



Analyse et Modélisation de l'Acidification en Mer Méditerranée

Abed El Rahman Hassoun

► To cite this version:

Abed El Rahman Hassoun. Analyse et Modélisation de l'Acidification en Mer Méditerranée. Océan, Atmosphère. Université de Perpignan Via Domitia, 2014. Français. NNT : 2014PERP1187 . tel-01083406

HAL Id: tel-01083406

<https://theses.hal.science/tel-01083406>

Submitted on 17 Nov 2014

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par
UNIVERSITÉ DE PERPIGNAN VIA DOMITIA

Préparée au sein de l'école doctorale « Énergie et
Environnement »
Et de l'unité de recherche **IMAGES « Institut de
Modélisation et d'Analyses en Géo-
Environnement et Santé »**

Spécialité : **Océanologie**

Présentée par **Abed El Rahman HASSOUN**

ANALYSE ET MODÉLISATION DE L'ACIDIFICATION EN MER MÉDITERRANÉE

Soutenue le 29 septembre 2014 devant le jury composé de :

M. Paul BLAISE

Professeur, LAMPS, Université de Perpignan Via Domitia, France

Président du jury

Mme Evangelia KRASAKOPOULOU

Professeure, University of the Aegean, department of Marine
Sciences, Grèce

Rapporteur

Mme Patrizia ZIVERI

Chargée de recherche, Universitat Autònoma de Barcelona,
Espagne

Rapporteur

M. Franck TOURATIER

Maître de conférences, IMAGES, Université de Perpignan Via
Domitia, France

Membre du jury

Mme Marie ABOUD ABI-SAAB

Professeure, CNRS, Centre National des Sciences Marines, Liban

Co-directrice

Mme Catherine GOYET

Professeure, IMAGES, Université de Perpignan Via Domitia,
France

Directrice

إلى أبي، الذي لم يتوقف للحظة عن دعمي والإيمان بي،
إلى أمي، نبع الحنان والعاطفة والوجدان،
إلى إخوتي وأخواتي، مصدر قوتي،
إلى خالتي، صديقتي ومنبع المحبة،
إلى أهلي و أصدقائي، مصدر الإلهام والدعم

À mon père qui n'a jamais cessé de me supporter et de croire en moi...

À ma mère, source d'affection et de tendresse...

À mes sœurs et mes frères, source de mon pouvoir...

À ma tante spéciale...mon amie

À ma famille et mes amis, sources d'inspiration et de soutien...

Remerciements

Cette thèse constitue la fin de mes études scientifiques et une étape majeure pour moi vers le monde de la recherche. J'en profite donc pour remercier tous ceux qui ont su m'inspirer, me guider, m'encadrer et me diriger vers ce monde.

Je tiens avant tout à adresser mes plus sincères remerciements à Monsieur Mouïh Hamzé, Secrétaire Général du CNRS libanais, qui m'a accordé le financement nécessaire pour préparer cette thèse de doctorat. Je tiens également à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur Gaby Khalaf, le directeur du Centre National des Sciences Marines, pour m'avoir toujours bien accueilli et mettre à ma disposition le matériel et l'ambiance favorable afin d'effectuer mon travail.

Durant cette thèse, j'ai eu la chance d'être encadré par deux directrices. Je voudrais remercier tout d'abord ma directrice, Madame Catherine Goyet. Je lui suis reconnaissant pour avoir accepté de diriger ma thèse, pour pouvoir ouvert son laboratoire et pour les qualités scientifiques et pédagogiques de son encadrement. Un grand Merci pour sa patience et ses conseils. Mes sincères remerciements sont ensuite adressés à la parraine de mon chemin scientifique et ma co-directrice Madame Marie Abboud-Abi Saab, sans qui cette thèse n'aurait pas vu son chemin vers moi. Je lui remercie pour sa patience, sa gentillesse, son souci et ses conseils très précieux. Que ces deux personnes reçoivent ici l'hommage de mes sentiments les plus respectueux.

Mes remerciements iront ensuite à Monsieur Paul Blaise qui a accepté de présider le jury de mon travail. Je remercie également Monsieur Franck Touratier pour ses nombreux conseils, ainsi que pour avoir accepté d'évaluer ce travail. De plus, je tiens à remercier Madame Eva Krasakopoulou pour son amitié, sa gentillesse illimitée, son soutien et ses nombreux conseils, ainsi que pour avoir accepté d'être rapporteur de ma thèse. Cette thèse m'a offert l'opportunité de participer dans la mission MedSeA 2013 et de rencontrer des gens inoubliables. Je tiens donc à remercier Madame Patrizia Ziveri pour l'organisation de cette mission et pour le parfait ambiance de travail qu'elle a crée à bord du navire, ainsi que pour avoir accepté d'être rapporteur de ma thèse. Que tous les membres du jury trouvent ici le témoignage de ma profonde gratitude.

Je remercie également Monsieur Michele Giani pour ses suggestions scientifiques et ses précieux conseils.

J'exprime toute ma gratitude à toutes les personnes qui étaient présentes dans le laboratoire IMAGES et qui ont adouci les conditions de mon travail là-bas. Je tiens à remercier tout d'abord Monsieur Cédric Falco qui n'a pas cessé de m'aider dans les manips. Un grand merci pour ta gentillesse et surtout pour ton amitié. Ensuite, je remercie vivement mes amis et collègues : Mademoiselle Elissar Gemayel, Madame Hadjer Moussa, Monsieur Mohamed Anis Benallal et Mademoiselle Rawa Fallah, ainsi que notre secrétaire fabuleuse Madame Françoise Petit, pour leurs soutiens physiques et morales. De plus, je remercie tout le personnel d'IMAGES et de l'UPVD pour le soutien et l'encouragement qu'il m'avait apporté, surtout Madame Florence, Madame Marie-Claude, Monsieur Christophe, Madame Christine et Madame Jocelyne Pla.

De même, je tiens à remercier tous les membres des laboratoires de CNSM à Batroun et à Jounieh, qui ont rendu mes trois années de thèse agréables et inoubliables. Je remercie cordialement Monsieur Milad Fakhri, Monsieur Elie Tarek, Mademoiselle Carine Abi-

Ghanem, Mademoiselle Nada Matar, Mademoiselle Marie-Térèse Kassab, Madame Sana Chahine Tahan, Madame Roula El Rowayheb Mina, Madame Viviane Aouad El Osta, ainsi que tous mes collègues : Monsieur Anthony Ouba, Monsieur Sherif Jemaa, Mademoiselle Myriam Lteif, Mademoiselle Aurore Assaker, Mademoiselle Céline Mahfouz et Mademoiselle Laury Açaf, pour leurs amitiés et la bonne humeur qu'ils ont créée dans le centre.

Un grand merci à mon ami et collègue Monsieur Mohammad Merheb, qui n'a jamais cessé à m'encourager et m'aider durant les moments les plus difficiles. Je tiens également à remercier deux autres amis spéciaux Monsieur Ahmad Aref Merhabi et Monsieur Karim Nagi. Merci beaucoup pour vos encouragements. Des bons amis comme vous sont difficiles à trouver, difficiles à perdre et impossibles à oublier. Je remercie aussi mes amis libanais qui ont animé mes quelques mois à Perpignan par leurs présences aimables : Madame Sara Fneich, Monsieur Ahmad Ramadan et Monsieur Hussein Kanso.

Finalement, j'exprime ma gratitude très profonde à mon père Abed El Khalek Hassoun et ma mère Halima Hassoun. J'espère que je serai toujours à la hauteur de vos expectations. Un dernier et très grand merci est adressé à mes frères Mahmoud (et sa femme Hakima), Mohammad et le petit prince Amir Ahmad, ainsi que mes sœurs Marwa et Malaké et à toute ma famille et mes amis les plus proches, pour leur grande affection, leur soutien permanent, leur encouragement et pour être présents en toutes circonstances. Grâce à leurs présences, j'ai pu affronter tous les difficultés.

Résumé

L'objectif de cette thèse est de contribuer à l'estimation des concentrations du CO_2 anthropique (C_{ANT}) et de l'acidification en Mer Méditerranée, ainsi que d'estimer les variations futures de cette acidification. Dans un premier temps, il est nécessaire d'étudier la formation et le devenir des masses d'eau en Méditerranée, ainsi que la distribution des paramètres hydrologiques (température, salinité, oxygène dissous) et du système des carbonates (alcalinité totale et carbone inorganique total) en se basant sur des données collectées durant la mission MedSeA, réalisée entre le 2 mai et le 2 juin 2013. Les masses d'eau ont été caractérisées et des régressions linéaires entre l'alcalinité totale et la salinité ($A_{\text{T}}-S$) d'une part, et entre le carbone total inorganique et la salinité ($C_{\text{T}}-S$) d'autre part, ont été établies pour chaque sous-bassin méditerranéen. De plus, le calcul des coefficients de mélange des masses d'eau dans les deux bassins méditerranéens principaux, permet d'étudier l'évolution des masses d'eau dans cette mer entre les années 2008 et 2013.

Dans un deuxième temps, les concentrations du C_{ANT} sont estimées par l'approche TrOCA. Toutes les eaux méditerranéennes semblent contaminées par le CO_2 anthropique avec des concentrations (entre 35,2 et 101,9 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ au dessous de 300 m) bien plus élevées que celles enregistrées dans les autres océans. Le C_{ANT} est donc, malheureusement, efficacement transféré de l'atmosphère vers les eaux méditerranéennes. En général, le bassin Oriental est moins contaminé par le C_{ANT} que le bassin Occidental. La variation d'acidification ($\Delta\text{pH}_{\text{préindustrielle-2013}}$) en Mer Méditerranée varie de 0,055 à 0,156 unités de pH. Elle indique que toutes les eaux méditerranéennes sont déjà acidifiées, surtout celles du bassin Occidental où le ΔpH est rarement inférieur à 0,1 unité de pH.

En se basant sur le scénario le plus optimiste de l'IPCC (B1, 2001), le modèle établi dans cette étude prédit en 2100 une augmentation de l'acidification égale à 0,5263 dans le bassin Oriental et 0,5571 dans le bassin Occidental. Avec le scénario le plus pessimiste d'IPCC (A1F1 ; 2001), on prévoit en 2100 une augmentation de ΔpH égale à 1,3998 et 1,4103 respectivement dans le bassin Oriental et le bassin Occidental. De plus, ce modèle indique que le niveau d'acidification est très rapide actuellement et aura tendance à augmenter d'une façon encore plus rapide dans quelques années. Bien que les deux bassins méditerranéens sont sursaturés respectivement en calcite et en aragonite, le bassin Occidental est caractérisé par des concentrations plus faibles en ions carbonates et des degrés de saturation inférieurs à ceux enregistrés dans l'autre bassin. Ceci indique qu'à long terme la diminution du pH pourrait influencer la dissolution des ions carbonates et ensuite l'activité biologique de plusieurs organismes marins, surtout les calcifiants.

Mots-clés : Méditerranée, acidification, CO_2 anthropique, modélisation, masse d'eau, système des carbonates.

ANALYSIS AND MODELING OF THE ACIDIFICATION IN THE MEDITERRANEAN SEA

Abstract

The objective of this thesis is to contribute in the estimation of the anthropogenic CO₂ concentrations (C_{ANT}) and the acidification in the Mediterranean Sea, as well as to predict the future acidification variations. Firstly, it is necessary to study the distribution of the hydrological (Temperature, salinity, dissolved oxygen, apparent oxygen utilization) and the carbonate system (total alkalinity, total inorganic carbon) parameters based on the MedSeA cruise data, collected between the 2nd of May and the 2nd of June 2013. Then, the water masses have been characterized and linear regressions between the salinity and the carbonate system parameters (A_T and C_T) have been established for every single Mediterranean sub-basin, at all depths. Moreover, the calculation of water masses mixing coefficients in the two main basins of the Mediterranean Sea, allowed to study the evolution of its water masses between 2008 and 2013.

Afterwards, the concentrations of the C_{ANT} were estimated via TrOCA approach. All Mediterranean waters are contaminated by the C_{ANT} with concentrations (between 35.2 and 101.9 $\mu\text{mol kg}^{-1}$, below 300 m) pretty higher than those recorded for other oceanic areas. This fact indicates that the C_{ANT} is, unfortunately, efficiently transferred from the atmosphere to the Mediterranean waters. In general, the Oriental basin is less contaminated by the C_{ANT} than the Occidental one. In addition, the acidification variation ($\Delta\text{pH}_{\text{preindustriel-2013}}$) in the Mediterranean Sea varies from 0.055 to 0.156 unity of pH. It shows that all the Mediterranean waters are already acidified, particularly those of the Occidental basin where the ΔpH is rarely below 0.1 unity of pH.

Based on the most optimistic IPCC scenario (B1, 2001), the established model in this study predicts an acidification increase of 0.5263 and 0.5571 for the Oriental and Occidental basins respectively by 2100. Whereas, it forecasts, with the most pessimistic IPCC scenario (A1F1 ; 2001), a ΔpH increase of 1.3998 and 1.4103 in the Oriental and Occidental sub-basins respectively, at the end of this century. Furthermore, this model indicates that the actual acidification level is very fast and it tends to increase more dramatically in the near future (few years). Although both Mediterranean basins are oversaturated with respect to calcite and aragonite, the Occidental basin is characterized by lower carbonate concentrations and saturation levels than the other basin. This observation demonstrates that at long time scale, the pH decrease may influence the carbonate ions dissolution and thus, the biological activity of many marine organisms, especially the calcareous ones.

Key-words : Mediterranean Sea, acidification, anthropogenic CO₂, modeling, water masses, carbonate system.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction générale	1
CHAPITRE I : CARACTÉRISTIQUES GÉNÉRALES DU BASSIN MÉDITERRANÉEN	6
I.1. Caractéristiques géographiques et bathymétriques du bassin méditerranéen.....	7
I.2. Caractéristiques météorologiques et hydrologiques de la Mer Méditerranée.....	9
I.2.1. Le climat méditerranéen.....	9
I.2.2. Les reliefs et les vents.....	9
I.2.3. Les fleuves, la Mer Rouge et la Mer Noire.....	10
I.3. Caractéristiques hydrodynamiques de la Mer Méditerranée.....	11
I.3.1. La Mer Méditerranée: une machine thermodynamique.....	12
I.3.1.1. Le bassin de concentration méditerranéen.....	12
I.3.1.2. Flux d'eau, de sel et de chaleur en Mer Méditerranée.....	12
I.3.2. Les masses d'eau, leurs sites de formation et leurs circulations en Mer Méditerranée.....	13
I.3.2.1. Circulation de l'eau atlantique en Mer Méditerranée.....	14
I.3.2.2. Méditerranée Nord-Occidentale.....	16
I.3.2.3. Le Sous-bassin Adriatique, le Sous-bassin Égée et la région de Crète.....	17
I.3.2.4. La région Rhodes-Chypre et le Sous-bassin Égée du Sud-Est.....	19
I.3.3. La Mer Méditerranée : un océan miniature qui influence la circulation thermohaline océanique.....	20
I.4. Le changement climatique en Mer Méditerranée.....	21
CHAPITRE II : CONTEXTE GÉNÉRAL DE L'ÉTUDE ET SYSTÈME DES CARBONATES EN MER MÉDITERRANÉE	23
II.1. Effet de serre.....	24
II.2. Evolution du taux de CO ₂ atmosphérique.....	25
II.3. Absorption de CO ₂ anthropique par les océans.....	26
II.4. Système des carbonates dans l'eau de mer.....	28
II.4.1. Equilibre chimique entre les formes dissoutes.....	28
II.4.2. Le pH dans l'eau de mer.....	30
II.4.3. Alcalinité totale (A _T).....	32
II.4.4. Facteurs influençant le système des carbonates dans l'eau de mer.....	33
II.4.4.1. Effets thermodynamiques.....	33
II.4.4.2. Effets des processus biologiques.....	33
II.4.4.3. Processus d'échanges océan-atmosphère et de circulation des masses d'eau.....	34
II.5. Le système des carbonates en Mer Méditerranée.....	34
CHAPITRE III : ZONE D'ÉTUDE ET MÉTHODOLOGIE	37
III.1. Zone d'étude : Mission MedSeA.....	39
III.2. Echantillonnage, analyse et traitement des données.....	40
III.2.1. Les paramètres hydrologiques.....	40

III.2.2.	L'oxygène dissous et l'utilisation apparente de l'oxygène.....	40
III.2.3.	Les éléments nutritifs (phosphates et silicates)	41
III.2.4.	L'alcalinité totale (A_T) et le carbone inorganique totale (C_T).....	41
III.2.4.1.	Principe de la mesure.....	42
III.2.4.2.	L'équipement de mesure.....	42
III.2.4.2.1	Le montage de la cellule de titrage.....	42
III.2.4.2.2.	Le pH-mètre.....	43
III.2.4.2.3.	La burette automatique.....	44
III.2.4.2.4.	L'ordinateur.....	44
III.2.4.2.5.	Le thermostat.....	44
III.2.4.3.	Les réactifs.....	44
III.2.4.4.	Les procédures de préparation des solutions et de titrage.....	44
III.2.4.4.1.	Préparation des solutions.....	44
III.2.4.4.1.1.	Le titrant.....	44
III.2.4.4.1.2.	Solution de calibration.....	45
III.2.4.4.2.	Le procédure de titrage.....	45
III.2.4.5.	Calcul et expression des résultats.....	46
III.2.4.5.1.	Les équations basiques.....	46
III.2.4.5.2.	Calibration du volume de la cellule.....	47
III.2.4.5.3.	Traitement des données de l'eau de mer.....	48
III.2.4.6.	Assurance de la qualité.....	49
III.2.4.6.1.	Duplication d'analyse.....	49
III.2.4.6.2.	Précision.....	49
III.3.	Estimation du CO_2 anthropique (l'approche TrOCA).....	50
III.4.	Calcul du pH.....	52
III.4.1.	Saisie des données et détermination des conditions de calcul.....	52
III.4.2.	Calcul du pH préindustriel et évaluation de l'acidification.....	53
III.4.3.	Degré de saturation (Ω) pour la calcite et l'aragonite.....	53
CHAPITRE IV : DISTRIBUTION DU SYSTÈME DES CARBONATES DANS LA MER MÉDITERRANÉE DURANT MAI 2013		55
IV.1.	Distribution générale des paramètres hydrologiques et du système des carbonates en Mer Méditerranée.....	57
IV.1.1.	La température, T ($^{\circ}C$)	57
IV.1.2.	La salinité, S	58
IV.1.3.	L'oxygène dissous, O_2 ($\mu mol\ kg^{-1}$) et l'utilisation apparente de l'oxygène (UAO ; ($\mu mol\ kg^{-1}$)	61
IV.1.4.	L'alcalinité totale, A_T ($\mu mol\ kg^{-1}$)	66
IV.1.5.	Le carbone inorganique total, C_T ($\mu mol\ kg^{-1}$)	68
IV.1.6.	Le rapport C_T/A_T	71
IV.2.	Comparaison entre le Nord et le Sud de la Mer Méditerranée.....	71
IV.3.	Distribution des paramètres hydrologiques et du système des carbonates dans les différents bassins et sous-bassins méditerranéens.....	72
IV.3.1.	Station atlantique (Ouest du détroit de Gibraltar).....	72

