m caractéristique de l'eau froide d'hiver ou eau intermédiaire d'hiver (WIW pour Winter Intermediate Water). L'eau intermédiaire (LIW) est originaire du bassin levantin où elle a plongé pendant le mélange hivernal, pour atteindre le bassin nord-occidental en longeant les côtes ouest et est de la Corse depuis leur entrée par le canal de Sicile. Elle circule également dans le sens cyclonique à une profondeur comprise entre 200 et 600-700 m. Elle est caractérisée par un maximum thermique et halin ($T = 13.4^{\circ}\text{C}$, $S = 38.55$, $\gamma = 29.06 \text{ kg m}^{-3}$).

(iii) *l'eau profonde*, est une eau type de caractéristiques très peu variables ($T = 12.7^{\circ}\text{C}$, $S = 38.42$, $\gamma = 29.1 \text{ kg m}^{-3}$, à 2000 m de profondeur). Elle forme par mélange avec les eaux intermédiaires de masse volumique très légèrement inférieure, une masse d'eau représentée par une droite sur un diagramme T-S (figure II.6). Béthoux et al., (1990) constate depuis les années soixante une augmentation régulière de la température et de la salinité ($dT = 0.13^{\circ}\text{C}$, $dS = 0.04$) des eaux profondes du bassin occidental, à une profondeur donnée. Nous avons vu précédemment que l'eau profonde (WMDW) est formée par des mouvements de convection verticale, lors du refroidissement hivernal dans la région du Golfe du Lion et qu'elle pouvait être partiellement mélangée avec de l'eau profonde Tyrrhénienne (TDW). Lors d'hivers exceptionnellement froids l'eau profonde peut également se former dans le bassin liguro-provençal (ces épisodes ont été mis en évidence par Gostan (1967); Prieur et al., (1983); Sparnocchia et al., (1995)).

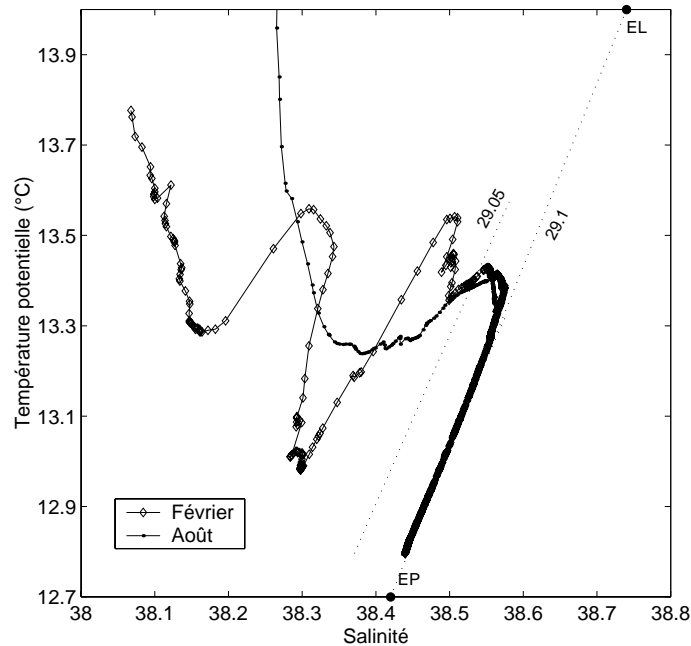


Figure II.6: Diagramme T-S obtenu à partir de profils CTD effectués dans la zone centrale du bassin Liguro-Provençal (station Dyfamed) en février et en août 1998. Pour mieux mettre en évidence les caractéristiques T-S en profondeur, l'échelle des températures est limitée à 14°C. On reconnaît l'eau-type intermédiaire (LIW) (T=13.4°C, S=38.55) et la WIW (associée au minimum thermique). Les points EL et EP sont respectivement représentatifs de l'eau intermédiaire franchissant le canal de Sicile (Eau Levantine) et de l'Eau Profonde occidentale. Les lignes en pointillés représentent les isopycnes. L'isopycne qui relie EP à EL est égale à 29.1 kg m⁻³.

Les trois couches d'eau ne circulent pas à la même vitesse, et d'une manière générale, sur la verticale, la vitesse décroît de la surface jusqu'au fond (figure II.5). La circulation cyclonique, qui affecte les deux premières couches, rejette les eaux légères à la périphérie, alors que les eaux denses restent confinées au centre. Les eaux périphériques circulent plus vite que celles de la région centrale, qui peuvent être considérées comme stationnaires.

II-3-2 Le front Liguro-Provençal

Jusqu'à la fin des années 70, la mer Ligurie pouvait être considérée comme une zone bien explorée, présentant en hiver comme en été, une structure verticale en forme de dôme, engendrée par la circulation cyclonique.

Cependant, l'utilisation simultanée de l'imagerie satellitaire et de mesures multiparamétriques en continu, associant des mesures physiques, biologiques et chimiques, a permis l'émergence de la notion de zone frontale en mer Ligure (Prieur, 1981; Prieur, 1985; Prieur et Tiberti, 1985; Sournia et al., 1990). Il est apparu que dans tout le bassin Liguro-Provençal, le côté gauche du courant ligure est bordé par un front permanent de type géostrophique, associant un système complexe de convergences-divergences. Par définition, une zone frontale désigne une zone de transition entre deux masses d'eau de caractéristiques physiques et chimiques différentes. Le front liguro-provençal est classé parmi les fronts du large, c'est-à-dire associé à un bord des grands courants océaniques.

De la côte vers le large, trois zones ont été identifiées (figure II.4):

(i) *La zone périphérique*, bande côtière d'une vingtaine de kilomètres de large, occupée superficiellement par les eaux légères atlantiques modifiées du courant ligure identifiable par de faibles salinités. Elle est caractérisée également par de forts courants horizontaux (40 cm s^{-1}) dans la couche de surface jusqu'au gradient de densité (150 m en hiver, 50 m en été) (Jacques et Tréguer, 1986). C'est une région où la faible salinité de l'eau de surface lui confère une certaine stabilité vis-à-vis des eaux sous-jacentes, situation qui limite l'enrichissement des eaux superficielles par turbulence verticale (Coste et al., 1972).

(ii) *La zone frontale*, d'une largeur d'une dizaine de kilomètres, est marquée par de forts gradients horizontaux et verticaux de densité. En hiver les gradients de salinité sont très marqués, et dans le plan vertical le front se manifeste par des pentes d'isopycnes importantes (plus de 1.5%) (Béthoux et Prieur, 1983). En été, les gradients de température et de salinité sont généralement séparés, et la pente des isopycnes y est plus faible (0.3%). Elle est le siège de mouvements verticaux amenant en surface des veines d'eau intermédiaire (ou levantine), située normalement à 300 m de profondeur (Prieur et Tiberti, 1985). Un schéma de circulation verticale des masses d'eau au niveau de la zone frontale fait intervenir une convergence (C) dans le gradient horizontal maximum de densité, encadrée de deux divergences qui délimitent deux cellules de convection (figure II.7). L'une (D2), d'origine profonde, est située vers le large. L'autre (D1), d'origine moins profonde, est située plus près de la côte, à la limite de la zone périphérique. Ces divergences ou affleurements d'eau dense constituent un processus dynamique qui enrichit la couche euphotique en sels nutritifs d'origine profonde. Elles sont à l'origine d'une forte production biologique, qui se trouve entraînée en profondeur au niveau de la convergence (C).

(iii) *La zone centrale*, plutôt homogène horizontalement, est caractérisée par une densité et une salinité plus fortes que dans la zone périphérique, bien qu'inférieures à celles des

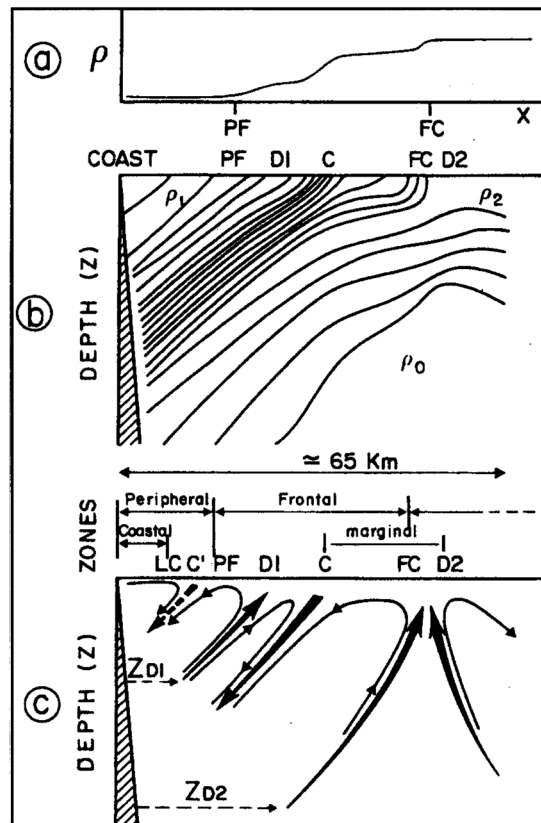


Figure II.7: Représentation schématique des densités et de la circulation dans un plan vertical perpendiculaire au courant ligure (dans Boucher et al., 1987). **a**: aspect typique d'un profil horizontal de densité avec position des points-clés PF et FC indiquant les limites de la zone frontale, celle-ci caractérisée par un fort gradient de densité; la position des zones est rappelée plus bas sur cette figure. **b**: champ vertical de densité tel qu'observé sur de nombreuses coupes. **c**: circulation dans un plan vertical, constituée principalement d'une convergence C et de deux divergences D1 et D2 telles que repérées à la fois par des mesures physiques et par des mesures biologiques (voir Boucher et al., (1987) pour plus de détails). En raison de la nature conceptuelle du schéma, ni l'échelle ni les proportions ne sont respectées; la longueur totale de la coupe est de 65 km.

affleurements. Les courants permanents sont faibles et en hiver la stratification s'efface (Prieur, 1981), engendrant une stabilité verticale réduite, qui sous l'influence d'échanges avec l'atmosphère, conduit à la formation d'eaux denses plus ou moins intense selon les conditions climatiques automnales et hivernales.

A l'inverse de la couche de surface, la couche d'eau intermédiaire dans la zone centrale du bassin présente des salinités maximales plus faibles qu'à la périphérie. Ceci peut s'expliquer par une circulation plus rapide donc un mélange moindre des eaux intermédiaires dans la zone périphérique.

II-3-3 Formation d'eau dense: formation de la WIW

L'hiver étant en général moins rigoureux dans le bassin Liguro-Provençal que dans le Golfe du Lion, le refroidissement et le mélange vertical y sont moins intenses, et n'affectent généralement que les 100 ou 200 premiers mètres. Ils conduisent à la formation d'une eau froide d'hiver ou eau intermédiaire d'hiver (WIW), caractérisée par $T = 12.5-13^{\circ}\text{C}$ et $S = 38.1-38.3$ (Gasparini et al., 1999) quand le mélange n'atteint que la partie supérieure de l'eau levantine intermédiaire (Send et al., 1999).

Le mécanisme de formation d'eau dense est le même que celui invoqué pour la formation d'eau profonde dans le Golfe du Lion. La présence de la WIW est le résultat de la plongée d'eau de la zone centrale, le long de la pente des isopycnes associée au front (Gasparini et al., 1999): des lentilles d'eau dense se forment près de la surface, une fraction plonge le long des isopycnes de forte pente du système frontal et migre progressivement vers la périphérie du bassin, où elle est entraînée par la circulation générale; l'autre fraction se mélange avec les eaux sous-jacentes de la zone centrale. Le processus de formation de la WIW se produit quelle que soit l'intensité du mélange hivernal. Etant liée à des conditions météorologiques impulsives, elle est souvent présente sous forme de structures discontinues et fragmentaires (Gasparini et al., 1999). Une fois formée, la WIW trouve sa position d'équilibre en densité entre MAW et LIW (entre 75 et 200 m), elle constitue ainsi une sorte de mémoire de l'hiver précédent (Millot, 1999).

CHAPITRE III

VARIABILITES SPATIO-TEMPORELLES DE pCO₂ DANS LES EAUX SUPERFICIELLES DU BASSIN LIGURO-PROVENÇAL

III-1 PRESENTATION DU PROGRAMME DYFAMED ET DE LA BOUEE CARBONE

Présentation du programme Dyfamed

L'opération DYFAMED (acronyme de "Dynamique des Flux Atmosphériques en MEDiterranée) est une étude à long terme de l'environnement méditerranéen basée sur l'observation et la prédiction des cycles biogéochimiques. Cette opération vise à documenter les processus biogéochimiques contrôlant le cycle du carbone. L'objectif est d'étudier les variations temporelles à diverses échelles, fréquence saisonnière et interannuelle. Le choix de l'emplacement de la station Dyfamed s'est fait sur la base des connaissances acquises à partir de programmes multidisciplinaires de suivis systématiques entrepris depuis 1969 sur la radiale Nice-Calvi, par les laboratoires de Villefranche-sur-mer. Le site est situé sur la radiale Nice-Calvi, à 28 milles au large de Nice, dans la zone centrale de la mer Ligure (figures II.4 et 5). Dans cette zone l'advection est très faible et les apports côtiers sont limités puisque le courant liguro-provençal et la zone frontale constituent une barrière aux apports latéraux. Toutefois l'influence de ce front peut se faire sentir exceptionnellement jusqu'au site, particulièrement pendant la saison hivernale. Le site apparaît donc en première approximation comme unidimensionnel (Lévy et al., 1998; Andersen et Prieur, 2000; Mémery et al., 2001). Par ailleurs, il est soumis à des forçages météorologiques qui induisent une forte variation temporelle du régime hydrologique. Cette variation se répercute au niveau de la dynamique de l'écosystème pélagique et des flux de matière exportés. Le site Dyfamed se trouve donc particulièrement adapté à l'étude de différentes situations que l'on rencontre également dans diverses régions de l'océan mondial (de l'oligotrophie aux blooms printaniers, influence des coups de vent, du mélange vertical...). Il faut d'autre part signaler l'intérêt du site pour la bonne accessibilité aux études satellitaires en raison de la faible couverture nuageuse. Les objectifs du programme Dyfamed, initié en 1991 au sein du programme JGOFS-Fr – maintenant devenu programme PROOF– visent à constituer une banque de données sur une période longue, pour comprendre et modéliser les évolutions à long terme de l'environnement méditerranéen. Le suivi du service d'observation à la station Dyfamed est comparable à celui des deux stations de JGOFS, BATS et HOT (fréquence d'observation mensuelle, paramètres de base définis par le programme JGOFS).

Le service d'observation fournit un suivi mensuel sur plusieurs années des paramètres de base hydrologiques et biogéochimiques de la colonne d'eau (sonde CTD, O₂, fluorescence; prélèvements discrets à 22 profondeurs de 0 à 2000 m pour l'analyse des sels nutritifs, de l'oxygène, des pigments; production primaire mesurée par la méthode du Let-Go; piège à particules dérivant) (tableau III.1). Au service d'observation Dyfamed, s'ajoutent des programmes plus ponctuels comme le programme DYNAPROC en mai 1995 ou le programme PROSOPE en septembre 1999, destinés à l'étude de processus à haute fréquence; ou encore des programmes adoptant la périodicité des mesures du service d'observation, mais pendant des périodes plus restreintes. C'est donc dans le cadre de ce programme, que nous avons effectué mensuellement de février 1998 à février 2000 des mesures continues de pression partielle de CO₂ en surface, de Nice jusqu'au site Dyfamed, associées à des mesures continues de température et de salinité. Au site Dyfamed, ont été ajoutés aux profils verticaux classiques des mesures de pH et d'alcalinité. Des radiales Nice-Calvi complètes, comportant 14 stations et un suivi permanent de pCO₂ en surface ont été réalisées en février et en mai 1998, et des radiales partielles jusqu'à la station Dyfamed ont été réalisées en septembre 1998 et février 1999. En complément des mesures systématiques de pCO₂ à un rythme mensuel, la pression partielle de CO₂ a été mesurée toutes les heures à la station Dyfamed entre février et mai 1999 puis en octobre 1999, par la bouée Carbone, mise au point par Liliane Merlivat (LODYC, Paris). Depuis le mois de mars 1999, le site est équipé également d'une bouée instrumentée de la Météorologie nationale fournissant le suivi continu des paramètres météorologiques.

Type de données	Paramètre mesuré	Unités
<ul style="list-style-type: none"> Données CTD (type SBE911<i>plus</i>) 	Température salinité pression [O ₂] fluorescence	°C psu dbar ml l ⁻¹
<ul style="list-style-type: none"> Données bouteilles 	[O ₂] (dosage Winkler) [NO ₂ ⁻], [NO ₃ ⁻], [PO ₄ ³⁻], [SiO ₄ ⁻] Tchl <i>a</i> , pigments chlorophylliens	ml l ⁻¹ μmol l ⁻¹
<ul style="list-style-type: none"> Sédiments superficiels 		
<ul style="list-style-type: none"> Flux particulaires (pièges à particules à 200, 1000, 1500 m) 		
<ul style="list-style-type: none"> Production primaire (système du Let-Go, incubations au ¹⁴C pendant 4 heures) 		mgC m ⁻³ h ⁻¹
<ul style="list-style-type: none"> Dépôts atmosphériques 	Dépôt total Pluie Na Pb Métaux-trace (Al, Fe...)	
<ul style="list-style-type: none"> Continu de surface 	Thermosalinographe (T, S, C, lat., long.)	
<ul style="list-style-type: none"> Bouée Météo-France (depuis mars 1998) 	Vent à 4 m (force, direction) Température de l'eau et de l'air Humidité de l'air Pression atmosphérique	nd °C % hPa

Tableau III.1: Liste des paramètres du service d'observation mesurés mensuellement au site Dyfamed.

Bouée Carbone

La connaissance de la distribution spatiale et des variations saisonnières des zones puits et source de CO₂ atmosphérique, à la surface de l'océan, est encore mal établie malgré la croissance du nombre des zones d'observation de la pression partielle de CO₂ dans l'océan mondial. Les mesures de pCO₂ sont le plus souvent obtenues de manière assez sporadique (du fait du coût des campagnes et donc nécessairement de leur nombre limité), à partir de systèmes installés sur les navires océanographiques, qui impliquent une logistique de mise en œuvre, et de surveillance continue. Il apparaît donc difficile de tirer avantage de ce large jeu de données, dans l'optique d'une interpolation dans le temps et dans l'espace. Il se révèle alors un besoin de systèmes de mesure automatisés et autonomes sur une longue période de temps: la conception de la bouée Carioca (CARbone Interface OCéan Atmosphère, conçue au LODYC (Merlivat et Brault, 1995)) répond à ce besoin. Elle permet de tendre à une amélioration de la compréhension du cycle océanique du carbone, sans fournir pourtant d'informations complémentaires au sujet de la variation spatiale des pressions partielles de CO₂ à la surface de l'océan.

Une bouée Carbone (bouée Carioca de 2^{ème} génération) a été mise en place, attachée à un mouillage fixe au site Dyfamed du 12 février au 17 mai 1999, puis du 29 septembre au 20 octobre 1999. Elle est similaire à une bouée Carioca sur laquelle deux capteurs supplémentaires ont été adaptés pour la mesure de la salinité et du pH. Dans la bouée, deux mesures successives de pCO₂ et du pH d'un même échantillon d'eau de mer sont faites à l'aide de deux capteurs spectrophotométriques installés en série.

La mesure de pCO₂ se fait par la colorimétrie. En fait, on déduit la pression partielle de CO₂ d'une mesure de pH dans une solution d'eau de mer d'alcalinité constante: on mesure la variation de densité optique induite par un changement de pH d'un colorant (le bleu de thymol) mélangé à une solution d'eau de mer artificielle d'alcalinité constante. Cette solution d'eau de mer artificielle est contenue dans une cellule séparée d'une autre cellule où circule l'eau de mer de surface, par une membrane perméable au CO₂. Les pressions partielles de CO₂ tendent à s'équilibrer par diffusion de CO₂ entre les deux cellules, ce qui induit une variation de pH dans la cellule de mesure. La constante de temps d'équilibre du CO₂ dans la cellule d'échange est de 30 à 40 minutes (pour des détails techniques concernant la bouée Carioca, se référer à Lefèvre (1994); Lefèvre et al., (1993); Merlivat et Brault (1995), et consulter <http://www.lodyc.jussieu.fr/carioca>). Les valeurs de pCO₂ à une température donnée sont alors calculées en fonction de la densité optique du colorant mesurée au spectrophotomètre,

des constantes de dissociation du colorant, des constantes de dissociation de l'acide carbonique, de l'alcalinité et de la concentration du colorant.

La mesure du pH se fait suivant le même principe, mais en mélangeant directement le colorant avec de l'eau de mer de surface.

Les paramètres mesurés chaque heure par la bouée sont: température et salinité de l'eau à 2 mètres, vent, pression atmosphérique, pCO₂, pH, et fluorescence in vivo de la chlorophylle *a*. Ces mesures sont transmises par télémétrie Argos au LODYC. Les mesures faites à la bouée sont complémentaires des nôtres, puisqu'elles donnent la variabilité temporelle de pCO₂ entre deux sorties mensuelles. Les nôtres donnent la variabilité à l'échelle de la minute pendant la durée des séjours au site Dyfamed, ainsi que la variabilité spatiale autour du site. Parallèlement, nos mesures mensuelles au site Dyfamed, ont permis de fournir une calibration directe des données de pCO₂ mesurées à la bouée. Cette calibration est en effet indispensable pour vérifier la stabilité à long terme des capteurs de la bouée. Bates et al., (1998) ont montré qu'une erreur de 10 μ atm sur les mesures de pCO₂ au site BATS peut diminuer ou augmenter de 50% le puits annuel de CO₂ atmosphérique de la mer des Sargasses.

III-2 VARIATIONS SPATIO-TEMPORELLES DE pCO₂ DANS LES EAUX SUPERFICIELLES DU BASSIN LIGURO-PROVENÇAL

Nous avons abordé dans le chapitre I de cette étude, la notion de variabilité dans les distributions spatio-temporelles de pCO₂ dans l'eau de mer, comme résultat de plusieurs processus physiques et biogéochimiques. Dans le but d'étudier les variations spatio-temporelles de pCO₂ dans les eaux superficielles du bassin Liguro-Provençal, nous allons commencer par présenter les principales caractéristiques hydrologiques et biologiques du bassin pour quelques mois particuliers. Ensuite nous nous intéresserons en détail aux différences mensuelles de pression partielle de CO₂ entre zone côtière et zone centrale (site Dyfamed) induites par les variations spatio-temporelles du front. Enfin, nous présenterons les variabilités de pCO₂ observées à différentes échelles de temps au site Dyfamed exclusivement.

III-2-1 Distribution de la pression partielle de CO₂ le long de la radiale Nice-Calvi: quelques exemples

Pour mieux comprendre l'origine des variations de pCO₂ sur cette radiale, nous présentons tout d'abord les résultats de mesures hydrologiques effectuées le long de la radiale, qui constitue une coupe transversale de la circulation à tendance cyclonique du bassin Liguro-Provençal (figure III.1). Quatorze stations ont été faites le long de cette radiale, afin d'obtenir une image détaillée de la distribution verticale des masses d'eau et d'étudier l'évolution saisonnière des caractéristiques hydrologiques du front. Sept stations espacées de 5 milles ont été réalisées entre 3 milles et 33 milles du Cap-Ferrat (près de Nice) (stations 1 à 7, cf. aussi figure II.5). La station 6 située à 28 milles du Cap-Ferrat correspond à la station Dyfamed. Les sept autres stations (dans le secteur corse du bassin Liguro-Provençal), débutent à 35 milles de Calvi et sont distantes de 5 milles jusqu'à 5 milles de la côte corse (stations 8 à 14).

Le choix des périodes d'étude s'est basé sur les critères de régime de production biologique fortement dépendants de la dynamique verticale des masses d'eau. Trois périodes caractéristiques sont considérées comme des situations-type de production:

- (i) la *période hivernale* de formation épisodique d'eau dense, faiblement productive, suivie généralement d'un événement de floraison (février 1998 et février 1999)
- (ii) la *période printanière*, en fin de période de production avec l'absence de sels nutritifs dans la couche euphotique, qui correspond au début de la stratification par la thermocline saisonnière de la colonne d'eau, due au réchauffement des couches superficielles (mai 1998)
- (iii) la *période estivale* essentiellement oligotrophe (septembre 1998).

Quand les conditions météorologiques le permettaient, la radiale a été effectuée dans sa totalité (en février et mai 1998), sinon elle a été limitée au secteur continental (septembre 1998 et février 1999).

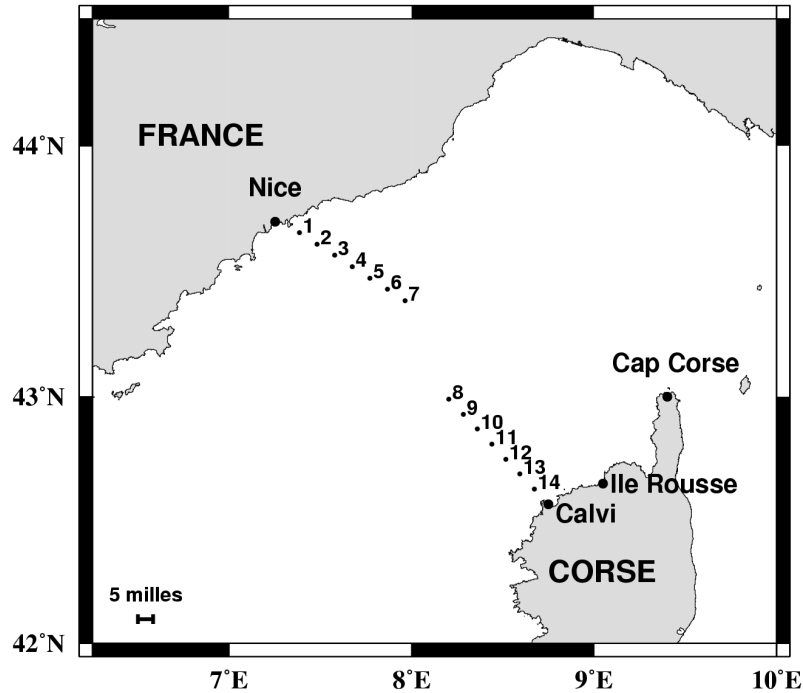


Figure III.1: Position des stations d'échantillonnage le long de la radiale Nice-Calvi. Les stations dans le secteur continental et corse sont espacées de 5 milles. Les stations 1 à 7 correspondent à la position des stations 3 à 33 milles du Cap-Ferrat (la station 6 est équivalente à la station Dyfamed). Les stations 14 à 8 sont positionnées de 5 à 35 milles de Calvi.

III.2.1.a. Présentation de l'hydrologie du bassin Liguro-Provençal

Période hivernale (février):

En février 1998, un fort gradient horizontal de salinité caractérisé par un resserrement des isohalines, observé en surface à partir des stations 5-6 et entre les stations 11-12, sépare les eaux du courant périphérique, d'origine atlantique ($S < 38.05$) des eaux du large ($S > 38.25$) (figure III.2a). La distribution des isothermes (figure III.2b) montre que les eaux froides ($T < 13.5^{\circ}\text{C}$) sont situées sous le gradient halin alors que les eaux plus chaudes sont situées au-dessus, c'est-à-dire près des côtes. La coupe des isopycnes présente beaucoup de ressemblance avec celle des isohalines (figure III.2c). Le front de densité affecte la colonne d'eau jusqu'à plus de 400 m de profondeur. Les isopycnes de surface s'enfoncent vers la côte jusqu'à des profondeurs de 300 m. De part et d'autre du front, on distingue: la zone centrale non stratifiée jusqu'à 200 m, avec des eaux denses ($\gamma = 29 \text{ kg m}^{-3}$) qui atteignent les couches subsuperficielles; des zones côtières continentale et corse, caractérisées par des eaux plus légères stratifiées. A cette période, le front peut présenter des méandres prononcés (Prieur et Tiberti, 1985): dans le secteur corse, une partie de l'eau superficielle du courant caractérisée

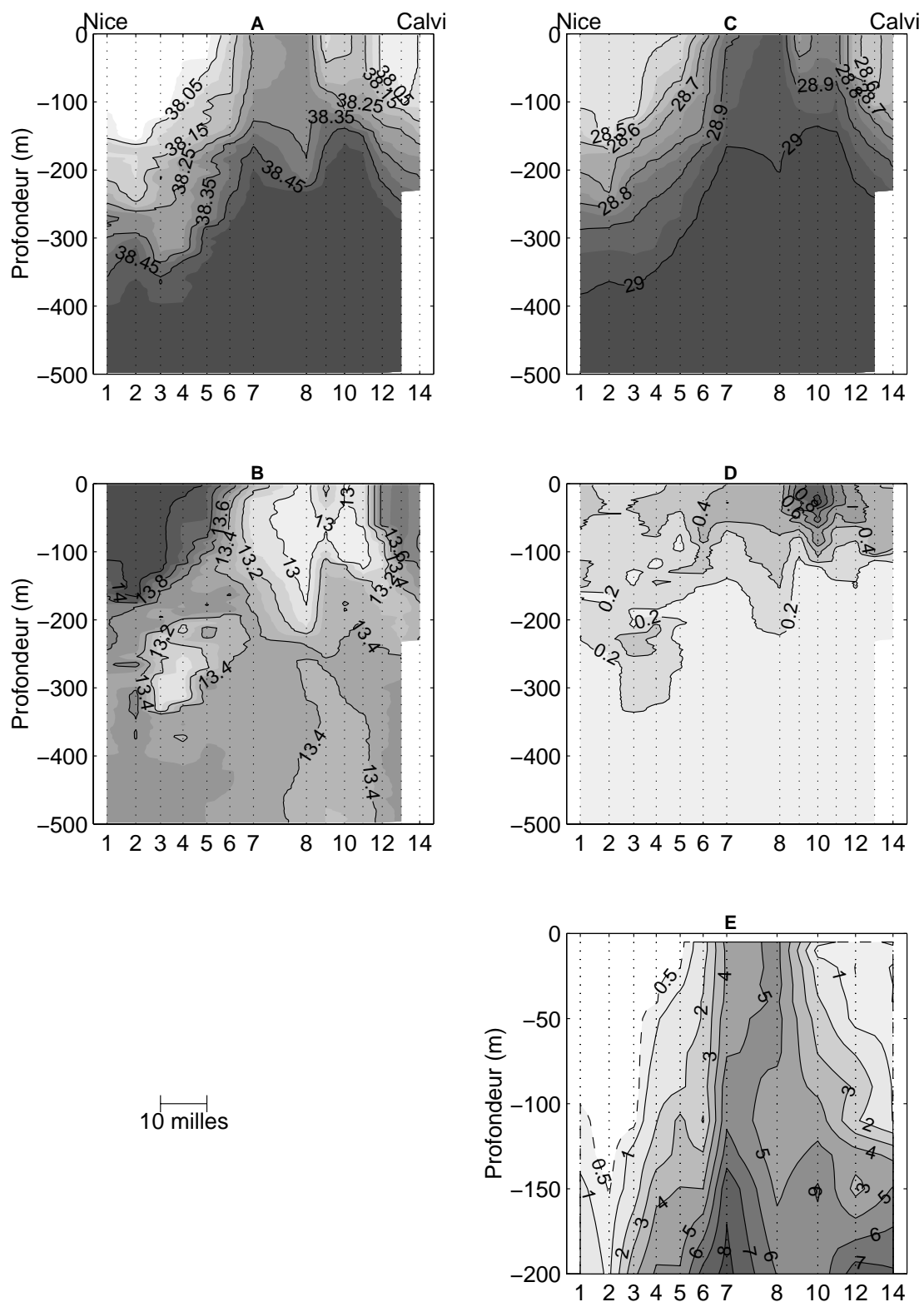


Figure III.2: Coupes verticales de **A** la salinité, **B** la température (°C), **C** la densité (kg m⁻³), **D** la teneur en chlorophylle *a* (mg m⁻³), entre 0 et 500 m de profondeur et **E** la teneur en nitrates (μmol l⁻¹) entre 0 et 200 m de profondeur; le long de la radiale Nice-Calvi, du 5 au 6 février 1998.

par une veine d'eau moins salée ($S < 38.1$) et plus chaude ($T > 13.2^{\circ}\text{C}$) que les eaux environnantes, circule dans le sens inverse du courant général à la station 9. De plus, on remarque la forte dissymétrie continent-corse du courant, soulignée par Béthoux et Prieur (1988) et attribuée à la différence des apports d'eau douce à la côte continentale.

Les isolignes de nitrates adoptent une configuration verticale résultant clairement de la dynamique des masses d'eau (figures III.2e). Les concentrations en nitrates dans la veine d'eau atlantique modifiée du courant ligure ($S < 38$, $T < 14^{\circ}\text{C}$ et $\gamma < 28.5 \text{ kg m}^{-3}$), sont inférieures à $0.5 \mu\text{M}$, du fait d'une stabilité de l'équilibre de la colonne d'eau, situation qui limite l'enrichissement des eaux superficielles par turbulence verticale. Au niveau du front, elles présentent un fort gradient horizontal, elles atteignent 1 à $4 \mu\text{M}$ et sont voisines de $5 \mu\text{M}$ dans la zone centrale. Dans la zone périphérique corse la concentration en nitrates reste partout supérieure à $0.5 \mu\text{M}$, ce qui est probablement dû à la plus faible stratification.

Les concentrations en chlorophylle *a* (figure III.2d) sont relativement importantes ($> 0.4 \text{ mg m}^{-3}$) dans la zone centrale et sur les bords corses du front, où la quantité en sels nutritifs est élevée. Les maximums (pic à 0.9 mg m^{-3} du côté corse) sont situés à proximité du gradient de densité. De la chlorophylle *a* est trouvée de façon significative (0.4 mg m^{-3}) jusqu'à 100 m de profondeur du côté corse et 300 m du côté continent. Par contre l'absence de sels nutritifs dans la zone du courant ligure bordant les côtes françaises, limite le niveau de production qui dans cette zone est donc bas mais plus étalé en profondeur.

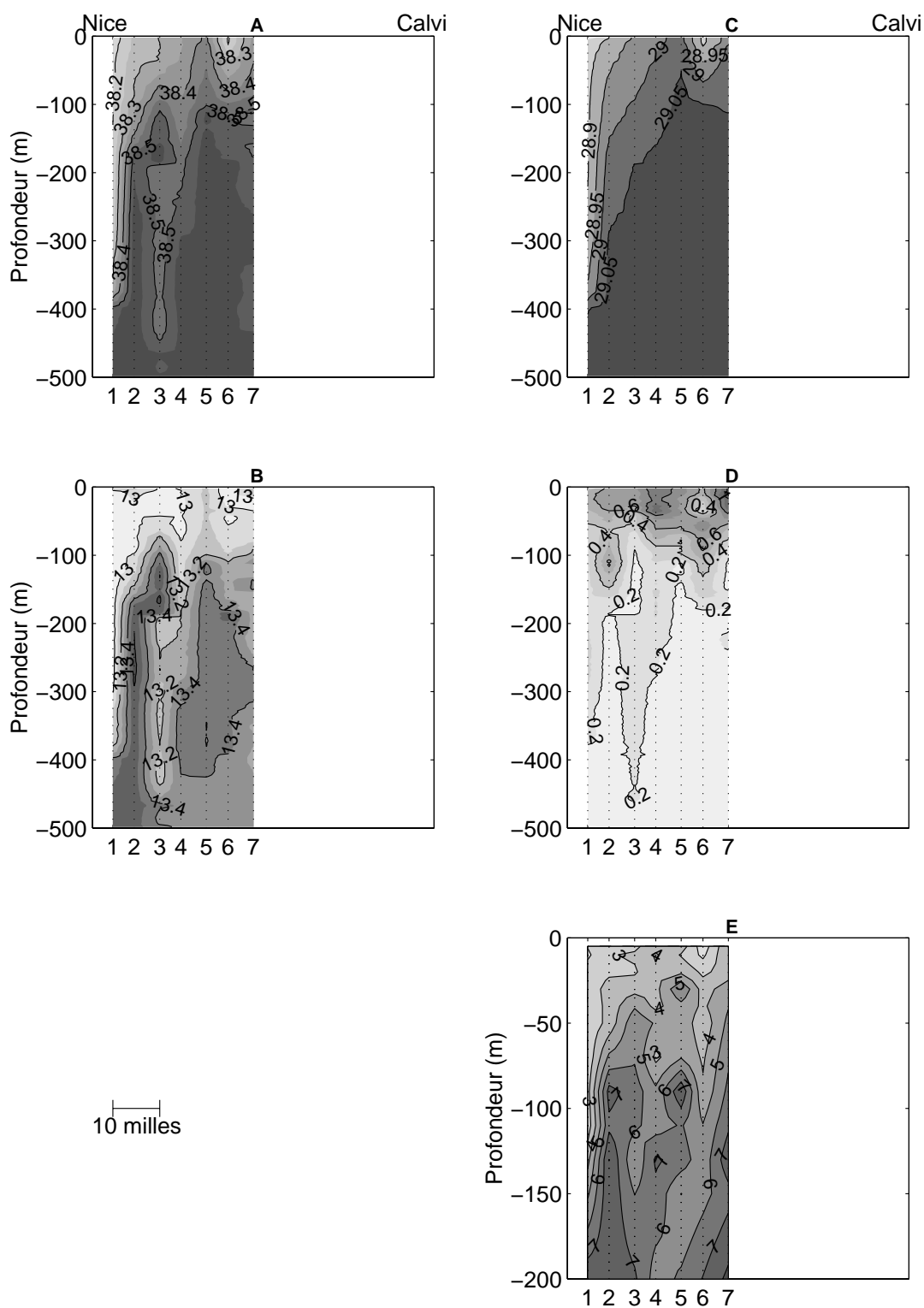


Figure III.3: Coupes verticales de **A** la salinité, **B** la température ($^{\circ}\text{C}$), **C** la densité (kg m^{-3}), **D** la teneur en chlorophylle *a* (mg m^{-3}), entre 0 et 500 m de profondeur et **E** la teneur en nitrates ($\mu\text{mol l}^{-1}$) entre 0 et 200 m de profondeur; le long de la radiale Nice-Calvi, depuis la station 1 jusqu'à la station 7, le 20 février 1999.

En février 1999, la description sur la verticale de la radiale s'est limitée au secteur continental des stations 1 à 7; la totalité de la zone centrale n'a pas été échantillonnée (figure III.3). Par comparaison avec les coupes de l'hiver précédent, la remontée des isopycnes et des isohalines s'effectue depuis 400 m de profondeur à la côte, vers la surface entre les stations 2 et 5 donc beaucoup plus près de la côte (figures III.3a et c). D'après les mesures des paramètres hydrologiques obtenues en continu de surface sur toute la radiale (figure III.4), le rapprochement du front à la côte et son élargissement, ont eu pour effet de diminuer notablement la présence du courant ligure, réduit à la bande côtière périphérique de 20 km d'étendue. De ce fait, les sels nutritifs sont présents en surface sur toute la zone (figure III.3e), et leur répartition verticale est nettement liée à la distribution verticale de la salinité. L'enrichissement superficiel en sels nutritifs a favorisé un développement de la biomasse phytoplanctonique sur toute la largeur (figure III.3d). Comme pour la situation de l'hiver précédent, on reconnaît des maximums de chlorophylle *a* à proximité du front et l'entraînement de la biomasse jusqu'à 200 m de profondeur et même jusqu'à 400 m sous le front.

Au niveau de la station 5, les eaux sous-jacentes ($\gamma = 29 \text{ kg m}^{-3}$) remontent à la surface, alors qu'elles sont recouvertes par une veine d'eau plus légère ($\gamma = 28.9 \text{ kg m}^{-3}$) au niveau de la station 6 (figure III.3c). Bien que la station 6 présente en-dessous de 100 m les caractéristiques d'une station de la zone centrale, elle est recouverte d'une eau dessalée provenant d'un méandre ou d'un tourbillon. D'après la figure III.4, la distribution de la salinité depuis la côte continentale vers le large, est caractérisée successivement par la présence d'une eau d'origine atlantique ($S < 38.15$), d'une eau plus salée dépassant 38.4, indice de la remontée d'eau intermédiaire vers la surface, puis de nouveau d'une eau peu salée ($S < 38.15$). A partir de la station 7 et jusqu'à 130 km, la salinité reste élevée et plus uniforme. En ce qui concerne le secteur corse, la dynamique est moins complexe et plus classique: la zone frontale localisée vers 130-140 km du continent, sépare les eaux denses de la zone centrale, de la zone périphérique.

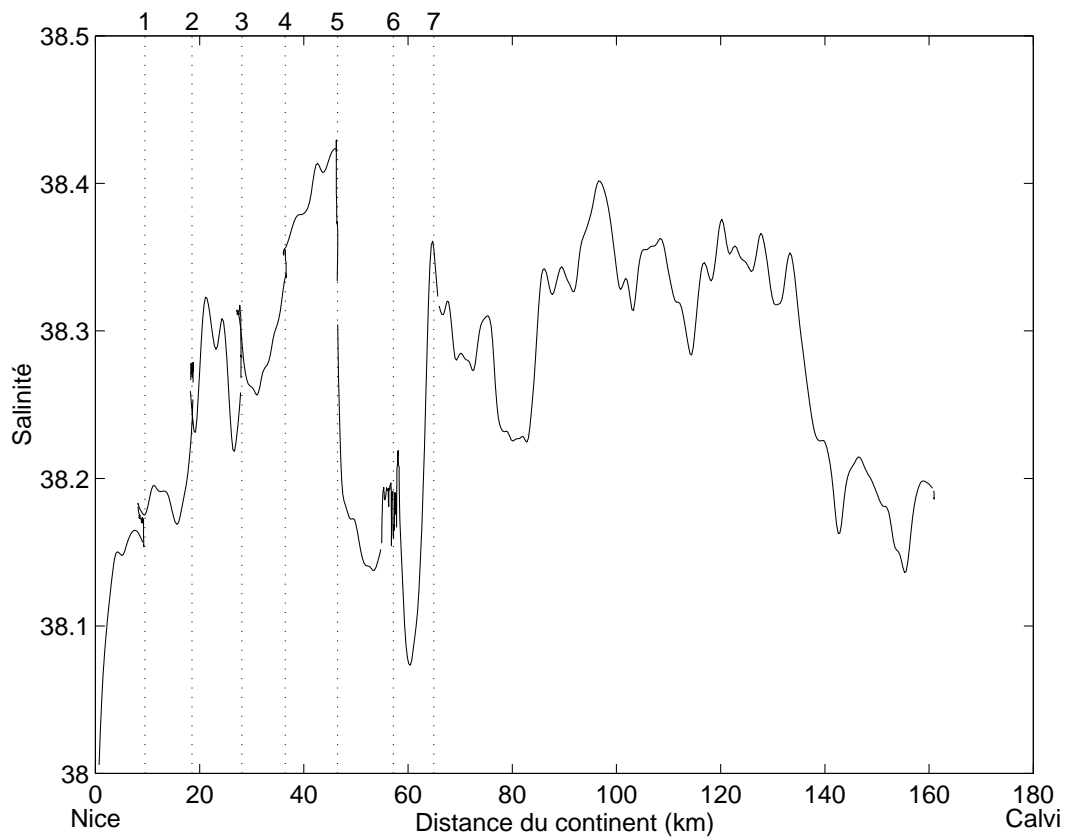


Figure III.4: Distribution horizontale de la salinité obtenue sur le trajet aller le long de la radiale Nice-Calvi, effectuée le 20 février 1999. Nous avons indiqué sur l'axe supérieur la position des stations d'échantillonnage.

Période printanière (mai):

Les coupes hydrologiques du mois de mai 1998 (figure III.5), ne sont représentées que jusqu'à la profondeur de 200 m, par souci de clarté.

Le mois de mai constitue une période de transition au cours de laquelle les structures hydrologiques du bassin Liguro-Provençal évoluent rapidement sous l'effet de l'ensoleillement. Le réchauffement thermique des eaux superficielles aboutit à l'établissement de la thermocline saisonnière estivale (dont la limite inférieure est marquée par l'isotherme 13.5°C) et à la stratification de la colonne d'eau jusqu'à 45-50 m de profondeur dans la zone centrale, jusqu'à 200 m côté continent et 100 m côté corse (figure III.5b). Le front longe les côtes continentale et corse: il s'étend jusqu'à la station 3 et apparaît à partir de la station 13 (figure III.5c). La zone périphérique ne se limite donc qu'à la côte (continentale et corse), la zone centrale est beaucoup plus large qu'en hiver, elle s'étend de la station 3 à la station 13.

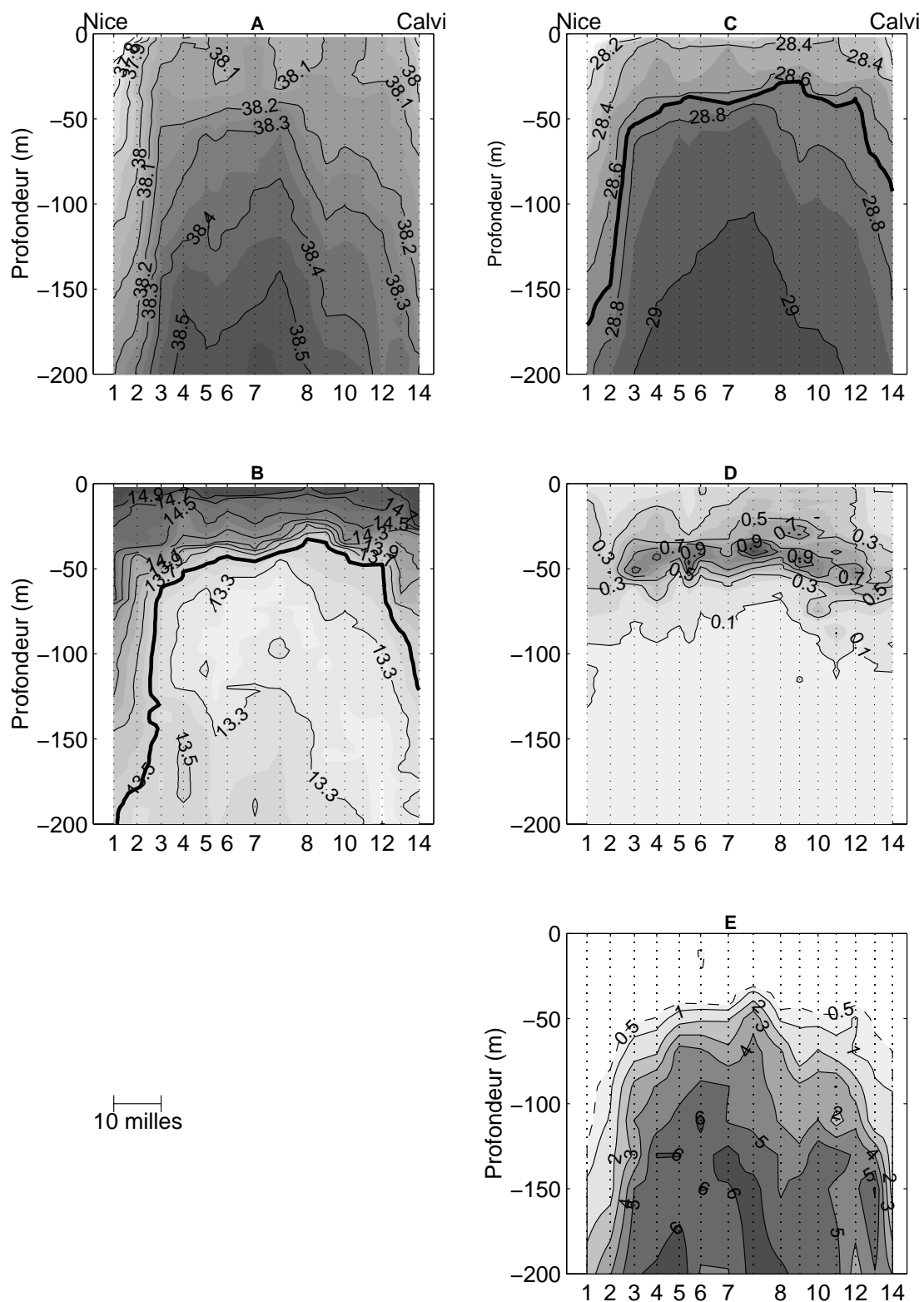


Figure III.5: Coupes verticales de A la salinité, B la température ($^{\circ}\text{C}$), C la densité (kg m^{-3}), D la teneur en chlorophylle *a* (mg m^{-3}), et E la teneur en nitrates ($\mu\text{mol l}^{-1}$) entre 0 et 200 m de profondeur; le long de la radiale Nice-Calvi, du 5 au 7 mai 1998.

Dans la couche superficielle réchauffée, l'allure des isopycnes est essentiellement déterminée par celles des isothermes et la pycnocline induite par le réchauffement estival est matérialisée par l'isoligne 28.7 kg m⁻³ (représentée en trait épais). La divergence du système frontal entraîne la remontée de l'isopycne 29 kg m⁻³ vers 110 m de profondeur au centre de la radiale. La distribution des isolignes en nitrates (figure III.5e), montre un gradient croissant de nitrates sous la pycnocline de la côte (continentale ou corse) vers le large. La couche superficielle réchauffée, isolée des eaux froides sous-jacentes par la thermocline, est épuisée en nitrates ($[\text{NO}_3^-] < 0.5 \mu\text{M}$). La nitracline, matérialisée par l'isoligne 0.5 μM , est située au niveau de l'isotherme 13.5°C. Les nitrates croissent avec la profondeur sous cette isoligne jusqu'à 6 μM vers 120 m dans la zone centrale.

Les eaux superficielles sont pauvres en chlorophylle *a* ($\text{chl } a < 0.4 \text{ mg m}^{-3}$) (figure III.5d), là où l'épuisement en nitrates est quasi total. Les sels nutritifs amenés en surface dans la zone centrale par le mélange hivernal ont donc été rapidement épuisés pendant la période de la stabilisation de la colonne d'eau, ce qui a permis le développement de la biomasse phytoplanctonique courant mars-avril. Dans la zone centrale stable (par l'absence de turbulence verticale), une nappe horizontale riche en chlorophylle *a* (0.7-1 mg m⁻³), est située au niveau des isopycnes 28.7-28.8 kg m⁻³, et elle coïncide avec la nitracline. L'extension horizontale de cette nappe est limitée au sommet de la divergence par la rupture de pente des isopycnes. Dans les deux zones côtières, il n'y a plus de maximum de chlorophylle *a*, la couche éclairée étant totalement dépourvue de nitrates, la biomasse reste faible.

Période estivale (septembre):

Les mesures effectuées début septembre 1998, sur cette même radiale, de Nice au site Dyfamed uniquement, se sont déroulées sur 12 heures depuis l'aube jusqu'à la fin de la journée. Le gradient horizontal de température dans les eaux superficielles induit par le réchauffement journalier, est renforcé à la surface des stations les plus "tardives", où s'est accumulé le flux de chaleur de la journée. La stratification par la thermocline estivale est bien établie et elle concerne les 40 premiers mètres de la colonne d'eau (figure III.6b). L'allure des isopycnes (figure III.6c) est essentiellement déterminée par celle des isothermes. En dépit d'une section incomplète, on remarque que les isopycnes remontent de façon classique depuis la côte vers le large en surface entre les stations 4 et 5. Par contre, le front de salinité a quasiment disparu en surface, ce qui est fréquent en cette saison (L. Prieur, comm. pers.)

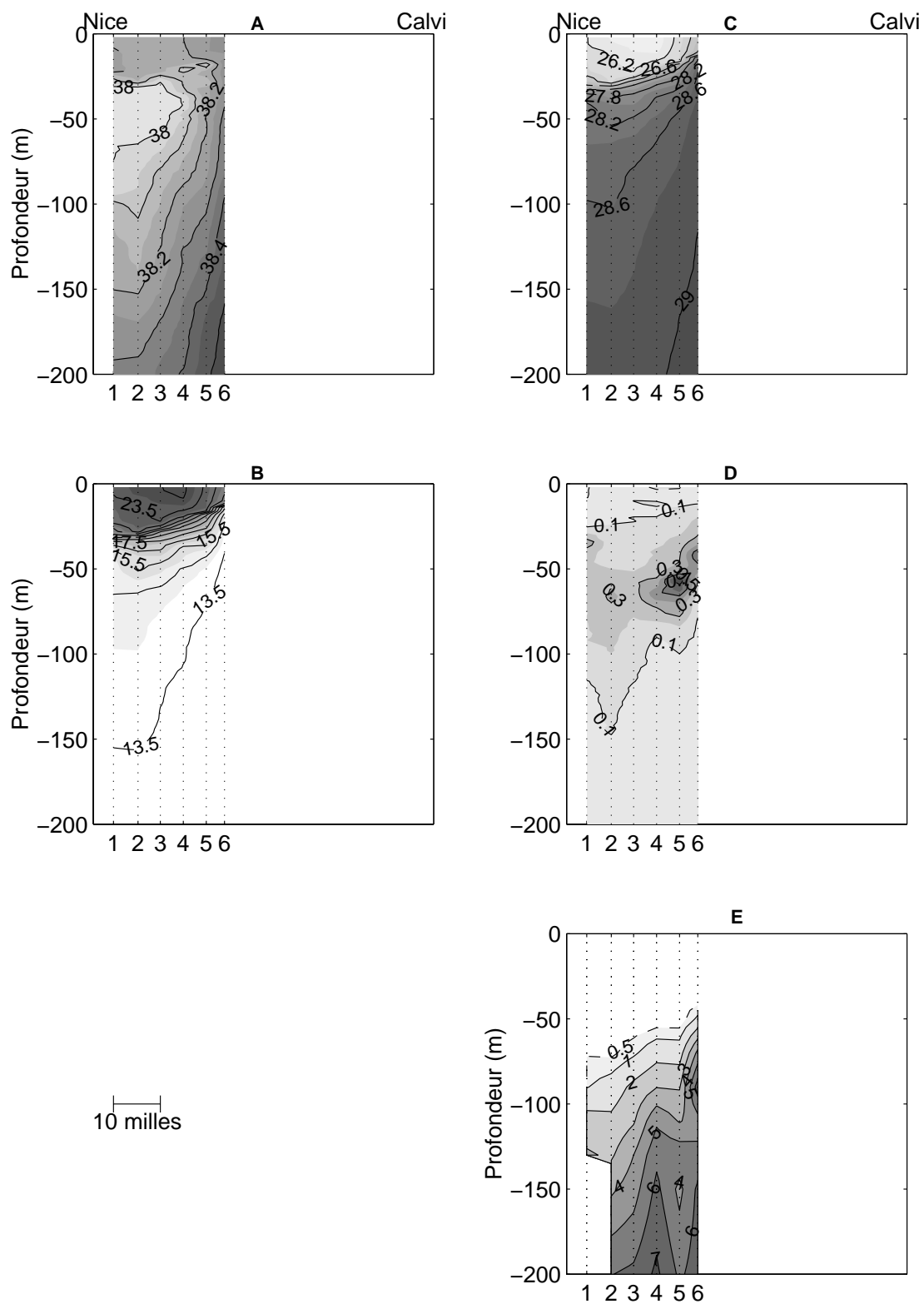


Figure III.6: Coupes verticales de **A** la salinité, **B** la température (°C), **C** la densité (kg m⁻³), **D** la teneur en chlorophylle *a* (mg m⁻³), et **E** la teneur en nitrates (μmol l⁻¹) entre 0 et 200 m de profondeur; de la station 1 au site Dyfamed, le 1^{er} septembre 1998.

La correspondance entre le maximum de chlorophylle *a* (chl *a* > 0.6 mg m⁻³) et le départ de la nitracline persiste, et elle est située sous le maximum de gradient vertical de densité ($\gamma = 28.6$ kg m⁻³), associé à la thermocline. Comme pour le mois de mai, le maximum de biomasse disparaît dans la zone périphérique et la chlorophylle *a* est entraînée en profondeur vers la côte en suivant l'approfondissement de la nitracline.

Remarques

Parmi les quatre coupes des paramètres hydrologiques présentées sur la radiale Nice-Calvi, il apparaît une importante variabilité saisonnière et interannuelle de l'étendue de la zone périphérique en fonction du mois induite par la variabilité spatio-temporelle du front. La zone frontale continentale débute soit à proximité de la côte soit beaucoup plus au large à 40-50 km. En particulier, pendant la période hivernale la distribution horizontale de la salinité met en évidence la complexité de la configuration spatiale du front hydrologique du fait du développement de méandres. Il est possible qu'à cette période de l'année, on ne puisse pas considérer la station Dyfamed comme représentative de la zone centrale, du moins dans sa couche supérieure. Ces méandres conduisent finalement, comme nous l'avons expliqué dans le chapitre II.1.1, à la formation d'eau dense par des processus complexes d'échange par diffusion au niveau du front entre la zone côtière et la zone centrale. Il n'existe donc pas à proprement parler de mélanges advectifs de masses d'eau entre les deux zones et si l'on se base sur l'ensemble des stations effectuées sur la radiale depuis 1969, il apparaît qu'au niveau du bassin cette station soit effectivement isolée en moyenne annuelle des apports advectifs latéraux (L. Prieur, comm. pers.).

III.2.1.b. Répartition de la pression partielle de CO₂ en surface dans le bassin Liguro-Provençal

En février 1998, nous ne disposons pas des données du thermosalinographe le long des trajets. Seules les données de température in situ ont pu être estimées à partir de la température de mesure dans la cellule d'équilibrage, qui a été corrigée d'un décalage constant de 0.3°C déduit d'une comparaison avec les températures de surface (2 m) de la CTD (décalage qui a été confirmé par les mesures effectuées les mois suivants). Les mesures à 2 m effectuées avec la CTD en station, nous ont fournis cependant quelques valeurs de la salinité de surface.

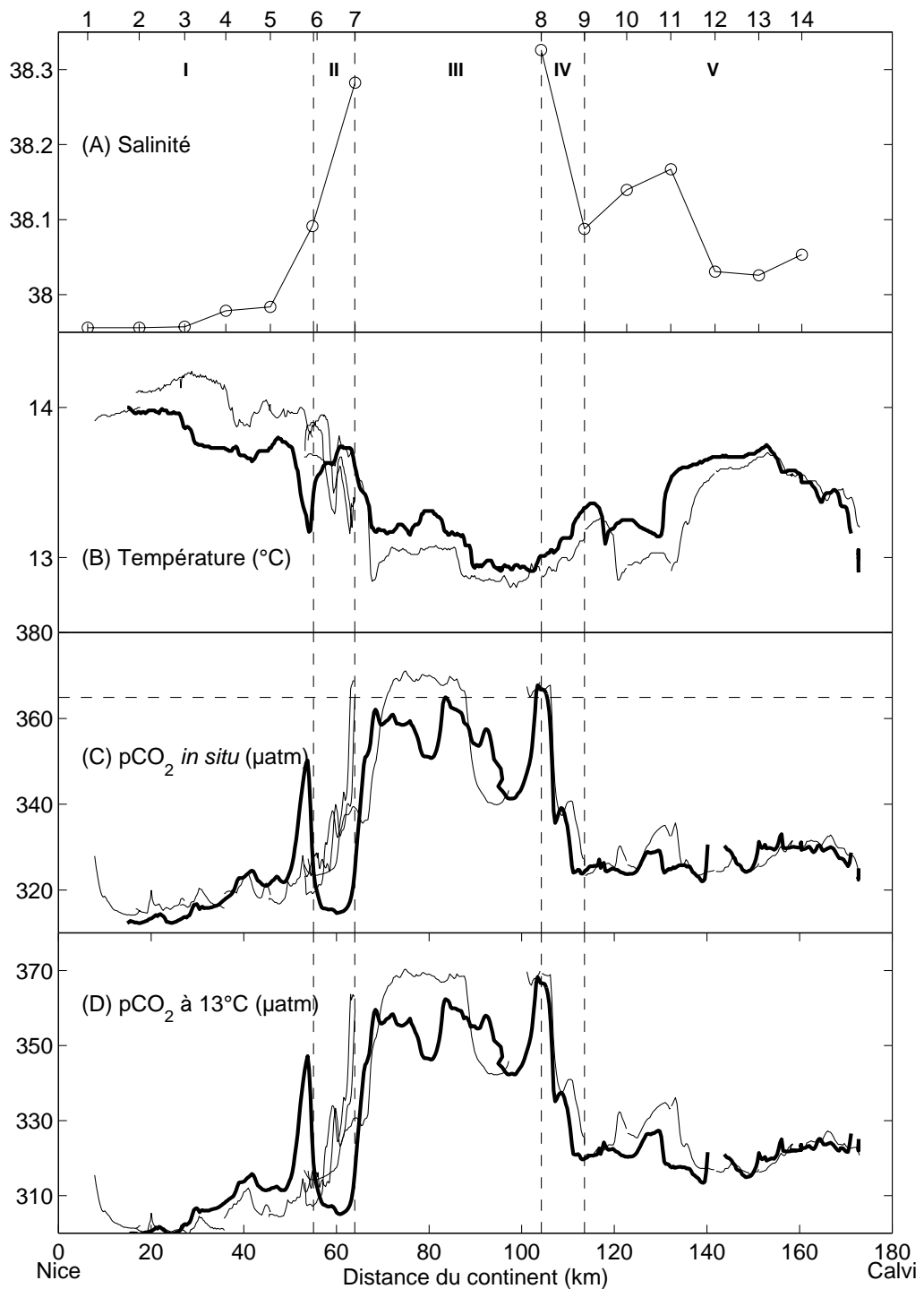


Figure III.7: Profils horizontaux des paramètres hydrologiques et de pCO₂ obtenus sur la radiale Nice-Calvi en février 1998 à l'aller (le 5 et 6, trait fin) et au retour (le 7, trait épais). A les cercles correspondent aux salinités relevées en station sur le trajet aller à 2 m de profondeur à partir de la CTD. C le pointillé horizontal représente la pression partielle de CO₂ dans l'atmosphère. Les lignes verticales en pointillé délimitent: (I) la zone périphérique continentale, (II) la zone frontale continentale, (III) la zone centrale, (IV) la zone frontale corse et (V) la zone périphérique corse, du bassin Liguro-Provençal. Sur l'axe supérieur des abscisses, nous avons positionné les stations effectuées à l'aller.

La distribution de la température le long de la radiale diffère peu entre l'aller et le retour (figure III.7b). Il est à noter en particulier le peu de différence entre l'aller et le retour dans la zone centrale (notée III) alors que les trajets effectués ont été différents. Par contre la différence est plus importante côté continent. Elle peut s'expliquer par le plus grand intervalle de temps séparant les deux trajets au niveau de cette zone et par des fluctuations du courant engendrant une plus grande hétérogénéité dans cette zone.

De même, les distributions de pCO₂ sur la radiale sont similaires à l'aller et au retour (figure III.7c). La pression partielle de CO₂ est symétrique par rapport à la zone centrale contenue à l'intérieur du système frontal continental (II) et corse (IV). Les tracés multiples sur le trajet aller correspondent aux va-et-vient effectués dans la zone II pendant les 24 heures de dérive du piège. On observe dans cette zone, différents pics de pCO₂ dont la position est stable dans l'espace et le temps, et qui sont associés à des minimums de température. Il est en de même dans cette zone lors du trajet retour. Le contraste dans la distribution horizontale de pCO₂ entre la zone centrale et les zones périphériques, est plus net qu'en ce qui concerne la température (surtout du côté corse). Bien que nous ne disposions pas de suivi continu de la salinité de surface, il semble d'après les mesures faites en station à l'aller (figure III.7a), que la zone où existe de fortes valeurs de pCO₂ corresponde à celle où la salinité est voisine de 38.3. La structure est plus complexe du côté continent que du côté corse, puisque les variations de pCO₂ sont nettement liées à celles de la température de surface, alors que du côté corse, pCO₂ est beaucoup plus uniforme. Les légères sursaturations en CO₂ (360-370 µatm) observées dans la zone centrale, qui ne peuvent être expliquées que par une remontée à la surface d'eaux d'origine plus profonde, laissent supposer que les pics de pCO₂ de la zone II sont eux aussi associés à des remontées d'eau par la divergence du système frontal.

En revanche, les zones périphériques continentales (I) et corse (V) sont largement sous-saturées par rapport à l'atmosphère, d'environ 30 µatm. Les faibles valeurs de pCO₂ au nord et au sud de la radiale peuvent s'expliquer par l'absence de mouvements verticaux dans ces régions. Il est à remarquer que les valeurs de pCO₂ sont plus faibles du côté continent que du côté corse, alors que les températures sont plus élevées du côté continent.

En février 1999, la gamme de variation des valeurs de pCO₂ dans les eaux superficielles est semblable à celle de février 1998 (figure III.8c), mais les limites entre zone centrale et périphérique sont beaucoup moins nettes. On retrouve les maximums en bordure du front côté continent et dans la zone centrale (zone III) (~ 360 µatm), ainsi que les minimums dans les

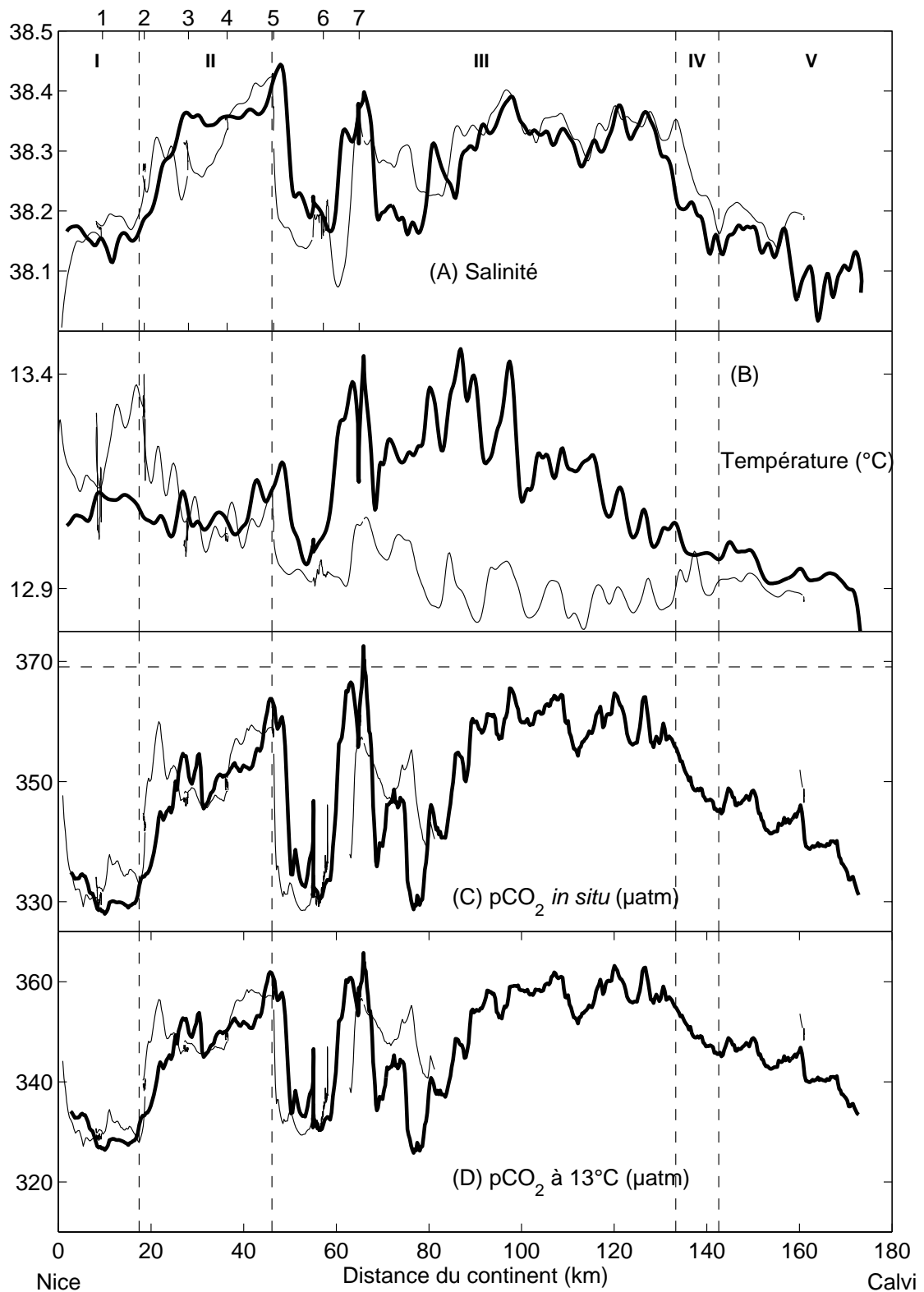


Figure III.8: Profils horizontaux des paramètres hydrologiques et de pCO₂ obtenus en continu sur la radiale Nice-Calvi en février 1999. Pour les détails, se référer à la légende de la figure III.7.

zones périphériques continentale (I) et corse (V). La zone côtière continentale, limitée comme nous l'avons vu à 20 km est marquée par de faibles valeurs de pCO₂ (~ 330 µatm). pCO₂ augmente ensuite dans la zone frontale mais on retrouve de nouveau dans la zone centrale du fait de la présence de méandres de faibles valeurs vers 50 et 80 km, associées à des diminutions de salinité. Du côté corse, pCO₂ diminue de façon beaucoup plus progressive qu'en 1998, bien que le front de salinité soit bien marqué.

Le contraste en température entre les différentes zones considérées est beaucoup moins prononcé qu'en février 1998, et au retour les eaux centrales sont plus chaudes que les eaux périphériques alors que c'était l'inverse en février 1998. La répartition de pCO₂ dans les eaux de surface est nettement corrélée au profil de salinité (figure III.8a), indiquant que ce sont les processus physiques qui gouvernent les variations de pCO₂ dans les eaux superficielles. Les fortes valeurs de pCO₂ de la zone centrale sont associées à des salinités élevées en surface induites par le mélange des eaux de surface avec des eaux sous-jacentes plus riches en CO₂. Dans les zones périphériques, les eaux sont restées en surface, et leur pCO₂ est plus faible du fait de l'absence de mélange.

En résumé, lors de la période hivernale la légère sursaturation de la zone centrale est liée à une remontée d'eau profonde riche en sels nutritifs et chargée en CO₂ suite à la minéralisation de la matière organique en profondeur. La forte variabilité spatiale de pCO₂ dans les eaux de surface en bordure du front peut s'expliquer par deux effets opposés. D'une part la remontée d'eau riche en CO₂ est à l'origine des fortes valeurs de pCO₂, d'autre part le développement de la production après séjour en surface des eaux advectées, plus riches en sels nutritifs entraîne des diminutions de pCO₂.

En mai, les mesures en continu ont été faites sur toute la radiale Nice-Ile Rousse (cf. carte figure III.1).

A l'aller (5 au 7 mai 1998) comme au retour (8 mai), la température des eaux superficielles (figure III.9b) est beaucoup moins uniforme qu'en hiver et elle présente une très forte variabilité spatio-temporelle. Cette variabilité est liée au très fort réchauffement diurne des eaux de surface à cette époque de l'année, en particulier le 8 mai, où la nébulosité était très faible et le temps calme. C'est ce qui explique l'importance des différences de température entre l'aller et le retour (les eaux rencontrées sur le trajet du retour sont plus chaudes en moyenne de 1.5°C). A cette tendance générale, se superposent des variations de température à

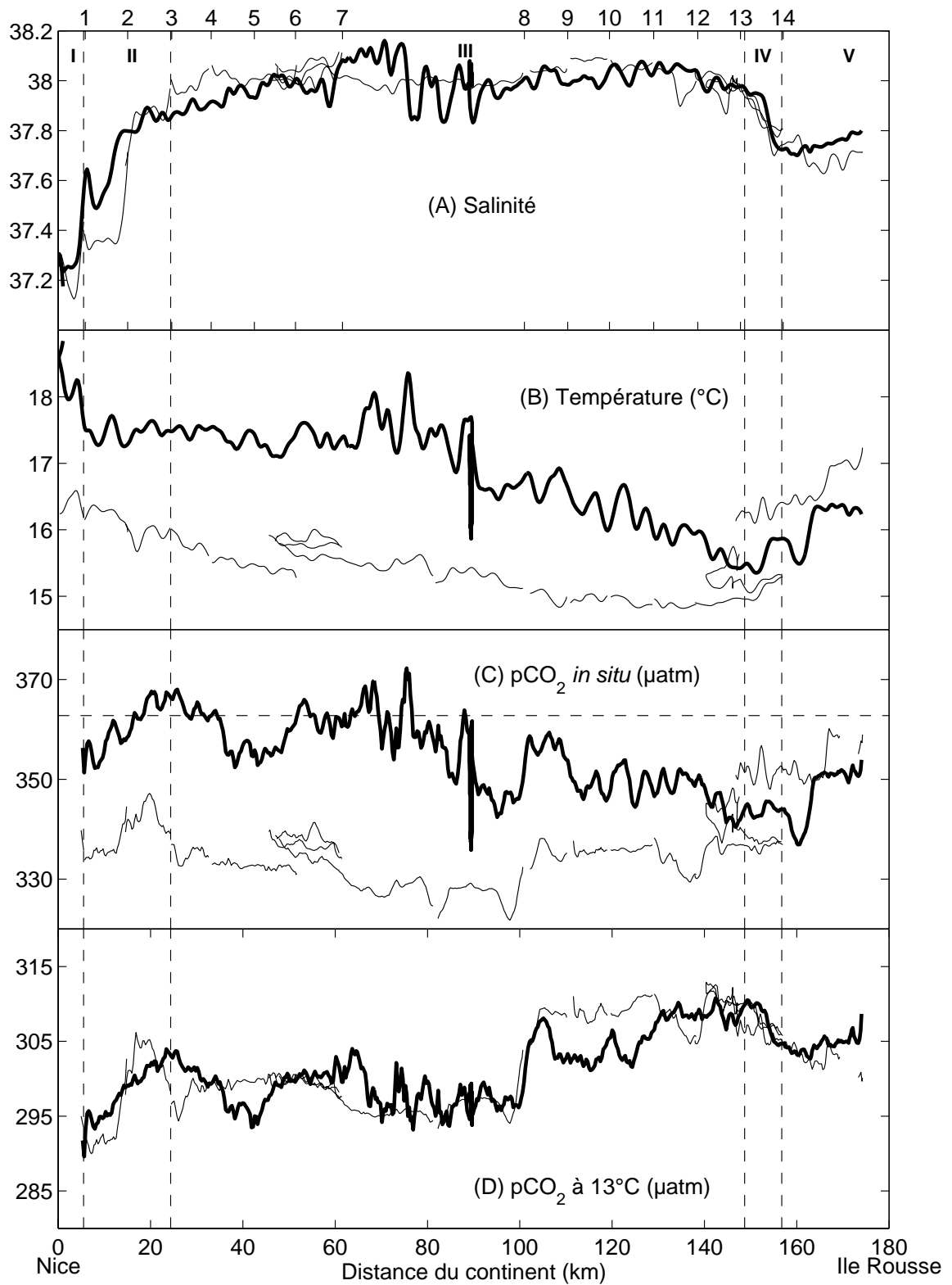


Figure III.9: Profils horizontaux des paramètres hydrologiques et de pCO₂ obtenus en continu sur la radiale Nice-Ile Rousse en mai 1998. Pour les détails, se référer à la légende de la figure III.7.

courte échelle de temps ou d'espace, plus prononcées le jour que la nuit (à l'aller le trajet entre les stations 8 et 12 a été effectué de nuit). D'après la figure III.9c, la répartition de pCO₂ à température in situ est gouvernée en grande part par la distribution de la température: pCO₂ croît comme la température entre le trajet aller et le trajet retour. Alors que les eaux de surface étaient sous-saturées en CO₂ à l'aller, elles deviennent sursaturées vers la fin du trajet retour. Les eaux les plus froides ont des valeurs de pCO₂ plus basses en moyenne de 20 µatm par rapport à celles du retour. Contrairement à la situation hivernale, il n'existe pas de corrélation entre la répartition de pCO₂ et celle de la salinité.

La distribution de pCO₂ après élimination des variations dues aux variations de température (figure III.9d) montre une superposition des valeurs entre l'aller et le retour, ce qui confirme l'influence de la différence des températures aller et retour sur les distributions respectives de pCO₂. Cependant, la variabilité à courte échelle de temps ou d'espace a augmenté avec celle de la température entre l'aller et le retour. Elle peut être liée à l'interaction de phénomènes physiques et biologiques locaux. En effet, sur le trajet retour le réchauffement journalier qui a eu lieu par mer calme a pu favoriser des augmentations locales de température et conduire au développement de petites structures superficielles hétérogènes plus stables par perte de densité, favorable à une production biologique plus intense que dans les eaux adjacentes. L'hétérogénéité du milieu a ainsi induit une forte variabilité spatio-temporelle de pCO₂, où les minimums de pCO₂(13°C) sont associés à des maximums de température.

Dans la zone frontale continentale, la signature de la remontée des eaux sous-jacentes par la divergence de la zone frontale, est visible par un maximum de pCO₂ à l'aller comme au retour, localisé entre les stations 1 et 3 (la zone de ce maximum étant un peu plus large au retour). Alors qu'on observe une augmentation de pCO₂(13°C) d'environ 13 µatm au niveau du front côté continent qui est marqué par une forte variation de salinité, les variations de pCO₂(13°C) sont du même ordre de grandeur dans la zone centrale, en particulier vers 100 km du continent. Cette variation visible aussi bien à l'aller qu'au retour n'est accompagnée d'aucune variation nette de température ou de salinité, mais par une légère augmentation de la masse volumique.

En septembre, les données ont été recueillies uniquement entre Nice et le site Dyfamed. Sur l'ensemble du trajet, les eaux superficielles sont largement sursaturées par rapport à l'atmosphère, et les valeurs de pCO₂ décroissent continûment depuis Nice jusqu'au

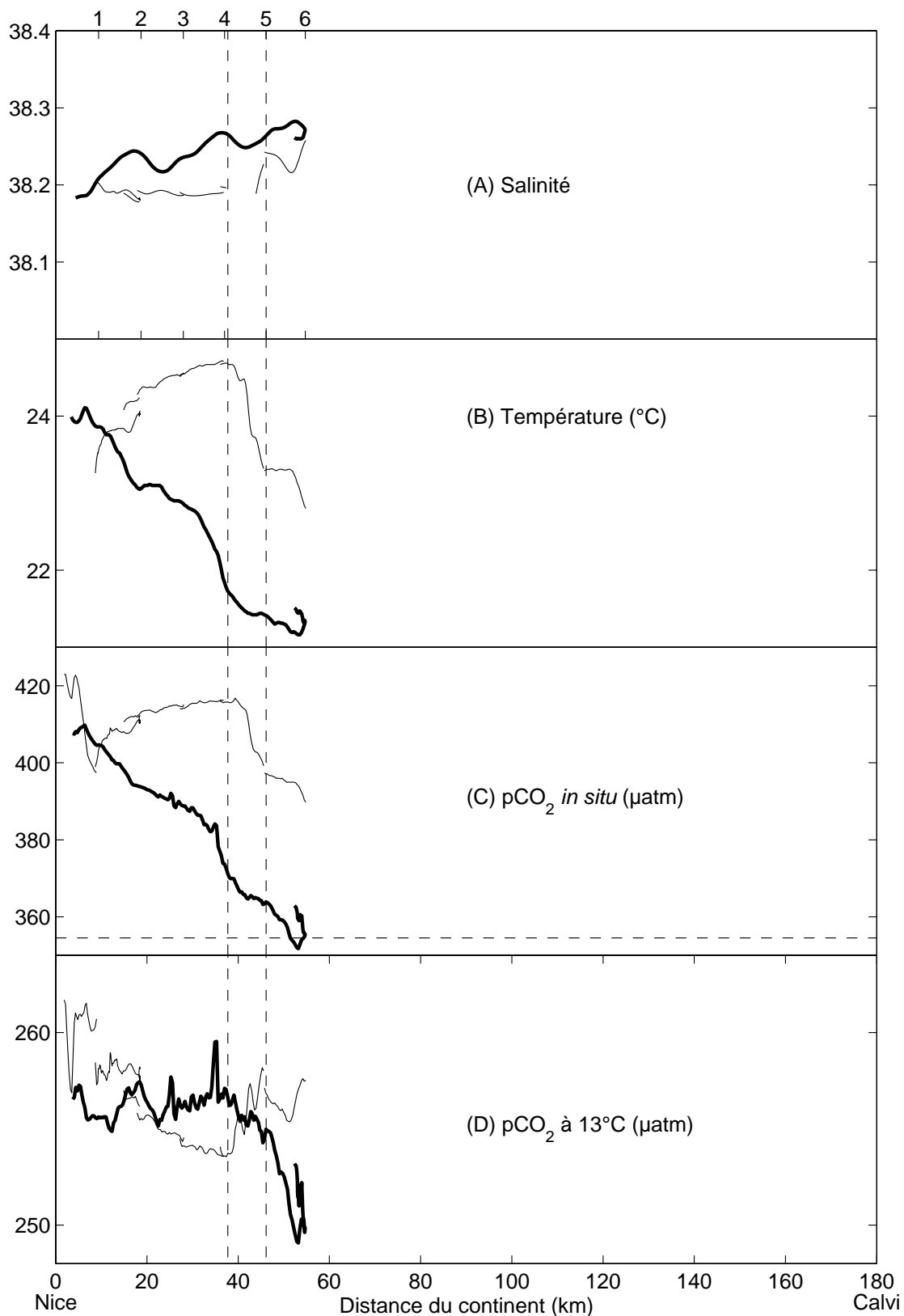


Figure III.10: Profils horizontaux des paramètres hydrologiques et de pCO₂ obtenus en continu sur la radiale Nice-site Dyfamed en septembre 1998. Pour les détails, se référer à la légende de la figure III.7.

site Dyfamed (figure III.10c). Les différences dans les distributions horizontales aller et retour de la salinité montrent que les masses d'eau rencontrées ne sont plus les mêmes à un jour d'intervalle. Il n'existe aucun signal clair au niveau de la répartition de pCO₂, de l'évolution de ces masses d'eau. pCO₂ est presque totalement gouverné par le champ de température puisqu'il y a peu de variations de pCO₂ normalisé à température constante (figure III.10d). Le front de pCO₂ est associé au front thermique localisé entre les stations 4 et 5 à l'aller. Au retour le front de pCO₂ reste associé au front thermique plus large.

Ces résultats ont été présentés à titre d'exemples. Comme nous nous concentrons principalement sur la distribution des paramètres hydrologiques et de pCO₂ dans le secteur continental du bassin Liguro-Provençal, l'interprétation des précédents résultats sera intégrée dans la suite de ce chapitre.

III-2-2 Distribution de la pression partielle de CO₂ en surface dans la zone côtière continentale

Nous venons d'illustrer à partir de la combinaison des deux types de mesures multiparamétriques, horizontales et verticales, l'impact de la dynamique verticale induite par la présence du front Liguro-Provençal, sur la répartition horizontale de pCO₂. Les mesures continues en surface nous donnent la possibilité de localiser précisément les variations des paramètres mesurés et de mieux comprendre les interactions chimiques, physiques et biologiques.

Dans cette partie, nous nous intéressons au continu horizontal de pCO₂, de température et de salinité, réalisé sur 21 trajets Nice-site Dyfamed de février 1998 à février 2000 (pas de continu de surface en novembre 1998 ni en juillet, août et septembre 1999).

III.2.2.a. Variabilité saisonnière du front Liguro-Provençal

Un front hydrologique est par définition, un système dynamique séparant deux masses d'eau de caractéristiques physiques distinctes. Notre étude de l'influence du front hydrologique sur la répartition horizontale de pCO₂, s'est basée sur le gradient côte-large de

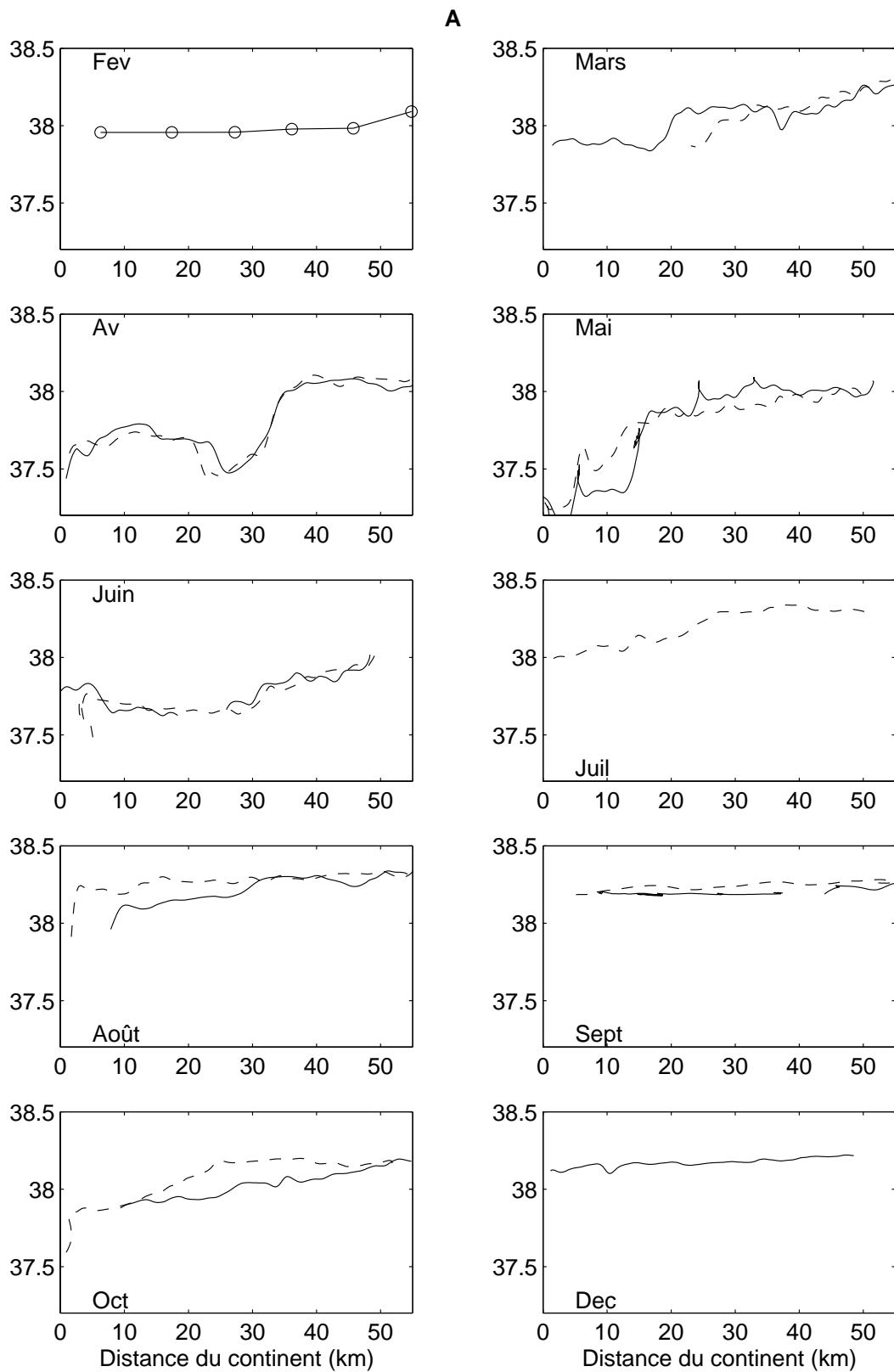


Figure III.11a: Distribution horizontale de la salinité, obtenue mensuellement de février à décembre 1998, sur le trajet aller (trait continu) et retour (tirets), le long de la radiale Nice-site Dyfamed.

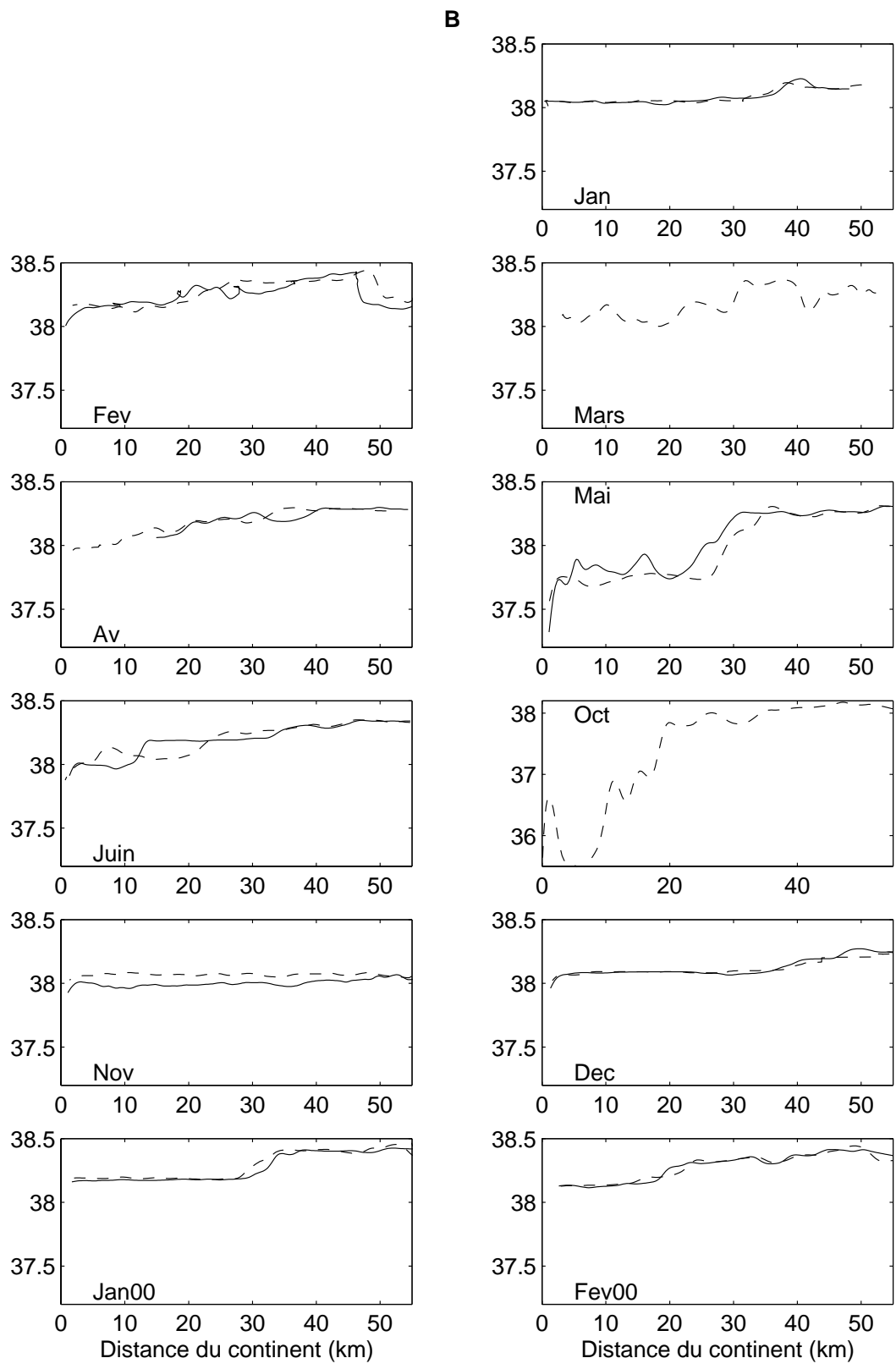


Figure III.11b: Distribution horizontale de la salinité, obtenue mensuellement de janvier 1999 à février 2000, sur le trajet aller (trait continu) et retour (tirets), le long de la radiale Nice-site Dyfamed.

salinité exclusivement, ce front n'étant qu'occasionnellement accompagné d'un front de température.

Nos mesures réalisées entre Nice et le site Dyfamed montrent une grande variabilité spatiale dans la position du front de salinité et dans son intensité, qui délimite les eaux périphériques moins salées des eaux du large de la zone centrale (figure III.11a et b). Même si les variabilités annuelles et interannuelles ne permettent pas de fixer rigoureusement des valeurs absolues pour les différents paramètres, caractérisant les différentes zones concernées (à cause notamment de fluctuations liées aux variations des facteurs climatiques), certaines estimations sont possibles. Le front de salinité peut se situer entre 15 et 40 km de la côte et son étendue, varier de quelques km à 15 km. Sa position la plus fréquente se situe aux alentours de 20-30 km de la côte et il peut se décaler de 5 km entre l'aller et le retour d'une même sortie mensuelle. Parfois il est très peu prononcé et peut même disparaître complètement en surface (décembre 1998, septembre 1998 et novembre 1999). L'écart de salinité entre la zone du courant ligure et la zone centrale est donc variable. Quand le front de salinité existe, la distribution horizontale de la salinité des eaux superficielles est caractérisée par une différence de l'ordre de 0.15 à 0.6 entre la zone centrale et la zone périphérique (zone périphérique: $37.3 < S < 38.2$; zone centrale: $38 < S < 38.4$). L'écart de salinité entre la côte et la zone centrale varie dans un intervalle de 0.14 à 0.3 de janvier à mars, puis il augmente jusqu'à doubler en avril-mai (0.3-0.6) et décroît progressivement de 0.3 à 0.1 de juin à septembre (figure III.11c). En octobre l'écart augmente à nouveau et il atteint exceptionnellement 2.5 en octobre 1999, quand des salinités anormalement basses ont été relevées à la côte (salinité minimale 35.3) à la suite de fortes pluies. L'écart est maximal pendant les mois de forte pluviométrie, qui se présentent classiquement courant mai et octobre, car les précipitations sont plus importantes à la côte, où sont confinés également les apports fluviaux. Puis l'écart diminue à la fin de l'automne-début de l'hiver.

Le gradient de salinité côte-large est hautement variable spatialement en fonction des saisons, mais il existe pratiquement tout au long de l'année. Par contre, il n'existe pas de variation systématique de la température entre la côte et le large et donc le gradient thermique n'apparaît pas comme un indicateur de la zone frontale et de ses variations temporelles. Lorsque le gradient thermique existe, les eaux de la côte sont plus chaudes que les eaux du large (de 2°C au maximum), ce qui renforce le gradient de densité. C'est en automne (septembre et décembre 1998, novembre 1999) quand disparaît le gradient de salinité côte-large en surface, que le contraste thermique superficiel est le plus marqué, car le contenu

thermique accumulé au courant de l'été dans la zone centrale y est plus faible que dans la zone périphérique.

Les variations journalières de température peuvent atteindre 1.5°C en période de réchauffement (par exemple en avril ou mai 1998). Aussi, pour comparer les variations de pCO₂ le long du trajet Nice-Dyfamed, nous avons choisi de ramener les valeurs de pCO₂ à la température fixe de 13°C, ce qui élimine les variations de pCO₂ dues aux fluctuations de la température au cours de la journée.

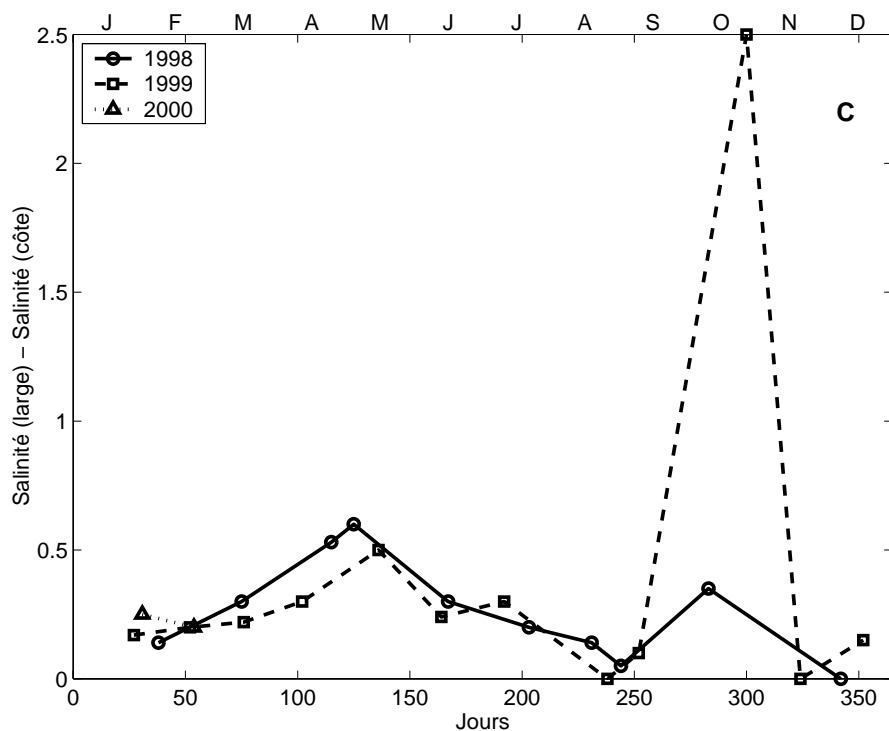


Figure III.11c: Ecarts de salinité entre la zone centrale et la zone côtière. Nous avons considéré les salinités des mois de juillet, août et septembre 1999, obtenues à partir des mesures en continu effectuées sur la radiale Nice-Dyfamed, sans acquisition de pCO₂.

III.2.2.b. Incidence de la variabilité du front sur la répartition superficielle de pCO₂

Présentation des résultats

Les figures III.12a et b donnent les représentations du continu de surface de pCO₂(13°C) obtenu chaque mois sur les trajets aller et retour. On observe que pCO₂(13°C) dans la zone côtière est généralement inférieur à pCO₂(13°C) dans la zone centrale. Les écarts

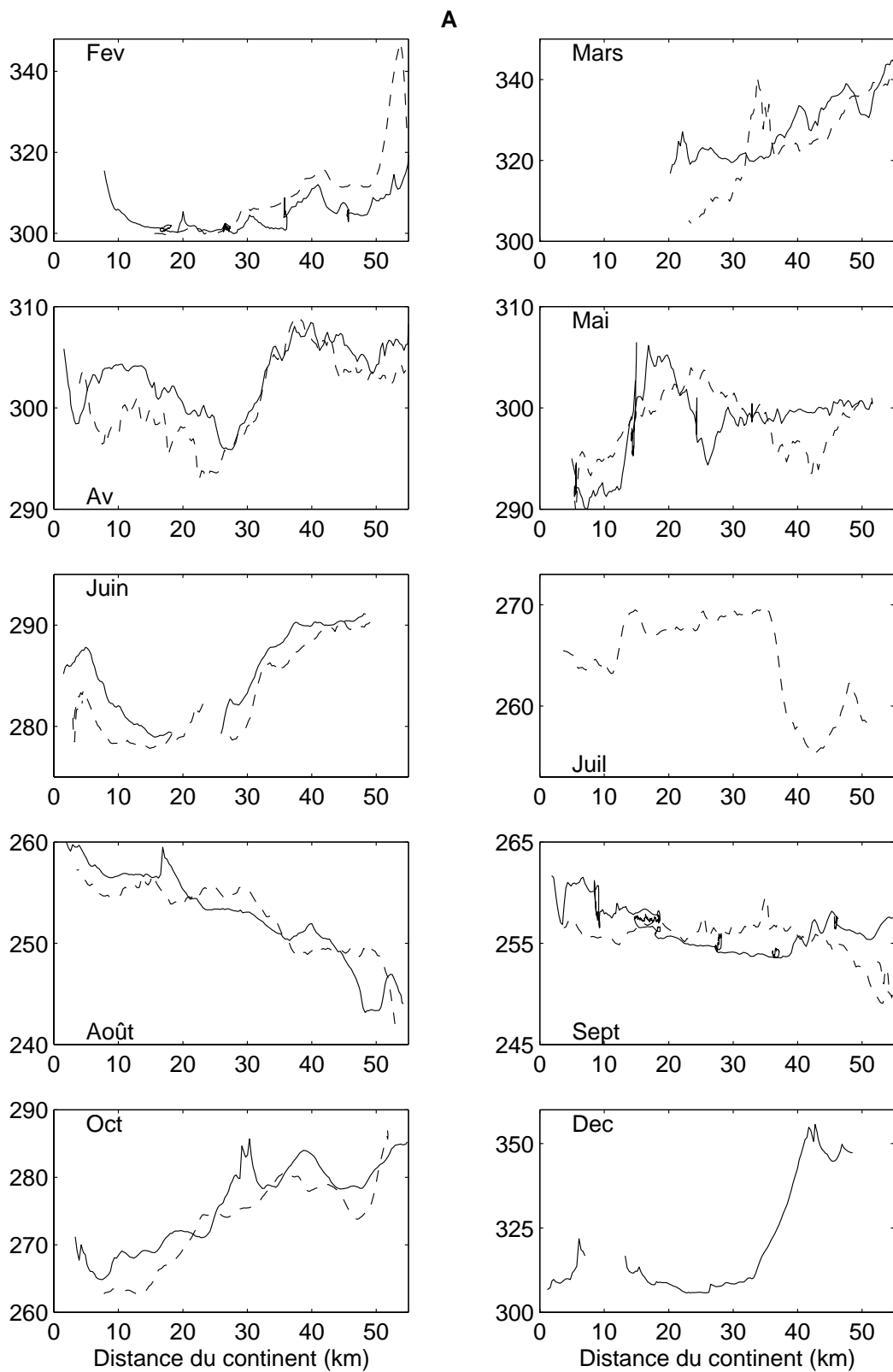


Figure III.12a: Distribution horizontale de $p\text{CO}_2(13^\circ\text{C})$ (en μatm), obtenue mensuellement de février à décembre 1998, sur le trajet aller (trait continu) et retour (tirets), le long de la radiale Nice-site Dyfamed.

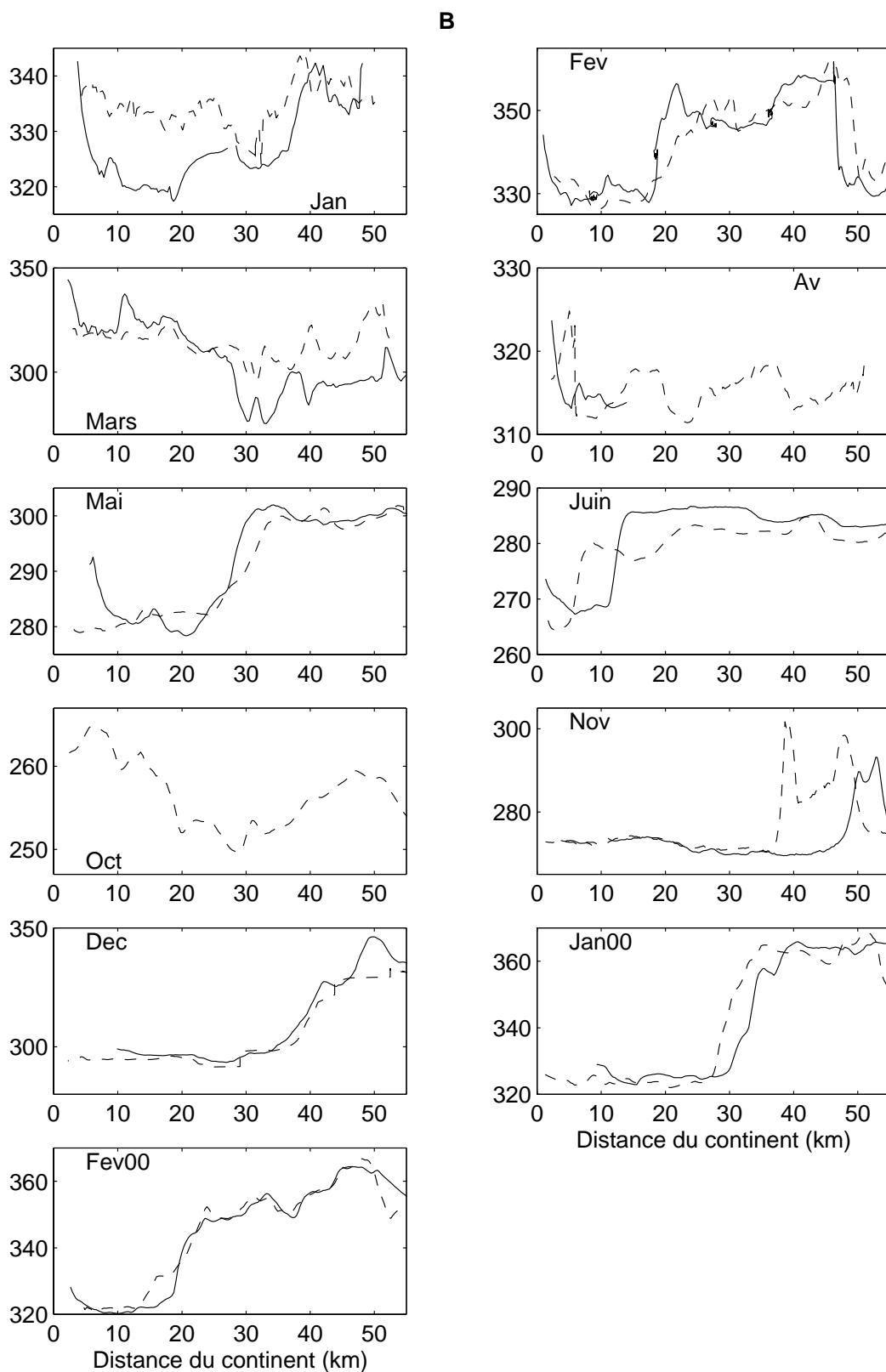


Figure III.12b: Distribution horizontale de $p\text{CO}_2(13^\circ\text{C})$ (en μatm), obtenue mensuellement de janvier 1999 à février 2000, sur le trajet aller (trait continu) et retour (tirets), le long de la radiale Nice-site Dyfamed.

sont maximaux (30 à 60 µatm) des mois de novembre à février, puis ils sont de l'ordre de 15 à 25 µatm d'avril à octobre. Toutefois, les variations saisonnières de ce gradient ne sont pas associées systématiquement à celles du front de salinité. En effet, sur les 21 trajets Nice-site Dyfamed, seuls 12 d'entre eux montrent des variations de pCO₂ bien marquées au niveau du front de salinité. pCO₂ est alors plus faible dans la zone périphérique que dans la zone centrale du bassin. Ces situations se présentent au printemps, en fin d'automne et en hiver (mars-avril 1998, mai-juin 1998 et 1999, octobre 1998, décembre 1999, janvier-février 1999 et 2000). En particulier pendant l'hiver, pCO₂(13°C) est très bien corrélée avec la salinité en surface (février 1999, décembre 1999, janvier et février 2000) (figure III.13). Les coefficients des droites de régression varient d'un mois à l'autre. Cependant les régressions sont très voisines en février 1999 et janvier-février 2000 (coefficient de corrélation de 0.97 pour l'ensemble des trois mois, 493 mesures).

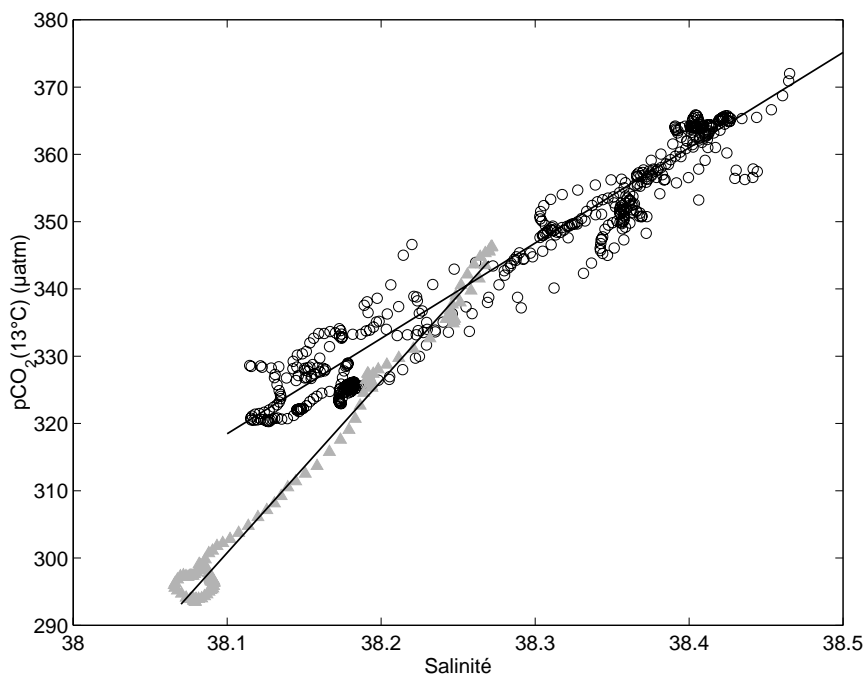


Figure III.13: Relation entre pCO₂(13°C) et la salinité de surface, obtenue sur la radiale Nice-site Dyfamed, en février 1999, janvier et février 2000 (cercles noirs) et en décembre 1999 (triangles gris). La droite de régression, $pCO_2(13^\circ C) = 141.7 S - 5080.3$, a été obtenue à partir des données de février 1999, et janvier-février 2000, celle pour le mois de décembre 1999 est : $pCO_2(13^\circ C) = 254.9 S - 9409.7$ (n = 139, r = 0.99).

Lorsqu'il n'y a pas de gradient de salinité, comme en décembre 1998 et novembre 1999, on peut aussi observer de fortes variations de pCO₂(13°C) associées à un fort gradient de température dans les eaux superficielles du bassin (50 µatm pour une variation de température de 1.5 °C en décembre 1998 et 30 µatm pour une variation de température de 2°C en novembre 1999). On a aussi observé de fortes variations de pCO₂(13°C) sans corrélation apparente avec la température ou la salinité, comme en mars 1999 où pCO₂(13°C) variait entre 275 et 340 µatm. Pendant la période estivale (de l'année 1998, car nous n'avons pas de mesures continues dans le bassin en été 1999), les valeurs de pCO₂ sont plus fortes dans la zone côtière que dans la zone centrale de 15 µatm environ. En juillet 1998, le front de pCO₂ est alors situé plus au large que le front de salinité. Enfin, en octobre 1999 il existe un front de salinité sans front de pCO₂.

Conclusion

pCO₂(13°C) est fortement corrélé à la salinité en hiver, indiquant qu'à cette époque les processus physiques prévalent largement sur la distribution superficielle de pCO₂. Les maximums de pCO₂ observés dans la zone centrale sont engendrés par la dynamique verticale du mélange hivernal des masses d'eau, qui transporte à la surface des eaux à salinité et à pCO₂ élevé. A la suite du mélange hivernal, des stabilisations locales de ces masses d'eau riches en sels nutritifs et restées suffisamment longtemps en surface pour bénéficier de la lumière, entraînent un développement de la photosynthèse et donc une consommation de carbone inorganique. Ce sont ces processus biologiques qui sont probablement à l'origine de la forte variabilité de pCO₂ observée en mars 1999, et qui par conséquent annihilent la relation préexistante entre pCO₂ et la structure physique du milieu. En l'absence de mesures continues des paramètres biologiques, nous pouvons nous appuyer sur les résultats de Prieur (1985) obtenus à partir de profils en continu de surface en mars 1980 le long du même trajet Nice-site Dyfamed (campagne Prolig). Il a montré une exacte coïncidence entre les variations d'oxygène dissous, de nitrates et de biomasse, dans la région proche du front, où les maximums de chlorophylle *a* et d'oxygène correspondent aux minimums de nitrates. Ceci indique que c'est la production primaire "nouvelle" qui est responsable de ces variations spatiales, alors que sur les bords du front (ou affleurements) la source de sels nutritifs coïncide avec des arrivées récentes d'eau sous-jacente caractérisées par des densités élevées et de faibles contenus en O₂.

Ensuite, il apparaît plus difficile d'identifier les processus responsables des variations spatio-temporelles de pCO₂, car il n'apparaît pas de relations claires entre pCO₂ et les propriétés des masses d'eau. D'une manière générale, on sait que les eaux de la zone périphérique sont occupées par le courant ligure qui subit des modifications épisodiques de ses propriétés hydrologiques par les pluies et les apports fluviaux d'eau douce. C'est aussi une zone où les masses d'eau circulent vite en comparaison des eaux de la zone centrale où le courant est faible. On peut donc penser que les variabilités temporelles dans l'intensité et dans la position du front de pCO₂ dans le bassin Liguro-Provençal, proviennent essentiellement de la nature des eaux circulant dans la zone côtière, alimentée par des eaux d'origine tyrrhénienne et issues du bassin algéro-provençal, qui subissent des modifications de leurs caractéristiques (physiques, chimiques et biologiques) le long de leur trajet, plus importantes que les eaux de la zone centrale.

III-3 VARIABILITE TEMPORELLE DE pCO₂ AUTOUR DU SITE DYFAMED

Dans ce paragraphe, nous allons décrire les variabilités de pCO₂ au site Dyfamed de l'échelle de la journée à l'échelle annuelle, à partir des mesures de pCO₂ effectuées mensuellement sur le site de février 1998 à février 2000 et des mesures obtenues depuis la bouée Carbone pour les périodes du 14 février au 15 mai 1999 et du 29 septembre au 20 octobre 1999, qui complètent notre jeu de données entre deux mesures mensuelles obtenues depuis le bateau.

III-3-1 Variabilité à l'échelle de la journée

Limites géographiques du site

Une étude rigoureuse de la variabilité temporelle de pCO₂ au site Dyfamed, devrait être basée sur des séries temporelles des mesures de température, de salinité et de pCO₂ au même point et pendant la même durée (même nombre de mesures pour chaque sortie). Dans le cadre de notre étude, il est difficile de distinguer pour chaque sortie effectuée sur le site la part de la variabilité de pCO₂ d'origine spatiale ou temporelle, car à la variabilité naturelle du milieu s'ajoutent les contraintes logistiques du travail en mer: différences de durée d'échantillonnage lors de chaque visite du site, dérive du bateau durant les mesures nécessitée

par le suivi visuel des lignes de production et des pièges à particules. C'est pourquoi afin de minimiser l'effet de dérive nous n'avons sélectionné pour chaque sortie que les mesures obtenues dans un carré de deux kilomètres de côté comportant le nombre maximal de mesures (mais le carré ainsi défini n'est pas strictement le même pour chaque sortie). Par contre, nous n'avons pas ramené le nombre de mesures obtenues mensuellement à une durée d'échantillonnage constante et commune à toutes les sorties, à cause de la trop grande disparité de cette durée suivant les mois (variant de 12 minutes en décembre 1998 à une journée, exceptionnellement 4.5 jours lors de la mission Prosope), ce qui aurait supprimé une grande partie des données.

Description de la variabilité journalière

Le tableau III.2 synthétise pour chacune des 24 sorties effectuées sur le site entre février 1998 et février 2000 (pas de sortie en novembre 1998), les moyennes et les écarts-types des mesures obtenues pendant la durée de chaque visite du site délimité par un carré de 2 km de côté.

D'après les données de ce tableau, on remarque que les écarts-types des valeurs de pCO₂ à température in situ sont globalement plus élevés que ceux des valeurs de pCO₂(13°C) qui varient au cours d'une même sortie de 0.4 à 4.6 μatm. Les premiers sont maximums en hiver et pendant les périodes de réchauffement, alors que les seconds sont forts uniquement en hiver quand la température des eaux de surface reste voisine de 13°C. Ces résultats indiquent que les fluctuations journalières de température sont le principal facteur à l'origine de la variabilité de pCO₂. Les figures III.14a et b montrent les distributions de pCO₂(13°C) enregistrées lors de chaque sortie. Pour chacune des représentations mensuelles nous avons conservé le même intervalle de variations de pCO₂(13°C) de 20 μatm (sauf en mars 98) afin de mieux rendre compte de la variabilité observée sur les périodes de mesure. La variabilité des pressions partielles de CO₂ est fonction de la saison, de la variabilité naturelle du milieu et du nombre de mesures obtenues à chaque occupation de la station. La comparaison de ces distributions met en évidence une plus forte variabilité temporelle de pCO₂ lors des sorties effectuées en période hivernale (février et mars 1998, de janvier à mars 1999, janvier et février 2000). Ce qui explique les plus forts écarts-types notés plus haut.

mois/an	jour	n	pCO ₂ (µatm)	écart-type	pCO ₂ (13°C) (µatm)	écart-type	Température (°C)	écart-type	Salinité*	écart-type
02/98	36.71	30	331.2	2.4	321.2	2.9	13.72	0.04	nd	nd
03/98	75.32	405	346.2	3.9	340	3.3	13.43	0.22	38.287	0.025
04/98	115.48	278	338.6	5.2	304.3	1.7	15.53	0.42	38.074	0.015
05/98	125.91	233	329.2	1.6	300.1	1.1	15.19	0.08	37.997	0.065
06/98	167.58	450	366.3	3.7	292	1.4	18.36	0.25	38.062	0.014
07/98	203.47	252	414.3	3.1	257	1.3	24.29	0.06	38.3	0.003
08/98	230.89	89	416.7	4.9	245.4	1.4	25.51	0.2	38.274	0.017
09/98	244.79	106	387	3.2	257.5	0.4	22.63	0.21	38.251	0.014
10/98	282.93	476	347	1.7	284.3	1.3	17.71	0.05	38.154	0.009
11/98	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
12/98	341.44	12	353.8	0.8	348	0.8	13.39	0.003	38.213	0.003
01/99	26.39	73	342.1	4.7	337.2	4.6	13.34	0.01	38.152	0.004
02/99	51.93	69	331.3	1.7	332.3	1.8	12.93	0.01	38.186	0.011
03/99	75.91	443	307.2	4.4	301.7	4.6	13.42	0.03	38.263	0.042
04/99	101.44	338	323.9	3.3	312.1	1.1	13.88	0.24	38.269	0.003
05/99	135.57	855	371.9	5.6	300.2	1.5	18.06	0.44	38.308	0.01
06/99	163.72	973	405	4.1	280.1	1	21.72	0.29	38.338	0.007
07/99 ⁽¹⁾	191	1	419.2	0	273.5	0	22.8	0	38.439	0
08/99 ⁽²⁾	238	0	nd	nd	nd	nd	25.39	nd	38.513	nd
09/99	272.73	541	408.5	6.6	270.8	3.4	22.72	0.28	38.323	0.007
10/99	300.35	81	339.9	0.5	255.2	0.5	19.78	0.14	38.082	0.019
11/99	324.53	17	328.5	0.4	275	0.4	17.2	0.05	38.02	0.009
12/99	352.52	313	336.6	1	332.7	1	13.27	0.02	38.244	0.003
01/00	30.56	319	372	1.8	369	1.8	13.19	0.02	38.453	0.011
02/00	53.51	228	349.7	2.2	350.5	2.2	12.95	0.01	38.344	0.009

Tableau III.2: Moyennes et écarts-type des mesures obtenues de février 1998 à février 2000, dans les eaux superficielles lors de chaque sortie mensuelle au site Dyfamed, limité par un carré de 2 km de côté. n: nombre de mesures, nd: non déterminé, *: moyenne des valeurs de salinité mesurées au thermosalinographe et calée sur la salinité à 2 m de la bathysonde CTD. (1): pCO₂ et pCO₂(13°C) calculées à partir du couple alcalinité totale - pH(25°C), dosé sur l'échantillon d'eau prélevé à 5 m, en utilisant les constantes de Mehrbach (Mehrbach et al., 1973) revues par Dickson et Millero (1987), et converties sur l'échelle des protons totaux + température et salinité de ce même échantillon d'eau prélevé à 5 m. (2) température et salinité de l'échantillon d'eau prélevé sur la bouteille à 5 m de la bathysonde CTD, pCO₂(13°C) extrapolé en fonction de la température, à partir de la valeur moyenne de pCO₂(13°C) d'août 1998, puis calculé à température in situ en utilisant la formule de Takahashi et al., (1993).

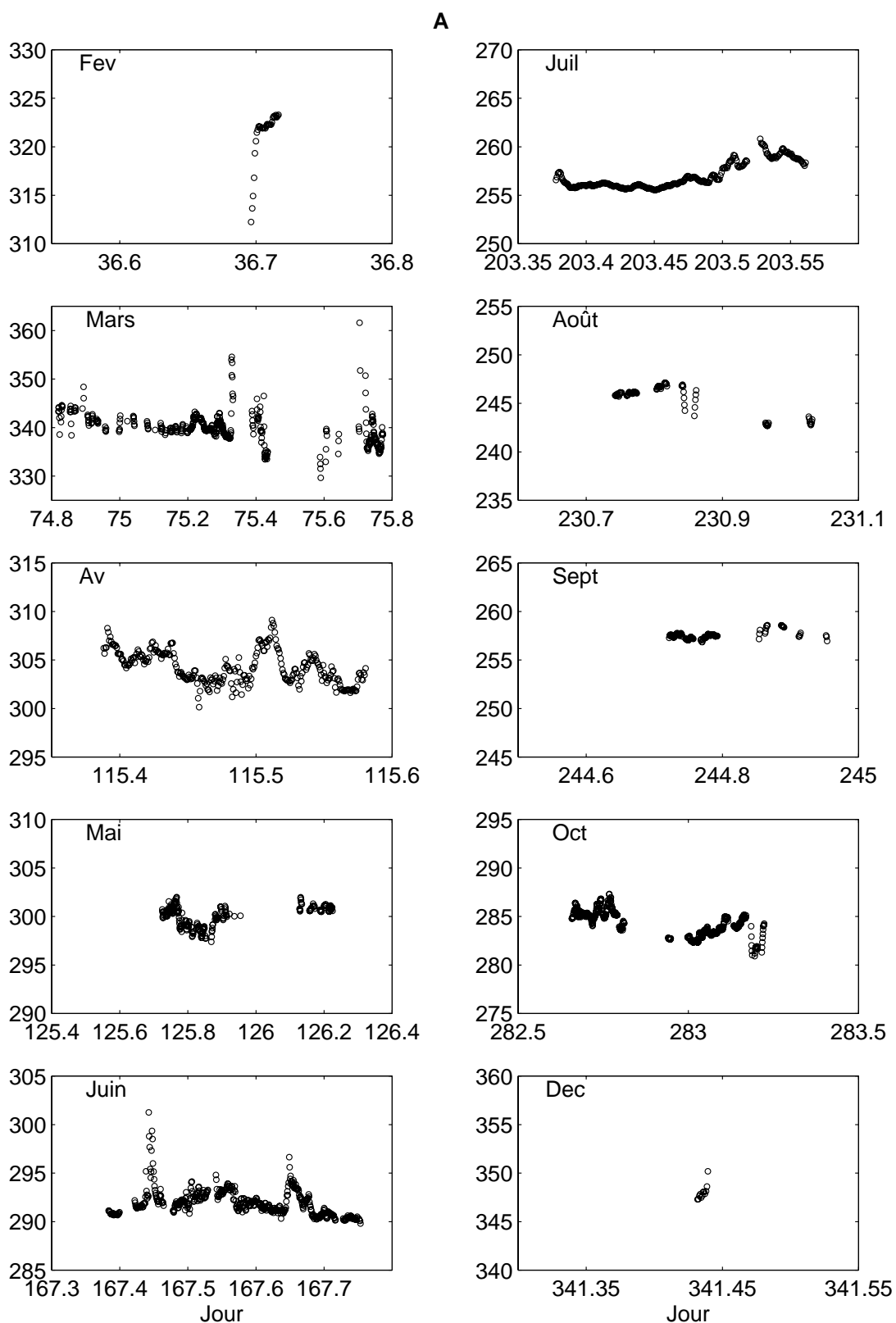


Figure III.14a: Variations journalières de $p\text{CO}_2(13^\circ\text{C})$ (en μatm) observées lors de chaque visite mensuelle sur le site Dyfamed (délimité par un carré de 2 km de côté (voir le texte)) au cours de l'année 1998.

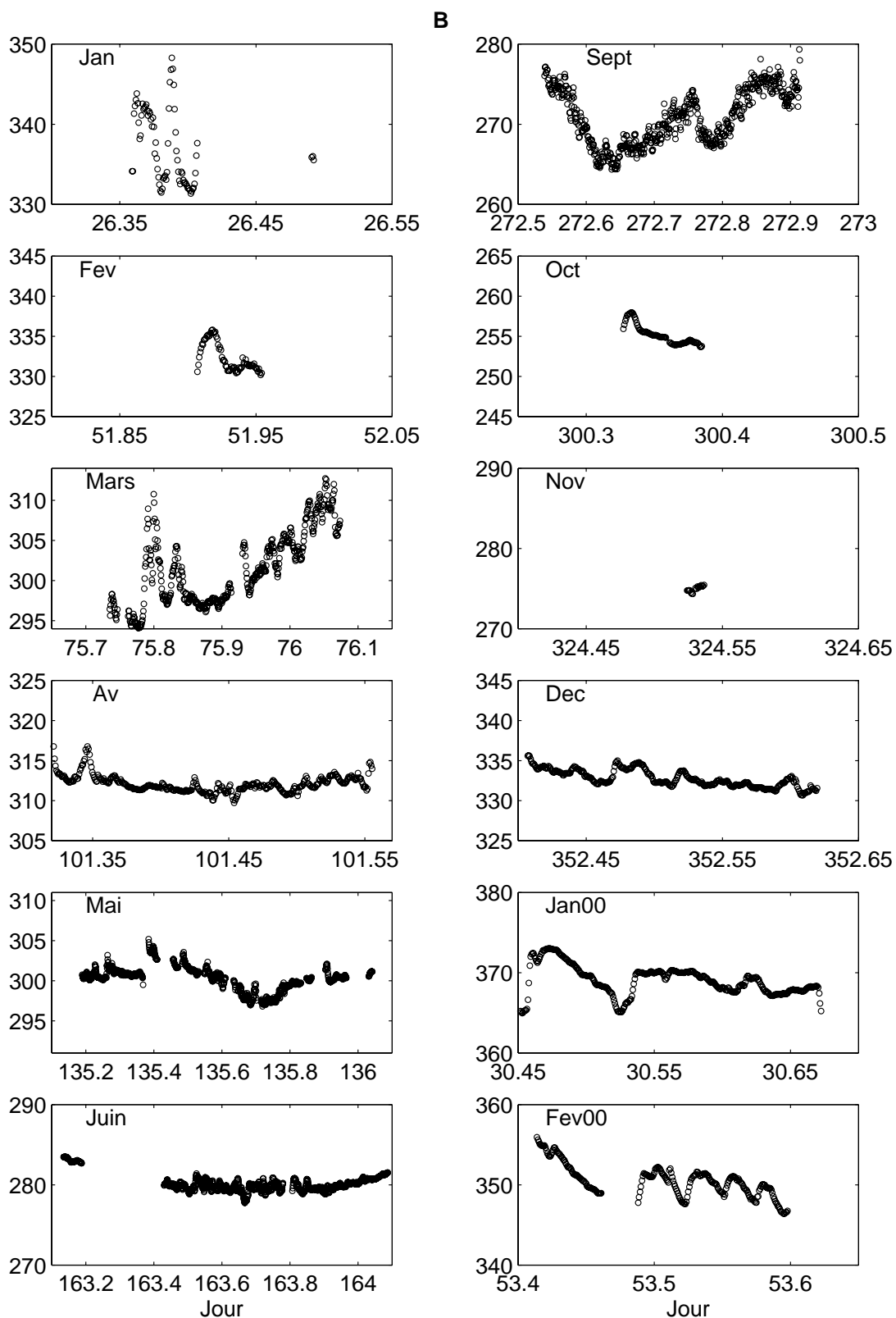


Figure III.14b: Variations journalières de pCO₂(13°C) (en μatm) observées lors de chaque visite mensuelle sur le site Dyfamed de janvier 1999 à février 2000 (site délimité par un carré de 2 km de côté (voir le texte)).

Comme nous l'avons énoncé en début de paragraphe, il n'est généralement pas possible de faire une distinction entre variabilité spatiale et variabilité temporelle. Cependant les mesures réalisées en août 1998, où le bateau s'est déplacé par aller-retour successifs en forme de zigzag autour du site, montrent la stabilité dans le temps d'une structure spatiale par temps calme (figure III.15). En période de refroidissement nocturne et pendant 4 heures, le bateau a traversé sur une distance de 3.35 km, des eaux à pCO₂ minimum (406 µatm) en alternance avec des eaux à pCO₂ maximum (416 µatm). Des différences de pCO₂ à la température in situ allant jusqu'à 10 µatm sur une distance de 3.35 km ont persisté pendant plus de quatre heures en période de refroidissement nocturne.

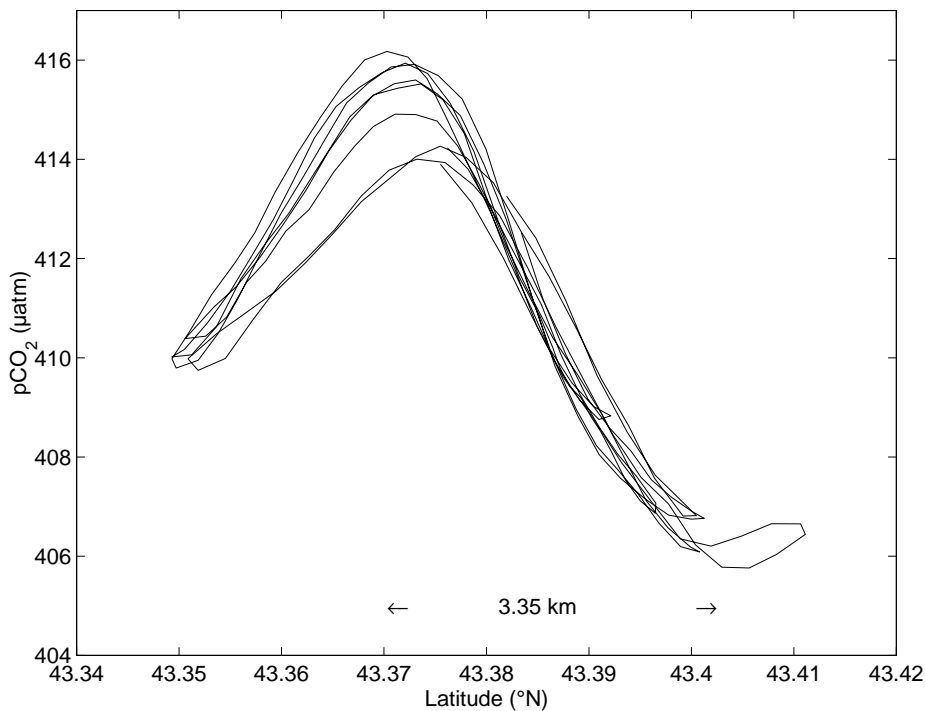


Figure III.15: Distribution de pCO₂ à la température in situ pendant que le bateau s'est déplacé pendant quatre heures autour du site Dyfamed, le 18 août 1998.

La variabilité spatio-temporelle du milieu à l'échelle de la journée, peut également être mise en évidence à partir de la comparaison des valeurs de pCO₂ obtenues simultanément depuis la bouée Carbone ou depuis le bateau. Malgré la courte période d'intercomparaison entre les deux types de mesures, on remarque la bonne concordance des résultats (figure

III.16), excepté pour le mois d'avril où il existe un décalage moyen de 8 μatm entre les deux types de mesures. La quantification des écarts entre les mesures faites à partir du bateau et à la bouée est un exercice difficile, car à l'imprécision intrinsèque de chaque capteur s'ajoute la variabilité spatiale de pCO₂, la distance séparant la bouée et le bateau étant de 3 à 6 km.

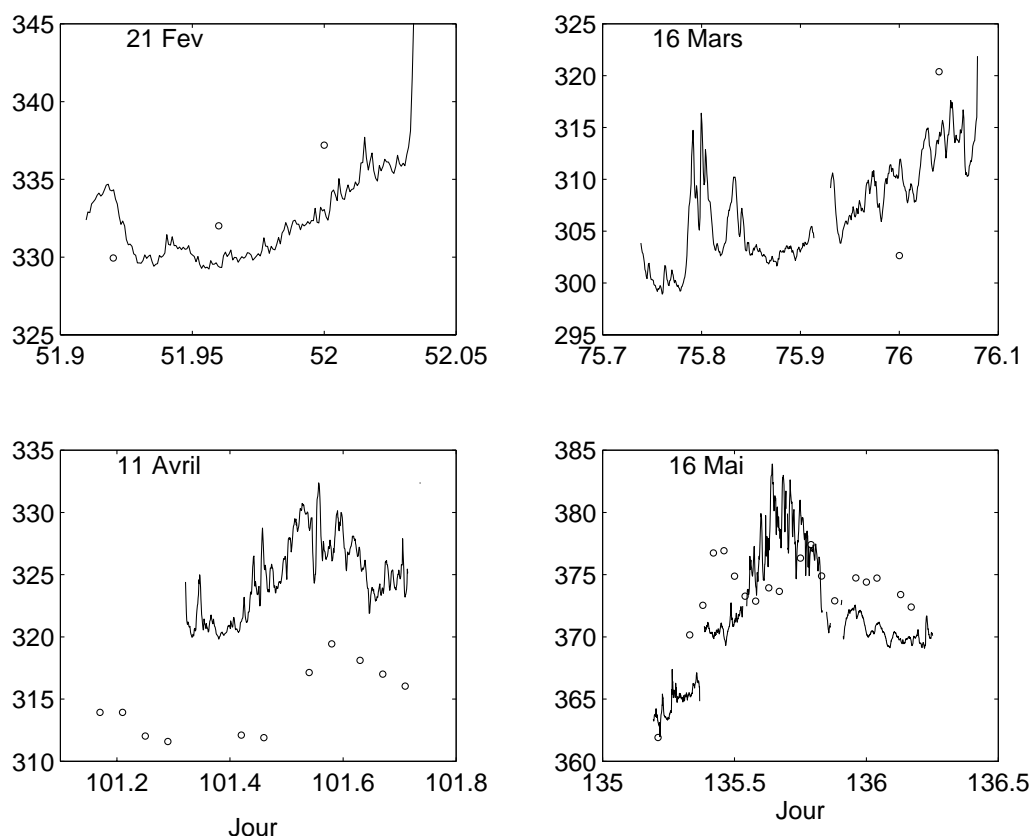


Figure III.16: Comparaison entre les mesures de pCO₂ à température in situ (en μatm) obtenues depuis le bateau (trait continu) et à la bouée Carbone (ronds) sur le site Dyfamed, pendant quelques jours de l'année 1999.

L'intercomparaison des mesures bouée et des mesures bateau a pu être menée sur plusieurs jours pendant la période de visite de la station Dyfamed lors de la mission Prosopé. Pendant la campagne Prosopé, la bouée Carbone a été mise à l'eau sur le site et laissée à la dérive, pendant que continuaient les mesures de pCO₂ depuis le bateau qui est resté sur le site du 29 septembre à midi au 3 octobre minuit (jours 272.5 à 277). Il est à noter cependant que la distance entre bouée et bateau était souvent élevée, le bateau ayant évolué dans un carré de 15 km pendant cette période, alors que la bouée se déplaçait autour d'un point fixe dans un rayon de 2.7 km.

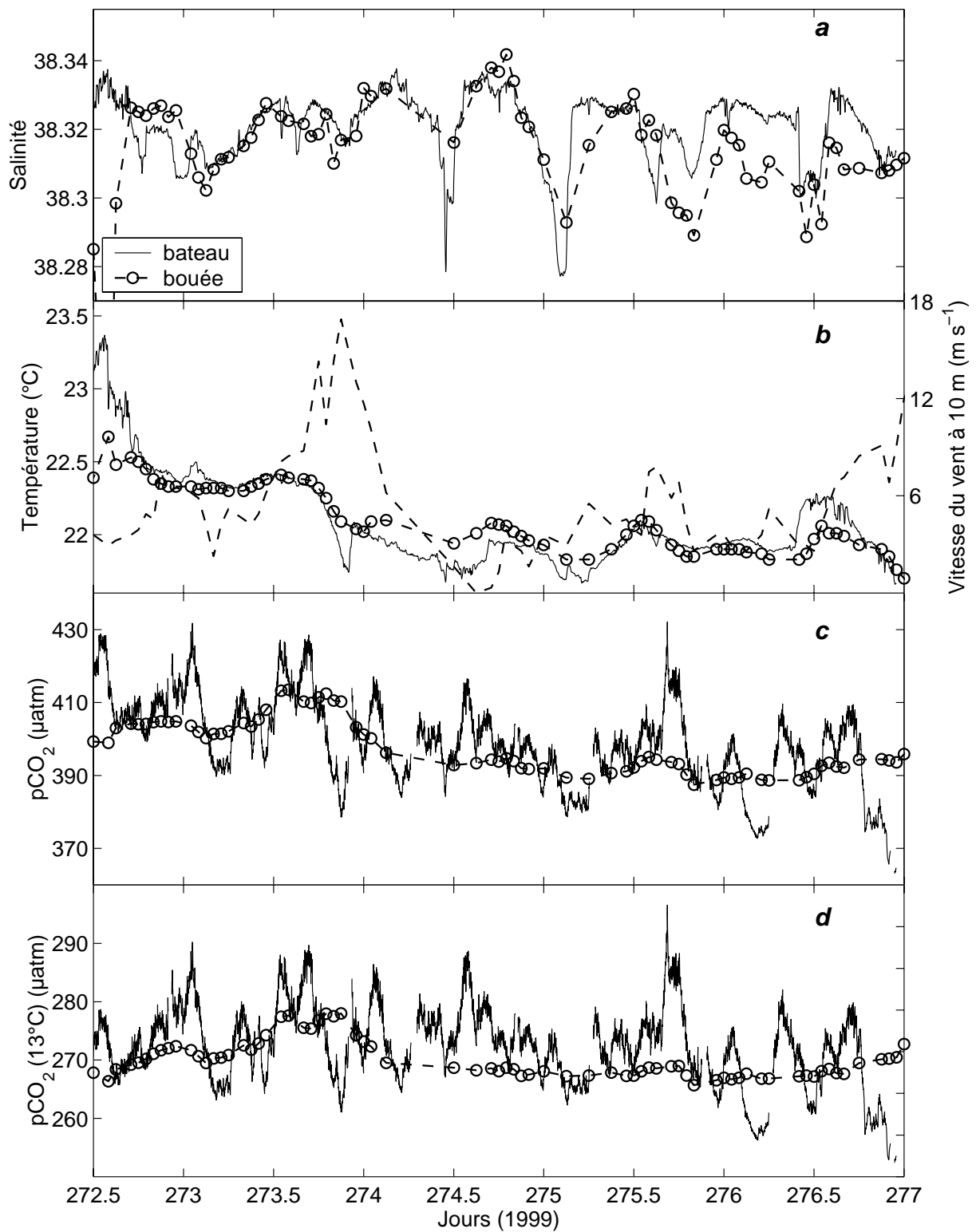


Figure III.17: Profils horizontaux obtenus depuis le bateau (traits continus) et à la bouée Carbone (cercles et tirets) sur le site Dyfamed (du 29 septembre au 3 octobre 1999), lors de la campagne Prosopé: (a) salinité, (b) température et vitesse du vent à 10 m (tirets épais), (c) pCO₂ à température in situ, (d) pCO₂(13°C). La salinité relevée à la bouée a été abaissée de 0.015, afin d'être ajustée à la salinité de la bathysonde CTD mesurée à 3 m.

Les données de salinité, de température, de pCO₂, et de vitesse du vent, mesurées conjointement sur le bateau et à la bouée, sont montrées sur la figure III.17. Il n'y a qu'au cours du jour 273 que le bateau et la bouée ont été proches pendant plus d'une demi-journée. C'est d'ailleurs à cette période que les salinités bouée et bateau ainsi que les températures se correspondent le mieux (figure III.17a et b), indiquant que les mesures se sont effectuées dans la même masse d'eau.

Les mesures de pCO₂ du bateau montrent une variabilité beaucoup plus importante que celles de la bouée. Cet effet de lissage des données mesurées par le capteur de la bouée peut s'expliquer par la constante de temps de l'ordre de 30 minutes des mesures faites depuis la bouée. Cependant, si l'on considère les valeurs moyennes des grandeurs mesurées sur 4.5 jours (tableau III.3) on s'aperçoit qu'elles ne sont pas significativement différentes à la probabilité de 95%. En effet, dans ce cas l'écart est minimisé car on prend en compte d'une part la fréquence d'échantillonnage des capteurs bouée (1 heure) et bateau (1 minute) et la variabilité naturelle du milieu d'autre part.

	pCO ₂ bateau	pCO ₂ bouée	pCO ₂ (13°C) bateau	pCO ₂ (13°C) bouée
Nombre de mesures	6292	70	6292	70
Moyenne (µatm)	398.34	397.68	270.98	270.01
Ecart-type (µatm)	12.17	7.45	6.84	3.22
Ecart-type sur la moyenne (µatm)	0.15	0.89	0.07	0.38

Tableau III.3: Moyennes et écarts-types des données de pCO₂ à température in situ et de pCO₂ à 13°C, mesurées simultanément depuis le bateau et depuis la bouée Carbone, au site Dyfamed pendant 4.5 jours.

Un fort coup de vent à la fin du jour 273 (17 m s⁻¹) a entraîné un refroidissement de la couche superficielle de 0.5°C (figure III.17b). Les jours suivants la température montrait un cycle journalier d'une amplitude de 0.3°C environ, auxquelles correspondent des variations journalières de pCO₂ de 5 µatm à la bouée. Ce coup de vent semble avoir entraîné une légère diminution de pCO₂(13°C), plus visible sur les données bouée que sur les données bateau.

Cette diminution moyenne de pCO₂ de 15 µatm ne peut pas s'expliquer uniquement par les échanges avec l'atmosphère (échanges estimés avec la relation de Wanninkhof et McGillis (1999), ils ne peuvent contribuer au maximum que pour la moitié de la diminution de pCO₂). Il y aurait donc eu soit fixation biologique de carbone, soit advection d'eau de teneur en CO₂ plus faible près de la bouée. Sur les données bateau cette diminution n'apparaît qu'à la fin du 275^{ème} jour lorsque le bateau s'est rapproché de la bouée. On peut donc penser que ces variations de pCO₂ sont surtout liées à l'hétérogénéité de la région explorée pendant ces quatre jours.

A une échelle de temps inférieure à la journée, les fluctuations de pCO₂ observées à partir des mesures du bateau sont indépendantes des variations de la température, puisqu'on retrouve les mêmes fluctuations pour pCO₂(13°C) (figure III.17c et d). Le signal en pCO₂ ne semble pas décrire un cycle de période bien défini: la transformation de la série par la fonction de Fourier n'a fait apparaître aucune périodicité évidente sur les mesures de pCO₂(13°C) du bateau.

La résolution haute fréquence de la distribution superficielle de pCO₂ à partir des mesures obtenues simultanément depuis le bateau et la bouée Carbone, nous révèle qu'à l'échelle journalière différents types de forçages sont responsables de la variabilité de pCO₂: (1) le réchauffement et le refroidissement des eaux superficielles induit par le cycle diurne de température, (2) la présence de structures hétérogènes à méso-échelle (patch, cellules de phytoplancton se développant par mer d'huile) et (3) le forçage atmosphérique local (effet d'un coup de vent, pression atmosphérique...).

III-3-2 Variabilité à l'échelle du mois

Les seules mesures qui nous permettent de connaître la variabilité mensuelle sont celles obtenues à partir de la bouée Carbone puisque la fréquence d'acquisition est inférieure au mois. Sur la figure III.18a, nous avons superposé à la distribution de pCO₂ obtenue de février à mai 1999 depuis la bouée, les moyennes des mesures bateau (données issues du tableau III.2). De même que nous l'avons constaté précédemment à l'échelle de la journée, c'est en hiver que la variabilité est la plus grande à l'échelle du mois. La variabilité la plus forte a été relevée fin février 1999 quand pCO₂ varie de 320 à 390 µatm en 18 heures. On peut observer que nos mesures hivernales (carrés gris, février et mars) coïncident avec des valeurs de pCO₂ faibles par rapport à la moyenne de la période hivernale. Cette coïncidence se justifie par le fait que les mesures bateau ont été effectuées par temps calme qui permet le

développement bref de la biomasse phytoplanctonique et donc la diminution de pCO₂ dans les eaux superficielles: la figure III.18b montre effectivement la présence de pics de fluorescence de la chlorophylle *a* au moment de nos mesures.

L'écart existant entre nos valeurs faibles de pCO₂ et celles extrêmes qui sont relevées au cours d'un même mois, souligne l'importance d'un suivi permanent de la distribution de pCO₂ à partir d'une bouée, d'autant plus nécessaire en période hivernale que les variations sont importantes et que la réalisation de mesures avec un petit bateau est difficile.

La variabilité à courte échelle de temps observée aussi bien à l'échelle de la journée qu'à l'échelle du mois au site Dyfamed, suggère l'influence de la stratégie d'échantillonnage (c'est-à-dire du choix des dates d'échantillonnage) pour la résolution du cycle global de pCO₂ au site Dyfamed, et met en évidence que notre l'échantillonnage mensuel n'est pas forcément représentatif de la situation moyenne mensuelle (cf. annexe 5).

Examen des relations pCO₂ versus salinité, température, fluorescence, et vitesse du vent à partir des mesures de la bouée Carbone

A partir des mesures concomitantes de pCO₂ et des paramètres physiques (température, salinité, vitesse du vent) et biologiques (fluorescence de la chlorophylle *a*) acquises dans les eaux de surface du site Dyfamed à l'aide de la bouée Carbone, il a été possible de définir différentes relations directes pCO₂/paramètres, en fonction du mois considéré (figure III.18b, c et d). Chacune de ces relations s'est révélée valable pour une quinzaine de jours.

Ainsi, nous avons constaté que pendant la période de mélange hivernal, la distribution temporelle de pCO₂ était corrélée aux variations de salinité en surface (figure III.18b). La relation établie du 14 au 28 février 1999 (jour 45 à 60) entre pCO₂(13°C) et la salinité s'écrit $pCO_2(13^\circ C) = 134 S - 4784.1$ ($n = 339$, $r = 0.81$). Pour la gamme de salinité rencontrée en surface pendant la période hivernale, cette relation conduit à des valeurs de pCO₂(13°C) qui diffèrent de - 0.5 à + 2 µatm, de celles obtenues à partir de la relation établie sur la radiale Nice-site Dyfamed pour les mois de février 1999 et janvier-février 2000 (figure III.13), indiquant que la variation de pCO₂(13°C) avec la salinité est à la fois spatiale et temporelle.

Jusqu'au jour 70, pCO₂(13°C) est en moyenne plus élevé de 25 µatm (350 ± 12 µatm) par rapport à la valeur moyenne de pCO₂(13°C) entre les jours 70 à 90 (325 ± 14 µatm), pendant lesquels la fluorescence augmente (figure III.18b). Pendant le bloom phytoplanctonique de fin

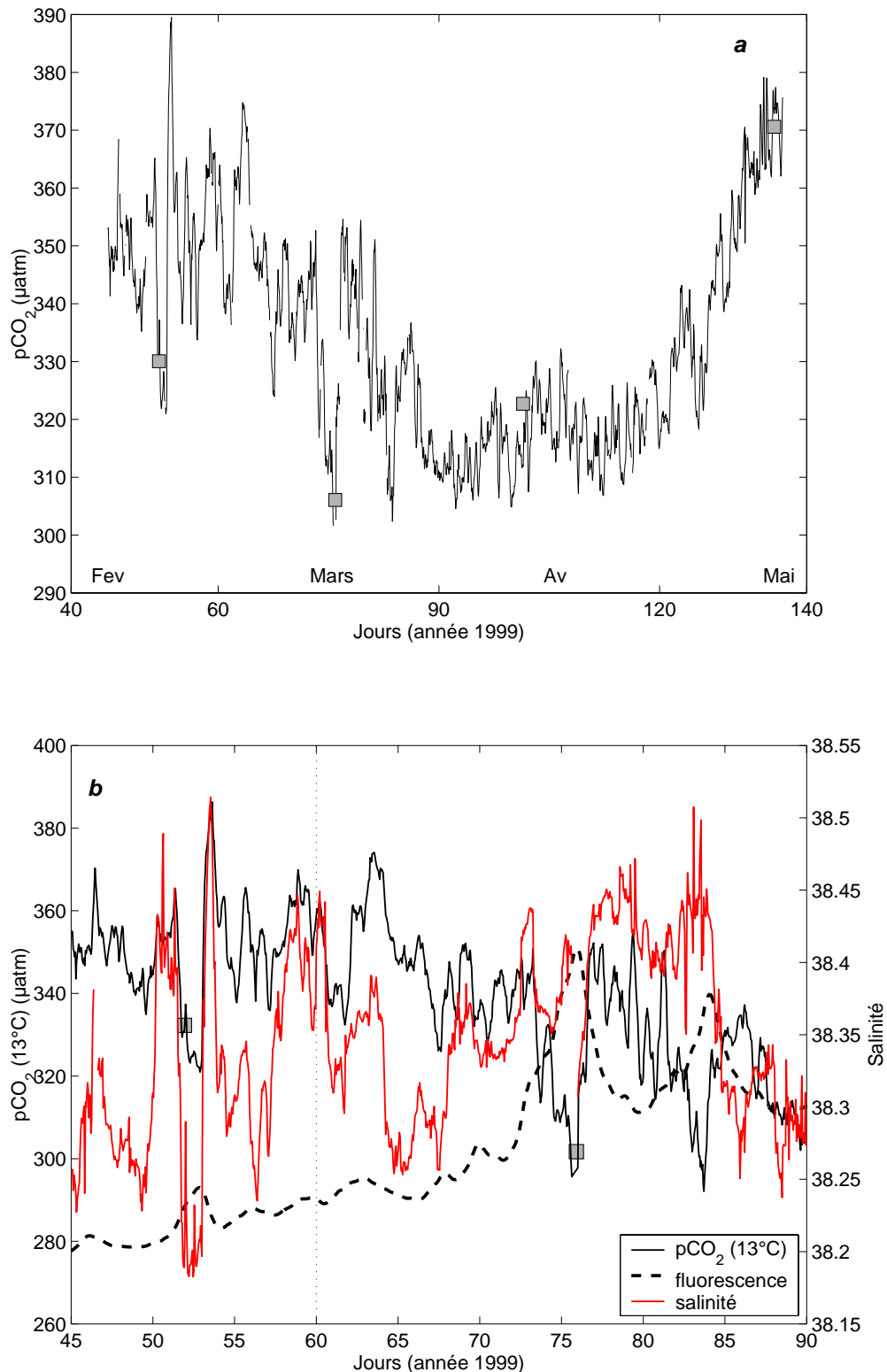


Figure III.18: (a) Distribution de pCO₂ à température in situ mesuré du 14 février au 15 mai 1999, sur le site Dyfamed à la bouée Carbone. (b) Distribution de pCO₂ à 13°C, de la salinité et de la fluorescence de la chlorophylle *a* (en unités relatives et après filtrage pour éliminer les variations journalières) du 14 février au 31 mars 1999, mesurées à la bouée Carbone. Les carrés gris correspondent aux moyennes des mesures mensuelles depuis le bateau.

de période hivernale du 11 au 31 mars 1999, les variations de pCO₂ en surface deviennent inversement corrélées à celles de la fluorescence de la chlorophylle *a*. Toutefois les relations pCO₂-fluorescence sont valables sur de courtes échelles de temps (de l'ordre de 2.5 jours) et elles sont donc définies pour un événement de floraison particulier.

Au courant du mois d'avril (du 7 au 20, figure III.18c), nous avons observé que la distribution de pCO₂ à température in situ en surface était liée à celle de la vitesse du vent; de forts coups de vent ayant pour effet d'amener dans la couche superficielle encore peu épaisse (couche de mélange inférieure à 10 m) des eaux sous-jacentes enrichies en CO₂. La relation obtenue pour cette période s'exprime par: $pCO_2 = 0.9 v + 311$, où *v* est la vitesse du vent mesuré à 10 m à la bouée Météo (*r* = 0.71).

Enfin pendant le mois de mai (figure III.18d), au cours duquel la température de l'eau varie très rapidement, pCO₂ augmente linéairement avec la température: pCO₂ augmente de 60 µatm en 10 jours pendant que la température de l'eau augmente de 4°C, ($pCO_2 = 14.6 T + 110.1$, *r* = 0.94). De plus, la distribution de pCO₂(13°C) au cours de cette période de réchauffement reste pratiquement constante (non montrée), indiquant que les processus autres que la température sont nettement moins influents sur les variations de pCO₂.

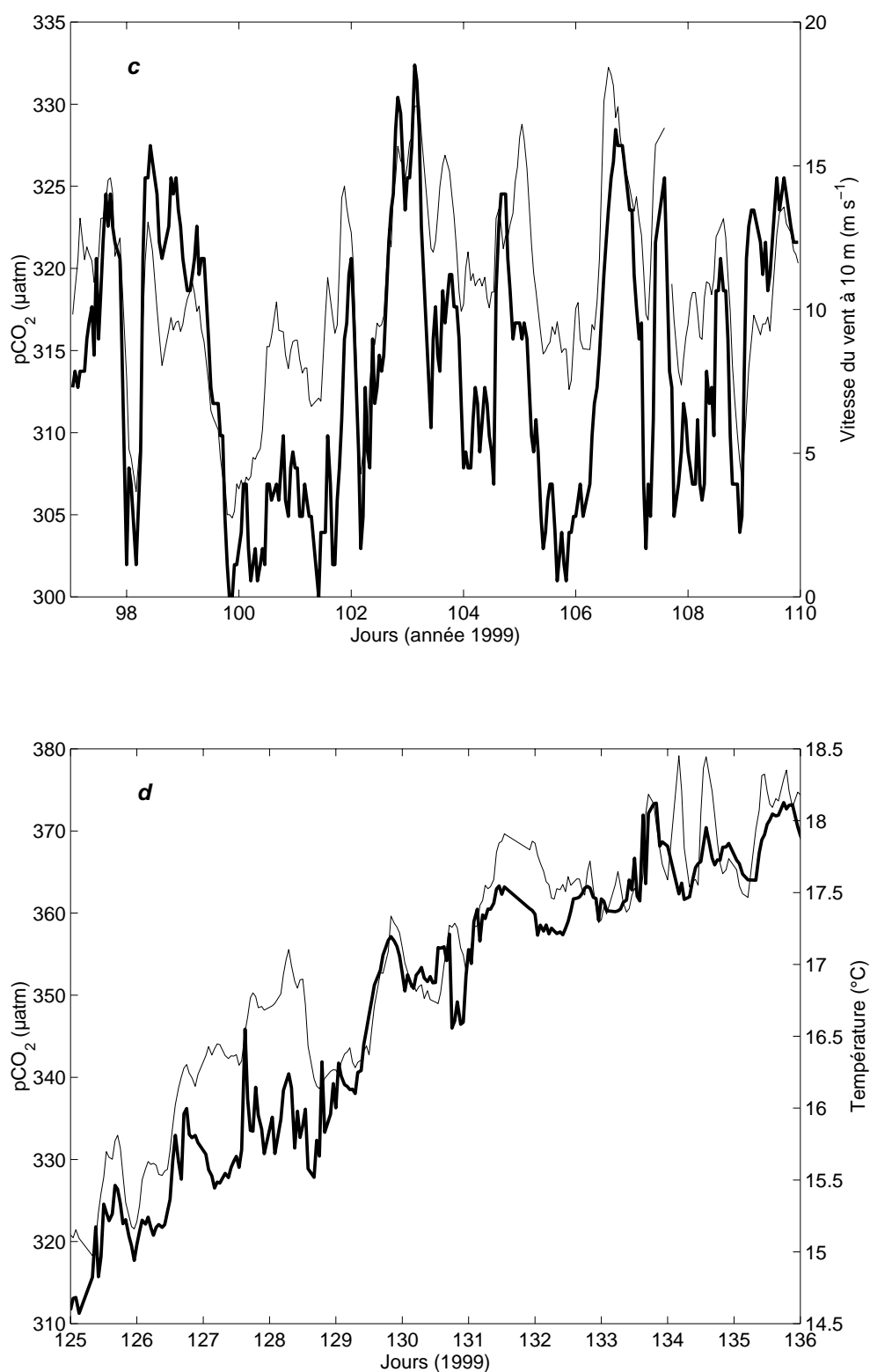


Figure III.18: (c) Distribution de pCO₂ à température in situ (trait fin) et de la vitesse du vent (trait épais) mesurés du 7 au 20 avril 1999, sur le site Dyfamed à la bouée Carbone. (d) Distribution de pCO₂ à température in situ (trait fin) et de la température de surface (trait épais), mesurés du 5 au 15 mai 1999 à la bouée Carbone.

III-3-3 Variabilité annuelle et interannuelle

Les cycles annuels de pCO₂, de pCO₂(13°C), de température et de salinité de surface, définis à partir des moyennes des mesures bateau (tableau III.2), sont montrés sur la figure III.19. Nous avons superposé à ces cycles annuels, les mesures horaires obtenues depuis la bouée Carbone. Malgré la variabilité observée à courte échelle de temps, les mesures mensuelles effectuées pendant les deux années mettent en évidence un cycle bien défini de pCO₂ dans les eaux de surface, d'une amplitude de l'ordre de 120 µatm (figure III.19a). En moyenne, les valeurs de pCO₂ les plus faibles sont observées en hiver (310 µatm) et les plus fortes en été (410-430 µatm), la température ayant une grande influence sur pCO₂ (figure III.19a et c). C'est pendant la période hivernale (janvier-mars) qu'il existe les plus fortes fluctuations de la pression partielle de CO₂ en surface, tant que la température reste voisine de 13°C. Les valeurs extrêmes relevées en hiver sont 310 et 370 µatm (ou 300 et 390 µatm d'après la bouée Carbone). Dès que la température de l'eau de surface augmente, la couche superficielle se stabilise et pCO₂ augmente parallèlement avec la température. On observe des changements importants de la température de surface (3-5°C) et de pCO₂ (30-60 µatm) sur des échelles de temps inférieures au mois, au cours des mois d'avril-mai et septembre-octobre. Ces périodes sont caractéristiques de conditions transitoires entre la période hivernale (c'est-à-dire froide, caractérisée par une couche de mélange profonde) et la période estivale (chaude, caractérisée par une couche de mélange bien définie d'une vingtaine de mètres et sursaturée en CO₂).

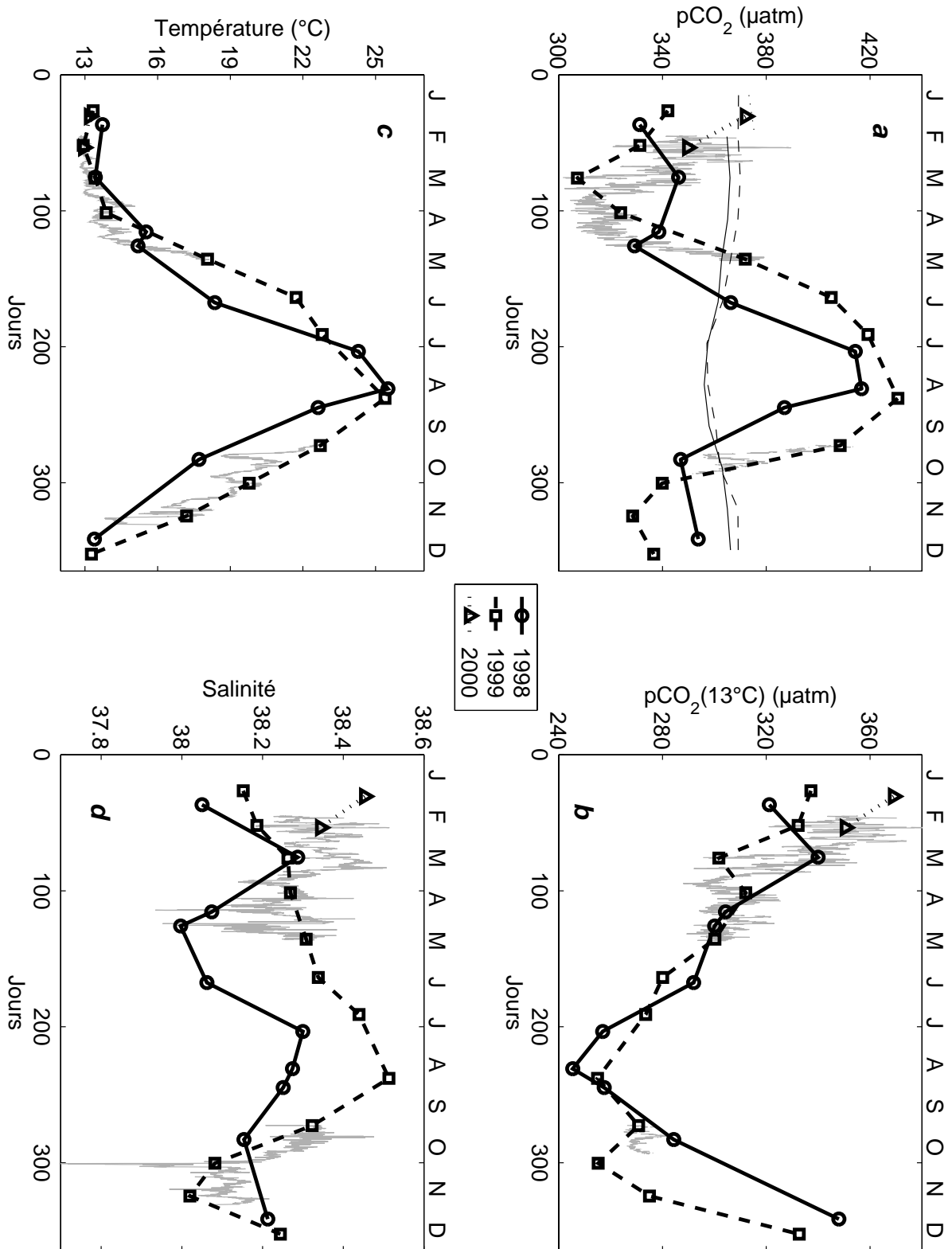


Figure III.19: voir légende dans le texte

Le cycle annuel moyen de pCO₂ est assez reproductible d'une année sur l'autre. On peut noter cependant des différences entre les deux années, dues à la plus forte intensité du mélange hivernal en 1999 qu'en 1998, suivie d'un réchauffement plus rapide (figure III.19c). La comparaison des cycles interannuels du printemps au début de l'hiver (d'avril à décembre), montre une différence de pCO₂ de 10 à 40 µatm suivant les mois entre les deux années, liée en majeure partie à des différences de température de 1 à 4°C. L'étude de la distribution annuelle de pCO₂(13°C) (figure III.19b), montre que les variations interannuelles sont nettement atténuées par rapport à celles observées au niveau du cycle annuel de pCO₂. Le cycle annuel de pCO₂(13°C) est plus reproductible, car il ne tient plus compte de l'effet des différences de température entre les deux années. La distribution annuelle moyenne de pCO₂(13°C) présente une décroissance des valeurs de l'hiver à l'été (de l'ordre de 100-120 µatm) puis une augmentation pendant l'automne de la même quantité. Les plus grandes différences entre les deux années sont cependant observées en hiver (pCO₂(13°C) variant de 300 à 370 µatm), car c'est à cette époque que les fluctuations de pCO₂(13°C) sont les plus importantes; ces différences interannuelles sont donc considérées comme aléatoires. L'écart entre les valeurs automnales de pCO₂(13°C) de 1998 et 1999 est aussi relativement important: les moyennes de l'automne 1999 sont inférieures d'environ 30 µatm de celles de l'automne précédent.

Figure III.19: Séries temporelles dans les eaux de surface au site Dyfamed de février 1998 à février 2000 **a:** pCO₂ à température in situ **b:** pCO₂ à 13°C et des paramètres hydrologiques (**c:** température in situ **d:** salinité). Les tracés en trait continu et en pointillé sur la figure (**a**) désignent respectivement la pression partielle de CO₂ atmosphérique pour l'année 1998 et 1999, issues des fractions molaires recueillies au site de l'île de Lampedusa (cf. chapitre VI). Les tracés continus gris représentent les paramètres mesurés à la bouée Carbone du 14 février au 15 mai puis du 29 septembre au 20 octobre 1999 pour les données de pCO₂ et jusqu'au 26 novembre 1999 pour les données de température et de salinité.

Hood et Merlivat (2001) s'étaient déjà intéressées aux variations annuelles de pCO₂ in situ au site Dyfamed à partir des données recueillies par intermittence entre 1995 et 1997 à la bouée Carioca. Nous avons reconstruit cette année composite complète en pCO₂(13°C) à partir des données de ces auteurs, de pCO₂ in situ et de température de surface (figure III.20). L'évolution temporelle de pCO₂(13°C) au cours de l'année composite 1995-1997 est proche des cycles annuels de pCO₂(13°C) décrits à partir des données de 1998 et 1999, sauf pour la période automnale où les données de l'année composite sont systématiquement inférieures aux données de 1998-1999. Au cours du mois de mai et à partir du mois d'août et jusqu'en octobre, les valeurs de pCO₂(13°C) de l'année composite sont stationnaires et inférieures en moyenne de 20-25 µatm à nos mesures. Notons que les mesures de pCO₂ effectuées sur le site en mai 1995 lors de la mission DYNAPROC, ont donné des valeurs de pCO₂(13°C) proches de nos valeurs de mai 1998 et 1999 (~ 290 µatm). En l'absence d'autres mesures, il est difficile de connaître l'origine de cette différence interannuelle.

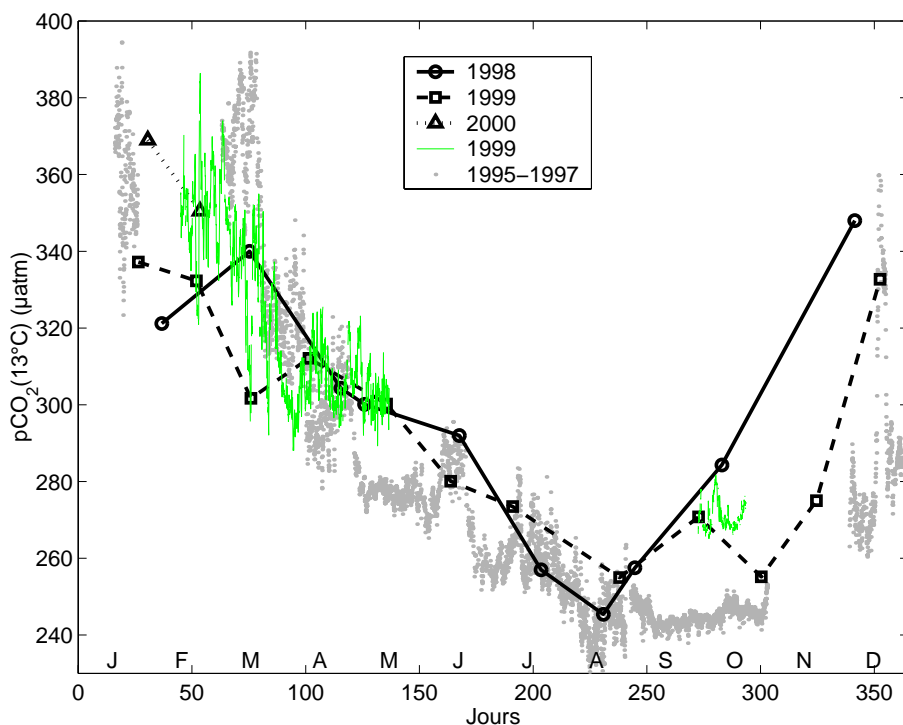


Figure III.20: Variations annuelles et interannuelles de pCO₂(13°C) au site Dyfamed, obtenues à partir des moyennes mensuelles des mesures bateau (tracé et symboles noir) pour les années 1998, 1999 et 2000, et des mesures horaires de la bouée Carbone en 1999 (tracé vert). Les données représentées par des points gris correspondent aux mesures horaires effectuées à la bouée Carioca au cours de l'année composite 1995-1997.

III-4 ETUDE DES RELATIONS ENTRE pCO₂ ET PROPRIETES DE L'EAU DE SURFACE AU SITE DYFAMED

Nous avons remarqué dans le paragraphe précédent, que le cycle annuel de pCO₂ in situ était fortement corrélé à celui de la température de l'eau de surface. La représentation de l'ensemble des données de pCO₂ en fonction de la température de l'eau de surface, obtenues lors de chaque sortie mensuelle sur le site Dyfamed (figure III.21a), montre que l'augmentation de pCO₂ avec la température (c'est-à-dire avec la progression des saisons) est plus faible (de l'ordre de 2% par °C, soit ~ 7µatm °C⁻¹) que si l'effet thermodynamique était le seul à contrôler l'augmentation saisonnière de pCO₂ (de 4.23% par °C, selon la relation thermodynamique de Takahashi et al., (1993)). Ceci suggère qu'il existe des processus autres que la température qui contrebalancent l'effet de l'augmentation de pCO₂ avec la température, ce qui peut être aussi déduit des cycles annuels de pCO₂(13°C). Afin d'étudier l'influence relative de ces processus dynamiques et biologiques sur la distribution de pCO₂, nous avons cherché à savoir s'il existe une relation pCO₂-température une fois retiré l'effet de la température sur les variations de pCO₂. Autrement dit, est-ce que les processus qui gouvernent les variations de pCO₂(13°C) sont aussi dépendants directement ou indirectement de la température?