IV.3.2.	Détroit de Gibraltar.....	73
IV.3.3.	Comparaison entre les bassins Occidental et Oriental.....	74
IV.3.4.	Les caractéristiques des sous-bassins méditerranéens.....	77
IV.3.4.1.	Les sous-bassins occidentaux.....	77
IV.3.4.1.1.	Sous-bassin Alboran.....	77
IV.3.4.1.2.	Sous-bassin Algéro-Provençal.....	77
IV.3.4.1.3.	Sous-bassin Liguro-Provençal.....	79
IV.3.4.1.4.	Sous-bassin Tyrrhénien.....	80
IV.3.4.2.	Les sous-bassins orientaux.....	81
IV.3.4.2.1.	Sous-bassin Ionien.....	81
IV.3.4.2.2.	Sous-bassin Adriatique.....	83
IV.3.4.2.3.	Sous-bassin Levantin.....	84
IV.3.4.2.4.	Sous-bassin Égée.....	85
IV.4.	Conclusion.....	86

CHAPITRE V : LES RELATIONS ENTRE LES PARAMÈTRES DU SYSTÈME DES CARBONATES ET LA SALINITÉ EN MER MÉDITERRANÉE DURANT MAI 2013 **88**

V.1.	Les corrélations générales entre l'alcalinité totale et la salinité en Mer Méditerranée.....	90
V.2.	Les corrélations générales entre le carbone inorganique total et la salinité en Mer Méditerranée.....	95
V.3.	Les relations A_T -S et C_T -S dans les différents bassins et sous-bassins méditerranéens.....	97
V.3.1.	Comparaison entre les bassins Occidental et Oriental.....	97
V.3.2.	Les sous-bassins méditerranéens.....	98
V.3.2.1.	Les sous-bassins occidentaux.....	98
V.3.2.1.1.	Sous-bassin Alboran.....	98
V.3.2.1.2.	Sous-bassin Algéro-Provençal.....	99
V.3.2.1.3.	Sous-bassin Liguro-Provençal.....	99
V.3.2.1.4.	Sous-bassin Tyrrhénien.....	101
V.3.2.2.	Les sous-bassins orientaux.....	101
V.3.2.2.1.	Sous-bassin Ionien.....	101
V.3.2.2.2.	Sous-bassin Adriatique.....	102
V.3.2.2.3.	Sous-bassin Levantin.....	102
V.3.2.2.4.	Sous-bassin Égée.....	103
V.4.	Conclusion.....	103

CHAPITRE VI : MEDITERRANEAN SEA CIRCULATION UNDER ANTHROPOGENIC FORCING (Article) **104**

1.	Introduction.....	107
2.	Study Area.....	109
3.	Sampling and Measurements.....	110
4.	Modeling : Optimal Multiparameter analysis (OMP)	111

4.1.	Determination of the water sources.....	112
4.2.	Determination of the Redfield ratios R_{ON} and R_{OP}	114
5.	Results and Discussion.....	114
5.1.	Western basin.....	114
5.2.	Eastern basin.....	119

CHAPITRE VII : ESTIMATION DU CO₂ ANTHROPIQUE ET DU DEGRÉ DE L'ACIDIFICATION EN MER MÉDITERRANÉE **127**

VII.1.	Les concentrations du CO ₂ anthropique en Mer Méditerranée.....	129
VII.1.1.	Quelle sont les distributions et les concentrations du CO ₂ anthropique en Mer Méditerranée ?	130
VII.1.2.	Quelle est le bassin/sous-bassin qui séquestre le plus du C _{ANT} ? Est-il possible de caractériser les masses d'eau méditerranéennes en se basant sur les concentrations du C _{ANT} ?.....	131
VII.2.	L'évolution de l'acidification dans la Méditerranée anthropisée.....	134
VII.2.1.	Le pH.....	134
VII.2.2.	Les variations d'acidification (ΔpH)	136
VII.3.	Modélisation de l'acidification en Mer Méditerranée.....	137
VII.4.	Est-ce qu'il y a une relation significative entre les concentrations du C _{ANT} , la variation d'acidification et l'activité biologique en Mer Méditerranée ?.....	143
VII.5.	Conclusions.....	146

CHAPITRE VIII : CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES **148**

VIII.1.	Conclusions.....	149
VIII.1.1.	Comment se distribuent les paramètres du système des carbonates, pendant le mois de mai 2013, dans les différents bassins et sous-bassins méditerranéens ?.....	149
VIII.1.2.	Est-ce que le système des carbonates diffère entre les parties Nord et Sud, Occidental et Oriental de la Mer Méditerranée ?	150
VIII.1.3.	Peut-on caractériser les différentes masses d'eau en Méditerranée en se basant sur le système des carbonates ?	150
VIII.1.4.	Comment peut-on quantifier le système des carbonates au cas où il y a un manque des mesures réelles ?	151
VIII.1.5.	Est-ce que la circulation générale des masses d'eau en Mer Méditerranée est « stationnaire » ?	151
VIII.1.6.	Quel est le degré de contamination des eaux méditerranéennes par le CO ₂ anthropique en mai 2013 ? Quel est l'ampleur de l'acidification dans les eaux méditerranéennes ?.....	152
VIII.1.7.	Comment évoluera l'acidification dans cette mer déjà bien anthropisée ?.....	153
VIII.1.8.	Quelles sont les effets de l'acidification sur l'activité biologique en Mer Méditerranée ?.....	153
VIII.2.	Perspectives.....	153

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES **155**

Annexe I : Équations et constantes d'équilibre **178**

Annexe II : Exemple de calcul sur un ensemble de données **180**

Annexe III : Les coefficients de mélange des masses d'eau en Mer Méditerranée calculés par la méthode « OMP »	183
Annexe IV : Les résultats du modèle d'estimation de la variation de l'acidification en fonction du CO₂ anthropique dans les deux bassins Occidental (VII.2) et Oriental (VII.3) de la Mer Méditerranée.....	195
Table des figures.....	xii
Liste des tableaux.....	xiv
Glossaire.....	xv

Table des figures

Fig.I.1.	Les principaux bassins, sous-bassins, golfes, canaux et détroits en Mer Méditerranée.....	8
Fig.I.2.	Un schéma à deux boîtes, illustrant les principales composantes du cycle hydrologique de la Mer Méditerranée (selon Mariotti <i>et al.</i> , 2002).....	13
Fig.I.3.	Schéma de la circulation de l'eau atlantique (AW) extrait de Millot et Taupier-Letage, 2005).....	15
Fig.II.1.	Schéma simplifié du cycle global du carbone (Tiré du rapport d'IPCC, 2013).....	27
Fig.II.2.	Le système des carbonates dans l'eau de mer.....	29
Fig.III.1.	Les trajets de la mission MedSeA 2013 dans la Mer Méditerranée.....	39
Fig.III.2.	La cellule du titrage et ses accessoires.....	43
Fig.III.3.	Courbe théorique du titrage.....	46
Fig.IV.1.	La distribution verticale de la température (T ; °C) tout au long des 1 ^{er} (a) et 2 ^{ème} (b) trajets de la mission MedSeA en mai 2013.....	59
Fig.IV.2.	La distribution verticale de la salinité (S) tout au long des 1 ^{er} (a) et 2 ^{ème} (b) trajets de la mission MedSeA en mai 2013.....	60
Fig.IV.3.	La distribution verticale de l'oxygène dissous (O_2 ; $\mu\text{mol kg}^{-1}$) tout au long des 1 ^{er} (a) et 2 ^{ème} (b) trajets de la mission MedSeA en mai 2013.....	62
Fig.IV.4.	La distribution verticale de l'utilisation apparente d'oxygène (AOU ; $\mu\text{mol kg}^{-1}$) tout au long des 1 ^{er} (a) et 2 ^{ème} (b) trajets de la mission MedSeA en mai 2013.....	63
Fig.IV.5.	La distribution verticale de l'alcalinité totale (A_T ; $\mu\text{mol kg}^{-1}$) tout au long des 1 ^{er} (a) et 2 ^{ème} (b) trajets de la mission MedSeA en mai 2013.....	67
Fig.IV.6.	La distribution verticale du carbone inorganique total (C_T ; $\mu\text{mol kg}^{-1}$) tout au long des 1 ^{er} (a) et 2 ^{ème} (b) trajets de la mission MedSeA en mai 2013.....	69
Fig.IV.7.	La distribution verticale du rapport C_T/A_T tout au long des 1 ^{er} (a) et 2 ^{ème} (b) trajets de la mission MedSeA en mai 2013.....	70
Fig.IV.8.	Les profiles de a) la température (T , °C), b), la salinité (S), c) l'oxygène dissous (O_2 , $\mu\text{mol kg}^{-1}$), d) l'alcalinité totale (A_T , $\mu\text{mol kg}^{-1}$) et e) du carbone inorganique total (C_T , $\mu\text{mol kg}^{-1}$) pour quelques stations échantillonnées durant la mission MedSeA en mai 2013.....	75
Fig.IV.9.	Les diagrammes θ/S avec a) l'alcalinité totale (A_T , $\mu\text{mol kg}^{-1}$), b) le carbone inorganique total (C_T , $\mu\text{mol kg}^{-1}$) et c) l'oxygène dissous (O_2 , $\mu\text{mol kg}^{-1}$) pour le Bassin Occidental en mai 2013.....	78
Fig.IV.10.	Les diagrammes θ/S avec a) l'alcalinité totale (A_T , $\mu\text{mol kg}^{-1}$), b) le carbone inorganique total (C_T , $\mu\text{mol kg}^{-1}$) et c) l'oxygène dissous (O_2 , $\mu\text{mol kg}^{-1}$) pour le Bassin Oriental en mai 2013.....	82
Fig.V.1.	La corrélation entre l'alcalinité totale (A_T , $\mu\text{mol kg}^{-1}$) et la salinité dans toute la Mer Méditerranée (a) et exclusivement dans la couche de 0 à 25 m (b) en mai 2013.....	93
Fig.V.2.	La corrélation entre le carbone inorganique total (C_T , $\mu\text{mol kg}^{-1}$) et la salinité dans toute la Mer Méditerranée (a) et exclusivement dans la couche de 0 à 25 m (b) en mai 2013.....	97
Fig.V.3.	Les droites de tendance des alcalinités totales (A_T ; $\mu\text{mol kg}^{-1}$) mesurées et estimées par notre étude, Bégovic et Copin-Montégut (2002) et Touratier et Goyet (2009) dans le sous-bassin Liguro-Provençal.....	100
Fig.1.	Map of the 2008 BOUM cruise in the Mediterranean Sea (extrait de Touratier <i>et al.</i> , 2012)...	109
Fig.2.	Map of the 2013 MedSeA cruise in the Mediterranean Sea.....	110
Fig.3.	θ/S diagram illustrating the main water masses detected in the Western basin during the MedSeA cruise in May 2013.....	115

Fig.4.	θ/S diagram illustrating the main water masses detected in the Eastern basin during the MedSeA cruise in May 2013.....	116
Fig.5.	Profiles of the mixing coefficients of water masses in the Western Mediterranean basin during the 2013 MedSeA cruise (right column) and the 2008 BOUM cruise (left column)....	117
Fig.6.	Profiles of the mixing coefficients of water masses in the Eastern Mediterranean basin during the 2013 MedSeA cruise (left column) and the 2008 BOUM cruise (right column)....	118
Fig.VII.1.	La distribution du CO_2 anthropique (C_{ANT} ; $\mu mol\ kg^{-1}$) dans les 1 ^{er} (a) et 2 ^{ème} (b) trajets de la mission MedSeA 2013.....	130
Fig.VII.2.	Les diagrammes θ/S en fonction du CO_2 anthropique pour les deux bassins Occidental (a) et Oriental (b)	132
Fig.VII.3.	La distribution du pH en Mer Mediterranee dans les 1 ^{er} (a) et 2 ^{ème} (b) trajets de la mission MedSeA 2013.....	135
Fig.VII.4.	Distribution des variations de d'acidification (ΔpH) en Mer Mediterranee dans les 1 ^{er} (a) et 2 ^{ème} (b) trajets de la mission MedSeA 2013.....	137
Fig.VII.5.	Les variations de l'acidification en fonction du CO_2 anthropique pour les estimations expérimentales et théoriques des deux bassins Oriental et Occidental, pour toutes les estimations théoriques (a), jusqu'à l'année 2100 (b), jusqu'à l'année 2014 (c).....	140
Fig.VII.6.	La distribution des différences entre le ΔpH expérimental et théorique en fonction du CO_2 anthropique.....	140
Fig.VII.7.	Les concentrations de CO_2 atmosphérique comme prédit par les différents scénarios de l'IPCC (IPCC 3 rd Assessment Report – Climate Change, 2001)	141
Fig.VII.8.	La variation du CO_2 anthropique et de l'acidification en fonction de 2014 jusqu'à la fin de 21 ^{ème} siècle (2100)	142
Fig.VII.9.	La distribution du degré de saturation de calcite en Mer Méditerranée dans les 1 ^{er} (a) et 2 ^{ème} (b) trajets de la mission MedSeA 2013.....	144
Fig.VII.10.	La distribution du degré de saturation d'aragonite en Mer Méditerranée dans les 1 ^{er} (a) et 2 ^{ème} (b) trajets de la mission MedSeA 2013.....	145

Liste des tableaux

Tableau.III.1.	Les caractéristiques principales des deux trajets de la mission MedSeA 2013.....	39
Tableau.III.2.	Les concentrations d' A_T et de C_T des échantillons d'eau de mer (de Banyuls Sur Mer) et des batchs certifiés utilisés dans le calcul du volume de la cellule et de la précision du titrage, ainsi que les moyennes obtenues après leurs titrages.....	49
Tableau.IV.1.	Les amplitudes de variation spatiale (3D) des paramètres hydrologiques et du système de CO_2 mesurés dans la Mer Méditerranée durant la mission MedSeA en mai 2013.....	58
Tableau.IV.2.	Les moyennes et les déviations standards des paramètres hydrologiques et du système de carbonates dans les différents bassins et sous-bassins méditerranéens en mai 2013.....	64
Tableau.IV.3.	Les moyennes et les déviations standards des paramètres hydrologiques et du système de carbonates dans le Sud (1 ^{er} trajet) et le Nord (2 ^{ème} trajet) de la Mer Méditerranée en mai 2013.....	71
Tableau.IV.4.	Les moyennes et les déviations standards des paramètres hydrologiques et du système de carbonates dans les bassins Ouest et Est de la Mer Méditerranée en mai 2013.....	74
Tableau.IV.5.	Les missions océanographiques conduites récemment en Mer Méditerranée de 2001 jusqu'à maintenant avec des mesures de bonne qualité des paramètres du système de carbonates.....	76
Tableau.V.1.	Les corrélations A_T -S obtenues à des profondeurs différentes dans les bassins et sous-bassins méditerranéens en mai 2013.....	92
Tableau.V.2.	Les corrélations A_T -S trouvées en Mer Méditerranée par d'autres études.....	94
Tableau.V.2.	Les corrélations C_T -S obtenues à des profondeurs différentes dans les bassins et sous-bassins méditerranéens en mai 2013.....	96
Table 1.	Physical and chemical properties of water sources used by the OMP approach in the Western Mediterranean Sea for BOUM 2008 and MedSeA 2013.....	112
Table 2.	Physical and chemical properties of water sources used by the OMP approach in the Eastern Mediterranean Sea for BOUM 2008 and MedSeA 2013.....	113
Tableau VII.1.	Les concentrations moyennes [et leurs déviations standards (S.D.)], minimales (Min.), maximales (Max.) des paramètres hydrobiologiques et du système des carbonates dans les masses d'eau méditerranéennes détectées dans les deux bassins Occidental et Oriental durant la mission MedSeA durant mai 2013.....	133
Tableau VII.2.	Les variations de l'acidification en fonction du CO_2 anthropique selon les deux scénarios extrêmes d'IPCC (2007). B1 est le scénario le plus optimiste et A1F1 est le plus pessimiste.....	142

Glossaire

A_T	Alcalinité totale
AW	Eau Atlantique/Atlantic Water
ADW	Eau profonde adriatique/Adriatic Deep Water
BiOS	Système bimodal oscillant adriatique-ionien/Adriatic-Ionien Biomodal Oscillating system
$CaCO_3$	Carbonate de calcium
C_{ANT}	Dioxyde de carbone d'origine anthropique
CDW	Eau profonde crétoise/Cretan Deep Water
CIW	Eau intermédiaire crétoise/Cretan Intermediate Water
C_T	Carbone total inorganique
CTD	Machine océanographique qui mesure la conductivité, la température et la profondeur/Conductivity, temperature, and depth oceanographic machine
DYFAMED	Site dans le Sous-bassin Liguro-Provençal, nommé « Dynamique des flux atmosphériques en Mer Méditerranée »
$EMDW_{Adr}$	Eau méditerranéenne profonde d'origine adriatique
$EMDW_{Aeg}$	Eau méditerranéenne profonde d'origine égéenne
EMT	Phénomène transitoire de l'Est méditerranéen/Eastern Mediterranean Transient
F.A.O.	Organisation des nations unies pour l'alimentation et l'agriculture/Food and Agriculture Organization of the United Nations
F.e.m.	Force électromotrice
HCl	Acide chlorhydrique
$HgCl_2$	Chlorure de mercure
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
Kps	Produit de solubilité
LIW	Eau levantine intermédiaire/Levantine Intermediate Water
LSW	Eau levantine de surface/Levantine Surface Water
MLIW	Eau levantine intermédiaire modifiée/Modified Levantine Intermediate Water
MOW	Eau sortante de la Méditerranée/Mediterranean Outflow Water
NaCl	Chlorure de sodium
NADW	Eau profonde du Nord adriatique/North Adriatic Deep Water
Ω_{Ar}	Degré de saturation de l'eau de mer en aragonite
Ω_{Ca}	Degré de saturation de l'eau de mer en calcite
OMP	Méthode d'analyse « Optimal Multiparameter »
PgC	Pentagramme de carbone (1 PgC = 10^{15} g de carbone = 1 Gigatonne de carbone)
Ppm	Partie par million (unités de mesure)
SADW	Eau profonde du Sud adriatique/South Adriatic Deep Water
TDW	Eau profonde tyrrhénienne/Tyrrhenian Deep Water
WMDW	Eau profonde de l'Ouest méditerranéen/Western Mediterranean Deep Water

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les concentrations actuelles de dioxyde de carbone (CO₂) atmosphérique dépassent tout niveau mesuré depuis les 800000 dernières années, période couverte par les carottes glacières (IPCC, 2013). Provenant essentiellement de la combustion de combustibles fossiles et l'utilisation des terres, le CO₂ atmosphérique a augmenté d'environ 278 ppm en 1750 à 390.5 ppm en 2011 (~ 40% ; <http://www.globalcarbonatlas.org/>). L'océan, qui absorbe une partie du CO₂ atmosphérique, joue un rôle primordial dans le ralentissement de l'augmentation des concentrations de CO₂ dans l'atmosphère. Le réservoir de carbone inorganique dans l'océan est plus que 60 fois supérieur à celui de l'atmosphère (Sabine *et al.*, 2004). D'après le "Global Carbon Project" (<http://www.globalcarbonproject.org/carbonbudget/13>), les émissions de CO₂ provenant de la combustion de combustibles fossiles et la production de ciment ont augmenté de 2,1% en 2012, avec un total de $9,7 \pm 0,5$ GtC émis dans l'atmosphère. Ces émissions sont très élevées dans l'histoire humaine et 58% de plus qu'en 1990 (l'année de référence du Protocole de Kyoto). Actuellement, une quantité de CO₂ équivalente à environ 25% des émissions anthropiques totales de CO₂ dans l'atmosphère s'accumule dans l'océan (Mikaloff-Fletcher *et al.*, 2006 ; Le Quéré *et al.*, 2010).