III-4-1 Examen des corrélations

Pour répondre à cette question, nous nous sommes donc basés sur les données de pCO₂ normalisées à 13°C (figure III.21b). Sur cette figure, il apparaît nettement qu'on peut distinguer différentes périodes. En effet, suivant les périodes de l'année l'un ou l'autre des processus contrôlant pCO₂ peut être prédominant et donc entraîner une relation pCO₂-température différente. Ainsi, nous avons distingué pour chacune des deux années trois périodes: (1) la période printemps-été (avril-août) pendant laquelle pCO₂(13°C) diminue quand la température augmente, (2) une période automnale (août-décembre) pendant laquelle pCO₂(13°C) augmente quand la température diminue et (3) la période hivernale (janvier à mars) au cours de laquelle il n'existe aucune corrélation entre pCO₂ et la température car comme nous l'avons vu précédemment, la température de l'eau superficielle reste à cette période voisine de 13°C alors que pCO₂ est fortement variable. La tendance des régressions printemps-été et automnale définies pour chacune des deux années est la même. Pendant la phase de croissance de la température, température et pCO₂(13°C) sont fortement corrélées

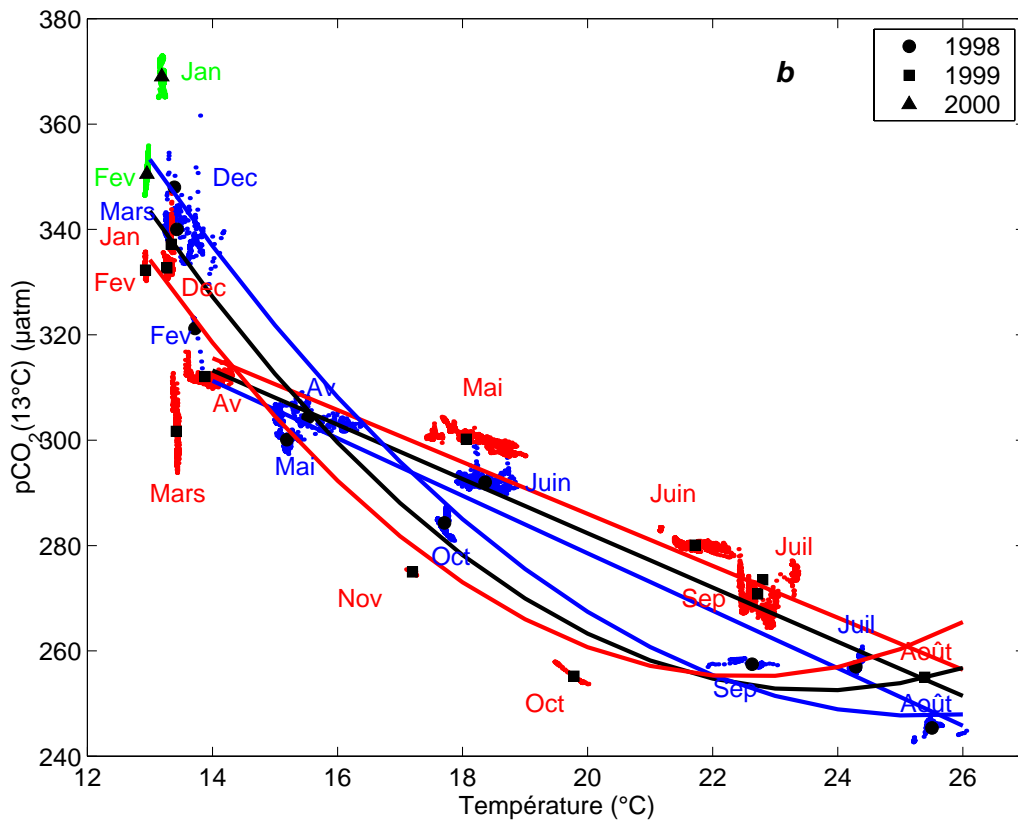
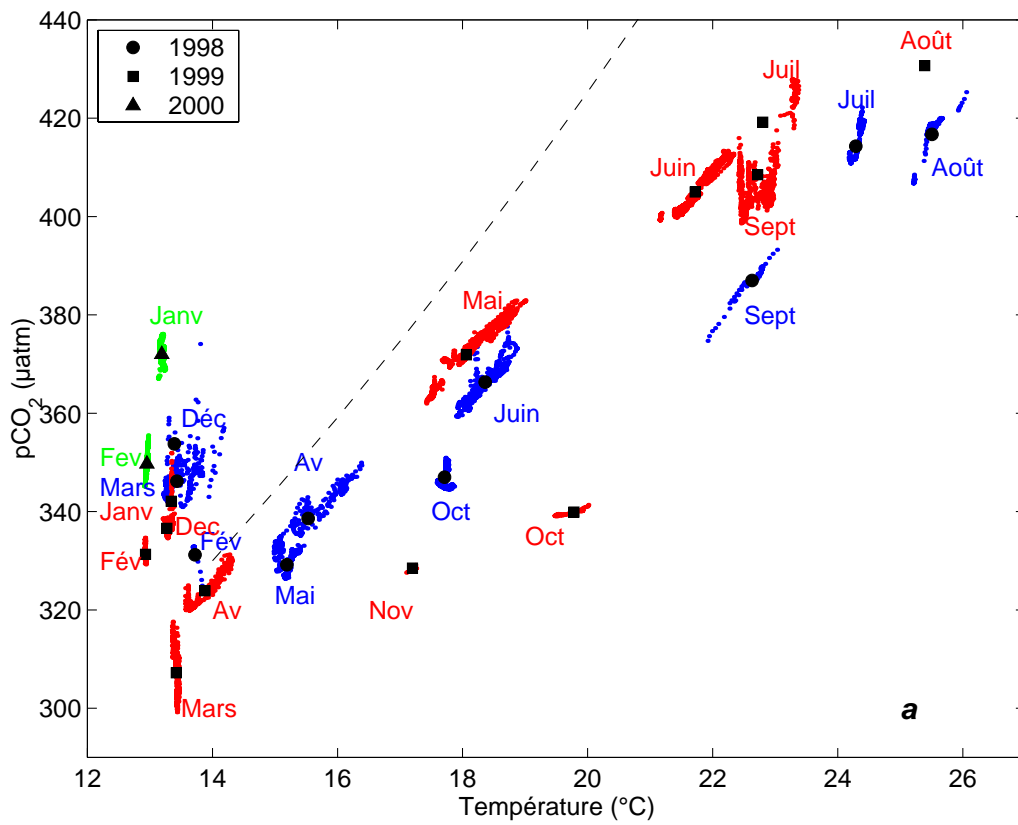


Figure III.21: voir légende dans le texte

linéairement (coefficient de corrélation de -0.99 en 1998 et -0.98 en 1999). Pendant la période de refroidissement automnal, à partir du mois d'août pCO₂(13°C) reste peu variable tant que la température de l'eau reste supérieure à 21°C environ en 1998 et à 19°C en 1999, puis augmente pour la période où la température devient inférieure à 20°C en 1998 et à 18°C en 1999. Une équation du second degré de pCO₂(13°C) en fonction de la température traduit assez bien la relation entre les deux variables pour la période automnale de chacune des années.

La pente des régressions printemps-été est peu différente d'une année sur l'autre, elle est plus élevée en valeur absolue en 1998 ($-5.45 \mu\text{atm } ^\circ\text{C}^{-1}$ contre $-4.93 \mu\text{atm } ^\circ\text{C}^{-1}$ en 1999): pCO₂(13°C) décroît plus rapidement avec la température d'avril à août 1998 que pour la même période de l'année 1999. L'écart entre les valeurs de pCO₂(13°C) varie progressivement de 5 à 10 μatm quand la température augmente de 14°C à 26°C. C'est pendant la période automnale, que l'écart entre les courbes moyennes de 1998 et 1999 est maximal. Il varie entre -20 et $+20 \mu\text{atm}$ aux extrémités de la gamme de variation de la température (décembre et août). Nous avons déjà vu en effet, que les moyennes mensuelles de pCO₂(13°C) de l'automne 1999 sont inférieures en moyenne à celles de 1998.

Figure III.21: Diagrammes (a) pCO₂ in situ-température et (b) pCO₂(13°C)-température, construits à partir des mesures effectuées chaque mois dans les eaux de surface au site Dyfamed, de février 1998 à février 2000. Les mesures de l'année 1998 sont représentées en bleu, celles de 1999 en rouge et celles de 2000 en vert. (a) La courbe en tirets représente la relation thermodynamique de Takahashi et al., (1993). (b) Les régressions printemps-été obtenues pour les mois d'avril à août, sont représentées par les droites bleues pour l'année 1998, rouges pour l'année 1999, et noires pour l'année moyenne. Les régressions automnales pour la période d'août à décembre, sont représentées par les courbes en bleu pour l'automne 1998, rouge pour l'automne 1999 et noir pour l'année moyenne.

Etablissement d'une relation moyenne pour les deux années 1998 et 1999

Il est intéressant de savoir si l'on peut rassembler les observations des deux années sous la forme d'une année moyenne, puisque le cycle annuel de pCO₂(13°C) est assez reproductible d'une année sur l'autre. Nous avons donc cherché à établir en fonction des saisons, des relations moyennes pCO₂(13°C)-température, basées sur l'ensemble des moyennes des mesures d'une même saison pour les deux années. Ces relations pCO₂(13°C)-température sont montrées sur la figure III.21b, et leurs coefficients sont donnés dans le tableau III.4. La pente de la droite de régression est de - 5.15 µatm par °C pendant la phase de croissance de la température (coefficient de corrélation de - 0.97). Pendant la période de refroidissement automnal, une équation du second degré reliant pCO₂(13°C) et la température représente bien les variations moyennes saisonnières de pCO₂(13°C). La corrélation entre pCO₂(13°C) et la température étant quasiment nulle pendant la période hivernale, nous avons cherché à relier les variations de pCO₂(13°C) à celles de la salinité, puisqu'il existe comme nous l'avons vu précédemment à cette époque de l'année une relation directe pCO₂(13°C)-

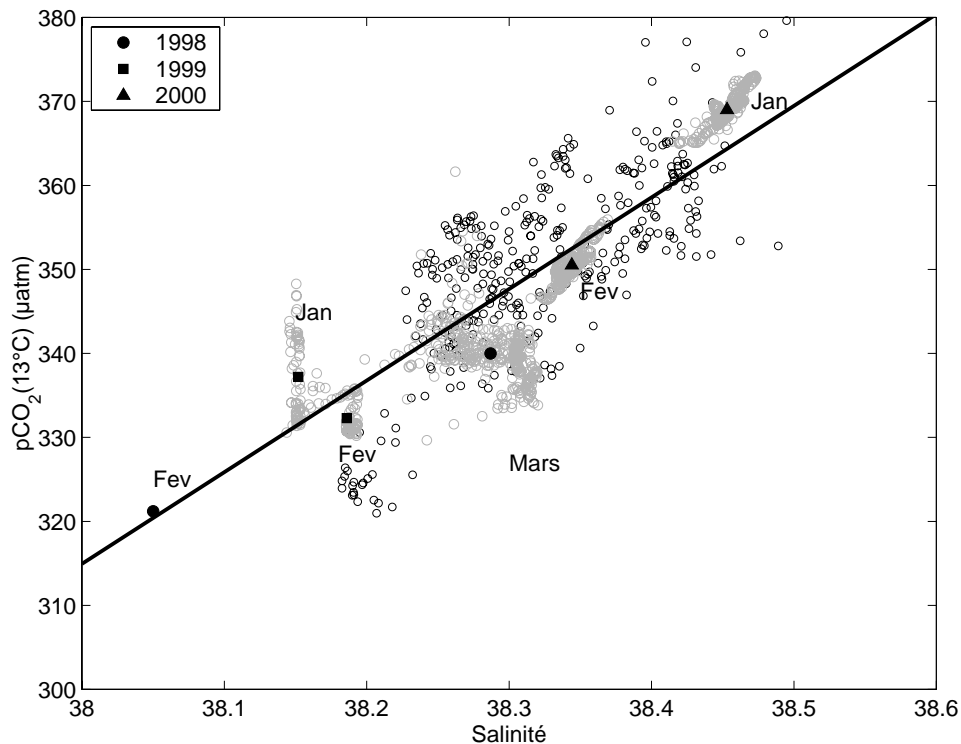


Figure III.22: Droite de régression pCO₂(13°C)-salinité de surface, obtenue à partir des moyennes mensuelles (cercles, carrés et triangles pleins noirs) des mesures bateau (cercles gris) pour les mois d'hiver au site Dyfamed. Les cercles noirs sont les données mesurées à la bouée Carbone en février 1999.

salinité. Une relation linéaire croissante a ainsi été établie entre les moyennes mensuelles de pCO₂(13°C) et celles de la salinité, pour les mois d'hiver précédant la période de floraison phytoplanctonique (février et mars 1998, janvier-février 1999 et janvier-février 2000) (coefficient de corrélation de 0.96, figure III.22).

	a	b	c	Ecart-type (µatm)
Hiver		109.1	3829.1	± 6.7
Printemps-été		-5.15	385.3	± 7.3
Automne	0.8	-37.8	699.9	± 15.1

Tableau III.4: Coefficients des courbes de régression saisonnières moyennes pCO₂(13°C)-paramètres hydrologiques, établies au site Dyfamed, du type $pCO_2(13^\circ C) = ax^2 + bx + c$, où x représente la température (pour les relation printemps-été et automnale) ou la salinité (pour la relation hivernale). Pour les différents périodes, nous donnons aussi la valeur de l'écart-type entre les valeurs de pCO₂(13°C) estimées et celles mesurées.

La comparaison entre les valeurs estimées de pCO₂(13°C) à partir de la température et de la salinité et des relations précédentes, avec les mesures obtenues au cours des deux années au site Dyfamed, montre que les cycles annuels sont ainsi plutôt bien reproduits (figure III.23), sauf pour l'estimation de pCO₂(13°C) de mars 1999, au cours duquel la forte production biologique qui a suivi le mélange vertical a donné la prédominance aux processus biologiques non pris en compte par les relations précédentes.

Toutefois, l'écart-type calculé pour les trois périodes indique que ces estimations sont entachées d'une incertitude non négligeable (les corrélations établies pour les périodes hivernale, printanière-estivale et automnale permettent de prédire pCO₂(13°C) à ± 6.7 µatm, ± 7.3 µatm et ± 15.1 µatm respectivement, tableau III.4). Les valeurs estimées de pCO₂(13°C) à partir des corrélations moyennes sont en meilleur accord avec celles mesurées au cours de l'année 1998.

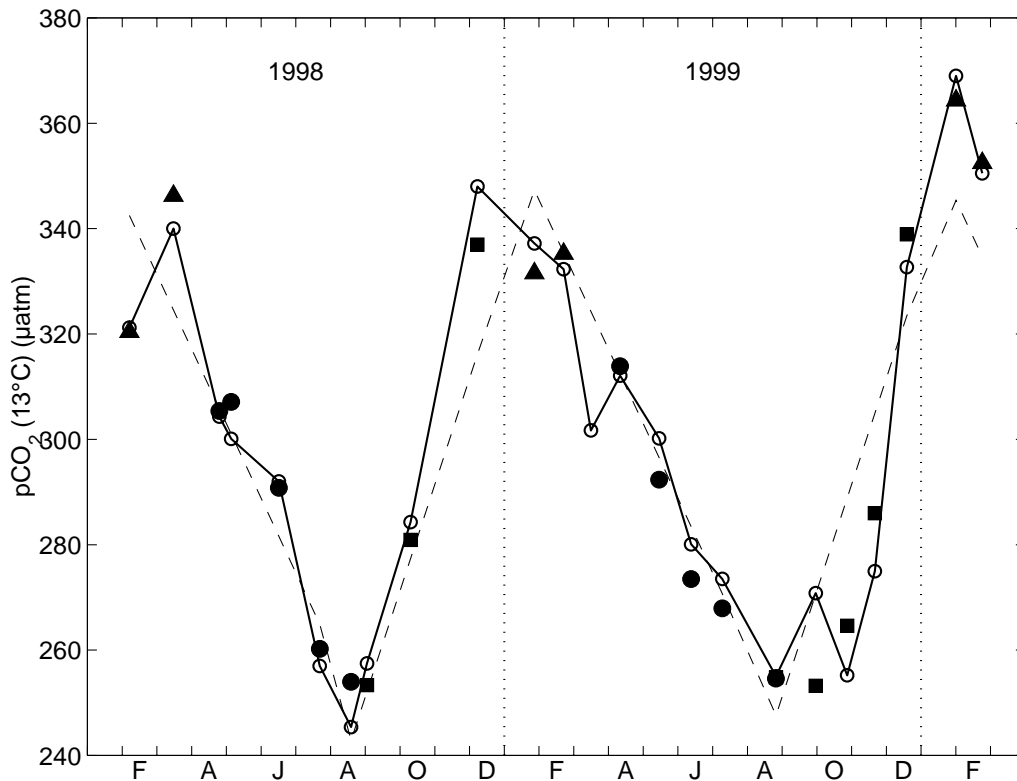


Figure III.23: Reconstruction du cycle annuel de pCO₂(13°C) au site Dyfamed. Les valeurs moyennes mesurées mensuellement sont représentées par les cercles vides reliés par le trait continu. Les différents symboles représentent les valeurs de pCO₂(13°C) estimées à partir des corrélations moyennes: les triangles noirs représentent les valeurs déduites de la salinité en hiver, les cercles noirs celles déduites de la température au printemps et en été, les carrés noirs celles déduites de la relation curvilinéaire avec la température en automne. La droite en tirets représente les valeurs de pCO₂(13°C) déduites de la relation pCO₂(13°C)-jour de l'année (voir tableau III.5).

Comparaison avec les relations établies pour l'année 1995-1997

Afin de vérifier la validité de nos corrélations moyennes, nous les avons comparées à celles établies à partir des valeurs de pCO₂(13°C) de l'année composite 1995-1997 mesurées par Hood et Merlivat (2001), dont nous avons représenté l'évolution annuelle sur la figure III.20. Sur la figure III.24, nous avons représenté les relations moyennes de pCO₂(13°C) avec la température pour l'année composite 1995-1997, superposées à celles de notre année moyenne 1998-1999. Bien que les tendances des régressions printemps-été et automnale soient identiques, les variations de pCO₂(13°C) avec la température au cours d'une même saison sont beaucoup plus faibles pour l'année 1995-97. Les écarts entre régressions varient

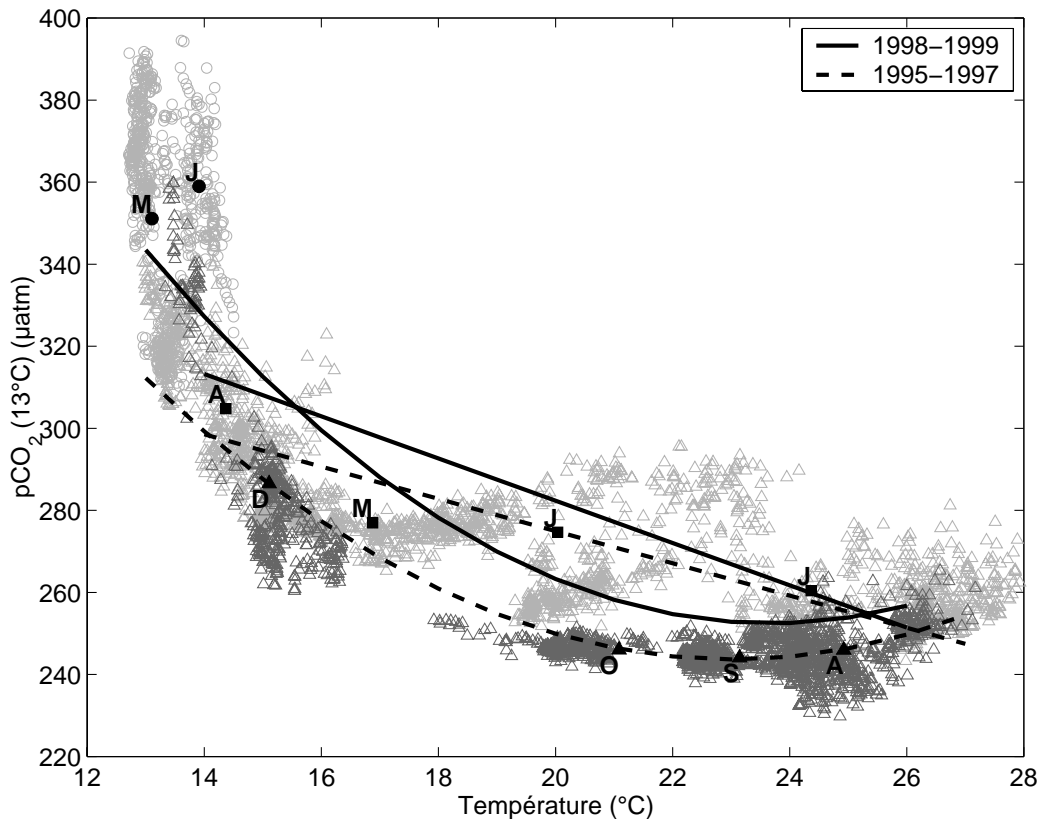


Figure III.24: Représentation des corrélations pour l'année 1995-1997, obtenues à partir des mesures de la bouée Carioca (symboles gris pâles et gris foncés) et des corrélations moyennes pour les deux années 1998 et 1999. Les carrés pleins noirs désignent les moyennes mensuelles des données pour la saison printemps-été de l'année 1995-97 (avril à juillet en triangles gris pâle), les triangles pleins noirs les moyennes des données des mois d'automne de l'année 1995-97 (août à décembre en triangles gris foncés), et les cercles pleins noirs les moyennes des données des mois d'hiver (janvier et mars en ronds gris pâle). La corrélation printemps-été de l'année 1995-97 s'écrit $p\text{CO}_2(13^\circ\text{C}) = - 3.93 T + 353.5$, $r = - 0.92$; la corrélation automnale s'écrit $p\text{CO}_2(13^\circ\text{C}) = 0.68 T^2 - 31.4 T + 605$.

entre $- 30$ à $0 \mu\text{atm}$ suivant la température; les écarts maximaux étant relevés essentiellement à la fin de l'automne et au début du printemps. Cet écart est dû a priori à des variations interannuelles puisque les résultats de la bouée Carbone de 1999 s'accordent bien mieux avec les régressions que nous avons établies à partir des données bateau qu'avec celles présentées à partir des mesures de Hood et Merlivat (2001) pour l'année 1995-1997 (figure III.25). Toutefois, on peut signaler à partir de la figure III.25, le décalage apparent des mesures de la bouée Carbone pour la période automnale par rapport à notre régression de l'automne 1998-1999. Ce décalage peut s'expliquer par les valeurs particulièrement élevées de fin septembre 1999 qui se seraient prolongées au moins jusqu'au 20 octobre (date de fin de fonctionnement

de la bouée) alors que nos mesures ont eu lieu le 27 octobre 1999 après une semaine de pluie abondante.

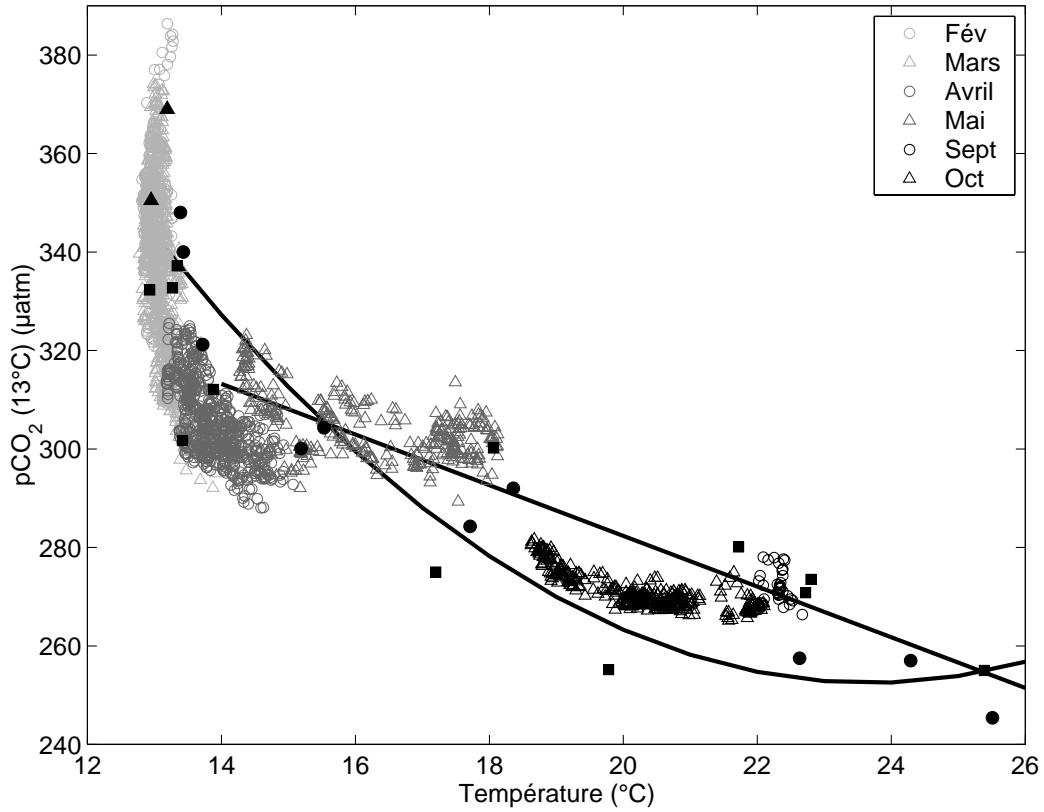


Figure III.25: Représentation des données de pCO₂(13°C) obtenues à la bouée Carbone en 1999 et des régressions saisonnières établies à partir des moyennes des mesures bateau de février 1998 à février 2000 (symboles pleins noirs, cf. figure III.21b).

III-4-2 Estimation des processus de contrôle de la variabilité saisonnière de pCO₂(13°C)

La description et l'analyse de la variabilité saisonnière de pCO₂(13°C) dans la couche de mélange au site Dyfamed sont détaillées dans l'article 1 reproduit dans le chapitre IV. Nous avons quantifié à partir d'un modèle unidimensionnel de la dynamique de la couche de mélange, les processus responsables des variations saisonnières de pCO₂(13°C), ce qui a permis de mettre en évidence que les différences entre les corrélations pCO₂ normalisé à 13°C et la température étaient associées à l'influence saisonnière des facteurs dynamiques et biologiques contrôlant pCO₂. La normalisation de pCO₂ à la température constante de 13°C permet d'éliminer l'influence de l'effet thermodynamique sur les valeurs de pCO₂, et les changements de pCO₂(13°C) résultent alors des changements en TCO₂ à condition qu'il y ait peu de variation de salinité, ce qui est le cas au site Dyfamed (figure III.26).

A l'aide des mesures mensuelles de pCO₂ et d'alcalinité au site Dyfamed, la concentration en TCO₂ dans la couche de mélange a pu être calculée. A partir d'un modèle physique vertical, nous avons pu calculer les variations de TCO₂ dues aux processus biologiques, en retirant aux variations de TCO₂ observées entre deux mois successifs, les variations de TCO₂ dues aux échanges avec l'atmosphère et celles dues aux mélanges. Ce calcul permet de montrer que les échanges avec l'atmosphère ont peu d'influence sur les variations de TCO₂. En automne jusqu'au début de l'hiver, ce sont les mélanges verticaux qui sont à l'origine des variations observées. Par contre, de la fin de l'hiver à l'été, la production biologique a une influence prépondérante: la diminution de pCO₂(13°C) de 100 µatm dans les eaux de surface entre l'hiver et l'été, est due aux variations de TCO₂ résultant principalement de la production biologique. Cette diminution est à comparer à l'augmentation observée de 120 µatm de pCO₂ avec la température principalement: s'il n'y avait pas de processus biologiques (et en supposant inchangés les processus physiques) la différence de pCO₂ entre l'hiver et l'été serait doublée environ.

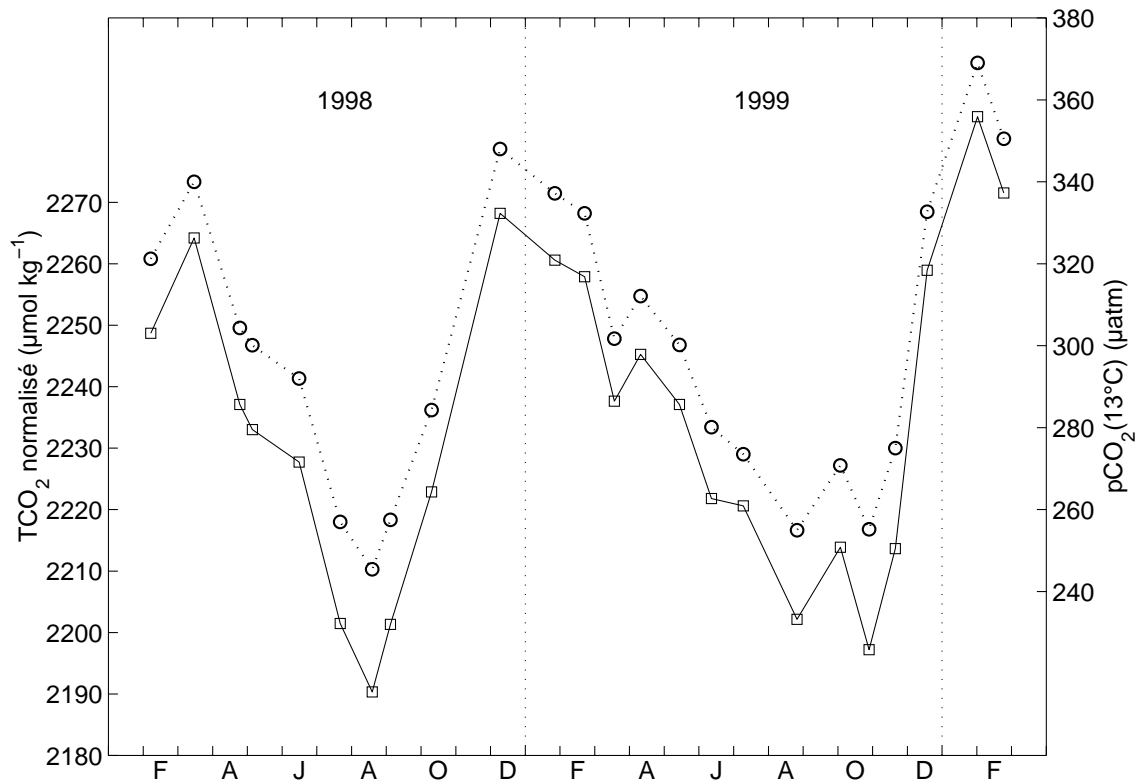


Figure III.26: Série temporelle de TCO₂ normalisé à S = 38.2, et pCO₂(13°C) dans les eaux de surface du site Dyfamed. Les lignes en trait plein et les carrés représentent les valeurs de TCO₂ calculées à partir de pCO₂ et de l'alcalinité dérivée de la salinité (voir équation 3 de l'article 2, chapitre V), les ronds reliés par les lignes en pointillés représentent les valeurs de pCO₂(13°C) calculées à partir de pCO₂ mesuré à température in situ en utilisant la formule empirique expérimentale de Takahashi et al., (1993).

III-4-3 Conclusion

L'examen des corrélations pCO₂(13°C)-température de l'eau de surface au site Dyfamed, a permis de souligner que la plus forte variabilité de pCO₂(13°C) était observée pendant la période de mélange hivernal quand la température de l'eau reste voisine de 13°C, et ceci aussi bien à l'échelle mensuelle qu'interannuelle. Les causes de ces fluctuations hivernales de pCO₂ sont expliquées par la dynamique verticale des masses d'eau induite par le refroidissement atmosphérique qui engendre des mélanges verticaux importants ramenant à la surface des eaux profondes riches en CO₂ et en sels nutritifs. Le signal en pCO₂ à la surface est alors gouverné par la succession de deux effets opposés: la remontée d'eau profonde

chargée en CO₂ à cause de la minéralisation de la matière organique en profondeur, qui accroissent la valeur de pCO₂ en surface et la présence d'une forte production biologique stimulée par l'apport de sels nutritifs profonds, abaissant pCO₂ en surface.

Le plus grand écart de pCO₂(13°C) entre les deux années, est relevé pendant la saison automnale, quand les événements climatiques nous ont parfois empêché d'acquérir des mesures sur le site. C'est d'ailleurs à cette même saison que la différence avec les données de l'année 1995-1997, est la plus grande.

L'étude de corrélations moyennes obtenues à partir de la connaissance des variations annuelles de pCO₂(13°C) issues de données pluri-annuelles, a pour but d'estimer l'évolution annuelle moyenne de pCO₂(13°C) à partir de la variation de la température pendant une année donnée. Par exemple, le suivi permanent de la température des eaux de surface depuis mars 1999 par la bouée Météo au site Dyfamed, peut nous permettre d'évaluer pCO₂(13°C) et de là pCO₂ à la température in situ. Par contre, pendant la période hivernale, il n'est pas possible de définir pCO₂(13°C) en fonction de la température. Dans ces conditions, nous sommes contraints de recourir à des mesures in situ sur le terrain de pression partielle de CO₂ au site Dyfamed pendant la période hivernale, afin de compléter au niveau annuel, les estimations de pCO₂(13°C) obtenues à partir des corrélations avec la température, définies pour les autres saisons (d'avril à août et d'août à décembre). Nous avons pourtant trouvé un paramètre "accessible" dont le suivi continu, nous permettrait de connaître les variations de pCO₂, gouvernées par la dynamique verticale à l'époque du mélange hivernal: il s'agit de la salinité. Cependant, il semble que la relation soit susceptible de changer au cours de l'hiver, ce qui peut limiter son utilisation et nous avons montré qu'elle n'était plus valable pour la période de bloom phytoplanctonique succédant au mélange hivernal. Suite au mélange hivernal, les conditions favorables au développement de la biomasse phytoplanctonique, (grâce à la stabilisation de la couche de surface, à la présence de lumière et à la disponibilité en sels nutritifs) conduisent à des variations superficielles en fluorescence de la chlorophylle *a* significatives, mais une seule et simple relation entre pCO₂(13°C) et la chlorophylle *a* est difficile à obtenir, car les échelles de temps de variation de pCO₂ et de la chlorophylle *a* sont différentes. Les résultats du modèle biogéochimique validé au site Dyfamed par Mémerly et al., (2001), ont effectivement montré qu'il existait une corrélation entre pCO₂(13°C) et la chlorophylle *a*, mais propre à chaque événement de bloom.

Il nous a paru intéressant de chercher une relation moyenne entre les valeurs de pCO₂(13°C) des deux années et le jour, qui permettrait d'estimer simplement pCO₂(13°C) à partir du jour de l'année (paramètre facilement connaissable), puisque le cycle annuel moyen de pCO₂(13°C) est assez reproductible d'une année sur l'autre. La décroissance des valeurs de pCO₂(13°C) de l'hiver jusqu'à l'été (janvier-août) et leur augmentation pendant l'automne (août à décembre) suivent une droite (coefficient de corrélation de - 0.95 et de 0.83 pour les deux périodes respectivement, figure III.27). Les valeurs des coefficients des régressions figurent dans le tableau III.5 et les valeurs ainsi estimées de pCO₂(13°C) sont représentées sur la figure III.23. Les écarts entre les valeurs de pCO₂(13°C) estimées et mesurées sont maximaux en hiver (ils atteignent 27 µatm) et à l'échelle saisonnière ils ont pratiquement doublé par rapport à ceux calculés à partir des corrélations pCO₂(13°C)-paramètres hydrologiques. On n'obtient donc par la relation pCO₂(13°C)-jour de l'année qu'une approximation assez grossière mais utile pour détecter les anomalies.

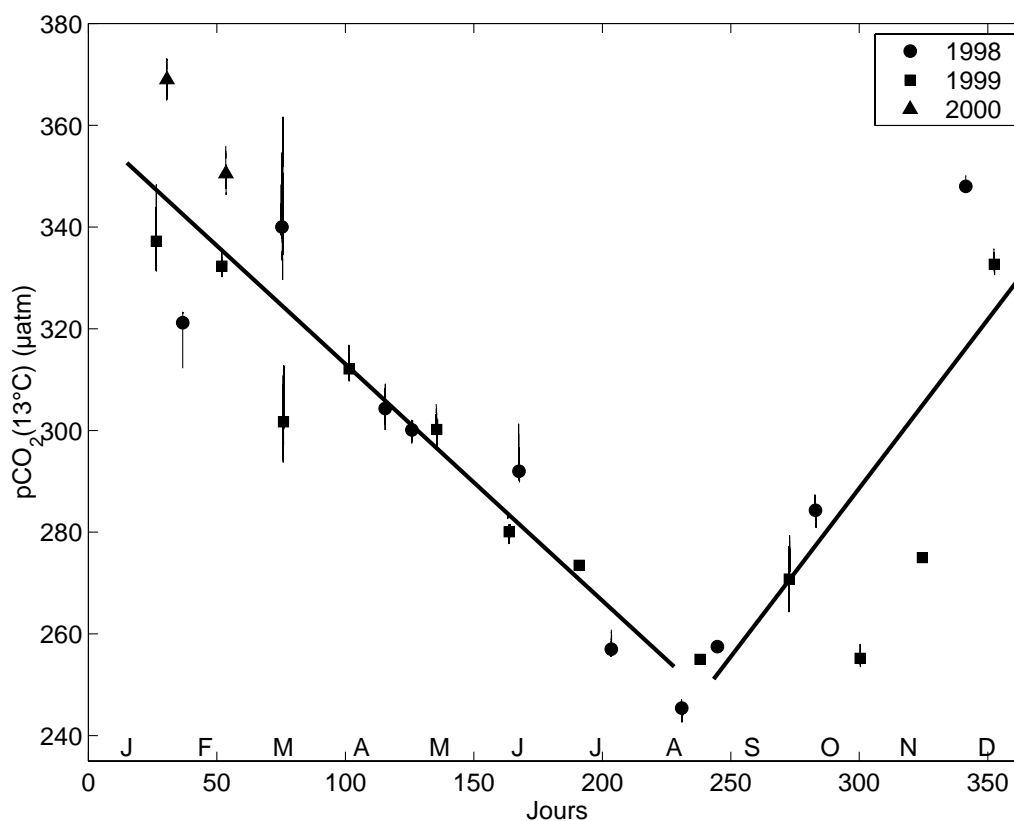


Figure III.27: Droites de régression pCO₂(13°C)-jour de l'année, obtenues pour la période de l'hiver à l'été (de janvier à août) et pour la saison automnale (d'août à décembre). Les traits verticaux centrés autour de la valeur moyenne représentent la variabilité de pCO₂(13°C) enregistrée lors de chaque sortie.

	a	b	c	Ecart-type (µatm)
Hiver-été		-0.41	305.05	± 15.5
Automne		0.66	89.84	± 26.9

Tableau III.5: Coefficients des régressions saisonnières moyennes pCO₂(13°C)-jour de l'année, du type pCO₂(13°C) = ax² + bx +c, où x représente le jour. Pour les différents périodes (hiver-été = janvier à août, et automne = août à décembre), nous donnons aussi la valeur de l'écart-type entre les valeurs de pCO₂(13°C) estimées et celles mesurées.

En conclusion de cette étude, il paraît possible de prédire la distribution temporelle de pCO₂ au site Dyfamed, pour la période d'avril à décembre, à partir de mesures de température de surface obtenues depuis les satellites ou depuis une bouée. Reste à savoir pendant combien d'années ces corrélations resteront valables pour la région étudiée (du fait de la perturbation anthropique du CO₂ atmosphérique). Les conditions d'application et la robustesse de ces relations empiriques doivent être vérifiées à partir de mesures futures qui seront obtenues sur plusieurs années consécutives.

III-5 COMPARAISON ENTRE ZONE CENTRALE ET ZONE COTIERE

III-5-1 Comparaison des cycles annuels dans la zone du courant Liguro-Provençal et dans la zone centrale

La figure III.28 représente l'évolution de la température et de pCO₂ pendant les années 1998 et 1999, dans les eaux superficielles du courant et de la zone centrale (site Dyfamed) du bassin Liguro-Provençal. D'une année à l'autre les températures moyennes sont souvent plus élevées dans la zone côtière que dans la zone centrale, et l'écart entre les températures à la côte et dans la zone centrale est plus grand en 1998 qu'en 1999 (figure III.28a). La quasi-reproductibilité du cycle annuel de la température à la côte engendre un cycle annuel de pCO₂ assez similaire entre les deux années, avec un minimum de 320 µatm et un maximum de 445

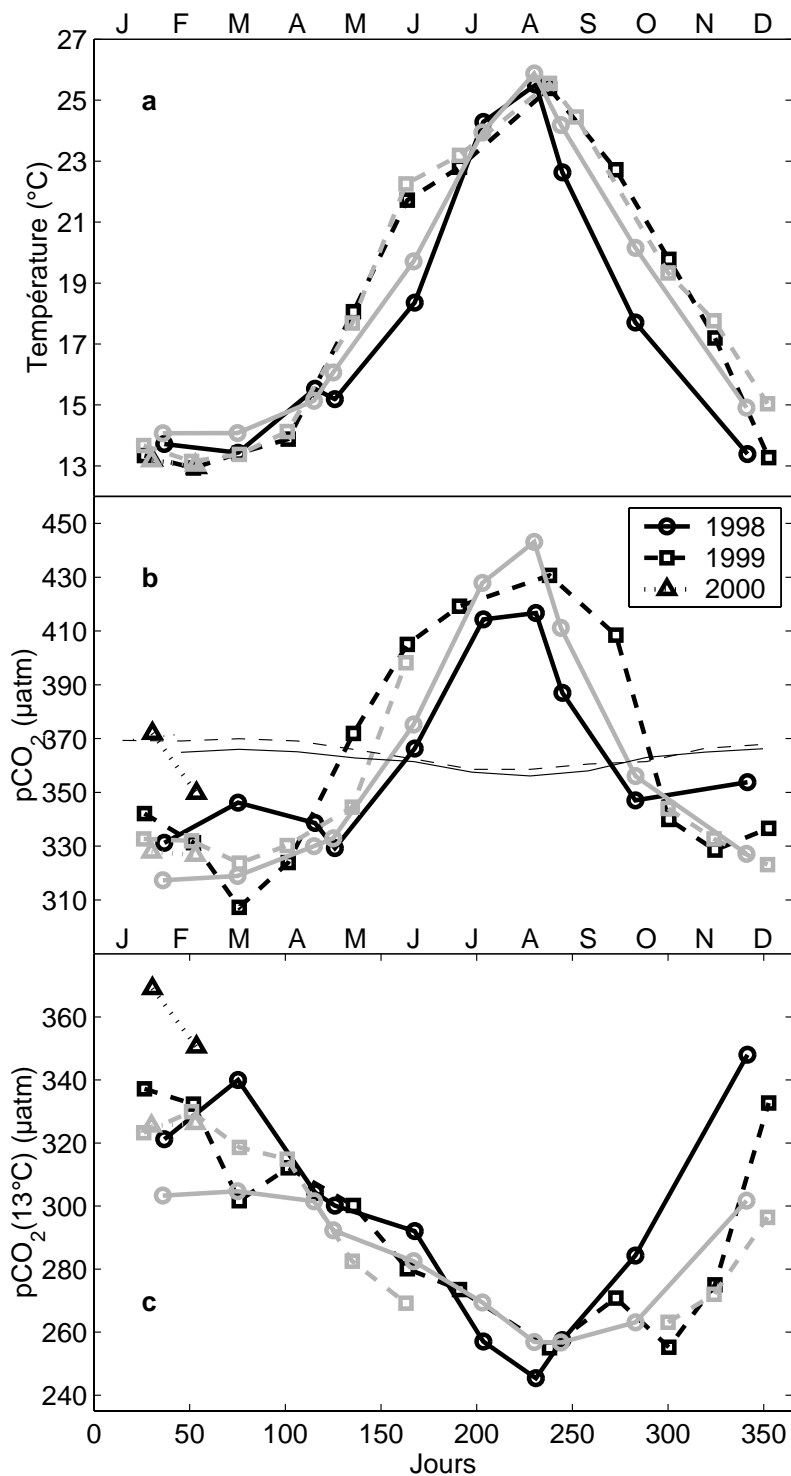


Figure III.28: Cycles annuels de (a) la température in situ, (b) pCO₂ à température in situ et (c) pCO₂(13°C), issus des valeurs moyennes mesurées mensuellement dans la zone côtière (en gris) et dans la zone centrale (en noir) du bassin Liguro-Provençal. Les moyennes de température de juillet, août et septembre 1999, pour la zone côtière proviennent des mesures acquises au thermosalinographe, sans acquisition en continu de pCO₂.

µatm (figure III.28b). Bien que l'écart interannuel de température soit légèrement plus élevé à la côte pendant la période hivernale (il peut atteindre 1°C), celui observé pour la même période entre les valeurs de pCO₂ n'est que de 15 µatm (pCO₂ varie de 320 à 335 µatm) contre 65 µatm au site Dyfamed. En ce qui concerne pCO₂(13°C) sur l'ensemble des trajets, pCO₂(13°C) est en moyenne plus faible dans la zone côtière que dans la zone centrale, sauf en été 1998 (il n'y a pas de mesures en continu dans la zone côtière en été 1999). Les différences entre les valeurs moyennées sur une sortie dans la zone centrale et les valeurs moyennées dans la zone périphérique varient de -17 à 46 µatm suivant les mois (figure III.28c). Le plus grand écart est observé pendant les deux mois de décembre 1998 et 1999, et il reste également élevé tout au long de la période hivernale (de janvier à mars). La variabilité interannuelle de pCO₂(13°C) observée au cours des mois d'hiver, est plus faible dans la zone côtière (intervalle de variation 27 µatm entre les mois d'hiver 1998-99-00) alors que pCO₂(13°C) dans la zone centrale varie dans un intervalle de 70 µatm. Les valeurs moyennes plus faibles de la zone côtière à l'automne et en hiver peuvent s'expliquer par l'absence de mélange convectif des eaux superficielles avec les eaux sous-jacentes plus riches en CO₂, inhibé par le gradient vertical de densité de la couche côtière moins salée en surface que la zone centrale.

III-5-2 Corrélation pCO₂(13°C)-température dans la zone du courant Liguro-Provençal

Sachant que la variabilité annuelle de pCO₂(13°C) est liée aux influences saisonnières relatives des processus dynamiques et biologiques contrôlant pCO₂ à l'échelle régionale, il apparaît nécessaire, dans le but d'examiner s'il existe une corrélation entre pCO₂(13°C) et la température des eaux superficielles, de distinguer dans ce bassin les deux régions: celle où il y a plongée d'eau (induisant la remontée de sels nutritifs à la surface, disponibles pour la production biologique jusqu'au printemps), de celle où il n'y en a pas.

Comme pour le site Dyfamed, nous avons cherché une relation entre pCO₂(13°C) et la température et avons comparé les deux situations. La figure III.29 représente les deux séries de relations locales en fonction des saisons et le tableau III.6 donne les coefficients des corrélations saisonnières pour la zone côtière. A la différence de la corrélation printemps-été qui débute au mois d'avril au site Dyfamed, celle construite à partir des données de la zone côtière ne débute qu'en mai et se prolonge jusqu'au mois d'août. La pente de la droite de régression est plus faible (-3.3 µatm par °C) que celle de la zone centrale, indiquant que la part des processus tendant à diminuer pCO₂ pendant que la température de l'eau augmente

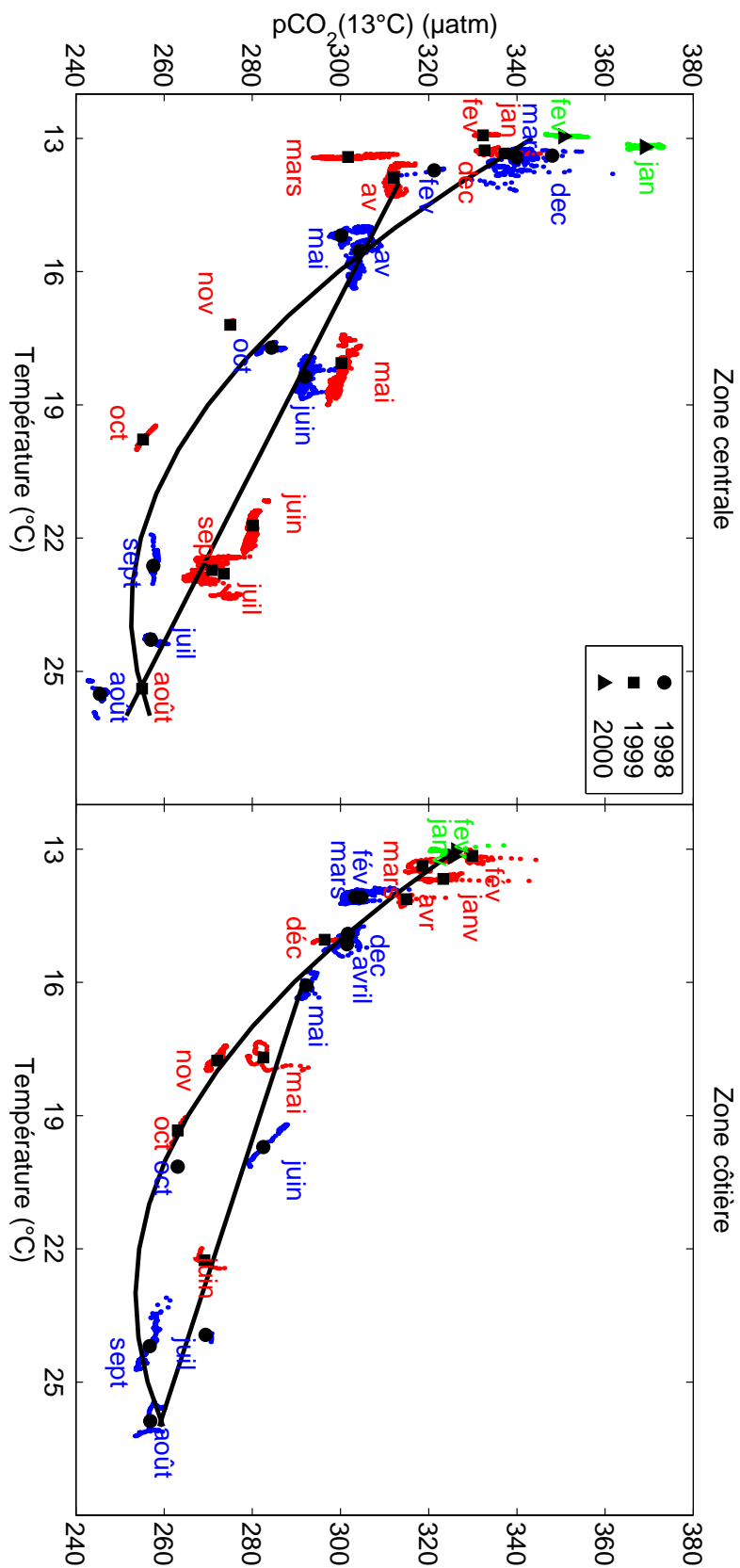


Figure III.29: Diagrammes pCO₂(13°C)-température au site Dyfamed et dans la zone côtière (pour les détails concernant les symboles voir la figure III.21).

(via la production de matière organique et les échanges avec l'atmosphère) dans la zone côtière, est moindre que dans la zone centrale. Autrement dit, ces processus qui contrebalancent l'augmentation de pCO₂ avec la température, sont moins efficaces à la côte qu'au site Dyfamed, et c'est pourquoi en été pCO₂ est plus élevé à la côte qu'au large. Du mois d'août au mois d'octobre (pour des températures comprises entre 26 et 19°C), la corrélation obtenue dans la zone côtière est tout à fait semblable à celle de la zone centrale, puis quand la température continue à diminuer jusqu'au mois de décembre, pCO₂(13°C) augmente moins rapidement que dans la zone centrale. Contrairement à la zone centrale, il est possible d'établir une corrélation pCO₂(13°C) en fonction de la température pour la période hivernale en prolongeant la relation automnale pour les mois de janvier à avril. Les valeurs de pCO₂(13°C) plus élevées pendant les hivers 1999 et 2000 que pendant l'hiver 1998, peuvent s'expliquer par un mélange vertical plus actif (les températures sont d'ailleurs plus faibles) tout en restant réduit par rapport à celui de la zone centrale. Ces corrélations permettent de prédire pCO₂(13°C) avec une incertitude plus faible en comparaison des prédictions calculées au site Dyfamed (tableau III.4). On peut signaler que les régressions printemps-été et automnale obtenues dans la zone côtière, s'apparentent à celles construites au site Dyfamed à partir des données de l'année 1995-1997.

	a	b	c	Ecart-type (µatm)
Printemps-été		-3.3	343.8	± 4.4
Automne-hiver	0.72	-33.25	636.9	± 5.6

Tableau III.6: Coefficients des courbes de régression saisonnières moyennes pCO₂(13°C)-température, établies pour la zone côtière, du type $pCO_2(13^\circ C) = ax^2 + bx + c$, où x représente la température. La période printemps-été comprend les mois de mai à août, et la période automne-hiver les mois d'août à avril. Pour les différentes périodes, nous donnons aussi la valeur de l'écart-type entre les valeurs de pCO₂(13°C) estimées et celles mesurées.

CHAPITRE IV

VARIATIONS SAISONNIERES DE TCO₂ DANS LA COUCHE DE MELANGE AU SITE DYFAMED

IV-1 ARTICLE 1

La quantification des processus responsables des variations annuelles de pCO₂(13°C) dans la couche de mélange au site Dyfamed, pour les années 1998 et 1999, est détaillée dans l'article reproduit ci-après, soumis à Deep-Sea Research II (en révision).

Ensuite, nous accordons une attention particulière aux processus responsables de la diminution graduelle de la teneur en TCO₂ dans la couche de mélange durant le printemps et l'été (~ 80 mmol m⁻³) en l'absence de teneurs mesurables en nitrate.

IV-2 DIMINUTION SAISONNIERE DU CONTENU EN CARBONE INORGANIQUE DISSOUS DANS LA COUCHE DE MELANGE

Nous analysons ci-dessous plus en détail les principales conclusions données dans l'article 1.

IV-2-1 Production biologique dans la couche de mélange au site Dyfamed

A partir du modèle employé dans l'article, la production annuelle a été estimée aussi bien en 1998 qu'en 1999, à environ 100 mmol C m⁻³ dans la couche superficielle.

Ce même modèle appliqué aux variations en nitrates, montre que la production de carbone biologique déduite de la consommation de nitrates devrait être de 37 mmol C m⁻³ en 1998 et de 56 mmol C m⁻³ en 1999, en supposant que la consommation de carbone et d'azote lors de la production de la matière organique se fasse dans le rapport de Redfield, C/N=106/16, (Redfield et al., 1963). Ces productions sont beaucoup plus faibles que celles déduites des variations de TCO₂, et elles sont nulles en été (les nitrates étant absents de la couche mélangée d'avril à septembre). C'est ce qui apparaît d'ailleurs dans le modèle uni-dimensionnel concernant le site Dyfamed, établi par Mémery et al., (2001) à partir des apports de nitrates à la zone superficielle. Cependant TCO₂ continue à décroître apparemment du fait de la production biologique. Il s'agit de savoir quelle source de nutriments est capable d'assurer cette production biologique en terme de carbone et donc la diminution de TCO₂ durant cette période où la couche de mélange est appauvrie en nitrates.

L'étude de la série temporelle de TCO₂ dans la couche de mélange du site Dyfamed, permet ainsi de mettre en évidence le nouveau problème de la stoechiométrie non-redfieldienne lors de la formation de la matière organique, qui a été abordé par plusieurs chercheurs (Bates et al., 1996; Marchal et al., 1996; Thomas et al., 1999; Osterroht et Thomas, 2000; Körtzinger et al., 2001). Copin-Montégut (2000) avait déjà montré qu'à l'échelle de quelques jours durant le mois de mai au site Dyfamed, l'utilisation du carbone inorganique se faisait en l'absence de nitrates dans les eaux de surface et que les rapports O₂/C/N pour la production biologique communautaire nette, étaient différents des rapports de Redfield lorsque la concentration en nitrates était inférieure à 0.5 µM. Cette surconsommation apparente de carbone peut s'expliquer par une non-prise en compte des différentes formes de l'azote et du carbone lors du processus de formation de matière organique: fixation d'azote atmosphérique (N₂) et utilisation du stock d'azote organique dissous (via le pool de matière organique dissous (MOD)). La formation de MOD pauvre en azote ou riche en carbone, est généralement invoquée en tant que cause possible de la surconsommation de carbone par rapport aux nitrates (Toggweiler, 1993; Williams, 1995; Carlson et al., 1998; Hansell et Carlson, 1998; Karl et al., 1998; ...). Pour comprendre ce désaccord entre les productions biologiques estimées d'après les variations de TCO₂ et celles des nitrates, il est nécessaire de reprendre plus en détail les processus impliqués dans les différents modes d'export de la matière organique.

IV-2-2 Production nouvelle et matière organique dissoute

Le processus de photosynthèse (ou production primaire) dans les couches de surface de l'océan, engendre la formation de matière organique phytoplanctonique, en utilisant l'énergie lumineuse, le CO₂ et les éléments nutritifs azotés et phosphorés. Après la mort des organismes, une partie de ce carbone fixé est recyclée directement dans la zone euphotique et une autre partie est exportée sous forme particulaire et dissoute dans les couches sous-jacentes et les eaux profondes, où elle est reminéralisée par l'activité hétérotrophe. La détermination de la production primaire est primordiale dans l'évaluation du transfert de carbone des eaux superficielles vers les eaux profondes. Dans le concept de la pompe biologique défini par Volk et Hoffert (1985), seule la production primaire nouvelle au sens de Eppley et Peterson (1979), conduit à un transfert de carbone inorganique utilisé pour la photosynthèse de la zone euphotique vers les eaux profondes. La distinction entre production nouvelle et régénérée

(dont la somme constitue la production totale) repose sur l'origine des nutriments utilisés lors de la photosynthèse. La production nouvelle est la production alimentée par l'apport externe de nitrates (des eaux profondes, de l'atmosphère, des apports terrestres) dans la zone euphotique, alors que la production régénérée est alimentée par le recyclage in situ de la matière organique (reminéralisation et excrétion par les organismes hétérotrophes) (Dugdale et Goering, 1967). La production nouvelle est la seule à engendrer un accroissement réel de biomasse puisqu'elle n'est pas le résultat d'un recyclage, et représente ainsi le critère fondamental de la fertilité (Minas et al., 1988). Lorsque le système est à l'état stationnaire, (c'est-à-dire quand la concentration en éléments minéraux dissous impliqués dans la photosynthèse reste constante), Eppley et Peterson (1979) ont remarqué que la matière organique particulaire (MOP constituée par le phytoplancton mort et vivant, détritus) exportée dans les eaux profondes est égale à la production nouvelle. La production nouvelle est le plus souvent estimée à partir des changements de concentrations en nitrates (Dugdale et Goering, 1967) au lieu des variations de concentrations en TCO₂, et elle est alors généralement convertie en terme d'assimilation de carbone à partir des rapports de la composition élémentaire de la MOP: les rapports de Redfield (C/N=6.6) (Redfield et al., 1963). Des mesures plus récentes de la composition élémentaire de MOP dans l'océan (Copin-Montégut et Copin-Montégut, 1983) et de ses produits de dégradation dans l'océan profond (Takahashi et al., 1985), ont montré que ces rapports n'étaient pas nécessairement les mêmes à tout moment et dans toutes les zones de l'océan et qu'ils présentaient une certaine variabilité, notamment dans les eaux superficielles où la composition du phytoplancton peut dépendre des conditions limitantes imposées par la disponibilité des éléments nutritifs. Cependant, les modèles biogéochimiques sur le cycle du carbone dans l'océan, utilisent souvent la consommation des nitrates au lieu de la consommation en C, pour leurs estimations de la production nouvelle.

Pourtant, comme nous l'avons signalé plus haut, notre étude a montré que durant la période oligotrophe des eaux superficielles de la station Dyfamed (la nitracline, matérialisée par l'isoligne 0.5 μM, étant 30 mètres plus profonde que la base de la couche mélangée), il existe un découplage entre la décroissance de TCO₂ et celle de NO₃⁻, imputable à la photosynthèse, car le rapport $\Delta\text{TCO}_{2\text{bio}}/\Delta\text{NO}_{3\text{bio}}$ est plus élevé que le rapport C/N conventionnel de Redfield. Ce rapport élevé suggère un recyclage plus rapide des nitrates dans la zone euphotique par rapport au carbone, par un mécanisme de réutilisation de l'azote assurant une fixation supplémentaire de TCO₂. L'accumulation printanière et estivale de

matière organique dissoute (MOD), avec un rapport C/N plus élevé que celui de Redfield, pourrait être à l'origine de cette surconsommation de carbone (Williams, 1995; Thingstad et al., 1997; Kähler et Koeve, 2001). La MOD dans la zone euphotique est essentiellement d'origine biologique. C'est un produit du métabolisme planctonique (excrétion par le phytoplancton et le zooplancton), et de dégradation bactérienne de la MOP. Elle est ensuite consommée partiellement par les bactéries (fraction labile). La répartition verticale et les variations saisonnières du carbone organique dissous (COD) de 1991 à 1994 au site Dyfamed, ont été détaillées dans la thèse de Avril (1995). Il m'a semblé nécessaire de reprendre brièvement les résultats sur la distribution du COD au site Dyfamed. Tous les profils de COD ont montré que les concentrations sont toujours plus élevées en surface que dans les eaux situées sous la thermocline. Cette distribution traduit une libération de COD par excrétion du phytoplancton lorsque celui-ci est brouté par le zooplancton ou oxydé par les bactéries. La distribution dans la couche profonde est uniforme quelle que soit la saison, montrant que le COD y est essentiellement réfractaire. Par contre, les concentrations toujours plus élevées en surface varient avec l'activité phytoplanctonique saisonnière, et la dynamique des masses d'eau. L'excès de COD dans la couche superficielle est minimum en février quand la colonne d'eau est bien mélangée. Au début du printemps, on observe une augmentation associée au développement de la floraison phytoplanctonique, conséquence de l'arrêt du mélange hivernal et de l'apport de sels nutritifs à la surface, et où dominant des espèces de taille importante (diatomées, dinoflagellées). De juin à novembre, le COD s'accumule dans la couche de mélange limitée en profondeur par le gradient horizontal de densité, et il n'est plus corrélé à une activité de l'échelon primaire du réseau trophique car le maximum de COD ne coïncide plus avec le maximum profond de la chlorophylle *a*, situé à proximité de la nitracline (voir la figure 2c de l'article 1). La présence du maximum de COD dans la couche de mélange estivale, apparaît comme le résultat d'une accumulation de MOD issue des activités phytoplanctoniques et hétérotrophes: les organismes phytoplanctoniques de petite taille (cyanobactéries, prochlorophytes), qui dominant alors, conditionnent un écosystème qui produit de petites particules lentes à sédimenter et fortement soumises à la dégradation bactérienne. Ce stock de COD est ensuite transféré dans les couches profondes pendant la période de mélange vertical hivernal (Copin-Montégut et Avril, 1993), et serait donc un mécanisme potentiellement plus efficace de pénétration du CO₂ que le transport via les particules sédimentant. La raison à cette accumulation de COD n'est pas encore tout à fait comprise (Williams, 1995), mais elle peut être due à la limitation par les ressources nutritives,

comme le phosphore en Méditerranée (Thingstad et Rassoulzadegan, 1995), du système microbien en compétition avec le phytoplancton, engendrant un "dysfonctionnement" de la boucle microbienne, au sens où cette dernière ne peut consommer tout le COD produit par le réseau trophique primaire (Thingstad et al., 1997). La présence de COD à C/N élevé dans les eaux de surface oligotrophes, proviendrait de la nécessité pour une cellule phytoplanctonique du maintien de son rapport C/N constant (Thomas et al., 1999). D'après ces auteurs, pour pallier les déficiences du milieu externe en ressources nutritives, la cellule peut continuer à se développer dans des rapports internes en C, N et P constants, voisins de ceux de Redfield, en libérant dans le milieu extérieur de la matière organique riche en C, c'est-à-dire de la MOD à C/N élevé. Ainsi, les nutritifs essentiels au développement de la cellule sont maintenus, par recyclage interne, permettant une fixation postérieure de CO₂ (Thomas et al., 1999). Ce recyclage interne des nutritifs dépend donc de l'état physiologique de la cellule, fonction de l'exploitation des ressources externes. C'est pourquoi le produit de ce mécanisme, c'est-à-dire la MOD, peut avoir un rapport C/N fortement variable suivant la région et la saison considérée. Des mécanismes externes peuvent en outre, permettre le recyclage des éléments essentiels au sein de la communauté planctonique, augmentant ainsi sa productivité: le changement du rapport C/N à différents niveaux du réseau trophique de la boucle microbienne (par exemple, broutage des bactéries à rapport C/N faible par le zooplancton) libère des composés azotés qui alimentent le phytoplancton (Thomas et al., 1999).

Comme le carbone et l'azote de la MOD ne sont pas liés dans les proportions stoechiométriques du rapport de Redfield, et comme le mécanisme de transport de la MOD se fait par diffusion ou advection plutôt que par sédimentation, il est fort probable que le fonctionnement de la pompe biologique de C dissous soit fondamentalement différent de la pompe biologique classique basée sur la sédimentation verticale des particules. La cause du désaccord entre production nouvelle en carbone estimée d'après les variations de concentrations en nitrates, et celle calculée d'après la diminution de TCO₂, est donc attribuable à l'accumulation de MOD labile ou semi-labile.

Au site Dyfamed, Copin-Montégut et Avril (1993) ont montré que plus de 50% du carbone organique exporté annuellement était assuré par le transfert de COD, par diffusion à travers le gradient thermohalin et par le mélange vertical hivernal. Ces résultats mettent en évidence que les estimations de production nouvelle basées sur le carbone et non sur l'azote doivent être utilisées afin d'évaluer l'efficacité de la pompe biologique de CO₂.

Cependant, il est à noter que dans le cadre de notre étude l'estimation annuelle de la production de carbone ne concerne que la couche mélangée établie sur les quelques premiers mètres à la fin de l'hiver pour se stabiliser vers 15-20 m à partir de juin, contre 50 m pour la zone euphotique en moyenne annuelle. Bien que notre estimation conduise à une augmentation des valeurs de production nouvelle déduite de la répartition des nitrates, elle reste donc malgré tout sous-estimée.

Processes controlling annual variations in the partial pressure of CO₂ in surface waters of the central northwestern Mediterranean Sea (Dyfamed site).

Miléna Bégovic and Claire Copin-Montégut*

Laboratoire d'Océanographie de Villefranche, Univ. Pierre et Marie Curie, CNRS-INSU,
F-06238 Villefranche-sur-Mer, France

*Corresponding author

E-mail address: copin@obs-vlfr.fr

Tel : + 33-(0)4-93-76-37-15

Fax : + 33-(0)4-93-76-37-39

ABSTRACT

Measurements of the partial pressure of CO₂ ($p\text{CO}_2$) in surface waters, and other water properties were performed monthly during a two-year period from February 1998 through February 2000, at a station in the open northwestern Mediterranean Sea (Dyfamed Station). On seasonal timescale, the $p\text{CO}_2$ minimum of 300 μatm in winter was followed by an increase of 120 μatm ($p\text{CO}_2$ reaching 420 μatm) related to warming of surface waters in summer. Estimates of the underlying processes (mixing, biological activity and air-sea gas exchange) governing the monthly variations of the upper layer $p\text{CO}_2$ were obtained from observed variations in total inorganic carbon content (TCO₂) in the surface, and from the vertical distribution of physical parameters and TCO₂. Monthly variations in TCO₂ due to gas exchange were determined from wind speed and from the air-sea $p\text{CO}_2$ gradient. The impact of biological activity was estimated from the difference between the observed variations in TCO₂ and the evaluations of air-sea exchange and carbon supply by physical processes. Mixing at the base of the mixed layer counteracts the late winter to summer TCO₂ drawdown (about 80 mmol m⁻³) due to a net organic production of about 100 mmol m⁻³. The carbon consumption continues until early summer despite the absence of nutrients in the upper layer from April or May. The net carbon production in the mixed layer during the warming period exceeds by a factor of 1.6 the carbon production deduced from nitrate fluxes and using the usual Redfield C:N ratio of 6.6:1. The TCO₂ increase during the autumn is primarily associated with convective vertical mixing induced by upper layer cooling and deepening. On the other hand, the contribution of air-sea gas exchange to TCO₂ variations remains relatively small aside from summer months, when the CO₂ oversaturation is high and the mixed layer is only 15 to 20 m depth.

Keywords: carbon dioxide, air-water exchanges, biological production, C:N ratio, time-series, seasonal variations, Mediterranean, Ligurian-Provençal Basin

1. Introduction

The Mediterranean Sea provides a model for understanding the regulating role of the ocean as a sink for anthropogenic carbon. In a semi-enclosed sea as the Mediterranean Sea, it is relatively easy to determine sources of variability in the concentrations of various chemical properties (e.g., Béthoux et al., 1998; Copin-Montégut, 1993), since the hydrological circulation is well known. With respect to the carbon budget of the Mediterranean Sea, the term associated with air-sea exchanges of CO₂ is the most poorly constrained (Copin-Montégut, 1993) and to date has been inferred as a residual after all other terms are determined. To provide a more rigorous estimate of the carbon cycle in this important area, we require direct observations of the temporal distribution of the partial pressure of CO₂ in the Mediterranean Sea, and as well, the seasonal and regional variations in climatology, water masses circulation and mixed-layer dynamics, which govern the variations in the carbon cycle in the upper waters of the Mediterranean Sea. The resulting understanding of the complex interactions between biological and physical processes involved in the upper ocean carbon cycle is critical to improved predictions of the seasonal variations in inorganic carbon content and the exchange of carbon between atmosphere and ocean.

The only previous analysis of the seasonal variations in $p\text{CO}_2$ in the Mediterranean Sea was carried out from 1995 to 1997 at the Dyfamed site in the northwestern Mediterranean Sea using CARIOCA buoys (Hood and Merlivat, 2001). However, the measurements were sporadic in time, which makes interannual comparisons difficult. Here, we provide results and analysis based on a more comprehensive and systematic study of the annual variations in $p\text{CO}_2$ at this site over two annual cycles. In addition to the direct measurement of $p\text{CO}_2$, a full suite of observations of the carbonate system in the water column were carried out in order to evaluate processes controlling the dynamics of the seasonal and interannual variations in $p\text{CO}_2$ in surface waters.

The circulation of surface water in the Ligurian-Provençal Basin is linked to a general cyclonic-type water circulation along the French Northwestern Mediterranean coast (e.g. Gostan, 1967; Lacombe and Tchernia, 1972; Millot, 1999) (Fig.1). This feature induces accumulation of light surface waters at the periphery of the basin, with denser waters remaining in the central zone. Since 1991, systematic monthly biogeochemical studies (<http://www.obs-ylfr.fr/jgofs2/sodyf/home.htm>) were conducted at the Dyfamed site

located in the central part of the Ligurian-Provençal Basin, 52 km southeast off Nice. In comparison with the peripheral zone, which is a region of permanent currents, the central zone of the Ligurian-Provençal Basin is only affected by weak currents and there are few spatial variations in hydrological structures (Andersen and Prieur, 2000). In winter, intense vertical convection can occur through the water column. The high temporal variability of the hydrological regime resulting from seasonal heat exchanges in surface water leads to different trophic conditions, spanning from mesotrophic to oligotrophic according to the season.

2. Methods

Surface temperature, salinity and surface $p\text{CO}_2$ were measured every month on 22 cruises in the Ligurian-Provençal Basin between February 1998 and February 2000. Cruises were conducted aboard the research vessel *Téthys II*. Most cruises were typically 1-3 days in duration, consisting of transects of three hours between the French coast (Nice, at $43^\circ 42'$ N, $07^\circ 17'$ E) and the Dyfamed site ($43^\circ 25'$ N, $07^\circ 52'$ E, 2350 m depth), followed by an occupation for one to 24 hours in duration at the Dyfamed site, depending on the month.

Seawater was pumped from the bow intake located 1.5 m below the surface. Temperature and conductivity were measured continuously using a SeaBird SBE 21 thermosalinometer. The surface water temperature was deduced from the signal of a quartz temperature probe located at the ship bow, calibrated by comparison with the temperature determined from the CTD SeaBird probe utilized for vertical measurements at the Dyfamed site. Salinity observations from the thermosalinometer were also corrected using the salinity values measured in the surface by the CTD probe. Since March 1999, a moored buoy (Météo-France), recorded hourly values of wind speed, wind direction, atmospheric pressure, air temperature, humidity and sea surface temperature at the site.

Measurements of the partial pressure of CO_2 were performed as described by Copin-Montégut (1985). A LI-COR *LI6252 CO_2 gas analyzer, with a pressure transducer, was used for the determination of the CO_2 concentration in gas equilibrated with sampled water. The data were logged at 1-min intervals. The analyzer was calibrated twice a day with CO_2 -air mixtures (Air Liquide, 311 ± 0.2 ppm and 529 ± 0.2 ppm). The precision of the measurements was $0.5 \mu\text{atm}$. The partial pressure of CO_2 (in μatm) in the equilibration cell was determined as:

$$p\text{CO}_2 = x\text{CO}_2(P_{\text{atm}} - f)/1013.25 \quad (1)$$

where P_{atm} is the measured atmospheric pressure (in hPa), $x\text{CO}_2$ the measured CO_2 mole fraction in dry air (in ppm) and f the water vapor pressure at 100% humidity computed at the

observed seawater temperature and salinity (in hPa) (Weiss and Price, 1980). The water temperature in the equilibration cell, measured with a Dostmann P555 temperature probe (resolution = 0.01°C), was 0.3 to 0.4°C higher than the temperature of the surface water. The $p\text{CO}_2$ values at the sea surface temperature and at 13°C were calculated from the empirical equation (i.e., $(\partial p\text{CO}_2 / \partial T) / p\text{CO}_2 = 0.0423 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) proposed by Takahashi et al. (1993). The partial pressure of CO_2 in the atmosphere was deduced from monthly average atmospheric CO_2 mixing ratios measured at Lampedusa Island (Chamard et al., 2001), which is the nearest marine site of atmospheric CO_2 monitoring to the Dyfamed station (950 km).

For the interpretation of the sources of variability in surface $p\text{CO}_2$, data obtained on vertical profiles at the Dyfamed site were used, i.e.: continuous profiles of potential temperature, salinity, and fluorescence and discrete vertical values of pH, alkalinity, nitrate, and chlorophyll *a* (Copin-Montégut and Bégovic, 2001; Marty et al., 2001).

3. Results and discussion

3.1. Hydrological and biogeochemical seasonal characteristics at the Dyfamed site:

A well-mixed water column characterizes the hydrological cycle at Dyfamed site in winter, resulting from the mixing of cool, dense surface water with the underlying Levantine intermediate water, which can lead to the formation of deep water. The intensity of the vertical convection depends on the strength of cold and strong wind events (Gostan, 1967; Gostan, 1968; Sparnocchia, et al., 1995). Generally, moderate winter cooling of the surface layer in this region induces vertical mixing which affects just a part of the water column, in comparison with the commonly deep convection within the entire water column taking place in the region of the Gulf of Lions. The process of winter mixing also brings nutrients from intermediate water into the upper layer (resulting in concentrations up to 6 $\mu\text{M NO}_3^-$). At the end of the winter or in early spring, surface layer is stabilized by surface warming, thus allowing the winter nutrient enrichment to be utilized in the support of a well-defined bloom of phytoplankton. After mid-May, and until November, strong thermal stratification (Fig. 2a) limits the nutrient supply to the surface layer, the nitrate concentration is reduced below analytical limits of detection ($< 0.01 \mu\text{M}$) and the concentration of chlorophyll *a* is reduced to less than 0.1 mg m^{-3} . As well, a deep chlorophyll *a* maximum at about 40 m depth develops in the vicinity of the nitracline (Fig. 2b and 2c).

Variations in biogeochemical properties of the upper ocean are tightly coupled to the intensity of winter-time deep convective mixing. During this study, winter cooling was longer and

more intense in 1999 than in winter 1998 (Fig. 2a), inducing a stronger vertical mixing extending to 600 m depth. As a result, the near-surface nutrient concentrations were more elevated in winter 1999 than in winter 1998. On the other hand, the thickness of the upper layer affected by the spring-summer thermal stratification was larger in 1999 than in 1998, and as a result, the nutrient depleted layer was also larger.

3.2. $p\text{CO}_2$ seasonal characteristics

An example of the monthly measurements performed en route between Nice and the Dyfamed site is given in Figures 3a, 3b and 3c. In this example (May 1999), the salinity front that separated the peripheral from the central waters was particularly obvious in surface water. It can be less visible in the surface, especially in summer. The salinity front was accompanied by a strong horizontal gradient in $p\text{CO}_2$. Differences in $p\text{CO}_2$ levels between the forward and back transects were often due to diel temperature variations, since $p\text{CO}_2$ values calculated at the 13°C isotherm were similar. The measurements performed at the Dyfamed site during the same cruise are presented in Figures 3d, 3e and 3f. The surface temperature increased 1.5°C during the day. The levels of $p\text{CO}_2$ were also maximum in the afternoon, but $p\text{CO}_2$ at 13°C ($p\text{CO}_2^{(13)}$) exhibited only a slight minimum at 19 h (solar time) probably due to photosynthetic carbon uptake. In general, the variability of $p\text{CO}_2^{(13)}$ at the Dyfamed site during a given cruise was lower than the variability of $p\text{CO}_2$ at the sea surface temperature, especially in spring and summer when diurnal heating was important. The standard deviation of the $p\text{CO}_2^{(13)}$ values resulting from measurements in a region within 2 km around the Dyfamed site is maximum in winter (about 5 μatm). In other periods it is about 1 μatm . The number of observations of $p\text{CO}_2$ at the Dyfamed site during each cruise was between 12 and 975, with an average of 300.

The average values of the monthly measurements of $p\text{CO}_2$ from February 1998 to February 2000 ranged from 300 to 420 μatm (Fig. 4b). The seasonal pattern of $p\text{CO}_2$ was very similar to that observed in the Sargasso Sea near Bermuda (Bates et al., 1998), although the range of temperatures was different and greater (13 to 26°C, compared to 19 to 29°C). The $p\text{CO}_2$ values were minimum in winter and maximum in summer and they were in phase with surface temperature variations (Fig. 4a). The lowest value was observed in March 1999, after intense vertical mixing (Copin-Montégut and Bégovic, 2001). The nutrient supply to the surface layer (Fig. 2b) favors biological production (Fig 2c) after the stabilization of the surface water due to a light warming and contributes to the observed decrease in $p\text{CO}_2$.

The partial pressure of CO₂ was lower in the surface waters than in the atmosphere from October to May, when the surface temperature was lower than ca. 17°C. The variations in *p*CO₂ were similar to that observed with the CARIOCA buoys at the Dyfamed site (Hood and Merlivat, 2001), but the range of variation was slightly lower perhaps because extreme values were either not present, or not resolved in the shipboard measurements.

3.3. Sources of Variability in surface *p*CO₂:

Changes in *p*CO₂ of the surface water over time may be due to different processes: temperature changes, air-sea CO₂ exchange, biological CO₂ utilization (or regeneration), mixing, and changes in alkalinity induced, for example, by calcium carbonate deposition by coccolithophorids. The large seasonal changes in sea surface temperature from around 13°C to 26°C would induce thermodynamic changes in *p*CO₂ of about 240 μatm, (Takahashi et al. 1993). At the Dyfamed station, the observed *p*CO₂ changes observed (about 120 μatm) were less than those associated with purely thermodynamic processes, which indicates that the effect of temperature on *p*CO₂ was partially compensated by other processes. Consequently, *p*CO₂ values normalized to 13°C were minimum in summer and maximum in winter (Fig. 4c). Unlike *p*CO₂, the TCO₂ concentration is not influenced by temperature. Thus, *p*CO₂ variations not explained by temperature variations, are accompanied by variations in TCO₂. TCO₂ in surface water was not measured, but it can be calculated from *p*CO₂ and alkalinity. The measurements of alkalinity at the Dyfamed station have shown that there is a linear relationship between total alkalinity (TA) and salinity (S), for the water lying between the surface and the Levantine intermediate water located at about 300-500 m (Copin-Montégut and Bégovic, 2001):

$$\text{TA } (\mu\text{mol kg}^{-1}) = 93.996 \times \text{S} - 1038.1 \quad (2)$$

The standard deviation of the TA data around the regression line was 2.5 μmol kg⁻¹ for 283 samples. The same relationship between TA and salinity was found in different regions of the Mediterranean Sea (Copin-Montégut, 1993 and unpublished results). Moreover, no seasonal deviation in this relationship was observed. Thus, it appears that TA can be considered to first order to be conservative in the Mediterranean Sea. The calcareous planktonic species, which could modify alkalinity, are minor in the Mediterranean Sea (Berland et al., 1988). The large constant term in (2) can be explained by the supply of alkalinity to the Mediterranean Sea by rivers, and the fact that the Mediterranean Sea is a concentration basin (Copin-Montégut, 1993). Hence, to calculate TCO₂, the alkalinity deduced from the salinity obtained simultaneously with the *p*CO₂ measurements was used. TCO₂ was computed using the

Mehrbach et al. (1973) carbonate constants refit by Dickson and Millero (1987) and expressed on the total hydrogen ion concentration scale, the constants of Dickson (1990) for boric acid, and the Weiss (1974) equations for the calculation of the CO₂ solubility and fugacity from $p\text{CO}_2$. The dissociation constants of Mehrbach et al. (1973) refit by Dickson et al. (1987) are at present the recommended dissociation constants for carbonic acid in seawater (Wanninkhof et al., 1999; Lee et al., 2000; Lueker et al., 2000). The results of this TCO₂ calculation were compared to the TCO₂ values deduced from the pH and alkalinity measurements performed at 5 m at the Dyfamed site (Fig. 4d). On average, the TCO₂ values obtained from pH and alkalinity are 5 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ higher than values deduced from $p\text{CO}_2$ and alkalinity. They were corrected accordingly, since this difference is close to the mean difference (4 $\mu\text{mol kg}^{-1}$) between the TCO₂ values deduced from our alkalinity and pH measurements and the certified TCO₂ value of a reference material (salinity 33.716) supplied by Dr A.G. Dickson of Scripps Institution of Oceanography, USA (Copin-Montégut and Bégovic, 2001).

If $\Delta\text{TCO}_{2\text{obs}}$ is the variation in TCO₂ between two series of measurements, then:

$$\Delta\text{TCO}_{2\text{obs}} = \Delta\text{TCO}_{2\text{exch}} + \Delta\text{TCO}_{2\text{mix}} + \Delta\text{TCO}_{2\text{bio}} \quad (3)$$

where $\Delta\text{TCO}_{2\text{exch}}$ represents the changes in TCO₂ due to air-sea CO₂ exchange, $\Delta\text{TCO}_{2\text{mix}}$ the changes in TCO₂ due to mixing and $\Delta\text{TCO}_{2\text{bio}}$ the changes in TCO₂ due to biological production. The terms $\Delta\text{TCO}_{2\text{exch}}$ and $\Delta\text{TCO}_{2\text{mix}}$ can be estimated each month from $p\text{CO}_2$ and TCO₂ distributions and from the physical structure, thus an evaluation of the changes in TCO₂ due to biological processes can be obtained from the difference $\Delta\text{TCO}_{2\text{obs}} - \Delta\text{TCO}_{2\text{exch}} - \Delta\text{TCO}_{2\text{mix}}$.

3.3.1. Mixing terms

As indicated in introduction, the horizontal hydrological structure of the central part of the Ligurian-Provençal Basin is rather homogeneous, the currents are weak and of variable direction. Several 1-D models have been established to describe hydrological, biological or biogeochemical processes in this region, and in particular at the Dyfamed site (Lacroix and Nival, 1998, Lévy et al., 1998, Chifflet, 2000, Mémery et al., 2001). Although such one-dimensional models reproduce observed variability in scalar quantities well, salinity variations in surface waters cannot be explained only by a balance between vertical exchange and surface evaporation/precipitation. It is possible that temporary advection of surface water from the Ligurian current reaches the Dyfamed site. To taken into account the role of such an

advection on the TCO₂ concentration in surface water, the relationships between TCO₂ and salinity in surface water of the Ligurian-Provençal were examined.

Depending on the months, the salinity of the surface water at the Dyfamed site varied between 38.0 and 38.45 (Fig. 5a). Vertical mixing, which occurs principally in winter, can contribute to this salinity variation since surface water is mixed at that time with Levantine intermediate water of salinity higher than 38.5. For this season, a linear relationship between salinity and TCO₂ has been found at the Dyfamed station for the waters between the surface and the Levantine intermediate water (Copin-Montégut and Bégovic, 2001). The slope of the TCO₂ variations as a function of salinity is 155 μmole kg⁻¹ psu⁻¹. The same slope between TCO₂ and salinity was found on horizontal transects in winter (Fig. 6). This relationship between TCO₂ and salinity in winter indicates that mixing is the prevailing process that controls TCO₂. The high slope of this relationship is due to remineralization of organic carbon in the Levantine water during its course in the Mediterranean, which leads to an increase in its TCO₂ content. In other seasons, the salinity variations may be due in large part to horizontal advection. From the TCO₂ variations as a function of salinity along the transects between Nice and the Dyfamed site (Fig. 6), it can be deduced that TCO₂ and salinity variations are, on average, in the ratio of 88 μmole kg⁻¹ psu⁻¹ from April to November. This ratio is higher than the TCO₂/S ratio that should be observed in presence of only evaporation or precipitation processes (about 60). This difference can be explained by the higher proportion of Levantine intermediate water in the central part of the Ligurian-Provençal Basin. Thus to take into account the TCO₂ variations due to salinity variations, the TCO₂ values were normalized to a salinity of 38.3 using the ratios $\Delta\text{TCO}_2/\Delta\text{S} = 155 \mu\text{mole kg}^{-1} \text{psu}^{-1}$ from December to March and $\Delta\text{TCO}_2/\Delta\text{S} = 88 \mu\text{mole kg}^{-1} \text{psu}^{-1}$ from April to November.

After this normalization, the processes that determine the term $\Delta\text{TCO}_{2\text{mix}}$ are the entrainment of water into the surface layer whenever the mixed layer is deepening and the vertical diffusion across the lower boundary of the mixed layer:

$$\Delta\text{TCO}_{2\text{mix}} = \frac{1}{h} K_z \frac{\partial\text{TCO}_2}{\partial z} + \frac{1}{h} \Theta \left(\frac{\partial h}{\partial t} \right) \cdot (\text{TCO}_{2f} - \text{TCO}_2) \quad (4)$$

where h is the mixed layer depth at the time t , K_z the vertical diffusivity at the base of the mixed layer, $\partial\text{TCO}_2/\partial z$, the vertical gradient of TCO₂ at the base of the mixed layer, and TCO_{2f} is the TCO₂ concentration below the mixed layer. The function $\Theta(\partial h/\partial t)$ is equal to $\partial h/\partial t$ when $\partial h/\partial t > 0$ and to 0, when $\partial h/\partial t \leq 0$, since only deepening of the mixed-layer induces mixing with the underlying waters (Peng et al., 1987, Fasham et al., 1990, Gruber et

al., 1998). The mixed-layer depth was deduced from the CTD measurements at the Dyfamed site. It was taken as the depth of the maximum density gradient. The density gradients situated close to the surface (depth < 5m), due to diurnal heating, were not taken into account. In winter, when vertical mixing occurs, the vertical density gradient is very low, and it is difficult to define the mixed-layer depth. The depth of change in salinity (100 to 300 m) was chosen as an estimate of the mixed-layer depth. The mixed-layer depths deduced from the monthly measurements are indicated Figure 2b and Figure 5b. The vertical diffusion coefficient K_z at the base of the mixed layer was determined according to the formula (Denman and Gargett, 1983):

$$K_z = \frac{0.25 \epsilon \rho}{g(\partial\rho/\partial z)} \quad (5)$$

where ρ is the seawater density, g , the acceleration due to gravity, $\partial\rho/\partial z$ is the vertical gradient of density in the pycnocline, and ϵ is the rate of turbulent energy dissipation. The value of $2.0 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-3}$ for ϵ in the pycnocline was used as a representative value (e.g. Gruber et al., 1998). To determine the TCO_2 diffusive flux from the mixed layer, the term $(\partial\text{TCO}_2/\partial z)/(\partial\rho/\partial z)$ was deduced from the TCO_2 gradient in the pycnocline, using the TCO_2 concentrations calculated from the pH and alkalinity data along the vertical profiles (Fig. 5b). The diffusive flux was important in spring (Fig. 7a), when the primary production was high and the density gradient was low. It was also important at the end of fall, when the density gradient became very low. The increase in TCO_2 by entrainment was high in fall when the mixed layer deepened (Fig. 7a). Vertical diffusion and entrainment both lead to positive values of $\Delta\text{TCO}_{2\text{mix}}$, since TCO_2 increases with depth. They reduce the TCO_2 decrease from March to July 1998 (period A) and from January to August 1999 (period C) by about 25% (Fig. 8a and b). On the other hand the mixing processes contribute to 77% of the TCO_2 increase from August to December 1998 (period B) and to 100% of the TCO_2 increase from September 1999 to January 2000 (period D).

3.3.2. Air-sea exchanges

The net flux of CO_2 , Φ , across the air-sea interface can be written as:

$$\Phi = k \cdot s \cdot (p\text{CO}_{2\text{atm}} - p\text{CO}_{2\text{surf}}) \quad (6)$$

where k is the gas transfer velocity at sea surface temperature, s is the solubility of CO_2 in seawater, and $p\text{CO}_{2\text{surf}}$ and $p\text{CO}_{2\text{atm}}$ are the partial pressures of CO_2 in surface water and atmosphere respectively. The value of the gas transfer velocity k , is usually evaluated from

wind speed although it is acknowledged that other factors that modify turbulence at the air-sea interface also affect gas transfer. The values of k proposed by Wanninkhof and McGillis (1999) were used for the calculation of the air-sea flux. According to these authors, k is proportional to u^3 , where u is the wind speed at 10 m above the sea surface.

Hourly values of k were deduced from the hourly wind speed data obtained at the Dyfamed site with the Météo-buoy after March 1999 (the wind speed measured at 4 m was calculated at 10 m according to Smith, 1988). To estimate the wind speed at the Dyfamed site during the period preceding the sitting of the meteorological buoy, the wind data of three meteorological stations close to the Dyfamed site (Nice, Calvi and Cap Corse) (Fig. 1) were compared to the data of the meteorological buoy from March to December 1999. Only the monthly averages were compared, since time-lags of a few hours may exist from one station to another. The better correlation was found with the monthly wind speed data of Cap Corse (correlation coefficient = 0.94). Taking into account this correlation (Fig. 9a), the wind data of Cap Corse were linearly adjusted to correspond to the wind data at 10 m at the meteorological buoy, and then k was calculated from the adjusted three-hourly data of Cap Corse (Fig. 9b). Monthly averages of k were deduced from the hourly values of k (data of the Météo-buoy) from March 1999 to February 2000 and from three-hourly values of k (data of Cap Corse) from February 1998 to February 1999.

The monthly averages of $p\text{CO}_{2\text{atm}}$ were deduced from the monthly CO_2 mixing ratios measured at Lampedusa Island. The monthly averages of $p\text{CO}_{2\text{surf}}$ were obtained by interpolating the $p\text{CO}_2$ data to the 15th of each month (more exactly to the $15 + n \times 365/12$, where n is an integer). The CO_2 solubility, s , was calculated using the algorithm of Weiss (1974) and the interpolated values of surface temperature and salinity to the 15th of each month were used. The monthly value of the term $\Delta\text{TCO}_{2\text{exch}}$ is equal to Φ/h_{15} , where h_{15} is the interpolated value of the mixed layer.

The monthly air-sea flux ranged from -178 to 283 $\text{mmol m}^{-2} \text{ month}^{-1}$ with the highest influx associated with the more intense winter of 1999, and strong wind events of fall 1999 (Fig. 10). The classical relationships between k and wind speed of Liss and Merlivat (1986) yield on average, a flux half as much due to the different dependencies of k on wind speed. The average annual flux was directed from the atmosphere to the sea. It was estimated to be 319 $\text{mmol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ from February 1998 to January 1999 and 682 $\text{mmol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ from February 1999 to January 2000 using the Wanninkhof and McGillis (1999) formula. Using the Liss and Merlivat (1986) formula, the estimate for 1998 (145 $\text{mmol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$) is close to the values

given by Hood and Merlivat (2001) (100 to 150 mmol m⁻² yr⁻¹), but the value computed here for 1999 is about twice as much (282 mmol m⁻² yr⁻¹).

The change in TCO₂ induced by air-sea exchange, $\Delta\text{TCO}_{2\text{exch}}$, ranged from -11 to 4 mmol m⁻³ month⁻¹ (Fig. 7b). The changes were the highest (in absolute value) in summer, when the oversaturation in CO₂ was important and the mixed layer depth was around 15 m. In winter, $\Delta\text{TCO}_{2\text{exch}}$ was low, since the mixed layer was thick. The total changes in TCO₂ due to air-sea exchange when TCO₂ was decreasing were -3 mmol m⁻³ and -9 mmol m⁻³ for the two periods A and C respectively (Fig. 8b). These values represent only 4 and 10% of the total TCO₂ decrease over the two periods. Over periods B and D of TCO₂ increase, the air-sea exchanges tend also to decrease TCO₂ in surface water (Fig. 8b). This result may appear in contradiction with an average flux entering in the sea, but is explained by the variation of the mixed layer thickness.

3.3.3. Biological processes

The biological changes deduced from the relationship (3) ranged from -30 to 25 mmol m⁻³ month⁻¹ (Fig. 7c). These values are only crude estimates of the biological consumption/respiration of carbon, since it is very difficult to determine precisely vertical mixing and air-sea exchanges. In particular, the winter values are to be considered with caution, as the time interval between two measurements is large in comparison to high frequency events characterized by rapid mixing followed by productive periods induced by increased nutrient supply to the surface layer. The calculated biological changes correspond to a photosynthetic production from March to July 1998 and from December to August 1999. The total biological carbon uptake over periods A and C are 98.7 and 104.3 mmol m⁻³ respectively (Fig. 8b). These values are higher than the TCO₂ variations (decreases of 78.6 mmol m⁻³ for period A and 84.5 mmol m⁻³ for period C), since mixing at the bottom of the mixed layer provides net input of TCO₂. On the other hand, the air-sea exchange contributes to only a small fraction of the TCO₂ decrease as mentioned previously.

Numerous factors contribute to the uncertainty in estimating the net carbon consumption due to biological processes. At the scale of the periods of TCO₂ decrease (A and C) or TCO₂ increase (B and D), the error in the net TCO₂ variation can be estimated to about 10%. As indicated before, the estimate of the air-sea exchange of CO₂ depends greatly on the formula for the exchange coefficient. If the exchanged flux is divided by two, the estimate of the net carbon consumption during the periods A and C is increased by 1.5 and 5% respectively, and if multiplied by two, the estimate is decreased by 3 and 9%. Therefore, the calculation of the

net carbon consumption does not depend strongly on the air-sea exchange. The diffusion coefficient at the base of the mixed layer also is not precisely known. If the value that we used here is doubled, the estimates of the carbon consumption over periods A and C are increased by 23 and 14%, and with a division by two, they are decreased by 12 and 7%. Over periods B and D, in which TCO₂ increases, a doubling of the diffusion coefficient leads to some net organic carbon production, but a division by two leads to carbon remineralization. Thus it is not possible to estimate the biological processes during these periods owing to the uncertainty in the vertical exchange.

The inorganic carbon consumption in the mixed layer, that is $\Delta\text{TCO}_{2\text{biol}} \times h_{15}$, where h_{15} is the average mixed layer depth during one month, decreased from 1.8 to 0.3 mol C m⁻² month⁻¹ from March to July 1998 (Fig. 11). From December 1998 to July 1999, it ranged from 0.1 to 3.3 mol C m⁻² month⁻¹. The values of February and March 1999 appear high, but they are supported by the high chlorophyll concentrations (Fig 2c and Fig. 11). In winter, the highest values of the inorganic carbon uptake correspond to the highest values of integrated chlorophyll, but the carbon consumption continues in spring whereas the chlorophyll concentrations become very low. Apart from the winter period, the calculated carbon consumption, which concerns only the mixed layer, constitutes only a fraction of the total carbon consumption in the euphotic layer, as the chlorophyll maximum is always below the mixed layer. The net carbon consumption in the mixed layer is 4.3 mol C m⁻² (52 g C m⁻²) from March to July 1998 and 7.8 mol C m⁻² (93 g C m⁻²) from January to August 1999. These values are high compared to the annual nitrogen uptake in the euphotic layer deduced from a 1-D biogeochemical model at the Dyfamed station (Memery et al., 2001), that is 45-50 g C m⁻² (expressed in carbon using the Redfield ratio).

It is usual to calculate the net carbon consumption from the nitrate uptake using the Redfield ratio C : N = 106/16 (Redfield et al., 1963). It is clear however, that the Redfield ratio is not always appropriate to infer the net carbon consumption from nitrate fluxes, particularly in oligotrophic regions, where net carbon consumption has been observed in absence of nitrate fluxes (Bates et al., 1996, Marchal et al, 1996, Gruber et al., 1998, Thomas et al., 1999, Copin-Montégut, 2000). During the two years of measurements at the Dyfamed site, net carbon consumption was evident in late spring and early summer, when nitrate concentrations in the mixed layer were less than analytical detection limits. Vertical profiles of nitrate can be used to estimate nitrate uptake into the mixed layer using the same method as for carbon, but without air-sea exchange term. The net nitrate uptake from March to May 1998 is significant (total for the three months = 5.6 mmol m⁻³) and from January to April 1999 (N consumption =

7.8 mmol m⁻³) (Fig. 12). For these two periods the ratios between the consumptions of carbon and nitrate are 10.7 and 7.9. These ratios are higher but not very different from the Redfield ratio (C : N = 6.6), especially in 1999, which can be explained by the more important nitrate supply by vertical mixing in winter 1999. The following months there is little nitrate consumption, whereas the carbon consumption represents about a third of the spring consumption by cubic meter in the mixed layer. Using the Redfield ratio and the net nitrate consumption, the net carbon production in the mixed layer would be 2.8 mol C m⁻² and 4.8 mol C m⁻² over the periods A and C respectively. Thus there is a overconsumption of carbon in the mixed layer of 1.5 mol C m⁻² in 1998 and 3 mol C m⁻² in 1999. The values of the nitrate uptake in the mixed layer are close to the values given by the model of Memery et al. (2001) for the euphotic layer. This may indicate that the major part of the net production occurs in the mixed layer, or that the nitrate supply by physical processes is overestimated. It is also possible that the model of Memery et al. (2001) underestimates the nitrate biological flux.

A part of the nitrogen necessary for photosynthesis may be furnished by nitrogen fixation. Nevertheless the formation of dissolved organic matter (DOM) is generally put forward to explain this carbon consumption in the absence of nitrate. The carbon would be stocked in the form of dissolved organic carbon created by bacterial degradation of plankton. An increase in dissolved organic carbon has been observed at the Dyfamed station in spring and summer (Copin-Montégut and Avril, 1993). To explain the carbon overconsumption, the C : N ratio in DOM exported from the mixed layer has to be higher than the Redfield ratio. Ratios as high as 20 have been reported (Kähler and Koeve, 2001). The 1-D nitrogen carbon model at the Dyfamed station (Memery et al., 2001) takes into account the formation of dissolved organic carbon with a C : N ratio of 12. It reproduces the range of variations in pCO₂ at 13°C, but the decrease in pCO₂⁽¹³⁾ in April is much more rapid than observed. On the other hand, the increase in summer and fall is slower. It is possible than the chosen C : N ratio for the dissolved organic matter is too low.

4. Conclusion

A 2-year record of the partial pressure of CO₂ in the surface waters of the Ligurian-Provençal Basin has shown a large seasonal variation in pCO₂ with an amplitude of 120 µatm. If annual surface temperature variations (from 13°C to 26°C) were the only process controlling the pCO₂ variations, the range would be approximately 240 µatm. Biological processes are the main factors that reduce the amplitude of the variations in pCO₂ from late winter to early summer. On the other hand, the supply of TCO₂ by entrainment and diffusion tends to reduce

the extent of the pCO₂ decrease from summer to winter. Air-sea gas exchanges are directed from the atmosphere to the sea surface from autumn to early spring, and are in the opposite direction the rest of the year. Since they are out of phase in comparison to the surface inorganic carbon content variations, they have little influence on the range of TCO₂ variations.

Net carbon consumption due to biological processes takes place largely from winter to the beginning of summer. Observed carbon consumption values are very close for the two years (98.7 and 104.3 mmol m⁻³) over this period. The period of carbon uptake is markedly longer than the period of nitrate uptake, since the upper layer becomes nitrate depleted from April-May and there is no nitrate flux into the mixed layer. Quantitatively, the net carbon consumption in the mixed layer computed by carbon balances represents 1.6 times the carbon consumption calculated from the nitrate utilization using the Redfield C : N ratio of 6.6. Thus the net production deduced from the net nitrate utilization underestimates the net production expressed in term of carbon, especially when the nitrate supplies to the surface layer are low or nil. The annual net carbon production should be increased by 1.6-2.9 mol C m⁻² (20-35 g C m⁻²). A possible explanation to this underestimate is the formation of dissolved organic carbon with high C : N ratio.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was undertaken as part of the JGOFS-France program at the Dyfamed time series station. Financial support was provided by the PROOF program. We thank J.-C. Marty, responsible of the Dyfamed program, who facilitated this research, the captains and crews of the R.V. Tethys II, as well as Agnès Stock and Jacques Chiaverini for their work at sea, Marie-Dominique Pisay for the nutrient analyses. We acknowledge Liliane Merlivat for the Carbon Buoy data, Météo-France for the wind data and the INSU technical division of Toulon for the thermosalinometer data.

REFERENCES

- Andersen, V., Prieur, L., 2000. One-month study in the open northwestern Mediterranean Sea (DYNAPROC experiment, May 1995): overview of the hydrobiogeochemical structures and effects of wind events. *Deep-Sea Research I* 47, 397-422.
- Bates, N.R., Michaels, A.F., Knap, A.H., 1996. Seasonal and interannual variability of oceanic carbon dioxide species at the U.S. JGOFS Bermuda Atlantic Time-series Study (BATS) site. *Deep-Sea Research II* 43, 347-383.

- Bates, N.R., Takahashi T., Chipman D.W., Knap A.H., 1998. Variability of pCO₂ on diel to seasonal timescales in the Sargasso Sea near Bermuda. *Journal of Geophysical Research* 103, C8, 15567-15585.
- Berland, B.R., Benzhitski, A.G., Burlakova, Z.P., Georgieva L.V., Izmestieva, M.A., Kholodov, V.I., Maestrini, S.Y., 1988. Conditions hydrologiques estivales en Méditerranée, répartition du phytoplancton et de la matière organique. *Oceanologica Acta Special Issue N°9*, 163-177.
- Béthoux, J.P., Morin, P., Chaumery, C., Connan, O., Gentili, B., Ruiz-Pino, D., 1998. Nutrients in the Mediterranean Sea, mass balance and statistical analysis of concentrations with respect to environmental change. *Marine Chemistry* 63, 155-169.
- Chamard, P., L. Ciattaglia, A. di Sarra, and F. Monteleone. 2001. Atmospheric CO₂ record from flask measurements at Lampedusa Island, in "Trends: A Compendium of Data on Global Change", Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tenn., U.S.A., <http://cdiac.esd.ornl.gov>
- Chifflet, M., 2000. Interprétation par modélisation des processus physiques et biologiques observés à courte échelle de temps sur la colonne d'eau. Application à la mer Ligure en mai 1995 (campagne Dynaproc), Ph. D thesis, Univ. Aix-Marseille II, Marseille, 109 pp.
- Copin-Montégut, C., 1985. A method for the continuous determination of the partial pressure of carbon dioxide in the upper ocean. *Marine Chemistry* 17, 13-21.
- Copin-Montégut, C., 1993. Alkalinity and carbon budgets in the Mediterranean sea. *Global Biogeochemical Cycles* 7, 915-925.
- Copin-Montégut, C., 2000. Consumption and production on scales of a few days of inorganic carbon, nitrate and oxygen by the planktonic community. Results of continuous measurements at the Dyfamed station in the northwestern Mediterranean Sea (May 1995). *Deep-Sea Research I* 47, 447-477.
- Copin-Montégut, C., Bégovic, M., 2001. Distributions of carbonate properties and oxygen along the water column (0-2000 m) in the central part of the NW Mediterranean Sea (Dyfamed site). Influence of the winter vertical mixing on air-sea CO₂ and O₂ exchanges. *Deep-Sea Research II*, this issue.
- Copin-Montégut, G., Avril, B., 1993. Vertical distribution and temporal variation of dissolved organic carbon in the North-Western Mediterranean sea. *Deep-Sea Research I* 40, 1963-1972.
- Denman, K.L., Gargett A., 1983. Time and space scales of vertical mixing and advection of phytoplankton in the upper ocean. *Limnology and Oceanography* 28, 801-815.
- Dickson, A.G., 1990. Thermodynamics of the dissociation of boric acid in synthetic seawater from 273.15 to 318.15 K. *Deep-Sea Research* 37, 755-766.
- Dickson, A.G., Millero, F.J., 1987. A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media. *Deep-Sea Research* 34, 1733-1743.
- Fasham, M.J.R., Ducklow, H.W., McKelvie, S.M., 1990. A nitrogen-based model of plankton dynamics in the ocean mixed layer. *Journal of Marine Research* 48, 591-639.
- Gostan, J., 1967. Comparaison entre les conditions hydrologiques et climatiques observées dans le Golfe de Gênes pendant les hivers 1962-1963 et 1963-1964. *Cahiers Océanographiques* 29, 391-416.
- Gostan, J., 1968. Contribution à l'étude hydrologique du bassin liguro-provençal entre la Riviera et la Corse. Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Paris VI, 276 p.
- Gruber N., Keeling, C.D. Stocker, T.F., 1998. Carbon-13 constraints on the seasonal inorganic carbon budget at the BATS site in the northwestern Sargasso Sea. *Deep-Sea Research* 45, 673-717.

- Hood, E.M., Merlivat, L. 2001; Annual to interannual variations of $f\text{CO}_2$ in the northwestern Mediterranean Sea: Results from hourly measurements made by CARIOCA buoys, 1995-1997. *Journal of Marine Research* 59, 113-131.
- Kähler, P., Koeve, W., 2001. Marine dissolved organic matter: can its C:N ratio explain carbon overconsumption? *Deep-Sea Research I* 48, 49-62.
- Lacombe, H., Tchernia, P., 1972. Caractères hydrologiques et circulation des eaux en Méditerranée. In: Stanley, D. J. (Ed.), *The Mediterranean Sea*. Dowden, Hutchinson, Ross, Stroudsberg, pp. 26-36.
- Lacroix, G., Nival P., 1998. Influence of meteorological variability on primary production dynamics in the Ligurian Sea (NW Mediterranean Sea) with a 1D hydrodynamic/biological model. *Journal of Marine Systems* 16, 23-50.
- Lévy, M., Mémerly, L., André J.-M., 1998. Simulation of primary production and export fluxes in the Northwestern Mediterranean Sea. *Journal of Marine Research*, 56, 197-238.
- Lee, K., Millero, F.J., Byrne, R.H., Feely, R.A., Wanninkhof, R., 2000. The recommended dissociation constants for carbonic acid in seawater. *Geophysical Research Letters* 27, 229-232.
- Liss, P.S., Merlivat, L., 1986. Air-sea gas exchange rates : introduction and synthesis. In: Buat-Ménard, P. (Ed.), *The role of air-sea exchange in geochemical cycling*, NATO ASI Series C: Mathematical and Physical Sciences, Vol. 185, pp. 113-128.
- Lueker, T., Dickson, A.G., Keeling, C.D., 2000. Ocean $p\text{CO}_2$ calculated from dissolved inorganic carbon, alkalinity, and equations for K_1 and K_2 : validation based on laboratory measurements of CO_2 in gas and seawater at equilibrium. *Marine Chemistry* 70, 105-119.
- Marchal, O., Monfray, P., Bates, N.R., 1996. Spring-summer imbalance of dissolved inorganic carbon in the mixed layer of the northwestern Sargasso Sea. *Tellus B* 48, 115-134.
- Marty, J.C., Chiavérini, J., Pizay, M.D, Avril, B., 2001. Seasonal and interannual dynamics of phytoplankton pigments in the western Mediterranean Sea at the DYFAMED France-JGOFS time-series station (1991-1999). *Deep-Sea Research II*, this issue.
- Mehrbach, C., Culberson, C.H., Hawley, J.E., Pytkowicz, R.M., 1973. Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure. *Limnology and Oceanography* 18, 897-907.
- Mémerly, L., Lévy, M. Vérant S., Merlivat L., 2001. The relevant time scales in estimating the air-sea CO_2 exchange in a mid latitude region : a numerical study at the Dyfamed station (NW Mediterranean Sea). *Deep-Sea Research II* , this issue.
- Millot, C., 1999. Circulation in the western Mediterranean Sea. *Journal of Marine Systems* 20, 423-442.
- Peng, T.-S., Takahashi, T., Olafsson, J., 1987. Seasonal variability of carbon dioxide, nutrients and oxygen in the Northern Atlantic surface water: observations and a model. *Tellus B* 39, 439-458.
- Redfield, A.C., Ketchum, B.H., Richards, F.A., 1963. The influence of organisms on the composition of sea water. In: Hill, M. N. (Ed.), *The Sea*. Vol. 2. Interscience Publisher, New-York, pp. 26-77.
- Smith, S.D., 1988. Coefficients for sea surface wind stress, heat flux, and wind profiles as a function of wind speed and temperature. *Journal of Geophysical Research* 93, 15467-15472.
- Sparnocchia, S., Picco, P., Manzella, G.M.R., Ribotti, A., Copello, S., Brasey, P., 1995. Intermediate water formation in the Ligurian Sea. *Oceanologica Acta* 18, 151-162.
- Takahashi, T., Olafsson, J., Goddard, J.G., Chipman, D.W., Sutherland, S.C., 1993. Seasonal variation of CO_2 and nutrients in the high-latitude surface oceans: a comparative study. *Global Biogeochemical Cycles* 7, 843-878.

- Thomas, H., Ittekkot, V., Osterroht, C., Schneider, B., 1999. Preferential recycling of nutrients-the ocean's way to increase new production and to pass nutrient limitation? *Limnology and Oceanography* 44, 1999-2004.
- Wanninkhof, R., McGillis, WR., 1999. A cubic relationship between air-sea CO₂ exchange and wind speed. *Geophysical Research Letters* 26, 1889-1892.
- Wanninkhof, R., Lewis, E., Feely, R.A., Millero, F.J., 1999. The optimal carbonate constants for determining surface water pCO₂ from alkalinity and total inorganic carbon. *Marine Chemistry* 65, 291-301.
- Weiss, R.F., 1974. Carbon dioxide in water and seawater : the solubility of a non-ideal gas. *Marine Chemistry* 2, 203-215.
- Weiss, R.F., Price, B.A., 1980. Nitrous oxide solubility in water and seawater. *Marine Chemistry* 8, 347-359.

FIGURE CAPTIONS

Figure 1: Location of the Dyfamed site in the central part of the Ligurian-Provençal Basin.

Figure 2: Temporal variations between 0 and 200 m depth in: (a) potential temperature. Isotherms are drawn at 0.2°C intervals between 13 and 13.6°C, and at 1°C intervals between 14 and 25°C. (b) nitrate. (c) chlorophyll *a* derived from in situ-fluorescence of the CTD casts. The time of the profiles is indicated by dotted vertical lines. The thick line in (b) represents the mixed layer depth.

Figure 3: (a) Example of the variations in salinity and temperature along the transect Nice-site Dyfamed in May 1999. (b) as (a), for pCO₂ at the sea surface temperature. (c) as (a) for pCO₂ at 13°C. (d), (e), (f) Variations of the same parameters as in (a), (b), (c) at the Dyfamed site during the same cruise. The thin lines correspond to the outward transect and the thick lines to the back transect.

Figure 4: Temporal variations in (a) temperature, (b) pCO₂, (c) pCO₂ at 13°C, (d) TCO₂, in surface water. In the graph (d), the plus represent TCO₂ (diminished of 5 μmol kg⁻¹) at 5 m calculated from alkalinity and pH of rosette samples.

Figure 5: Temporal variations between 0 and 200 m depth in: (a) salinity, (b) TCO₂. The thick line represents the mixed layer depth.

Figure 6: Examples of the variations in TCO₂ as a function of salinity deduced from pCO₂ measured en route in the Ligurian-Provençal Basin. In May 1998 and in February 1999, the measurements were performed along the transect Nice-Calvi (Corsica).

Figure 7: (a) Monthly variations in TCO₂ in surface water due to vertical diffusion (thick lines) and entrainment (thin lines). (b) variations due to air-sea exchange (solid lines). (c) variations due to biological processes (solid lines). The dashed lines on the three graphs represent the monthly TCO₂ variations. The variations are expressed in mmol m⁻³.

Figure 8: (a) TCO₂ variations at the Dyfamed site after normalization to the salinity of 38.3 using the procedure explained in the text. The lines join the TCO₂ values deduced from

measurements, the black dots represent the interpolated TCO_2 values the first day of each month. (b) Variations of TCO_2 due to mixing processes at the base of the mixed layer, exchange with atmosphere, and biological production for the successive periods of decrease or increase in TCO_2 . The dots represent the maximum or minimum interpolated values of normalized TCO_2 .

Figure 9: (a) Comparison between the monthly average wind speeds measured at Cap Corse and the monthly average wind speeds measured at the Météo-Buoy from March to December 1999. (b) Monthly average exchange coefficients deduced from the adjusted wind speed measurements at Cap Corse and from the wind speeds at the Météo-Buoy for the same period.

Figure 10: Monthly air-sea exchanges of CO_2 , in $\text{mmol m}^{-2} \text{ month}^{-1}$, calculated with the Wanninkhof and McGillis (1999) formula. The fluxes entering in the sea are positive.

Figure 11: Net monthly carbon production (in $\text{mole C m}^{-2} \text{ month}^{-1}$) (thick lines) and biomass in chlorophyll (in mg m^{-2}) (thin lines).

Figure 12: (a) Monthly variations in NO_3^- in surface water due to vertical diffusion (thick lines) and entrainment (thin lines). (b) variations due to biological processes (solid lines). The dashed lines on the two graphs represent the monthly NO_3^- variations. The variations are expressed in mmol m^{-3} .

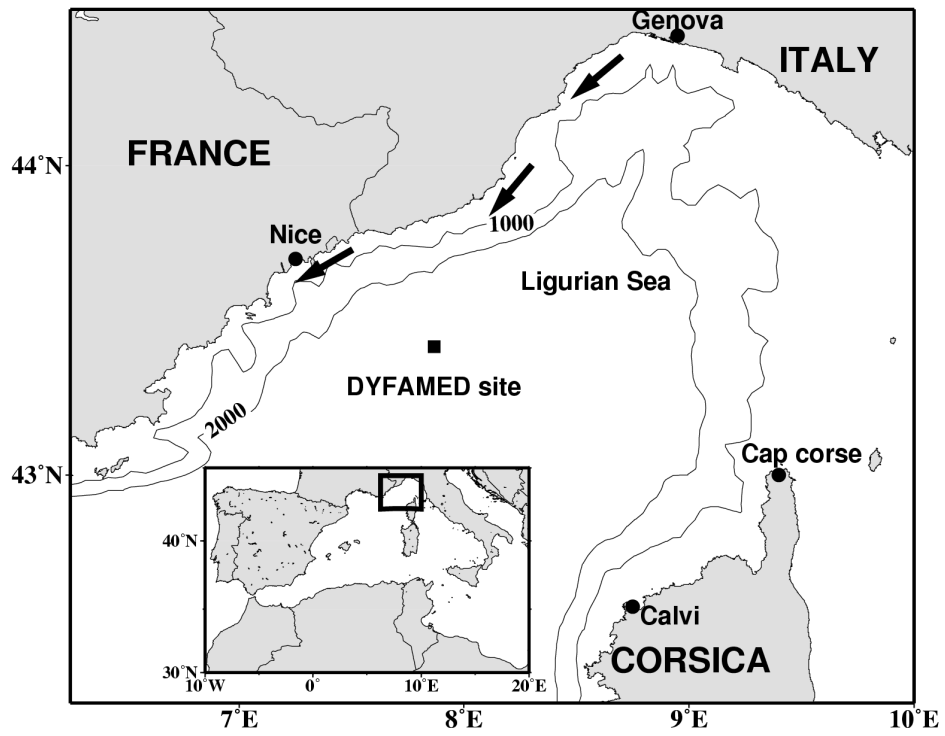


Figure 1

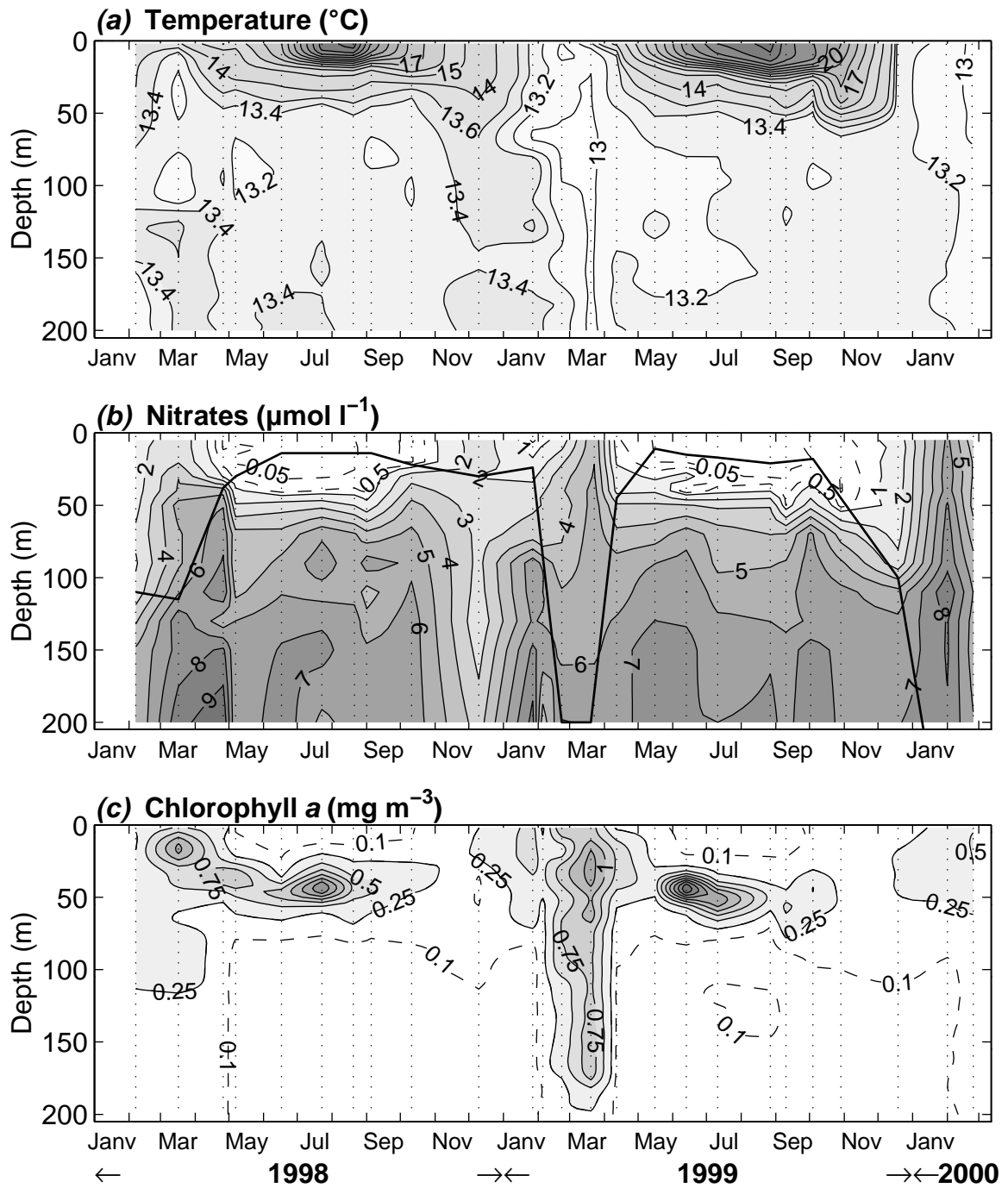


Figure 2

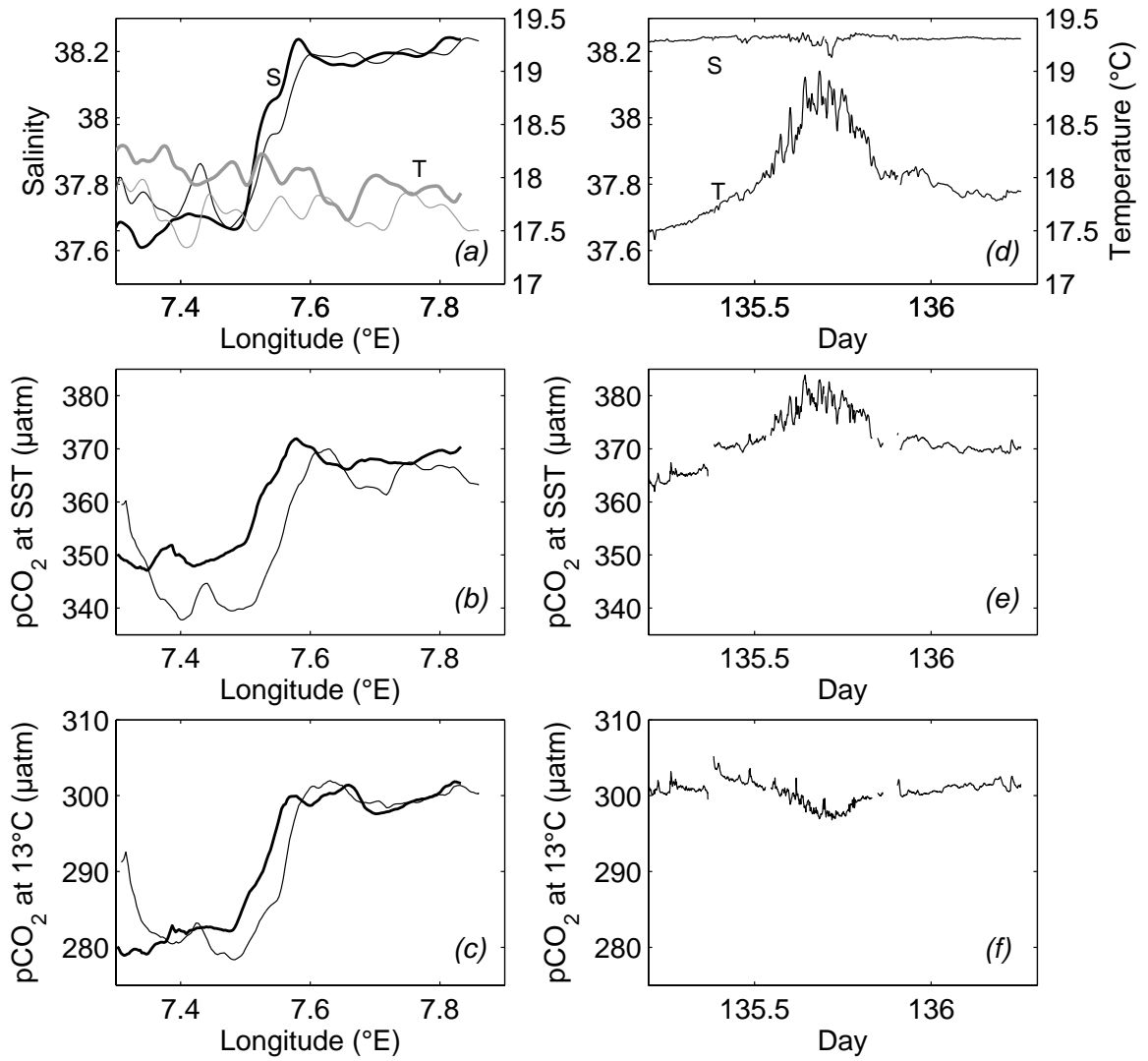


Figure 3

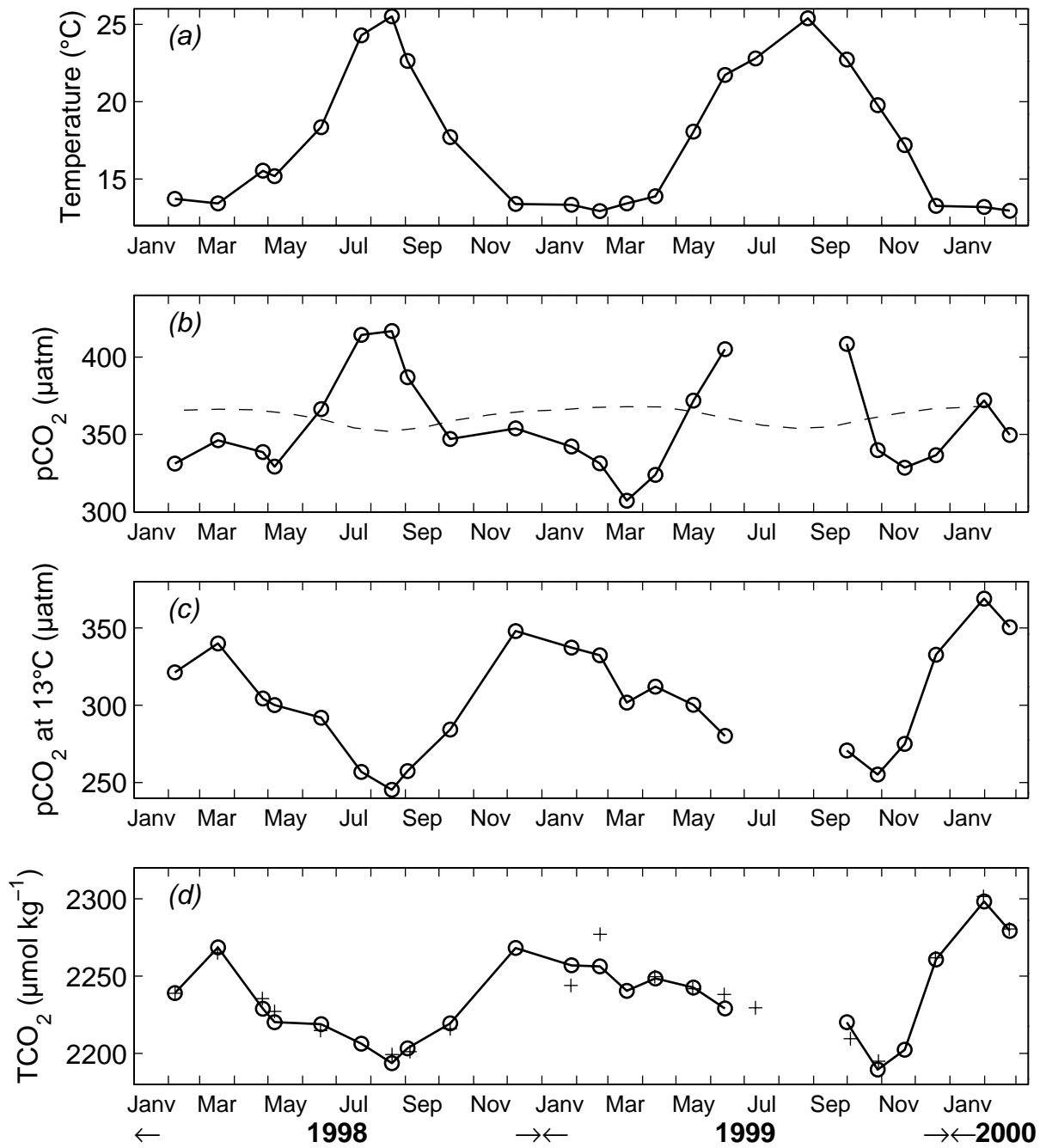


Figure 4

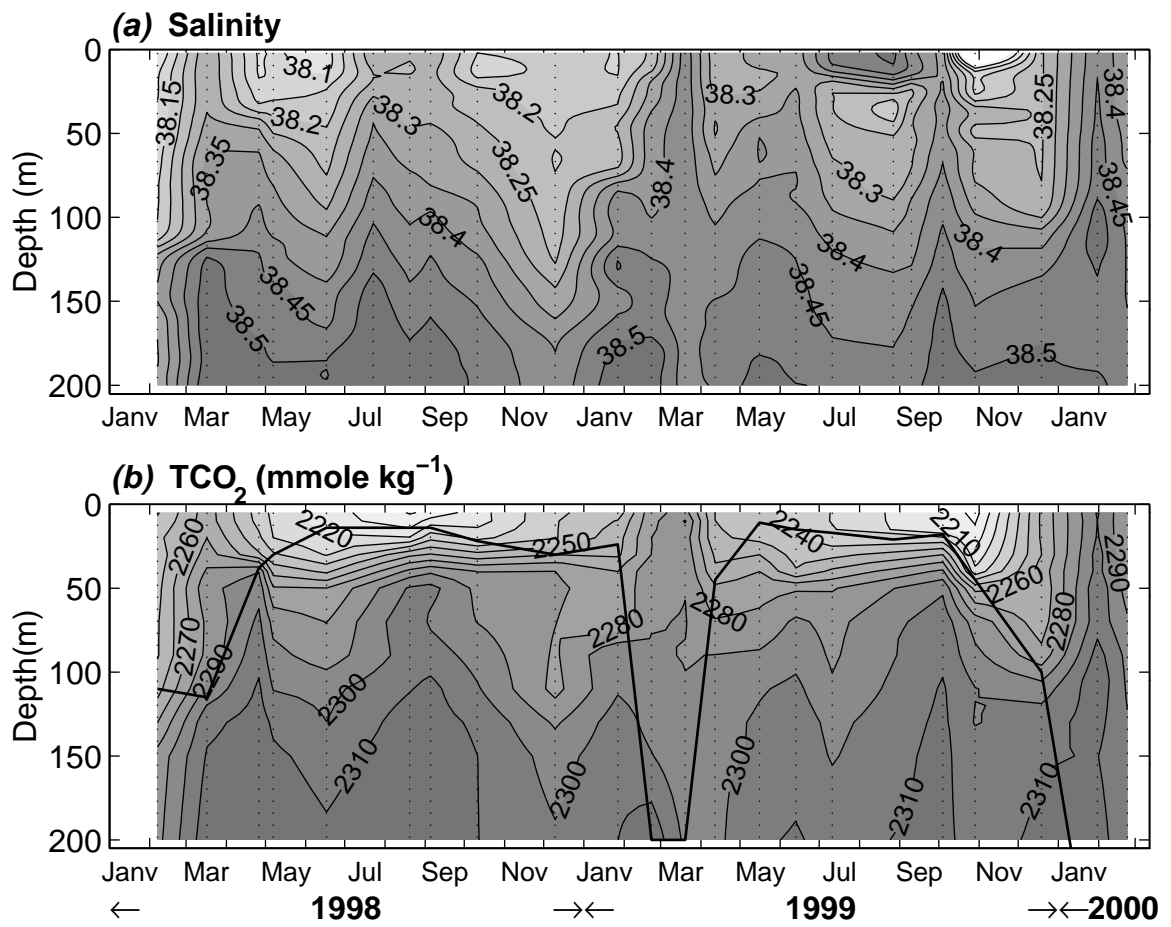


Figure 5

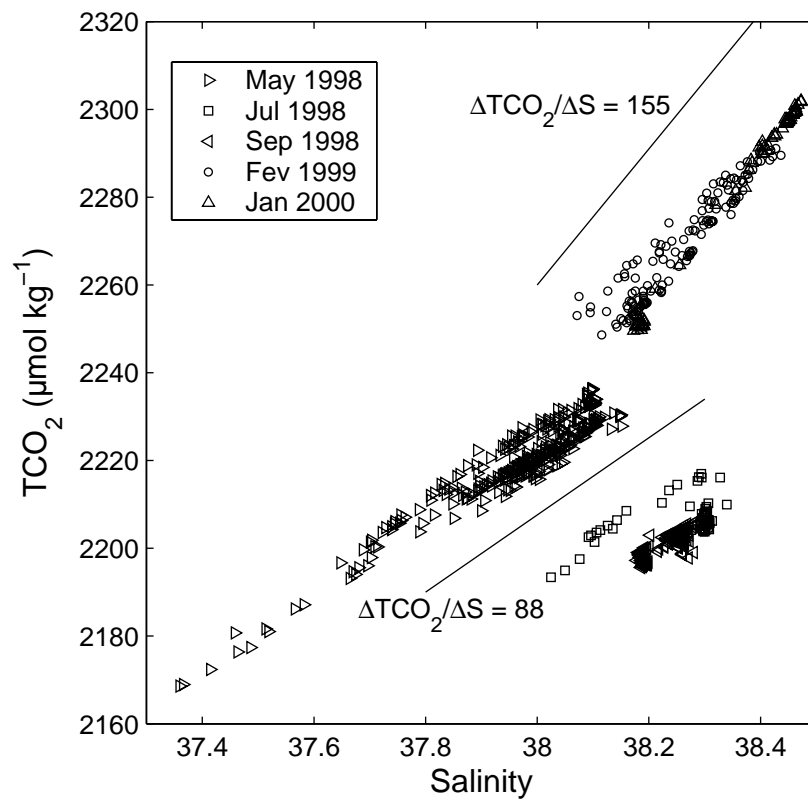


Figure 6

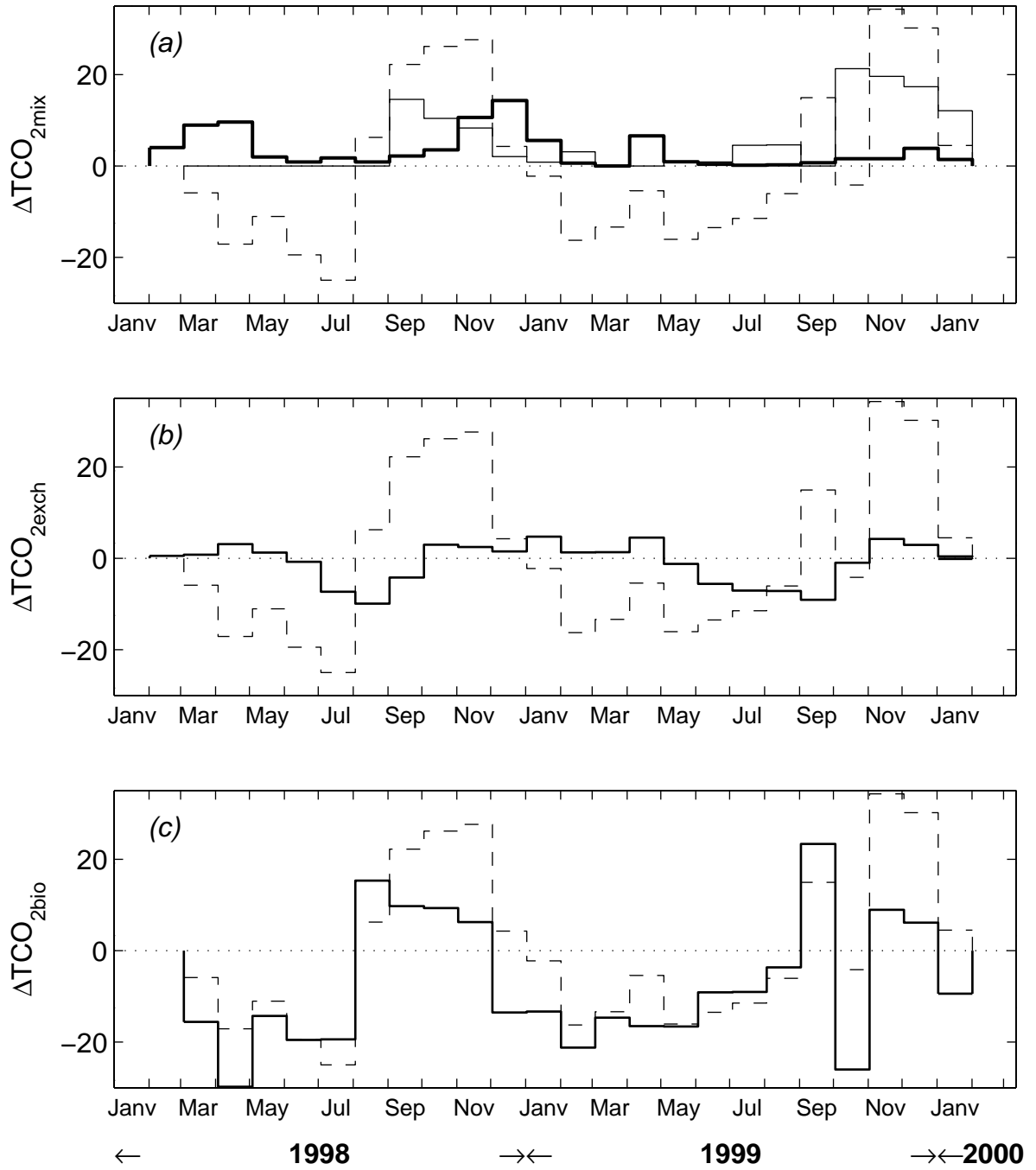


Figure 7

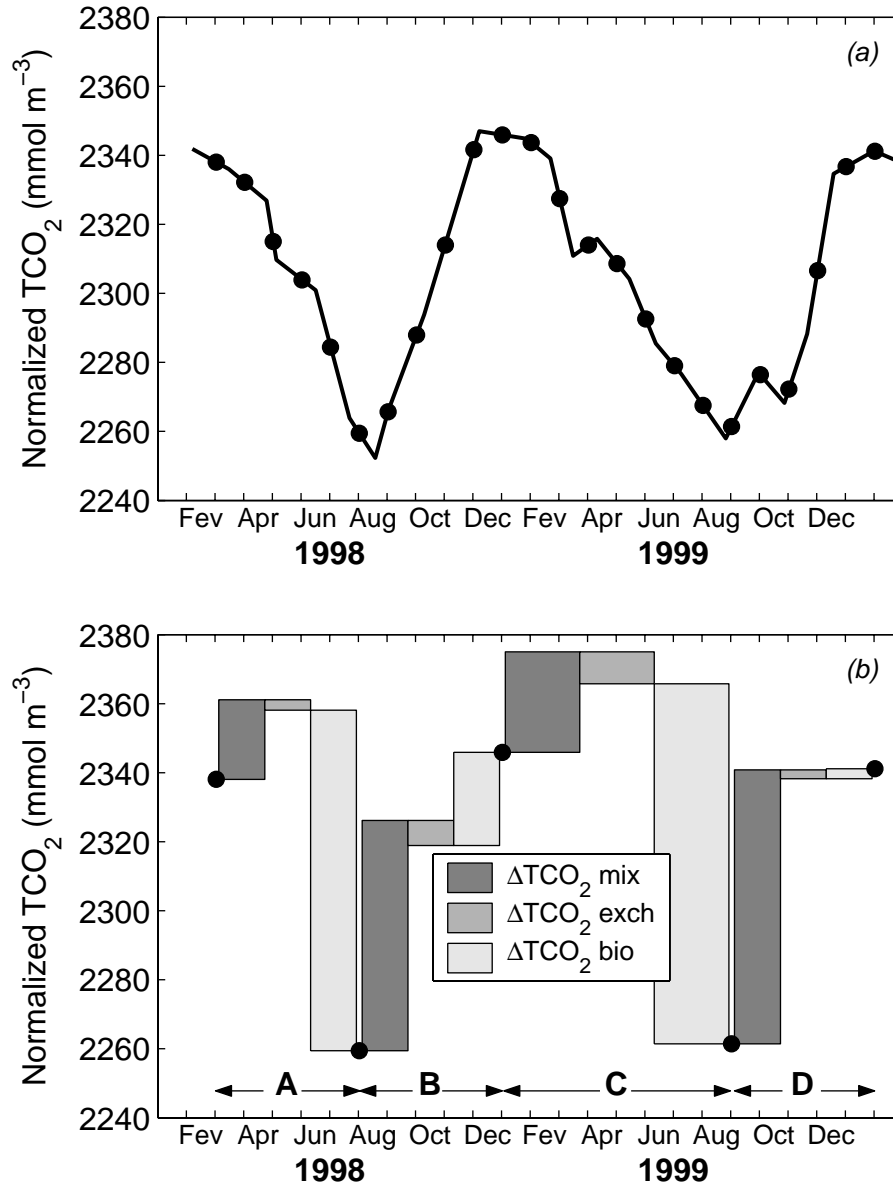


Figure 8

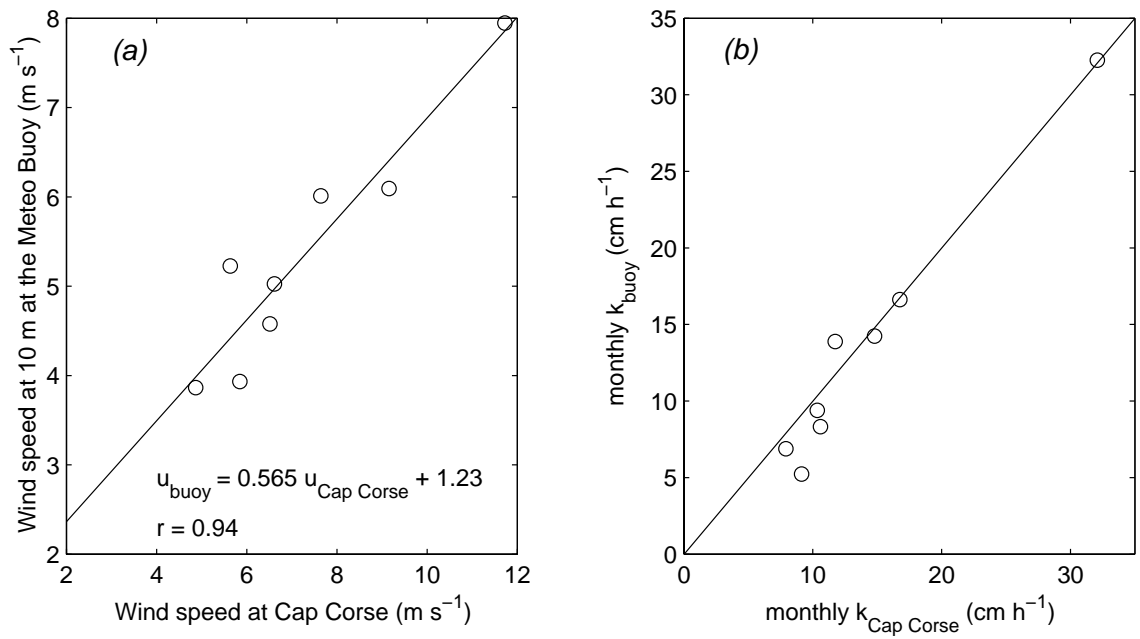


Figure 9

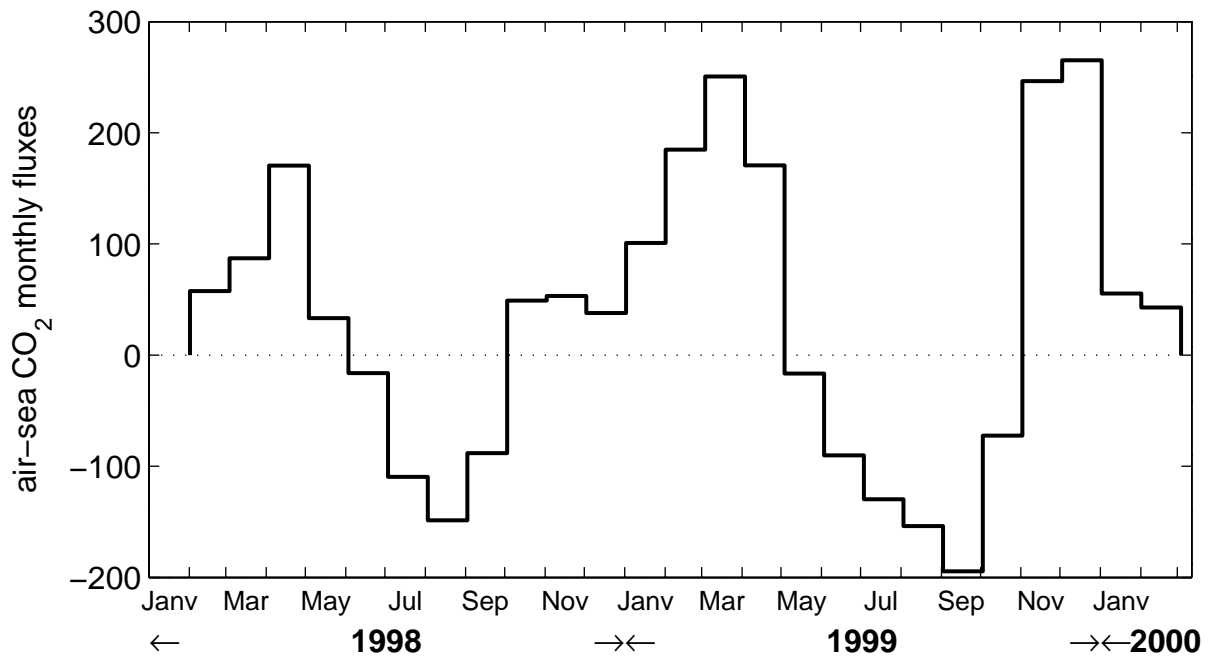


Figure 10

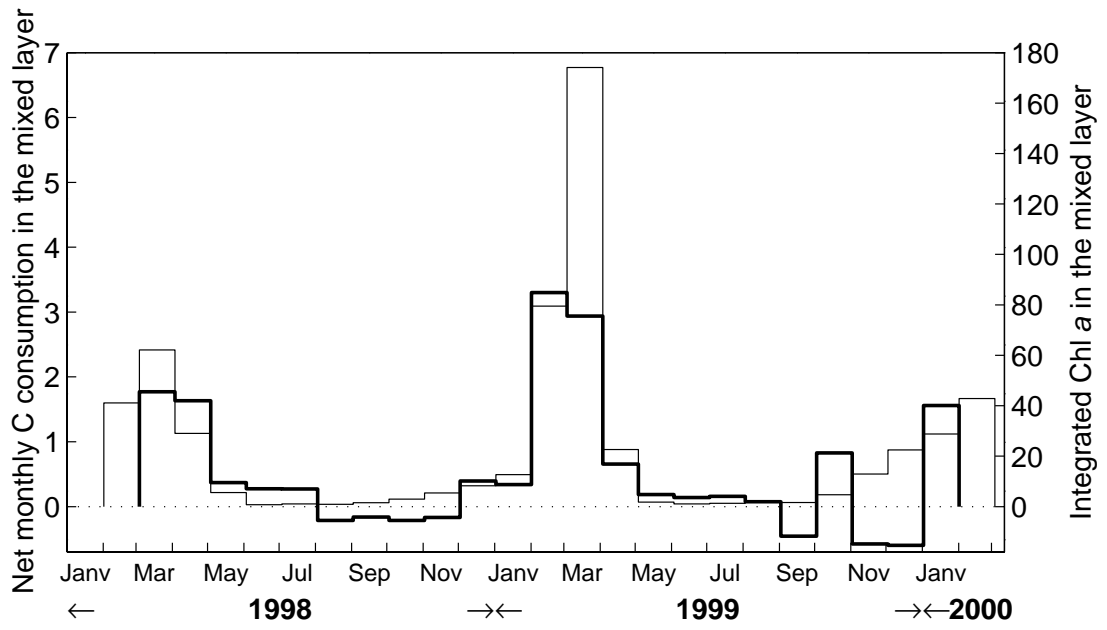


Figure 11

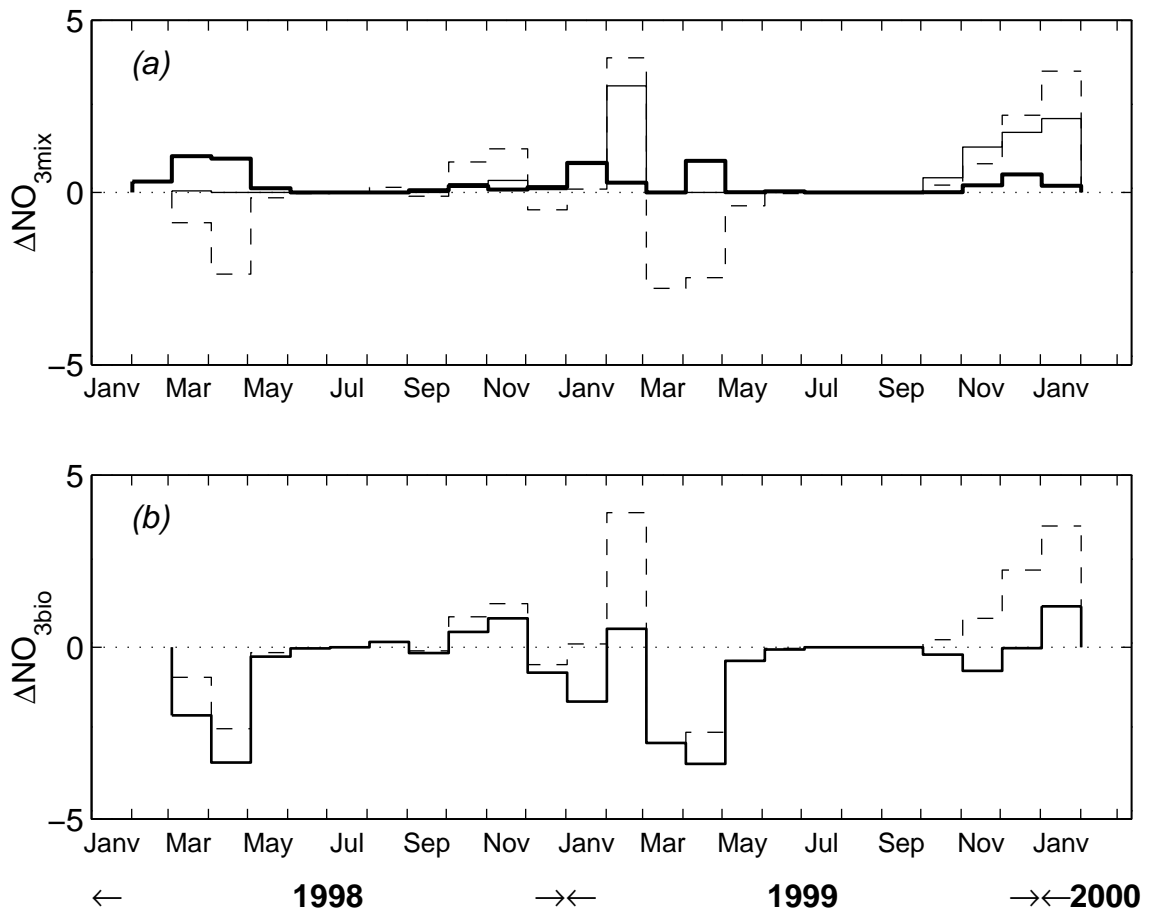


Figure 12

CHAPITRE V

SYSTEME DES CARBONATES DANS LA COLONNE D'EAU AU SITE DYFAMED

L'étude des processus qui déterminent la répartition de la pression partielle de CO_2 dans les eaux superficielles au site Dyfamed, doit également être basée sur la connaissance de la répartition verticale des espèces carbonatées. Les variations saisonnières de pCO_2 en surface ne sont pas dues exclusivement à des processus qui ont lieu en surface (échanges avec l'atmosphère et production biologique). Elles sont intimement couplées à l'intensité du mélange hivernal puisque ce dernier conditionne la distribution des éléments qui interviennent dans les cycles biogéochimiques (sels nutritifs, TCO_2 , oxygène). C'est pourquoi, il nous est paru indispensable de connaître la répartition saisonnière de ces paramètres dans la colonne d'eau. Des relations établies entre la distribution verticale des espèces carbonatées et d'autres propriétés comme la température, la salinité, l'oxygène vont nous permettre de mettre en évidence les processus physiques et biologiques qui contrôlent le système des carbonates. La distribution verticale des variables qui définissent le système des carbonates (pH , fCO_2 , TCO_2 , TA) et leurs relations avec les propriétés du milieu au site Dyfamed sont analysées dans l'article reproduit ci-après.

Nous nous sommes également intéressés dans cet article aux échanges d'oxygène avec l'atmosphère. La comparaison des répartitions d'oxygène dissous et de CO_2 dans la couche de mélange, a permis d'estimer indirectement les flux de CO_2 échangés avec l'atmosphère en période de convection verticale. Les échanges d'oxygène dissous entre la surface de l'eau et l'air étant beaucoup plus rapides et plus importants que ceux de CO_2 , ils entraînent des variations de la distribution de l'oxygène beaucoup plus importantes. L'estimation de la quantité d'oxygène dissous échangée entre deux mois pendant la période de mélange hivernal, a mis en évidence, en négligeant les processus d'advection horizontale, que les flux de CO_2 échangés pouvaient être supérieurs (10 fois plus forts) que ceux estimés à partir des coefficients d'échange.

Distributions of carbonate properties and oxygen along the water column (0 – 2000 m) in the central part of the NW Mediterranean Sea (Dyfamed site). Influence of winter vertical mixing on air – sea CO₂ and O₂ exchanges.

Copin-Montégut* Claire and Bégovic Miléna

Laboratoire d'Océanographie de Villefranche, Université Pierre et Marie Curie, CNRS-INSU,

F-06238-Villefranche sur mer, Cedex

*Corresponding author

E-mail adress : copin@obs-vlfr.fr

Tel: 33-(0)4-93-76-37-15

Fax: 33-(0)4-93-76-37-39

Keywords: alkalinity, pH, carbonates, air-water exchanges, dissolved oxygen, CTD observations. Mediterranean, Northwestern, 43°25'N, 07°52'E

ABSTRACT

Monthly measurements of pH, alkalinity and oxygen carried out for two years (February 1998 - February 2000) at the Dyfamed site in the central zone of the Ligurian- Provençal Basin of the Mediterranean made it possible to assess the vertical distribution (5 - 2000 m) and the seasonal variation of these properties. Alkalinity varies linearly with salinity between surface water and the Levantine Intermediate Water (marked by a maximum of temperature and salinity). In deep water, total alkalinity is also correlated linearly to salinity, but the slope of the regression line is 15% less. In surface water, the pH at 25°C varies between 7.91 and 8.06 on the total proton scale depending upon the season. The lowest values are observed in winter, the highest in spring and in summer. These variations are primarily due to biological production. The pH at 25°C is minimum towards 150 - 200 m and it presents a small maximum below the intermediate water. The total dissolved inorganic carbon content (deduced from pH and alkalinity) is variable in surface water (2205 to 2310 $\mu\text{mole kg}^{-1}$) and has a maximum in intermediate water, which is related to the salinity maximum. Normalized total inorganic carbon at a constant salinity is strongly negatively correlated with pH at 25°C.

The fugacity of CO₂, (fCO₂) varies between 320 and 430 µatm in surface water, according to the season. Below the seasonal thermocline, the maximum value of fCO₂ (about 410 µatm) is located around 150-200 m. The presence of a minimum of oxygen in the intermediate water of this area has been observed for several years, but our measurements made it possible to specify the relationship between oxygen and salinity in deep water. Data from the intense vertical mixing during the winters of 1999 and 2000 were used to calculate the oxygen quantity exchanged with the atmosphere during these periods. The estimated quantity of oxygen entering the Mediterranean Sea exceeds that deduced from exchange coefficients calculated with the formula of Wanninkhof and McGillis (1999). During the vertical mixing in the 1999 winter, fCO₂ in surface water was on average below equilibrium with atmospheric fCO₂, thus implying that CO₂ was also entering the sea. However, on this time scale, even with high exchange coefficients, the estimated CO₂ uptake had no significant influence on the inorganic carbon content of the water column.

INTRODUCTION

Few measurements on the carbonate system in the Mediterranean Sea have been published (Millero et al., 1979, Brunet et al., 1984, Perez et al., 1986, Frankignoulle et al., 1990, Copin-Montégut, 1993, Delgado and Estrada, 1994). Some of these measurements are relatively old and their precision and accuracy are not as good as nowadays. The Mediterranean Sea being considered a vulnerable sea due to the high population density surrounding it, it is urgent to have a better knowledge of the present state of the carbonate system. During two years, monthly measurements were carried out on the carbonate system at the Dyfamed Station (43° 25' N, 07° 52' E) located in the central part of the northwestern basin of the Mediterranean Sea (Fig1) in order to assess the seasonal variations of the system and the relationships between the distributions of the inorganic carbon species and other properties such as temperature, salinity, oxygen or nutrients. As the central part of the northwestern basin of the Mediterranean Sea is the site of deep convection processes in winter, it is important to assess what effects these processes have on the air-sea CO₂ exchanges. The comparison of data from these two years, the first with low mixing processes and the second with strong mixing processes indicates that CO₂ uptake from the atmosphere occurs during vertical mixing. This uptake appears to be very low compared to the O₂ import.

METHODOLOGY

Water samples for pH, alkalinity and oxygen were collected approximately every month at the Dyfamed Station at 22 depths between 5 and 2000 m (bottom depth: 2350 m) using a CTD rosette system (Seabird SBE 911+ with fluorescence and oxygen probes) from February 1998 to February 2000. Oxygen samples were titrated using an automated Winkler method with electrochemical endpoint detection. The addition of reagents for the reduction of oxygen was done immediately after sample collection and the analysis was performed within one to three days. The samples for the pH and alkalinity measurements collected in 300 ml BOD bottles were immediately poisoned with 50 μl of saturated mercuric chloride. They were stored in the dark at room temperature until analysis two to three days after collection. The pH and total alkalinity measurements were performed using the Perez and Fraga (1987) method which was automated as described by Copin-Montégut (1993). The titration system consisted of a Metrohm 665 Dosimat titrator and a Radiometer PHM93 pHmeter operated by a PC computer. The TRIS buffer used to standardize the pH electrodes was prepared according to the DOE Handbook of CO_2 analytical methods (DOE, 1994). The salinity of the TRIS buffer was 37.5. The dissociation constants for carbonic acid of Mehrbach et al., (1973) as refit by Dickson and Millero (1987) and converted to the total hydrogen ion scale were used to calculate alkalinity as indicated by Perez and Fraga (1987) and to provide normalized pH results at 25°C from pH measurements performed at room temperature. The sample analyses were performed within two to five days after collection. From September 1999, the pH and alkalinity of certified reference material (Batch #47, bottled on January 26, 1999 supplied by Dr A.G. Dickson of Scripps Institution of Oceanography, USA) were measured for each set of measurements. The certified values of alkalinity (TA) and total dissolved inorganic carbon (TCO_2) for this batch (salinity 33.716) are $\text{TA} = 2227.93 \pm 0.26 \mu\text{mole kg}^{-1}$, $\text{TCO}_2 = 2006.61 \pm 0.42 \mu\text{mole kg}^{-1}$. The pH_T at 25°C of this material is 7.926, calculated using the Mehrbach et al. constants, and is 7.900 with the Roy et al. (1993) constants. For 7 measurements on the reference material made between September 1999 and February 2000, the mean value of TA is $2227.5 \mu\text{mole kg}^{-1}$ (standard deviation = $1.9 \mu\text{mole kg}^{-1}$) and the mean value of pH_T is 7.917 (standard deviation = 0.007). The mean value of TCO_2 is $2010.8 \mu\text{mole kg}^{-1}$ (standard deviation = $2.5 \mu\text{mole kg}^{-1}$) calculated using the Mehrbach et al. constants and $1997.9 \mu\text{mole kg}^{-1}$ using that of Roy et al.. There is a very good correspondence between the measured and the certified value of TA. The measured pH_T is between the values deduced from the constants of Roy et al. or Mehrbach et al.. To calculate TCO_2 and the fugacity of CO_2 ($f\text{CO}_2$), we used the Mehrbach et al. constants, which give the smallest difference between the

calculated and certified values of TCO_2 . The reproducibility during a set of measurements is $1.5 \mu\text{mole kg}^{-1}$ for the alkalinity and 0.003 pH units for pH at 25°C .

RESULTS AND DISCUSSION

Hydrological structure

The hydrological structure of the northwestern Mediterranean Sea is well known. A synthesis of the physical oceanography of the western Mediterranean has been recently published (Send et al., 1999) and a detailed study of the water mass circulation in the Ligurian-Provençal Basin is provided by Sournia et al., (1990), or Astraldi et al., (1995). In the central part of the northwestern Mediterranean Sea, where the Dyfamed Station is located, the hydrological structure is characterised by surface water with seasonally variable temperature, intermediate water of Levantine origin (LIW) marked by maxima in temperature and salinity between 300 and 500 m, and deep water, colder and less saline than LIW. This water mass, the Western Mediterranean Deep Water (WMDW), is formed via deep convection in the Gulf of Lions (west of 6°E). Between the surface water and the LIW, variable minima in temperature and salinity are frequently observed. They result from moderate winter cooling of the surface water and constitute the Winter Intermediate Water (WIW).

At the Dyfamed Station, the surface temperatures varied between 12.9°C and about 26°C over the studied period (Fig. 2 and Fig. 3a). The WIW was located at around 80 - 100 m and the core of LIW was found at approximately 300 m (Fig. 3c and d). The winter cooling of surface waters increases their density and promotes a mixing with deeper water. As a result the temperature of the surface waters may be lower than 12.9°C for brief periods only. The depth to which vertical mixing extends, depends on the integrated buoyancy loss of surface water in winter. Vertical mixing is generally less intense in the Ligurian-Provençal Basin than in the Gulf of Lions. Exceptionally as in March 1963, the mixing can involve the full water column (Gostan, 1967).

During the 1998-1999 winter at the Dyfamed Station, cooling allowed the homogenisation of water between 0 and 300 m in March 1999 and the erosion of intermediate water up to 600 m. The measurements made in January and February 2000 also indicated strong cooling. Over the three years, cooling was found lowest during the 1997-1998 winter. The plot of potential temperature versus salinity (Fig. 4) points to the strong erosion of LIW during 1999 in comparison to 1998 (Fig. 4a and c) after the February and March 1999 mixing event (Fig. 4b and d). Potential temperatures greater than 13.4°C reappeared only in December 1999 (Fig.

4e), whereas this temperature was exceeded in the LIW throughout 1998. Below the LIW, the temporal variability of the hydrological characteristics was low (Fig. 3c and d and Fig.4). The potential temperature along the mixing line LIW – WMDW merely varied by 0.02°C for a given salinity and salinity only varied by 0.005 for a given temperature. However after the vertical mixing in April 1999 and February 2000 the temperatures and salinities between 700 and 2000 m depth were higher than for the other months (gray lines, Fig.3c and d), but the densities remained unchanged. The increase was maximum towards 1300 m (0.02 approximately for salinity and 0.1°C for the temperature) and equivalent for both years.

Total alkalinity

The alkalinity profiles are very similar to the salinity profiles (Fig.5). Total alkalinity (TA) is linearly correlated to salinity (S) according to the following relationship:

$$TA = 100.97 \times S - 1304.6 \text{ } \mu\text{mole kg}^{-1} \quad (1)$$

The correlation coefficient is 0.977 for 423 samples and the standard deviation of the TA data around the regression line is $\text{rsd} = 2.9 \text{ } \mu\text{mole kg}^{-1}$. This relationship is similar to that found in the Alboran Sea for waters with a larger range in salinities ($36.4 < S < 38.5$) (Copin-Montégut, 1993):

$$TA = 94.85 \times S - 1072.6 \text{ } \mu\text{mole kg}^{-1} \quad (2)$$

For the range of salinity corresponding to the Dyfamed site, the difference between TA calculated by using the equations (1) or (2) is $0.5 \text{ } \mu\text{mole kg}^{-1}$ for a salinity of 38 and $4 \text{ } \mu\text{mole kg}^{-1}$ for a salinity of 38.6. These differences can be explained by the larger proportion of samples from the WMDW (below the salinity maximum) at the Dyfamed Station. For the samples above the maximum of salinity, the relationship between alkalinity and salinity at the Dyfamed site is:

$$TA = 93.996 \times S - 1038.1 \text{ } \mu\text{mole kg}^{-1} \quad (3)$$

(correlation coefficient = 0.981 for 283 samples, $\text{rsd} = 2.5 \text{ } \mu\text{mole kg}^{-1}$)

The difference between relationships (3) and (2) is $2 \text{ } \mu\text{mole kg}^{-1}$ for $S = 38$ and $1.5 \text{ } \mu\text{mole kg}^{-1}$ for $S = 38.6$. The slopes of the regression lines are not significantly different, but the intercepts differ by $2 \text{ } \mu\text{mole kg}^{-1}$. This difference may be explained by change in TRIS buffer. The TRIS buffer of Almgren et al. (1975) used for the Alboran Sea samples was less stable than the TRIS buffer of Dickson (1993). An error of 0.01 unit of pH induces an error of $2.5 \text{ } \mu\text{mole kg}^{-1}$ on alkalinity.

For a given salinity, the total alkalinity in deep water is slightly higher than TA in water located between the surface and the maximum of LIW. Using only the 140 samples located below the salinity maximum, the mean relationship between TA and S is :

$$TA = 80.62 \times S - 518.96 \mu\text{mole kg}^{-1} \quad (4)$$

(correlation coefficient = 0.896, $\text{rsd} = 1.8 \mu\text{mole kg}^{-1}$). The lower value of the correlation coefficient is due to the narrow range of salinity variation in WMDW. The difference in TA calculated using successively relations (4) and (3) is $2 \mu\text{mole kg}^{-1}$ for a salinity of 38.6 and $5.5 \mu\text{mole kg}^{-1}$ for a salinity of 38.4. This difference in TA can be ascribed to the calcium carbonate redissolution, but also to a higher alkalinity of waters which contribute to the formation of deep water. As mentioned above, several works since the pioneering Medoc experiments (MEDOC Group, 1970) have shown that the deep water of the western Mediterranean Sea is formed during a winter convection in the Gulf of Lions. Recent studies using the chlorofluorocarbons (CFC) as tracer have demonstrated that part of WMDW could also be formed in the Tyrrhenian Sea (Rhein *et al.*, 1999). Unfortunately, there is no TA data in the area of the Gulf of Lions. Such data would suggest if the alkalinity in surface water at the time of the formation of deep water is higher there than in surface water of the Ligurian-Provençal Basin. On the other hand at a station in the south of the Tyrrhenian Sea sampled in September 1999 during the Prosope cruise (<http://www.obs-vlfr.fr/jgofs/html/prosope/home.htm>), TA in deep water was higher than in deep water at the Dyfamed site. If it is confirmed that the Tyrrhenian deep water contributes to the deep water in the Ligurian-Provençal Basin, this observation could explain the values of deep water TA at the Dyfamed site.

In surface water, TA could decrease during the bloom periods, due to the formation of coccolithophoridae. Coccolithophoridae are generally minor constituents of the phytoplanktonic biomass in the Mediterranean (Berland *et al.*, 1988). Nevertheless, our measurements do not show any significant seasonal cycle of the deviations to the regression line. The deviations to the regression line are a little higher in the first forty meters (approximately 14% of the deviations higher than $4 \mu\text{mole kg}^{-1}$) than in deeper water (10% of the deviations higher than $4 \mu\text{mole kg}^{-1}$), but this can be attributed to a greater uncertainty on the salinity of the surface samples, since the salinity, which may change steeply with depth in the surface layer, was deduced from CTD measurements, not from discrete salinity measurements.

pH at 25°C

The vertical profiles of pH at 25°C (Fig.6) exhibit high and very variable values in the surface layer (ranged from 7.91 to 8.06), a pH minimum at around 150 - 200 m, then increasing values up to 600 m and again a slight decrease up to 1000 m. Below 1000 m, pH remains almost constant. At the surface, pH shows a very clear seasonal cycle, the lowest values being raised in winter (January to March) and highest at the end of the summer (August to October). This seasonal cycle can be ascribed primarily to biological production and vertical mixing: production increases the pH of sea water as a result of the displacement of the carbonate equilibrium related to CO₂ consumption. In winter, vertical mixing of surface water with deeper water causes a decrease in pH. The exchanges of CO₂ with the atmosphere can also involve a modification of pH, but this effect is weak. One can note the good correlation ($r = 0.89$) between pH and the surface temperature, although the correlation is indirect since the phenomena which govern these variations are different (biological processes for the first, heat transfers with the atmosphere for the second), apart from the vertical mixing processes. The minimum of pH around 150-200 m and the deep maximum of pH around 600 m surround generally the LIW temperature and salinity maxima, which are located between 300 and 500 m. The position of these extremes is due to the combination of two processes: remineralization of organic matter and mixing. In LIW the pH is lower than in WMDW, which indicates that the LIW has been the site of more important remineralization.