L'absorption du CO₂ atmosphérique modifie l'équilibre chimique de l'eau de mer. Le carbone est transporté dans l'océan par trois mécanismes: la "pompe de solubilité", la "pompe biologique", et la "contre-pompe des carbonates ". Cette dernière est générée par la formation de coquilles calcaires chez certains micro-organismes marins principalement dans les eaux de surface et subsurface de l'océan, qui, après avoir coulé dans les profondeurs, sont reminéralisés en redonnant du carbone inorganique total (C_T) et des ions calcium (IPCC, 2013). En se dissolvant dans l'eau de mer, certaines molécules de CO₂ atmosphérique restent sous forme d'un gaz dissous qui peut être échangé librement avec l'atmosphère ou pris directement par les plantes marines et le phytoplancton. Cette fraction, généralement désignée comme dioxyde de carbone dissout ou aqueux, est généralement exprimée en tant qu'une pression partielle de CO₂ (pCO₂, en ppm ou microatmosphères [μ atm]). Cependant, les changements chimiques dans l'eau de mer, résultants de l'augmentation des concentrations de CO₂ atmosphérique, comprennent l'élévation des concentrations de dioxyde de carbone dissous (ou aqueux), des ions hydrogènes (H⁺), des ions bicarbonates (HCO₃⁻), et la diminution des concentrations des ions carbonates (CO₃²⁻) et du pH. La diminution de ceux-ci cause le phénomène connu par "acidification" de l'eau de mer (Broecker et Clark, 2001; Caldeira et Wickett, 2003) et menace les organismes marins qui utilisent des ions carbonates pour construire leurs coquilles et leurs squelettes (IPCC, 2007; Doney *et al.*, 2009).

Historiquement, la Mer Méditerranée constitue le berceau de nombreuses civilisations. Sa circulation a été étudiée dès l'antiquité. Facile d'accès, cette mer constitue l'une des premières zones étudiées par les océanographes et l'une des mieux échantillonnées. En fait, l'étude scientifique de cette mer reste un objectif primordial aux retombées économiques, sociales, militaires, environnementales et politiques pour tous les pays qui possèdent une façade maritime en Méditerranée. Cette mer représente moins que 1% de la surface océanique mondiale (UNEP/MAP-Plan Bleu, 2009). Fonctionnant comme une barrière géographique et hydrologique (Zenetos *et al.*, 2002), le détroit de Sicile divise cette mer en deux bassins majoritaires : le Bassin Occidental (aire = 0,85 million km²) et le Bassin Oriental (aire= 1,65 million km² ; Coll *et al.*, 2010). Étant donné qu'elle est relativement petite et a un échange limité avec l'océan, la Mer Méditerranée est considérée comme un « bassin-laboratoire » où les processus qui se produisent à l'échelle mondiale peuvent être estimés à des échelles temporelles et spatiales plus petites (Bergamasco et Malanotte-Rizzoli, 2010). Elle est donc un « océan miniature » (Béthoux *et al.*, 1999) où l'on pourrait étudier à côté de chez nous de nombreux phénomènes présents par ailleurs dans les océans du globe mais difficiles d'accès, comme par exemple, la convection profonde (MEDOC Group, 1970; Leaman et Schott, 1991; Schott *et al.*, 1996; Mertens et Schott, 1998), circulation thermohaline et interactions de masses d'eau (Lacombe et Tchernia, 1960; Wüst, 1961), courant jet et instabilités baroclines (Millot, 1987 ; 1999), tourbillons quasi-permanents (Alhammoud *et al.*, 2005). En plus, plusieurs interactions d'échelles sont également présentes partout en Mer Méditerranée où on peut distinguer en gros, selon Robinson *et al.* (2001), 3 échelles : l'échelle du bassin (circulation thermohaline), l'échelle des sous-bassins (courants, gyres semi-permanents, transformation de masses d'eau) et la méso-échelle (méandres, filaments, tourbillons d'instabilité barocline).

Plusieurs études ont été faites pour quantifier les paramètres du système des carbonates en Mer Méditerranée (Bassin Occidental : Alekin (1972), Millero *et al.* (1979), Copin-Montégut (1993), De Carlo *et al.* (2011) ; détroits de Sicile : Chernyakova (1976) ; Bassin Est: Mattia *et al.* (2013)). En outre, plusieurs essais scientifiques ont été consacrés pour l'estimation de la pénétration actuelle et future du CO₂ d'origine anthropique (C_{ANT}) dans cette mer : dans la région Catalo-Baléares (Delgado et Estrada, 1994), dans le détroit de Gibraltar (Santana-Casiano *et al.*, 2002 ; Sempéré *et al.*, 2003), dans le golfe de Cadix (Aït-Ameur et Goyet, 2006), dans le canal d'Otrante (Krasakopoulou *et al.*, 2011) et dans la Mer Méditerranée en général (Schneider *et al.*, 2010 ; Rivarolo *et al.*, 2010 ; Touratier et Goyet (2009 ; 2011). Bien que quelques récentes missions océanographiques ont été réalisées tout au long de cette mer, ex. : METEOR 51/2 (2001), BOUM (2008), METEOR 84/3 (2011), la quantité des mesures précises et de bonne qualité des paramètres du système des carbonates (pH, alcalinité

totale A_T , carbone inorganique total C_T , pression partielle de CO_2 , pCO_2) reste relativement récente par rapport à ce qui a été fait dans les océans depuis les années 1980 (Touratier et Goyet, 2011). Il est donc nécessaire de mettre à jour notre connaissance sur ce système en Méditerranée, ainsi qu'examiner l'acidification actuelle de ses eaux. La mission MedSeA effectuée entre le 2 mai et le 2 juin 2013 est la mission méditerranéenne la plus récente dont son objectif est l'étude de l'acidification en Mer Méditerranée dans le contexte du changement climatique. La présente étude porte sur les résultats obtenus lors de cette mission (MedSeA 2013). Les questions auxquelles nous allons apporter des éléments de réponse dans cette thèse sont les suivantes :

- 1- Comment se distribuent les paramètres du système des carbonates, pendant le mois de mai 2013, dans les différents bassins et sous-bassins méditerranéens ?
- 2- Est-ce que le système des carbonates diffère entre les parties Nord et Sud, Occidental et Oriental de la Mer Méditerranée ?
- 3- Peut-on caractériser les différentes masses d'eau en Méditerranée en se basant sur le système des carbonates ?
- 4- Comment peut-on quantifier le système des carbonates au cas où il y a un manque des mesures ?
- 5- Est-ce que la circulation générale des masses d'eau en Mer Méditerranée est « stationnaire » ?
- 6- Quel est le degré de contamination des eaux méditerranéennes par le CO_2 anthropique en mai 2013 ? Quel est l'ampleur de l'acidification dans les eaux méditerranéennes ?
- 7- Comment évoluera l'acidification dans cette mer bien anthropisée ?
- 8- Quelles sont les effets de l'acidification sur l'activité biologique en Mer Méditerranée ?

Pour répondre à ces questions scientifiques, il est nécessaire d'effectuer les travaux suivants :

- a- Une description détaillée de la distribution des paramètres du système des carbonates (alcalinité totale, A_T ; carbone inorganique total, C_T ; dioxyde de carbone anthropogénique, C_{ANT} et pH) dans cette mer,
- b- La caractérisation des différentes masses d'eau méditerranéennes en se basant sur les paramètres du système des carbonates,
- c- De chercher les équations les plus significatives entre l' A_T et la S d'une part et le C_T et la S d'une autre part dans chaque sous-bassin et à toutes les profondeurs.
- d- Le calcul des coefficients de mélange des masses d'eau en Mer Méditerranée,
- e- L'évaluation des concentrations de CO_2 anthropique en Mer Méditerranée,
- f- L'étude des variations d'acidification présentes dans cette mer,

- g- L'établissement d'un modèle qui estime avec une bonne précision les variations de l'acidification en fonction du CO₂ anthropique.

En tenant en considération les questions posées et les objectifs ci-dessus, cette thèse est structurée de la manière suivante :

Le chapitre I comporte tout d'abord une description des caractéristiques géographiques, bathymétriques, climatiques et hydrologiques de la Mer Méditerranée. Puis, on décrit les caractéristiques hydrodynamiques de la Mer Méditerranée en abordant la circulation des masses d'eau dans cette mer, ainsi que leurs sites de formation. Enfin, on discute la situation de la Mer Méditerranée dans le contexte du changement climatique.

Dans le chapitre II, on rappelle le contexte général de l'étude en décrivant les processus liés à l'augmentation de la teneur de CO₂ atmosphérique et l'absorption de CO₂ anthropique par les océans. Ensuite, on donne un aperçu bibliographique sur le système des carbonates dans l'eau de mer, ainsi que les processus qui l'influencent. En outre, on décrit le système des carbonates dans la Mer Méditerranée.

Le chapitre III est dédié à la description du travail effectué en mer et au laboratoire. On détaille ici le matériel et la méthodologie utilisés pour le prélèvement et l'analyse de chaque paramètre étudié (température, salinité, oxygène dissous, utilisation apparente de l'oxygène, sels nutritifs, alcalinité totale et carbone inorganique total), ainsi que les démarches respectées dans le calcul et l'estimation de quelques paramètres (dioxyde de carbone anthropique, pH, oméga aragonite, oméga calcite).

Dans le chapitre IV, les résultats de la mission « MedSeA » sont exploités pour étudier la distribution des paramètres hydrologiques (température, salinité, oxygène dissous, utilisation apparente de l'oxygène) et du système des carbonates (alcalinité totale, carbone inorganique total et le rapport C_T/A_T) dans les bassins et les sous-bassins de la Mer Méditerranée, de l'Ouest vers l'Est et à toutes les profondeurs. De plus, on détaille les caractéristiques hydrologiques et biogéochimiques de chaque masse d'eau dans chaque sous-bassin.

Dans le chapitre V, on cherche des modèles d'A_T-S et de C_T-S qui peuvent être ultérieurement utilisés dans l'estimation d'A_T et de C_T là où il y a un manque de données des paramètres du système des carbonates. Ces modèles sont établis, de la surface jusqu'au fond, dans chaque bassin et sous-bassin méditerranéen.

Le chapitre VI examine l'hypothèse qui suggère que la circulation des masses d'eau en Mer Méditerranée est « stationnaire » en étudiant l'évolution des coefficients de mélange des masses d'eau en Mer Méditerranée entre 2008 et 2013.

Le chapitre VII est consacré pour décrire, tout d'abord, la distribution des concentrations estimées de dioxyde de carbone anthropique dans la Mer Méditerranée généralement et dans les différents bassins méditerranéens particulièrement. Ensuite, on caractérise les masses d'eau détectées en Mer Méditerranée en se basant sur les concentrations du C_{ANT} . Puis, on évalue la situation de cette mer dans le contexte d'acidification, en étudiant les variations de l'acidification présente. De plus, on modélise cette acidification dans la Méditerranée en donnant naissance à un modèle qui estime les ΔpH en fonction du CO_2 anthropique jusqu'à 2100. Enfin, on discute brièvement les effets de cette acidification sur l'activité biologique en Méditerranée.

Finalement, on termine ce manuscrit avec le chapitre VIII qui comporte les conclusions principales de cette étude, ainsi que des perspectives pour les études ultérieures.

CHAPITRE I :

CARACTÉRISTIQUES GÉNÉRALES DU BASSIN MÉDITERRANÉEN

CHAPITRE I : CARACTÉRISTIQUES GÉNÉRALES DU BASSIN MÉDITERRANÉEN

Sommaire

- I.1. Caractéristiques géographiques et bathymétriques du bassin méditerranéen**
 - I.2. Caractéristiques météorologiques et hydrologiques de la Mer Méditerranée**
 - I.2.1. Le climat méditerranéen**
 - I.2.2. Les reliefs et les vents**
 - I.2.3. Les fleuves, la Mer Rouge et la Mer Noire**
 - I.3. Caractéristiques hydrodynamiques de la Mer Méditerranée**
 - I.3.1. La Mer Méditerranée: une machine thermodynamique**
 - I.3.1.1. Le bassin de concentration méditerranéen**
 - I.3.1.2. Flux d'eau, de sel et de chaleur en Mer Méditerranée**
 - I.3.2. Les masses d'eau, leurs sites de formation et leurs circulations en Mer Méditerranée**
 - I.3.2.1. Circulation de l'eau atlantique en Mer Méditerranée**
 - I.3.2.2. Méditerranée Nord-Occidentale**
 - I.3.2.3. Le Sous-bassin Adriatique, le Sous-bassin Égée et la région de Crète**
 - I.3.2.4. La région Rhodes-Chypre et le Sous-bassin Égée du Sud-Est**
 - I.3.3. La Mer Méditerranée : un océan miniature qui influence la circulation thermohaline océanique**
 - I.4. Le changement climatique en Mer Méditerranée**
-

Ce chapitre comprend tout d'abord un aperçu bibliographique sur les caractéristiques géographiques, météorologiques et hydrologiques en Mer Méditerranée. Ensuite, on décrit les caractéristiques hydrodynamiques dans cette mer, en discutant les sites de formation des masses d'eau ainsi que leurs circulations. Enfin, on discute le système des carbonates en Méditerranée, ainsi que les facteurs influençant ce système dans le contexte du changement climatique.

I.1. Caractéristiques géographiques et bathymétriques du bassin méditerranéen

La Mer Méditerranée (Mare Nostrum = « notre mer » en latin) est une mer à mi-latitude, semi-fermée et profondément enfoncée dans de grandes masses continentales : l'Europe au Nord, l'Asie à l'Est et l'Afrique au Sud. Elle s'étend d'Ouest en Est sur environ 4000 km, de 6°W à 36°E en longitude et entre 30°N et 46°N en latitude (Fig.I.1). Cette mer, considérée donc comme un système océanique isolé, est connectée à l'océan Atlantique par l'étroit et superficiel détroit de Gibraltar et reliée à la Mer Noire par les détroits du Bosphore et des Dardanelles via la Mer de Marmara, et à la Mer Rouge par le canal artificiel de Suez.

Bien que sa surface (~ 2.5 millions km^2) et son volume (~ 3.7 millions km^3) ne constituent respectivement que 0.82% et 0.32% de l'océan mondial, cette mer est considérée comme une des plus grandes mers semi-fermées de la Terre (Turley, 1999; Gómez, 2003 ; Saliot, 2005 ; Somot, 2005).

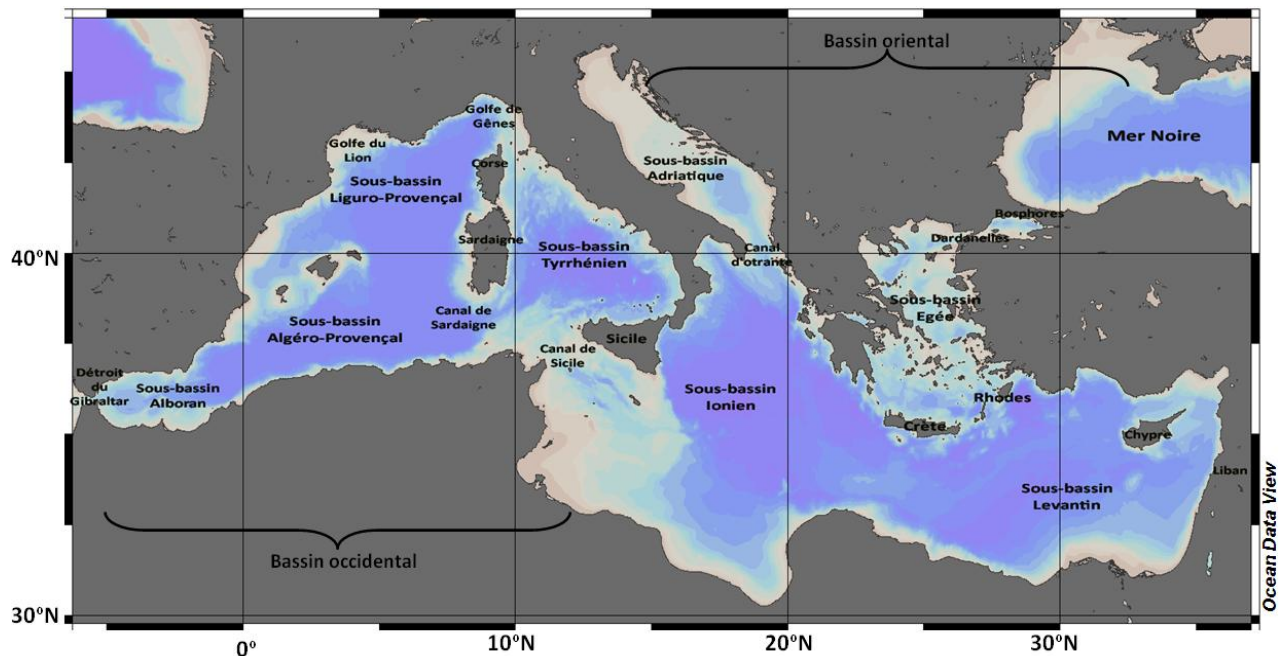


Fig.I.1. Les principaux bassins, sous-bassins, golfes, canaux et détroits en Mer Méditerranée.

La prise en compte des différentes forces motrices, des influences prononcées de la topographie et des côtes, ainsi que des processus dynamiques internes et locales, régnants dans la Mer Méditerranée, permet aux océanographes de différencier, dès 1980, la présence de plusieurs échelles interactives (Bergamasco et Malanotte-Rizzoli, 2010). Trois échelles interactives y peuvent être distinguées : l'échelle du bassin (y compris la circulation thermohaline [verticale]), l'échelle des sous-bassins (courants, gyres semi-permanents, transformations des masses d'eau), et la méso-échelle (méandres, filaments, tourbillons d'instabilité barocline ; Robinson *et al.* [2001]).

La Mer Méditerranée est composée de deux principaux bassins presque-similaires, le Bassin Occidental et le Bassin Oriental, connectés par le canal de Sicile (profondeur maximale ~ 400 m). Chaque bassin est subdivisé en plusieurs sous-bassins caractérisés par une topographie robuste, particulièrement dans la partie orientale là où sa profondeur atteint 4982 mètres, alors que la profondeur moyenne de cette mer est 1500 mètres (Goffart et Hecq, 2007 ; Bergamasco et Malanotte-Rizzoli, 2010). Au contraire du bassin Occidental relativement plat, le bassin Oriental est caractérisé par une alternance de dépressions

profondes, vallées sous-marines, pentes raides, et plus de 700 îles et îlots répartis le long de l'archipel Égée à l'Est de la Grèce. Par la suite, on emploie donc le terme de « mer » uniquement pour la Mer Méditerranée dans son ensemble, le terme de « bassin » seulement pour les bassins méditerranéens principaux : Occidental et Oriental, et le terme de « sous-bassin » pour toute autre subdivision de la Méditerranée.

I.2. Caractéristiques météorologiques et hydrologiques de la Mer Méditerranée

Le climat régnant sur la Mer Méditerranée est caractérisé par sa diversité. Notre brève description ci-dessous, du climat méditerranéen, est une synthèse qui s'appuie sur les notions, remarques, et informations mentionnées par Lacombe et Tchernia (1972), Peixoto *et al.* (1982) et Godard et Tabeaud (2004).

I.2.1. Le climat méditerranéen

Le climat méditerranéen est tempéré ou tempéré chaud. Localisée entre les bandes latitudinales moyennes caractérisées par des pluies torrentielles au Nord et les terres désertiques dans la partie méridionale au Sud, la région méditerranéenne témoigne un cycle saisonnier très prononcé avec des hivers humides et froids et des étés secs et chauds. La sécheresse estivale est une composante majeure du climat méditerranéen qui influence considérablement la circulation dans ses fonds sous-marins. En revanche, les hivers sont bien arrosés dans les régions pas trop abritées des influences maritimes.

Si on considère le changement climatique comme une influence météorologique de grande échelle, on peut dire que l'augmentation des températures (probablement liée à ce changement) depuis les années 1940 et, par conséquent, l'élévation des taux d'évaporation à la surface de la Mer Méditerranée, peuvent être responsable de plus de 50% du changement des salinités observées dans cette mer (Béthoux *et al.*, 1998). Paz *et al.* (2003) ont décrit les influences climatiques à grande échelle sur la région méditerranéenne.

I.2.2. Les reliefs et les vents

La Mer Méditerranée est entourée, dans sa majeure partie, par des chaînes montagneuses surplombant la mer ou en sont tellement proches qu'elles laissent peu d'espace pour les plaines côtières sauf dans les dépressions deltaïques des grands fleuves (Pô, Rhône, Ebre, Nil). La configuration des reliefs a des effets importants sur la circulation des vents (en créant des vents régionaux) et par suite sur le régime des pluies et des températures. Ces

reliefs majestueux, d'altitudes élevées dépassant dans de nombreux cas les 3000 m (Haut Atlas au Maroc: 4165m ; Mont-Taurus en Turquie: 3920m ; Sierra Nevada en Espagne: 3480m ; Mont-Etna en Italie : 3260m ; Mont-Liban au Liban: 3090m) contraignent en effet fortement la circulation atmosphérique en basse couche (Somot, 2005). Certains vents régionaux se créent en réponse à ces contraintes: le Mistral et la Tramontane sont connus en France, la Bora en Italie, les Etésiens en Sous-bassin Égée, le Sirocco venant du Sud et le Chlouk = Khamsin (vent désertique provenant d'Afrique au printemps, en automne et, moins souvent, en été [Abboud-Abi Saab, 1985 ; Catafago et Jaber, 2001]) sont également importants et influencent la météorologie et le climat du bassin méditerranéen ainsi que la circulation de la Mer Méditerranée. En outre, ces montagnes sont le principal contributeur au ruissellement d'eaux douces vers la Mer Méditerranée (Beniston, 2003 ; De Jong *et al.*, 2009).

Un caractère météorologique particulier en Méditerranée, se manifeste par la présence de phénomènes transitoires, à petite échelle mais très violents pour les vents comme pour les précipitations (celles-ci en particulier sont brusques, diluviennes et courtes). Des masses d'eau considérables, chargées en nutriments et riches en alcalinité totale, sont alors déversées à la mer par des fleuves côtiers à crues soudaines, surtout dans la partie Nord-Ouest de la Méditerranée (Llasat *et al.*, 2013). Llasat *et al.* (2010) ont discuté la distribution spatiale et temporelle des événements d'inondations dans toute la Méditerranée entre 1990 et 2006.

I.2.3. Les fleuves, la Mer Rouge et la Mer Noire

Le climat influence également le débit des fleuves du bassin versant de la Mer Méditerranée (dont les 4 principaux ; le Nil, le Rhône, le Pô et l'Ebre, relativement réguliers au cours de l'année). Les variations du débit de ces fleuves ont un impact sur la salinité de cette mer.

À la suite de l'ouverture du canal du Suez en 1869, la Mer Méditerranée est devenue en communication directe avec la Mer rouge dont elle est une extension vers le Nord de l'Océan Indien. La variation de la dénivellation entre la Mer Rouge et la Méditerranée Orientale, provoque la naissance de deux types de courants opposés : en août et septembre, la Mer Méditerranée s'écoule vers la Mer Rouge à travers le canal de Suez, tandis que d'octobre à juillet, c'est la Mer Rouge qui coule vers la Méditerranée (Wüst, 1934 ; Morcos, 1960).

En outre, la construction du barrage d'Assouan en Egypte en 1964 et l'utilisation excessive des eaux du Nil pour l'irrigation ont entraîné une forte diminution du débit de ce fleuve vers la Mer Méditerranée. Déjà déficitaire en apports d'eau douce et pauvre en sels nutritifs, cette partie de la Méditerranée témoigne de graves conséquences dues à cette domestication du Nil (conséquences chimiques [Nixon, 2003] et biologiques [sur les populations, phytoplanctoniques (Halim, 1960 ; Aleem, 1969), et des poissons (Habib, 2001)]). Les effets physiques et les conséquences dynamiques résultant de cette domestication du Nil, sur la Méditerranée et sur le canal de Suez ont été décrits par George (1976). Selon Vörösmarty *et al.* (1996), 20% seulement des précipitations du bassin versant du Nil arrivent à son embouchure. Plus spécifiquement, Rohling et Bryden (1992) citent le barrage d'Assouan comme une possible source de l'évolution des caractéristiques des eaux profondes de la Mer Méditerranée. Skliris et Lascaratos (2004) décrivent l'influence de la construction de ce barrage sur la circulation thermohaline en Méditerranée, et ils indiquent que l'ensemble des débits des fleuves se jetant en Mer Méditerranée a été réduit de 50% depuis 150 ans à cause de la mise en service de nombreux barrages.

Concernant la Mer Noire, ses échanges avec le Sous-bassin Égée sont souvent comptés comme les fleuves (Somot, 2005). Le bilan du Sous-bassin Égée est un apport d'eau douce de l'ordre de $6000 \text{ m}^3/\text{s}$, c'est-à-dire l'équivalent de 0,08 m d'eau/an répartis sur la surface de la Mer Méditerranée (Tixeront, 1970 ; Tomczak et Godfrey, 1994).

L'ensemble des fleuves plus la Mer Noire est équivalent à 0,22 m/an (Tomczak et Godfrey, 1994) ou 0,27 m/an (Béthoux, 1979) réparti sur la surface de la Mer Méditerranée, ce qui met en évidence l'importance des fleuves et des échanges Mer Noire_Sous-bassin Égée dans la circulation des eaux méditerranéennes et sur l'activité biologique dans cette mer.

I.3. Caractéristiques hydrodynamiques de la Mer Méditerranée

Les caractéristiques hydrodynamiques de l'eau atlantique entrante vers la Mer Méditerranée et de l'eau méditerranéenne sortante de cette mer sont directement influencées par la dynamique des masses d'eau régnautes dans cette mer. Cette dernière est gouvernée par les conditions thermodynamiques de la Mer Méditerranée, d'où l'importance de les comprendre tout d'abord avant de décrire la circulation des masses d'eau.

I.3.1. La Mer Méditerranée: une machine thermodynamique

En échangeant de l'eau, de la salinité, de la chaleur et d'autres propriétés avec l'océan Atlantique et avec l'atmosphère, la Mer Méditerranée est considérée comme une machine thermodynamique (Robinson *et al.*, 2001 ; Somot *et al.*, 2009 ; Sanchez-Gomez *et al.*, 2011).

I.3.1.1. Le bassin de concentration méditerranéen

La Méditerranée est soumise à un climat continental particulièrement sec, ce qui provoque une évaporation intense tout au long de l'année. Les bassins méditerranéens sont considérés comme des bassins d'évaporation car l'évaporation (E) excède la précipitation (P). Les valeurs moyennes de précipitation sont comprises entre 310 et 700 mm/an, celles de l'évaporation oscillent entre 920 et 1570 mm/an, tandis que celles de la perte moyenne annuelle de l'eau (excès d'évaporation par rapport aux précipitations (E - P)) est dans la marge de 421 à 1230 mm/an (Gilman et Garrett, 1994 ; Castellari *et al.*, 1998 ; Béthoux et Gentili, 1999 ; Boukthir et Barnier, 2000 ; Robinson *et al.*, 2001 ; Mariotti *et al.*, 2002). Les pertes d'eau par évaporation (E) excèdent donc les gains (G) dus aux précipitations et aux flux des rivières ensemble, et le G - E est, par conséquent, négatif pour l'ensemble de cette mer (Sanchez-Gomez *et al.*, 2011). Ce bilan hydrique fortement négatif se traduit par une perte annuelle de 0,5 à 1 mètre d'eau sur l'ensemble du bassin méditerranéen (Béthoux, 1979).

La Mer Méditerranée est donc un bassin de concentration qui transforme l'eau atlantique entrante en une eau typiquement méditerranéenne (plus chaude et surtout plus salée) sortante. Cette transformation (élaborée ci-après en détails) est marquée par deux événements conduisant à la formation de deux masses d'eau denses qui sortent à Gibraltar (l'eau levantine intermédiaire et l'eau profonde du Bassin Occidental).

I.3.1.2. Flux d'eau, de sel et de chaleur en Mer Méditerranée

Malgré le fait que ce soit un bassin de concentration, le niveau de la Mer Méditerranée et son bilan de sel restent constants à l'échelle du siècle (ce qui n'est pas vrai sur une courte période, ex. à une échelle mensuelle ou annuelle [Castellari *et al.*, 1998 ; Brankart et Pinardi, 2001 ; Pettenuzzo *et al.*, 2010]). On observe deux écoulements inverses superposés dans le détroit de Gibraltar, le premier s'agit d'une entrée, en surface, d'eau peu salée ($S \sim 36,15$) de l'Atlantique, de volume $\sim 38\,000\text{ km}^3/\text{an}$ ($1,2 \times 10^6\text{ m}^3/\text{sec}$) et de $T \sim 15,4\text{ }^\circ\text{C}$ et le deuxième est une sortie, en profondeur, vers l'Atlantique, d'eau typiquement méditerranéenne ($S \sim 38,4$), de volume $\sim 36\,260\text{ km}^3/\text{an}$ ($1,15 \times 10^6\text{ m}^3/\text{sec}$) et de $T \sim 13,5\text{ }^\circ\text{C}$ (Lacombe et

Tchernia, 1972 ; Rohling et Bryden, 1994 ; Tsimplis et Bryden, 2000 ; Somot, 2005 ; Bergamasco et Malanotte-Rizzoli, 2010 ; Sanchez-Gomez *et al.*, 2011). Les principales composantes et flux du cycle hydrologique méditerranéen sont illustrés ci-dessous (Fig.I.2).

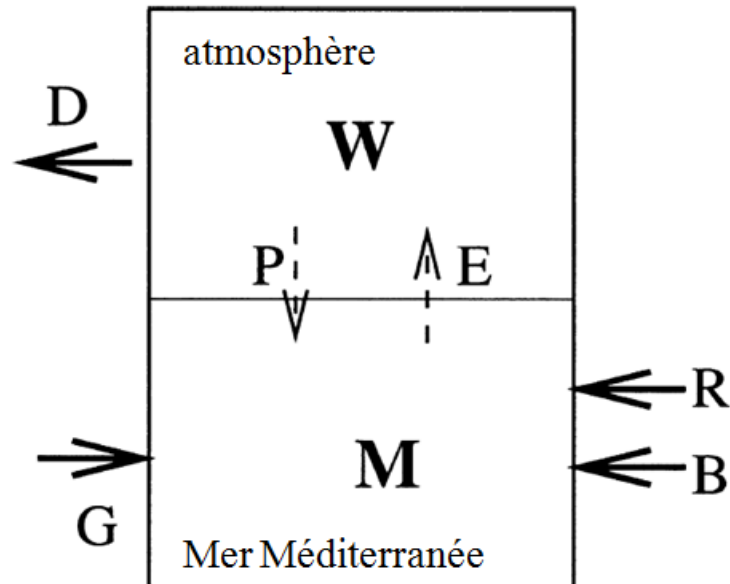


Fig.I.2. Un schéma à deux boîtes, illustrant les principales composantes du cycle hydrologique de la Mer Méditerranée (selon Mariotti *et al.*, 2002). M et W sont les teneurs en eau de l'océan et de l'atmosphère respectivement. P représente la précipitation, E l'évaporation, D la divergence de l'humidité atmosphérique relative, R le débit du fleuve méditerranéen, B et G sont les flux totaux d'eau provenant de la Mer Noire et du détroit de Gibraltar, respectivement.

En revanche, le budget total négatif de chaleur en Mer Méditerranée (résultant de la perte de chaleur par interaction air-mer) est compensé par l'échange de deux compartiments marins à Gibraltar (Sanchez-Gomez *et al.*, 2011). Il semble toutefois que les paramètres température-salinité de l'eau profonde augmentent régulièrement depuis les années 1960 (Béthoux *et al.*, 1990 ; Béthoux et Tailliez, 1994 ; Béthoux *et al.*, 1998 ; Krahmann et Schott, 1998 ; Millot, 1999).

Les caractéristiques hydrologiques de l'eau méditerranéenne sortante sont en définitive, le résultat des modifications qui influencent l'eau atlantique entrante dans le bassin méditerranéen, sous l'effet conjugué des conditions climatiques et de la dynamique propre à cette mer.

I.3.2. Les masses d'eau, leurs sites de formation et leurs circulations en Mer Méditerranée

L'essentiel de la circulation des masses d'eau en Mer Méditerranée, est la présence d'un gradient horizontal de pression, au niveau du détroit de Gibraltar, dirigé vers la Mer

Méditerranée dans la couche superficielle et vers l'océan Atlantique dans la couche profonde. Cette circulation est provoquée par la différence du niveau moyen des eaux entre les deux compartiments marins plus bas en Méditerranée qu'en Atlantique (Lacombe et Tchernia, 1972).

En revanche, la Mer Méditerranée est un bassin « anti-estuaire » où de l'eau atlantique entre en surface et de l'eau méditerranéenne sort par le fond. Ce type de fonctionnement est induit par la présence d'une circulation dans le plan vertical forcée par les différences de salinité et de température, c'est la circulation thermohaline. Pour fonctionner, cette circulation nécessite un ou plusieurs sites de convection intermédiaire ou profonde (Somot, 2005). Dans la Mer Méditerranée, il y a 3 types de masses d'eau : les eaux de surface d'origine atlantique, les eaux intermédiaires et les eaux profondes. Ci-dessous, on décrit la circulation de l'eau atlantique, ainsi que les trois principaux sites de formation des masses d'eau en Mer Méditerranée.

I.3.2.1. Circulation de l'eau atlantique en Mer Méditerranée

La circulation générale de surface en Mer Méditerranée est fortement contrainte par le vent (Pinardi et Navarra, 1993) et la bathymétrie complexe (Testor *et al.*, 2005). Par un circuit cyclonique de courants plus ou moins stable, l'eau atlantique (Atlantic Water, AW) entrante du détroit de Gibraltar, traverse la Mer Méditerranée en formant des méandres et des tourbillons. Les circulations principales, secondaires et interannuelles de l'eau atlantique en Méditerranée, ainsi que les principaux tourbillons et méandres créés par cette circulation, sont schématisés dans la Fig.I.3. L'AW entre dans le Sous-bassin Alboran, juste après son passage par le détroit de Gibraltar, et s'écoule le long des côtes algériennes en formant un ou deux tourbillons anticycloniques, plus ou moins stables dans le temps (Millot, 1999 ; Vargas-Yáñez *et al.*, 2002 ; Mahé, 2006). Après son parcours au Sud du Bassin Occidental, le courant de bord algérien est déstabilisé par la pente très raide du talus continental à cet endroit, propice à la formation de tourbillons algériens qui s'accumulent dans deux gyres cycloniques profonds (Testor *et al.*, 2005). L'AW traverse, ensuite, le canal de Sardaigne et se dirige vers le canal de Sicile, là où il se divise en deux branches. La première branche reste dans le Bassin Occidental, se dirigeant tout d'abord vers le Sous-bassin Tyrrhénien et poursuivant son trajet tout au long de la côte italienne. Le vent soufflant entre la Corse et la Sardaigne, crée le tourbillon de Bonifacio. Ensuite, l'AW passe le détroit de Corse et entre dans le Sous-bassin Liguro-Provençal où il forme le courant Liguro-Provençal (= le courant

du Nord ou Liguro-Provenço-Catalan) et longe les côtes françaises et espagnoles. Au niveau du canal de Sicile, la deuxième branche de l'AW s'écoule vers le Bassin Oriental, rejoignant ainsi les côtes libyo-tunisiennes (Béranger *et al.*, 2004). Dans cette région, il y a une forte activité de sub-mésoéchelle (Sorgente *et al.*, 2003).

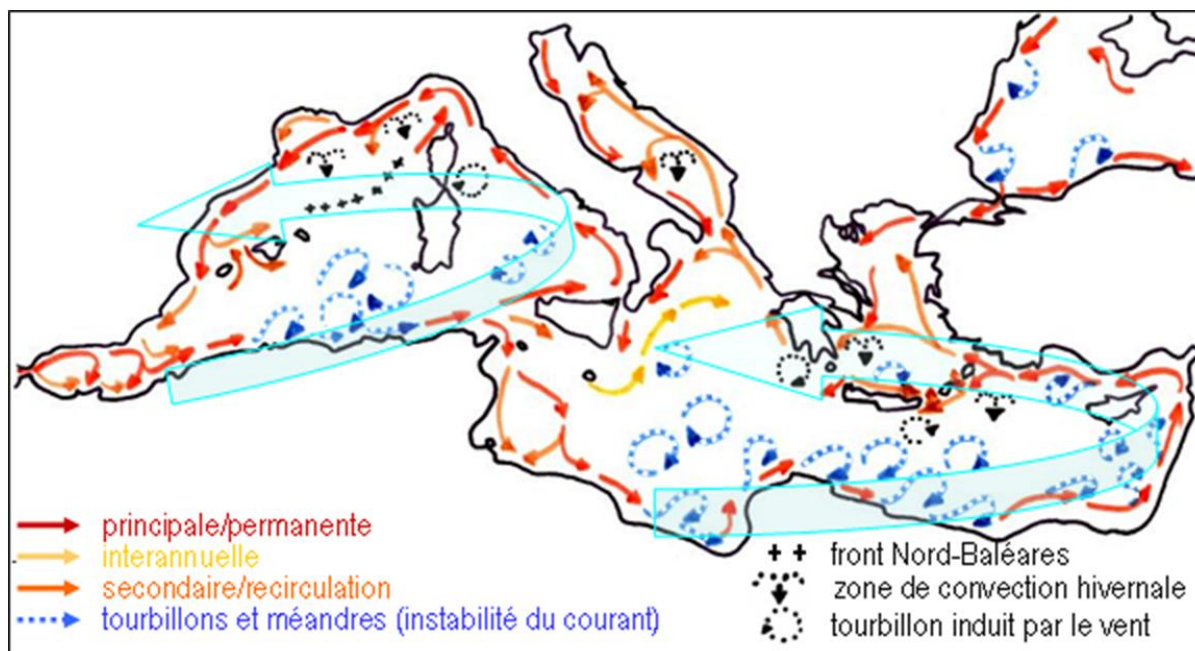


Fig.I.3. Schéma de la circulation de l'eau atlantique (AW) (Milot et Taupier-Letage, 2005).

Dans le Sous-bassin Levantin, le courant de bord « Libyo-Egyptian Current », se déstabilise et forme des tourbillons et méandres, saisonniers ou permanents, qui s'accumulent dans des zones de contraintes topographiques (Hamad *et al.*, 2005 ; 2006 ; Gerin *et al.*, 2009). Une simulation au moyen du modèle MED16, effectué par Alhammoud (2005), confirme ce phénomène. Il montre également le déplacement des apports du Nil : une bande de salinité plus basse (39) provenant des côtes égyptiennes est clairement visible le long de la côte palestino-libanaise, et s'étend de manière distincte jusqu'à la latitude de Sour (Liban). Elle est caractérisée par des températures de surface plus élevées qu'au large, et est entraînée en direction du Nord par la direction générale des courants du Sous-bassin Levantin.