Total inorganic carbon

Similarly to pH at 25°C, the total inorganic carbon presents an important seasonal cycle in the surface layer (2205 to 2310 $\mu\text{mole kg}^{-1}$). TCO₂ increases from the surface until 300 - 400 m, and then decreases (Fig.7 a). Since the variations of TCO₂ are strongly related to those of salinity, it is usual to consider the values of TCO₂ normalized to a given salinity (TCO_{2N}) (Fig.7 b). TCO_{2N} is negatively correlated with pH at 25°C (correlation coefficient = -0.984, for 413 samples) (Fig. 8a). However for a given pH, it is slightly higher in deep water than in the upper layers. This is due to the higher alkalinity of deep water.

There is no general linear relationship between TCO₂ and salinity as is the case for TA (Fig.9a). This is due to a larger modification of TCO₂ by biological processes and to air-sea exchange of CO₂. Nevertheless TCO₂ is linearly correlated with salinity below the salinity maximum of LIW by the following relationship (Fig. 9b):

$$\text{TCO}_2 = 74.53 \times S - 555.2 \mu\text{mole kg}^{-1} \text{ (correlation coefficient} = 0.81\text{)}.$$

Above the salinity maximum, the data follow a straight line in winter (January to March) (Fig. 10a) :

$$\text{TCO}_2 = 155.17 \times S - 3662.6 \text{ } \mu\text{mole kg}^{-1}$$

For the other months, only the data associated to depths greater than 150 m are on this line (Fig. 10b). Between the surface and 40 m, the data are on or below this straight line, except for five samples located at 40 m in 1998 (Fig. 10d). Between 50 and 150 m, the data are above the straight line from April to December 1998 and from June to December 1999 (Fig. 10c). These results show that the productive layer is between 0 and 40 m and that remineralization occurs principally in the 50-150 m layer. The remineralization layer becomes perceptible later in 1999 than in 1998, probably owing to the intense, late mixing in March 1999.

CO₂ fugacity

The temporal variation of the CO₂ fugacity (fCO₂) computed from TA and pH is maximum in surface water, where the fCO₂ values at the potential temperature are between 320 and 430 μatm (Fig. 11a). The highest values are encountered in summer and the lowest, in winter or in early spring (Fig. 11c). These variations are mainly due to temperature variations. If fCO₂ is calculated at 13°C, a value near the temperature below the seasonal thermocline (Fig 3a), fCO₂ varies from 250 to 380 μatm in surface water (Fig. 11b), the minimum of fCO₂ at 13°C occurs in summer and the maximum in winter. Below the surface layer, fCO₂ reaches its maximum (about 410 μatm) around 100 – 150 m, where the remineralization is high, as mentioned above. Between 150 m and 1000 m depth fCO₂ decreases. It is constant below 1000 m (about 380 μatm). There is a strong non-linear relationship between fCO₂ at 13°C and pH at 25°C (Fig. 8b).

Oxygen

The oxygen profiles are presented Fig. 12a. Seasonal variability of oxygen is greatest at 20 to 40 m (210 to 290 $\mu\text{mole kg}^{-1}$). A maximum of oxygen is present at this level from May to October, which is due to the biological production (Fig. 12 b). The oxygen supersaturation may reach 30 % in the maximum. Above this maximum, the rapid exchange of oxygen with the atmosphere reduces the oxygen content of the surface water and oxygen supersaturation reaches 12 % at most. In winter, the surface water becomes undersaturated in oxygen owing to the cooling (which increases the oxygen solubility) and the mixing of surface water with deeper water. Undersaturation is on average 4 %, but it reaches 12% in January 2000.

Below the euphotic layer (about 40 to 50 m), the oxygen content decreases until around 200-300 m (minimum $170 \mu\text{mole kg}^{-1}$), then increases regularly with the depth ($200 \mu\text{mole kg}^{-1}$ at 2000 m).

As the air – sea exchange affects the oxygen content in a stronger manner than the TCO_2 content, the relationship between oxygen and salinity is much more complex than between TCO_2 and salinity. In deep water the relationships between oxygen and salinity or temperature are curvilinear (Fig. 13), as oxygen continues to increase with depth beyond 1400 m, while temperature and salinity vary less. Before the vertical mixing of March 1999, the oxygen content of the water above the salinity maximum of the LIW is lower than the oxygen content of the deep water for the same salinity, while afterwards, the oxygen contents of the two water masses are very close (Fig. 13a and 13b).

Below the LIW, TCO_2 and oxygen are linearly correlated ($r = 0.83$ for 129 samples). The slope of the geometric mean regression is $\text{O}_2:\text{TCO}_2 = -1.90 \pm 0.18$ at the 95% confidence level. This slope is close to the $\text{O}_2:\text{C}_{\text{org}}$ ratio found by Anderson and Sarmiento (1994) ($-170 \pm 10:117 \pm 14$) for the deep waters of the oceans, where C_{org} relates to the inorganic carbon issued from the remineralization of the organic matter.

If the samples from the mixed layer or from water above the oxygen maximum, when it exists, are ignored, there is a linear relationship between TCO_2 and oxygen above the LIW in 1998 (Fig. 14a): the slope of the geometric mean regression ($\text{O}_2:\text{TCO}_2 = -1.173 \pm 0.056$ for 79 samples) is lower in absolute value than in WMDW. The slope of the regression between TCO_2 and the apparent oxygen utilization (AOU) (Fig. 14b) is similar in absolute value (1.292 ± 0.054) and close to the classical Redfield ratio 138:106. The weak difference between the slopes of the two relationships originates from the low variation in temperature of water below the oxygen maximum (13.1 to 14.4°C). The good correlation between TCO_2 and AOU, when the water is no more in contact with the atmosphere indicates that the TCO_2 content is always about the same when the water leaves the surface layer and that the remineralization ratio between carbon and oxygen is close to the Redfield ratio. Deviations from the Redfield ratio in the upper layer (0 - 20 m) are due to the rapid exchange of oxygen with the atmosphere.

In 1999 and winter 2000 the results are more scattered than in 1998 (Fig. 14c and d) and the oxygen concentrations are higher than in 1998. This may be explained by the input of atmospheric oxygen during the winters of 1999 and 2000.

Influence of the winter mixing on air-sea gas exchanges

It is acknowledged that the high oxygen concentration in the deep water of the Mediterranean Sea is due to winter mixing (e.g., Minas and Bonin, 1988). The effect of the winter mixing on the vertical distribution of oxygen along the Nice-Calvi transect was observed in March 1963 (Gostan, 1968) and during the Mediproduct I cruise in March 1969 (Minas, 1971). During a first phase, the mixing induces a homogenisation in oxygen of the water column as observed by Gostan (1968) in March 1963 at two stations from the central zone of the Nice-Calvi transect. As a result, the surface water becomes undersaturated with oxygen. Thereafter, transfer of oxygen from the atmosphere tends to increase rapidly the surface oxygen concentration. Subsequent convections carry oxygen into the water column and may induce high oxygen concentrations up to 700 m depth, as observed by Minas (1971) between 40 and 85 km from Nice on the same transect, in March 1969. No measurements were made earlier during these two winters, therefore it was not possible to know the quantity of oxygen exchanged with the atmosphere during the mixing. From our monthly data at the Dyfamed site, the variation in the oxygen content of the water column between two winter months can be calculated. This variation can be compared to the oxygen flux, which can be deduced from the air-sea oxygen gradient and gas exchange coefficient. We also examined the air-sea CO₂ exchange during winter mixing.

As observed earlier, the vertical mixing was more important during the winters of 1999 and 2000 than in the winter of 1998. It influenced the temperature and salinity distributions up to 600 m (Fig. 15a and b). In March 1999 and February 2000, the salt content between 200 and 600 m was significantly lower than the mean salt content of the ten preceding months (Fig. 16a), which indicates a mixing of the less salty surface water with deeper water. On the other hand, the oxygen content between 0 and 600 m and particularly between 200 and 600 m were high in March 1999 and February 2000, compared to the other months (Fig. 15c and d and Fig. 16b). In February 1998, only the oxygen content of the 0-200 m layer was high. After the peak of March 1999 the oxygen content up to 600 m remained higher than in 1998 and decreased slowly owing to the progressive mixing with LIW. With regard to the total dissolved inorganic carbon, the variations are not so obvious (Fig. 16c). Only in March 1999, a decrease in TCO₂ appears in the 200-600 m layer (significant at the 85 % confidence level). Nevertheless on average, TCO₂ remained slightly lower in the 200 – 600 m layer after the mixing of March 1999 than in 1998: the TCO₂ averaged concentration from May to December 1999 (2425.3 mmol m⁻³) was different at the 95 % confidence level from the TCO₂ averaged concentration from March to December 1998 (2427.2 mmol m⁻³).

The increase in the oxygen content of the 0 – 600 m layer between the 21 February 1999 and the 19 March 1999 was 11.3 mole m⁻² and between the 30 January 2000 and the 22 February it was 15.0 mole m⁻². This represents about 10 % of the oxygen content of the 0 – 600 m layer. As oxygen concentrations are measured with a precision of about 0.5 %, these variations between two months are highly significant. For a mixing of the entire column up to 2500 m, Minas and Bonin (1988) estimated the oxygen content change to 906 l m⁻² (43 mole m⁻², that is to say, 10.3 mole m⁻² for a 600 m column), which agrees with our results.

This increase in oxygen of the water column can be compared with the air-sea oxygen exchange F_{O_2} deduced from the following equation:

$$F_{O_2} = k_{O_2} \times (O_{2sat} - O_{2sw})$$

where k_{O_2} is the exchange coefficient for oxygen, O_{2sat} the oxygen concentration when water is equilibrated with air, and O_{2sw} the oxygen concentration in surface water.

Different formulations for the calculation of exchange coefficients as a function of the wind speed have been proposed. One of the most recent formulae (Wanninkhof and McGillis, 1999) was used, which gives higher exchange coefficients than the older formulae, especially for high wind speed. For the period between the 30 January and 22 February 2000, we calculated the exchange coefficient from the hourly data of a meteorological buoy set up at the Dyfamed site since 16 March 1999 (wind speed, air and sea temperatures, atmospheric pressure and humidity). The mean wind speed at 10 m height was 5 m s⁻¹ and the maximum speeds approached 16 m s⁻¹. For the period of the 21 February to the 19 March 1999, we used the wind data of Cap Corse, one of the nearest meteorological stations (about 110 km from the Dyfamed site). Comparison of nine months of simultaneous measurements shows that the monthly averages of the wind data of the two sites are correlated (correlation coefficient = 0.97, Begovic and Copin-Montégut, 2001), which justifies the use of the wind data of Cap Corse after linear adjustment. The mean wind speed adjusted to 10 m height was 6.5 m s⁻¹ and maximum values were about 20 m s⁻¹. From the wind measurements performed every three hours at Cap Corse and each hour at the Meteorological buoy, we deduced instantaneous values of the exchange coefficient and then calculated the mean value of k_{O_2} between two oxygen profiles. The mean exchange coefficients were 0.22 and 0.12 m hour⁻¹ respectively for the two periods.

The term $O_{2sat} - O_{2sw}$ can be estimated from O_{2sat} ($251.6 \pm 0.7 \mu\text{mol kg}^{-1}$ for temperatures between 12.91 and 13.17 °C) and from the average of the surface oxygen concentrations of two consecutive cruises, that is $244 \mu\text{mol kg}^{-1}$ between February and March 1999 and 228

$\mu\text{mol kg}^{-1}$ between January and February 2000. The quantities of oxygen exchanged between air and sea, calculated using these data are 1.07 and 1.61 mole m^{-2} for the two periods respectively, that is about ten times less than the observed oxygen increase. Several explanations can be given for this large discrepancy. The average oxygen concentration in surface water may be overestimated. If it is assumed that the water column was completely homogenised down to 600 m depth between the monthly measurements, the oxygen surface concentration may have been reduced to 193 $\mu\text{mole kg}^{-1}$ in 1999 and to 186 $\mu\text{mole kg}^{-1}$ in 2000. With average values of 216 and 213 $\mu\text{mole kg}^{-1}$ for the two periods respectively, which can be considered as minimum average values, the air-sea oxygen exchanges would be 5.0 and 2.6 mole m^{-2} for the two periods, which is still lower than the observed oxygen increase. The existence of a cool skin at the sea surface can also increase the oxygen solubility and then the oxygen flux. Another possibility is that the exchange coefficients are underestimated. When, as it was the case during these periods, the air temperature is lower than the water temperature, the thermal instability increases the transfer velocity (Erickson III, 1993). Wallace and Wirick (1992) found similar oxygen fluxes in winter at a shelf station of the Middle Atlantic Bight, that is 0.3 to 1.6 mol $\text{m}^{-2} \text{d}^{-1}$ comparable to our mean values of 0.43 (11.3/26) and 0.65 (15/23) mol $\text{m}^{-2} \text{d}^{-1}$ for March 1999 and February 2000 respectively. According to these authors, the rapid oxygen invasion, associated with breaking waves, is the result of pressurization of air bubbles driven several metres below the sea surface. This effect is particularly important for gas with low solubility such as oxygen (Liss, 1983). It is also likely that the water masses have moved between two measurements, but as the central part of the Ligurian-Provençal Basin is relatively homogeneous before the vertical winter mixing, advection has little effect on the oxygen budget. The measurements made by Gostan (1968) in February 1964, show the typical oxygen distribution between 50 and 100 km from the French Riviera in absence of vertical mixing (Fig. 17a and c). This distribution is similar to that observed in February 1999 at the Dyfamed site (Fig. 15c). On the other hand during the Mediproduct I cruise in March 1969 (Minas, 1971) after a winter mixing, the oxygen distribution in the same area was close to that of March 1999 and February 2000 (Fig. 17b and d). Moreover the oxygen content of the water column between 0 and 600 m, that is 129 to 131 mole m^{-2} at 45 to 85 km from the coast, was about the same than in March 1999 (130 mole m^{-2}) and February 2000 (129 mole m^{-2}) at the Dyfamed site. These results indicate that the oxygen content increase concerns a large surface of the central part of the Basin. Therefore, it cannot be explained by lateral advection. Biological production neither, cannot explain this increase in oxygen content of the 0-600 m layer. With a primary production of 0.4 g C $\text{m}^{-2} \text{d}^{-1}$

(Minas and Bonin, 1988), the increase in oxygen would be $0.04 \text{ mole m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ in absence of remineralization. If 90% of the production is remineralized in the 0-600 m column, the biological processes can explain only about 1% of the oxygen variation between two profiles. The exchange coefficient for CO_2 calculated from the wind data as for oxygen is 0.21 m hour^{-1} from 21 February to 19 March 1999. According to the hourly $f\text{CO}_2$ measurements performed in surface water by a "Carbon Buoy", new version of the "Carioca Buoy" (Hood and Merlivat, 2001), the CO_2 fugacity varied between 300 and 390 μatm from the 21 February to the 19 March 1999 (Copin-Montégut et al., in preparation). The CO_2 fugacity in surface water was higher than in air ($\cong 365 \mu\text{atm}$) only briefly (49 on 598 measurements), when the wind was strong at the Cap Corse meteorological station. The average value was 345 μatm . This difference of 20 μatm between $f\text{CO}_2$ in air and sea, leads to an average supply of CO_2 from the atmosphere of 105 mmol m^{-2} for this period, which corresponds to an average increase in TCO_2 of 0.17 mmol m^{-3} for the 0 - 600 m layer. In fact, this supply may be lower, since the relationship between the exchange coefficient and the wind speed is non-linear and the high values of $f\text{CO}_2$ are associated with high wind speed values. Even if the exchange coefficient is ten times higher, as indicated by the oxygen increase, the corresponding increase in the inorganic carbon content is very small and difficult to detect. The observed difference in the TCO_2 content of the 200 - 600 m layer in the course of 1999 and 1998 can be ascribed to the salinity decrease in this layer after the winter mixing since there is no evident variation in the TCO_2 versus salinity relationship between the two years (Fig. 10).

CONCLUSION

In the central part of the northwestern Mediterranean Sea the same relationship was found between alkalinity and salinity as in the Alboran Sea. Nevertheless more precise measurements for the Dyfamed samples allowed to point out that the alkalinity of the Western Mediterranean deep water is slightly higher than the alkalinity of the water above the LIW for the same salinity. This difference may be due to the redissolution of the calcium carbonate, but also to a slightly different alkalinity of the surface water which have contributed to the deep water formation. Measurements in the Gulf of Lions during the deep water formation are necessary to answer this question. The seasonal variations of pH and TCO_2 show the influence of biological processes on these two properties. During winter mixing there is a linear relationship between TCO_2 and salinity from the surface to LIW. TCO_2 then becomes lower from the surface to 30–40 m and higher from 40 m to 150 m for the same salinity. This

suggests that the inorganic carbon utilized for the primary production is mainly remineralized above 200 m. The oxygen distribution is much more influenced by atmospheric exchanges than TCO_2 . The combination of these exchanges with the biological production leads to a subsuperficial oxygen maximum above the seasonal thermocline. An enrichment in oxygen of the water column down to 600 m was observed during the winter mixing of 1999. After the mixing, the oxygen concentrations remained higher throughout the year than in 1998, during which the mixing was weaker. In order to explain this enrichment in oxygen, the oxygen exchange coefficient across the air-sea interface should be much stronger than the exchange coefficient calculated with the Wanninkhof and McGillis (1999) formula, which is already the formulation which gives the highest values of the exchange coefficients. This result indicates that short events as winter mixing may carry down important quantities of oxygen, which are not taken into account if detailed temporal variations of surface concentration and wind speed are not known. As the surface water is generally undersaturated in CO_2 during the mixing period, there is, on average, a transfer of CO_2 from the atmosphere to the sea during this period. Even if this transfer is calculated using a very strong exchange coefficient, the supply of inorganic carbon is very low and undetectable on the TCO_2 content of the 0-600 m column.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was undertaken as part of the JGOFS-France program at the Dyfamed time series station. Financial support was provided by the PROOF program. We thank J.-C. Marty, responsible of the Dyfamed program, who facilitated this research, the captains and crews of the R.V. Tethys II, as well as Agnès Stock and Jacques Chiaverini for their work at sea. We acknowledge Liliane Merlivat for the Carbon Buoy data and Meteo France for the wind data.

REFERENCES

- Almgren, T., Dyrssen, D., Strandberg, M., 1975. Determination of pH on the moles per kg seawater scale (M_w), *Deep Sea Research* 22, 635-646.
- Anderson, L.A., Sarmiento, J.L., 1994. Redfield ratios of remineralization determined by nutrient data analysis. *Global Biogeochemical Cycles* 8, 65-80.
- Astraldi, M., Gasparini G.P., Sparnocchia, S., 1995. The seasonal and interannual variability in the Ligurian-Provençal Basin. in: La Violette P.E. (Ed.) *Seasonal and interannual variability of the western Mediterranean Sea, Coastal and estuarine studies* 46, AGU, Washington, vol. 46, pp. 93-113.
- Berland, B.R., Benzhitski, A.G., Burlakova, Z.P., Georgieva L.V., Izmestieva, M.A., Kholodov, V.I., Maestrini, S.Y., 1988. Conditions hydrologiques estivales en Méditerranée, répartition du phytoplancton et de la matière organique. *Oceanologica Acta Special Issue N°9*, 163-177.

- Brunet, C., Poisson, A., Lebel, J., Porot, V., 1984. Alcalinité totale - carbone inorganique - calcium - densité. In: Propriétés Hydrologiques et Chimiques des Eaux du Bassin Occidental de la Méditerranée. Campagne Mediproduct IV -15 Octobre -17 Novembre 1981, Résultats des Campagnes à la Mer, Centre National pour l'Exploitation des Océans, Brest, France vol. 26, pp. 89-93.
- Copin-Montégut C., 1993. Alkalinity and carbon budgets in the Mediterranean, *Global biogeochemical Cycles* 7, 915-925.
- Delgado O, Estrada, M., 1994. CO₂ system in a Mediterranean frontal zone. *Scientia Marina* 58, 237-250.
- Dickson, A.G., 1993. pH buffers for sea water media based on the total hydrogen ion concentration scale. *Deep-Sea Research* 40, 107-118.
- Dickson, A.G., Millero, F.J., 1987. A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media. *Deep-Sea Research* 34, 1733-1743.
- DOE, 1994. In: Dickson, A.G., Goyet, C. (Eds.), *Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water; Version 2*. ORNL/CDIAC-74.
- Erickson III, D.J., 1993. A stability dependent theory for air-sea gas exchange. *Journal of geophysical Research* 98, C5, 8471-8488.
- Frankignoulle, M., Bouquegneau, J.-M., 1990. Caractérisation des masses d'eau au niveau du front Liguro-Provençal au moyen de l'alcalinité totale. *Bulletin de la Société royale des sciences de Liège* 59, 97-103.
- Gostan J., 1967. Comparaison entre les conditions hydrologiques et climatiques observées dans le Golfe de Gênes pendant les hivers 1962 - 1963 et 1963 - 1964. *Cahiers océanographiques* 29, 391-416.
- Gostan J., 1968. Contribution à l'étude hydrologique du bassin Liguro-Provençal entre la Riviera et la Corse. Thèse d'état, Faculté des Sciences de Paris 206 pp.
- Hecq, J.H., Bouquegneau, J.M., Djenidi, S., Frankignoulle, M., Goffart, A., Licot, M., 1986. Some aspects of the Liguro-provençal frontal ecohydrodynamics. In: Nihoul J.C.J. (ed), *Marine interfaces hydrodynamics*, Elsevier pp. 257-271.
- Hood, E.M., Merlivat, L., 2001. Annual to interannual variations of fCO₂ in the northwestern Mediterranean Sea : Results from hourly measurements made by CARIOCA buoys (1995-1997), *Journal of Marine Research* 59, 113-131.
- Liss, P.S., 1983. Gas transfer: experiments and geochemical implications. In: Liss, P.S., Slinn, W.G. (Eds), *Air-sea exchange of gases and particles*, NATO ASI series, D. Reidel Publishing Company, pp. 241-298.
- MEDOC Group, 1970. Observation of formation of deep water in the Mediterranean Sea, 1969. *Nature* 227, 1037-1040.
- Mehrbach, C. Culberson, C.H., Hawley, J.E., Pytkowicz, R.M., 1973. Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure. *Limnology and Oceanography* 18, 897-907.
- Millero, F.J.; Morse, J.; Chen, C.-T., 1979. The carbonate system in the western Mediterranean Sea. *Deep-Sea Research* 26, 1395-1404.
- Minas H.J., 1971. Résultats de la campagne "Mediproduct I" du Jean Charcot (1-14 mars 1969 et 3-17 avril 1969). *Cahiers océanographiques suppl.1*, 23, 93-144.
- Minas, H. J., Bonin, M.-C., 1988. Oxygénation physique et biologique de la Méditerranée nord-occidentale en hiver et au printemps. *Oceanologica Acta Special Issue N°9*, 123-132.
- Perez, F. F., Fraga, F., 1987. A precise and rapid analytical procedure for alkalinity determination, *Marine Chemistry* 21, 169-182.

- Perez, F. F., Estrada, M., Salat, J., 1986. Sistema del carbonico, oxigeno y nutrientes en el Mediterraneo occidental, *Investigation Pesqueras* 50, 333-351.
- Rhein, M., Send, U., Klein, B., Krahnmann, G., 1999. Interbasin deep water exchange in the western Mediterranean. *Journal of Geophysical Research* 104, C10, 23495-23508.
- Roy, R.N., Roy, L.N., Vogel, K.M., Porter Moore, C., Pearson, T., Good, C.E., Millero, F.J., Campbell, D.M., 1993. The dissociation constants of carbonic acid in seawater at salinities 5 to 45 and temperatures 0 to 45°C. *Marine Chemistry* 44, 249-267.
- Send, U., Font, J., Krahnmann, G., Millot, C., Rhein, M., Tintoré, J., 1999. Recent advances in observing the physical oceanography of the western Mediterranean Sea. *Progress in Oceanography* 44, 37-64.
- Sournia, A., Brylinski, J-M., Dallot, S., Le Corre, P., Leveau, M., Prieur, L. Froget, C., 1990. Fronts hydrologiques au large des côtes françaises : Les sites ateliers du programme frontal. *Oceanologica Acta* 13, 413-438.
- Wallace, D.W.R., Wirick, C.D., 1992. Large air-sea gas fluxes associated with breaking waves. *Nature* 356, 694-696.
- Wanninkhof, R., McGillis, W.R., 1999. A cubic relationship between air-sea CO₂ exchange and wind speed. *Geophysical Research Letters* 26, 1889-1892.

LEGENDS OF FIGURES

Fig. 1. Location map of the Dyfamed site in the NW Mediterranean Sea.

Fig. 2. Temporal variations of the potential temperature between 0 and 200 m at the Dyfamed site during 1998 and 1999. The contour intervals are 1°C between 14 and 26°C and 0.2°C between 13.0 and 13.6°C.

Fig. 3. Vertical profiles of potential temperature (a) and salinity (b) between 0 and 200 m depth and between 0 and 2000 m depth (c and d) at the Dyfamed site from February 1998 to February 2000. The gray lines represent the data on April 11, 1999 and February 22, 2000.

Fig. 4. TS diagrams at the Dyfamed site for the years 1998 and 1999. The data for the potential temperatures higher than 14°C are not shown. The dotted lines represent the isopycnals. (a) data from February 1998 to January 1999. (b) data from February 1999 to February 2000. (c) data for February 6, 1998, (thin line), March 16, 1998 (thick line). (d) data for February 4, 1999 (gray line), February 21, 1999 (thin line), March 19, 1999 (thick line). (e) data for December 18, 1999 (gray line), January 30, 2000 (thin line), February 22, 2000 (thick line).

Fig.5. Total alkalinity at the Dyfamed site as a function of depth (a) and as a function of salinity (b). The dots denote the samples above the LIW salinity maximum and the circles, the samples below the LIW salinity maximum. The lines represent the regression lines for the two data sets.

Fig.6. Vertical distribution of the pH at 25°C at the Dyfamed site (a) and temporal variations of the pH at 25°C between 0 and 200 m (b).

Fig.7. Vertical distribution of TCO₂ at the Dyfamed site (a) and temporal variations of TCO₂ (μmol kg⁻¹) normalized at S = 38.4 between 0 and 200 m (b).

Fig.8. (a) pH at 25°C versus TCO₂ normalized to S = 38.4. The dots denote the samples above the LIW salinity maximum and the circles, the samples below the LIW salinity maximum. The line represents the regression line for the first data set. (b) pH at 25°C versus fCO₂ normalized to 13°C.

Fig.9. TCO_2 versus salinity. (a) all the data. (b) samples below the LIW salinity maximum. The lines represent the regression line for the samples below the LIW salinity maximum.

Fig. 10. TCO_2 versus salinity for the samples above the LIW salinity maximum. (a) winter stations. The circles correspond to the measurements in February and March 1998, January and February 1999. The triangles correspond to the measurements from March to May 1999 and in January and February 2000. (b) samples of all stations from depths between 200 m and the LIW maximum salinity.(c) samples of the stations not represented in (a) from depths between 50 and 150 m. The circles denote the samples from 1998 and the triangles the samples from 1999 and 2000. (d) as (c), but for the depths between the surface and 40 m.

Fig.11. fCO_2 at the potential temperature (a) and fCO_2 normalized to 13°C (b) versus depth. (c) seasonal variations of fCO_2 at the potential temperature between 0 and 200 m depth.

Fig.12. (a) Vertical distribution of oxygen at the Dyfamed site (data from the oxygen probe). (b) temporal variations of oxygen between 0 and 200 m.

Fig.13. Oxygen versus salinity (a) and (b) and oxygen versus potential temperature (c) and (d). (a) and (c) correspond to the measurements from February 1998 to January 1999, (b) and (d) correspond to the measurements from February 1999 to February 2000 (data from the CTD and oxygen probes).

Fig.14. Oxygen and apparent oxygen utilization (AOU) versus TCO_2 above the LIW salinity maximum. (a) and (b) correspond to the data of 1998, (c) and (d), to the data of 1999 and 2000. The slope of the straight line is equal to the Redfield ratio $\text{O}_2:\text{C} = -138:106$. The oxygen data originate from Winkler titrations of samples taken on the same bottles as the pH and alkalinity samples.

Fig.15. Profiles of potential temperature and salinity between 0 and 800 m. (a) on February 21, 1999 (thin lines) and March 19, 1999 (thick lines). (b) on January 30, 2000 (thin lines) and February 22, 2000 (thick lines). (c) Oxygen profiles for the same days as in (a). (d) Oxygen profiles for the same days as in (b).

Fig.16. Mean contents of the water column in salt, oxygen and inorganic carbon during the two years of measurement. The contents are expressed in mmol m^{-3} for oxygen and TCO_2 and in kg m^{-3} for the salt. The circles and the thick lines indicate the averages for the 0 – 600 m column, the squares and the dashed lines, the averages for the 200 – 600 m column. The contents in salt and oxygen were calculated from continuous measurements, whereas the TCO_2 content was estimated from discrete measurements, which leads to a higher uncertainty.

Fig.17. (a) Salinity profiles on February 3 and 4, 1964 at $43^\circ18'N$, $7^\circ48'E$ (plus), $43^\circ07'N$, $8^\circ02'E$ (circles), $42^\circ56'N$, $8^\circ16'E$ (squares) (after Gostan, 1968). (b) Salinity profiles on March 12, 1969 at $43^\circ21'N$, $7^\circ40'E$ (upward pointing triangles), $43^\circ14'N$, $7^\circ56'E$ (stars), $43^\circ06'N$, $8^\circ00'E$ (left pointing triangles) (after Minas, 1971). (c) Oxygen profiles for the same stations as in (a). (d) Oxygen profiles for the same stations as in (b).

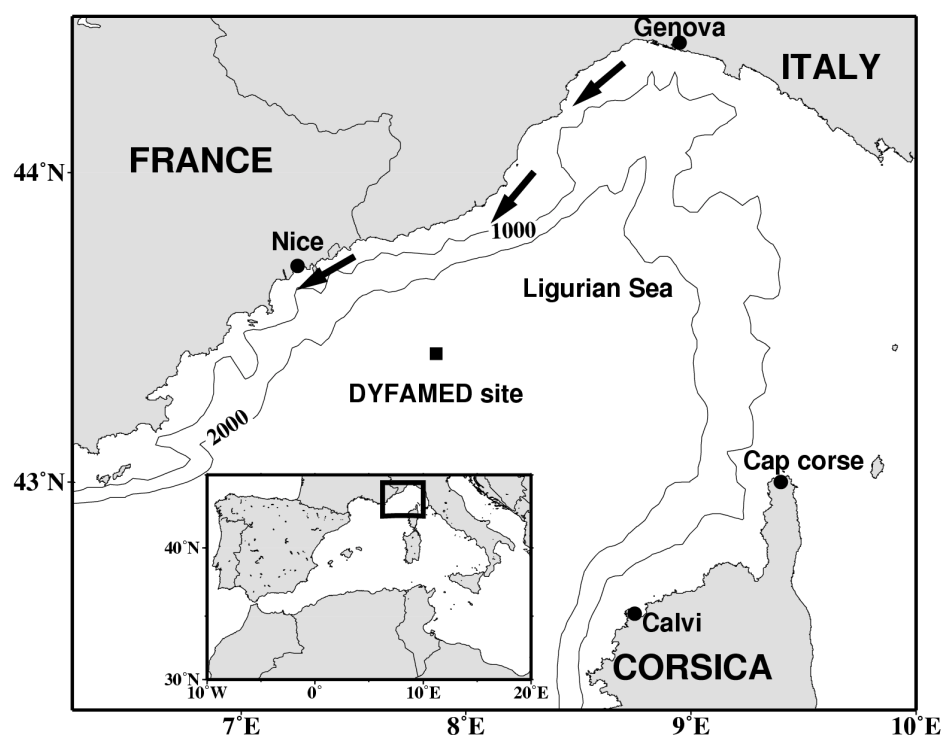


Figure 1

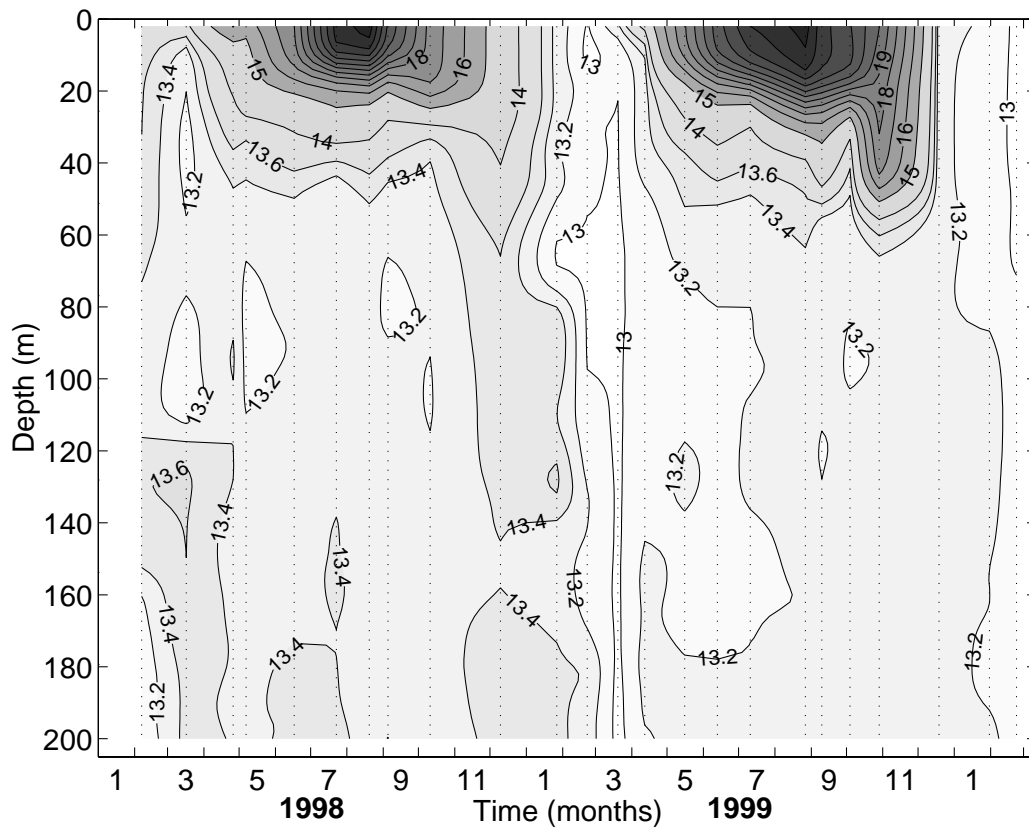


Figure 2

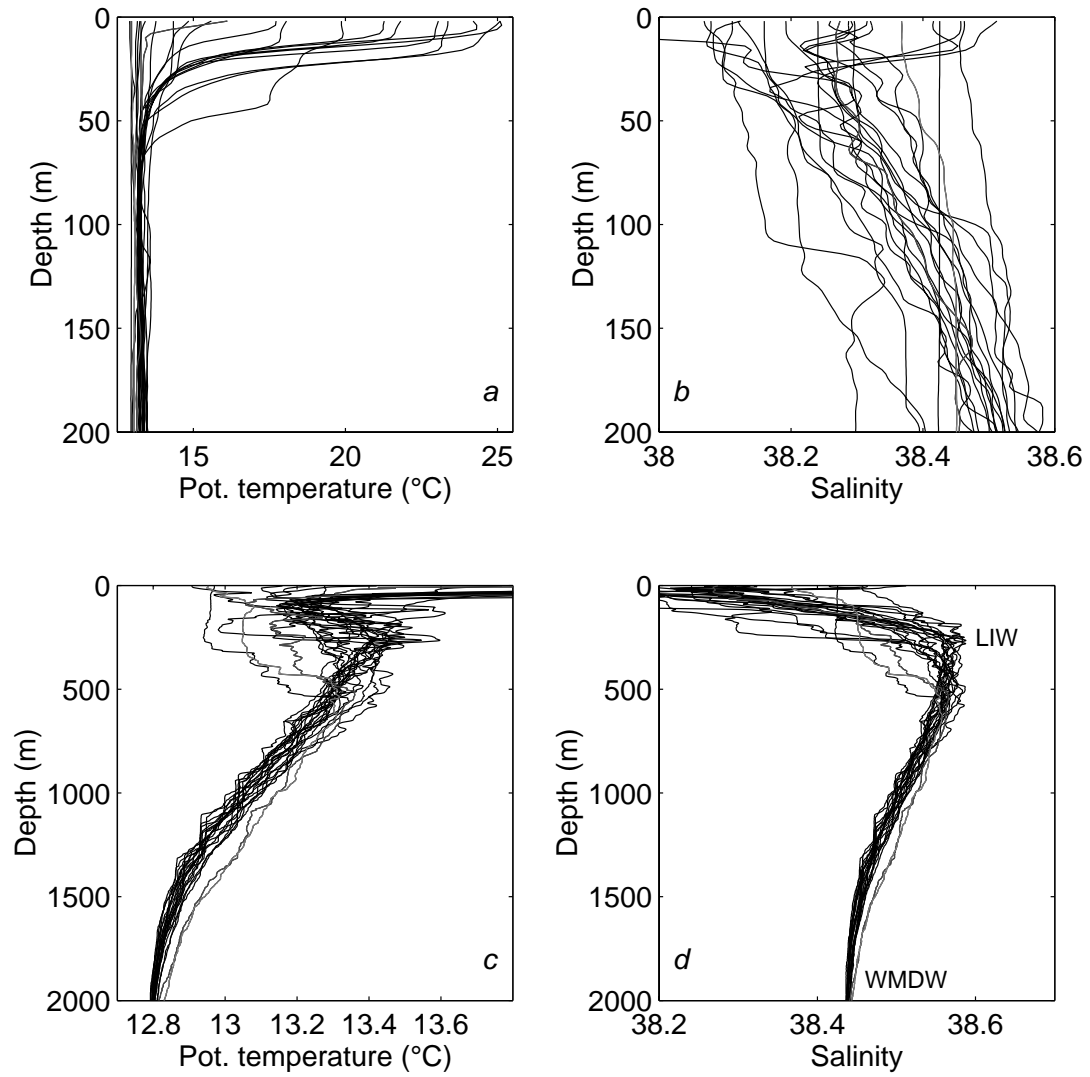


Figure 3

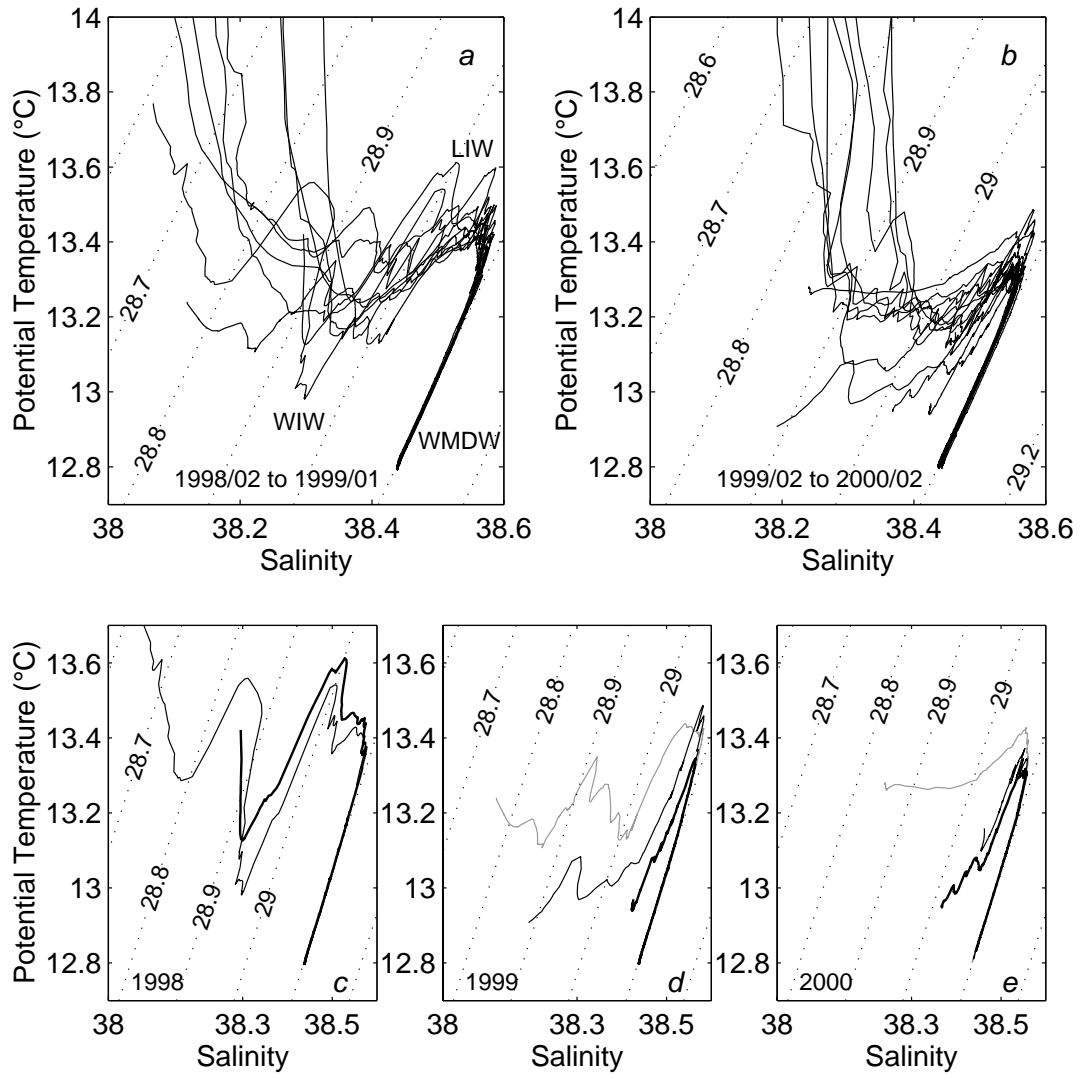


Figure 4

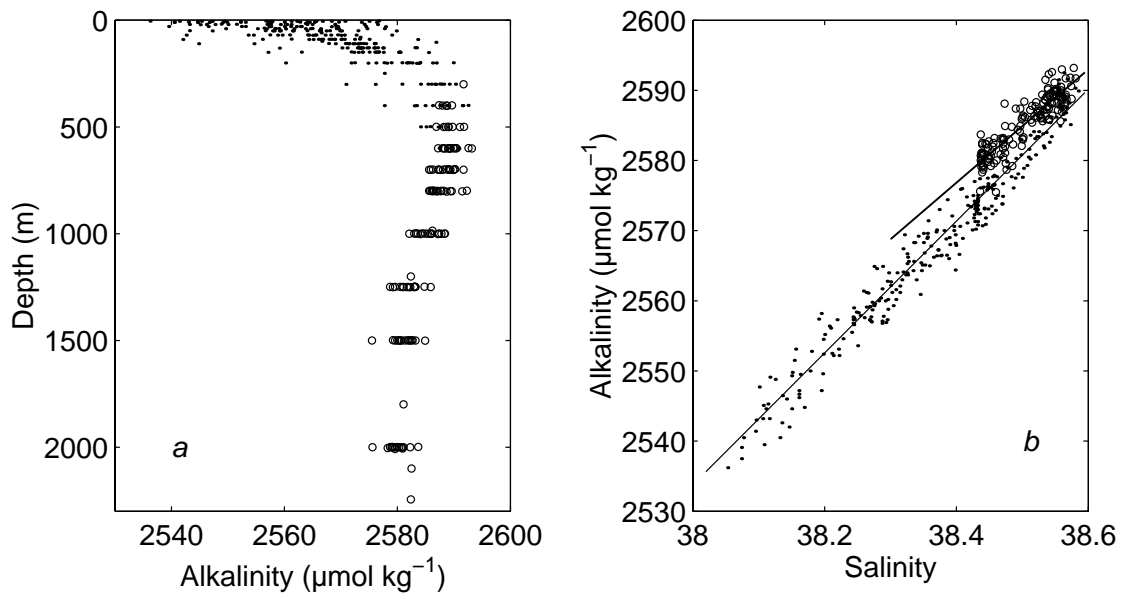


Figure 5

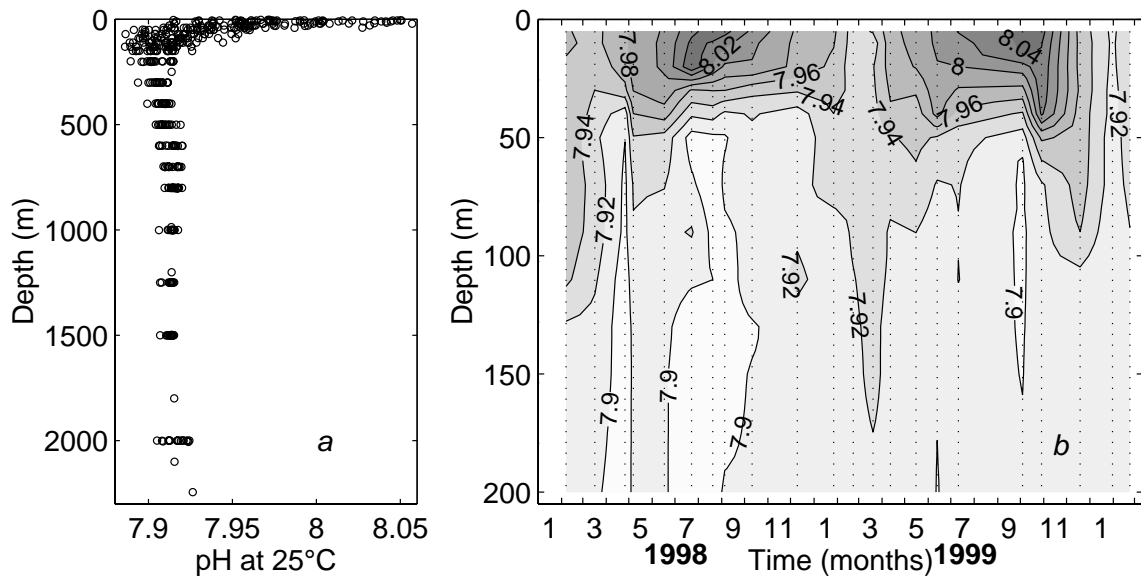


Figure 6

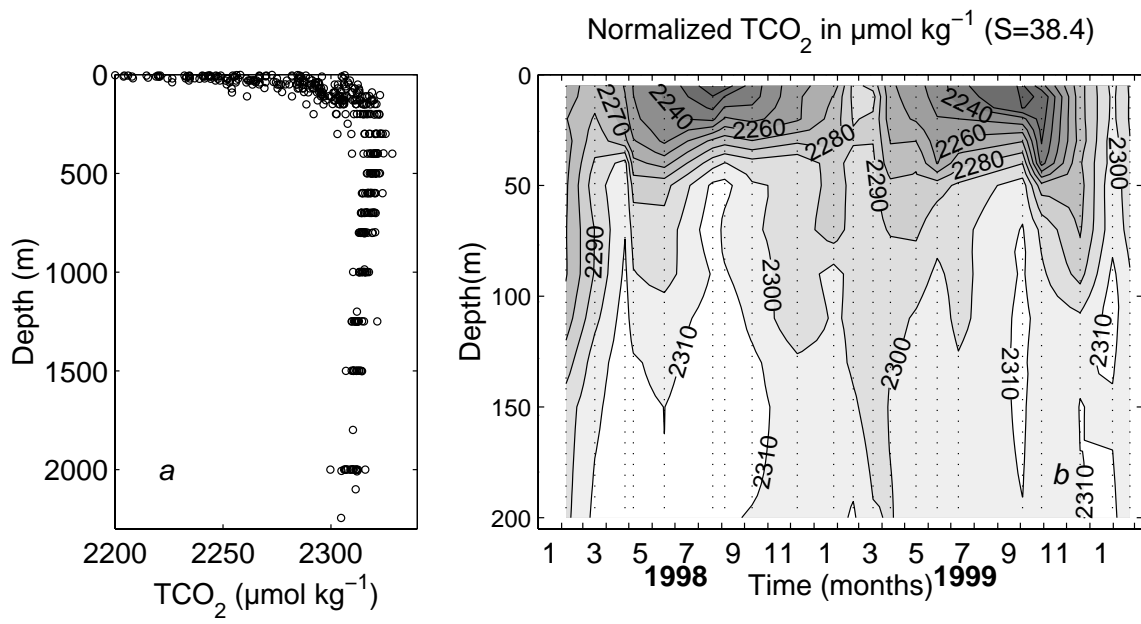


Figure 7

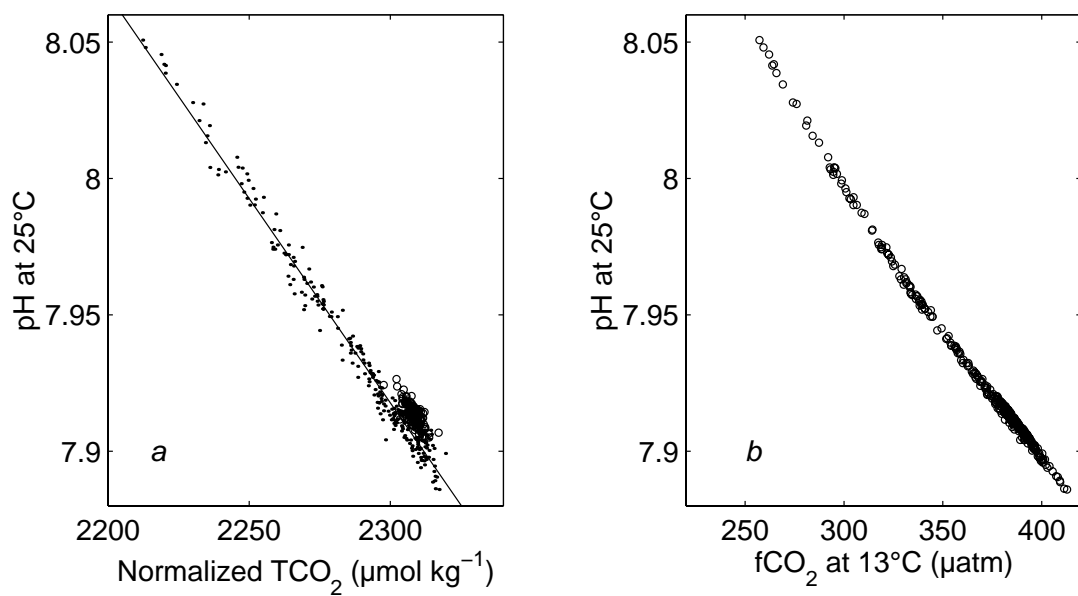


Figure 8

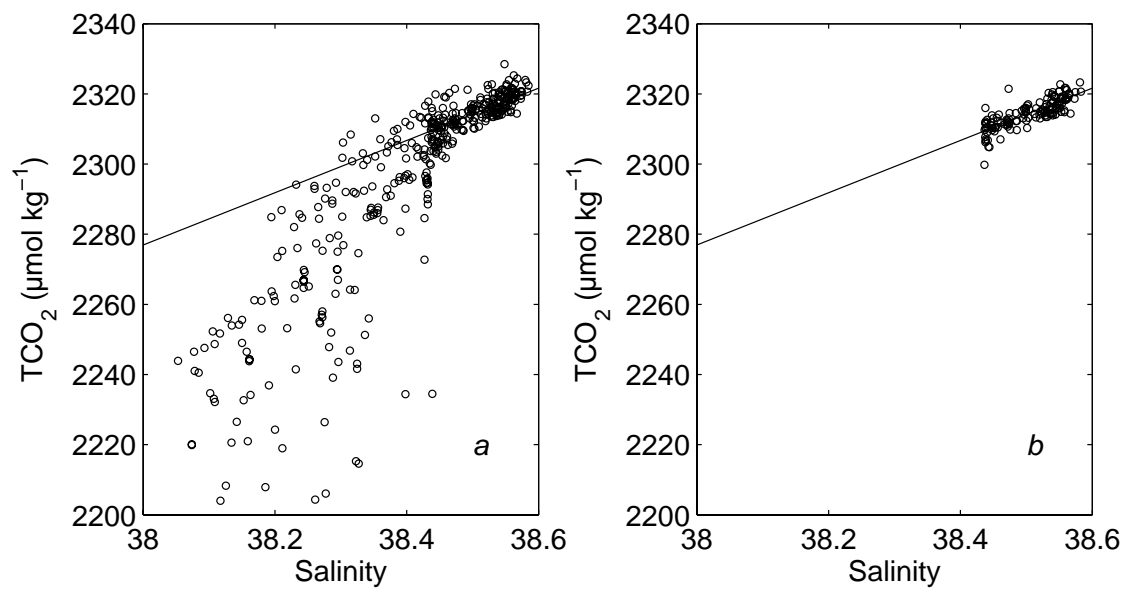


Figure 9

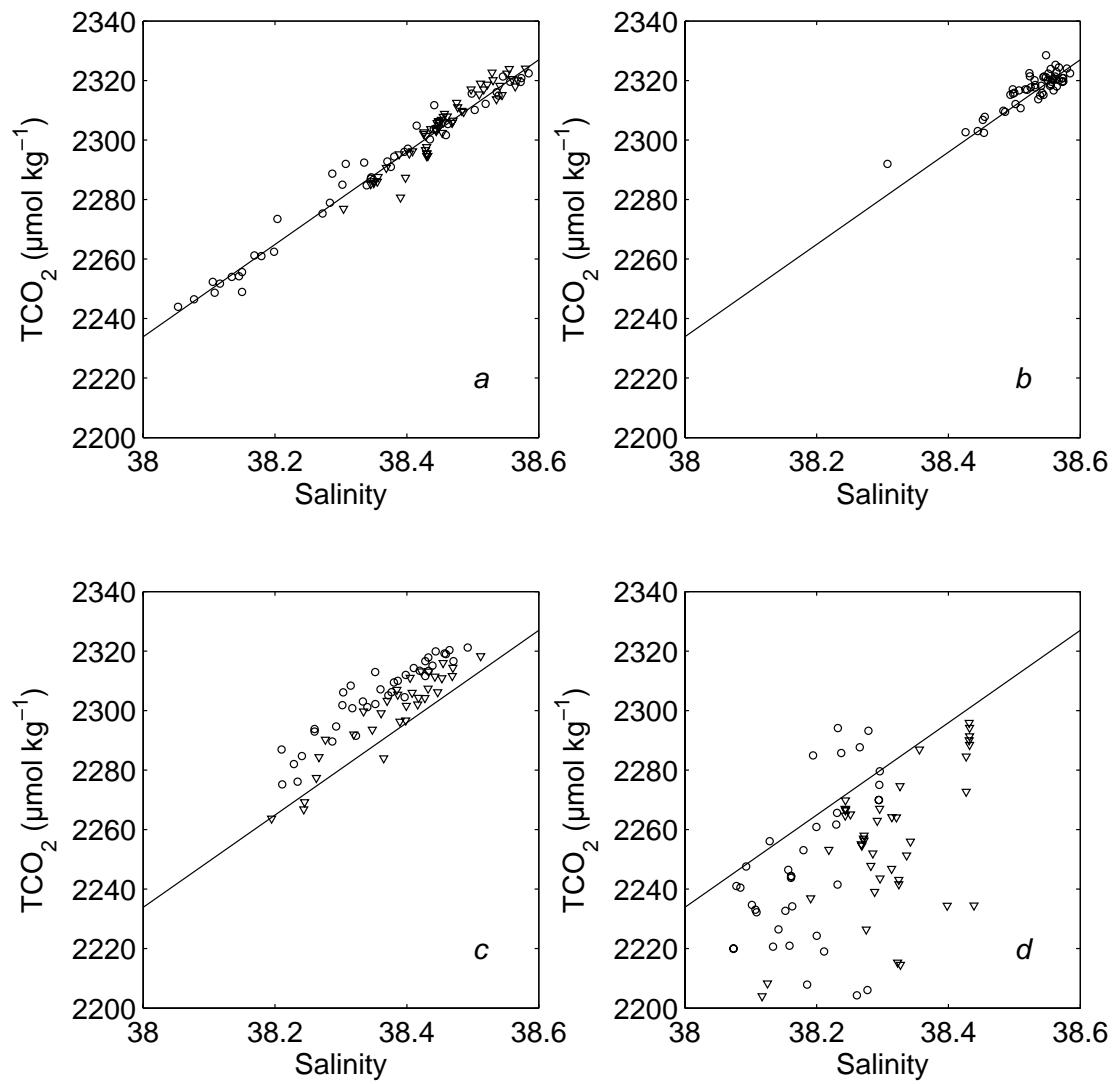


Figure 10

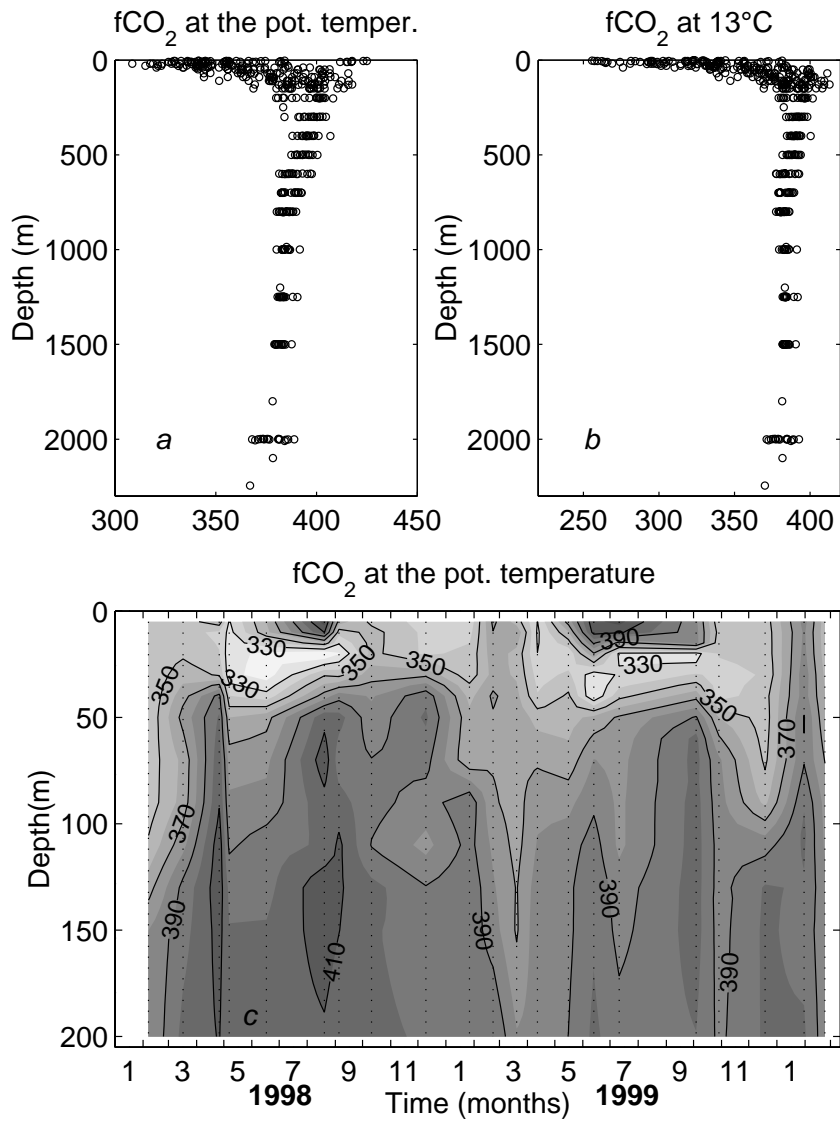


Figure 11

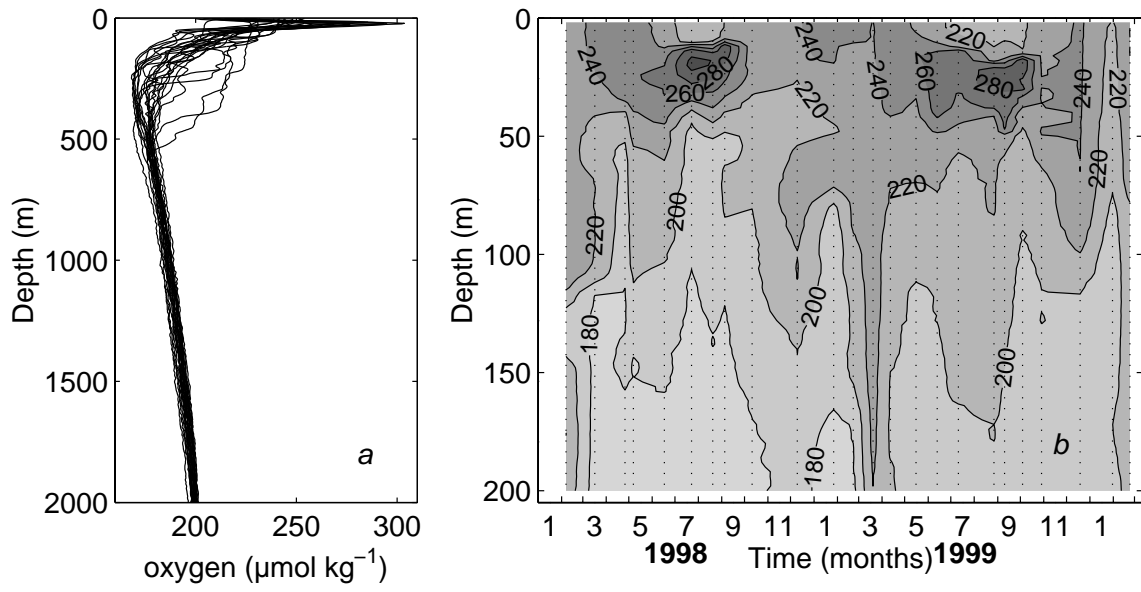


Figure 12

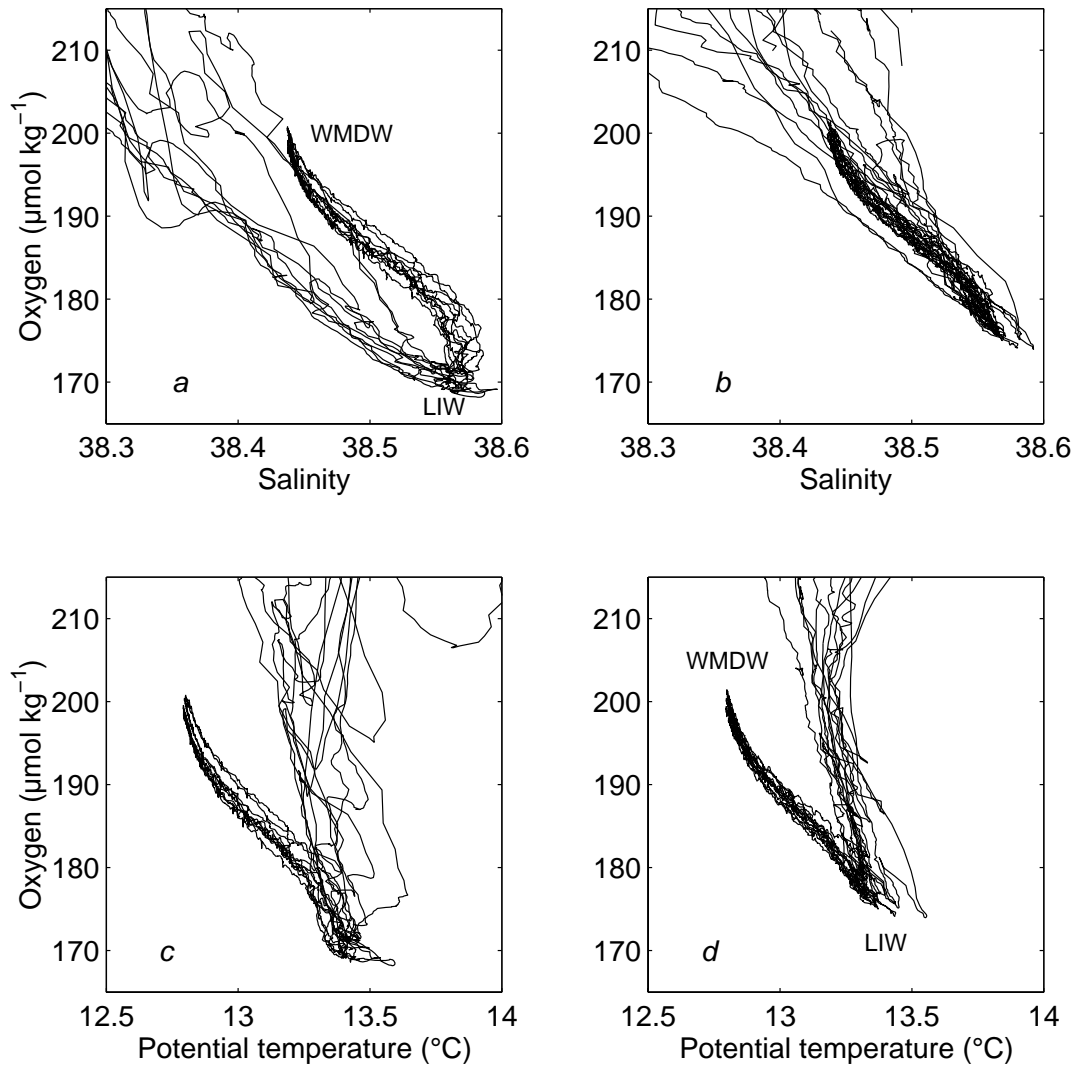


Figure 13

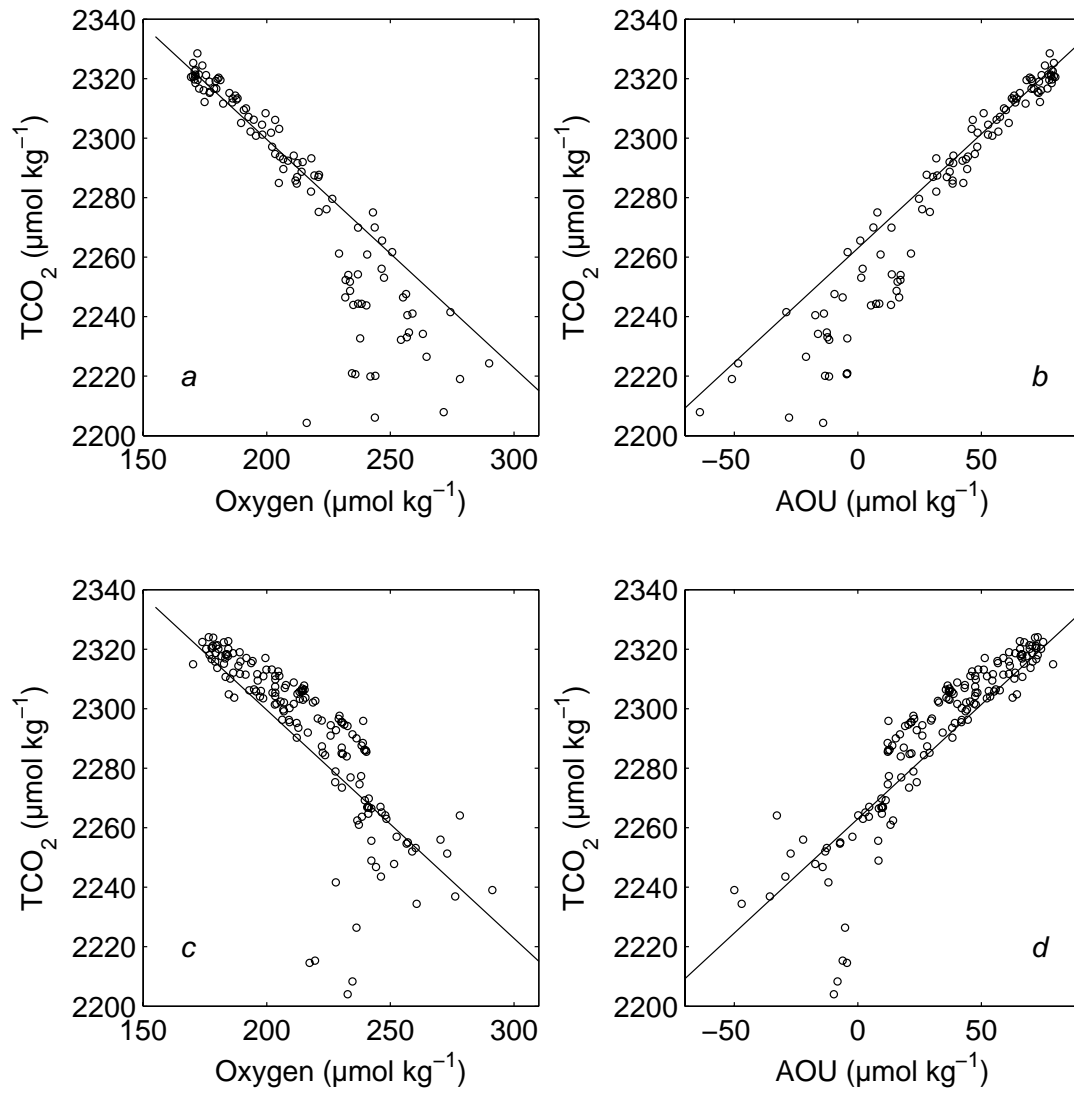


Figure 14

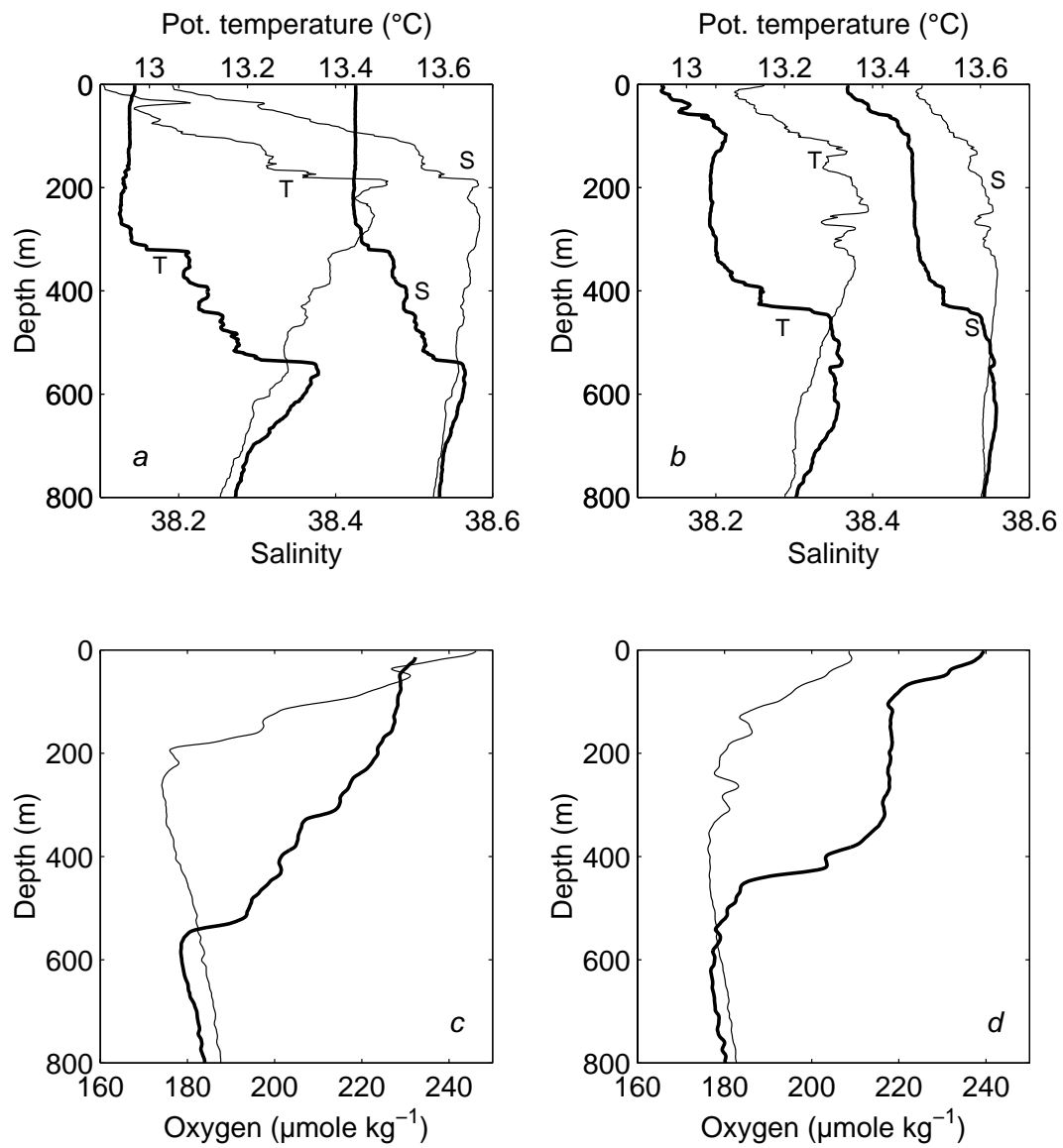


Figure 15

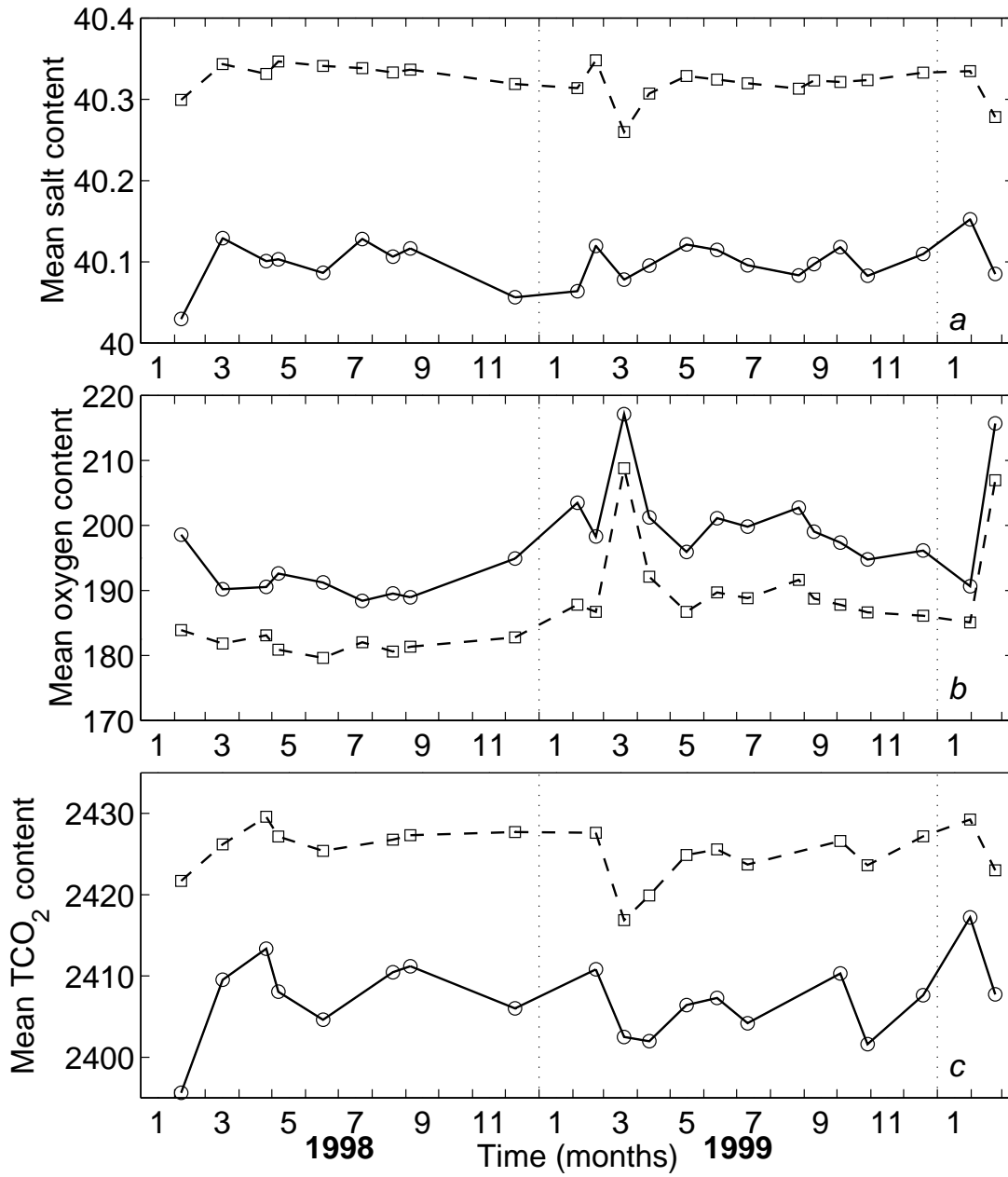


Figure 16

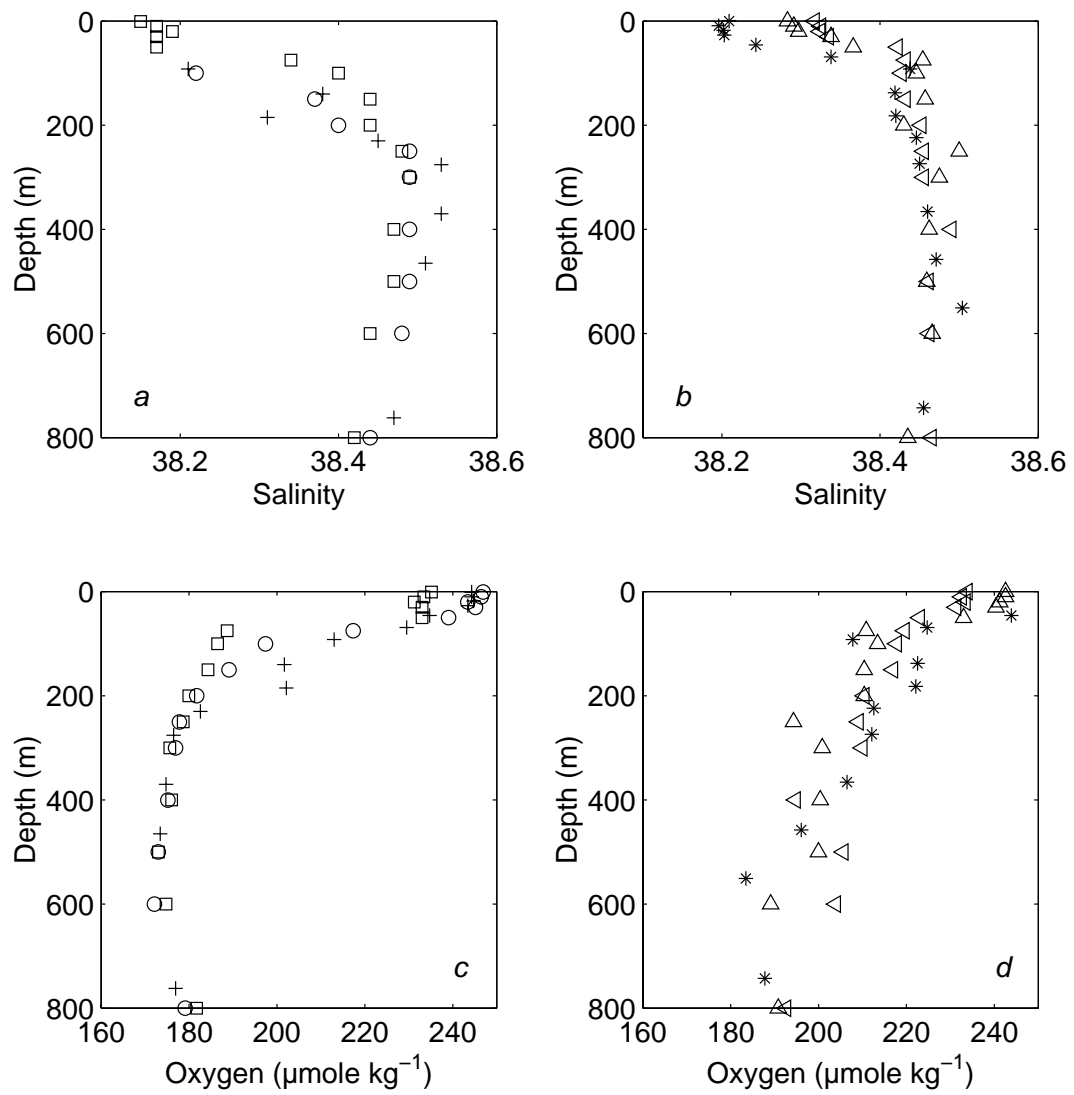


Figure 17

CHAPITRE VI

FLUX DE CO₂ A L'INTERFACE AIR-MER AU SITE DYFAMED

VI-1 GENERALITES

Le flux net de CO₂, F, à travers l'interface air-mer est entretenu par la différence de concentrations de CO₂, ΔC, entre l'air et l'eau de surface. La grandeur et la direction du flux sont proportionnelles à la valeur numérique et au signe de ΔC:

$$F = k_t \Delta C$$

La constante de proportionnalité, k_t, qui lie le flux à la différence de concentration, a les dimensions d'une vitesse, et est appelée indifféremment coefficient d'échange ou de transfert, ou encore vitesse de transfert. Suivant la loi de Henry, la différence de concentration, ΔC, peut être explicitée plus précisément sous la forme:

$$\Delta C = C_{\text{air}} - C_{\text{eau}} = s (p\text{CO}_{2\text{air}} - p\text{CO}_{2\text{eau}})$$

où s est le coefficient de solubilité du CO₂, pCO_{2air} et pCO_{2eau} les pressions partielles de CO₂ dans l'air et l'eau de mer.

La détermination du flux de CO₂, nécessite donc la connaissance du coefficient de solubilité, de la vitesse de transfert et du gradient de pression partielle. Le coefficient de solubilité est habituellement calculé à partir de la salinité et de la température en utilisant l'algorithme de Weiss (1974), et la pression partielle du CO₂ atmosphérique, pCO_{2air}, peut être déduite de mesures effectuées sur le bateau au-dessus de l'eau ou de valeurs obtenues dans un observatoire de la teneur de l'atmosphère en CO₂, voisin du site de mesures. La détermination de la valeur de k_t, quant à elle, est beaucoup plus problématique.

VI-2 FORMULATIONS GENERALES DU COEFFICIENT DE TRANSFERT

La valeur de la vitesse de transfert est fonction du degré d'agitation de la couche superficielle de l'eau. Dans les conditions naturelles, cette agitation est produite par le vent. En l'absence de vent et de mouvement de l'eau, k_t serait directement proportionnelle au coefficient de diffusion moléculaire du gaz dans la phase liquide (D). En présence de vent, elle est reliée à la vitesse de friction dans l'eau, u_w^{*}, par une fonction non-linéaire (Jähne et al., 1987b):

$$k_t \propto Sc^{-n} u_w^*$$

où $Sc = (\nu/D)$ représente le rapport de la viscosité cinématique de l'eau (ν) sur le coefficient de diffusion moléculaire du gaz dans l'eau. Ce rapport est appelé nombre de Schmidt et il dépend de la nature du gaz, de la salinité et de la température. L'exposant du nombre de Schmidt, n , dépend de l'état de la surface (lisse, agitée ou couverte de bulles), et varie de 2/3 (pour des vents faibles) à 1/2 (pour des vents modérés à élevés). Suivant les auteurs, la transition entre le régime où $n=2/3$ et celui où $n=1/2$, a lieu à des vitesses de vent différentes.

VI-2-1 Méthodes de mesure

Du point de vue expérimental, il faut distinguer les mesures en laboratoire (soufflerie dans des tunnels à vent), des mesures en milieu réel (sur lac ou sur mer).

Les mesures en soufflerie ont permis d'identifier trois régimes de vent différenciant les processus physiques mis en jeu dans les échanges:

- le régime de la surface lisse pour des vents faibles jusqu'à des vitesses de $5 \pm 3 \text{ m s}^{-1}$, pour lequel k_t est proportionnel à $Sc^{-2/3}$ (Deacon, 1977); les échanges sont très faibles.
- le régime de la surface agitée de 5 à $10\text{-}12 \text{ m s}^{-1}$, où la présence des vagues accroît nettement les échanges; les expériences montrent une dépendance de k_t en $Sc^{-1/2}$
- le régime des vagues déferlantes au-delà de $10\text{-}12 \text{ m s}^{-1}$, engendrent la formation de bulles à la surface qui augmentent fortement les échanges. La dépendance de k_t avec Sc reste cependant encore mal connue; Wanninkhof et al., (1993) et Jean-Baptiste et Poisson (2000) suggèrent que l'exposant n continue à diminuer pour des régimes plus turbulents (n tendant vers $0.3\text{-}0.2$).