L'AW longe, ensuite, les côtes palestiniennes où elles remontent au Nord d'une façon presque parallèle à la côte libano-syrienne puis les côtes turques où elle forme le Courant d'Asie Mineure (Asia Minor Current, AMC). Une partie de l'AMC passe au Sud de la Crète, au Sud-Est de laquelle peut se former un tourbillon anticyclonique. Une partie de l'AW passe par le détroit d'Otrante et circule cycloniquement le long des côtes du Sous-bassin Adriatique, fortement marquée dans le Sud du sous-bassin par la présence d'un gyre

cyclonique, le gyre sud-adriatique. Ensuite, l'AW retourne vers le canal de Sicile avec un trajet cyclonique le long des côtes Nord du Sous-bassin Ionien.

Ci-après, on décrit les principaux sites de formation des masses d'eau dans la Mer Méditerranée.

I.3.2.2. Méditerranée Nord-Occidentale

Dans le bassin méditerranéen Nord-Occidental, la présence de masses d'eaux de caractéristiques thermodynamiques différentes, ainsi que la circulation régionale cyclonique induisant une stabilité verticale réduite, font de cette région une zone de formation d'eau dense. En hiver, un système à trois couches s'apparaît : 1- l'eau superficielle et sub-superficielle (notée sous la thermocline et marquée par l'eau atlantique et sa faible densité), 2- l'eau intermédiaire (relativement chaude et salée), 3- l'eau profonde de la Méditerranée Occidentale (Western Mediterranean Deep Water, WMDW). Une partie du LIW est advectée vers le Nord du Sous-bassin Algéro-Provençal et participe à la formation de l'eau profonde Ouest-méditerranéenne (Western Mediterranean Deep Water, WMDW), dans le Golfe du Lion, le Sous-bassin Liguro-Provençal, et en Sous-bassin Catalan, avec plus ou moins d'intensité. Le Golfe du Lion, où la convection peut y atteindre le fond (> 2000 m) certaines années (Leaman et Schott, 1991), est toujours classifié parmi les zones de convection les plus profondes et les plus connues au monde (Marshall et Schott, 1999). Le déclenchement d'instabilités baroclines engendrant des méandres dans la zone frontale du Golfe du Lion (Madec, 1990 ; Madec *et al.*, 1991), est lié au mécanisme complexe de formation profonde dans ce golfe, étudié par le Groupe Médoc (Medoc Group, 1970). Les conditions météorologiques sévères (ex. les vents Mistral et Tramontane), régnant dans ce golfe, induisent des mélanges par convection profonde sur toute la colonne d'eau (Bégovic, 2001).

Dans sa thèse de doctorat, Bégovic (2001) a décrit parfaitement la formation d'eau profonde dans le bassin Occidental. Cette description montre que 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 les conférer des densités égales au moins à celles 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.

D'après Lacombe et Tchernia (1972), la température potentielle ($\sim 12,7$ °C), la salinité ($\sim 38,405$), et la densité potentielle (29,11) de l'eau profonde occidentale (WMDW) sont remarquablement constantes, malgré le caractère localisé et transitoire des zones de formation dans le Bassin Occidental et la variabilité des hivers successifs.

Après la formation des eaux profondes dans cette région, le LIW se propage au fond du Sous-bassin Algéro-Provençal, vers l'Ouest et le détroit de Gibraltar ainsi que vers le Sous-bassin Tyrrhénien par le fond du canal de Sardaigne. Il participe à la formation de l'eau profonde tyrrhénienne (Tyrrhenian Deep Water, TDW), soit localement à l'Est de Bonifacio (Fuda *et al.*, 2002), soit par interactions entre le LIW et le WMDW (Millot, 1999). Le TDW sort du Sous-bassin Tyrrhénien par le canal de Sardaigne, au-dessus du WMDW, et se propage également vers le détroit de Gibraltar (Millot *et al.*, 2006). À Gibraltar, l'eau méditerranéenne sortante (Mediterranean Outflow Water, MOW) est donc principalement composée de LIW, de WMDW et de TDW (Millot *et al.*, 2006).

I.3.2.3. Le Sous-bassin Adriatique, le Sous-bassin Égée et la région de Crète

Historiquement, l'Adriatique a été considérée la source principale des eaux profondes (Adriatic Deep Water, ADW) qui coulent dans les profondeurs abyssales du Sous-bassin Ionien, en mélangeant les eaux froides ($T < 11^\circ\text{C}$) existantes sur les petites profondeurs au Nord du sous-bassin et formées en présence du vent « Bora » et des eaux relativement chaudes et salées, riches en eau levantine intermédiaire (LIW) qui pénètre dans l'Adriatique près du bord Est du canal d'Otrante (Robinson *et al.*, 2001; Bergamasco et Malanotte-Rizzoli, 2010). En passant par le canal d'Otrante vers le Sous-bassin Adriatique, le LIW participe à la formation de l'eau profonde sud-adriatique (South Adriatic Deep Water, SAdDW) dans le gyre sud-adriatique. L'eau profonde nord-adriatique (North Adriatic Deep Water, NAdDW) est formée au Nord du Sous-bassin Adriatique et cascade vers le Sud (Artegiani *et al.*, 1997). Le NAdDW et le SAdDW se mélangent alors (Manca *et al.*, 2006), passent le canal d'Otrante où elles forment l'eau adriatique profonde (Adriatic Deep Water, ADW), qui plonge vers le

fond du Sous-bassin Ionien. L'eau profonde Est-méditerranéenne (Eastern Mediterranean Deep Water, EMDW) est alors principalement composée d'ADW, même si selon les périodes les eaux profondes de Crète (Cretan Deep Water, CDW) peuvent entrer dans sa composition. Roether et Schlitzer (1991) ont trouvé que le site de formation des eaux profondes dans le Sous-bassin Adriatique constitue une cellule thermohaline fermée qui elle-même forme le moteur de la circulation thermohaline dans le Sous-bassin Levantin.

En revanche, le Sous-bassin Égée a été, également, considérée comme une source possible des eaux denses pour les couches intermédiaires et profondes en donnant la naissance aux eaux intermédiaires crétoises (Cretan Intermediate Water, CIW) et aux eaux profondes crétoises (Cretan Deep Water, CDW) (Theocharis *et al.*, 1999 ; Robinson *et al.*, 2001). Entre les années 1980 et 1995, des conditions météorologiques extrêmes ont régné dans le Sous-bassin Levantin ; i.e. a- changements dans la puissance et la direction des vents (Samuel *et al.*, 1999), b- l'apparition d'une forte région anticyclonique poussée par les vents, avec trois centres développés de la surface vers le fond dans le sud du Levantin [à l'Est de Crète]. Ceci bloque le chemin du LIW à l'Ouest et la force à recirculer dans le Sous-bassin de Crète en passant par les détroits Est-Crétois (Robinson *et al.*, 2001). Par conséquent, le Sous-bassin Égée, qui a été considérée comme un contributeur mineur dans la formation des eaux profondes, est devenu beaucoup plus effectif que le Sous-bassin Adriatique autant qu'une nouvelle source majoritaire de ces eaux (qui sont devenues plus salées [1987-1991] et plus froides [1991-1995]). Les résultats obtenus par la campagne POEM (Physical Oceanography of the Eastern Mediterranean): POEM-V et POEM-BC III, ont prouvé ce phénomène (appelé dans la littérature « Eastern Mediterranean Transient, EMT»). Ils ont montré que le moteur de la cellule thermohaline fermée du Sous-bassin Adriatique a commuté vers le Sud du Sous-bassin Égée/Sous-bassin de Crète (Bergamasco et Malanotte-Rizzoli, 2010). Zervakis *et al.* (2000) a proposé que la nouvelle formation des eaux profondes a commencé au Nord du Sous-bassin Égée, suite à la réduction du flux d'eaux douces de la Mer Noire vers le Nord du Sous-bassin Égée, puis s'est déplacé vers le Sud du Sous-bassin Égée. Tandis que d'autres chercheurs ont lié ce phénomène à d'autres mécanismes, comme la construction des barrages sur le Nil (Boscolo et Bryden, 2001 ; Skiliris et Lascartos, 2004) ou aux changements des flux « évaporation/précipitation » et par conséquent aux changements de la température et de la salinité au niveau du Sous-bassin Levantin, induits par l'oscillation du Nord-Atlantique (North Atlantic Oscillation, NAO ; Tsimplis et Josey, 2001).

Un retour de l'EMT à sa situation précédente (avant 1987), avec une dominance des eaux profondes du Sud-Adriatique, est apparu en 1997 (Borzelli *et al.*, 2009). Selon Gacic *et al.* (2010) et Bergamasco et Malanotte-Rizzoli (2010), la « relaxation » de l'EMT est associée avec un renversement complet, de la circulation de la couche supérieure ionienne d'un mode anticyclonique à un autre cyclonique, produit plutôt par la production des tourbillons barocliniques.

I.3.2.4. La région Rhodes-Chypre et le Sous-bassin Égée du Sud-Est

L'AW entre dans le Bassin Oriental en suivant les côtes égypto-palestiniennes, l'eau qui arrive à l'extrémité de ce bassin à la fin de l'été est devenue très chaude et très salée ($T = 26^{\circ}\text{C}$, $S = 39,5$) en raison des faibles apports d'eau douce par les précipitations ou les fleuves (Lascaratos et Nittis, 1998). En hiver, un refroidissement intense des eaux de surface et une augmentation de la salinité sont engendrés par les invasions irrégulières des masses d'air polaire continental dans la région Rhodes-Chypre et au Sud-Est du Sous-bassin Égée. Ces phénomènes sont le moteur de mélanges verticaux importants dans cette région (Lascaratos *et al.*, 1993). Ainsi, ces mélanges sont à l'origine de l'eau levantine intermédiaire (Levantine Intermediate Water, LIW), assez chaude et très salée ($T = 15^{\circ}\text{C}$, $S = 39,1$; Lacombe et Tchernia, 1972). Le LIW est formé par une convection intermédiaire, c'est-à-dire, une convection jusqu'à 400-500 m mais il peut toutefois arriver que l'eau convecte à des profondeurs plus basses de l'ordre de 800-1000 m (Castellari *et al.*, 2000). Certaines années, l'eau Levantine profonde (Levantine Deep Water, LDW) est également formée à cet endroit et atteint le fond du Sous-bassin Levantin (Sur *et al.*, 1993). Cette eau se répand horizontalement dans tout le Bassin Oriental où sa présence est décelée, en toutes saisons, par une couche de forte salinité, en équilibre de densité dans le bassin au Sud-Ouest et à l'Ouest de la zone de formation et se trouve en été sous la couche faiblement marquée par l'eau atlantique (minimum de salinité).

En passant par le détroit de Sicile, une partie de LIW s'écoule vers le Bassin Occidental où elle se répand aussi horizontalement. Ses caractères s'atténuent vers l'Ouest. Dans la partie Nord de ce bassin (Sous-bassin Liguro-Provençal), sa température est d'environ $13,4^{\circ}\text{C}$ et sa salinité est égale à 38,55 (Lacombe et Tchernia, 1972). De plus, ce LIW joue un rôle primordial dans la formation des eaux profondes dans les deux bassins, Oriental (l'Adriatique) et Occidental (le Golfe de Lion), notamment en "préconditionnant" les

processus de la formation (Robinson *et al.*, 2001). Ce fait montre l'existence des téléconnexions et interdépendances entre les sous-basins de la Mer Méditerranée.

I.3.3. La Mer Méditerranée : un océan miniature qui influence la circulation thermohaline océanique

L'intervention de la température et de la salinité dans la circulation des masses d'eau engendre la transformation des eaux atlantiques peu salées, en entrée, en eaux typiquement méditerranéennes salées, en sortie, et contribue à la circulation « thermohaline ».

Cette machine thermodynamique méditerranéenne a des influences non seulement à une échelle locale mais aussi à une échelle globale. Plusieurs chercheurs ont noté l'impact de la circulation thermohaline méditerranéenne sur la stabilité de la circulation thermohaline globale équilibrée qui prend naissance au niveau des cellules de convection polaires, dans le Nord de l'Océan Atlantique (Mers de Labrador et de Groenland ; Robinson *et al.*, 2001; Bergamasco et Malanotte-Rizzoli, 2010). En fait, les eaux salées les plus superficielles de la couche profonde de l'Atlantique-Nord ne sont que celles distribuées par la Méditerranée, par l'intermédiaire du Gibraltar. Elles sont plus denses que les eaux atlantiques et s'écoulent, par la suite dans l'océan Atlantique. Elles sont bien caractérisées par leur maximum de salinité à l'Est et le Nord de l'Atlantique entre 800 et 2000 m de profondeur (Mauritzen *et al.*, 2001; Bergamasco et Malanotte-Rizzoli, 2010). Cette eau méditerranéenne passe vers les mers polaires soit directement, par advection (Reid, 1994), soit indirectement, par l'effet de mélange progressif avec les eaux centrales du Nord-Atlantique (Lozier *et al.*, 1995).

Le fonctionnement de la Mer Méditerranée est vulnérable aux modifications des bilans de chaleur et d'eau en surface. Ces derniers sont induits par des changements du climat et/ou de l'environnement, dont vont dépendre les caractéristiques des eaux profondes (Bégovic, 2001). Par conséquent, cette mer peut être considérée comme un modèle d'océan miniature (bassin-test) 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. Il a été avancé que l'accroissement 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 entraîner une augmentation du flux d'eau profonde sortant à Gibraltar. Ceci refroidirait radicalement le climat de l'hémisphère nord (Johnson,

1997). Cette théorie est controversée par Rahmstorf (1998) et Béthoux *et al.* (1999), car elle est vue amplifiée et exagérée en considérant l'échelle actuelle des modifications.

I.4. Le changement climatique en Mer Méditerranée

Son isolement relatif des advections des océans, à cause de sa situation géographique au milieu des continents, fait de la Mer Méditerranée un site très vulnérable aux changements induits par l'activité anthropique. Plusieurs changements ont été décelés au cours de ces dernières décennies : 1- une baisse sensible de la pluviométrie au Nord du Bassin Occidental (Béthoux et Gentili, 1994) et sur l'ensemble du bassin méditerranéen (Norrant et Douguedroit, 2006 ; GIEC, 2007), 2- une augmentation des périodes de sécheresse se traduisant par une fréquence élevée des jours au cours desquels la température dépasserait 30 °C (Giannakopoulos *et al.*, 2005), 3- une hausse du niveau de la mer qui, selon quelques études (PNUE/PAM/Plan Bleu, 2008), pourrait être de l'ordre de 35 cm d'ici la fin du siècle. En addition, la température et la salinité des eaux profondes augmentent continuellement (Béthoux *et al.*, 1999; Béthoux et Gentili, 1999) et un réchauffement des eaux côtières en Méditerranée Nord-Occidentale (Salat et Pascual 2002 ; Romano et Lugrezi 2007) et Sud-Orientale (Abboud-Abi Saab *et al.*, 2004) est bien enregistré. Il s'agit vraisemblablement de modifications du climat et/ou de l'environnement sur l'ensemble de la Méditerranée (Krahmann et Schott, 1998; PNUE-PAM-CAR/ASP, 2008).

Les causes de ces changements sont très controversées et ne sont pas claires. Parmi les causes possibles, il y a les changements anthropiques du bilan hydrique méditerranéen. Par exemple, l'échauffement des eaux profondes peut être considérée comme une conséquence directe 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 construction du barrage d'Assouan, et par un effet probable de barrages sur les fleuves alimentant la Mer Noire ; Rohling et Bryden, 1992). Il y a encore les changements climatiques liés à l'intensification du phénomène « effet de serre » (voir le chapitre II) par augmentation des gaz à effet de serre dans l'atmosphère résultant de l'activité humaine (GIEC, 2007), 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 tous ces facteurs anthropiques et climatiques et leur quantification expliquent les modifications très importantes dans la formation et la distribution des eaux denses dans le Bassin Oriental (Roether *et al.*, 1996). Ces modifications sont aussi décelées dans les eaux intermédiaire et profonde du Bassin Occidental (Bégovic, 2001).

Ce changement climatique influence directement plusieurs phénomènes naturels comme l'effet de serre, l'absorption du CO_2 par l'eau de mer ainsi que le système des carbonates dans l'eau de mer. Le chapitre suivant donne un aperçu bibliographique sur ces phénomènes et décrit le système des carbonates en Mer Méditerranée.

CHAPITRE II :
CONTEXTE GÉNÉRAL DE
L'ÉTUDE ET SYSTÈME DES
CARBONATES EN MER
MÉDITERRANÉE

CHAPITRE II : CONTEXTE GÉNÉRAL DE L'ÉTUDE ET SYSTÈME DES CARBONATES EN MER MÉDITERRANÉE

Sommaire

II.1. Effet de serre

II.2. Evolution du taux de CO₂ atmosphérique

II.3. Absorption de CO₂ anthropique par les océans

II.4. Système des carbonates dans l'eau de mer

II.4.1. Equilibre chimique entre les formes dissoutes

II.4.2. Le pH dans l'eau de mer

II.4.3. Alcalinité totale (A_T)

II.4.4. Facteurs influençant le système des carbonates dans l'eau de mer

II.4.4.1. Effets thermodynamiques

II.4.4.2. Effets des processus biologiques

II.4.4.3. Processus d'échanges océan-atmosphère et de circulation des masses d'eau

II.5. Le système des carbonates en Mer Méditerranée

Depuis l'ère préindustrielle, des modifications sévères de la composition chimique de l'atmosphère ont été enregistrées. Dans ce chapitre, on donne un aperçu général sur les phénomènes climatiques qui impactent la composition chimique naturelle de l'atmosphère et influencent ensuite la chimie de l'eau de mer, surtout le système des carbonates.

II.1. Effet de serre

L'énergie solaire, qui voyage à travers l'espace et atteint la Terre, est appelée radiation solaire. La radiation est l'émission et la transmission d'énergie à travers l'espace ou à travers un moyen matériel. La longueur d'onde de la radiation émise par un corps dépend de sa température. Celle du soleil est très élevée (plus de 6000°C). Il émet plusieurs sortes de rayons : lumières visible et ultraviolet, qui sont des rayons à courte longueur d'onde. Quand ces rayons atteignent la surface de la Terre (continent ou océan), leur énergie est absorbée et emmagasinée sous forme de chaleur avant d'être réémise vers l'atmosphère sous forme de rayonnement infrarouge (ayant une longueur d'onde supérieure). Cet effet naturel est donc indispensable à la vie sur Terre puisqu'il maintient la température moyenne à la surface de notre planète aux environs 15 °C au lieu de - 18 °C, sans sa présence.

La présence, en très faible quantité, des gaz à effet de serre [la vapeur d'eau (H₂O), le dioxyde de carbone (CO₂), le méthane (CH₄) et les oxydes nitreux (N₂O)] amène donc à un

certain réchauffement à notre planète en régulant notre environnement terrestre, car ils ont la propriété d'absorber le rayonnement infrarouge. L'essor de la déforestation et des activités industrielles, surtout de la combustion des combustibles fossiles (charbon, pétrole, gaz naturel), ont participé dans l'élévation dans l'atmosphère des gaz à effet de serre. D'après un récent rapport de l'IPCC (2013), les gaz atmosphériques à effet de serre, visées par le Protocole de Kyoto, ont fortement augmenté entre les années 2005 et 2011. La teneur du CO₂ atmosphérique était 390,5 ppm en 2011, soit environ 40% supérieure à celle de l'année 1750. La concentration de N₂O dans l'atmosphère était 324,2 ppb en 2011, soit environ 20% supérieure à celle de l'année 1750. La teneur de CH₄ était 1803,2 ppb en 2011, soit environ 150% supérieure à celle enregistrée avant 1750.

La perturbation engendrée, par l'effet de serre intensifié par la pression anthropique, pourrait être à l'origine de plusieurs fluctuations climatiques. Si l'augmentation du CO₂ dans l'atmosphère continue à se poursuivre au rythme actuel, divers scénarios d'évolution climatique prévoient un réchauffement de la planète de 1,8°C à 4°C d'ici à 2100 par rapport à 2000 (IPCC, 2013).

II.2. Evolution du taux de CO₂ atmosphérique

Grâce aux mesures qui ont pu être faites dans les glaces du continent Antarctique et du Groenland, la teneur de l'atmosphère en dioxyde de carbone est bien connue depuis 1958. En 1990, Lorius *et al.* (1990) ont montré, à partir d'une carotte de glace prélevée au site Vostok en Antarctique, qu'au cours des 100000 dernières années, les fluctuations de température étaient suivies généralement de variations de la teneur atmosphérique en CO₂ et CH₄. Ces résultats indiquent la présence d'une étroite corrélation entre le bilan d'énergie à la surface de la planète et la teneur atmosphérique en gaz carbonique. Des mesures systématiques et précises de CO₂ atmosphérique à Mauna Loa, à Hawaï et au Pôle Sud sont effectuées depuis 1958 (Keeling *et al.*, 1976a ; 1976b). La teneur moyenne globale de CO₂ atmosphérique en 1750, mesurée à partir des mesures de l'air extrait des carottes de glace, était tout autour de 278 ± 2 ppm (Etheridge *et al.*, 1996). Cette teneur ne fait maintenant qu'augmenter et était à 390,5 ppm en 2011 (IPCC, 2013). Plusieurs données d'observations indiquent que, durant les dernières décennies, la source principale des concentrations atmosphériques croissantes du CO₂ est la combustion des combustibles fossiles (Tans, 2009).

Au cours des 7000 dernières années avant 1750, les taux du CO₂ atmosphérique estimés à partir des carottes de glace ne montrent que des changements très lents de 260 ppm

à 280 ppm, contrairement à l'augmentation de CO₂, provoquée par les activités humaines, depuis l'époque industrielle. Selon l'IPCC (2013), les concentrations actuelles de CO₂ dans l'atmosphère dépassent, sans équivoque, tout niveau mesuré pour au moins les dernières 800000 années, la période couverte par les carottes glacières. En outre, le taux moyen d'augmentation de ce gaz, surveillé au cours du siècle passé, dépasse tous les changements observés au cours des 20000 années précédentes. Dès 1750, l'année d'utilisation du charbon dans la vie quotidienne, les émissions de CO₂ et les activités humaines sont devenues étroitement interconnectées.

Selon le Global Carbon Atlas (<http://www.globalcarbonatlas.org/>), les émissions de CO₂ ont commencé à s'élever en 1781 avec l'utilisation excessive du charbon, pendant la période de la révolution industrielle. À la fin de ce siècle, l'utilisation du pétrole en tant qu'une source essentielle d'énergie compte pour plus que 1/3 des émissions globales de CO₂. Actuellement, plus que 2000 gigatonnes de CO₂ sont émises dans l'atmosphère par les activités humaines. Les émissions anthropiques de CO₂ dans l'atmosphère était de 545 ± 85 PgC (1 PgC = 1015 gC) entre 1750 et 2011. La combustion des combustibles fossiles et la production de ciment a contribué à 365 ± 30 PgC et le changement d'utilisation des terres (y compris la déforestation, le boisement et le reboisement) a contribué à 180 ± 80 PgC (IPCC, 2013). Selon le Global Carbon Project, parmi les émissions totales de CO₂ rejetées par les activités anthropiques, entre 2003 et 2012, 45% sont accumulées dans l'atmosphère, tandis que 27% sont accumulées sur le sol et 28% dans les océans.

II.3. Absorption de CO₂ anthropique par les océans

Le cycle actuel du carbone et les principaux réservoirs de CO₂, ainsi que les flux d'échange entre eux sont présentés dans la Fig.II.1. Avant la perturbation anthropique, les flux échangés entre les trois réservoirs étaient en équilibre (le cycle naturel du carbone était à l'état stationnaire) du fait de la relative stabilité de la teneur en CO₂ atmosphérique. Ce fait indique que les mécanismes de contrôle naturel tendent à stabiliser la concentration en CO₂ dans l'atmosphère tant qu'il n'existe pas de perturbations externes (c'est-à-dire anthropiques).

L'océan est le réservoir qui contient la plus grande quantité de carbone, comme l'indique la figure (Fig.II.1). Il contient 68 fois plus de carbone que l'atmosphère et 8 fois plus que le réservoir terrestre. Cependant, l'océan n'est pas un puits aussi important de CO₂ anthropique par rapport aux autres principaux réservoirs de carbone (atmosphère et sol). Les interactions chimiques existantes entre les différentes espèces du carbone inorganique dissous

(effet tampon de l'équilibre acido-basique du CO_2 dissous dans l'eau de mer) et les processus de mélange de l'océan de surface avec les eaux profondes sont les mécanismes océaniques qui contrôlent l'absorption du CO_2 anthropique. Lorsque le CO_2 atmosphérique est absorbé par l'eau de mer, l'équilibre chimique entre les espèces carbonatées obéit aux lois de la thermodynamique.

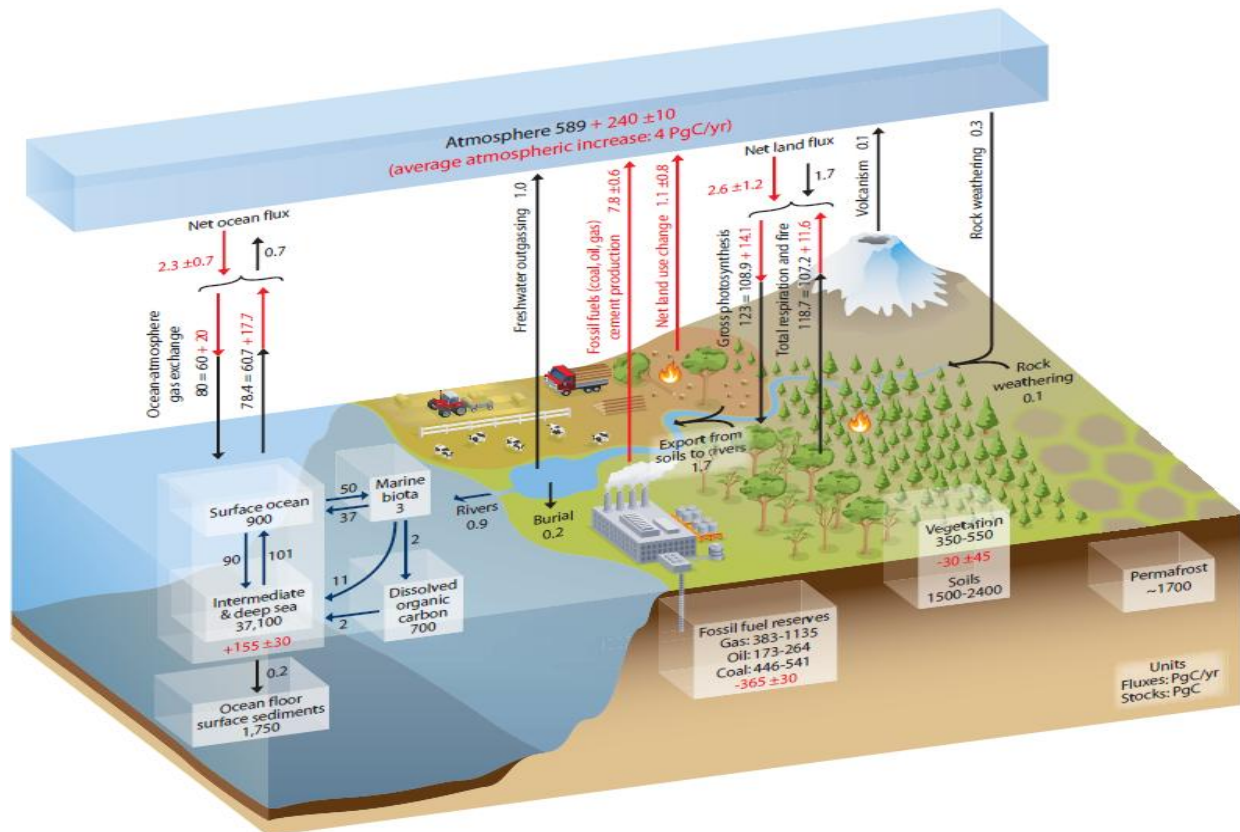


Fig.II.1. Schéma simplifié du cycle global du carbone (Tiré du rapport d'IPCC, 2013). Principaux réservoirs [chiffres en PgC ($1 \text{ PgC} = 10^{15} \text{ gC}$)] et flux de carbone exprimés en PgC an^{-1} , représentés par les flèches reliant les différents réservoirs. Les chiffres et les flèches noirs indiquent les masses des réservoirs et les flux d'échange estimés pour la période antérieure à l'ère industrielle, vers 1750. Les chiffres et les flèches rouges indiquent les flux moyens annuels "anthropiques" de la période de 2000 à 2009.

L'inventaire de C_{ANT} océanique en 2010 est estimé à 155 PgC avec une incertitude de $\pm 31 \text{ PgC}$. Les taux mondiaux annuels océaniques d'absorption, calculés à partir des données indépendantes et pour différentes périodes sont dans la gamme de $1,0$ à $3,2 \text{ PgC an}^{-1}$ (IPCC, 2013). Actuellement, les effets naturel et anthropique sur la répartition du CO_2 dans l'océan sont mesurés in situ. Connaître la variabilité naturelle du cycle du carbone dans les océans est primordial pour avoir une bonne idée sur l'absorption du CO_2 anthropique dans l'océan. De plus, les implications éventuelles de l'activité biologique dans le bilan du CO_2 anthropique sont encore mal comprises, et elles doivent être étudiées (IPCC, 1994).

II.4. Système des carbonates dans l'eau de mer

Le système des carbonates est, un système "acide-base", dérivée à partir de la dissolution de gaz de dioxyde de carbone et de minéraux carbonatés dans l'eau (Fig.II.2). L'addition d'un acide ou d'une base à une solution aqueuse contenant des espèces carbonatées donne lieu à des modifications du pH et des changements dans les concentrations de toutes les espèces qui constituent le système. Les gaz atmosphériques se dissolvent dans l'eau de mer et sont distribués à toutes les profondeurs par les courants et les autres processus thermodynamiques. Les gaz les plus abondants dans l'atmosphère et dans l'eau de mer sont l'azote, l'oxygène, le dioxyde de carbone et l'argon. Cependant, les gaz dissous dans l'eau de mer peuvent être divisés en deux types : le premier type comporte les gaz qui se dissolvent et sont inertes chimiquement tel que le N_2 , O_2 et Ar, tandis que l'autre type réagit chimiquement avec l'eau de mer tel que le CO_2 (Fig.II.2).

II.4.1. Equilibre chimique entre les formes dissoutes

Des trois lieux de stockage du carbone sous forme organique ou de dioxyde (atmosphère, océans et continents), l'océan représente le plus large réservoir du carbone dans le cycle du carbone (Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001). Il contient plus que 95 % du dioxyde de carbone total. L'atmosphère contient la plus petite quantité de gaz carbonique.

Dans l'eau de mer, le CO_2 se trouve, essentiellement, sous 3 formes inorganiques (Fig.II.2) : CO_2 aqueux ($CO_{2(aq)}$), bicarbonates (HCO_3^-), et ions carbonates (CO_3^{2-}). Isolée ou non de l'atmosphère, l'eau de mer constitue un milieu dans lequel ces 3 formes inorganiques sont en équilibre permanent. C'est pourquoi, on se réfère au carbone inorganique total par la somme suivante :

$$C_T = [CO_{2(aq)}] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (II.1)$$

Les ions bicarbonates (HCO_3^-) constituent la forme dominante de C_T (> 85%), ensuite les ions carbonates (CO_3^{2-} , 9%), puis le dioxyde de carbone (CO_2) et l'acide carbonique (H_2CO_3) qui constituent respectivement moins que 1% et 0,3% de C_T . La concentration d' H_2CO_3 est considérée comme négligeable. Ces proportions relatives sont assez variables. Dans l'océan mondial, le C_T varie de 1850 à 2300 $\mu mol\ kg^{-1}$ (Bégovic, 2001 ; Zeebe, 2006). Les teneurs les plus faibles en C_T se trouvent dans les eaux superficielles appauvries par la photosynthèse tandis que les teneurs les plus élevées peuvent être détectés dans les eaux intermédiaires enrichies en carbone par la décomposition des déchets organiques (ex. Océan Pacifique Nord).

Le dioxyde de carbone dans l'eau de mer est gouverné par les équilibres suivants :



dont il obéit à la loi de Henry :

$$[\text{CO}_2]_{\text{aq}} = K_0 \cdot p\text{CO}_2 \quad (\text{II.3})$$

expression dans laquelle $p\text{CO}_2$, est la pression partielle du CO_2 dans l'eau et K_0 est le coefficient de solubilité du CO_2 qui dépend de la température et de la salinité.

Par la suite, le gaz dissous se combine avec l'eau pour former de l'acide carbonique H_2CO_3 :



Puis, l'acide carbonique se dissocie pour former des ions bicarbonates HCO_3^- et des ions carbonates CO_3^{2-} :



L'eau se dissocie pour former des ions H^+ aqueux (H_3O^+) et OH^- :



Les constantes d'équilibre entre les concentrations des différentes espèces citées ci-dessus dépendent de la température, la pression et la salinité de l'eau de mer (Voir Tableau A.I.1 dans l'Annexe I).

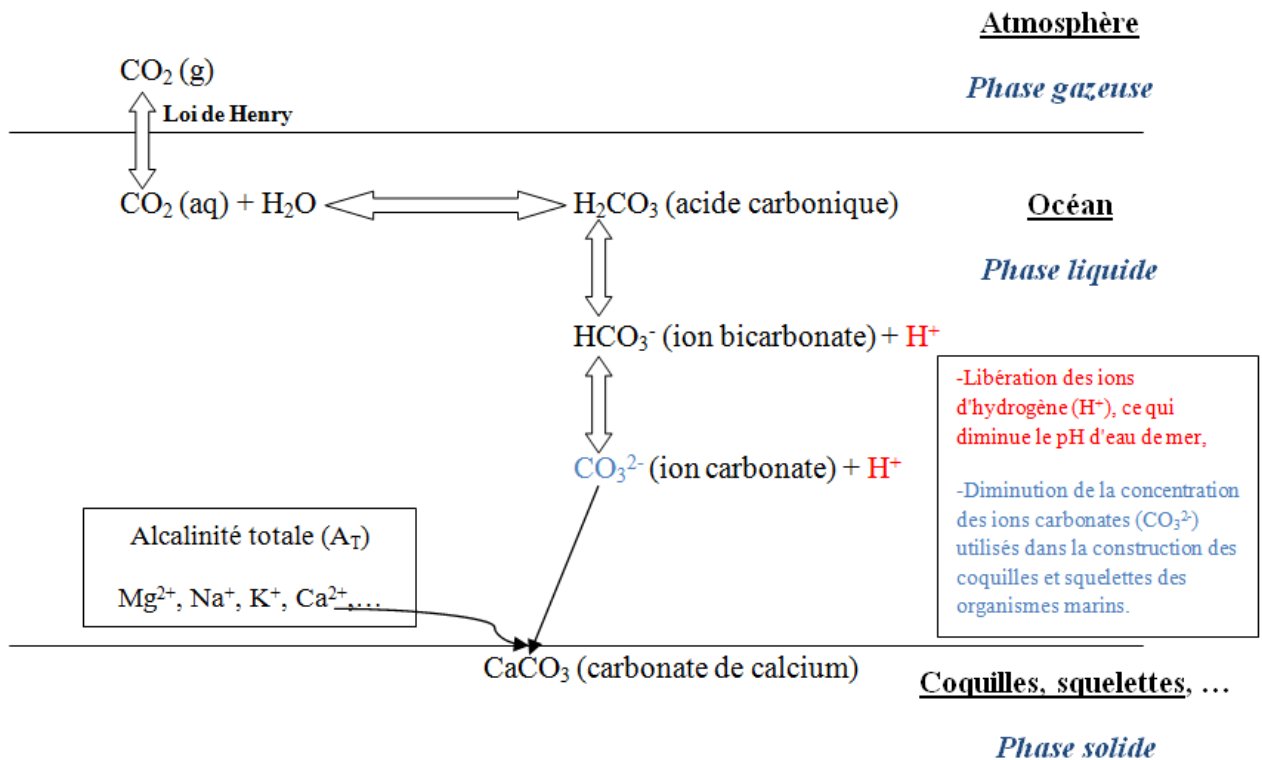


Fig.II.2. Le système des carbonates dans l'eau de mer.

En plus, le système des carbonates dans l'eau de mer est caractérisé par l'interaction des principaux cations (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} et K^+) et des principaux anions (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- et

CO_3^{2-}). En outre, du carbonate de calcium insoluble et de l'hydroxyde de magnésium peuvent être formés.

II.4.2. Le pH dans l'eau de mer

Dans l'eau de mer, le pH est gouverné essentiellement par le système des carbonates. 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, favorise la formation des acides carboniques, des ions d'hydrogène et des ions bicarbonates et provoque ainsi une diminution de pH. Inversement, une diminution de CO_2 entraîne une augmentation de pH et donc un déplacement de l'équilibre en faveur des carbonates.

Le pH mesure l'activité des protons en solution :

$$\text{pH} = -\log (\text{H}_3\text{O}^+) \quad (\text{II.8})$$

où $(\text{H}^+) = \gamma_{\text{H}^+} [\text{H}_3\text{O}^+]$, 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:

électrode de verre | solution (X) || solution de KCl | électrode de référence
dans laquelle la première mesure X se fait dans une solution 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:

$$\text{pH}_x = \text{pH}_s - (E_x - E_s) / (RT \ln(10)/F) \quad (\text{II.9})$$

avec $(RT \ln(10)/F) = 0,19841$ à pression atmosphérique (P) = 1 atm et à T = 25 °C, pH_s et E_s sont 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.

Dans la pratique, le pH mesuré dépend des solutions étalons de référence choisies. Il existe plusieurs échelles de pH :

- 1- 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.*, 1993).

- 2- Des mesures exactes de pH nécessitent que l'expression (II.9) 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 (Dickson et Millero, 1987 ; Millero *et al.*, 1993).