Les mesures en milieu réel les plus courantes reposent soit sur des observations géochimiques, où l'on utilise la distribution d'éléments radioactifs, comme le ¹⁴C (naturel et artificiel) (Broecker et Peng, 1984) ou le déficit en radon (²²²Rn) (Smethie et al., 1985), soit sur des mesures expérimentales de l'évolution d'un traceur chimique, comme l'hexafluorure de soufre (SF₆) et l'hélium (³He) (Jean-Baptiste et Poisson, 2000; Wanninkhof et al., 1985; Wanninkhof et al., 1987).

VI-2-2 Différentes formules empiriques proposées

Liss et Merlivat (1986). Liss et Merlivat (1986) ont réalisé une synthèse des travaux énumérés précédemment. Ils en ont déduit une relation empirique entre k_t et v , la vitesse du vent à 10 mètres au dessus de la surface de l'eau, sur la base des mesures de Wanninkhof et al., (1985) pour des vitesses de vent inférieures à 8 m s^{-1} , et de mesures en soufflerie pour des vitesses supérieures (Broecker et Siems, 1984). Cette relation comporte trois parties linéaires correspondant aux différents régimes de vent, soit pour l'eau à une température de 20°C et une vitesse du vent mesurée à 10 m de hauteur:

$$k_{20} = 0.17 v \quad \text{pour } v \leq 3.6 \quad (\text{VI.1a})$$

$$k_{20} = 2.85 v - 9.65 \quad \text{pour } 3.6 < v \leq 13 \quad (\text{VI.1b})$$

$$k_{20} = 5.9 v - 49.3 \quad \text{pour } v > 13 \quad (\text{VI.1c})$$

où k_{20} est exprimé en cm h^{-1} et v en m s^{-1} .

Pour des températures différentes de 20°C , il faut tenir compte des variations de Sc avec la température, ce qui peut être fait en utilisant les données de Jähne (1980), puisque $k_t \propto Sc^{-2/3}$ pour $v \leq 3.6 \text{ m s}^{-1}$ et $k_t \propto Sc^{-1/2}$ pour des vents plus élevés:

$$k_t = 0.17 v (Sc/600)^{-2/3} \quad \text{pour } v \leq 3.6 \quad (\text{VI.1d})$$

$$k_t = (2.85 v - 9.65) (Sc/600)^{-1/2} \quad \text{pour } 3.6 < v \leq 13 \quad (\text{VI.1e})$$

$$k_t = (5.9 v - 49.3) (Sc/600)^{-1/2} \quad \text{pour } v > 13 \quad (\text{VI.1f})$$

où 600 est la valeur de Sc pour le CO₂ dans l'eau douce à 20°C .

La figure VI.1 compare les valeurs des coefficients de transfert déduites des trois équations de Liss et Merlivat (1986) à celles obtenues par la méthode du ¹⁴C et du radon et des études de laboratoire (tunnel à vent).

Employée à une échelle globale, cette relation trilineaire conduit à un coefficient d'échange global de $3.6 \times 10^{-2} \text{ mol m}^{-2} \text{ an}^{-1} \mu\text{atm}^{-1}$, inférieur à celui estimé par les méthodes du ¹⁴C ($6.1 \times 10^{-2} \text{ mol m}^{-2} \text{ an}^{-1} \mu\text{atm}^{-1}$) (Broecker et al., 1986; Etcheto et Merlivat, 1988).

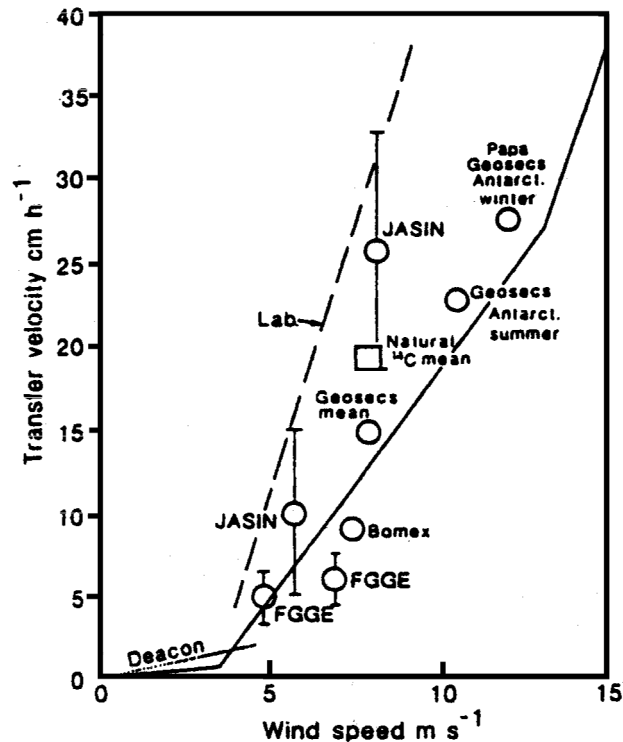


Figure VI.I: Relation du coefficient de transfert du CO₂ à l'interface air-mer pour un nombre de Schmidt de 600, en fonction de la vitesse du vent mesuré à une hauteur de 10 m au-dessus de la mer. Comparaison des courbes de prédictions des équations (VI.1a), (VI.1b) et (VI.1c) (lignes en trait plein), des résultats de mesures de radon (cercles), des mesures du ¹⁴C naturel (carré), des résultats d'étude en soufflerie (larges pointillés) et des prédictions du modèle de Deacon (1977) (pointillés fins) (d'après Liss et Merlivat (1986)).

Wanninkhof (1992). La vitesse d'échange étant une fonction croissante et non-linéaire de la vitesse du vent, Wanninkhof (1992) suggère la prise en compte de l'échelle de temps des variations de la vitesse du vent mesurée, pour le calcul de la vitesse d'échange. Il propose de distinguer la vitesse d'échange calculée à partir de moyennes à long terme des vitesses de vent (c'est-à-dire > à 1 mois), comme celle obtenue à partir des inventaires globaux de ¹⁴C, de celle calculée à partir de vitesses de vent instantanées ou stationnaires sur de courtes échelles de temps. Cette différence dans l'expression des vitesses d'échange justifie le fait que la relation de Liss et Merlivat (1986) qui est basée sur de courts intervalles de temps de mesures (1 à 2 jours), sous-estime l'échange calculé à partir de vents moyennés sur une longue période au niveau de l'océan global. Wanninkhof (1992) propose deux équations reliant la vitesse d'échange à celle du vent. L'une est basée sur les moyennes de vitesses de vent mesurées sur

une longue période v_{av} (équation VI.2a) et l'autre est établie pour des vents stationnaires ou instantanés mesurés par les anémomètres (équation VI.2b) en supposant que la distribution de la vitesse du vent suit une distribution de Weibull:

$$k_{av} = 0.39 v_{av}^2 (Sc/660)^{(-1/2)} \quad (VI.2a)$$

$$k_t = 0.31 v^2 (Sc/660)^{(-1/2)} \quad (VI.2b)$$

Wanninkhof (1992) propose un polynôme du 3^{ème} degré de Sc en fonction de la température entre 0 et 30°C et pour une salinité de 35, qui permet de calculer le coefficient d'échange à une température de l'eau de mer différente de 20°C à laquelle Sc=660. Le nombre de Schmidt du CO₂ est égal 660 dans l'eau de mer à 20°C et à 600 dans l'eau douce à 20°C.

Quand la relation (VI.2a) est appliquée à l'échelle globale, elle est en bon accord avec la vitesse moyenne d'échange déterminée par la méthode du ¹⁴C ($k_{av} = 22 \text{ cm h}^{-1}$, (Broecker et al., 1985)).

Dans le cas de l'utilisation de vents instantanés, il faut ajouter à l'équation (VI.2b) le terme supplémentaire d'exaltation chimique du CO₂ qui intervient à des vitesses de vents faibles (<5 m s⁻¹). L'équation (VI.2b) se trouve modifiée en:

$$k_t = (2.5 (0.5246 + 1.6256 \times 10^{-2} t + 4.9946 \times 10^{-4} t^2) + 0.3 v^2) (Sc/660)^{(-1/2)} \quad (VI.2c)$$

où t est la température de l'eau en °C

Les différences importantes qui existent entre les différentes relations semblent principalement attribuées au fait que la vitesse du vent, bien qu'étant le paramètre le plus robuste disponible pour l'estimation des échanges, ne peut à elle seule décrire l'échange à l'interface air-mer. Les explications proposées pour réduire ou corriger ces différences sont: la présence de bulles en régime de vents forts (Asher et Wanninkhof, 1998; Woolf, 1997; Woolf, 1993), l'effet thermique de peau (Robertson et Watson, 1992), la présence de surfactants à la surface de l'eau associée à des vents faibles à modérés (Frew, 1997) et l'effet différent d'un vent persistant ou bref sur le degré d'agitation de la mer.

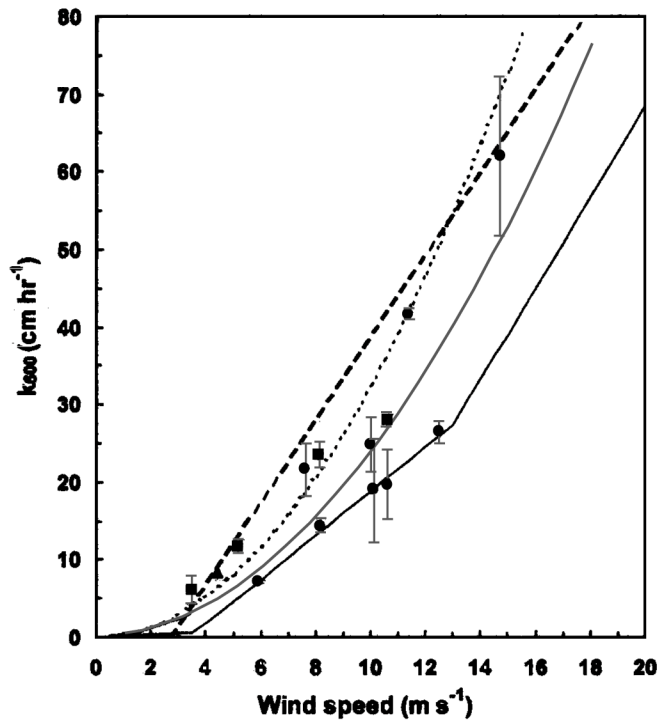


Figure VI.2: Comparaison des estimations du coefficient de transfert du CO₂ obtenues à partir de données de traceurs dans trois zones de l'océan (cercles, carrés et les triangles pleins) (voir texte). Y sont superposés la relation de Liss et Merlivat (1986) (équations (VI.1a), (VI.1b) et (VI.1c), ligne en trait plein), celle de Wanninkhof (1992) (équation (VI.2c), en pointillés courts) et celle de Smethie et al. (1985) (en pointillés longs). La relation de Nightingale et al. (2000) (équation (VI.4)) est illustrée par la ligne grise en trait plein (d'après Nightingale et al. (2000)).

Wanninkhof et McGillis (1999). Pour tenir compte de l'effet de surfactants sur la vitesse d'échange lors de vents faibles et d'autre part de son augmentation par la présence de bulles associées à des vents forts, Wanninkhof et McGillis (1999) proposent une nouvelle relation cubique entre la vitesse du vent et la vitesse d'échange, de la forme:

$$k_t = 0.0283 v^3 (Sc/660)^{-1/2} \quad (\text{VI.3})$$

définie pour des vents stationnaires ou mesurés sur une courte période.

Nightingale et al., (2000). L'utilisation conjointe de deux traceurs chimiques (SF₆ et ³He) et d'un traceur microbien dans trois zones du milieu marin, et leur réinterprétation à partir des données antérieures de Asher et Wanninkhof (1998), Wanninkhof (1997), Wanninkhof et al., (1993) et Watson et al., (1991), a permis à Nightingale et al., (2000)

d'établir une relation optimale intermédiaire entre celle de Liss et Merlivat (1986) et de Wanninkhof (1992) (figure VI.2):

$$k_t = (0.222 v^2 + 0.333 v) (Sc/600)^{-1/2} \quad (\text{VI.4})$$

Cette étude a aussi permis de confirmer la valeur de l'exposant du nombre de Schmidt pour les régimes de vagues déferlantes (création de bulles), $n=1/2$.

Selon ces auteurs, la relation (VI.4) explique 80% de la variance totale des données de k_t , la variabilité restante étant due à d'autres facteurs non pris en compte dans l'expression du vent et qui influencent les échanges.

L'intérêt principal de ces relations est d'obtenir une cartographie à l'échelle mondiale des vitesses d'échange, de quantifier le flux net de CO₂ entre l'air et l'eau à l'échelle globale et annuelle et d'en déduire les zones puits et source de CO₂ à la surface de l'océan. Toutefois, l'utilisation d'une relation plutôt qu'une autre dans le calcul des flux de CO₂ à l'interface air-mer conduit à des résultats qui diffèrent d'un facteur 2 (voir par exemple, Tans et al., 1990).

VI-2-3 Choix parmi ces différentes formules

La valeur du coefficient d'échange de CO₂, k_t , étant encore difficile à évaluer, nous avons utilisé dans notre étude, les deux relations coefficient d'échange-vitesse du vent les plus couramment utilisées: celle de Liss et Merlivat (1986) et celle de Wanninkhof (1992) car elles conduisent respectivement à des plus basses et à des plus hautes estimations du calcul des flux. Nous nous sommes aussi intéressés à la formulation la plus récente, celle de Wanninkhof et McGillis (1999). Parmi les différentes formulations proposées par Wanninkhof (1992) et Wanninkhof et McGillis (1999), nous avons choisi celles établies pour des vents stationnaires, en tenant compte du terme d'exaltation chimique qui intervient pour des vitesses de vent inférieures à 5 m s⁻¹. Les notations L&M, Wa92 et Wa99 feront référence dans la suite de ce travail à ces trois relations. Leurs représentations respectives en fonction de la vitesse du vent, sont montrées sur la figure VI.3.

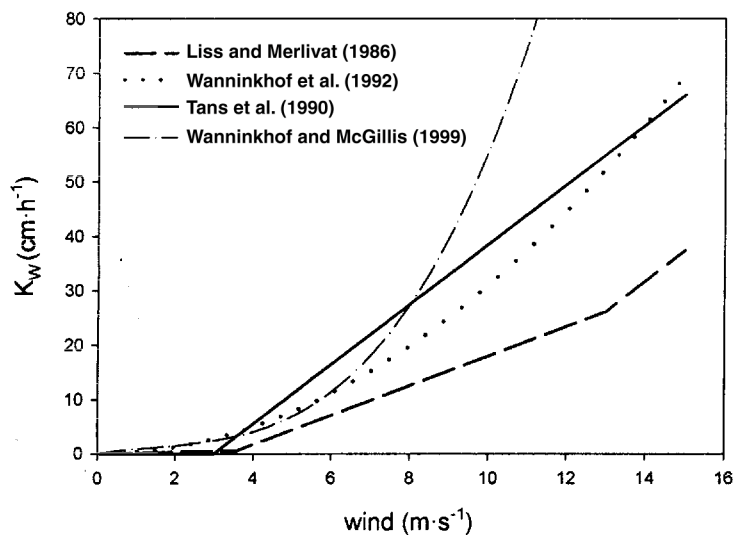


Figure VI.3: Différentes relations du coefficient de transfert du CO₂ à l'interface air-mer pour un nombre de Schmidt de 600, en fonction de la vitesse du vent mesuré à une hauteur de 10 m au-dessus de la mer (d'après Perez et al. (2001)). Celles de L&M, de Wa92 et de Wa99 sont utilisées dans ce travail de thèse.

VI-3 CALCUL DU FLUX MENSUEL DE CO₂ A L'INTERFACE AIR-MER AU SITE DYFAMED

Ne disposant que de mesures mensuelles de pCO₂ au site Dyfamed en dehors des périodes de fonctionnement de la bouée Carbone, les flux calculés sont obligatoirement des flux mensuels. L'estimation des flux au site Dyfamed est confrontée à l'absence de cohérence temporelle entre les différents jeux de données indispensables à son estimation (fraction molaire de CO₂ atmosphérique, pression atmosphérique, humidité de l'air et température de l'air pour le calcul de pCO_{2air}; vitesse du vent et température de l'eau pour le calcul du coefficient d'échange). En l'absence de mesures permanentes et simultanées de ces différents paramètres, il faut trouver un compromis qui les harmonise. En effet, la fréquence d'acquisition des divers paramètres est résumée ci-dessous:

- mesures de pCO₂ et de température dans les eaux de surface à intervalles de temps de l'ordre de un mois.
- fractions molaires de CO₂ dans l'atmosphère issues des moyennes mensuelles mesurées aux deux stations d'observation les plus proches (Italie).
- température et humidité de l'air, pression atmosphérique, vitesse du vent et température de l'eau mesurées toutes les heures depuis mars 1999 par une bouée de la Météorologie Nationale, mouillée au site Dyfamed.
- vitesse du vent mesurée aux stations météorologiques côtières les plus proches: Nice (toutes les heures), Calvi, et Cap Corse (toutes les trois heures), pour la période de février 1998 à février 1999.

L'acquisition des différents jeux de données n'étant pas régulière et afin d'harmoniser les calculs pour une meilleure estimation du flux mensuel moyen $\langle F \rangle$, nous avons choisi d'interpoler au jour 15 de chaque mois les moyennes de pCO_{2eau}, de salinité et de température de l'eau obtenues pour chaque visite du site (cf. tableau III.2). Lorsque nous avons disposé de données acquises à une fréquence plus forte que le mois, nous avons utilisé leur moyenne sur le mois, mais nous avons fait le calcul de k_t à partir des données instantanées avant de le moyenniser à l'échelle du mois, pour prendre en compte la non-linéarité de la relation k_t -vitesse du vent. Dans ces conditions, $\langle F \rangle$ exprimé en mmol m⁻² mois⁻¹, peut s'écrire:

$$\langle F \rangle = \langle k \rangle \langle s \rangle (\langle pCO_{2air} \rangle - \langle pCO_{2eau} \rangle) \quad (VI.5)$$

VI-3-1 Estimation de l'erreur sur les différents termes de ce calculErreur sur $\langle pCO_{2air} \rangle$

Le calcul de $\langle pCO_{2air} \rangle$ nécessite de connaître la fraction molaire moyenne mensuelle de CO₂ atmosphérique, la pression atmosphérique, l'humidité, et la température de l'air moyennes mensuelles.

Nous disposons de deux séries de moyennes mensuelles des fractions molaires de CO₂ atmosphériques: (1) une série recueillie entre 1992 et 1997 au Monte Cimone (site terrestre dans les Apennins du Nord) (Colombo et Santaguida, 1998), et (2) une série issue des mesures recueillies à l'île de Lampedusa de 1998 à 2000 (site marin, situé à mi-chemin entre l'île de Malte et les côtes tunisiennes) (Chamard et al., 2001) (voir leur localisation figure II.1). L'évolution annuelle et les moyennes annuelles des fractions molaires mesurées aux sites de Monte Cimone et de l'île de Lampedusa sont représentées sur la figure VI.4a. L'amplitude des variations saisonnières est de l'ordre de 10 ppm, les valeurs sont minimales en été (juillet-septembre) et maximales en hiver (février-mars). Les mesures des dernières années au site de Monte Cimone ne sont pas encore publiées. Les moyennes annuelles pour la période 1992-1997 augmentent de 356 à 364.4 ppm, ce qui correspond à une croissance moyenne de 1.69 ppm par an. Au site de l'île de Lampedusa, elles varient de 360.8 à 371.9 ppm avec une augmentation moyenne de 1.68 ppm par an pendant les 8 années considérées (1993-2000). L'écart mensuel entre le site marin et le site terrestre sur les cinq années communes est en moyenne de 1.7 ppm. Il est maximum les trois premières années pendant lesquelles il varie de 2.1 à 2.9 ppm (figure VI.4b). Par contre pour les années 1996 et 1997 il y a une très bonne correspondance entre les cycles annuels du site de Lampedusa et du Monte Cimone, et l'écart moyen mensuel entre les deux sites devient alors égal à 0.3 ppm en 1996 et à 0.5 ppm en 1997, bien que l'écart-type sur les fractions molaires mensuelles de CO₂ soit de quelques ppm (de l'ordre de 2 ppm) (Ciattaglia et al., 1987).

Etant donné la bonne correspondance entre les deux séries de mesures, et ne disposant pas des données du Monte Cimone pour la période qui nous intéresse, nous avons retenu les valeurs relevées à l'île de Lampedusa, qui a par ailleurs l'avantage d'être un site plus marin.

Les écarts moyens mensuels entre le site marin et le site terrestre pour les années 1996 et 1997 permettent d'estimer l'erreur sur $\langle xCO_{2air} \rangle$ à 0.4 ppm.

Le passage des fractions molaires moyennes mensuelles aux pressions partielles de CO₂ atmosphérique se fait à l'aide de l'équation:

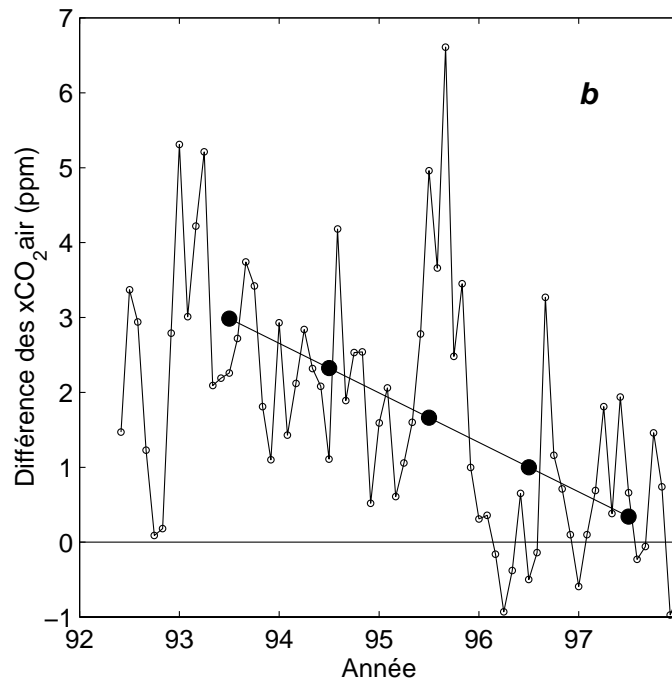
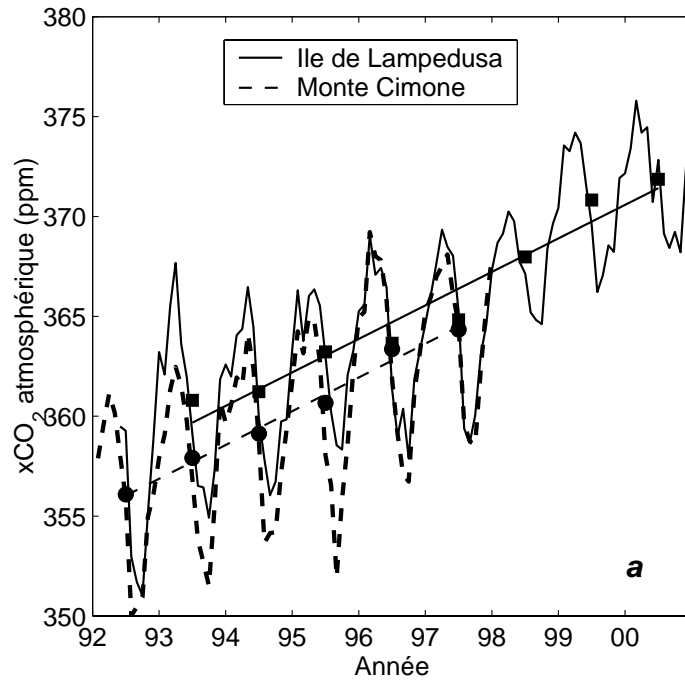


Figure VI.4: (a) Variations annuelles des fractions molaires atmosphériques de CO_2 ($x\text{CO}_2$) mesurées aux sites de Lampedusa de 1992 à 2000 et du Monte Cimone de 1992 à 1997. Les moyennes annuelles des fractions molaires et la tendance sur les années de mesure, sont représentées: par des carrés noirs reliés par la droite continue pour le site de Lampedusa, et par des cercles noirs reliés par la droite en pointillé, pour le site du Monte Cimone. (b) Ecarts mensuels entre les fractions molaires du site de Lampedusa et celles du Monte Cimone ($^\circ$) et tendance de l'écart moyen annuel (cercles noirs reliés par la droite).

$$\langle p\text{CO}_{2\text{air}} \rangle = \langle x\text{CO}_{2\text{air}} \rangle (\langle P_{\text{atm}} \rangle - \langle x \rangle \langle f \rangle / 100) / 1013.25$$

quand $p\text{CO}_{2\text{air}}$ est exprimé en atm et P_{atm} en hPa.

La pression atmosphérique (P_{atm}), le pourcentage d'humidité dans l'air (x) et la pression partielle de vapeur d'eau (f , fonction de la température de l'air, cf. algorithme de Weiss et Price (1980)), ont été mesurés toutes les heures depuis mars 1999 à la bouée Météo. Pour la période antérieure, nous avons supposé que P_{atm} est égale à la pression atmosphérique standard ($P_a=1013.25$ hPa), que le taux d'humidité est de 75% ($x_a=75\%$ correspond à la valeur moyenne observée à la bouée Météo), et nous avons déduit la température moyenne mensuelle de l'air de la température moyenne mensuelle de l'eau et de l'écart entre température de l'eau et température de l'air mesuré pour le même mois de mars 1999 à mars 2001 à la bouée Météo (T_a). En effet, la comparaison des écarts mensuels entre température de l'air et température de l'eau mesurés à la bouée Météo de mars 1999 à mars 2001, a montré que les deux températures étaient proches de mars à septembre (écart inférieur à 0.5°C). Par contre, cet écart augmente pendant la période de refroidissement (octobre à février): la température de l'air est inférieure de 1 à 2°C à la température moyenne mensuelle de l'eau. Ainsi, pour la période antérieure au mouillage de la bouée, mais pour les mois d'automne et d'hiver uniquement, nous avons décidé de reporter ces mêmes écarts mensuels à la température moyenne mensuelle de l'eau.

Nous avons examiné pour la période de mars 1999 à février 2000, la conséquence de l'utilisation de valeurs moyennes de P_a , x_a et T_a sur le calcul de $\langle p\text{CO}_{2\text{air}} \rangle$ par rapport à l'utilisation de valeurs horaires. La valeur moyenne annuelle des écarts mensuels est égale à 0.75 μatm . L'écart maximum est de 3.6 μatm et il est dû à des dépressions atmosphériques.

Erreur sur $\langle s \rangle$

Le coefficient de solubilité de CO₂ dans l'eau de mer, est fonction de la température de surface et de la salinité. L'intervalle de variation annuelle de la salinité de surface au site Dyfamed, est de l'ordre de 0.6 (cf. figure III. 19d); ainsi les changements de $\langle s \rangle$ associés à des variations de salinité sont très faibles (< 0.3%). Par contre une plus grande incertitude sur la valeur de $\langle s \rangle$, peut provenir d'une erreur sur la température. Pendant les périodes où les fluctuations de température sont importantes (printemps et automne), les différences entre les températures mensuelles moyennes déduites des mesures bateau et celles déduites des mesures à la bouée Météo peuvent atteindre 1°C. Une erreur de 1°C engendre une erreur sur $\langle s \rangle$ de l'ordre de 3%.

La présence "d'une peau froide" à l'interface air-mer (ou "cool skin") peut induire aussi une variation supplémentaire du coefficient de solubilité. Il est connu (Robertson et Watson, 1992; Van Scoy et al., 1995) que les premiers millimètres de la surface de l'eau (< 3 mm) sont caractérisés par des températures plus froides (température de peau) de 0.1 à 0.5°C par rapport à la couche de surface ("bulk mixed layer"). Cette différence de température superficielle disparaît avec le mélange turbulent induit par des vitesses de vent > 2.5-4 m s⁻¹. Quand elle existe, son effet est d'augmenter le terme ($k_s p\text{CO}_{2\text{air}}$) d'au maximum 1.5%.

Erreur sur <k>

Comme la relation entre le coefficient d'échange et la vitesse du vent n'est pas linéaire, il est préférable pour calculer un coefficient d'échange moyen mensuel <k>, de calculer d'abord des coefficients d'échange instantanés puis d'effectuer une moyenne de ces coefficients sur le mois, plutôt que de prendre la moyenne du vent sur un mois. La moyenne mensuelle de <k> dépend de la distribution de probabilité de la vitesse du vent pendant le mois, qui suit généralement la loi de probabilité de Weibull (Livingstone et Imboden, 1993; Wanninkhof, 1992). Un problème s'est imposé pour l'évaluation du coefficient d'échange moyen, pour la période où il n'existait pas de mesure de vitesse de vent au site Dyfamed. En l'absence de mesures de vent avant mars 1999, nous avons recueilli les données aux stations météorologiques côtières les plus proches: Nice, Calvi, et Cap Corse (cf. figure A3.1) et les avons comparées à celles de la bouée Météo pour la période commune (de mars à décembre 1999), en vue d'une extrapolation pour la période antérieure au mouillage de la bouée (février 1998 à février 1999). Les détails concernant la comparaison entre les valeurs de <k> estimées à la bouée et celles dérivées des différentes stations météorologiques, sont étudiés dans l'annexe 3. Il est apparu que sur la période commune de mesure de vitesses de vent aux quatre stations, les <k> évalués à partir des vitesses de vent mesurées au Cap Corse ajustées linéairement aux vitesses de la bouée Météo, reproduisaient le mieux les <k> estimés à partir des vitesses de vent mesurées à la bouée Météo (coefficient de corrélation de 0.97 en utilisant les formulations de L&M et de Wa92, et de 0.99 en utilisant Wa99). L'estimation des valeurs de <k> pour la période antérieure au mouillage de la bouée Météo au site Dyfamed, a donc été basée sur les données de vent tri-horaires recueillies au Cap Corse pour la période comprise entre février 1998 et février 1999 (figure VI.5). L'étude menée dans l'annexe 3, entre les paramètres dérivés des données recueillies au Cap Corse et à la bouée Météo, a pour but de

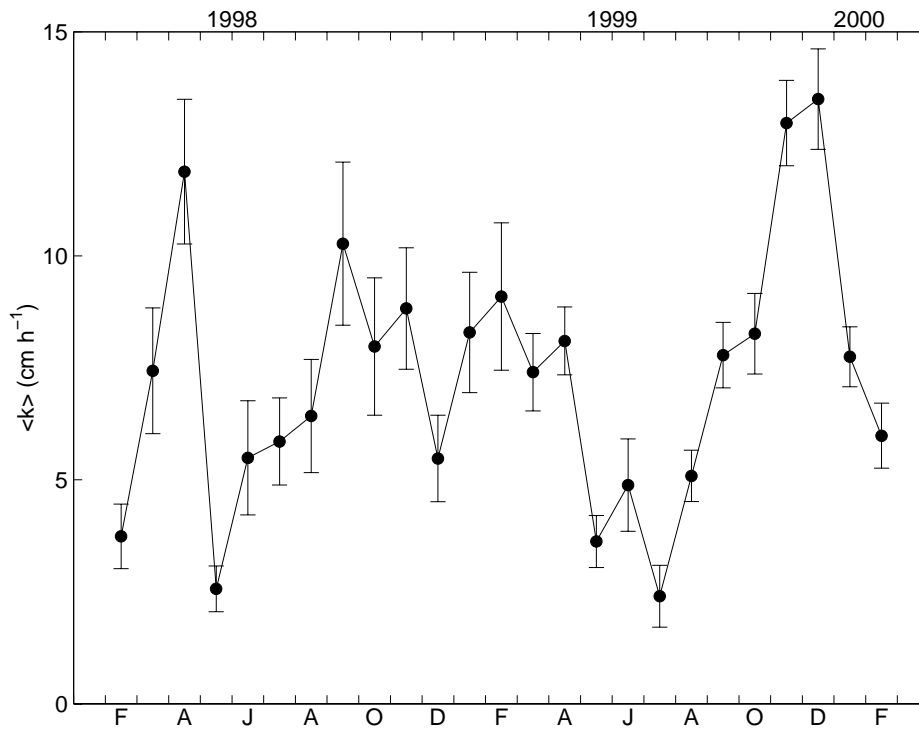


Figure VI.5: Coefficient d'échange mensuel moyen (cercles noirs) calculé avec la relation de L&M et représenté avec son intervalle de confiance à 95%. $\langle k \rangle$ a été estimé pour la période de février 1998 à février 1999 à partir des vitesses de vent tri-horaires du Cap-Corse ajustées linéairement aux vitesses de vent à la bouée Météo (cf. annexe 3). De mars 1999 à février 2000, les vitesses de vent utilisées ont été mesurées directement à la bouée Météo.

rendre compte de l'erreur associée à l'utilisation des données de vent mesurées au Cap Corse sur l'estimation des coefficients d'échange moyens mensuels au site Dyfamed pour la période antérieure au mouillage de la bouée Météo. L'erreur moyenne alors estimée sur la valeur de $\langle k \rangle$ quand il n'y a pas de mesure de vitesses de vent à la bouée Météo est de l'ordre de 30%.

Dans l'annexe 4, nous avons étudié en détail les erreurs sur $\langle k \rangle$ induites par les incertitudes sur les vitesses de vent et les avons comparées aux écarts entre les valeurs de $\langle k \rangle$ déduites de différentes relations vitesse de vent-vitesse de transfert.

Enfin dans l'annexe 5 nous montrons pour un cas particulier, quel peut-être l'écart entre le flux mensuel de CO₂ déduit uniquement de mesures mensuelles, par rapport à celui déduit de mesures horaires (obtenues à la bouée Carbone). Il en ressort que notre méthode de calcul du flux mensuel (tel qu'il est défini dans l'équation (VI.5)) permet de connaître le flux mensuel estimé à partir des mesures horaires avec une erreur inférieure à 20%.

Bates et al., (1998) et Hood et Merlivat (2001) se sont intéressés respectivement pour les sites BATS (mer des Sargasses) et Dyfamed, à l'effet de la fréquence d'échantillonnage sur les flux annuels de CO₂. Ils ont montré les uns comme les autres, qu'un échantillonnage journalier par mois était suffisant par rapport à un échantillonnage moyen tous les 3-4 jours ou même toutes les heures, pour résoudre le flux net annuel de CO₂ à ±10-20% (même intervalle d'erreur que celui estimé dans l'étude présentée en annexe 5). Ils en ont conclu que c'était essentiellement la variabilité dans les données de vitesse du vent utilisées (moyennes mensuelles ou journalières) et les incertitudes liées aux vitesses de transfert qui engendraient les erreurs les plus importantes.

VI-3-2 Flux mensuel de CO₂

L'évolution saisonnière de $\langle p\text{CO}_{2\text{air}} \rangle$ est comparée sur la figure VI.6 aux valeurs de $\langle p\text{CO}_{2\text{eau}} \rangle$ au site Dyfamed. L'amplitude entre le minimum (en août) et le maximum (février-mars) de $p\text{CO}_{2\text{air}}$ atteint 14 μatm . Les variations saisonnières de $p\text{CO}_{2\text{air}}$ correspondent donc à ~ 12% des variations saisonnières de $p\text{CO}_{2\text{eau}}$ (~120 μatm). Elles apparaissent quasiment en opposition de phase avec les variations de $p\text{CO}_{2\text{eau}}$.

On constate que l'eau superficielle est sous-saturée en CO₂ par rapport à l'équilibre avec l'atmosphère en hiver et au printemps, puis sursaturée en été et une partie de l'automne (de juin à septembre 1998 et de mai à octobre 1999). Les maximums de sous-saturation atteignent 60 μatm et les maximums de sursaturation s'élèvent à 60-70 μatm . Les échanges se font de l'atmosphère vers la mer (les flux sont comptés positivement dans ce cas) pendant la période de sous-saturation, et de la mer vers l'atmosphère le reste de l'année.

Les flux mensuels au site Dyfamed ont été calculés à partir des valeurs de $\langle k \rangle_{\text{Cap Corse}}$ extrapolées pour la période de février 1998 à février 1999, de $\langle k \rangle_{\text{bouée}}$ de mars 1999 à février 2000 et des valeurs de $\langle p\text{CO}_{2\text{eau}} \rangle$ et $\langle p\text{CO}_{2\text{air}} \rangle$, interpolées le 15 de chaque mois. La figure VI.7 illustre l'évolution du flux mensuel de CO₂ en surface, estimée pour les deux années, à partir des trois relations coefficient d'échange-vitesse du vent. Les flux mensuels varient de – 95 à 134 $\text{mmol m}^{-2} \text{mois}^{-1}$ lorsqu'ils sont estimés avec la relation de L&M, et ils sont deux fois plus forts quand on utilise la relation de Wa92.

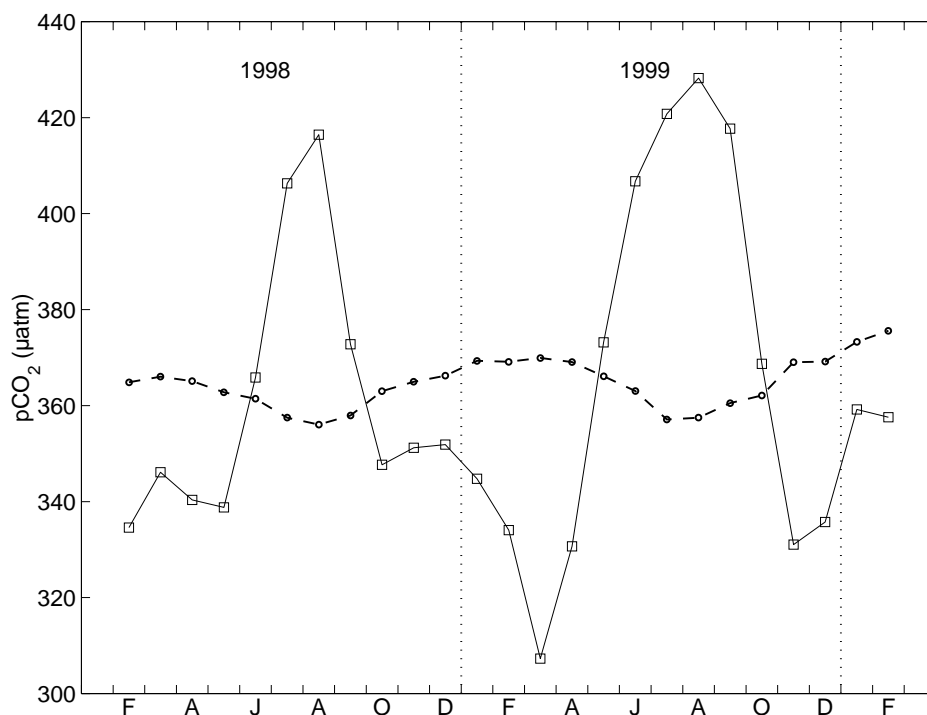


Figure VI.6: Pression partielle de CO₂ dans les eaux de surface au site Dyfamed (carrés) et pression partielle de CO₂ atmosphérique (cercles reliés par les tirets), interpolées le 15 de chaque mois. La pression partielle de CO₂ atmosphérique a été déterminée à partir des moyennes mensuelles de CO₂ atmosphérique du site de Lampedusa, et des données météorologiques moyennes pour la période de février 1998 à février 1999, ou acquises à la bouée Météo pour la période de mars 1999 à février 2000.

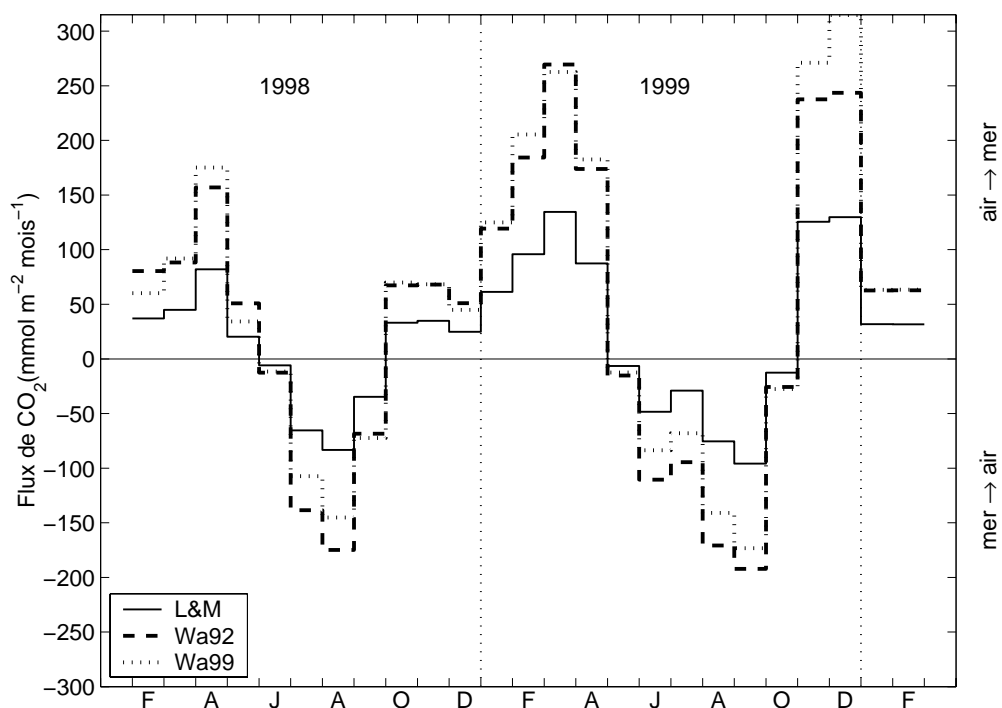


Figure VI.7: Flux mensuels moyens calculés pour les années 1998 et 1999, au site Dyfamed et différences selon les formules vitesses de transfert-vitesse du vent utilisées.

En hiver, la relation de Wa99 a tendance à conduire à des valeurs de flux mensuels entrants voisines de celles estimées selon Wa92 quand les vents moyens sont modérés (de l'ordre de 6 m s⁻¹) et à des valeurs supérieures (jusqu'à 50 mmol m⁻² mois⁻¹) lors de période de vents plus violents comme il s'en est produit en novembre et décembre 1999 (figure VI.8 et cf. la comparaison des distributions de vent du Cap Corse et de la bouée Météo en décembre 1999 en annexe 3). Cette augmentation du flux calculé avec la relation de Wa99 est due à la plus forte dépendance du coefficient d'échange avec les vents forts (relation cubique avec la vitesse du vent).

Pendant la période de sursaturation en CO₂ des eaux superficielles, les flux sortants estimés avec la relation de Wa99 sont systématiquement intermédiaires entre ceux estimés avec les relations de L&M et de Wa92, car ils correspondent à des périodes de vent faible.

VI-4 FLUX NET ANNUEL DE CO₂ AU SITE DYFAMED

A l'échelle annuelle, les flux nets de CO₂ pour les années 1998 et 1999 sont des flux entrants. Ils sont de 149 et 337 mmol m⁻² an⁻¹ respectivement, en utilisant la relation de L&M (tableau VI.1 et figure VI.9). Ces deux flux nets annuels sont augmentés par un facteur 1.8 et 2.3 lorsqu'ils sont estimés selon Wa92 et Wa99 respectivement par rapport à L&M.

La variabilité est grande entre les deux années, les flux entrants aussi bien que les flux sortants sont augmentés en 1999 par rapport à 1998, et le flux net annuel augmente de 100% (avec Wa92) à 126-138% (avec L&M et Wa99) entre 1998 et 1999. L'écart interannuel entre les flux nets est en grande partie dû au mélange hivernal plus intense et aux épisodes de vents forts au courant de l'année 1999, qui ont induit des entrées de CO₂ faiblement compensées par les exportations estivales. Ces épisodes saisonniers de 1999 ont amplifié les échanges de CO₂ et ils ont plus spécialement "exagéré" les flux entrants estimés selon Wa99: alors que les valeurs des flux entrants de 1998 calculés avec Wa92 ou Wa99 sont proches, leur écart augmente de 11% pour l'année 1999. Il est à noter qu'en moyenne annuelle les eaux de surface sont légèrement sursaturées en CO₂ en 1999 (+ 2.3 µatm), alors qu'elles sont légèrement sous-saturées en 1998 (- 3.2 µatm). Le fait que le flux net annuel soit dans les deux cas un flux entrant, est dû à une augmentation du produit (k s) quand la température diminue, et à des vents plus forts pendant les périodes hivernales (et plus spécialement en 1999), quand les eaux superficielles sont sous-saturées en CO₂ par rapport à l'atmosphère. Il faut cependant rester prudent sur l'estimation des flux en période hivernale, car comme nous l'avons vu chapitre III,

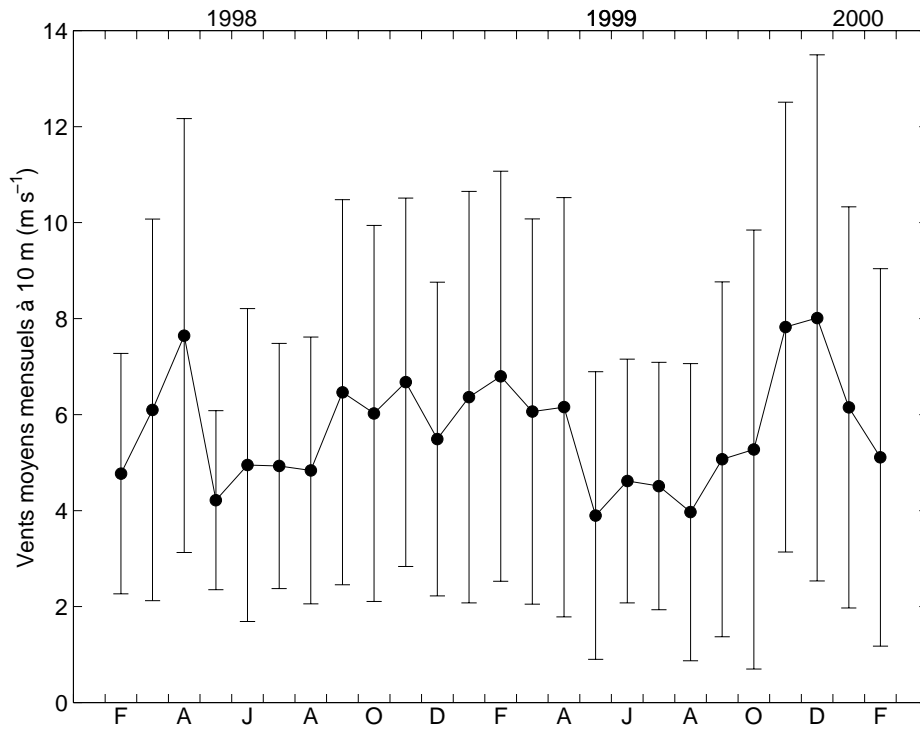


Figure VI.8: Moyennes mensuelles de la vitesse du vent à 10 m, et écarts-types sur les mesures. Les vitesses de vent pour la période de février 1998 à février 1999, sont issues des données tri-horaires du Cap-Corse. De mars 1999 à février 2000, les vitesses de vent sont celles mesurées directement à la bouée Météo.

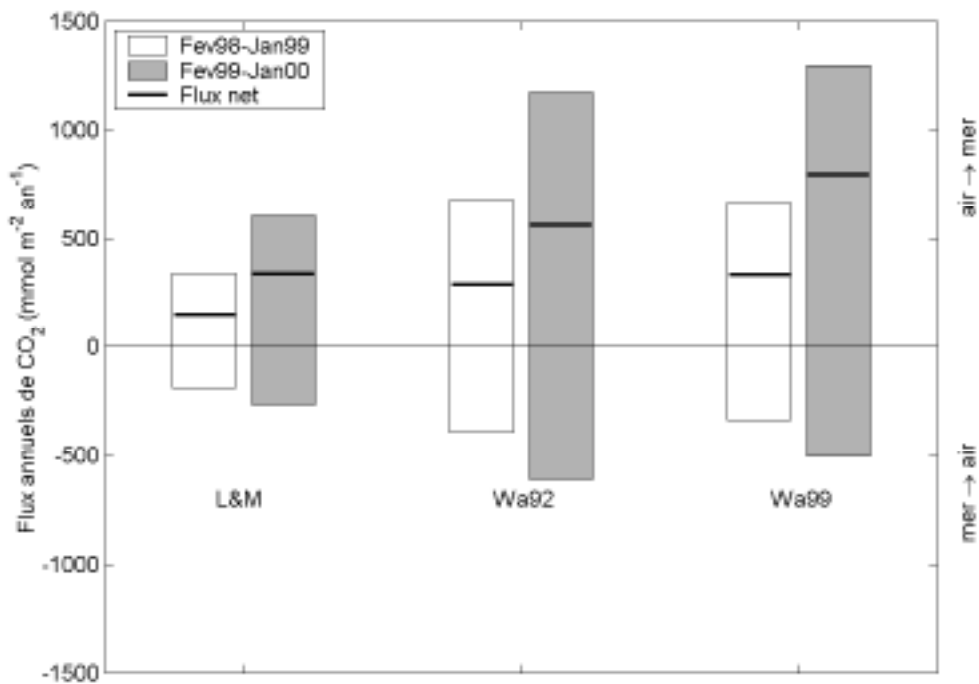


Figure VI.9: Flux annuels moyens de CO₂ au site Dyfamed, estimés selon les trois relations vitesse du vent-coefficient de transfert (voir tableau VI.1).

la pression partielle de CO₂ varie très rapidement à cette époque en fonction des mélanges et de la production biologique qui peut être intense.

	L&M		Wa92		Wa99	
	Fév 98 à Janv 99	Fév 99 à Janv 00	Fév 98 à Janv 99	Fév 99 à Janv 00	Fév 98 à Janv 99	Fév 99 à Janv 00
Flux entrant	338	605	682	1171	670	1300
Flux sortant	- 190	- 268	- 394	- 609	- 337	- 506
Flux net	148	337	288	562	333	794
Flux net moyen	243		425		564	

Tableau VI.1: Flux annuels de CO₂ en mmol m⁻² an⁻¹ au site Dyfamed, pour les années 1998 et 1999, calculés en utilisant les trois relations coefficient d'échange-vitesse du vent de Liss et Merlivat (1986); Wanninkhof (1992); Wanninkhof et McGillis (1999). Les flux nets positifs désignent des transferts de CO₂ dirigés de l'atmosphère vers la mer.

Notre plus basse estimation du flux net (c'est-à-dire 0.15 mmol m⁻² an⁻¹ pour l'année 1998) est proche de celle rapportée au site Dyfamed pour les années 1995-1997 par Hood et Merlivat (2001) (valeur estimée avec Wa92).

Le site Dyfamed se comporte donc comme un faible puits de CO₂ atmosphérique (estimé entre 0.15 mol CO₂ m⁻² an⁻¹ et 0.79 mol CO₂ m⁻² an⁻¹), qui reflète le faible gradient annuel moyen de pCO₂ à l'interface air-mer. Sa valeur de puits augmente avec l'intensité du mélange hivernal et des événements venteux qui ont lieu au cours de l'année.

Si on extrapole le flux net moyen annuel estimé sur les deux années au site Dyfamed à la superficie de la Méditerranée (~ 2.5 × 10¹² m²), on en déduit une absorption moyenne annuelle de CO₂ au minimum de 7.3 × 10¹² gC an⁻¹ et au maximum de 16.9 × 10¹² gC an⁻¹ (d'après les valeurs du tableau VI.1), pour une superficie représentant moins de 1% de l'océan mondial. Nos estimations pour la Méditerranée représentent moins de 1% du flux annuel de CO₂ absorbé par l'océan mondial, évalué à 2.3 × 10¹⁵ gC an⁻¹ par IPCC (2000).

VI-5. ESTIMATION DES FLUX MENSUELS DE CO₂ A PARTIR DES CORRELATIONS pCO₂(13°C)–TEMPERATURE DE L'EAU DE SURFACE

A partir de l'étude menée dans le chapitre III-4.1, nous avons montré qu'il était possible d'estimer pCO₂(13°C) au site Dyfamed en fonction de la température ou de la salinité de l'eau de surface en dehors du mois de floraison phytoplanctonique printanier. De plus, nous avons déduit de l'annexe 5 qu'en l'absence de mesures continues de pCO₂ sur le site, une meilleure estimation du flux moyen mensuel pouvait être obtenue à partir de la connaissance de la température moyenne mensuelle déduite des mesures en continu de température et de l'interpolation entre deux valeurs mensuelles de pCO₂ à température constante, plutôt que de l'interpolation directe de pCO₂ à température in situ. L'intérêt des corrélations étant de prédire pCO₂ à partir de mesures de température ou de salinité, un moyen de tester les corrélations saisonnières est donc de comparer les flux mensuels estimés à partir des valeurs de pCO₂ déduites des corrélations pCO₂(13°C)-température moyenne mensuelle issue de la bouée Météo, avec les flux mensuels évalués à partir des mesures de pCO₂(13°C) interpolées le 15 de chaque mois. Pour chaque mois, les valeurs moyennes mensuelles de pCO₂(13°C) sont ensuite calculées à la température moyenne mensuelle grâce à la formule de Takahashi et al., (1993). La bouée Météo ne mesurant pas la salinité, la comparaison est basée uniquement sur la période d'avril à décembre 1999.

Ainsi les flux mensuels estimés à partir des prédictions de pCO₂ diffèrent de - 92 à + 30 mmol m⁻² de ceux estimés à partir des mesures bateau de pCO₂ interpolées, en utilisant la relation de L&M (tableau VI.2). Les écarts entre les flux sont doublés lorsque ces derniers sont calculés avec Wa92 ou Wa99. Pendant la période printanière-estivale, le flux moyen mensuel calculé sur les cinq mois à partir des valeurs estimées de pCO₂ est très proche du flux calculé à partir des mesures de pCO₂: l'écart moyen n'est que de 1 mmol m⁻² mois⁻¹ (selon L&M). Par contre, les écarts sont les plus importants pendant la période automnale quand la corrélation ne permet de prédire pCO₂(13°C) qu'à 15 µatm près et la plus grande différence (en valeur absolue) entre les deux estimations est obtenue pour le mois de novembre. Le flux moyen mensuel prédit pour la période automnale sous-estime de ~23 mmol m⁻² mois⁻¹ (selon L&M) celui calculé à partir des mesures bateau de pCO₂. A l'erreur induite sur la prédiction automnale de pCO₂, s'ajoute l'utilisation de la corrélation moyenne construite à partir des deux années de mesure, qui comme nous l'avons noté permet de prédire des valeurs de pCO₂ en meilleur accord avec les mesures de l'année 1998 que 1999.

	Température moyenne mensuelle (°C)	pCO ₂ moyen mensuel (µatm)		L&M (mmol m ⁻² mois ⁻¹)		Wa92 (mmol m ⁻² mois ⁻¹)		Wa99 (mmol m ⁻² mois ⁻¹)	
		mesuré	estimé	mesuré	estimé	mesuré	estimé	mesuré	estimé
Avril	14.0	323.8	326.7	105	98	208	194	219	204
Mai	16.49	347.1	348.2	18	17	43	41	35	33
Juin	21.09	393.3	389.7	-34	-30	-78	-69	-59	-52
Juillet	22.46	404.3	402.4	-24	-23	-74	-71	-56	-53
Août	24.12	414.4	417.9	-62	-66	-140	-149	-116	-123
Septembre	23.15	405.9	388.2	-77	-47	-155	-95	-140	-85
Octobre	19.79	348.8	352.6	26	19	54	38	57	41
Novembre	16.49	313.7	340.4	189.7	98	359	186	410	212
Décembre	13.65	335.8	342.0	129.7	106	244	198	315	256

Tableau VI.2: Flux moyens mensuels calculés à partir de l'interpolation des mesures bateau de pCO₂(13°C) ramenée à la température moyenne mensuelle (colonne 1 et 2), et estimés à partir des corrélations pCO₂(13°C)-température moyenne mensuelle de l'eau de surface (colonne 3-colonne 1) (cf. chapitre III-4.1), en utilisant les trois relations vitesse du vent-coefficient d'échange.

VI-6 CONCLUSION

Il est difficile d'avoir une estimation précise des échanges de CO₂ avec l'atmosphère au site Dyfamed, car comme les flux entrants et sortants ont des ordres de grandeur équivalents, la précision sur le flux net est nécessairement beaucoup plus mauvaise que si les flux étaient toujours dans la même direction.

Les incertitudes les plus fortes sur le calcul des flux sont imposées par les erreurs sur les mesures de vitesse du vent et sur l'incertitude dans la relation qui relie le coefficient d'échange à la vitesse du vent plutôt que par la distribution de pCO_{2eau}. Pour quantifier exactement les flux de CO₂, il est donc indispensable de connaître précisément le champ de vent et d'affiner les relations qui déterminent le coefficient de transfert. L'étude menée dans l'article 2 (et reproduit dans le chapitre V), a montré que pendant la période de mélange hivernal de l'année 1999, la pénétration de l'oxygène dissous était 10 fois plus élevée que celle estimée à partir du coefficient d'échange calculé avec la relation de Wa99. L'entraînement de bulles d'air à grande profondeur lors du mélange hivernal pourrait expliquer l'intensification du flux entrant (Wallace et Wirick, 1992). La non-paramétrisation des phénomènes associés au mélange hivernal, sur la valeur du coefficient d'échange peut également être à l'origine d'une sous-estimation du flux de CO₂ échangé au site Dyfamed pendant les périodes de mélange vertical. L'effet de l'injection de bulles d'air sur le flux entrant, est néanmoins sûrement plus faible dans le cas de gaz plus solubles que l'oxygène, comme CO₂ (Wallace et Wirick, 1992).

Si l'on suppose malgré tout, que la formulation du coefficient de transfert en fonction de la vitesse du vent la plus récente (c'est-à-dire celle de Wanninkhof et McGillis (1999)) donne la meilleure estimation de la représentation du coefficient d'échange, l'exactitude du calcul du flux mensuel est ensuite limitée par l'exactitude des données de vent utilisées et par la périodicité d'un mois des mesures de pCO_{2eau}. Une première amélioration a été introduite grâce à l'acquisition horaire des données météorologiques et plus spécialement des vitesses de vent à la bouée Météo mouillée sur le site. La prise en compte de la température moyenne mensuelle à partir des mesures horaires à la bouée peut également améliorer l'exactitude de pCO_{2eau} moyen mensuel. Elle permet aussi d'avoir une bonne estimation de pCO₂ moyen mensuel en l'absence de mesures bateau, en utilisant les corrélations pCO₂(13°C)-température que nous avons définies. Toutefois, dans le but de fournir une estimation précise du flux de

CO₂, il reste nécessaire d'effectuer des mesures fréquentes de pCO_{2eau} afin de résoudre la variabilité à courte échelle de temps de pCO_{2eau}, essentiellement pendant la période hivernale.

CHAPITRE VII

COMPARAISON DES REPARTITIONS DE pCO₂ DANS D'AUTRES ZONES DE LA MEDITERRANEE

Nous avons vu dans le chapitre III, qu'à l'échelle du bassin Liguro-Provençal les variations spatio-temporelles de pCO₂ à la surface de l'eau de mer étaient importantes, puisque la distribution de pCO₂ à la surface de l'eau de mer suit celle des paramètres hydrologiques et/ou biogéochimiques à une échelle régionale. Des tendances dans la distribution de pCO₂ nous ont amené à distinguer les zones où il y a plongée d'eau (site Dyfamed) et celles où il n'y en a pas (courant Liguro-Provençal). De plus, au niveau d'une zone la connaissance de la température locale de l'eau de surface, est apparue comme une bonne approche de la distribution temporelle de pCO₂. Au site Dyfamed, les variations saisonnières de pCO₂ peuvent être déduites avec des incertitudes relativement faibles de la température des eaux de surface pour la période comprenant les mois d'avril à décembre, c'est-à-dire pour la période succédant au mélange hivernal et au bloom phytoplanctonique printanier. Dans la zone côtière du bassin Liguro-Provençal, occupée par les eaux atlantiques modifiées, des relations empiriques définies pour deux périodes de l'année permettent de déduire pCO₂ en fonction de la température de l'eau de surface pendant toute l'année.

Dans la recherche de relations similaires entre pCO₂ et propriétés hydrologiques à l'échelle de la Méditerranée, il apparaît donc a priori nécessaire de considérer séparément les régions de formation d'eau profonde et celles sans mélange vertical important.

La circulation des masses d'eau et les variations climatiques d'une région du bassin méditerranéen à l'autre, engendrent nécessairement des relations différentes. On peut cependant espérer trouver une loi qui relie ces différentes relations. On pourrait alors envisager l'utilisation des mesures satellitales de température pour connaître la distribution de pCO₂ dans les eaux de surface de la Méditerranée, en fonction des saisons.

Nous avons donc recherché si cela était possible, en examinant les différentes mesures de pCO₂ déjà obtenues en Méditerranée (mission Meteor et Prosopé).

VII-1. MISSION METEOR

Des mesures en continu de température, de salinité, de fluorescence et de pCO₂ dans les eaux superficielles du bassin oriental de la Méditerranée, ont été acquises pour la période hivernale lors de la mission Meteor 31/1, du 4 janvier au 5 février 1995. Des mesures ont été effectuées en Méditerranée occidentale pendant le transit entre Gibraltar et la Sicile (trajet

équivalent à celui effectué entre les stations 1 et 5 représenté sur la figure VII.3), puis elles ont couvert la plus grande partie du bassin oriental, dont les principales caractéristiques de la circulation thermohaline de surface sont montrées sur la figure VII.1.

VII-I-1. Bassin oriental

Dans la partie nord du bassin, la circulation de surface est dominée par de larges structures cycloniques (sud de l'Adriatique (A), mer Ionienne (C), sud de la mer Egée (D), sud-ouest de la mer de Crète (E), nord du bassin Levantin (F)). De larges systèmes anticycloniques existent quant à eux dans la partie sud-est du bassin Levantin (G), au sud-est de la Crète (H) et en mer Ionienne (B).

Sur l'ensemble du trajet, pCO₂ à température in situ varie de 300 à 350 µatm (figure VII.1b). Les valeurs les plus élevées ont été mesurées au sud de l'Adriatique (structure A), où les températures en surface sont aussi les plus froides (13-14°C). Des valeurs élevées de pCO₂ associées à de basses températures, ont également été relevées au niveau des zones cycloniques, à l'ouest et au nord de l'île de Crète (structures D et E) et au centre du tourbillon cyclonique de Rhodes (F). Dans la zone de la structure cyclonique de la mer Ionienne (C), aucune mesure n'a été effectuée.

Par contre, au sud-est de la Crète (H) et au niveau de la large structure anticyclonique de la mer Ionienne (B), les fortes valeurs de pCO₂ sont quant à elles associées à des températures élevées.

On remarque donc à partir de ces résultats, que la distribution spatiale de pCO₂ est intimement liée aux structures propres à l'échelle du bassin. Afin de distinguer l'influence des différentes masses d'eau sur la distribution de pCO₂, nous représentons les valeurs de pCO₂(13°C) en fonction de la température des eaux superficielles mesurées le long du trajet (figure VII.2).

Figure VII.1: Carte de la température des eaux de surface (en °C) et de la circulation superficielle (en haut) et de pCO₂ à température in situ (en µatm) (en bas), en Méditerranée orientale en janvier 1995 (mission Meteor). L'absence de mesures continues de pCO₂ est représentée en gris. On reconnaît, représenté par les flèches noires, le courant atlantique (AIS: Atlantic-Ionian Stream) qui rejoint le courant MMJ (Mid-Mediterranean Jet), ainsi que les structures énoncées en légende de la figure II.2 : (A) structure cyclonique du sud de l'Adriatique, (B) large structure anticyclonique et (C) structure cyclonique de la mer Ionienne, (D) structure cyclonique au sud de la mer Egée, (E) cyclone au sud-ouest de l'île de Crète, (F) tourbillon cyclonique de Rhodes, (G) tourbillon anticyclonique de Shikmona, (H) tourbillon anticyclonique du sud-est de la Crète (Iera-Petra).

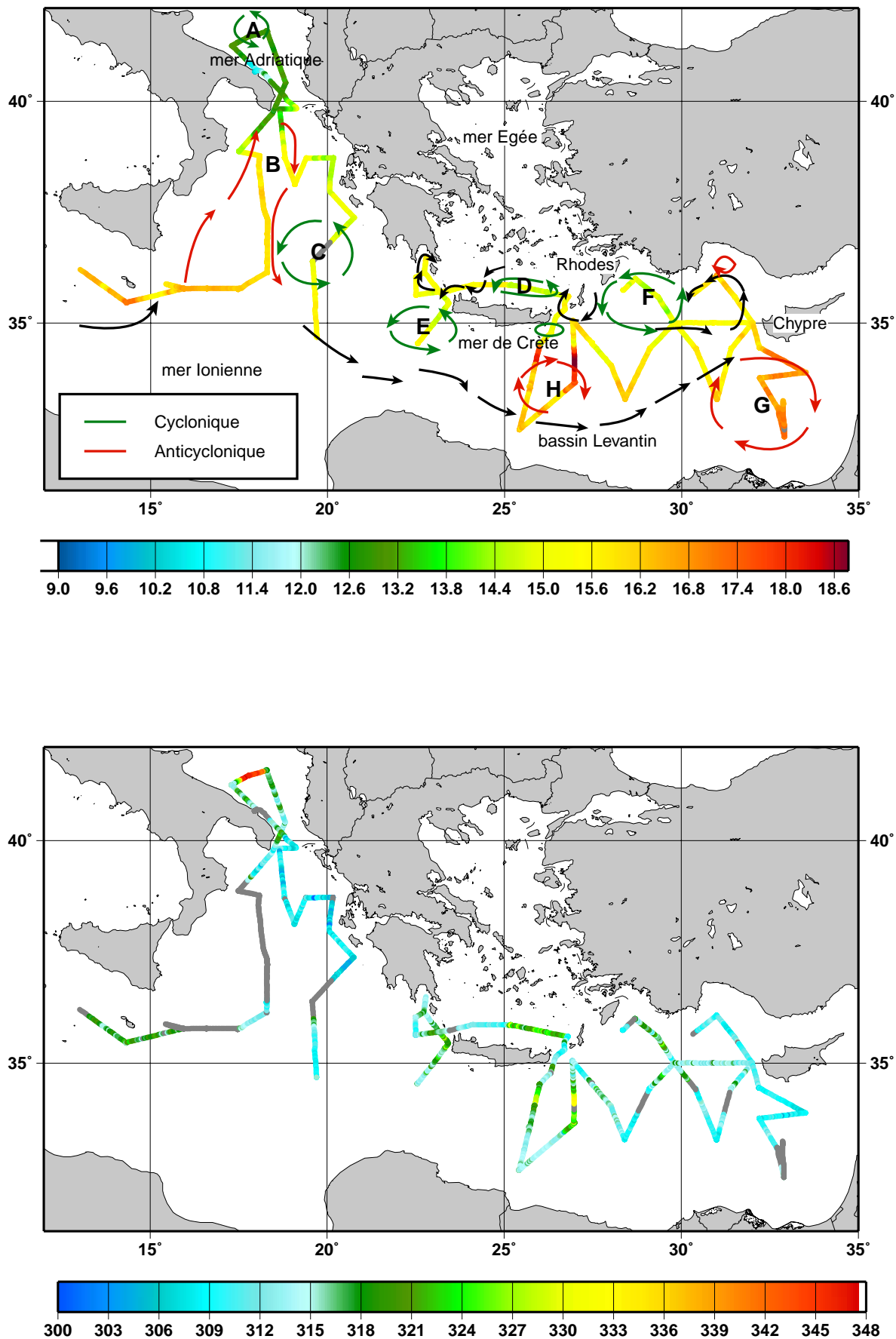


Figure VII.1: voir légende dans le texte

La tendance générale montre une décroissance de pCO₂(13°C) avec la température. Cette décroissance peut être attribuée à la production biologique, qui a une influence d'autant plus grande sur pCO₂(13°C) que le temps de résidence des eaux en surface est grand: les eaux les plus chaudes sont celles qui sont restées le plus longtemps en surface pendant que du CO₂ a été consommé par la production biologique, provoquant ainsi une diminution de pCO₂. On observe sur la figure VII.2, que la décroissance de pCO₂(13°C) avec la température est plus rapide dans les zones de circulation cyclonique (E, D et F) et dans le bassin Levantin (pente de droite de régression de $-17.74 \mu\text{atm par } ^\circ\text{C}$, tableau VII.1a) que dans les régions anticycloniques (B et H) (pente de $- 6.83 \mu\text{atm par } ^\circ\text{C}$). Ceci peut s'expliquer par l'augmentation de la production biologique dans les eaux de surface des régions cycloniques, qui ont été mélangées avec les eaux sous-jacentes plus riches en sels nutritifs. A l'opposé les zones anticycloniques sont occupées par des eaux plus chaudes qui sont donc restées plus longtemps en surface et dans lesquelles la production biologique est limitée par l'absence de remontée d'eaux sous-jacentes riches en sels nutritifs. Dans la région de formation de l'eau de fond du bassin oriental (sud de l'Adriatique, A), les eaux superficielles sont les plus froides et elles présentent les plus fortes valeurs de pCO₂(13°C). Elles se distinguent de l'ensemble des masses d'eau du bassin car elles présentent une gamme de variation de pCO₂(13°C) de 60 μatm , alors que leur température reste voisine de 13°C. Ces caractéristiques sont la signature de mélanges verticaux et de remontées d'eau profonde, comme nous l'avons observé en hiver au site Dyfamed. Il est à noter que les gammes de variation de température et de pCO₂ sont à peu près les mêmes dans les deux zones.

Il existe une tendance particulière dans la zone du tourbillon anticyclonique de Shikmona. Les eaux de la région G présentent des valeurs de pCO₂(13°C) plus basses en moyenne de 10 μatm pour une même gamme de température, par rapport aux autres structures anticycloniques du bassin.

Figure VII.2: Diagramme pCO₂(13°C)–température à partir de mesures effectuées en janvier 1995 lors de la mission Meteor (**a**) dans le bassin oriental de la Méditerranée. Les coefficients des droites de régression (en trait plein) figurent dans le tableau VII.1a. Les régressions en pointillé noir ont été établies dans la zone centrale du courant Liguro-Provençal (site Dyfamed, cf. tableau III.4). (**b**) dans le bassin occidental de la Méditerranée entre Gibraltar et le sud-est de la Sicile (cf. figure VII.3). La droite de régression en trait plein noir (tableau VII.1b), a été obtenue à partir des mesures sur le trajet du sud de la Sardaigne au sud-est de la Sicile. Les régressions en pointillé noir ont été établies dans la zone périphérique du courant Liguro-Provençal (cf. tableau III.6).

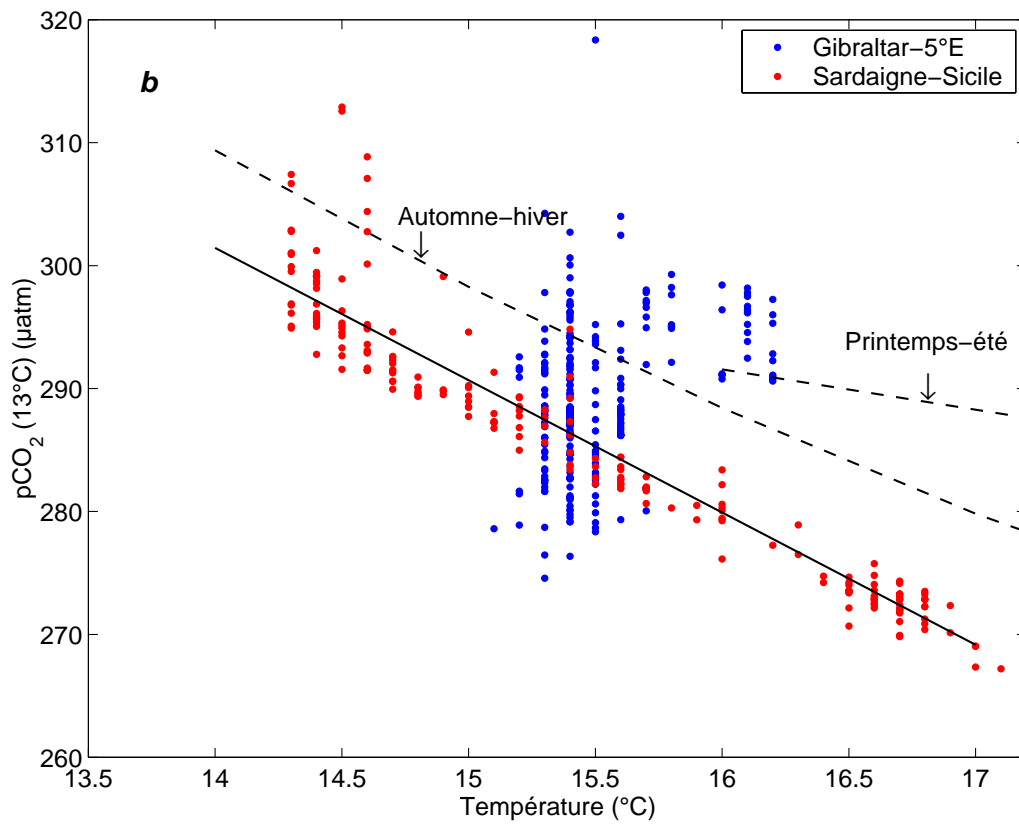
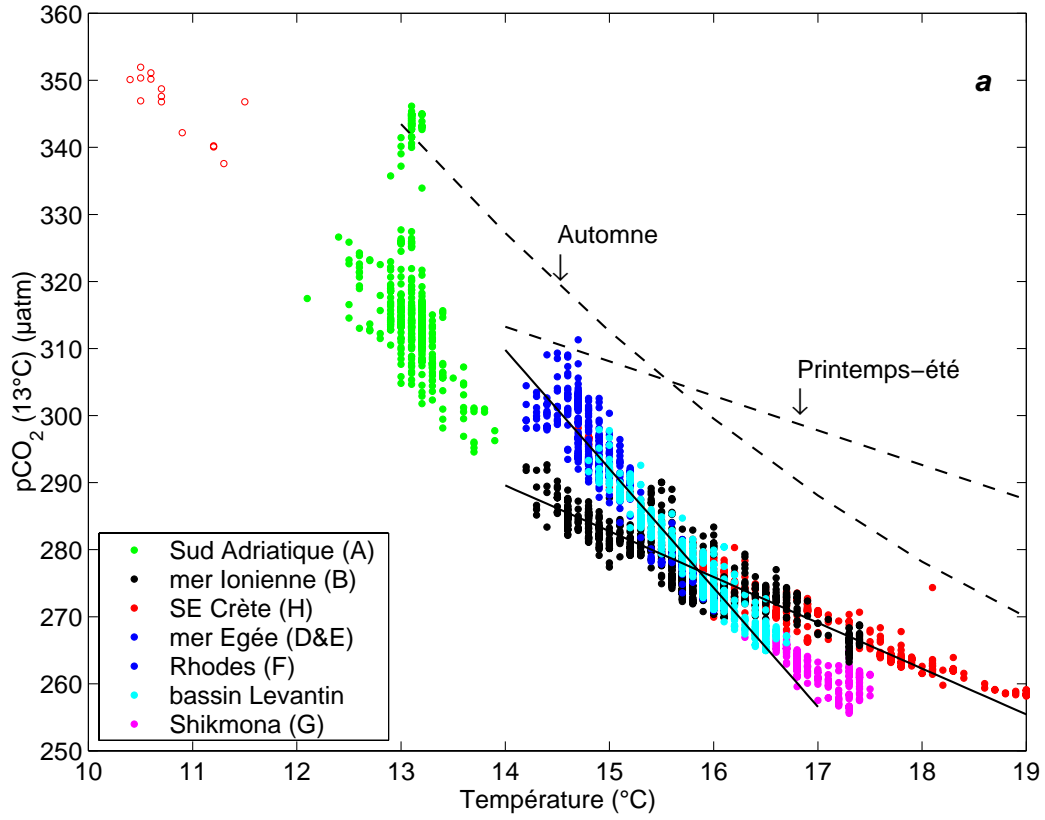


Figure VII.2: voir légende dans le texte

(a)	a	b	r	Ecart-type (µatm) n
B&H	-6.83	385.2	-0.91	± 4.8 1253
E&D&H&bassin levantin	-17.74	558.2	-0.97	± 4.7 1075
G	-7.4	387.5	-0.75	± 3.1 211

(b)	a	b	r	Ecart-type (µatm) n
Sud de la Sardaigne-SE de la Sicile	-10.76	452.11	-0.97	± 5.1 241

Tableau VII.1: Coefficient des droites de régression pCO₂(13°C)–température de l'eau de surface, définies (a) dans le bassin oriental de la Méditerranée, et (b) dans le bassin occidental, à partir des mesures obtenues en janvier 1995, lors de la mission Meteor. Les droites de régression sont du type pCO₂(13°C) = a x + b, où x est la température, r est le coefficient de corrélation et n le nombre de mesures. Les lettres désignent les différentes régions représentées sur la figure VII.1.

VII-1-2. Bassin occidental

Comme pour le bassin oriental, une relation linéaire décroissante de pCO₂(13°C) avec la température a été obtenue pour les eaux circulant du sud de la Sardaigne à l'entrée en mer Ionienne (sud-est de la Sicile) (figure VII.2b et tableau VII.1b). Par contre, il n'existe aucune corrélation de pCO₂(13°C) avec la salinité ou la température pour les eaux atlantiques de salinité inférieure à 37.2, longeant les côtes marocaines et algériennes (de Gibraltar à 5°E).

VII-2. MISSION PROSOPE

La campagne PROSOPE (Productivité des Systèmes Océaniques Pélagiques) avait pour but d'étudier différents systèmes océaniques aux caractéristiques trophiques les plus extrêmes allant des conditions eutrophes associées à l'upwelling du Maroc à l'ultraoligotrophie typique de la Méditerranée orientale, pendant la période estivale. Le trajet effectué du 4 septembre 1999 au 3 octobre 1999 (figure VII.3), constitue une section zonale du sud du bassin occidental depuis l'entrée des eaux atlantiques en Méditerranée (station 1) jusqu'au détroit de Sicile (à mi-parcours entre les stations 4 et 5). Il se prolonge au sud du bassin oriental (stations 5 et 6) jusqu'en mer Ionienne (station MIO), puis remonte vers le nord du bassin occidental par la mer Tyrrhénienne (station 7 à 9) jusqu'au bassin Liguro-Provençal (station Dyfamed, notée DYF).

pCO₂ augmente régulièrement de 320 à 490 μ atm entre Gibraltar et la station MIO pendant que la température de l'eau superficielle augmente de 10°C; elle reste pratiquement constante dans la partie orientale. En mer d'Alboran, à mi chemin entre les stations 1 et 2, les eaux estivales méditerranéennes deviennent sursaturées par rapport à l'atmosphère (pCO_{2atm} ~ 365 μ atm). pCO₂ décroît de 120 μ atm du sud de la mer Tyrrhénienne jusqu'à Toulon en même temps que la température diminue. Entre le nord de la Corse et les côtes françaises (bassin Liguro-Provençal) on retrouve des valeurs voisines de celles rencontrées en mer d'Alboran. La distribution de pCO₂, une fois retirée l'influence de la température, montre que pCO₂(13°C) est minimale le long des côtes algériennes et à l'est de la Sicile. Entre les stations 4-5 et à partir de la station 7 jusqu'à Toulon, on remarque une très forte variabilité interstations de pCO₂(13°C) (de l'ordre de 40 μ atm). De la station 1 jusqu'à la station 5, les variations de pCO₂(13°C) sont corrélées à celles de la masse volumique: les eaux denses sont plus riches en CO₂ que les eaux légères. Ceci indique que les eaux atlantiques modifiées sont moins riches en CO₂ que les eaux de surface méditerranéennes. A l'inverse, à mi-chemin entre la station MIO et la station 7 jusqu'au site Dyfamed, les variations de pCO₂(13°C) sont plutôt anti-corrélées à celles de la masse volumique (figure VII.4).

Du fait de la forte variabilité interstations, le diagramme pCO₂(13°C)-température de l'eau de surface a été construit à partir des données mesurées à chaque station (figure VII.5a). On distingue clairement deux relations décroissantes de pCO₂(13°C) avec la température. Une est définie pour la partie sud du bassin occidental occupée par les eaux atlantiques de salinité inférieure à 37.2 (tableau VII.2a): pCO₂(13°C) décroît de la station 1 à 3 quand les eaux se

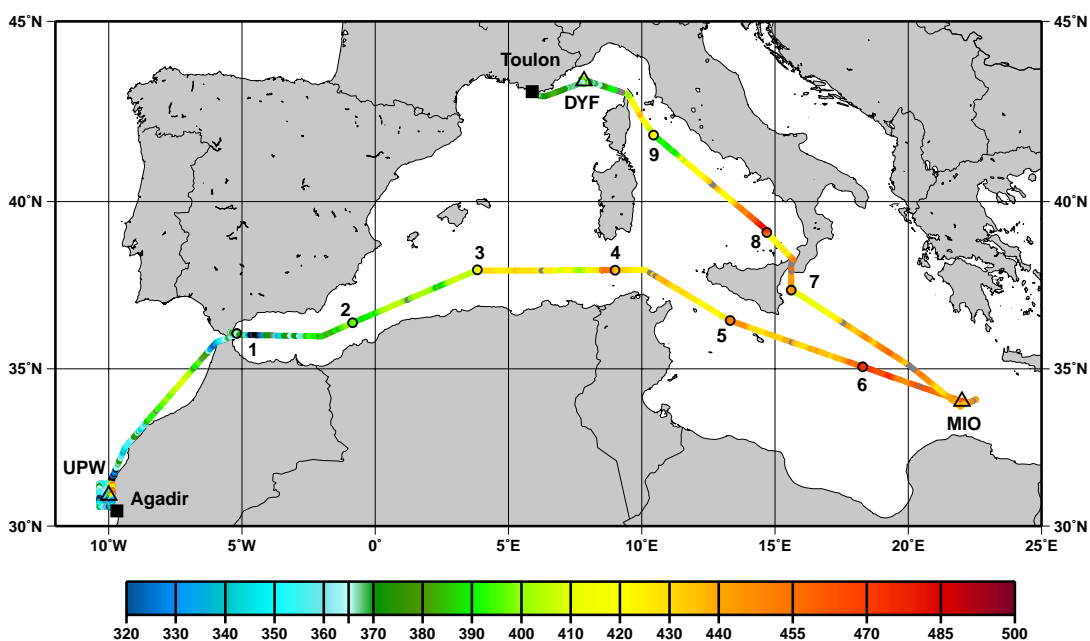
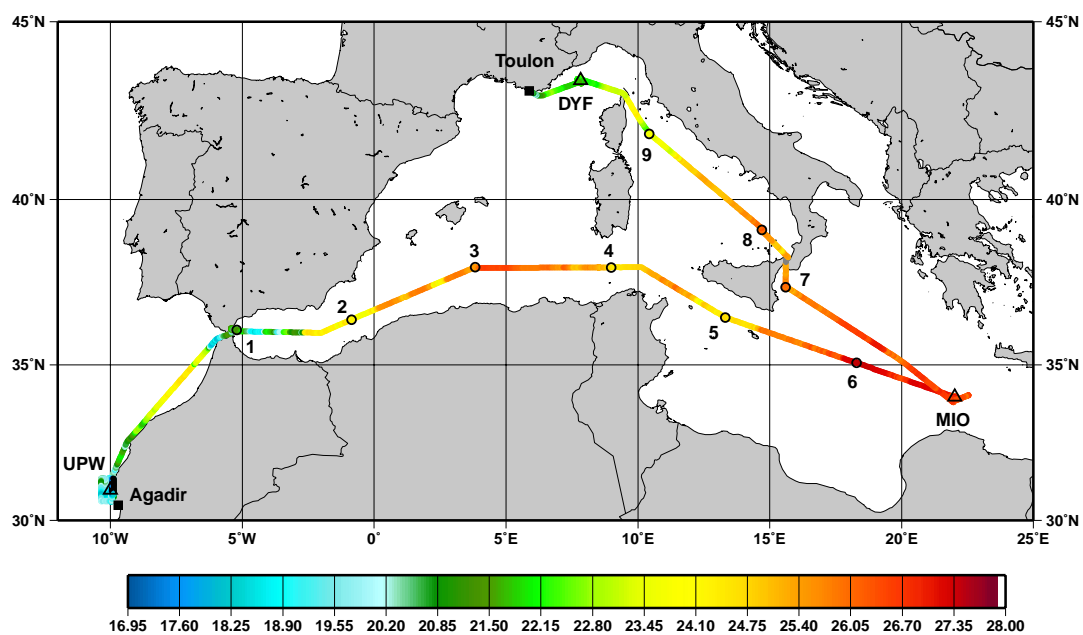


Figure VII.3: Carte de la température des eaux de surface (°C) (en haut) et de pCO₂ à température in situ (µatm) (en bas), en septembre 1999 pendant la mission Prosope (trajet d'Agadir à Toulon).