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

b- Pour l'échelle des protons totaux, pH_T tient compte des protons associés aux sulfates (Dickson, 1993 ; Hansson, 1973) :

$$\text{pH}_T = -\log[\text{H}^+]_T = -\log([\text{H}^+]_F (1 + [\text{SO}_4^{2-}]_T / K(\text{HSO}_4^-)) \approx -\log([\text{H}^+]_F + [\text{HSO}_4^-]) \quad (\text{II.10})$$

où $[\text{SO}_4^{2-}]_T = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-]$, est proportionnel à la salinité (Dickson et Millero, 1987). La constante de dissociation des ions bisulfates ($K(\text{HSO}_4^-)$) 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.

c- 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) :

$$\text{pH}_{\text{SWS}} = -\log[\text{H}^+]_{\text{SWS}} = -\log([\text{H}^+]_F (1 + [\text{SO}_4^{2-}]_T / K(\text{HSO}_4^-) + [\text{F}^-]_T / K(\text{HF}))) \approx -\log([\text{H}^+]_F + [\text{HSO}_4^-] + [\text{HF}^-]) \text{ où } [\text{F}^-]_T = [\text{F}^-] + [\text{HF}], \text{ est proportionnel à la salinité (Dickson et Millero, 1987). } K(\text{HF}), \text{ la constante de dissociation de l'acide fluorique a été évaluée par Dickson et Riley (1979).}$$

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 . L'acidification des océans se réfère à la diminution du pH des océans par dissolution de dioxyde de carbone additionnel dans l'eau de mer, de l'atmosphère ou par des moyens chimiques d'origine naturelle ou anthropogénique. Les scientifiques (Dores *et al.*, 2009 ; Bates *et al.*, 2012) estiment que le pH de la surface des océans a diminué d'environ 0,05 unité de pH par rapport à l'ère préindustrielle. Comme le pH est une mesure de la concentration des ions d'hydrogène et l'échelle du pH est logarithmique, une baisse de 1 unité de pH provoque une augmentation par un facteur de 10 de la concentration des ions d'hydrogène. Si l'utilisation

des combustibles fossiles et l'augmentation du CO₂ atmosphérique continuent au rythme actuel, le pH est susceptible de baisser de 0,3-0,4 unités d'ici la fin du 21ème siècle (Cooley *et al.*, 2012). Les ions d'hydrogène vont augmenter de 100-150% supérieure aux teneurs de l'époque préindustrielle dans l'océan.

II.4.3. Alcalinité totale (A_T)

La compréhension complète de l'alcalinité de l'eau de mer nécessite non seulement une procédure d'analyse fiable (généralement un titrage de certaines formes), mais aussi un modèle chimique pour l'eau de mer dans lequel toutes les différentes espèces acide-base sont identifiées et leurs concentrations totales et les constantes d'acidité sont connues (Dickson, 1992). L'alcalinité totale d'un échantillon d'eau de mer est le nombre de moles des ions d'hydrogène équivalent à l'excès des accepteurs de protons (bases formées par des acides faibles) sur les donneurs de protons (acides) dans un kilogramme de l'échantillon (DOE, 1994) :

$$A_T = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4] + [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] + [\text{NH}_3] + [\text{HS}^-] - [\text{H}^+]_F - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}] - [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{bases mineures} - \text{acids mineurs}]$$

(II.11)

Les crochets représentent les concentrations totales de ces constituants dans une solution, [H⁺]_F représente la concentration en ions hydrogène libres.

Le dernier terme de l'équation (II.11) est une reconnaissance explicite que le modèle chimique pour l'eau de mer est certainement incomplète, et que des composants possibles restent encore non identifiés. Ainsi, plusieurs études ont mis en évidence que des acides et des bases mineures, négligés de ce modèle et originaires des exsudats phytoplanctoniques, peuvent contribuer significativement dans l'alcalinité totale (Bradshaw et Brewer, 1988 ; Cai *et al.*, 1998 ; Hernández-Ayon *et al.*, 2007 ; Muller et Bleie, 2008).

L'estimation des diverses espèces du système du CO₂ dans l'eau de mer se porte souvent sur la mesure de l'alcalinité totale (A_T). La distribution de l'alcalinité totale 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 totale par rapport à celles de la salinité constante sont essentiellement dues à des phénomènes biologiques (ex. précipitation ou dissolution du carbonate de calcium) mais près des embouchures des fleuves elles peuvent être dues aux apports fluviaux.

II.4.4. Facteurs influençant le système des carbonates dans l'eau de mer

Le système des carbonates est directement influencé par différents processus : thermodynamiques, biologiques, d'échanges océan-atmosphère et de circulation des masses d'eau.

II.4.4.1. Effets thermodynamiques

Les variations de la température modifient les valeurs des constantes d'équilibres entre les différentes espèces carbonatées et influencent le système des carbonates. La pression partielle de CO_2 augmente avec la température et le coefficient de la solubilité diminue (Bégovic, 2001). Tandis qu'un refroidissement de la zone superficielle a pour effet d'augmenter la solubilité du CO_2 dans les eaux de surface, donc de permettre l'absorption de CO_2 atmosphérique. C'est ce qui est appelé la "pompe de solubilité".

II.4.4.2. Effets des processus biologiques

La concentration des différents constituants du système des carbonates est influencée par plusieurs activités biologiques : la photosynthèse, la respiration et la formation ou la décomposition des parties dures des espèces phytoplanctoniques ou zooplanctoniques contenant du carbonate de calcium (CaCO_3).

Durant la photosynthèse, les organismes marins autotrophes consomment du carbone inorganique et des sels nutritifs (nitrates, phosphates et éventuellement silicates) de l'eau de mer, en libérant de l'oxygène, pour fabriquer leurs matières organiques. La photosynthèse conduit donc à une diminution de pCO_2 des eaux de surface et du stock de carbone inorganique total (C_T). Par exemple, lors d'un bloom phytoplanctonique, la sous-saturation en pCO_2 peut atteindre 100 μatm (Taylor *et al.*, 1991). La matière organique ainsi formée en surface est ensuite en grande partie oxydée et biodégradée par le processus de respiration bactérienne (le plus souvent). Les eaux sous-jacentes sont enrichies en CO_2 , les sels nutritifs y sont reminéralisés et l'oxygène est utilisé durant ce processus. Ce transport de carbone vers le fond de l'océan est communément appelé "la pompe biologique".

En plus, plusieurs organismes marins (coccolites, coraux, mollusques, ...) utilisent le calcium des eaux de mer pour construire leurs squelettes ou leurs coquilles calcaires. Cette formation de carbonates de calcium entraîne une diminution de l'alcalinité totale. La formation d'une mole de CaCO_3 s'accompagne de la diminution d'une mole de C_T et de deux

moles d'alcalinité, ce qui a pour effet d'augmenter la $p\text{CO}_2$. Ce mécanisme est appelé parfois "la contre-pompe des carbonates" (Bégovic, 2001). Par contre, 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 totale.

II.4.4.3. Processus d'échanges océan-atmosphère et de circulation des masses d'eau

Un échange continu de CO_2 en phase gazeuse existe entre l'atmosphère et l'océan. Les zones de formation d'eaux profondes (hautes latitudes) sont des régions où les eaux de surface froides et chargées en CO_2 (par effet de la pompe de solubilité), pénètrent dans les couches profondes 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. Cependant, au niveau des zones d'upwelling (basses latitudes), l'équilibre de la circulation générale des masses d'eau fait remonter à la surface 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 en cours de sédimentation et à la reminéralisation de la matière organique. Les zones d'upwelling constituent donc une source de CO_2 pour l'atmosphère.

II.5. Le système des carbonates en Mer Méditerranée

Le système des carbonates de cette mer dépend premièrement de ces apports, ainsi que des échanges avec l'Océan Atlantique, la Mer Noire et, dans une moindre mesure, avec la Mer Rouge à travers le canal de Suez. Dans la vingtaine de pays riverains de la Méditerranée sont hébergés près de 187 millions habitants en 2007 (Eurostat, 2009), dont la majorité réside dans la zone côtière. Selon la FAO, la région méditerranéenne est une des principales zone touristique au monde, accueillant 100 millions de visiteurs chaque année. En conséquence, au lessivage naturel des sols et à l'érosion éolienne, s'ajoutent les apports (ou rejets) liés aux activités industrielles, agricoles et urbaines du bassin versant. De plus, les apports atmosphériques pourront venir de régions extérieures au bassin versant : Europe du Nord et régions sahariennes.

Les eaux de la Mer Méditerranée renouvellent pendant des périodes inférieures à 100 ans (Lacombe et Tchernia, 1972), relativement courtes par rapport à celles des grands océans où elles varient de 100 à 1000 ans (Goffart et Hecq, 2007). Les modifications anthropiques exacerbées sur le système des carbonates en Méditerranée peuvent donc être facilement étudiées. De plus, cette mer joue un rôle non négligeable dans le cycle de carbone océanique,

ce qui offre un autre intérêt pour comprendre et étudier le système de carbonates dans cette mer. Théoriquement, 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 (Bégovic, 2001). 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 évaluer si le rôle de la Méditerranée est susceptible d'être modifié dans le cycle océanique du carbone, 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.

Les études géochimiques en Mer Méditerranée sont assez récentes. Les premiers travaux consacrés pour l'étude du système des carbonates dans cette mer ont été concentrés dans sa partie Ouest, là où le premier site d'observation (DYFAMED, Dynamique des flux atmosphériques en Mer Méditerranée) localisé dans le Sous-bassin Liguro-Provençal (entre Nice et Calvi) a permis de relever des mesures des paramètres physico-chimiques pour estimer le carbone inorganique total (C_T) et les flux air-mer de CO_2 . Ainsi Copin-Montégut et Bégovic (2002) ont pu constater la variabilité saisonnière du pH et du C_T corrélée à l'activité biologique dans la colonne d'eau. De plus, Aït-Ameur (2007) et D'Ortenzio *et al.* (2008) ont calculé les flux air-mer de CO_2 respectivement dans le golfe du Lion et toute la Mer Méditerranée.

Les mesures des paramètres du système des carbonates en Mer Méditerranée sont peu nombreuses. Par conséquent, les études déjà citées n'ont pas permis d'estimer le C_{ANT} , mais elles ont contribué à l'étude de la séquestration de ce dernier. Les premières estimations de concentration de dioxyde de carbone anthropique et de l'acidification des eaux méditerranéennes ont été entamées par Touratier et Goyet (2009 ; 2011) et Schneider *et al.* (2010). Récemment, plusieurs missions (METEOR 51/2 [2001], BOUM [2008], METEOR 84/3 [2011]) ont inclus des mesures précises de l' A_T et du C_T pour étudier la distribution de ces paramètres en Mer Méditerranée et pour estimer les concentrations de C_{ANT} (Touratier *et al.*, 2012 ; Álvarez *et al.*, 2014). Ces études montrent la présence des alcalinités totales élevées (2560-2620 $\mu\text{mol kg}^{-1}$) en conséquence d'une salinité élevée dans cette mer. Le Bassin Oriental est caractérisé par une concentration supérieure à 2600 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ tandis que

le Bassin Occidental a toujours une concentration inférieure à $2600 \mu\text{mol kg}^{-1}$. La distribution du paramètre C_T , varie entre 2270 et $2330 \mu\text{mol kg}^{-1}$, montre des tendances opposées avec l' A_T avec de plus fortes concentrations à l'Ouest de la Méditerranée. En plus, les estimations ont montré que le C_{ANT} varie entre 37 et $70 \mu\text{mol kg}^{-1}$, indiquant que les eaux de surface de la Mer Méditerranée sont alternativement un puits et une source de CO_2 selon les saisons. En outre, ces études montrent que le Bassin Occidental se comporte comme un puits de CO_2 , le bassin Oriental se comporte comme une source de CO_2 , tandis que la Mer Méditerranée, en général, se comporte comme un très léger puits de CO_2 , sur une moyenne de 7 ans [1998-2004] (D'Ortenzio *et al.*, 2008). L'acidification de la Mer Méditerranée a été estimée, pour la première fois, par Touratier et Goyet (2011). Leurs résultats montrent que l'acidification est plus prononcée dans la Mer Méditerranée que partout ailleurs dans l'océan ouvert et que la variation de l'acidification dans cette mer est comprise entre 0,05 et 0,14 unité de pH depuis l'ère préindustrielle.

La Mer Méditerranée souffre plus que jamais des pressions anthropiques exacerbées et du changement climatique mondial. Le fait de connaître l'évolution des paramètres du système des carbonates dans cette mer, où les conséquences de ces pressions sont rapidement exprimées (augmentation de la température et de la salinité, changement des zones de formation des eaux profondes, absorption excessive de CO_2 anthropique, acidification des eaux méditerranéennes, ...), devient nécessaire pour bien comprendre les répercussions sur les écosystèmes marins. Notre étude, basée sur des mesures ponctuelles dans le temps et dans l'espace tout au long de la Mer Méditerranée contribue à : 1- mieux comprendre l'évolution et la distribution des paramètres de ce système dans les différents bassins et sous-bassins, ainsi qu'au niveau des différentes masses d'eau, 2- estimer les nouvelles concentrations du CO_2 anthropique dans les eaux méditerranéennes, 3- modéliser la variation de l'acidification actuelle et future dans cette mer.

CHAPITRE III :

ZONE D'ÉTUDE ET

MÉTHODOLOGIE

CHAPITRE III : ZONE D'ÉTUDE ET MÉTHODOLOGIE

Sommaire

III.1. Zone d'étude : Mission MedSeA

III.2. Echantillonnage, analyse et traitement des données

III.2.1. Les paramètres hydrologiques

III.2.2. L'oxygène dissous et l'utilisation apparente de l'oxygène

III.2.3. Les éléments nutritifs (phosphates et silicates)

III.2.4. L'alcalinité totale (A_T) et le carbone inorganique totale (C_T)

III.2.4.1. Principe de la mesure

III.2.4.2. L'équipement de mesure

III.2.4.2.1. Le montage de la cellule de titrage

III.2.4.2.2. Le pH-mètre

III.2.4.2.3. La burette automatique

III.2.4.2.4. L'ordinateur

III.2.4.2.5. Le thermostat

III.2.4.3. Les réactifs

III.2.4.4. Les procédures de préparation des solutions et de titrage

III.2.4.4.1. Préparation des solutions

III.2.4.4.1.1. Le titrant

III.2.4.4.1.2. Solution de calibration

III.2.4.4.2. Le procédure de titrage

III.2.4.5. Calcul et expression des résultats

III.2.4.5.1. Les équations basiques

III.2.4.5.2. Calibration du volume de la cellule

III.2.4.5.3. Traitement des données de l'eau de mer

III.2.4.6. Assurance de la qualité

III.2.4.6.1. Duplication d'analyse

III.2.4.6.2. Précision

III.3. Estimation du CO_2 anthropique (l'approche TrOCA)

III.4. Calcul du pH

III.4.1. Saisie des données et détermination des conditions de calcul

III.4.2. Calcul du pH_{2001} , préindustriel et évaluation de l'acidification

III.4.3. Degré de saturation (Ω) pour la calcite et l'aragonite

Ce chapitre est consacré à la présentation de la zone d'étude de cette thèse : les trajets de la mission MedSeA 2013 et la localisation des stations prospectées, les protocoles respectés durant l'échantillonnage, ainsi que le matériel utilisé lors de l'analyse des échantillons et le traitement des données.

III.1. Zone d'étude : Mission MedSeA

Dans le cadre du projet européen « Mediterranean Sea Acidification in a changing climate, MedSeA », une mission a été réalisée à bord du navire espagnol R/V Angeles Alvariño, entre le 2 mai et le 2 Juin 2013. Pendant cette mission, vingt deux stations ont été échantillonnées le long de la Mer Méditerranée, de la surface jusqu'au fond marin. Ses objectifs scientifiques sont bien décrits dans les liens suivants : <http://medsea-project.eu/> ; <http://medseaoceancruise.wordpress.com/>. Le parcours de la mission MedSeA (plus de 8000 km de long) a été composé de deux trajets longitudinaux (Fig.III.1 ; Tableau III.1). Durant le 1^{er} trajet, les échantillons ont été prélevés de l'Atlantique en face du port de Cadix, Espagne vers le Sous-bassin Levantin de la Méditerranée Orientale [3879 km de long ; 13 stations ; 279 points échantillonnés ; profondeur maximale échantillonnée = 3720 m]. Le 2^{ème} trajet a été conduit dans la partie Nord de la Mer Méditerranée, de Héraklion, Crète, Grèce dans le Bassin Oriental vers Barcelone, Espagne dans le Bassin Occidental [3232,5 km de long ; 8 stations ; 183 points échantillonnés ; profondeur maximale échantillonnée = 3000 m].

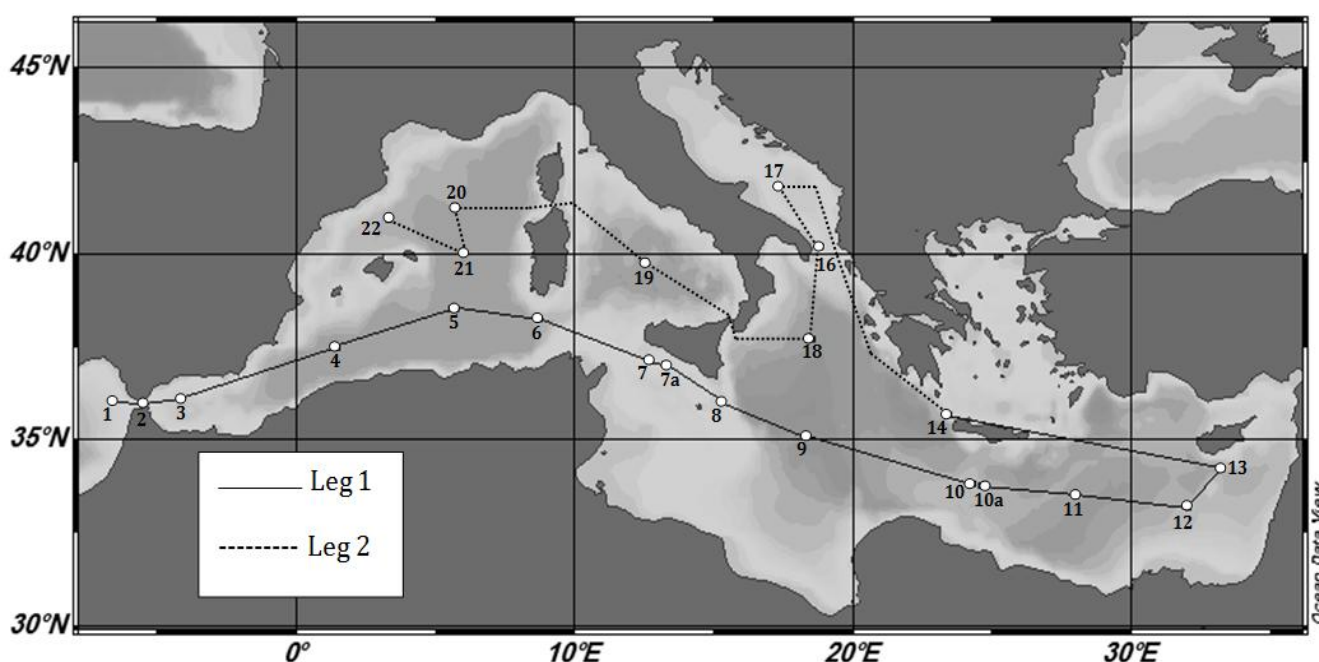


Fig.III.1. Les trajets de la mission MedSeA 2013 dans la Mer Méditerranée.

Tableau.III.1. Les caractéristiques principales des deux trajets de la mission MedSeA 2013.

Trajets	Point de départ	Point final	Longueur (Km)	Nombre de stations	Nombre des échantillons	Profondeur maximale échantillonnée (m)
1	Cadix/Espagne	Crète/Grèce	3879	13	279	3720
2	Crète/Grèce	Barcelone/Espagne	3232,5	8	183	3000

III.2. Echantillonnage, analyse et traitement des données

À bord, l'ordre de prélèvement suivant a été respecté : oxygène dissous (O_2), carbone inorganique totale/alcalinité totale (C_T/A_T), les isotopes de carbone et d'oxygène, les nutriments et enfin les échantillons destinés aux études biologiques.