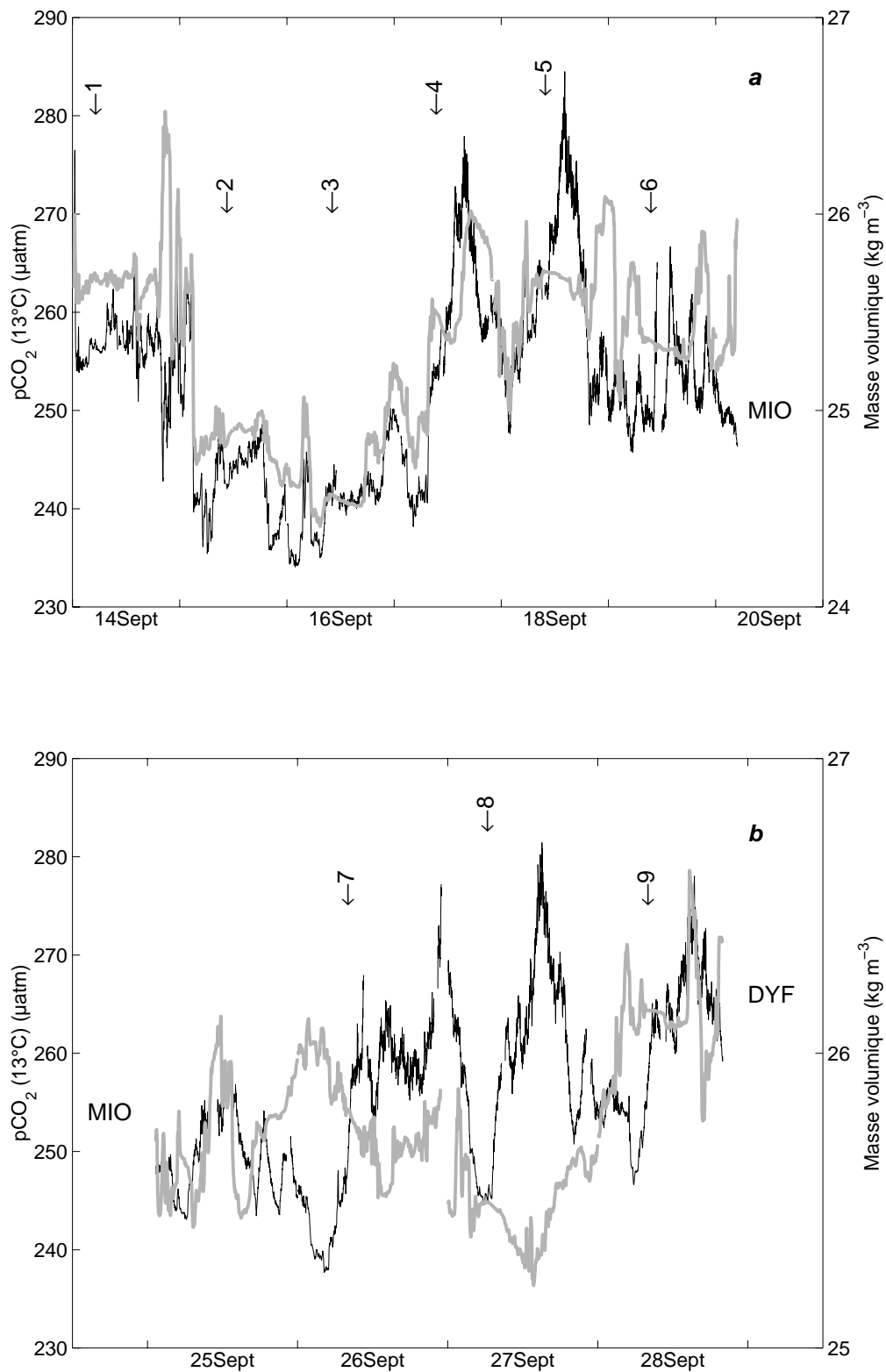


Figure VII.4: Distribution de pCO₂(13°C) (en trait noir) et de la masse volumique (en trait gris), (a) sur le transit GIB à MIO, (b) entre MIO et DYF lors de la mission Prosopé en septembre 1999.

réchauffent et deviennent progressivement sursaturées. Cette décroissance de $p\text{CO}_2(13^\circ\text{C})$ avec la température a également été observée le long du transit jusqu'à la station 3, occupé par les eaux dont les propriétés d'origine "atlantiques" sont les moins modifiées. La seconde relation a été établie pour la partie nord du bassin occidental: $p\text{CO}_2(13^\circ\text{C})$ augmente quand les eaux se refroidissent du détroit de Messine au site Dyfamed (pente de la droite de régression de $-3.32 \mu\text{atm}$ par $^\circ\text{C}$, coefficient de corrélation de -0.67). Pour les stations du bassin oriental (station 4 à MIO), on peut également distinguer une décroissance linéaire de $p\text{CO}_2(13^\circ\text{C})$ avec la température, suivant la même tendance que la relation définie précédemment mais en moyenne plus élevée de $5 \mu\text{atm}$. Néanmoins, comme la variabilité de $p\text{CO}_2(13^\circ\text{C})$ autour de la valeur moyenne atteint $15 \mu\text{atm}$ pour les stations les plus méditerranéennes, c'est-à-dire celles situées dans la partie supérieure du diagramme (station 4 à DYF), les relations $p\text{CO}_2(13^\circ\text{C})$ -température sont sujettes à caution.

Les eaux qui circulent entre la station 1 et 3, sont des eaux atlantiques entrantes qui se réchauffent progressivement le long de leur trajet en Méditerranée, pendant lequel $p\text{CO}_2$ a pu diminuer du fait des échanges avec l'atmosphère et de la production biologique pendant leur temps de séjour en surface. Les masses d'eau rencontrées du détroit de Messine (entre les stations 7 et 8) au site Dyfamed, présentent des valeurs de $p\text{CO}_2(13^\circ\text{C})$ plus élevées en moyenne de $20 \mu\text{atm}$ que dans la partie sud du bassin, pour des températures identiques. Ces masses d'eau qui circulent dans le nord du bassin sont alimentées par les eaux atlantiques en provenance du sud du bassin occidental, où elles ont contourné le nord de la Sicile avant d'entrer en mer Tyrrhénienne. Elles ont donc subi le long de leur trajet des modifications plus importantes de leurs propriétés physiques et biologiques.

De plus, nous avons pu mettre en évidence une relation linéaire décroissante entre $p\text{CO}_2(13^\circ\text{C})$ et la salinité des eaux de surface, définie pour des masses d'eau de salinité inférieure à 37.2 (station 1 à la station 3) (figure VII.5b). A l'inverse, $p\text{CO}_2(13^\circ\text{C})$ augmente avec la salinité entre les stations 3 et 4 (tableau VII.2b).

Figure VII.5: (a) Diagrammes $p\text{CO}_2(13^\circ\text{C})$ -température et (b) $p\text{CO}_2(13^\circ\text{C})$ -salinité, obtenus à partir des mesures effectuées en Méditerranée lors de la mission Prosope en septembre 1999. Les expressions des droites de régression, représentées en trait plein, sont données dans les tableaux VII.2a et b respectivement. (a) en bleu : régression définie pour les eaux de la station 1 à 3 (croix), en noir celle définie pour les eaux de la station 4 à MIO (triangles) et en rouge celle pour les eaux de la station 7 à Dyfamed (cercles). Les droites de régression en pointillé ont été établies dans le bassin Liguro-Provençal: pour la zone côtière en bleu (cf. tableau III.6) et pour la zone centrale (Dyfamed) en rouge (cf. tableau III.4). (b) Droites de régression établies à partir des données mesurées sur les transits de Gibraltar à la station 3, puis de la station 3 à la station 4.

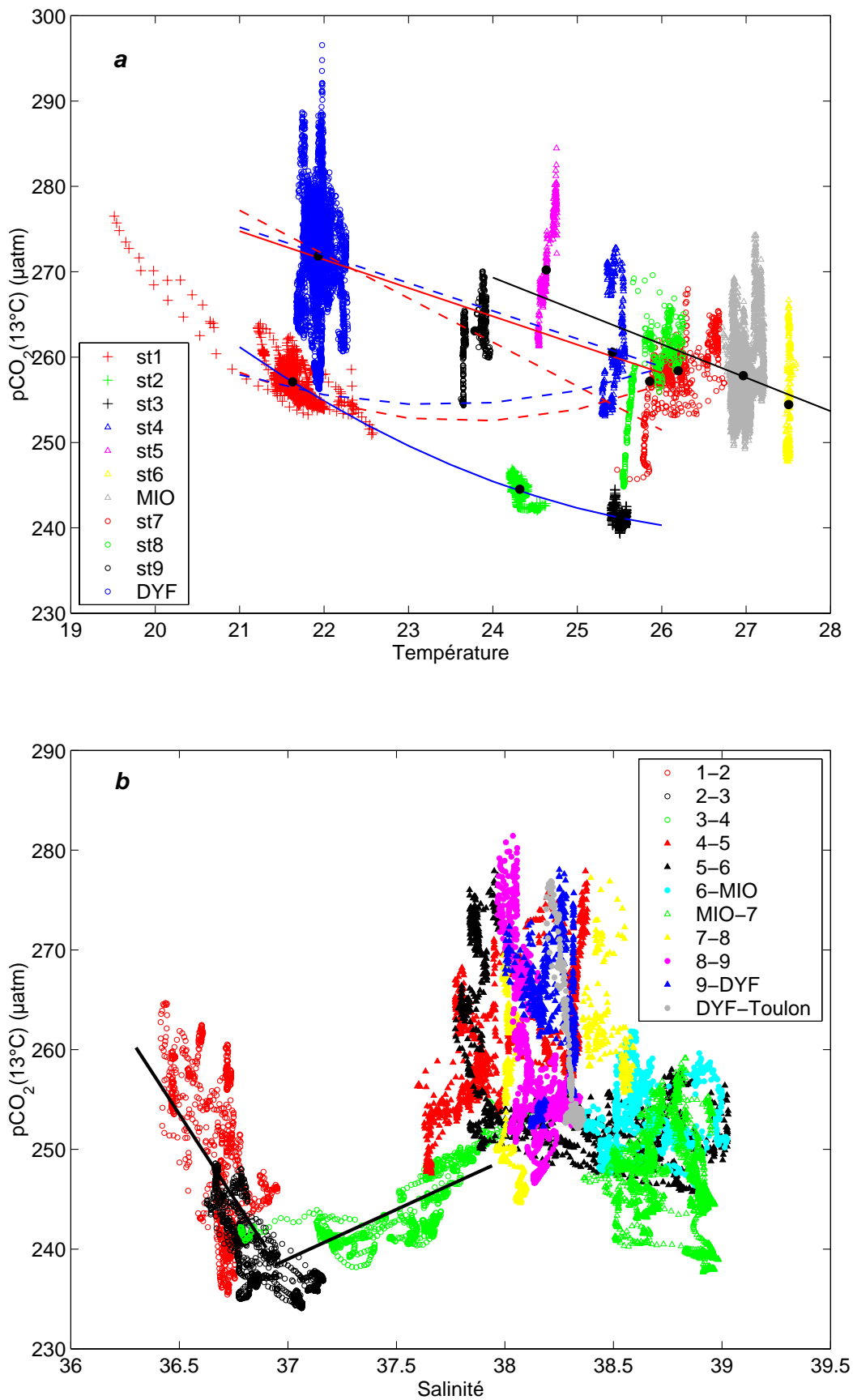


Figure VII.5: voir légende dans le texte

(a)	a	b	c	r	Ecart-type (µatm) n
1-3	0.54	-29.39	641.83		± 2.1 1767
4-MIO		-3.91	363.24	-0.48	± 8.6 4410
7-DYF		-3.32	344.51	-0.67	± 10.1 5478

Tableau VII.2a: Coefficient des droites de régression pCO₂(13°C)–température de l'eau de surface, définies à partir des mesures obtenues en station lors de la mission Prosopé en septembre 1999. Les droites de régression sont du type pCO₂(13°C) = a x² + b x +c, où x est la température, r est le coefficient de corrélation et n le nombre de mesures.

(b)	a	b	r	Ecart-type (µatm) n
1-3	-33.46	1474.84	-0.73	± 8.8 1955
3-4	9.96	-129.62	0.75	± 4.1 942

Tableau VII.2b: Coefficient des droites de régression pCO₂(13°C)–salinité de l'eau de surface, définies à partir des mesures obtenues sur les transits lors de la mission Prosopé en septembre 1999. Les droites de régression sont du type pCO₂(13°C) = a x +c, où x est la salinité, r est le coefficient de corrélation et n le nombre de mesures.

VII-3. COMPARAISON DES RELATIONS pCO₂(13°C)-TEMPERATURE DANS DIFFERENTES ZONES DE LA MEDITERRANEE

La représentation de l'ensemble des relations obtenues au cours des diverses campagnes à différentes périodes de l'année et dans différentes régions de la Méditerranée (dont les expressions figurent dans les tableaux VII.1a, b, 2a et III.4 et 6), est donnée figure VII.6a. Toutes les relations présentent la même tendance de décroissance de pCO₂(13°C) avec la température quelque soit la zone considérée, mais elles diffèrent d'une région à une autre.

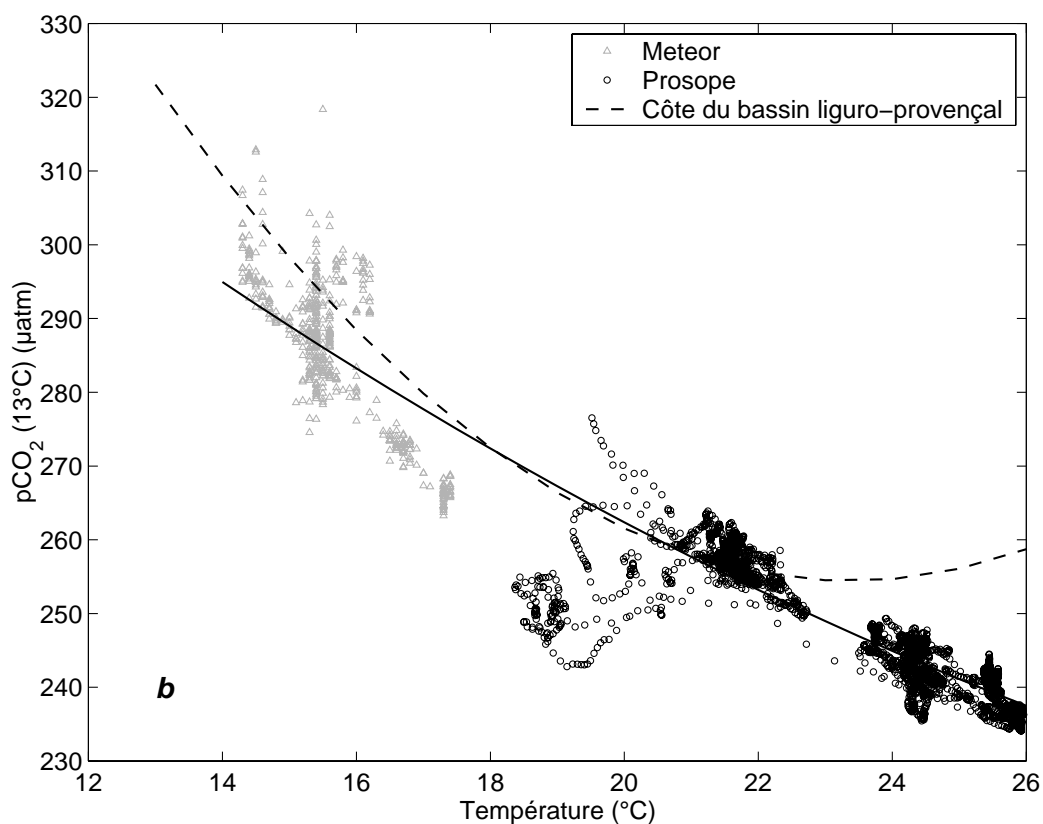
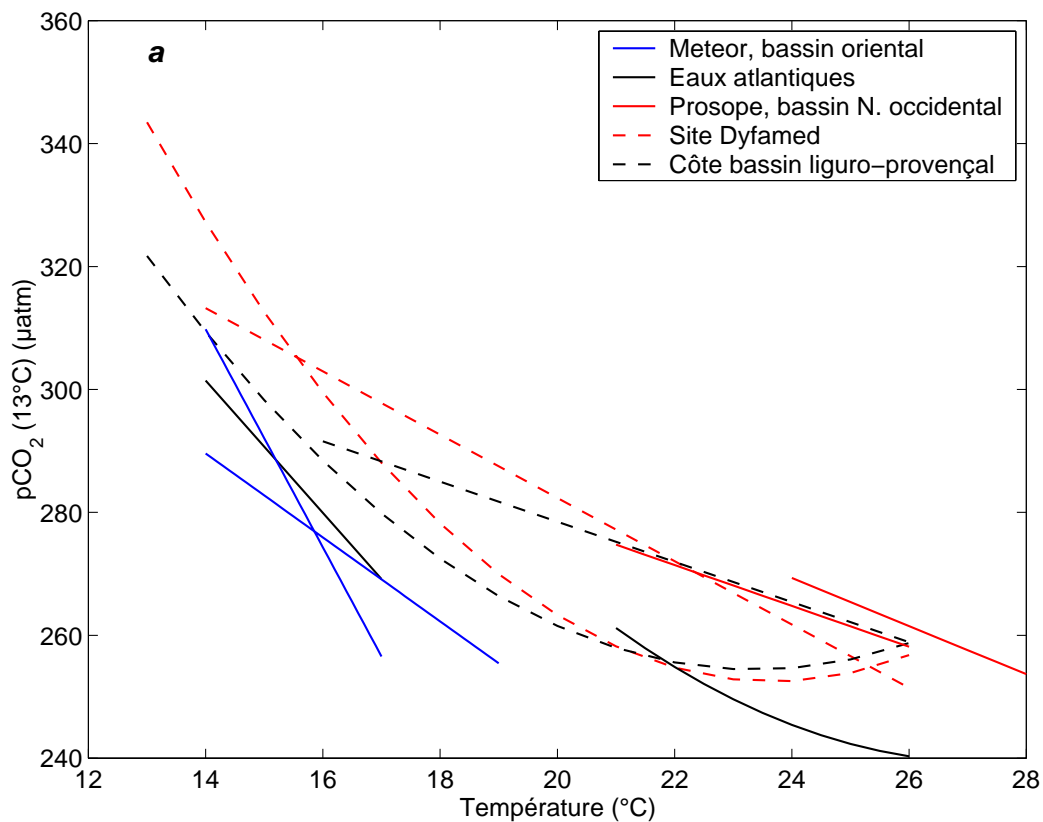


Figure VII.6: (a) Synthèse des différentes relations pCO₂(13°C)-température définies pour différentes zones de la Méditerranée et à différentes périodes (voir texte) (b) Diagramme pCO₂(13°C)-température pour les eaux d'origine atlantique.

Ces différences mettent en évidence que les processus physiques et biologiques ne contrôlent pas la répartition de pCO₂ de la même façon dans toutes les régions. A l'échelle de la Méditerranée, nous avons observé une caractéristique commune aux deux zones de formation d'eau profonde (site Dyfamed et sud de l'Adriatique): ces zones sont occupées en hiver (pendant la période de mélange hivernal) par les eaux les plus froides ayant des valeurs de pCO₂(13°C) les plus élevées. Nous avons également observé que la décroissance de pCO₂(13°C) avec la température était plus rapide dans les zones de mélange hivernal.

Si l'on considère l'ensemble des données acquises dans les eaux atlantiques rencontrées de Gibraltar au sud-est de la Sicile lors de la mission Meteor et de Gibraltar à 5°E lors de la mission Prosope (c'est-à-dire dans la partie sud du bassin occidental), il est possible de dégager une relation décroissante du second degré pCO₂(13°C)-température (figure VII.6b, $pCO_2(13^\circ C) = 0.11 T^2 - 9.1 T + 401.0$, $n = 4213$). Cette relation met en évidence que la température est effectivement un bon critère pour décrire les variations saisonnières de pCO₂(13°C) dans la partie sud du bassin occidental. Elle permet de déduire pCO₂(13°C) à 7.6 µatm près, et elle s'écarte de la relation automne-hiver définie dans la zone côtière du bassin Liguro-Provençal, principalement pour des températures supérieures à 22°C. Il apparaît aussi que dans les eaux du sud du bassin occidental et dans celles de la Méditerranée orientale, qui à une même saison sont plus chaudes que celles du bassin Liguro-Provençal, pCO₂(13°C) est en moyenne plus faible à température égale que dans ce bassin (figure VII.6a). Il y a donc probablement une influence climatique (en particulier, augmentation des échanges vers l'atmosphère du fait d'une température plus forte) sur les valeurs de pCO₂.

Une relation unique pCO₂(13°C)-température n'apparaît donc pas comme suffisante pour prédire à l'échelle de la Méditerranée, les valeurs de pCO₂(13°C). La principale limite actuelle à l'établissement de relations à l'échelle de la Méditerranée, réside dans le fait qu'il faudrait avoir des mesures de pCO₂ à plusieurs saisons, et si possible dans tous les bassins. Il n'est donc pas possible d'extrapoler ces relations au-delà des limites imposées par la définition de la relation elle-même.

CONCLUSION GENERALE

L'étude des variations saisonnières de la pression partielle de CO₂ en Méditerranée, a été abordée dans le but, d'une part d'améliorer le bilan de carbone en Méditerranée et d'autre part de mieux définir de façon générale les mécanismes qui permettent la pénétration du carbone vers les eaux profondes.

Cette étude s'est focalisée sur la distribution des espèces du système des carbonates dans la zone centrale du bassin Liguro-Provençal. Des mesures mensuelles systématiques de pCO₂ effectuées de février 1998 à février 2000, et complétées de février à mai 1999 et en octobre 1999 par les mesures de la bouée Carbone, ont mis en évidence la variabilité temporelle de pCO₂, aussi bien à l'échelle d'une heure qu'à l'échelle de quelques jours. Cette variabilité est particulièrement grande en hiver où se succèdent des épisodes de mélanges verticaux accroissant la valeur de pCO₂ et des épisodes de forte production stimulée par l'apport de sels nutritifs, abaissant pCO₂. Malgré cette variabilité, les mesures mensuelles ont permis d'observer un cycle annuel bien défini de pCO₂ dans les eaux de surface, qui suit le cycle annuel de température. A partir d'un modèle vertical de quantification des processus à l'origine des variations saisonnières de pCO₂, nous avons établi que l'effet du réchauffement pendant la période printanière et estivale sur l'augmentation saisonnière de pCO₂, était diminué de moitié du fait de la production biologique et si l'on suppose les autres processus inchangés. De l'été à l'hiver, ce sont les mélanges verticaux qui contrebalancent en majeure partie la diminution de pCO₂ avec la température. La température est apparue comme un critère valable pour représenter indirectement les variations saisonnières des processus qui contrôlent la répartition de pCO₂ en surface, en dehors de la période hivernale. Ce résultat indique qu'il est désormais possible de prédire pCO₂ tant que la perturbation anthropique n'est pas trop grande, à partir des mesures de température de l'eau de surface au site Dyfamed, dans le but d'estimer les échanges air-mer de CO₂.

La résolution du flux net annuel de CO₂ ne peut être connue avec précision que si des mesures directes de pCO₂ sont effectuées sur le site principalement pendant les périodes de mélange hivernal et de bloom phytoplanctonique, c'est-à-dire quand il n'existe pas de relations pCO₂-température. L'utilisation des données de salinité et de chlorophylle *a* pour prédire pCO₂ pour chacune de ces deux périodes, a paru limité dans le temps du fait de la variabilité interannuelle des relations. De plus, il apparaît que la valeur moyenne annuelle de puits de CO₂ atmosphérique que constitue le site Dyfamed, augmente avec l'intensité du mélange

hivernal, mais l'effet direct de celui-ci ne peut être évalué facilement à partir de mesures faites sur un petit bateau, les mélanges verticaux se faisant généralement par mer forte. A ces considérations concernant la stratégie d'échantillonnage à adopter afin de prendre en compte au mieux les variabilités de $p\text{CO}_2$ à courte échelle de temps, s'ajoute la principale entrave à une estimation précise du flux : l'incertitude sur la valeur du coefficient d'échange en fonction de la vitesse du vent. Même si nous avons désormais accès en permanence à la vitesse du vent locale grâce à la bouée Météo mouillée sur le site, les diverses formules proposées dans la littérature pour le coefficient d'échange du CO_2 conduisent à flux variant d'un facteur 2. La non-paramétrisation, par exemple, dans l'expression du coefficient d'échange de certains processus favorisant la pénétration du CO_2 dans la colonne d'eau pendant la période hivernale, a été mise en évidence par une méthode indirecte de quantification du coefficient d'échange de l'oxygène.

Les résultats de mesure de $p\text{CO}_2$ des missions Prosope et Meteor apportent des informations complémentaires sur les répartitions spatiales de $p\text{CO}_2$ en Méditerranée, pour certaines périodes. La synthèse de ces mesures avec celles obtenues dans le bassin Liguro-Provençal nous a permis de distinguer clairement en terme de $p\text{CO}_2$, les masses d'eau d'origine atlantique circulant dans le sud du bassin occidental, des masses d'eau aux propriétés "plus méditerranéennes" (c'est-à-dire plus salées). Dans notre recherche d'une relation empirique étendue à l'échelle de la Méditerranée, pouvant traduire les variations spatio-temporelles de $p\text{CO}_2$, il est apparu impossible d'établir une relation unique du fait du manque de mesures. Néanmoins, il a été possible de dégager des relations particulières régionales pour une période donnée à partir des données issues de chaque campagne. Dans le but de prédire à l'avenir $p\text{CO}_2$ à l'échelle de la Méditerranée, il serait nécessaire d'acquérir des mesures à différentes périodes de l'année dans des régions variées représentatives des différentes situations hydrologiques rencontrées en Méditerranée.

ANNEXES

Annexe 1 – Constantes d'équilibre du système des carbonates et comparaisons entre paramètres mesurés et paramètres calculés

A1-1 Expression des constantes de dissociation

Tout récemment encore, l'utilisation des constantes de Roy et al., (1993) et Roy et al., (1996) était préconisée par DOE (1994) pour la détermination des paramètres du système du CO₂, car elles étaient en très bon accord avec celles de Goyet et Poisson (1989) et Millero (1995) (Lee et al., 1996).

Mais depuis peu, il s'avère que la meilleure détermination des paramètres du système du CO₂ en comparaison avec les mesures directes de ces paramètres, soit obtenue à partir de l'utilisation des constantes de Mehrbach et al., (1973) (en mol kg⁻¹ de solution), converties sur l'échelle H_T (Lee et al., 2000; Lueker et al., 2000; Wanninkhof et al., 1999).

Actuellement, il existe dans la littérature deux expressions dans l'échelle H_T, des constantes de Mehrbach et al., (1973) initialement basées sur l'échelle NBS. Nous pouvons utiliser l'expression intermédiaire des constantes de Mehrbach et al., (1973) revue par Dickson et Millero (1987) dans l'échelle SWS, que nous avons ensuite ajusté sur l'échelle H_T grâce au facteur correctif donné par Millero (1995):

$$\frac{[H^+]_{SWS}}{[H^+]_T} = (1 + K(HSO_4^-) [SO_4^{2-}] + K(HF) [F^-]) / (1 + K(HSO_4^-) [SO_4^{2-}])$$

La deuxième expression de ces constantes, la plus récente, est donnée par Lueker et al., (2000), qui ont considéré directement les constantes originelles de Mehrbach et al., (1973) qu'ils ont rapportées à l'échelle H_T en utilisant le terme correctif reliant les constantes entre les trois échelles:

$$K(H_T) = \frac{K(NBS)}{\gamma_H + \left(\frac{1 + [SO_4^{2-}]_T / K(HSO_4^-)}{1 + [SO_4^{2-}]_T / K(HSO_4^-) + [F^-]_T / K(HF)} \right)}$$

A1-2 Comparaison expérimentale de l'effet du choix des constantes de dissociation

Comparaison des valeurs calculées de TCO₂ avec celles d'échantillons de référence

A partir du mois de septembre 1999, nous avons effectué des mesures supplémentaires, lors de chaque série de dosage de pH et d'alcalinité, d'échantillons certifiés de référence fournis par Dr A.G. Dickson ("CMR, batch # 47", mis en bouteille le 26 janvier 1999 par Dr A.G. Dickson de Scripps Institution of Oceanography, USA). Ces analyses ont été effectuées en utilisant les constantes K'_1 et K'_2 de Mehrbach et al., (1973) revues par Dickson et Millero (1987) et ajustées à l'échelle H_T . La comparaison des résultats de ces mesures avec les valeurs certifiées, nous a permis d'effectuer le meilleur choix (parmi les constantes de (M&D) – en référence aux constantes de Mehrbach et al., (1973) revues par Dickson et Millero (1987) -, celles de (M&L) - en référence aux constantes de Lueker et al., (2000)- et celles de (R) – en référence aux constantes de Roy et al., (1993)) de l'expression de K'_1 et K'_2 en mol kg^{-1} de solution sur l'échelle H_T , pour la détermination des paramètres du CO_2 .

Le tableau A1.1 synthétise les résultats repris de l'article 2, des paramètres mesurés en utilisant les trois séries de constantes en comparaison des valeurs certifiées de TA et de TCO_2 des flacons de ce "batch" de salinité $S = 33.716$ ($\text{TA} = 2227.93 \pm 0.26 \mu\text{mol kg}^{-1}$ et $\text{TCO}_2 = 2006.61 \pm 0.42 \mu\text{mol kg}^{-1}$). Il en ressort que pour calculer TCO_2 , nous avons choisi d'utiliser les constantes de M&D ou de M&L, qui donnent la plus petite différence entre les valeurs calculées et certifiées de TCO_2 . La concordance plutôt bonne entre TCO_2 calculé ou TCO_2 certifié ne signifie pas cependant nécessairement une aussi bonne concordance pour nos échantillons. En effet, la différence de salinité entre les CMR proposés par A.G. Dickson et l'eau méditerranéenne est importante et il n'est pas exclu que les constantes de Mehrbach et al., (1973) soient bonnes pour de faibles salinités mais le soient moins pour de fortes.

	TA ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	TCO_2 ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	$\text{pH}_T(25^\circ\text{C})$
CMR (M&D)	2227.93	2006.61	7.926 ^(*)
CMR (R)	2227.93	2006.61	7.900 ^(*)
M&D	2227.5	2010.6	7.917
M&L	2227.5	2011.0	7.917
R	2227.5	1997.9	7.917

Tableau A1.1: Comparaison des valeurs certifiées de TA et TCO_2 de sept échantillons de "CMR" avec les valeurs moyennes calculées de TCO_2 à partir du couple TA- pH_T , en utilisant les constantes de Mehrbach et al., (1973) revue par Dickson et Millero (1987), de Lueker et al., (2000) et de Roy et al., (1993), exprimées dans l'échelle H_T . ^(*): pH calculé.

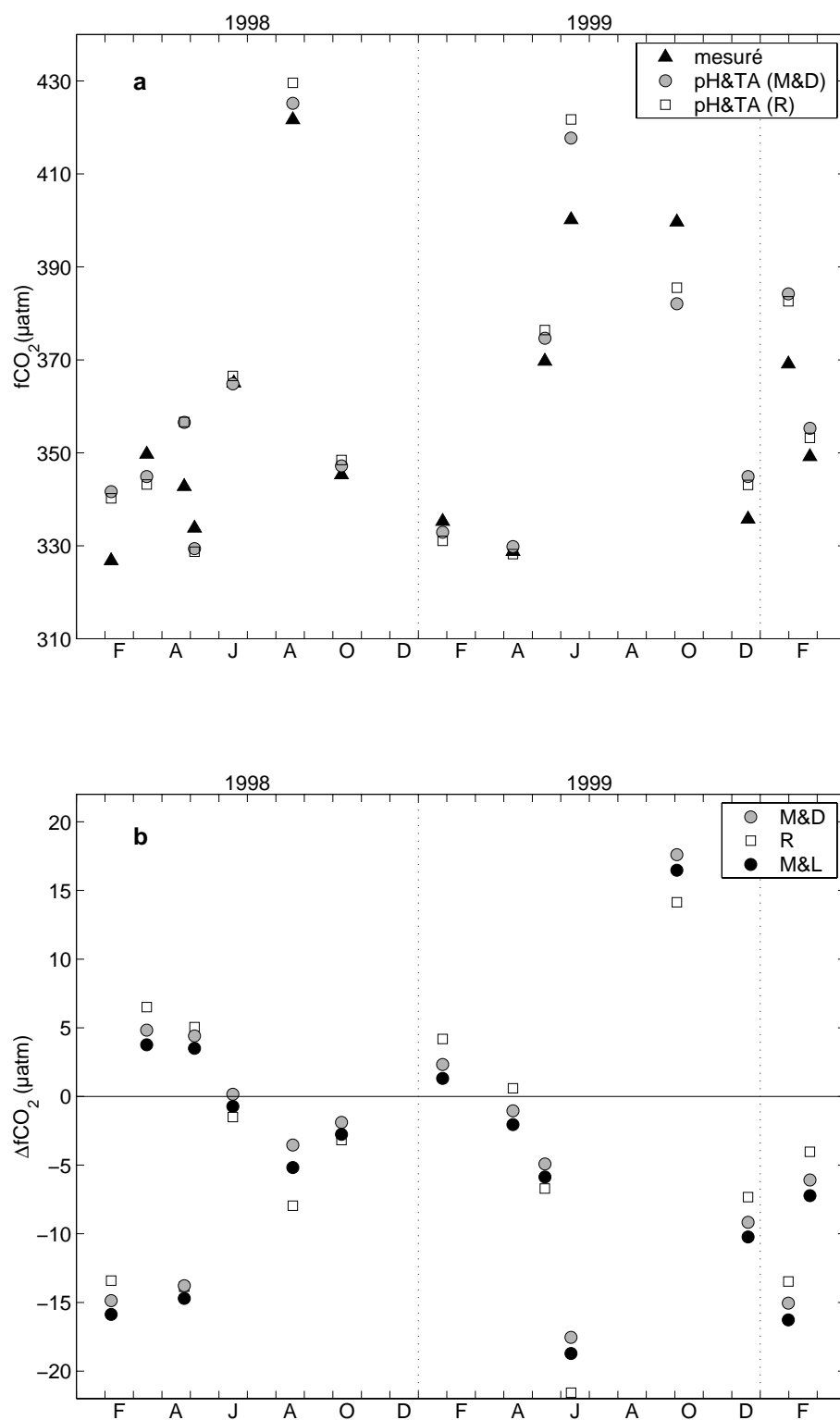


Figure A1.1: (a) Série temporelle de $f\text{CO}_2$ mesuré et de $f\text{CO}_2$ calculé à partir du couple pH-TA en utilisant soit les constantes de M&D, soit les constantes de R, ajustées sur l'échelle H_T . (b) Ecart de $f\text{CO}_2$ calculé à partir des constantes de M&D, de R ou de M&L, par rapport à $f\text{CO}_2$ mesuré ($\Delta f\text{CO}_2 = f\text{CO}_2$ mesuré - $f\text{CO}_2$ calculé).

Comparaison des valeurs de $f\text{CO}_2$ calculées avec celles mesurées

Dans ce travail de thèse, les paramètres mesurés ont été $p\text{CO}_2$, pH_T et TA. Nous avons vu chapitre I.4.5, qu'il suffit de mesurer deux paramètres du système des carbonates pour déduire tous les autres à partir des constantes d'équilibre. Nous avons donc étudié la concordance entre les valeurs de $f\text{CO}_2$ calculées à partir des différentes formulations des constantes, avec les mesures obtenues sur les échantillons d'eau de mer ($p\text{CO}_2$ mesuré doit être converti en fugacité de CO_2 , $f\text{CO}_2$, à partir de la formule de Weiss (1974), afin de le comparer à la valeur de $f\text{CO}_2$ fournie par l'utilisation des constantes). Cet exercice ne peut être mené qu'en comparant la mesure instantanée de $f\text{CO}_2$ obtenue sur le site Dyfamed avec la valeur calculée de ce paramètre pour la même masse d'eau correspondant à l'échantillon d'eau prélevé simultanément dans la bouteille à 5 m de la bathysonde pour le dosage de TA et de pH_T . Dans ces conditions, sur 22 mesures de $f\text{CO}_2$ au site Dyfamed, seules quinze mesures de $f\text{CO}_2$ peuvent être comparées aux valeurs de $f\text{CO}_2$ calculées en fonction du couple de paramètres TA& pH_T mesurés. Même dans ce cas, la comparaison ne peut être parfaite car les échantillons ne sont pas rigoureusement les mêmes comme l'indiquent déjà les écarts de température.

Les résultats des mesures et des calculs de $f\text{CO}_2$ à température in situ sont représentés sur la figure A1.1a. Les différences entre $f\text{CO}_2$ calculé avec les constantes de R et de M&D, augmentent de -2 à $+4.4 \mu\text{atm}$ quand la température varie de 13°C à 26°C . Pour ne pas surcharger la figure nous n'avons pas représenté les valeurs de $f\text{CO}_2$ calculées en utilisant les constantes de M&L, puisqu'elles donnent des valeurs de $f\text{CO}_2$ en moyenne plus élevées de $1 \mu\text{atm}$ par rapport à celles calculées avec M&D. Les écarts entre $f\text{CO}_2$ mesuré et $f\text{CO}_2$ calculé sont fortement dépendantes des erreurs sur K_1' (Lee et al., 2000; Lee et al., 1997) et des incertitudes sur les mesures de TA et de pH_T . La figure A1.1b illustre les écarts absolus entre les valeurs de $f\text{CO}_2$ calculé et mesuré. Les écarts extrêmes entre $f\text{CO}_2(\text{M\&D})$ et $f\text{CO}_2$ mesuré sont de -17.5 et $+17.5 \mu\text{atm}$, et de -21.5 et $+14 \mu\text{atm}$ entre $f\text{CO}_2(\text{R})$ et $f\text{CO}_2$ mesuré. Si l'on excepte la mesure du 3 octobre 1999, ces écarts varient de -17.5 à $5 \mu\text{atm}$ entre $f\text{CO}_2(\text{M\&D})$ et $f\text{CO}_2$ mesuré, et de -21.5 à $6.5 \mu\text{atm}$ entre $f\text{CO}_2(\text{R})$ et $f\text{CO}_2$ mesuré. Alors huit écarts sur les quatorze considérés, dans le premier cas, et six sur quatorze dans le second, varient de -5 à $+5 \mu\text{atm}$. Pour les 14 jeux de données considérées, la moyenne des écarts est de $-5.4 \pm 7.6 \mu\text{atm}$, et de $-5.5 \pm 8.2 \mu\text{atm}$ entre $f\text{CO}_2$ mesuré et $f\text{CO}_2$ calculé selon M&D et R, respectivement. Donc en moyenne $f\text{CO}_2$ calculé dépasse $f\text{CO}_2$ mesuré de $5.5 \mu\text{atm}$.

Les différences entre les valeurs de $f\text{CO}_2$ calculées avec M&D et R ne sont pas très importantes, et l'écart-type moyen entre $f\text{CO}_2$ mesuré et $f\text{CO}_2$ calculé en utilisant l'une des deux évaluations est plus grand que celui existant entre $f\text{CO}_2$ calculé avec les deux évaluations (M&D et R). Néanmoins, l'écart entre les valeurs de $f\text{CO}_2$ calculées et mesurées est moins variable quand on utilise les constantes de M&D.

On peut remarquer que l'utilisation de la valeur de TA déduite de la salinité à 5 m (à partir de la droite de régression TA-S de l'article 2 définie pour des salinités inférieures au maximum de salinité des eaux intermédiaires, équation 3) conduit à des valeurs de $f\text{CO}_2$ très voisines de celles obtenus avec TA&pH. Elles ne seraient pas discernables des valeurs présentées sur la figure A1.1a.

A1.3 Comparaison de l'effet du choix du couple de paramètres utilisé sur le calcul de TCO_2

Connaissant les paramètres mesurés TA, $p\text{CO}_2$ et pH_T , la combinaison par paire qui engendre la plus faible erreur sur le calcul de TCO_2 passe soit par l'utilisation du couple TA& pH_T soit par celle du couple $f\text{CO}_2$ &TA (cf. tableau I.3). Dans notre interprétation de la variabilité annuelle de TCO_2 en surface (cf. article 1), nous avons besoin de connaître TCO_2 en surface, que l'on peut déduire de $f\text{CO}_2$ et de TA connaissant la salinité (équation 3 dans l'article 2). Nous devons connaître aussi TCO_2 dans la colonne d'eau (cf. article 2), qui est déduit du couple TA& pH_T (seuls paramètres dont nous connaissons les profils verticaux). Nous avons donc à nous assurer que les valeurs de TCO_2 calculées soit à partir du pH, soit à partir de la fugacité de CO_2 , sont comparables. Pour effectuer cette comparaison, nous avons donc utilisé comme précédemment les mesures de $f\text{CO}_2$ qui ont été faites en surface au moment où était fermée la bouteille de prélèvement située à 5 mètres.

Sur la figure A1.2a, nous avons représenté les valeurs de TCO_2 calculées à partir des deux paires de paramètres mesurés, en utilisant les constantes de M&D et de R. Si on excepte la mesure du 3 octobre 1999, l'écart entre TCO_2 déduit de $f\text{CO}_2$ &TA et TCO_2 déduit de TA&pH, avec les constantes de M&D, est compris entre -14 et + 4 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ (figure A1.2b). Il est compris entre -16.5 et 5.4 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ avec les constantes de R. La moyenne des écarts entre les deux types de calcul de TCO_2 est de $-4.8 \pm 4.8 \mu\text{mol kg}^{-1}$ avec M&D et $-5.2 \pm 5.2 \mu\text{mol kg}^{-1}$ avec R. Donc en moyenne TCO_2 déduit du pH dépasse TCO_2 déduit de $f\text{CO}_2$ de 5 $\mu\text{mol kg}^{-1}$. Nous avons vu précédemment que pour l'étalon certifié TCO_2 déduit du pH et de TA en utilisant les constantes de M&D, dépasse TCO_2 certifié de 4.0 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ (tableau

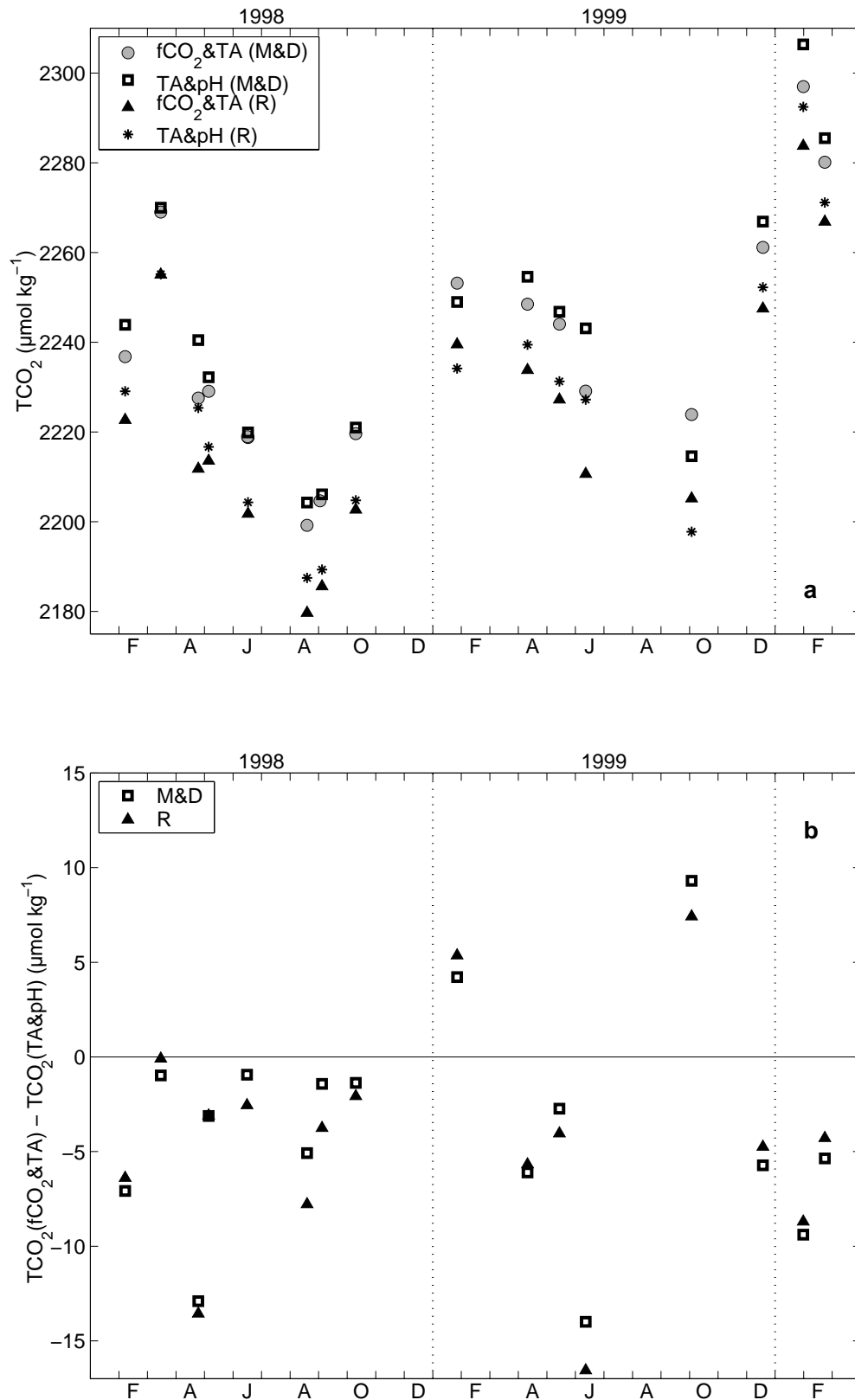


Figure A1.2: (a) Série temporelle de TCO_2 calculé à partir des couples fCO_2 -TA et pH-TA, en utilisant les constantes de M&D ou de R, (b) Ecart entre TCO_2 déduit du couple fCO_2 -TA et TCO_2 déduit du couple pH-TA, calculé en utilisant les constantes de M&D ou de R.

A1.1). Les valeurs de TCO_2 déduites de fCO_2 et des constantes de M&D seraient donc très voisines des valeurs réelles, bien qu'il reste une incertitude liée à la grande différence de salinité des étalons et de l'eau méditerranéenne.

Annexe 2 – Matériel et méthodes

Dans le cadre de ce travail de thèse, l'étude du champ de répartition de la pression partielle de CO₂ en Méditerranée et l'analyse des facteurs la modifiant, sont basés sur:

- des mesures continues de **pCO₂**, de température, de salinité de surface
- des profils verticaux de température, de salinité, de fluorescence (sonde CTD), d'**oxygène**, de sels nutritifs, de production primaire, de **pH** et d'**alcalinité** (de ces deux derniers paramètres, nous avons déduit la répartition verticale de pCO₂ et du carbone inorganique total).

Les méthodes de mesure des paramètres figurant en caractère gras, sont détaillées dans la cette annexe.

A2-1. Méthode de mesure de la pression partielle de CO₂ dans les eaux superficielles

A2.1.1. Principe de la mesure

La pression partielle de CO₂ (pCO₂) est définie par le produit de la fraction molaire de CO₂ dans l'air (xCO₂ en ppm = μmol mol⁻¹) et de la pression atmosphérique ambiante, P:

$$pCO_2 = xCO_2 P$$

Il n'existe pas de méthode de détection directe précise de la concentration en CO₂ dissous dans l'eau de mer. Le principe de mesure consiste à équilibrer les pressions partielles de CO₂ de l'eau de mer avec de l'air et à mesurer pCO₂ dans l'air. La teneur en CO₂ de l'air peut être ensuite mesurée par différentes méthodes, celles les plus fréquemment utilisées étant l'absorption du CO₂ dans l'infrarouge (IR) et la chromatographie en phase gazeuse (GC). Bien que la méthode chromatographique permette la détermination des pressions partielles d'autres gaz à l'état de trace (CH₄...), elle ne permet pas de les mesurer de façon continue, car elle s'effectue sur des échantillons discrets d'eau de mer. Des mesures en continu de pCO₂ peuvent être obtenues uniquement grâce à la méthode d'absorption du CO₂ dans l'IR. D'autre part, d'un point de vue pratique la technique GC est plus délicate à utiliser en routine à bord d'un navire océanographique que la méthode d'analyse IR, qui est plus robuste et plus simple à mettre en œuvre.

Le CO₂ absorbe le rayonnement IR de longueur d'onde voisine de 4.26 μm. La mesure de la pression partielle de CO₂ de l'air par le biais d'un analyseur IR, est basée sur la différence d'absorption d'un rayonnement IR à travers une cellule de référence (de

concentration en CO_2 connue ou nulle) et une cellule de mesure (de concentration en CO_2 inconnue) (figure A2.1). On mesure au niveau du détecteur de CO_2 un signal de sortie proportionnel à la différence d'absorption entre les deux cellules. L'absorption dans l'IR croît avec la pression partielle de CO_2 , mais la relation entre absorption et $p\text{CO}_2$ n'est pas linéaire. Dans les appareils récents, une correction électronique permet de linéariser le signal de sortie par rapport à $p\text{CO}_2$. De plus, certains modèles rendent le signal de sortie indépendant de la pression totale dans l'analyseur, du moins dans un certain domaine de pression. On mesure donc ainsi la fraction molaire de CO_2 et non plus sa pression partielle.

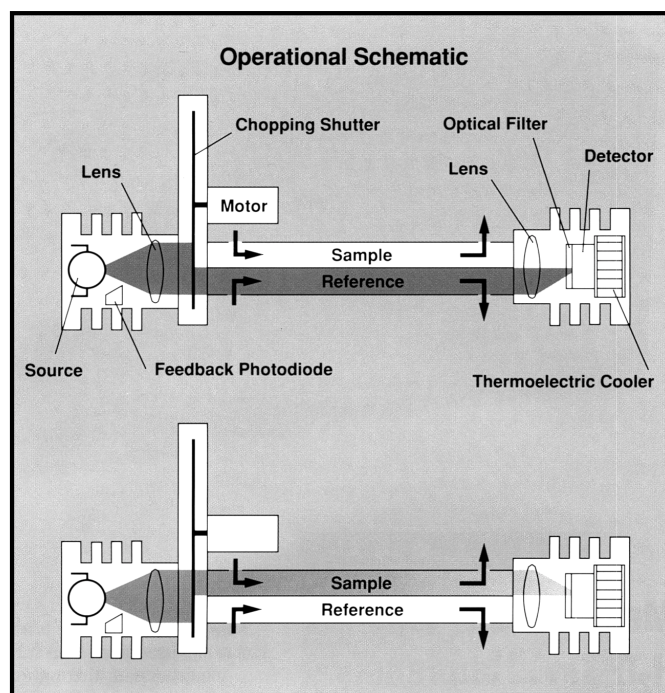


Figure A2.1: Schéma fonctionnel de l'analyseur LI-COR

S'il n'existe que très peu de modèles d'analyseurs IR actuellement utilisés par les différentes équipes de recherche (ceux utilisés préférentiellement sont de marque LI-COR[®] LI-6252 ou LI-6262, car insensibles aux vibrations du bateau), les cellules d'équilibrage sont elles très différentes d'un utilisateur à l'autre quant au principe d'équilibration entre l'air et l'eau (c'est-à-dire équilibration par le système de la "douche", par bullage ou en régime laminaire), et le volume d'air et d'eau circulant dans la cellule. Cette grande diversité dans les types

d'équilibrateur existants, met en évidence le besoin des scientifiques d'optimiser l'efficacité des échanges de CO₂ et ainsi de minimiser le temps d'équilibrage entre les deux phases.

Une étude d'intercomparaison en mer de systèmes de mesure (c'est-à-dire de différents types d'équilibrateur et d'analyseurs IR) en continu de pCO₂ comme celle menée par Körtzinger et al., (2000), paraît le seul moyen valable pour vérifier la bonne compatibilité entre les différents systèmes. Cet exercice a montré dans l'ensemble un bon accord (à $\pm 1 \mu\text{atm}$) parmi les différents types d'équilibrateur. Notons, que lors de cet exercice d'intercomparaison certaines des méthodes étaient inspirées du système employé dans ce travail de thèse, qui est décrit ci-dessous.

A2.1.2. Système de mesure

Dispositif utilisé

Le principal avantage du système mis au point par Copin-Montégut (1985), réside dans sa maniabilité, sa mise en œuvre rapide et son petit espace d'occupation sur un bateau (l'ensemble du système avec son acquisition des données occupant une surface inférieure à 2 m²).

Un schéma du système de mesure est décrit par la figure A2.2. Le système de mesure comprend une cellule d'équilibrage (constitué d'un cylindre central de 4 cm de diamètre, fermé sur sa partie supérieure et reposant sur un récipient cylindrique de 10 cm de diamètre et 15 cm de hauteur), un piège à eau (système desséchant), et un analyseur IR (LI-COR®LI-6252). xCO₂ a été déterminée dans un volume d'air circulant en circuit fermé (volume total de 100 ml) à travers le système de mesure, et équilibré avec l'eau de surface constamment renouvelée dans la cellule d'équilibrage. L'eau de mer pompée au niveau de la coque du bateau (à 1.5 m de profondeur), est dirigée vers un thermosalinographe, puis au fond d'un flacon de 2 litres placé dans un évier, d'où elle est pompée à l'aide d'une pompe péristaltique avec un débit de 500 ml min⁻¹, afin qu'elle tombe en pluie fine dans la cellule d'équilibrage (système de "douche"). Un niveau d'eau constant est maintenu dans la cellule par un trop plein qui évacue l'eau dans un évier et un tuyau très fin relié à la partie supérieure de la cellule est dirigé dans la partie externe de la cellule au-dessus de l'eau, permettant à l'air de la cellule de s'équilibrer à la pression atmosphérique sans échange notable de CO₂ avec le milieu extérieur. A sa sortie de la cellule, l'air ainsi équilibré, pompé à un débit de 200 ml mn⁻¹, circule à

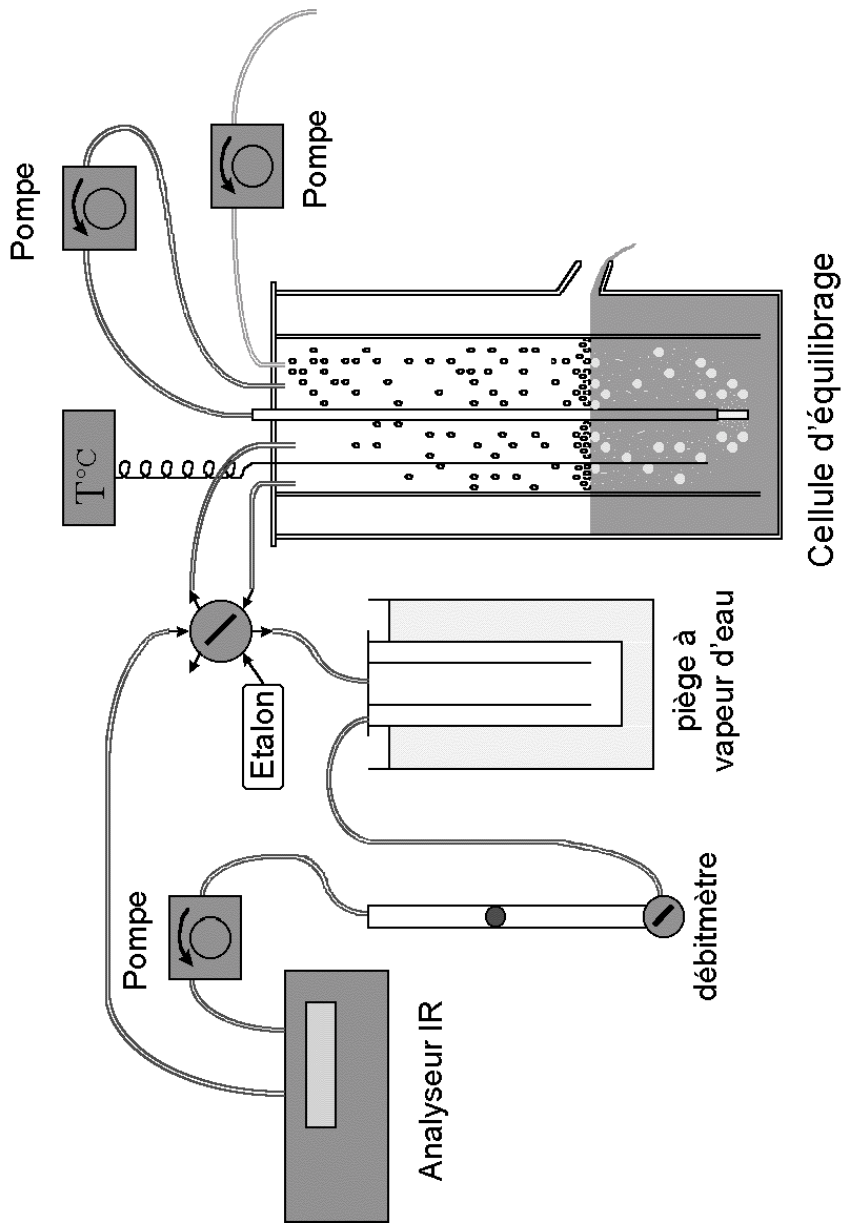


Figure A2.2: Schéma du système de mesure en continu de la pression partielle de CO₂.

travers un filtre à eau (ou filtre Whatman hydrophobe) et un système desséchant, avant d'en mesurer la teneur en CO₂ dans l'analyseur IR. L'air à sa sortie de l'analyseur où la température a atteint les 30°C et avant de retourner dans la cellule, s'équilibre à la température de l'eau de mer, en circulant dans un échangeur de chaleur en forme de serpentin, placé autour du cylindre interne de la cellule (non représenté sur la figure A2.2). Il est préférable de sécher préalablement l'air avant qu'il n'atteigne l'analyseur, l'eau et l'air ayant des bandes d'absorption voisines dans l'IR. De plus, on évite ainsi le dépôt d'embruns sur les fenêtres des cuves de l'analyseur. Lors des sorties en mer effectuées sur le N/O TéthysII, le système desséchant était constitué de deux tubes contenant un agent chimique, le perchlorate de magnésium (Mg(ClO₄)₂), qui était remplacé dès qu'il devenait colmaté par l'eau. L'agent desséchant a été utilisé préférentiellement au piège à froid lors d'embarcations de courte durée, car il est moins encombrant. Sinon, au cours des missions longues, le système desséchant consistait en un piège réfrigérant (maintenu à -30°C à l'aide d'un cryoplongeur). Le pouvoir desséchant du perchlorate de magnésium a été testé au laboratoire à partir de mesures comparatives de pCO₂ sur un même gaz étalon sec ou humidifié puis passé à travers la colonne desséchante. La lecture à l'analyseur donnait une faible différence des fractions molaires de 0.3 ppm, inférieure à la variabilité observée pendant le passage du gaz étalon sec.

La température de l'eau de mer dans la cellule d'équilibrage est mesurée par une sonde thermique en platine (DOSTMANN[®] electronic), donnant la température au 1/100° de degré et étalonnée d'après un thermomètre à mercure au 1/100° de degré.

Les données de fraction molaire de CO₂ (en ppm), de température (en °C) et de pression dans l'analyseur (en hPa), ont été enregistrées toutes les minutes sur un PC connecté à l'analyseur et à la sonde de température, grâce au logiciel d'acquisition LABTECH.

Étalonnage

La conception de notre système de mesure permet d'effectuer l'étalonnage de l'analyseur sans interrompre l'équilibrage en CO₂ dans la cellule, par commutation de valves distributrices, qui isole l'équilibrateur pendant l'étalonnage. L'analyseur a été calibré 2 fois par jour (ou toutes les 12 heures environ) avec des gaz étalons de CO₂ dans de l'air comprimé dont les concentrations en CO₂ sont connues, et proches de la gamme de mesure de CO₂ dans l'eau de mer.

Un étalonnage précis de l'analyseur, nécessite l'utilisation de mélanges précis de CO₂ dans l'air, fabriqués à la demande par Air Liquide uniquement en bouteille de 50 litres. Ces bouteilles encombrantes ont été uniquement utilisées lors des missions longues. Les gaz

étalons utilisés sur le N/O Téthys pour déterminer la dérive de l'analyseur pendant chaque cycle de mesure (1 journée), étaient des étalons secondaires constitués d'un mélange d'air et de CO₂ garanti seulement à 1% près. Le petit espace disponible sur le N/O Téthys imposait l'usage de ces bouteilles d'étalons secondaires, plus facilement transportables et moins encombrantes (20 litres, poids: 30 kg et hauteur: 1 m). Les gaz étalons secondaires ont été étalonnés au laboratoire à trois reprises, à l'aide de deux bouteilles étalons primaires (489.87±0.15 ppm et 350±0.15 ppm) et d'un diluteur de gaz ADC[®] permettant d'obtenir seize dilutions précises (entre zéro et 100%) d'un mélange air + CO₂. Ceci a permis de déterminer leurs concentrations à 311±0.25 ppm et 529±0.25 ppm. Aucune dérive dans le temps des étalons secondaires n'a été constatée entre le début et la fin de nos mesures. La linéarité de la réponse de l'analyseur sur la gamme de valeurs de concentrations en CO₂ rencontrées, a été vérifiée au laboratoire à l'aide également du diluteur ADC[®].

La dérive de l'appareil entre deux étalonnages successifs était au maximum de 1 à 2 ppm. On peut estimer que l'incertitude sur nos mesures due à la dérive de l'appareil est au maximum de 1 ppm.

Correction du signal

L'analyseur que nous avons utilisé est équipé d'un compensateur de pression, donc il nous fournit la fraction molaire de CO₂. Nous avons vérifié la correction de l'effet de la pression totale sur le signal de l'analyseur en faisant passer à travers l'analyseur un gaz étalon à différentes pressions. Nous avons noté une légère variation résiduelle du signal avec la pression, dont nous avons corrigé l'effet.

Le signal de l'analyseur pendant les mesures est ensuite converti en fraction molaire en tenant compte des étalonnages encadrant les mesures et en supposant la dérive de l'analyseur linéaire.

La fraction molaire de CO₂, xCO₂, étant mesurée dans de l'air sec, la pression partielle de CO₂ dans l'air situé au-dessus de la cellule, à priori saturée en eau, s'exprime par:

$$p\text{CO}_2 = x\text{CO}_2 (P_{\text{atm}} - f) / 1013.25$$

où P_{atm} est la pression atmosphérique ambiante (mesurée toutes les heures à bord du bateau) en hPa, f est la pression partielle de vapeur d'eau saturante en hPa, calculée à la température t (en Kelvin) et à la salinité S , de mesure selon l'équation de Weiss et Price (1980):

$$f = \exp(24.4543 - 67.4509 (100 / t) - 4.8489 \ln(t / 100) - 0.000544 S) \times 1013.25$$

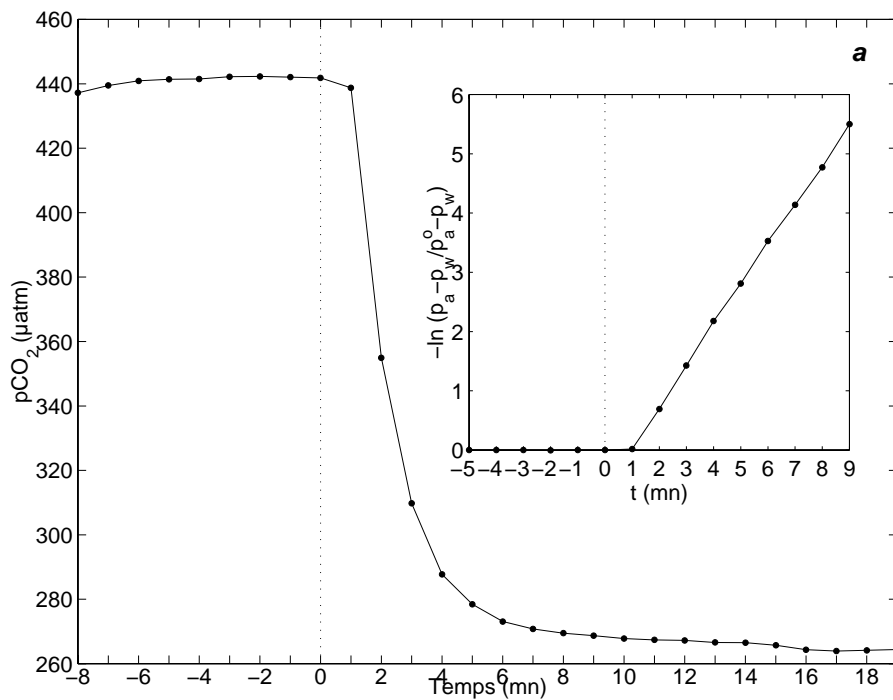


Figure A2.3a: Résultats de l'expérience de détermination de la constante de temps d'équilibrage de $p\text{CO}_2$ dans la cellule. L'encart montre le tracé de $-\ln(p_a - p_w / p_a^0 - p_w)$ en fonction du temps, dont la pente nous donne la constante de temps.

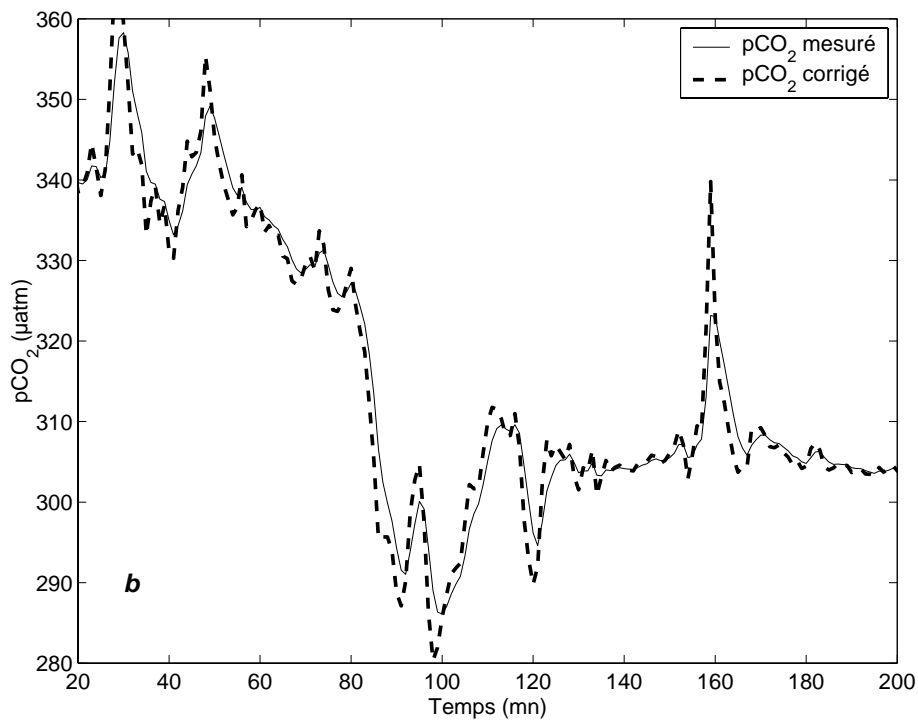


Figure A2.3b: Tracé des données de $p\text{CO}_2$ mesurées en mars 1998 corrigées ou non de la constante de temps d'équilibrage de 2 mn 05 s, dans le cas de notre montage.

L'équilibrage en CO₂ entre la phase gazeuse (l'air) et la phase aqueuse (eau de mer), n'est pas rapide. L'air ne s'équilibre donc que partiellement avec l'eau pendant leurs temps de résidence dans la cellule. En laboratoire, nous avons mené des expériences pour la détermination de *la constante de temps* d'équilibrage dans la cellule. Cette expérience consiste à mesurer en continu les pressions partielles de CO₂ successivement de deux eaux dont les teneurs en pCO₂ sont différentes (une bonbonne d'eau de mer et une autre dans laquelle a été rajoutée de la soude pour diminuer pCO₂). Dès que le gaz s'est équilibré avec le premier échantillon d'eau, on passe aussitôt sans interruption du débit d'eau par commutation d'un robinet, à la mesure du deuxième échantillon pompé jusqu'à l'obtention d'un nouvel équilibre (figure A2.3a) En supposant que l'échange air-mer tendant à la ré-équilibration dans la cellule est du premier ordre, l'évolution de la pression partielle de CO₂ dans l'air en fonction du temps t , obéit à l'équation:

$$\frac{dp_a}{dt} = k(p_w - p_a)$$

où p_a et p_w sont les pressions partielles respectives dans l'air et dans l'eau, et $1/k$ est la constante de temps de la réaction. Son intégration conduit à:

$$p_a = p_w + (p_a^{\circ} - p_w) \exp(-k t)$$

où p_a° est la pression partielle de CO₂ dans l'air après équilibrage avec le 1^{er} échantillon, p_w la pression partielle du 2^{ème} échantillon d'eau, et p_a la pression partielle de CO₂ dans l'air au temps t . L'origine du temps t ($t=0$), est prise au moment de la permutation entre les deux échantillons. Cette dernière équation peut aussi s'écrire:

$$-\ln\left(\frac{p_a - p_w}{p_a^{\circ} - p_w}\right) = kt$$

Le tracé de $-\ln(p_a - p_w / p_a^{\circ} - p_w)$ en fonction de t conduit à une droite. En utilisant les valeurs expérimentales de p_a , p_w , p_a° , nous avons effectivement obtenu une droite, ce qui confirme la relation à priori du premier ordre. La constante de temps ($1/k$) peut ainsi être calculée à partir de la pente de la droite. On a évalué sa valeur à 2 mn 05 s, dans le cas de notre montage. Etant donné que nos mesures sont faites toutes les minutes et que les variations de pCO₂ entre deux mesures successives sont faibles sur les trajets horizontaux, tenir compte d'une telle constante de temps ne modifie que de façon minimale les résultats (voir l'exemple sur la figure A2.3b). Nous n'avons donc pas fait de correction de constante de temps sur les résultats que nous présentons. Par contre, si l'on s'intéresse à des profils verticaux, le

problème de la constante de temps est beaucoup plus aigu, car on peut avoir des variations très grandes de pCO₂ dans l'eau entre deux mesures.

Synchronisation des différents paramètres mesurés lors des profils continus horizontaux

L'eau de mer pompée au niveau de la coque du bateau (à 1.5 m de profondeur), est dirigée vers un thermosalinographe SeaBird®, qui mesure la température dans la cellule du thermosalinographe et la conductivité. Ces données, ainsi que la température de l'eau in situ mesurée au niveau de la coque du bateau sont enregistrées toutes les 15 secondes. Cette même eau est ensuite amenée au système de mesure de pCO₂.

Le transfert de l'eau à travers les différents systèmes de mesures n'étant pas instantané, il peut y avoir un décalage dans le temps des mesures les unes par rapport aux autres. La référence dans le temps est la mesure de la température de l'eau sur la coque du bateau (température in situ). La température de l'eau étant aussi mesurée dans le thermosalinographe et dans la cellule d'équilibrage, on a ainsi la possibilité de recalibrer les différents paramètres en superposant au mieux les variations des différentes températures. Le temps de réponse de l'analyseur IR étant très bref (quelques secondes) et le temps de circulation de l'air dans le circuit de mesure étant d'environ 0.25 mn, le décalage entre la mesure de pCO₂ et la mesure de la température dans la cellule est négligeable.

Une fois ces concordances temporelles effectuées, pCO₂ à température in situ est calculée en utilisant la formule empirique expérimentale de Takahashi et al., (1993), préconisée par DOE (1994):

$$pCO_2(T) = pCO_2(T_e) e^{0.0423 (T - T_e)}$$

où T_e est la température de mesure dans la cellule d'équilibrage et T la température in situ.

Il faut également signaler que la température de l'eau mesurée sur la coque du bateau et la salinité donnée par le thermosalinographe ont été comparées aux températures et aux salinités données en surface par la bathysonde-CTD en station, dont l'étalonnage est régulier. Ceci a permis de corriger la salinité du thermosalinographe. Les températures données par les CTD et par la sonde de la coque se correspondaient à 0.02-0.03 °C près.

A2-2. Mesure du pH et de l'alcalinité

A2.2.1. Principe de la mesure

La méthode utilisée pour la mesure du pH et de l'alcalinité, est inspirée de la méthode potentiométrique décrite par Perez et Fraga (1987).

Le principe de la méthode de mesure de l'alcalinité consiste à déterminer le pH initial d'un échantillon d'eau de mer ainsi que le pH après addition d'une quantité d'acide chlorhydrique connue. Pour en déduire l'alcalinité, on suppose qu'il n'y a pas eu d'échange de CO₂ entre l'échantillon et l'air. Comme le dosage ne se fait pas en cellule close il doit être très rapide. Cette méthode qui implique seulement deux additions successives de titrant, a l'avantage d'être beaucoup plus rapide que celles proposées dans la littérature (environ 3 mn contre 15 mn pour celle utilisant la technique d'interpolation de Gran (Gran, 1952)), et ne nécessite pas de thermostatier l'échantillon à 25°C. La titration se fait par l'adjonction d'acide chlorhydrique (HCl) à 0.1 M dans l'échantillon d'eau de mer contenu dans un flacon dont l'ouverture est minimale afin d'éviter les échanges avec l'atmosphère, jusqu'à ce que le pH soit voisin du pH du point équivalent où toutes les bases sont neutralisées (pH ≈ 4.5).

Le principe de la détermination de l'alcalinité, est basé sur la conservation de la concentration en carbone inorganique pendant le titrage. La concentration en carbone inorganique peut s'écrire selon Skirrow (1975):

$$\text{TCO}_2 = (\text{TA} + \text{D}) \text{E}$$

avec
$$\text{D} = [\text{H}^+]_{\text{T}} (1 + [\text{F}^-] / ([\text{H}^+]_{\text{T}} + \text{K}'(\text{HF})) - \text{B}_{\text{T}} \text{K}'_{\text{B}} / (\text{K}'_{\text{B}} + [\text{H}^+]_{\text{T}}) - \text{K}'_{\text{W}} / [\text{H}^+]_{\text{T}}$$

et
$$\text{E} = (1 + [\text{H}^+]_{\text{T}} / \text{K}'_1 + \text{K}'_2 / [\text{H}^+]_{\text{T}}) / (1 + 2 \text{K}'_2 / [\text{H}^+]_{\text{T}})$$

(Les constantes K' sont les constantes apparentes (mixtes) de dissociation évaluées en fonction de la température, de la salinité dans l'échelle des protons totaux).

La rapidité de la titration empêchant les pertes de CO₂ par dégazage (l'erreur introduite par la perte de CO₂ sur la détermination de TA étant inférieure à 0.05%, (Perez et Fraga, 1987)), l'expression de conservation de TCO₂ avant et après le titrage, permet d'écrire l'alcalinité sous la forme:

$$\text{TA} = \text{N}_{\text{HCl}} \text{V}_{\text{HCl}} / \text{m} + (\text{D}_f \text{E}_f (1 + \text{V}_{\text{HCl}} / \text{m}) - \text{E}_i (\text{D}_i + \text{N}_{\text{HCl}} \text{V}_{\text{HCl}} / \text{m})) / (\text{E}_i - \text{E}_f)$$

où les indices i et f définissent l'état initial et final de la titration, V_{HCl} et N_{HCl} sont respectivement le volume et le titre de HCl ajouté, m est la masse de l'échantillon contenu dans le flacon.

Cette formule permet de calculer TA à partir du pH initial de l'échantillon, du pH après un ajout connu d'acide et des constantes d'équilibre. La précision sur TA est maximale quand le pH est voisin du point équivalent où $[H^+] = [HCO_3^-]$ c'est-à-dire quand $pH \approx 4.5$. C'est à ce point aussi que le résultat dépend le moins des constantes utilisées.

La mesure du pH est une mesure classique et courante en chimie; pourtant en océanographie, sa mesure exige une précision à ± 0.001 unités pH, difficilement atteinte en pratique (une variation de 0.001 unités pH correspond pour un échantillon d'eau de mer clos aux échanges avec l'atmosphère, à une variation de pCO_2 de 1 μatm (Dickson, 1993b)). Il existe deux méthodes de détermination du pH: la méthode spectrophotométrique utilisée depuis une dizaine d'années offre une reproductibilité au cours d'une même série de mesure de 0.0004 et une exactitude de 0.002 unités pH (voir tableau I.2), et la méthode potentiométrique (la plus classique) peut atteindre 0.001 unités pH en reproductibilité et 0.005 en exactitude à condition de connaître la température à mieux que $0.1^\circ C$. La technique potentiométrique de mesure du pH rencontre plusieurs problèmes expérimentaux, tels que: la dérive de l'électrode dans le temps, et des problèmes d'étalonnage liés à la présence du potentiel de jonction liquide. Du fait de ces problèmes, les chimistes océanographes se sont jusqu'à présent peu intéressés à ce paramètre. Dans le paragraphe I.4.2, nous avons justifié de l'utilisation des solutions étalons 'tris' dans le but de minimiser l'erreur due au potentiel de jonction liquide, quand le pH est défini dans l'échelle H_T .

A2.2.2. Réalisation

Etalonnage

Les solutions étalons 'tris' ont été préparées au laboratoire pour la salinité $S = 37.5$, proche de celle des eaux méditerranéennes, en suivant la recette indiquée dans DOE (1994). L'électrode a été étalonnée au début et à la fin de la série de mesures avec deux tampons NBS ($pH=7.413$ et $pH=4.006$ à $25^\circ C$) et avec un tampon 'tris' ($S=37.5$). L'étalonnage de l'électrode avec les deux tampons NBS sert à obtenir la pente de l'électrode de verre qui peut être légèrement différente de la pente théorique $1/(RT \ln(10)/F)$ (cf. expression I.4). L'étalonnage avec le tampon 'tris' permet d'obtenir la valeur de E_S de la formule (I.4) (E_S est le potentiel développé par l'électrode par rapport à l'électrode de référence, lorsqu'elle est plongée dans la solution tampon).

Titration

La technique de prélèvement est semblable à celle utilisée pour l'oxygène: afin de minimiser les échanges de CO₂ avec l'atmosphère, les flacons sont complètement remplis d'eau de mer. Les échantillons d'eau de mer prélevés pour le dosage du pH et de l'alcalinité, et contenus dans des flacons en verre de 250 ml, sont empoisonnés avec une goutte de solution saturée de chlorure mercurique (0.5 µl) pour empêcher le développement bactérien. Ils sont ensuite stockés à l'obscurité à température ambiante, avant d'être dosés dans les 2-3 jours qui suivent le prélèvement. Le système de titration développé pour le dosage du pH et de l'alcalinité consiste en un titrateur METROHM® 665 Dosimat (burette automatique) et un pH-mètre PHM93 RADIOMETER®, le tout contrôlé par un PC. Avant chaque analyse, un plongeur en Téflon introduit dans le flacon permet de retirer un volume d'environ 12 ml d'eau laissant dans le flacon un volume précis d'échantillon qui a été déterminé par pesée. Ceci permet ensuite d'introduire dans le flacon l'électrode pH combinée (ROSS® Electrodes), un agitateur magnétique, une sonde de température, et le titrant sans débordement.

Les mesures d'une même série de dosage, ne sont pas toujours effectuées à la même température. Ce qui importe, est que les températures des étalons et des échantillons soient très voisines, car les potentiels de référence des électrodes de verre varient légèrement avec la température.

Le pH initial correspond au pH de l'échantillon sans ajout de HCl. Après l'ajout d'un volume d'environ 6 ml de HCl (variable suivant la salinité), on mesure un pH intermédiaire qui permet de calculer l'alcalinité approximative de l'échantillon, à partir de laquelle le programme déduit la quantité de HCl à ajouter pour arriver au voisinage du pH final 4.5. L'alcalinité est déterminée à partir des constantes K'1 et K'2 de Mehrbach et al., (1973) revues par Dickson et Millero (1987).

TCO₂ est déduit par calcul de TA et du pH initial, en utilisant les mêmes constantes de dissociation. Pour normaliser la présentation des résultats, on calcule ensuite le pH à 25°C à partir du pH mesuré à la température T et de l'alcalinité.

La reproductibilité sur une série de mesures est de 1.5 µmol kg⁻¹ pour l'alcalinité et de 0.003 unités pH pour pH(25°C). Un décalage global sur les deux mesures de pH (initial et final) de 0.01 unités pH induit une erreur de 2.5 µmol kg⁻¹ sur l'alcalinité. Une erreur de 1‰ sur le titre de HCl produit une erreur sur TA de 1‰. Enfin, une erreur sur la pente de - 0.0015 induit une augmentation de TA de 1 µmol kg⁻¹.

A2-3. Mesure de l'oxygène dissous

Les capteurs à oxygène montés sur les sondes océanographiques in situ, permettent d'obtenir des profils continus en oxygène. Mais étant sujets à dérive (effet de la température, de la pression), leurs mesures en continu restent tributaires de dosages chimiques simultanés sur des échantillons discrets, prélevés parallèlement.

L'oxygène est dosé selon la méthode classique de Winkler, dans les conditions données par Murray et Riley (1969).

A2.3.1. Principe de la méthode de Winkler

Selon la méthode de Winkler qui reste la méthode de référence, l'oxygène dissous oxyde quantitativement le manganèse divalent en milieu alcalin. Ultérieurement, quand cette solution est acidifiée (H_2SO_4 à 10M), le manganèse oxydé retourne à l'état divalent en présence d'ion iodure et l'iode est libéré en quantité équivalente à l'oxygène dissous présent initialement dans l'échantillon d'eau de mer. L'iode est ensuite dosé avec une solution de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) dont le titre est déterminé avant chaque série de dosage et la concentration en oxygène est calculée à partir de la quantité de thiosulfate consommée. Le bilan des réactions (non détaillées ici) impliquées dans cette méthode conduit à la correspondance lors du dosage d'une mole de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ pour 1/2 mole de I_2 équivalent à 1/4 mole de O_2 .

Des améliorations ont été apportées à la méthode originelle pour faciliter son emploi en routine et accroître sa précision. Les titrations électrochimiques, outre la suppression de tout facteur personnel dans l'appréciation de la fin de la réaction par le changement de couleur de l'empois d'amidon utilisée dans la méthode manuelle, offrent l'avantage de pouvoir être automatisées et gérées par micro-ordinateur. La méthode potentiométrique utilisée au laboratoire inspirée de celle de Poncin (1975), est basée sur la détermination du point équivalent de la titration iode-thiosulfate par un changement de potentiel entre deux électrodes de platine identiques (méthode du potentiel de fin de réaction ou "end-point"). Le principe de cette méthode consiste à établir une différence de potentiel entre les deux électrodes. Lorsqu'elles sont plongées dans une solution contenant un système réducteur réversible comme I^{3-}/I^- , il s'établit un courant et la différence de potentiel (d.d.p.) tend vers zéro. Inversement si un des ions du système réversible disparaît, le potentiel reprend sa valeur initiale. C'est à partir de ce phénomène de variation de potentiel, que l'on peut suivre et mettre

en évidence la variation de la concentration d'un élément chimique au cours d'un dosage et en déterminer la concentration initiale exacte.

A2.3.2. Semi-automatisation de la méthode de Winkler

Les échantillons soutirés à partir des bouteilles de la bathysonde-rosette dans des flacons de DBO Wheaton de 60 ml, sont fixés immédiatement après le prélèvement avec les réactifs MnCl_2 (qui piège l'oxygène) et OH^- avant qu'il y ait eu échange d'oxygène entre l'échantillon et l'air. L'acidification est faite au moment du dosage, qui a lieu généralement le lendemain ou au maximum 3 jours après le prélèvement. Le dosage se fait directement dans les flacons dont le volume a été préétalonné. Le dosage par du thiosulfate environ 0.01 N (étalonné avec une solution d'iodate de potassium 0.01 N) est piloté par ordinateur. Deux électrodes de platine, reliées à un pHmètre (PHM93 RADIOMETER[®]), et entre lesquelles est appliquée une différence de potentiel constante d'environ 400 mV, sont immergées dans la solution à titrer.

Dans notre solution, nous sommes en présence du couple redox I_2/I^- qui est réversible, contrairement au couple $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Lorsque les deux électrodes de platine sont immergées dans l'échantillon, le couple I_2/I^- assure une importante circulation ionique. La résistance tend vers zéro et d.d.p. aussi. Au cours de la titration, l'écoulement du thiosulfate est contrôlé par le titrateur qui règle les ajouts successifs et les diminue au fur et à mesure que l'on s'approche du point équivalent. Au fur et à mesure que le thiosulfate versé réduit l'iode en iodure, la résistance de la solution augmente, puisque la concentration en iode diminue. A la limite, lorsque l'iode a été totalement réduit, la résistance entre les deux électrodes devient très grande et la d.d.p. devient proche de celle de départ de 400 mV, la burette s'arrête alors automatiquement, et le volume total de thiosulfate versé est enregistré. La teneur en oxygène dissous en ml l^{-1} , s'exprime alors par:

$$\text{O}_2 (\text{ml l}^{-1}) = 5690 \times N \times \frac{V}{V} - 0.01$$

où N est la normalité du thiosulfate (en équivalent l^{-1}), v le volume de thiosulfate versé pour atteindre le point équivalent (en ml), et V le volume du flacon (en ml). 0.01 correspond au blanc des réactifs selon Murray et Riley, 1969. 5690 est le facteur de conversion du volume occupé par une mole d' O_2 ($= (22\ 400/4) \times V/(V - R)$), où V est le volume total du flacon sans plongeur, ~ 60 ml, et R le volume de réactifs, 1 ml)

La précision des mesures selon notre protocole est de 0.2%.

Annexe 3 – Calcul du coefficient d'échange mensuel moyen en l'absence de données de vent au site Dyfamed

Dans cette annexe, nous comparons trois séries temporelles de données de vent correspondant aux stations météorologiques les plus proches du site Dyfamed, avec les données de vent obtenues au site Dyfamed même, par la bouée Météo à partir de mars 1999, afin d'avoir la meilleure estimation possible du coefficient d'échange mensuel moyen pour la période février 1998 à février 1999 pour laquelle nous ne disposons pas de ces données.

Les trois stations météorologiques les plus proches sont celles de l'aéroport de Nice (vent mesuré à 4 m, toutes les heures), de Calvi (vent mesuré à 67 m, toutes les trois heures) et du Cap Corse (vent mesuré à 118 m, toutes les trois heures). Leur localisation est donnée sur la figure A3.1.

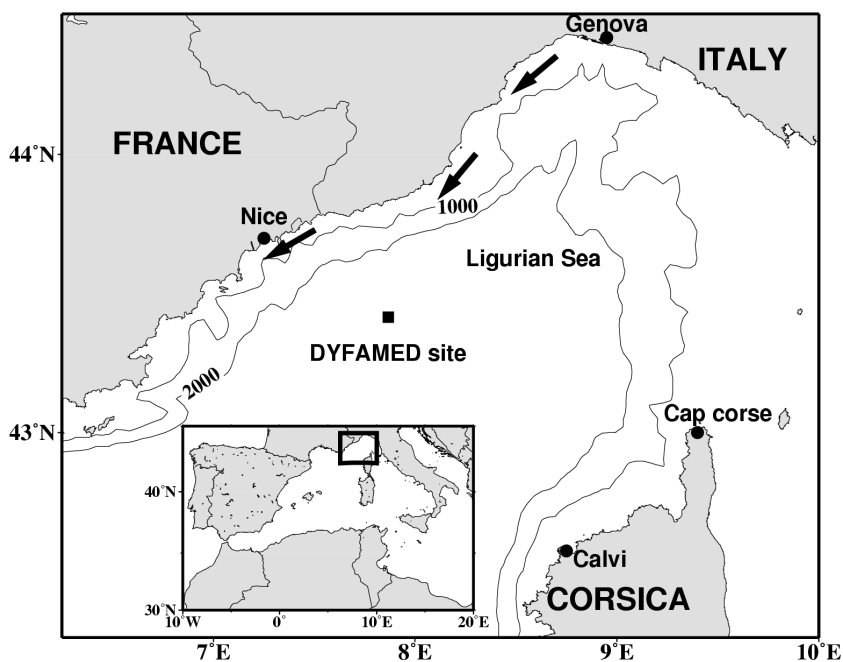


Figure A3.1: Carte du bassin Liguro-Provençal et localisation des stations météorologiques

La vitesse du vent mesurée à 4 m de hauteur à la bouée Météo est acquise toutes les heures. Les vitesses de vent propres à chaque site ont été ramenées préalablement à la hauteur de 10 m par rapport au niveau moyen de la mer (U_{10}), considérée comme hauteur de référence, en utilisant l'équation de conversion (Smith, 1988):

$$U_{10} = \frac{U_1}{\left(1 + \frac{C_D^{0.5}}{k} \ln \frac{Z_1}{10}\right)} \quad (\text{A3.1})$$

où l'indice 1 de U_1 et Z_1 , fait référence à la hauteur du vent vrai mesuré, k est la constante de Von Karmann (0.4) et le coefficient de traînée C_D est supposé constant et égal à 1.1×10^{-3} , ce qui est théoriquement valable pour des vitesses de vent inférieures à 11 m s^{-1} (Large et Pond, 1982; Smith, 1988).

Outre la variabilité locale du vent, qui est accentuée par l'éloignement entre les stations, il peut exister d'autres raisons aux différences éventuelles entre les distributions mensuelles des champs de vent considérés, comme la localisation des stations météorologiques, qui peut induire une plus ou moins grande sensibilité au vent terrestre (vent terrestre mesuré aux stations du Cap Corse, de Nice et de Calvi contre vent du large mesuré à la bouée Météo). Néanmoins, à l'échelle du mois les moyennes mensuelles des vitesses de vent du Cap Corse et de Nice sont assez bien corrélées avec celles de la bouée Météo sauf dans le cas exceptionnel de novembre 1999 (figure A3.2a, b et c; coefficient de corrélation entre les vitesses moyennes mensuelles au Cap Corse et à la bouée de 0.91, et de 0.93 entre Nice et la bouée, en ne tenant pas compte des vitesses moyennes mensuelles du mois de novembre). En revanche, la corrélation entre les vitesses mensuelles du vent mesurées à bouée Météo et à Calvi est nettement moins bonne ($r = 0.77$).

Sur la figure A3.2d, nous avons rapporté pour chacun des deux sites qui donnent les vitesses de vent les mieux corrélées à celles de la bouée Météo, les vitesses mensuelles du vent moyennées à partir des données horaires ou tri-horaires et ajustées linéairement à celles de la bouée Météo à partir des droites de régression respectives données sur la figure A3.2a et b. Dans la suite du manuscrit, on utilisera ces ajustements pour ramener les vitesses de vent horaires et tri-horaires mesurées aux sites de Nice et du Cap Corse respectivement, à celles de la bouée Météo pour la période d'absence de données de vent au site Dyfamed.

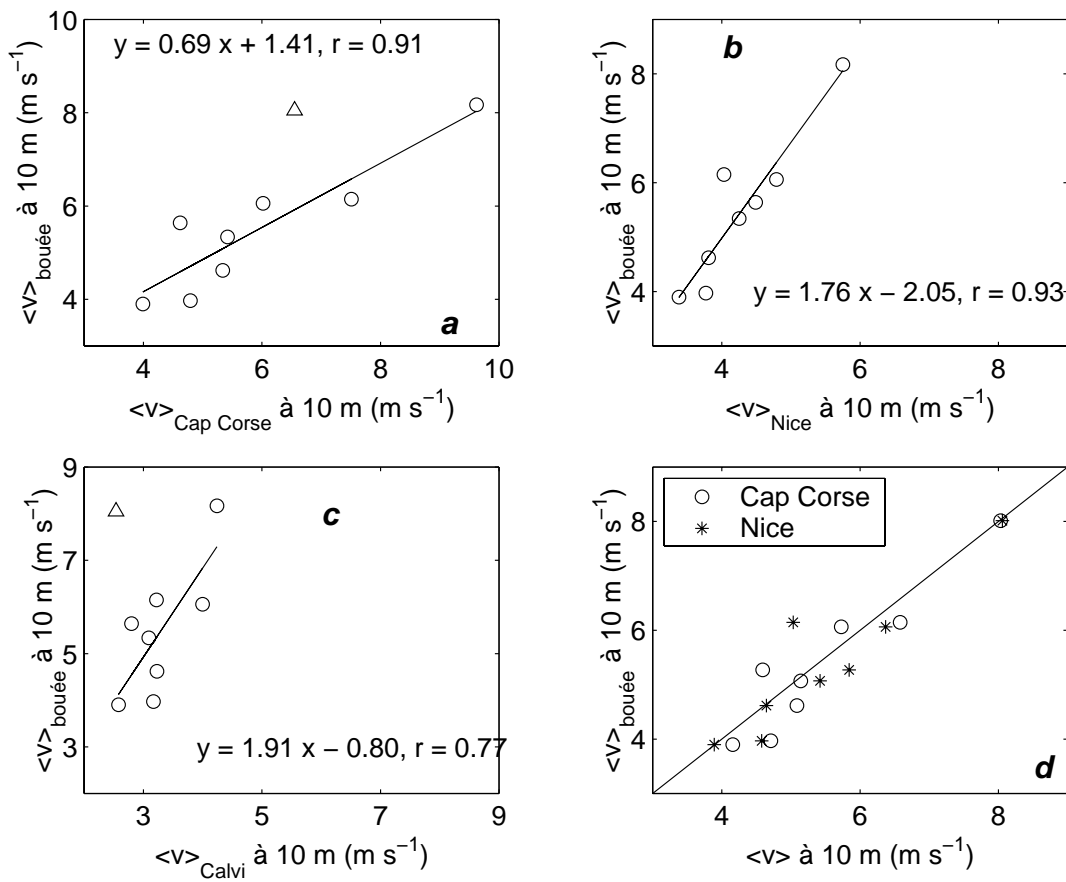


Figure A3.2: (a), (b) et (c) Représentation pour la période commune de mesure, des vitesses moyennes mensuelles, au Cap Corse, à Nice et à Calvi respectivement, par rapport à celles mesurées à la bouée Météo. Les droites de régression ne tiennent pas compte de la vitesse moyenne du mois de novembre 1999 (représentée par un triangle). (d) Vitesse moyenne mensuelle au Cap Corse et à Nice, ajustées aux vitesses moyennes mensuelles à la bouée Météo, à partir des régressions figurant sur la figure A3.2a et b respectivement.

C'est de ces ajustements linéaires que nous avons déduit les vitesses de vent au site Dyfamed pour la période février 1998 à février 1999. Nous avons ensuite calculé les coefficients d'échange instantanés en fonction des vitesses de vent ajustées, avant de les moyenner mensuellement. Pour la période commune de mesure avec la bouée Météo, il existe comme on peut s'y attendre, une bonne corrélation entre les valeurs de $\langle k \rangle$ estimées à partir des vitesses de vent à la bouée et celles du Cap Corse et de Nice (figure A3.3). Néanmoins, les coefficients de corrélation sont meilleurs entre $\langle k \rangle_{\text{bouée}}$ et $\langle k \rangle_{\text{Cap Corse}}$: $r_c = 0.97$ avec les relations de L&M et de Wa92, et $r_c = 0.99$ avec la relation de Wa99 (sans tenir compte des valeurs de $\langle k \rangle$ des mois d'octobre et novembre, pendant lesquels les vents mesurés au site Dyfamed n'ont pas dû atteindre la Corse); contre $r_N = 0.94$ et 0.92 respectivement entre $\langle k \rangle_{\text{bouée}}$ et $\langle k \rangle_{\text{Nice}}$.

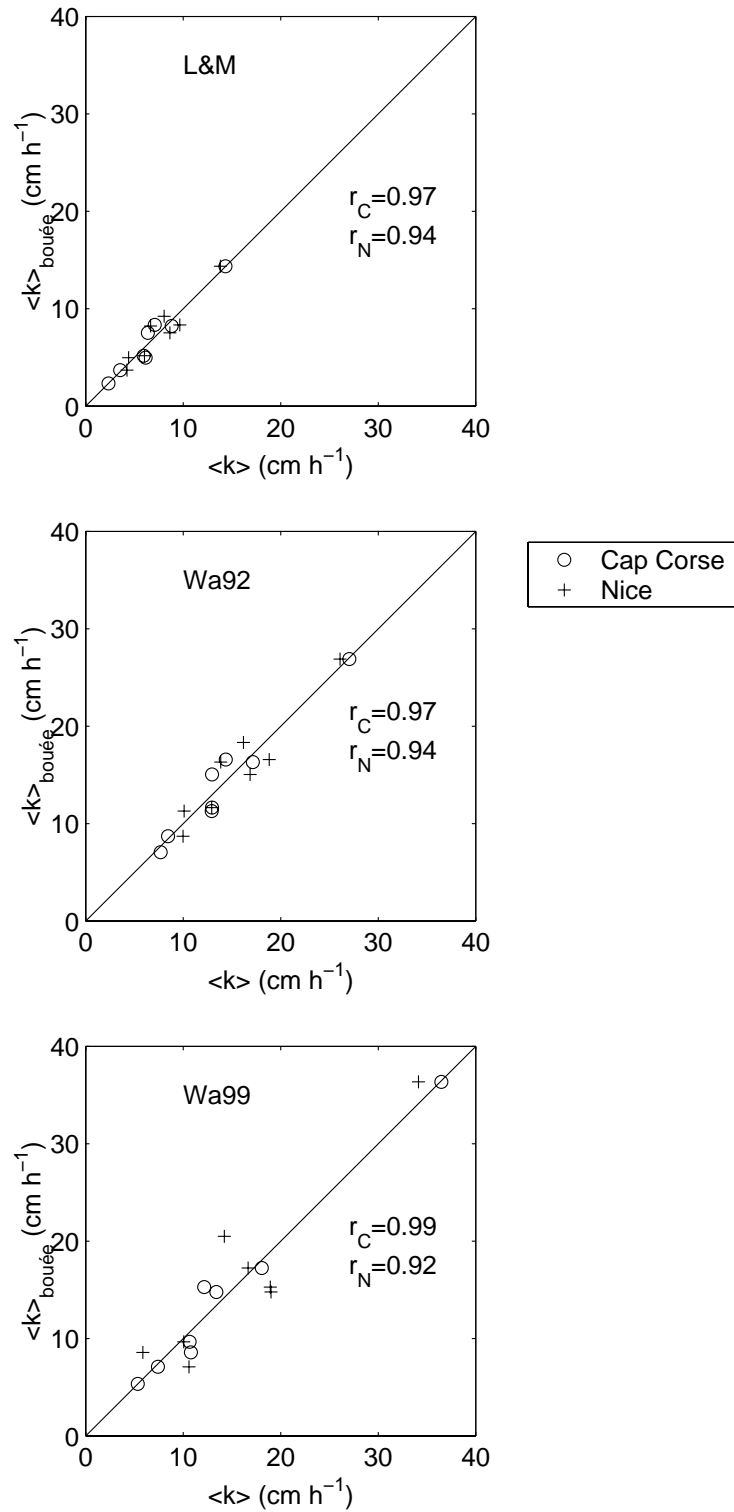


Figure A3.3: Moyennes mensuelles du coefficient de transfert, calculées à partir des vitesses de vent tri-horaires du Cap Corse et horaires de Nice, ajustées à la bouée Météo à partir des droites de régression données sur la figure A3.2a et b respectivement.

Ainsi, le site retenu en tant que site dont les vitesses de vent donnent les $\langle k \rangle$ les plus proches de $\langle k \rangle_{\text{bouée}}$ pour la période commune de comparaison, est donc le site du Cap Corse.

Parmi les différents exemples comparatifs de distribution mensuelle de vent au Cap Corse et à la bouée Météo, nous nous sommes concentrés sur l'exemple du mois de décembre 1999, justifié par notre étude des flux mensuels au site Dyfamed (cf. chapitre VI.3.2). Afin de montrer que les vents ont été effectivement plus violents lors de l'hiver 1999 que 1998, nous avons comparé les vitesses de vent tri-horaires mesurées au Cap Corse en décembre 1999, aux vitesses horaires de la bouée Météo. La figure A3.4 montre une très forte similitude entre les deux distributions, et les vitesses moyennes mensuelles sont de 8.17 m s^{-1} et de 8.03 m s^{-1} , à la bouée Météo et au Cap Corse respectivement. Ainsi, la distribution du champ de vent enregistrée au Cap Corse en décembre 1999 en reflétant la distribution du vent local au site Dyfamed, confirme effectivement la présence d'événements de vents plus violents pendant l'hiver 1999 (tempête "du siècle" le 28 décembre 1999) que pendant l'hiver 1998, pour lequel les vitesses sont issues du Cap Corse.

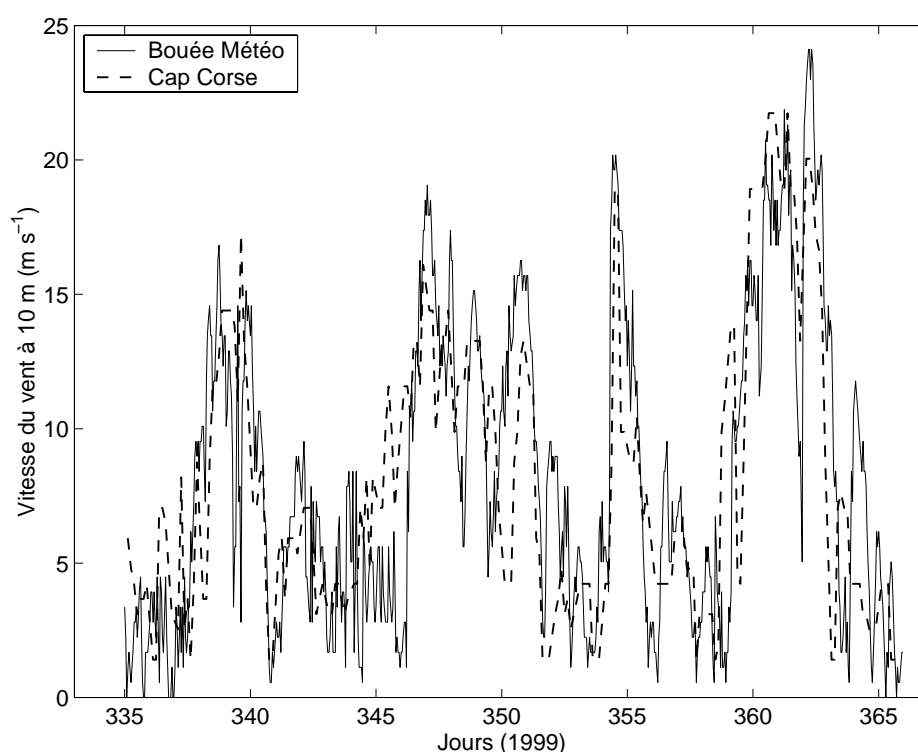


Figure A3.4: Comparaison pour le mois de décembre 1999, des vitesses de vent horaires mesurées à la bouée Météo, avec celles tri-horaires mesurées au Cap Corse et ajustées linéairement aux vitesses de vent à la bouée Météo.

Une fois que nous avons sélectionné la station qui nous fournit la meilleure estimation de $\langle k \rangle$ au site Dyfamed, il s'agit de connaître quelle sera l'erreur sur ces nouvelles valeurs de $\langle k \rangle$, déduites du Cap Corse. Pour cela, nous avons utilisé les tests statistiques issus de Sokal et Rohlf (1981) pour le calcul de la limite de confiance à 95% des valeurs de $\langle k \rangle$ déduites des régressions établies entre $\langle k \rangle_{\text{Cap Corse}}$ et $\langle k \rangle_{\text{bouée}}$ (figure A3.3). L'intervalle de confiance au niveau de la probabilité à 95% d'une nouvelle valeur de $\langle k \rangle_{\text{bouée}}$ déduite de $\langle k \rangle_{\text{Cap Corse}}$, est de l'ordre de ± 2 , ± 3.4 et de $\pm 3.8 \text{ cm h}^{-1}$, suivant qu'on utilise respectivement la relation de L&M, Wa92 et Wa99. L'erreur moyenne sur $\langle k \rangle$ est d'environ 30% quelque soit la relation utilisée, lorsque $\langle k \rangle$ est déduit des données du Cap Corse. Ces différences sont 2 fois plus faibles que celles associées à l'incertitude induite par les relations coefficient d'échange-vitesse du vent.

Si on calcule les écarts des moyennes mensuelles entre $\langle F \rangle_{\text{Cap Corse}}$ et $\langle F \rangle_{\text{bouée}}$, engendrés par l'incertitude sur les nouvelles valeurs de $\langle k \rangle$ déduites du Cap Corse, pour chacune des trois relations (tableau A3.1), on constate que sur les 8 mois considérés ils peuvent atteindre 50% quand les flux sont estimés selon Wa92, du fait de la plus forte dépendance des coefficients d'échange estimés selon la relation de Wa92 avec la vitesse globale du vent. Ces écarts sont inférieurs à l'écart induit sur le calcul du flux par les différentes relations (écart de $\sim 70\%$ entre $\langle F \rangle_{\text{bouée}}$ ou $\langle F \rangle_{\text{Cap Corse}}$ estimé avec L&M et Wa99).

	L&M		Wa92		Wa99	
	$\langle F \rangle_{\text{bouée}}$	$\langle F \rangle_{\text{Cap Corse}}$	$\langle F \rangle_{\text{bouée}}$	$\langle F \rangle_{\text{Cap Corse}}$	$\langle F \rangle_{\text{bouée}}$	$\langle F \rangle_{\text{Cap Corse}}$
Flux net	12	8	13	6	35	30
Différence (%)	31		51		13	

Tableau A3.2: Comparaison du flux net mensuel moyen de CO_2 en $\text{mmol m}^{-2} \text{ mois}^{-1}$ au site Dyfamed, sur la période commune des données de vent (8 mois) à la bouée Météo et au Cap Corse ($\langle F \rangle_{\text{bouée}}$ et $\langle F \rangle_{\text{Cap Corse}}$), calculés en utilisant les trois relations coefficient d'échange-vitesse du vent de Liss et Merlivat (1986); Wanninkhof (1992) et Wanninkhof et McGillis (1999). Les flux positifs désignent les flux de CO_2 dirigés de l'air vers la mer.

Néanmoins, les différences entre $\langle F \rangle_{\text{bouée}}$ et $\langle F \rangle_{\text{Cap Corse}}$ calculées dans cet exercice sont surestimées car les flux nets n'ont pas été comparés sur une année entière mais sur 8 mois uniquement, où les différences produites durant les périodes de sous et de sursaturation ne tendent pas à se compenser mutuellement.

Annexe 4 – Incidence de la source des données de vent utilisée sur l'estimation du flux au site Dyfamed, à l'échelle de quelques jours

La comparaison des résultats de flux estimés à partir des différents jeux de données de vent mesurés simultanément pendant 5 jours consécutifs à la station Dyfamed lors de la mission Prosope, nous permet de connaître l'incidence de la mesure du vent sur le calcul du flux.

La station Dyfamed a été visitée au cours de cette mission du 29 septembre au 3 octobre 1999, qui correspond à la durée maximale de visite du site au cours des deux années 1998 et 1999. Pendant ces 5 jours, trois séries de mesure de vitesses de vent local ont été obtenues parallèlement: (1) mesures toutes les 6 secondes de la vitesse du vent à partir de l'anémomètre situé sur le mât du bateau à 29.2 m de hauteur par rapport au niveau moyen de la mer, (2) mesures horaires à la bouée Météo à l'aide d'un anémomètre situé à 4 m par rapport au niveau de la mer, (3) mesures horaires à la bouée Carbone, avec un anémomètre placé à 2 m de hauteur par rapport au niveau moyen de la mer. Les données additionnelles de vitesses du vent tri-horaires mesurées au Cap Corse et ajustées linéairement à celles de la bouée Météo (cf. annexe 3), ont été comparées pour la même période. Toutes ces vitesses de vent ont été ramenées à 10 m en utilisant l'équation de Smith, 1988 (cf. équation A3.1). La vitesse du vent mesurée à partir du bateau a été moyennée de façon à obtenir une valeur par minute (qui correspond à la fréquence d'acquisition des mesures en continu effectuées depuis le bateau), puis interpolée toutes les heures aux heures rondes de la bouée Météo (figure A4.1a).

Dès notre arrivée au site Dyfamed ($\sim j = 272.5$) et jusqu'à notre départ, la distribution du champ de vent mesuré à la bouée Météo est reproduite aussi bien par le champ de vent de la bouée Carbone que par celui du bateau (coefficient de corrélation de 0.98 entre les vitesses de vent horaires à la bouée Météo et le bateau et de 0.92 entre la bouée Météo et la bouée Carbone, figure A4.2). Mais les moyennes des vitesses de vent mesurées sur le bateau et à la bouée Carbone sont respectivement supérieures (de 14%) et inférieures (de 10%) à celle mesurée par la bouée Météo. Les figures A4.2a et b illustrent les écarts qui existent entre les vitesses de vent mesurées soit à la bouée Carbone soit sur le bateau, par rapport à la bouée Météo. L'écart entre les vitesses mesurées aux deux bouées devient important essentiellement pour de faibles vitesses de vent ($v < 4 \text{ m s}^{-1}$) et les mesures faites à la bouée Carbone donnent des valeurs de vent en moyenne plus faibles qu'à la bouée Météo, de l'ordre de 1 m s^{-1} . Les

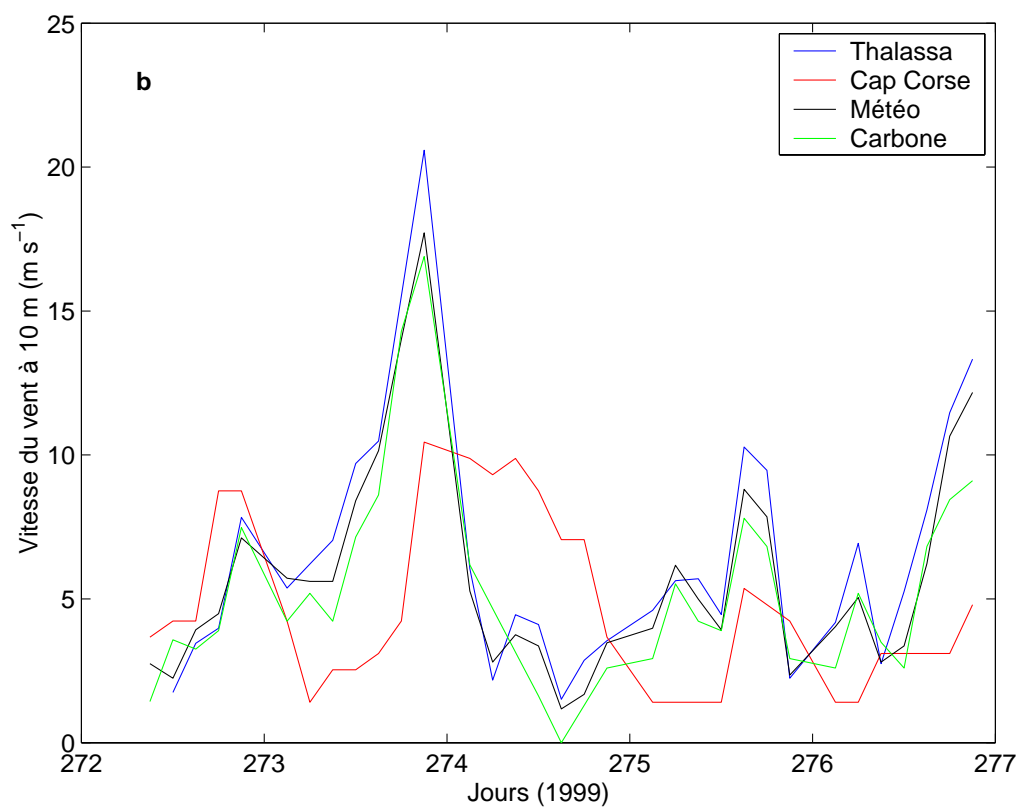
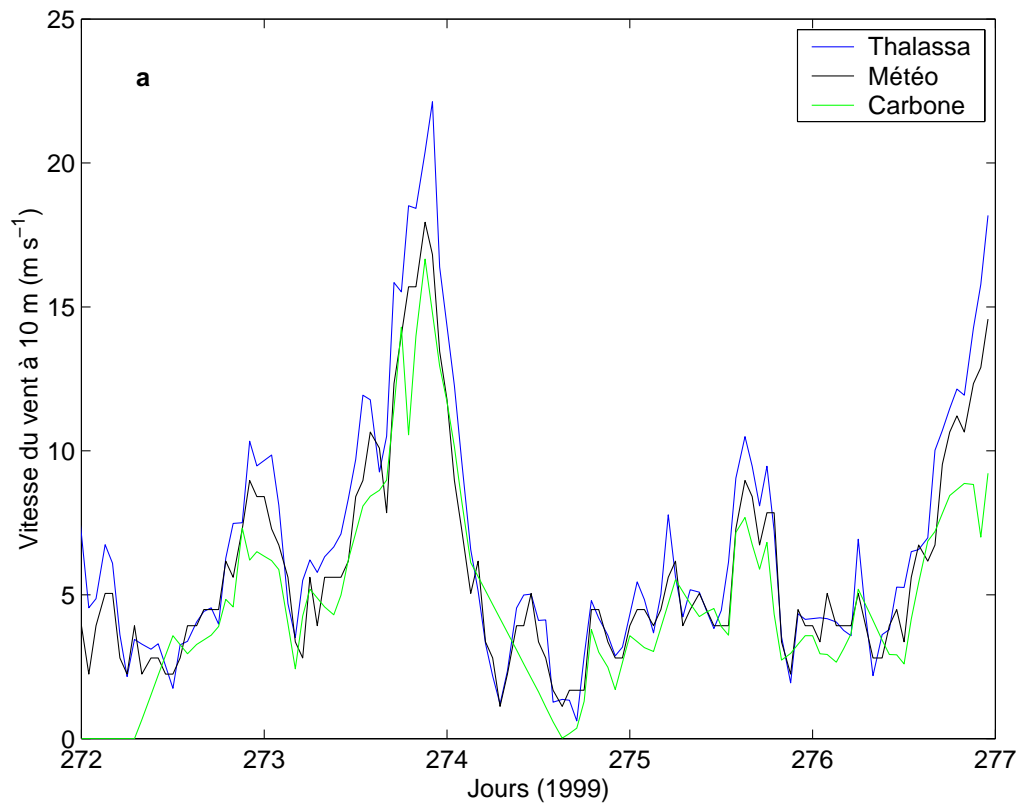


Figure A4.1: Vitesses du vent mesurées du 29 septembre au 3 octobre 1999 au site Dyfamed pendant la mission Prosope **(a)** vitesse interpolée toutes les heures sur les heures rondes de la bouée Météo **(b)** vitesse interpolée toutes les trois heures sur les heures de mesure du Cap Corse.

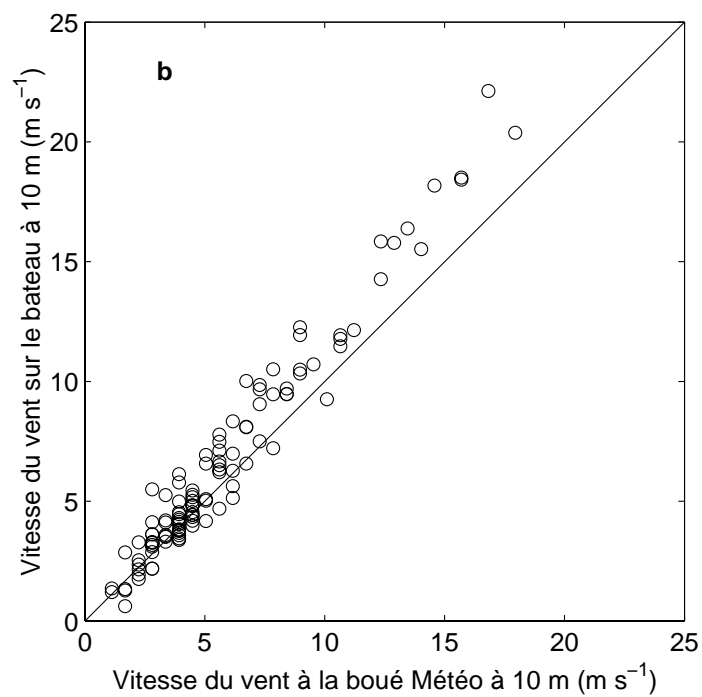
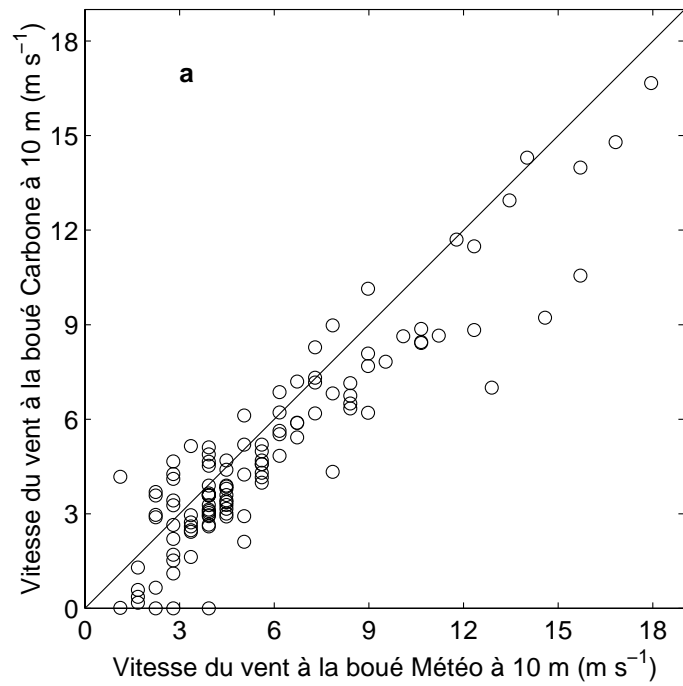


Figure A4.2: (a) Vitesse horaire du vent mesuré à la bouée Carbone, en fonction de la vitesse horaire à la bouée Météo (b) Vitesse du vent mesurée sur le bateau et interpolée toutes les heures en fonction de la vitesse mesurée à la bouée Météo.

vitesses de vent mesurées sur le bateau deviennent systématiquement supérieures à celles mesurées à la bouée Météo pour des vitesses de vent supérieures à 7.5 m s^{-1} . La surestimation des vitesses de vent vrai par les anémomètres situés sur le mât principal du bateau, a déjà été signalée dans de précédentes études et elle peut atteindre 5 à 20% (Nightingale et al., 2000). C'est pourquoi ces derniers auteurs considèrent la qualité des données de vents d'une plateforme meilleure que celle obtenue à partir d'un bateau. Notons toutefois que les décalages entre ces différentes vitesses de vent ramenées à la hauteur constante de 10 m, peuvent en outre provenir du calcul intrinsèque à U_{10} défini à partir de la valeur approchée de C_D ($= 1.1 \times 10^{-3}$, cf. équation A3.1). Smith, 1988 suggère en effet, une augmentation linéaire de C_D pour des vitesses de vent comprises entre 11 et 26 m s^{-1} , augmentation que nous n'avons pas prise en considération à cause de l'importante incertitude existant sur l'estimation de la valeur de C_D pour les vents forts (Smith, 1988).

Sur la figure A4.1b, nous avons représenté les différents profils de vent interpolés toutes les trois heures, afin de les comparer au champ de vent mesuré au Cap Corse, ce qui a pour effet de lisser la variabilité locale du vent à courte échelle de temps. Il apparaît nettement que sur cette courte période de temps, la distribution du vent est différente au Cap Corse et à la bouée Météo. La vitesse moyenne au Cap Corse est plus basse de 18% par rapport à celle de la bouée. Néanmoins on retrouve au Cap Corse les mêmes grands événements de vent qu'à la bouée Météo.

A partir de ces considérations sur les distributions concomitantes du champ de vent local, nous allons à présent estimer les incertitudes associées à l'usage de ces différentes vitesses de vent sur le calcul du flux moyen journalier sur les cinq jours de mesure au site Dyfamed. Pour mettre en évidence uniquement l'effet de la source de données de vent utilisée sur le calcul du flux, on considère les valeurs de $p\text{CO}_{2\text{eau}}$, $p\text{CO}_{2\text{air}}$ et s , égales à leurs moyennes sur les 5 jours de mesure. Les flux moyens varient de 1.9 à $3.6 \text{ mmol m}^{-2}\text{jour}^{-1}$ suivant les données de vitesse de vent utilisées, quand le coefficient d'échange est estimé avec la relation de L&M (tableau A4.1). Les flux journaliers les plus faibles sont obtenus avec les vitesses de vent du Cap Corse; les plus forts avec les vents mesurés depuis le bateau, qui donnent les plus grands écarts avec les flux moyens journaliers de la bouée Météo (écart compris entre 30 et 54% selon la relation utilisée). Les écarts sur les flux sont plus accentués que les écarts sur les vitesses de vent (par effet de non-linéarité de la relation coefficient d'échange-vitesse du vent); l'erreur sur le flux due à une erreur sur les vitesses sera d'autant plus grande que l'augmentation du coefficient d'échange avec la vitesse du vent sera grande.

En utilisant les données de vent bateau qui donnent les plus fortes estimations du vent, les flux journaliers estimés avec Wa92 et Wa99 augmentent de deux ordres de grandeur par rapport à L&M; alors qu'avec les estimations les plus faibles (bouée Carbone et Cap Corse), l'écart entre les flux calculés avec L&M et Wa92 ou Wa99 n'est que de 75%. Il apparaît donc qu'une surestimation moyenne de la vitesse du vent engendre de plus grandes erreurs sur les flux qu'une sous-estimation (bouée Carbone et Cap Corse). Bien que la plus mauvaise représentation de la distribution du vent au site Dyfamed soit celle du Cap Corse, le flux moyen journalier calculé à partir des vitesses du Cap Corse n'est pas le plus différent de celui calculé à partir de la bouée Météo (il sous-estime le flux de 27 à 46% selon la relation utilisée, par rapport à la mesure faite à la bouée Météo). Même si les données du Cap Corse et de la bouée Météo ne se correspondent pas à l'échelle de l'heure, les moyennes à l'échelle du mois peuvent fournir une assez bonne approximation des flux.

Le problème reste de savoir quel est le jeu de données de vent mesurées au site Dyfamed qui est le plus exact, une erreur d'étalonnage des anémomètres n'étant pas exclue.

Quelque soit la source de données de vitesse de vent considérée, la différence maximale engendrée sur le calcul du flux ne dépasse pas 54%, et elle est pratiquement deux fois plus faible que celle attribuée aux relations qui déterminent le coefficient de transfert. Néanmoins, cette étude montre qu'il est nécessaire d'avoir des données de vitesses de vent très précises, ce qui est rarement le cas.

	Bouée Météo	Bateau	Bouée Carbone	Cap Corse
L&M	-2.6	- 3.6	- 2.5	- 1.9
Wa92	-5.3	- 6.9	- 4.2	- 3.5
Wa99	-5.2	- 8.0	- 3.7	- 2.8

Tableau A4.1: Flux moyens journaliers de CO₂ (en mmol m⁻² jour⁻¹) au site Dyfamed du 29 septembre au 3 octobre 1999, calculés à partir de différentes séries de données de vent en utilisant les trois relations coefficient d'échange-vitesse du vent de Liss et Merlivat (1986), Wanninkhof (1992) et Wanninkhof et McGillis (1999). Les valeurs négatives désignent des flux dirigés de la mer vers l'atmosphère.

Annexe 5 - Comparaison des flux mensuels obtenus soit à partir de moyennes mensuelles, soit à partir de données horaires

Rappelons que dans ce travail de thèse, le calcul du flux mensuel au site Dyfamed pour la période de février 1998 à février 2000, est défini à partir de mesures effectuées mensuellement sur le site et des vitesses de vent recueillies toutes les heures à la bouée Météo ou toutes les trois heures au Cap Corse. Du fait de l'absence de suivi continu des différents paramètres utiles à l'estimation d'un flux mensuel au site Dyfamed, il s'agit de connaître quelle est l'influence de l'utilisation de valeurs moyennes mensuelles sur le calcul du flux mensuel par rapport à l'utilisation des données horaires.

Afin d'estimer l'erreur faite en utilisant des moyennes mensuelles de $p\text{CO}_2$ pour le calcul du flux de CO_2 , nous avons comparé ces flux mensuels avec l'estimation obtenue à partir des mesures horaires à la bouée Carbone et à la bouée Météo. Cet exercice n'a pu être réalisé que pour le mois d'avril 1999, le seul mois où l'on dispose de mesures horaires à la fois à la bouée Carbone ($p\text{CO}_{2\text{eau}}$, salinité, température in situ) et à la bouée Météo (vitesse du vent, température de l'air, pression atmosphérique, humidité de l'air).

La figure A5.1 représente les distributions horaires des différents paramètres, auxquelles on a juxtaposé les moyennes mensuelles d'avril et de mai obtenues depuis le bateau, qui encadrent la valeur interpolée du 15 avril à partir de laquelle on a calculé le flux moyen mensuel. On remarque sur les figures A5.1a et b, que nos moyennes mensuelles de $p\text{CO}_2$ et de température interpolées le 15 du mois surestiment de $15 \mu\text{atm}$ et de $0.6 \text{ }^\circ\text{C}$ respectivement les moyennes des mesures horaires du mois d'avril à la bouée Carbone. Cette surestimation provient de l'augmentation rapide de la température à partir de début mai (l'augmentation de la température de $4 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant l'intervalle de temps qui sépare les mesures bateau d'avril et mai, a provoqué une augmentation de $p\text{CO}_2$ de $\sim 60 \mu\text{atm}$). Comme il n'est pas possible de savoir exactement quand débute le réchauffement en l'absence de mesure, il peut donc y avoir des erreurs importantes sur les moyennes mensuelles interpolées dans les périodes qui précèdent ou suivent des changements de température importants. Cette erreur peut être réduite quand on connaît la température moyenne du mois, comme c'est le cas depuis la mise en place de la bouée Météo. Il faut alors calculer par interpolation $p\text{CO}_2$ à température constante, puis $p\text{CO}_2$ à la température moyenne du mois.

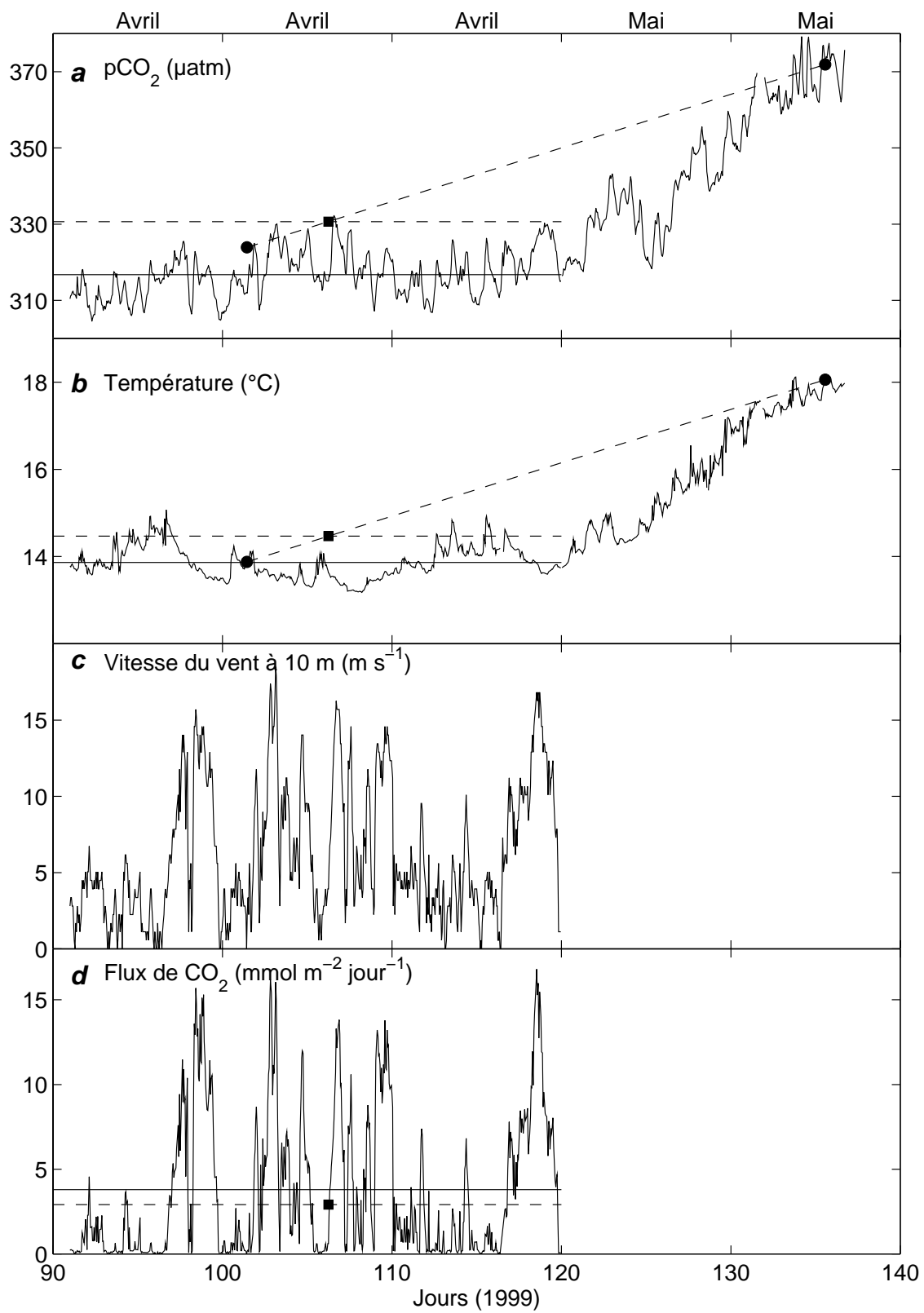


Figure A5.1: voir légende dans le texte

Figure A5.1: (a) et (b) Distribution de $p\text{CO}_2$ et de la température de l'eau de surface au site Dyfamed, à partir des mesures horaires obtenues à la bouée Carbone d'avril à la mi-mai 1999 et moyennes des mesures bateau d'avril et mai 1999 (cercles noirs reliés par la ligne hachurée) qui encadrent la moyenne interpolée du 15 avril (carré noir et droite horizontale hachurée). La moyenne mensuelle des mesures obtenues à la bouée est représentée par la ligne continue horizontale. (d) Flux journalier de CO_2 calculé à partir des données horaires des vitesses de vent à bouée Météo (c) et de $p\text{CO}_{2\text{eau}}$ et de température (bouée Carbone). Le flux moyen journalier ainsi calculé est représenté par la droite horizontale continue. Le flux moyen journalier calculé à partir du coefficient d'échange moyen mensuel estimé à l'aide des vitesses de vent à la bouée Météo, des moyennes mensuelles de $p\text{CO}_{2\text{eau}}$ et de température, interpolées le 15 du mois d'avril, est représenté par la droite hachurée et le carré noir (voir tableau A5.1). Les flux représentés ont été calculés en utilisant la relation de L&M.

La conséquence de cette erreur sur la valeur de $p\text{CO}_{2\text{eau}}$ interpolée peut être plus ou moins importante sur le calcul du flux suivant que les pressions partielles de CO_2 dans l'eau et l'air sont plus ou moins voisines. En avril 1999, le gradient de $p\text{CO}_2$ à l'interface air-mer est relativement élevé (environ $40 \mu\text{atm}$, cf. figure VI.6).

Dans le cas du mois d'avril 1999, les erreurs engendrées sur le calcul du flux mensuel par l'utilisation de valeurs surestimées des moyennes mensuelles de $p\text{CO}_2$ et de la température ne sont pas si importantes. En effet, le tableau A5.1 rapporte que le recours aux valeurs mensuelles (colonne 3) induit une sous-estimation du flux mensuel de l'ordre de 20% par rapport à la situation où $p\text{CO}_{2\text{eau}}$ est connu chaque heure. Pour comparaison, nous avons reporté la valeur du flux moyen mensuel estimée à partir des données de vent du Cap Corse (colonne 4). De plus, on constate que l'usage de la température moyenne mensuelle mesurée à la bouée pour le calcul de $p\text{CO}_2$ moyen mensuel tend effectivement à réduire notablement la sous-estimation par rapport au flux mensuel calculé à partir des données horaires de $p\text{CO}_{2\text{eau}}$ (colonne 2).

	Données horaires ⁽¹⁾	Moyennes mensuelles ⁽²⁾	Moyennes mensuelles ⁽³⁾	Moyennes mensuelles ⁽⁴⁾
L&M	108.8	104.5	87.3	90.9
Wa92	218.8	208.0	173.8	180.6
Wa99	225.8	218.5	182.6	182.1

Tableau A5.1: Flux moyens mensuels de CO₂ (en mmol m⁻² mois⁻¹) au site Dyfamed au mois d'avril 1999, calculés à partir de différentes fréquences d'échantillonnage et en utilisant les trois relations coefficient d'échange-vitesse du vent de Liss et Merlivat (1986), Wanninkhof (1992) et Wanninkhof et McGillis (1999). Les flux air→mer de CO₂ sont comptés positivement. **(1)** flux calculés à partir des données horaires des paramètres météorologiques (bouée Météo), de pCO_{2eau} et de température (bouée Carbone). **(2)** flux estimés à partir de pCO_{2eau} calculé à la température moyenne mensuelle à la bouée Météo et du coefficient d'échange moyen mensuel estimé à l'aide des vitesses de vent à la bouée Météo **(3)** flux calculés à partir du coefficient d'échange moyen mensuel estimé à l'aide des vitesses de vent à la bouée Météo, des moyennes mensuelles de pCO_{2eau} et du coefficient de solubilité, interpolées le 15 du mois d'avril. **(4)** idem que (3) sauf que les données de vent utilisées dans le calcul du coefficient d'échange moyen, sont celles du Cap Corse, préalablement ajustées à celles de la bouée Météo (cf. annexe 3).

C'est pour l'hiver, qu'a priori l'erreur sur le flux est la plus grande, même si on connaît la température de l'eau (qui d'ailleurs reste à peu près constante). Nous avons vu qu'en effet, c'est à cette période que les fluctuations de pCO_{2eau} sont les plus fortes. Il suffit que les deux mesures à partir desquelles est faite l'interpolation, soient faibles ou fortes par rapport à la moyenne mensuelle, pour avoir un bilan faussé. Les mesures à cadence rapprochée apparaissent donc spécialement nécessaires en hiver.

Cette étude souligne l'effet de la variabilité haute-fréquence de pCO_{2eau} et de la température de surface, dans la résolution des flux mensuels de CO₂ essentiellement pendant l'hiver ou sur les périodes où la température augmente (avril-mai) ou diminue (septembre-octobre) rapidement en peu de temps. Il faut donc adapter la stratégie d'échantillonnage (c'est-à-dire la fréquence des visites au site de prélèvement), afin de fournir une estimation précise du flux mensuel de CO₂.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Andersen, V. et Prieur, L. (2000). One-month study in the open northwestern Mediterranean Sea (DYNAPROC experiment, May 1995): overview of the hydrobiogeochemical structures and effects of wind events. *Deep-Sea Research I*, 47, 397-422.
- Asher, W.E. et Wanninkhof, R. (1998). The effect of bubble-mediated gas transfer on purposeful dual gaseous-tracer experiments. *Journal of Geophysical Research*, 103, 10555-10560.
- Avril, B. (1995). Le carbone organique dissous en milieu marin, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, pp. 246.
- Barnola, J.M., Anklin, M., Porcheron, J., Raynaud, D., Schwander, J., et Stauffer, B. (1995). CO₂ evolution during the last millennium as recorded by Antarctic and Greenland ice. *Tellus*, 47 B, 264-272.
- Bates, N.R. (2001). Interannual variability of oceanic CO₂ and biogeochemical properties in the Western North Atlantic subtropical gyre. *Deep-Sea Research II*, 48, 1507-1528.
- Bates, N.R., Michaels, A.F., et Knap, A.H. (1996). Seasonal and interannual variability of oceanic carbon dioxide species at the U.S. JGOFS Bermuda Atlantic Time-series Study (BATS) site. *Deep-Sea Research II*, 43, 347-383.
- Bates, N.R., Takahashi, T., Chipman, D.W., et Knap, A.H. (1998). Variability of pCO₂ on diel to seasonal timescales in the Sargasso sea near Bermuda. *Journal of Geophysical Research*, 103, 15567-15585.
- Bates, R.G. (1973). *Determination of pH. Theory and practice*. (ed. Wiley) New-York
- Bégovic, M. (1999). Variabilité spatio-temporelle de la pression partielle de dioxyde de carbone (pCO₂) dans le bassin Liguro-Provençal (de février à août 1998). *Océanis*, 25, 253-265.
- Bégovic, M. et Copin-Montégut, C. (2001). Processes controlling the annual variations of the partial pressure of CO₂ in surface water of the central part of the Northwestern Mediterranean Sea (Dyfamed site). *Deep-Sea Research II*, en révision.
- Béthoux, J.P. (1979). Budgets of the Mediterranean Sea. Their dependance on the local climate and on the characteristics of the Atlantic waters. *Oceanologica Acta*, 2, 157-163.
- Béthoux, J.P. et Gentili, B. (1994). The Mediterranean Sea, a test area for marine and climatic interactions. In *Ocean Processes in Climate Dynamics: Global and Mediterranean Examples*, Vol. C419 (ed. Malanotte-Rizolli, P. et Robinson, A. R.), Kluwer Academic Pub. pp. 239-254.
- Béthoux, J.P. et Gentili, B. (1996). The Mediterranean Sea, coastal and deep-sea signatures of climatic and environmental changes. *Journal of Marine Systems*, 7, 383-394.
- Béthoux, J.P. et Gentili, B. (1999). Functioning of the Mediterranean Sea: past and present changes related to freshwater input and climate changes. *Journal of Marine Systems*, 20, 33-47.
- Béthoux, J.P., Gentili, B., Morin, P., Nicolas, E., Pierre, C., et Ruiz-Pino, D. (1999). The Mediterranean Sea: a miniature ocean for climatic and environmental studies and a key for the climatic functioning of the North Atlantic. *Progress in Oceanography*, 44, 131-146.
- Béthoux, J.P., Gentili, B., Raunet, J., et Tailliez, D. (1990). Warming trend in the western Mediterranean deep water. *Nature*, 347, 660-662.

- Béthoux, J.P., Gentili, B., et Tailliez, D. (1998). Warming and freshwater budget change in the Mediterranean since the 1940s, their possible relation to the greenhouse effect. *Geophysical Research Letters*, 25, 1023-1026.
- Béthoux, J.P. et Prieur, L. (1983). Hydrologie et circulation en Méditerranée nord-occidentale. *Pétrole et Techniques*, 299, 25-34.
- Béthoux, J.P. et Prieur, L. (1988). Le courant Ligure au large de Nice. *Oceanologica Acta*, SP, 59-67.
- Béthoux, J.P., Prieur, L., et Albuissou, M. (1979). Apports de la télédétection infra-rouge à la connaissance de la circulation superficielle dans la partie nord-ouest du bassin occidental. *Rapport Commission internationale Mer Méditerranée*, 25/26, 83-84.
- Béthoux, J.P. et Tailliez, D. (1994). Deep-water in the western Mediterranean sea, yearly climatic signature and enigmatic spreading. In *Ocean Processes in Climate Dynamics: Global and Mediterranean Examples*, Vol. C419 (ed. Malanotte-Rizolli, P. et Robinson, A. R.), Kluwer Academic Pub. pp. 355-369.
- Broecker, H.C. et Peng, T.H. (1984). Gas exchange measurements in natural systems. In *Gas transfer at water surfaces* (ed. Jirka, W. B. a. G. M.), D. Reidel. pp. 479-493.
- Broecker, H.C. et Siems, W. (1984). The role of bubbles for gas transfer from water to air at higher wind speeds. Experiments in the wind-wave facility in Hamburg. In *Gas transfer at water surfaces* (ed. Jirka, W. B. a. G. M.), D. Reidel. pp. 229-236.
- Broecker, W.S., Ledwell, J.R., Takahashi, T., Weiss, R.F., Merlivat, L., Memery, L., Peng, T.-S., Jähne, B., et Munnich, K.O. (1986). Isotopic versus micrometeorologic ocean CO₂ fluxes: a serious conflict. *Journal of Geophysical Research*, 91, 10517-10527.
- Broecker, W.S. et Peng, T.-H. (1982). *Tracers in the sea*. Eldigio Press. New-York. pp. 690.
- Broecker, W.S., Peng, T.H., Ostlund, G., et Stuiver, M. (1985). The distribution of bomb radiocarbon in the ocean. *Journal of Geophysical Research*, 90, 6953-6970.
- Carlson, C.A., Ducklow, H.W., Hansell, D.A., et Smith Jr., W.O. (1998). Organic carbon partitioning during spring phytoplankton blooms in the Ross Sea polynya and the Sargasso Sea. *Limnology and Oceanography*, 43, 375-386.
- Chamard, P., Ciattaglia, L., di Sarra, A., et Monteleone, F. (2001). Monthly and annual atmospheric CO₂ record from flask measurements at Lampedusa Island, Italy. In *Trends: A compendium of data on global change* (ed. Carbon Dioxide Information Analysis Center), Oak Ridge national Laboratory, Oak Ridge, TN, U.S.A., <http://cdiac.esd.ornl.gov>
- Chen, C.T. (1978). Decomposition of calcium carbonate and organic carbon in the deep oceans. *Science*, 201, 735-736.
- Ciattaglia, L., Cundari, V., et Colombo, T. (1987). Further measurements of atmospheric carbon dioxide at Mt. Cimone, Italy: 1979-1985. *Tellus*, 39B, 13-20.
- Clayton, T.D., Byrne, R.H., Breland, J.A., Feely, R.A., Millero, F.J., Campbell, D.M., Murphy, P.P., et Lamb, M.F. (1995). The role of pH measurements in modern oceanic CO₂-system characterizations: Precision and thermodynamic consistency. *Deep-Sea Research II*, 42, 411-429.

- Colombo, T. et Santaguida, R. (1998). Atmospheric CO₂ record from in situ measurements at Mt. Cimone. In *Trends: A compendium of data on global change* (ed. Carbon Dioxide Information Analysis Center), Oak Ridge national Laboratory, Oak Ridge, TN, U.S.A., <http://cdiac.esd.ornl.gov>
- Copin-Montégut, C. (1985). A method for the continuous determination of the partial pressure of carbon dioxide in the upper ocean. *Marine Chemistry*, 17, 13-21.
- Copin-Montégut, C. (1988). A new formula for the effect of temperature on the partial pressure of CO₂ in seawater. *Marine Chemistry*, 25, 29-37.
- Copin-Montégut, C. (1989). Corrigendum: A new formula for the effect of temperature on the partial pressure of CO₂ in seawater. *Marine Chemistry*, 27, 143-144.
- Copin-Montégut, C. (1993). Alkalinity and carbon budgets in the Mediterranean sea. *Global Biogeochemical Cycles*, 7, 915-925.
- Copin-Montégut, C. (1998). Carbon budget in the Mediterranean Sea. Report on the CANIGO second general meeting, Lisboa.
- Copin-Montégut, C. (2000). Consumption and production on scales of a few days of inorganic carbon, nitrate and oxygen by the planktonic community. Results of continuous measurements at the Dyfamed station in the northwestern Mediterranean Sea (May 1995). *Deep-Sea Research I*, 47, 447-477.
- Copin-Montégut, C. et Copin-Montégut, G. (1983). Stoichiometry of carbon, nitrogen and phosphorus in marine particulate matter. *Deep-Sea Research*, 30, 31-46.
- Copin-Montégut, G. et Avril, B. (1993). Vertical distribution and temporal variation of dissolved organic carbon in the North-Western Mediterranean sea. *Deep-Sea Research I*, 40, 1963-1972.
- Copin-Montégut, C. et Bégovic, M. (2001). Distributions of carbonate properties and oxygen along the water column (0-2000 m) in the central part of the NW Mediterranean Sea (Dyfamed site). Influence of the winter vertical mixing on air-sea CO₂ and O₂ exchanges. *Deep-Sea Research II*, accepté.
- Coste, B., Gostan, J., et Minas, H.J. (1972). Influence des conditions hivernales sur les productions phyto- et zooplanctoniques en Méditerranée nord-occidentale. I. Structures hydrologiques et distribution des sels nutritifs. *Marine Biology*, 16, 320-348.
- Deacon, E.L. (1977). Gas transfer to and across an air-water interface. *Tellus*, 29, 363-374.
- DelValls, T.A. et Dickson, A.G. (1999). The pH of buffers based on 2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol ('tris') in synthetic sea water. *Deep-Sea Research I*, 45, 1541-1554.
- Dickson, A.G. (1981). An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data. *Deep-Sea Research*, 28A, 609-623.
- Dickson, A.G. (1984). pH scales and proton-transfer reactions in saline media such as seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 2299-2308.
- Dickson, A.G. (1990). Standard potential of the reaction: $\text{AgCl(s)} + 1/2\text{H}_2 = \text{Ag(s)} + \text{HCl(aq)}$, and the standard acidity constant of the ion HSO₄ in synthetic sea water from 273.15 to 318.15 K. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 22, 113-127.

- Dickson, A.G. (1993a). pH buffers for sea water media based on the total hydrogen ion concentration scale. *Deep-Sea Research I*, 40, 107-118.
- Dickson, A.G. (1993b). The measurement of sea water pH. *Marine Chemistry*, 44, 131-142.
- Dickson, A.G. et Millero, F.J. (1987). A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media. *Deep-Sea Research*, 34, 1733-1743.
- Dickson, A.G. et Riley, J.P. (1979). The estimation of acid dissociation constants in seawater media from potentiometric titrations with strong base. I. The ionic product of water (K_w). *Marine Chemistry*, 7, 89-99.
- DOE (1994). *Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in seawater, version 2*. (ed. Dickson, A.G. et Goyet, C).
- Dugdale, R.C. et Goering, J.J. (1967). Uptake of new and regenerated forms of nitrogen in primary productivity. *Limnology and Oceanography*, 12, 196-206.
- Eppley, R.W. et Peterson, B.J. (1979). Particulate organic matter flux and planktonic new production in the deep ocean. *Nature*, 282, 677-680.
- Etcheto, J. et Merlivat, L. (1988). Satellite determination of the carbon dioxide exchange coefficient at the ocean-atmosphere interface: a first step. *Journal of Geophysical Research*, 93, 15669-15678.
- Frew, N.M. (1997). the role of organic films in air-sea gas exchange. In *The Sea Surface and Global Change* (ed. Liss, P. S. et Duce, R. A.), Cambridge Univ. Press. pp. 121-163.
- Gasparini, G.P., Zodiatis, G., Astraldi, M., Galli, C., et Sparnocchia, S. (1999). Winter intermediate water lenses in the Ligurian Sea. *Journal of Marine Systems*, 20, 319-332.
- Gordon, L.I. et Jones, L.B. (1973). The effect of temperature on carbon dioxide partial pressures in seawater. *Marine Chemistry*, 1, 317-322.
- Gostan, J. (1967). Comparaison entre les conditions hydrologiques et climatiques observées dans le Golfe de Gênes pendant les hivers 1962-1963 et 1963-1964. *Cahiers Océanographiques*, 29, 391-416.
- Goyet, C., Millero, F.J., Poisson, A., et Shafer, D.K. (1993). Temperature dependence of CO_2 fugacity in seawater. *Marine Chemistry*, 44, 205-219.
- Goyet, C. et Poisson, A. (1989). New determination of carbonic acid dissociation constants in seawater as a function of temperature and salinity. *Deep-Sea Research*, 36, 1635-1654.
- Gran, G. (1952). Determination of the equivalence point in potentiometric titrations. Part II. *The Analyst*, 77, 661-671.
- Hansell, D.A. et Carlson, C.A. (1998). Net community production of dissolved organic carbon. *Global Biogeochemical Cycles*, 12, 443-453.
- Hansson, I. (1973a). A new set of pH-scales and standard buffers for seawater. *Deep-Sea Research*, 20, 479-491.
- Hansson, I. (1973b). A new set of acidity constants for carbonic acid and boric acid in seawater. *Deep-Sea Research*, 20, 461-478.

- Hood, E.M. et Merlivat, L. (2001). Annual to interannual variations of fCO₂ in the northwestern Mediterranean Sea: high frequency time series data from CARIOCA buoys (1995-1997). *Journal of Marine Research*, 59, 113-131.
- IPCC (1990). Climate Change, the IPCC scientific assessment. 365 pp.
- IPCC (1994). Climate change 1994. Radiative forcing of climate change. 339 pp.
- IPCC (2000). Special report on land use, land use changes and forestry, 3, 30 pp.
- IPCC (2001). IPCC Third Assessment Report: Working Group I "Climate Change 2001: The Scientific Basis". 20 pp.
- Jacques, G. et Tréguer, P. (1986). *Ecosystèmes pélagiques marins*. 243 pp.
- Jähne, B. (1980). Zur Parametrisierung des Gas antausches mit hilfe von Laborexperimenten. Doc. Dissertation, Univ. Heidelberg, pp. 124.
- Jähne, B., Heinz, G., et Dietrich, W. (1987b). Measurement of the diffusion coefficients of sparingly soluble gases in water. *Journal of Geophysical Research*, 92, 10767-10776.
- Jean-Baptiste, P. et Poisson, A. (2000). Gas transfer experiment on a lake (Kerguelen Islands) using ³He and SF₆. *Journal of Geophysical Research*, 105, 1177-1186.
- Johnson, R.G. (1997). Climate control requires a dam at the strait of Gibraltar. *Eos Transactions*, 78, 277-281.
- Kähler, P. et Koeve, W. (2001). Marine dissolved organic matter: can its C:N ratio explain carbon overconsumption? *Deep-Sea Research I*, 48, 49-62.
- Karl, D.M., Hebel, D.V., Björkman, K., et Letelier, R.M. (1998). The role of dissolved organic matter release in the productivity of the oligotrophic North Pacific ocean. *Limnology and Oceanography*, 43, 1270-1286.
- Keeling, C.D. (1968). The concentration and isotopic abundances of carbon dioxide in the atmosphere. *Tellus*, 12, 200-203.
- Khoo, K.H., Ramette, R.W., Culberson, C.H., et Bates, R.G. (1977). Determination of hydrogen ion concentrations in seawater from 5 to 40°C : standard potentials at salinities from 20 to 45%. *Analytical Chemistry*, 49, 29-34.
- Körtzinger, A., Koeve, W., Kähler, P., et Mintrop, L. (2001). C:N ratios in the mixed layer during the productive season in the northeast Atlantic ocean. *Deep-Sea Research I*, 48, 661-688.
- Körtzinger, A., Mintrop, L., Wallace, D.W.R., Johnson, K.M., Neill, C., Tilbrook, B., Towler, P., Inoue, H., Ishii, M., Shaffer, G., Saavedra, R.F.T., Ohtaki, E., Yamashita, E., Brunet, C., Poisson, A., Schauer, B., Goyet, C., et Eiseid, G. (2000). The international at-sea intercomparison of fCO₂ systems during the R/V Meteor cruise 36/1 in the North Atlantic ocean. *Marine Chemistry*, 72, 171-192.
- Krahmann, G. et Schott, F. (1998). Longterm increases in western Mediterranean salinities and temperatures: anthropogenic and climatic sources. *Geophysical Research Letters*, 25, 4209-4212.

- Lacombe, H. et Richez, C. (1982). The regime of the Strait of Gibraltar. In *Hydrodynamics of Semi-enclosed Seas* (ed. Nihoul, J. C. J.), Elsevier. pp. 13-73.
- Lacombe, H. et Tchernia, P. (1972). Caractères hydrologiques et circulation des eaux en Méditerranée. In *The Mediterranean Sea* (ed. Stanley, D. J.), Dowden, Hutchinson, Ross. pp. 26-36.
- Large, W.G. et Pond, S. (1982). Sensible and latent heat flux measurements over the ocean. *Journal of Physical Oceanography*, 12, 464-482.
- Lee, K. et Millero, F.J. (1995). Thermodynamic studies of the carbonate system in seawater. *Deep-Sea Research I*, 42, 2035-2061.
- Lee, K., Millero, F.J., Byrne, R.H., Feely, R.A., et Wanninkhof, R. (2000). The recommended dissociation constants for carbonic acid in seawater. *Geophysical Research Letters*, 27, 229-232.
- Lee, K., Millero, F.J., et Campbell, D.M. (1996). The reliability of the thermodynamic constants for the dissociation of carbonic acid in seawater. *Marine Chemistry*, 55, 233-245.
- Lee, K., Millero, F.J., et Wanninkhof, R. (1997). The carbon dioxide system in the Atlantic ocean. *Journal of Geophysical Research*, 102, 15693-15707.
- Lefèvre, N. (1994). La pression partielle de gaz carbonique: développement d'un capteur et analyse de la distribution dans l'océan Pacifique équatorial. Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI.
- Lefèvre, N., Ciabrini, J.P., Michard, G., Brient, B., Duchaffaut, M., et Merlivat, L. (1993). A new optical sensor for pCO₂ measurement. *Marine Chemistry*, 42, 189-193.
- Lévy, M., Memery, L., et André, J.M. (1998). Simulation of primary production and export fluxes in the northwestern Mediterranean Sea. *Journal of Marine Research*, 56, 197-238.
- Liss, P.S. et Merlivat, L. (1986). Air-sea gas exchange rates : introduction and synthesis. In *The role of air-sea exchange in geochemical cycling*, Vol. 185 (ed. Buat-Ménard, P.), D. Reidel Publishing Company. pp. 113-128.
- Livingstone, D.M. et Imboden, D.M. (1993). The non-linear influence of wind-speed variability on gas transfer in lakes. *Tellus*, 45B, 275-295.
- Lorius, C., Juozel, J., Raynaud, D., Hansen, J., et Le Treut, H. (1990). The ice-core record: climate sensitivity and future greenhouse warming. *Nature*, 347, 139-145.
- Lueker, T., Dickson, A.G., et Keeling, C.D. (2000). Ocean pCO₂ calculated from dissolved inorganic carbon, alkalinity, and equations for K₁ and K₂: validation based on laboratory measurements of CO₂ in gas and seawater at equilibrium. *Marine Chemistry*, 70, 105-119.
- Madec, G. (1990). La formation d'eau profonde et son impact sur la circulation régionale en Méditerranée occidentale: une approche numérique. Thèse de Doctorat, Université Paris VI.
- Madec, G., Chartier, M., Delecluse, P., et Crepon, M. (1991). A three-dimensional numerical study of deep water formation in the Northwestern Mediterranean Sea. *Journal of Physical Oceanography*, 21, 1349-1371.
- Marchal, O., Monfray, P., et Bates, N.R. (1996). Spring-summer imbalance of dissolved inorganic carbon in the mixed layer of the northwestern Sargasso Sea. *Tellus*, 48B, 115-134.

- Mauritzen, C., Morel, Y., et Paillet, J. (2001). On the influence of Mediterranean water on the central waters of the north Atlantic ocean. *Deep-Sea Research I*, 48, 347-381.
- Medoc Group (1970). Observation of formation of deep water in the Mediterranean Sea, 1969. *Nature*, 227, 1037-1040.
- Mehrbach, C., Culberson, C.H., Hawley, J.E., et Pytkowicz, R.M. (1973). Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure. *Limnology and Oceanography*, 18, 897-907.
- Mémery, L., Lévy, M., Vérant, S., et Merlivat, L. (2001). The relevant time scales in estimating the air-sea CO₂ exchange in a mid latitude region: a numerical study at the Dyfamed station (NW Mediterranean Sea). *Deep-Sea Research II*, à paraître.
- Merlivat, L. et Braut, P. (1995). CARIOCA buoy: carbon dioxide monitor. *Sea Technology*, 10, 23-30.
- Millero, F.J. (1986). The pH of estuarine waters. *Limnology and Oceanography*, 31, 839-847.
- Millero, F.J. (1995). Thermodynamics of the carbon dioxide system in the oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 661-677.
- Millero, F.J., Byrne, R.H., Wanninkhof, R., Feely, R.A., Clayton, T., Murphy, P.P., et Lamb, M.F. (1993b). The internal consistency of CO₂ measurements in the equatorial Pacific. *Marine Chemistry*, 44, 269-280.
- Millero, F.J., Zhang, J.-Z., Fiol, S., Sotolongo, S., Roy, R.N., Lee, K., et Mane, S. (1993a). The use of buffers to measure the pH of seawater. *Marine Chemistry*, 44, 143-152.
- Millot, C. (1999). Circulation in the western Mediterranean Sea. *Journal of Marine Systems*, 20, 423-442.
- Minas, H.J., Minas, M., Coste, B., Gostan, J., Nival, P., et Bonin, M.-C. (1988). Production de base et de recyclage; une revue de la problématique en Méditerranée nord-occidentale. *Oceanologica Acta*, special issue, 155-162.
- Murray, C.N. et Riley, J.P. (1969). The solubility of gases in distilled water and seawater-II. Oxygen. *Deep-Sea Research*, 16, 311-320.
- Murray, C.N. et Riley, J.P. (1971). The solubility of gases in distilled water and seawater-IV. Carbon dioxide. *Deep-Sea Research*, 18, 533-541.
- Nightingale, P.D., Malin, G., Law, C.L., Watson, A.J., Liss, P.S., Liddicoat, M.I., Boutin, J., et Upstill-Goddard, R.C. (2000). In situ evaluation of air-sea gas exchange parameterizations using novel conservative and volatile tracers. *Global Biogeochemical Cycles*, 14, 373-387.
- Osterroht, C. et Thomas, H. (2000). New production enhanced by nutrient supply from non-Redfield remineralisation of freshly produced material. *Journal of Marine Systems*, 25, 33-46.
- Park, K. (1969). Oceanic CO₂ system: an evaluation of ten methods of investigation. *Limnology and Oceanography*, 14, 179-186.
- Perez, F.F. et Fraga, F. (1987). A precise and rapid analytical procedure for alkalinity determination. *Marine Chemistry*, 21, 169-182.

- Poncin, J. (1975). Dosage de l'oxygène dissous par potentiométrie dans la méthode chimique de Winkler. (Service hydrographique et océanographique de la Marine Nationale), 375, 16 pp.
- Prieur, L. (1981). Hétérogénéité spatio-temporelle dans le bassin liguro-provençal. *Rapport Commission internationale Mer Méditerranée*, 27, 177-179.
- Prieur, L. (1985). Systèmes frontaux en mer Ligure à partir des mesures multiparamétriques en continu. *Courrier Médiprod*, 2, 2-5.
- Prieur, L., Béthoux, J.P., Bong, J.H., et Tailliez, D. (1983). Particularités hydrologiques et formation d'eau profonde dans le bassin liguro-provençal en 1981-1982. *Rapport Commission internationale Mer Méditerranée*, 28, 51-53.
- Prieur, L. et Tiberti, M. (1985). Identification et échelles des processus physiques et biologiques responsables de l'hétérogénéité spatiale près du front de mer Ligure. *Rapport Commission internationale Mer Méditerranée*, 29, 35-36.
- Rahmstorf, S. (1998). Influence of Mediterranean outflow on climate. *Eos Transactions*, 79, 281-282.
- Ramette, R.W., Culberson, C.H., et Bates, R.G. (1977). Acid-base properties of TRIS(hydroxymethyl)aminomethane (TRIS) buffers in seawater from 5 to 40°C. *Analytical Chemistry*, 49, 867-870.
- Redfield, A.C., Ketchum, B.H., et Richards, F.A. (1963). The influence of organisms on the composition of sea water. In *The Sea*, Vol. 2 (ed. Hill, M. N.), Interscience Publisher. pp. 26-77.
- Reid, J.L. (1979). On the contribution of the Mediterranean sea outflow to the Norwegian-Greenland Sea. *Deep-Sea Research*, 26, 1199-1223.
- Revelle, R. et Suess, H. (1957). Carbon dioxide exchange between atmosphere and ocean, and the question of an increase of atmospheric CO₂ during the past decades. *Tellus*, 9, 18-27.
- Rhein, M., Send, U., Klein, B., et Krahnemann, G. (1999). Interbasin deep water exchange in the western Mediterranean. *Journal of Geophysical Research*, 104, 23495-23508.
- Robertson, J.E. et Watson, A.J. (1992). Thermal skin effect of surface ocean and its implications for CO₂ uptake. *Nature*, 358, 738-740.
- Roether, W., Manca, B.B., Klein, B., Bregant, D., Georgopoulos, D., Beitzel, V., Kovacevic, V., et Luchetta, A. (1996). Recent changes in Eastern Mediterranean deep waters. *Science*, 271, 333-335.
- Rohling, E.J. et Bryden, H.L. (1992). Man-induced salinity and temperature increases in Western Mediterranean deep water. *Journal of Geophysical Research*, 97, 11191-11198.
- Roy, R.N., Roy, L.N., Vogel, K.M., Porter-Moore, C., Pearson, T., Good, C.E., Millero, F.J., et Campbell, D.M. (1993). The dissociation constants of carbonic acid in seawater at salinities 5 to 45 and temperatures 0 to 45°C. *Marine Chemistry*, 44, 249-267.
- Roy, R.N., Roy, L.N., Vogel, K.M., Porter-Moore, C., Pearson, T., Good, C.E., Millero, F.J., et Campbell, D.M. (1996). Erratum: The dissociation constants of carbonic acid in seawater at salinities 5 to 45 and temperatures 0 to 45°C. *Marine Chemistry*, 52, 183.

- Sarmiento, J.L. (1993). Ocean Biogeochemistry. In *The climate system* (ed. Trenburth, R. E.). pp. 310-347.
- Sarmiento, J.L. et Sundquist, E.T. (1992). Revised budget for the oceanic uptake of anthropogenic carbon dioxide. *Nature*, 356, 589-593.
- Send, U., Font, J., Krahnemann, G., Millot, C., Rhein, M., et Tintoré, J. (1999). Recent advances in observing the physical oceanography of the Western Mediterranean Sea. *Progress in Oceanography*, 44, 37-64.
- Siegenthaler, U. et Sarmiento, J.L. (1993). Atmospheric carbon dioxide and the ocean. *Nature*, 365, 119-125.
- Skirrow, G. (1975). The dissolved gases - Carbon dioxide. In *Chemical Oceanography*, Vol. 2 (ed. Skirrow, R. A.), Academic Press. pp. 1-181.
- Smethie, W.M., Takahashi, T., et Chipman, D.W. (1985). Gas exchange and CO₂ flux in the tropical Atlantic ocean determined from ²²²Rn and pCO₂ measurements. *Journal of Geophysical Research*, 90, 7005-7022.
- Smith, S.D. (1988). Coefficients for sea surface wind stress, heat flux, and wind profiles as a function of wind speed and temperature. *Journal of Geophysical Research*, 93, 15467-15472.
- Sokal, R.R. et Rohlf, F.J. (1981). Linear regression. In *Biometry*, W.H. Freeman and Compagny. pp. 454-560.
- Sournia, A., Brylinski, J.-M., Dallot, S., Le Corre, P., Leveau, M., Prieur, L., et Froget, C. (1990). Fronts hydrologiques au large des côtes françaises: les sites-ateliers du programme frontal. *Oceanologica Acta*, 13, 413-438.
- Sparnocchia, S., Picco, P., Manzella, G.M.R., Ribotti, A., Copello, S., et Brasey, P. (1995). Intermediate water formation in the Ligurian Sea. *Oceanologica Acta*, 18, 151-162.
- Takahashi, T. (1989). The carbon dioxide puzzle. *Oceanus*, 32, 22-29.
- Takahashi, T., Broecker, W.S., et Langer, S. (1985). Redfield ratio based on chemical data from isopycnal surfaces. *Journal of Geophysical Research*, 90, 6907-6924.
- Takahashi, T., Olafsson, J., Goddard, J.G., Chipman, D.W., et Sutherland, S.C. (1993). Seasonal variation of CO₂ and nutrients in the high-latitude surface oceans: a comparative study. *Global Biogeochemical Cycles*, 7, 843-878.
- Tans, P.P., Fung, I.Y., et Takahashi, T. (1990). Observational constraints on the global atmospheric CO₂ budget. *Science*, 247, 1431-1438.
- Taylor, A.H., Watson, A.J., Ainsworth, M., Robertson, J.E., et Turner, D.R. (1991). A modeling investigation of the role of phytoplankton in the balance of carbon at the surface of the north Atlantic. *Global Biogeochemical Cycles*, 5, 151-171.
- Thingstad, T.F., Hagstrom, A., et Rassoulzadegan, F. (1997). Accumulation of degradable DOC in surface waters: is it caused by a malfunctioning microbial loop? *Limnology and Oceanography*, 42, 398-404.

- Thingstad, T.F. et Rassoulzadegan, F. (1995). Nutrient limitations, microbial food webs, and 'biological C-pumps': suggested interactions in a P-limited Mediterranean. *Marine Ecology Progress Series*, 117, 299-306.
- Thomas, H., Ittekkot, V., Osterroht, C., et Schneider, B. (1999). Preferential recycling of nutrients-the ocean's way to increase new production and to pass nutrient limitation? *Limnology and Oceanography*, 44, 1999-2004.
- Toggweiler, J.R. (1993). Carbon overconsumption. *Nature*, 363, 210-211.
- UNESCO (1991). Reference materials for oceanic carbon dioxide measurements, 60, 41 pp.
- Van Scoy, K.A., Morris, K.P., Robertson, J.E., et Watson, A.J. (1995). Thermal skin effect and the air-sea flux of carbon dioxide : a seasonal high-resolution estimate. *Global Biogeochemical Cycles*, 9, 253-262.
- Volk, T. et Hoffert, M.I. (1985). Ocean carbon pumps: analysis of relative strengths and efficiencies in ocean-driven atmospheric CO₂ changes. In *The Carbon Cycle and Atmospheric CO₂: Natural Variations Archean to Present*, Vol. 32 (ed. Sundquist, E. T. et Broecker, W. S.), Geophysical Monograph Series. pp. 99-110.
- Wallace, D.W.R. et Wirick, C.D. (1992). Large air-sea gas fluxes associated with breaking waves. *Nature*, 356, 694-696.
- Wanninkhof, R. (1992). Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. *Journal of Geophysical Research*, 97, 7373-7382.
- Wanninkhof, R. (1997). Gas exchange, dispersion and biological production on the west Florida shelf: results from a lagrangian tracer study. *Geophysical Research Letters*, 24, 1767-1770.
- Wanninkhof, R., Asher, W., Weppernig, R., Chen, H., Schlosser, P., Langdon, C., et Sambrotto, R.N. (1993). Gas transfer experiment on Georges Bank using two volatile deliberate tracers. *Journal of Geophysical Research*, 98, 20237-20248.
- Wanninkhof, R., Ledwell, J.R., et Broecker, W.S. (1985). Gas exchange-wind speed relation measured with sulfur hexafluoride on a lake. *Science*, 227, 1224-1226.
- Wanninkhof, R., Ledwell, J.R., et Broecker, W.S. (1987). Gas exchange on Mono lake and Crowley lake. *Journal of Geophysical Research*, 92, 14567-14580.
- Wanninkhof, R., Lewis, E., Feely, R.A., et Millero, F.J. (1999). The optimal carbonate constants for determining surface water pCO₂ from alkalinity and total inorganic carbon. *Marine Chemistry*, 65, 291-301.
- Wanninkhof, R. et McGillis, W.R. (1999). A cubic relationship between air-sea CO₂ exchange and wind speed. *Geophysical Research Letters*, 26, 1889-1892.
- Watson, A.J., Upstill-Goddard, R.C., et Liss, P.S. (1991). Air-sea gas exchange in rough and stormy seas measured by a dual tracer technique. *Nature*, 349, 145-147.
- Weiss, R.F. (1974). Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas. *Marine Chemistry*, 2, 203-215.
- Weiss, R.F. et Price, B.A. (1980). Nitrous oxide solubility in water and seawater. *Marine Chemistry*, 8, 347-359.

- Williams, P.J.I. (1995). Evidence for the seasonal accumulation of carbon-rich dissolved organic material, its scale in comparison with changes in particulate material and consequential effect on net C/N assimilation ratios. *Marine Chemistry*, 51, 17-29.
- Woolf, D. (1997). Bubbles and their role in air-sea gas exchange. In *The Sea Surface and Global Change* (ed. Liss, P. S. et Duce, R. A.), Cambridge Univ. Press. pp. 173-205.
- Woolf, D.K. (1993). Bubbles and the air-sea transfer velocity of gases. *Atmosphere-Ocean*, 31, 517-540.
- Yi, C., Gong, P., Xu, M., et Qi, Y. (2001). The effects of buffer and temperature feedback on the oceanic uptake of CO₂. *Geophysical Research Letters*, 28, 751-754.