III.2.1. Les paramètres hydrologiques

Les propriétés hydrologiques [salinité, S et température, T ($^{\circ}C$)] ont été mesurées *in situ* en utilisant un système électronique "CTD SBE 911plus" muni de deux électrodes associées à l'échantillonneur d'eau, la rosette. On a donc obtenu deux mesures de salinité et de température à chaque point échantillonné. Pour obtenir une seule mesure exacte de ces deux paramètres à chaque profondeur, on a fait la moyenne des deux mesures. La température potentielle (θ) et la profondeur (m) ont été calculées à partir des trois propriétés mesurées : S , T ($^{\circ}C$) et pression (db ; IOC, SCOR and IAPSO, 2010).

Les précisions des mesures sont : $\pm 0,001$ $^{\circ}C$ pour la température et $\pm 0,0003$ pour la salinité.

III.2.2. L'oxygène dissous et l'utilisation apparente de l'oxygène

Des électrodes à oxygène ont été montées sur les sondes océanographiques de la CTD *in situ*, permettant d'obtenir des profils continus de l'oxygène. Étant donné que ces électrodes sont sujettes aux effets de la température et de la pression, des dosages chimiques simultanés sur des échantillons discrets ont été effectués parallèlement sur le bateau. Les échantillons destinés à l'étude de l'oxygène dissous sont les premiers prélèvements à être effectués immédiatement après la remontée des bouteilles Niskin. Ils ont été collectés dans des bouteilles BOD calibrés de 60 ml. Les concentrations d'oxygène ont été mesurées par un titrage iodométrique de Winkler (Hansen, 1999) en utilisant un mod Mettler-Toledo. Un titreur potentiométrique DL-21 avec une électrode Pt d'anneau d'oxydo-réduction a été utilisé pour la détermination du point d'équivalence (Outdot *et al.*, 1988). La précision analytique est de $\pm 1,5$ $\mu mol\ kg^{-1}$.

L'utilisation apparente de l'oxygène (U.A.O. ou Apparent Oxygen Utilization, AOU) est la différence entre la solubilité de l'oxygène (calculée par les équations de Benson et Krause, 1984), à une condition déterminée de pression/profondeur, de température, et de salinité, et la concentration réelle (mesurée) d'oxygène (Weiss, 1970). L'U.A.O. représente la

consommation biologique d'oxygène qui a eu lieu depuis le moment où les eaux ont quitté la surface. Le qualificatif "apparent" souligne le fait que l'U.A.O. ne correspond pas exactement à l'utilisation biologique puisque des processus purement physiques peuvent provoquer de légers écarts à la saturation. Ce paramètre intègre donc les effets de la ventilation, de la biologie et de la circulation (Deutsch *et al.*, 2005). Le pourcentage de saturation de l'oxygène dépend fortement de la température. L'eau froide contient plus d'oxygène (Bertrand *et al.*, 2011). Ainsi, le pourcentage de saturation (ou de la quantité liée : l'utilisation apparente de l'oxygène) est un meilleur marqueur de l'oxygène en lui-même. La précision de calcul de l'U.A.O. a été $\pm 22.8 \mu\text{mol kg}^{-1}$.

III.2.3. Les éléments nutritifs (nitrates, phosphates et silicates)

Les échantillons destinés pour les mesures des concentrations des sels nutritifs inorganiques dissous (nitrite, NO_2 ; nitrate, NO_3 ; ammonium, NH_4 ; phosphate PO_4 ; acide silicique, H_4SiO_4) ont été pré-filtrés sur des filtres en fibre de verre (Whatman GF/F) avec des pores de taille $0,7 \mu\text{m}$, immédiatement après l'échantillonnage. Ensuite, ils ont été stockés à -20°C dans des flacons de polyéthylène jusqu'à leurs temps d'analyse.

Les échantillons ont été décongelés et analysés par colorimétrie avec un Bran + Luebbe auto-analyseur 3, selon Grasshoff *et al.* (1999), au laboratoire OGS à Trieste, Italie.

III.2.4. L'alcalinité totale (A_T) et le carbone inorganique totale (C_T)

Pour étudier le système des carbonates en Mer Méditerranée, il est convenu de mesurer les quatre paramètres suivants : l'alcalinité totale (A_T), le carbone inorganique total (C_T), le pH et la pression partielle de CO_2 ($p\text{CO}_2$). Parmi ces paramètres, si deux sont connus, les deux autres paramètres peuvent être calculés sous des conditions déterminées de température, salinité et pression (Park, 1969 ; Skirrow, 1975). Les deux paramètres mesurés dans cette étude, A_T et C_T , ont un intérêt particulier car leurs concentrations peuvent être mesurées avec une haute précision et ils sont conservatifs de sorte qu'elles ne varient pas avec la température et la pression.

Les échantillons d'eau de mer destinés à l'analyse de l' A_T/C_T ont été collectés, à toutes les stations et les profondeurs, dans des bouteilles préalablement nettoyées (lavage basique, puis lavage acide, puis rinçage à l'eau distillée) de 500 ml en verre borosilicaté en utilisant un tube de prélèvement flexible (en plastique), selon le protocole standard. Un petit volume d'air (espace libre) est conservé ($<1\%$) afin d'éviter l'accumulation de pression et négliger la perte

de CO₂ au cours du stockage. Les échantillons ont été empoisonnés avec une solution saturée de chlorure de mercure (HgCl₂) et stockés dans l'obscurité à une température constante (~ 4°C) jusqu'à leurs analyses au laboratoire IMAGES/UPVD à Perpignan, France. La mesure de ces deux paramètres a été réalisée par un titrage potentiométrique en utilisant de l'acide chlorhydrique (0,1 mol/l), ajusté à la force ionique des échantillons par l'ajout de chlorure de sodium (NaCl), dans une cellule d'analyse fermée, sans contact avec l'air extérieur. Le principe et la procédure de mesures, ainsi qu'une description complète du système utilisé pour effectuer une analyse standard sont bien détaillés dans le manuel DOE des méthodes d'analyse de CO₂ (DOE, 1994). Une brève description de cette mesure est exposée ci-dessous.

III.2.4.1. Principe de la mesure

Une quantité déterminée d'eau de mer est mise dans une cellule fermée où elle est titrée avec une solution d'acide chlorhydrique. Pour ne pas choquer les électrodes, cet acide contient un ajout déterminé de chlorure de sodium (NaCl) en fonction de la force ionique de l'eau de mer à doser. Ceci a pour effet de maintenir les coefficients d'activité approximativement constants durant le titrage. L'A_T et le C_T sont calculés à partir du volume du titrant et des données de la force électromotrice (f.e.m.) en appliquant la méthode des moindres carrés à une approche de courbe non-linéaire (DOE, 1994).

III.2.4.2. L'équipement de mesure

III.2.4.2.1. Le montage de la cellule de titrage

Une cellule de titrage fermée et thermostatée, avec un volume interne d'environ 100 cm³ ou plus, est utilisée pour cette analyse. Cette cellule est montée avec une double enveloppe à circulation d'eau «outer water jacket» pour permettre une régulation constante de la température à 25 °C tout au long du dosage (Fig.III.2). Il existe une relation optimale entre la taille de la cellule de titrage, la taille du piston et la concentration de l'acide utilisé :

$$V \text{ (burette)}/V \text{ (cellule)} \times C \text{ (HCl)} = 3,5 \times 10^{-3} \text{ mol.kg}^{-1} \quad (\text{III.1})$$

Cette équation (III.1) se base sur l'hypothèse qu'une solution avec une alcalinité totale de $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol.kg}^{-1}$ est titrée en utilisant une burette complète d'acide jusqu'à un pH final = 3 ($[\text{H}^+] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.kg}^{-1}$).

Cette cellule contient le matériel suivant (Fig.III.2) :

- une électrode combinée « mesure/référence » de pH-mètre : cette électrode mesure les moindres changements de la force électromotrice (f.e.m.) de l'eau de mer à la suite de chaque ajout d'acide,
- un thermomètre : la température a un effet direct sur la f.e.m. de l'eau de mer. Il faut donc s'assurer que la température de l'échantillon reste constante, en la surveillant par une sonde,
- un tube capillaire qui fournit de l'acide chlorhydrique de la burette automatique,
- un agitateur utilisé pour homogénéiser l'échantillon avec l'acide ajouté dans la cellule durant le titrage,
- un piston libre et mobile pendant l'ajout d'acide, permet de maintenir une pression atmosphérique constante pendant le dosage.

III.2.4.2.2. Le pH-mètre

Pour avoir des mesures précises, un pH-mètre de bonne précision (lecture à 0,1 mV) doit être connecté à l'électrode pH de la cellule et interfacé à l'ordinateur qui contrôle le titrage.

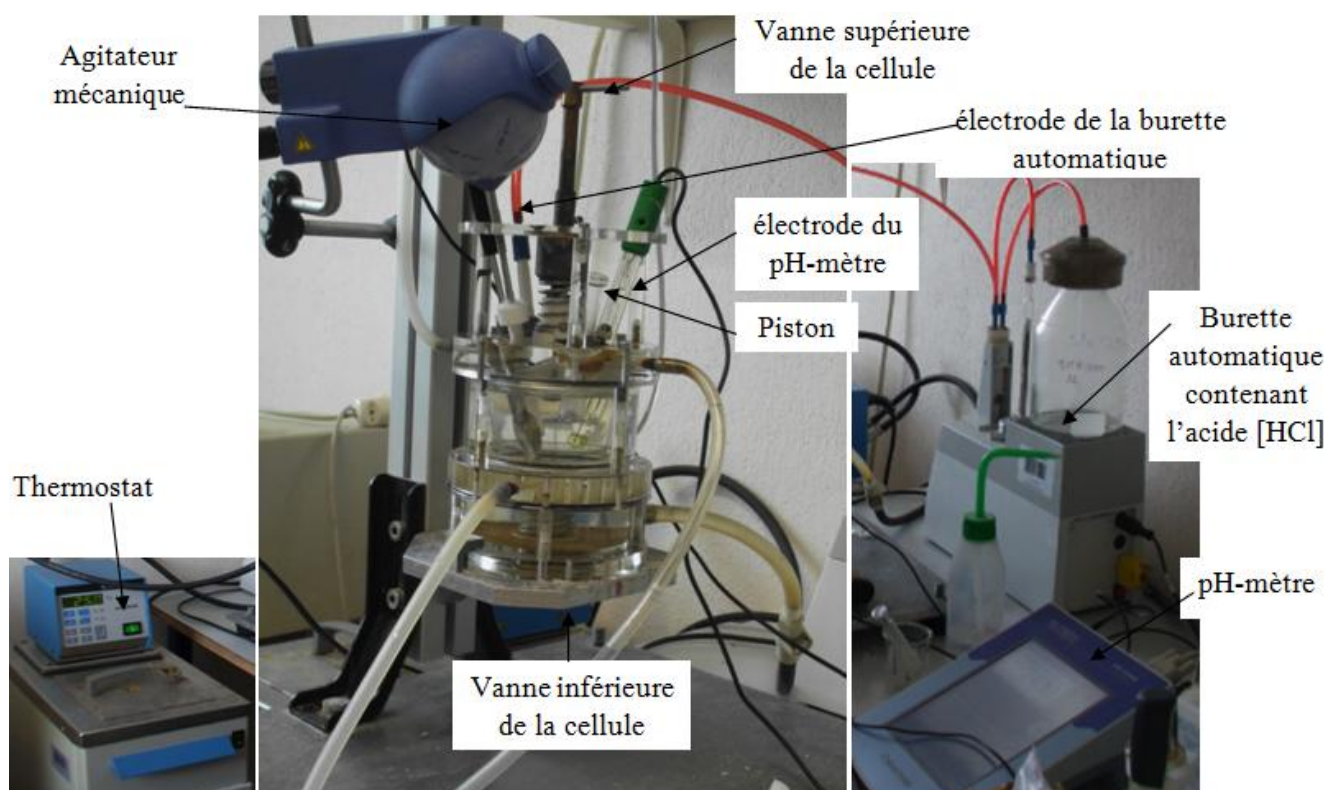


Fig.III.2. La cellule du titrage et ses accessoires

III.2.4.2.3. La burette automatique

Le piston de la burette automatique est connecté à la cellule et fourni de l'acide (HCl). Cette burette, interfacée à l'ordinateur qui contrôle le dosage, a une reproductibilité égale à $0,001 \text{ cm}^3$ par ajout.

III.2.4.2.4. L'ordinateur

Le montage entier est gouverné par un ordinateur. Ce dernier surveille et enregistre les réponses des sondes durant le titrage. Une fois le titrage terminé, les données (volume d'acide, f.e.m. et température) sont utilisées pour calculer l' A_T et le C_T .

III.2.4.2.5. Le thermostat

Pour qu'elle reste constante ($\pm 0,05^\circ\text{C}$), la température de la cellule est maintenue en utilisant un thermostat. Ce dernier assure, dans la double enveloppe de la cellule, un débit d'eau suffisant pour maintenir une température constante (25°C). Le maintien de cette température dans la cellule garantit que le facteur de Nernst du pH dans la cellule soit constant durant le titrage.

III.2.4.3. Les réactifs

Les réactifs suivants sont utilisés dans le titrage :

- Acide chlorhydrique (HCl ; $0,1 \text{ mol/l}$),
- Chlorure de sodium (NaCl ; ajouté dans la solution acide, selon la salinité des échantillons),
- Eau distillée/déionisée.

III.2.4.4. Les procédures de préparation des solutions et de titrage

III.2.4.4.1. Préparation des solutions

III.2.4.4.1.1. Le titrant

On prépare une solution d'HCl en ajoutant suffisamment de NaCl pour réguler la force ionique totale de manière à ce qu'elle soit proche de celle de l'eau de mer échantillonnée. La concentration de l'acide dépend des tailles de la burette et de la cellule. Pour que la molalité du titrant soit égale à celle de l'eau de mer ($0,7 \text{ mol.kg}^{-1}$), on ajoute 41,3

kg de NaCl dans un kilogramme d'HCl. L'acide préparé, prêt à l'emploi, a donc une concentration égale à $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$.

III.2.4.4.1.2. Solution de calibration

Pour ajuster le volume de la cellule, après le changement d'acide ou si une électrode est déplacée de sa place originale accidentellement, on effectue des mesures par des solutions d'eau de mer de référence (nommée batch) dont les A_T et C_T sont bien connus (Andrew Dickson, CA, USA). Si les mesures d' A_T et du C_T sont similaires à celles du batch, le volume de la cellule est donc constant. Si non, on calcule le nouveau volume de la cellule d'une manière à obtenir les mêmes mesures connues du batch.

III.2.4.4.2. Le procédure de titrage

Tout d'abord, les échantillons à titrer sont amenés dans le lieu d'analyse pour qu'ils aient une température similaire à celle régulée durant le titrage, avant de remplir la cellule. Le laboratoire d'analyse a une température régulée de 25°C . Pour compléter cette régulation, on met les échantillons dans le bac du thermostat, une trentaine minutes, avant de les analyser pour s'assurer qu'ils ont la même température de la cellule.

Ensuite, deux rinçages de la cellule doivent être réalisés en faisant fonctionner l'agitateur. On remplit toute la cellule une première fois avec l'échantillon à analyser puis on vidange. La deuxième fois, seulement une moitié de cette cellule est remplie puis vidée. Lors du troisième remplissage, destiné à être titré, la cellule est remplie en laissant l'eau de mer déborder deux fois le volume de la cellule (cela prend le double du temps d'un seul remplissage). De cette sorte, la cellule est remplie avec un échantillon qui n'a pas été mis en contact avec l'air ambiant. Durant la dernière étape, l'agitateur est éteint pour éviter la pénétration du CO_2 de l'air dans l'échantillon.

Par la suite, on ferme la cellule en s'assurant que le piston est entièrement dans le logement initial de la cellule et qu'il n'y a pas de bulles d'air à l'intérieur. Après cette étape, on actionne l'agitateur, puis on commence à ajouter de l'acide par petits incréments ($0,1\text{-}0,5 \text{ cm}^3$). Après chaque ajout d'acide, lorsque le pH se stabilise, l'ordinateur enregistre le volume total d'acide ajouté et la f.e.m. de l'eau de mer dans la cellule.

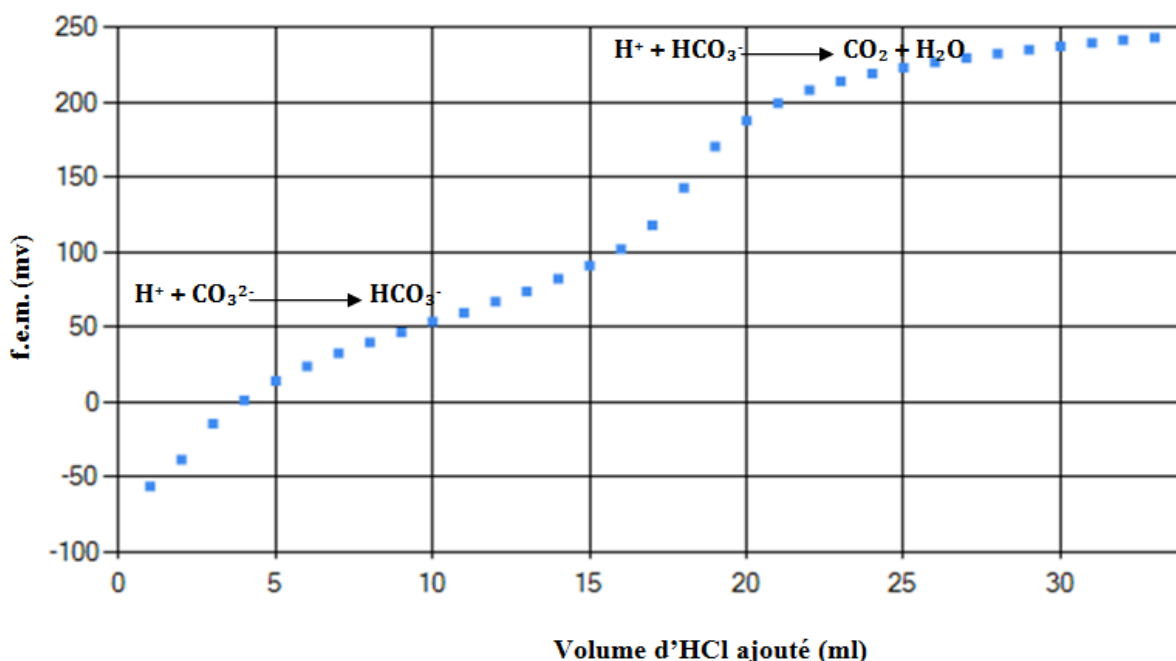


Fig.III.3. Courbe théorique du titrage.

Une fois que la quantité d'acide totale ajoutée à l'échantillon est suffisante pour atteindre un pH final d'analyse d'environ 3, le titrage est terminé et les données résultantes sont ensuite utilisées pour calculer l' A_T et le C_T de l'échantillon en se basant sur une évaluation non linéaire des moindres carrés des données.

III.2.4.5. Calcul et expression des résultats

Comme des protons (H^+) chargés positivement sont ajoutés à l'échantillon, ils réagissent avec les ions carbonates (CO_3^{2-}) en les convertissant en ions bicarbonates (HCO_3^-), ce qui provoque le premier point d'inflexion sur la courbe de titrage. En continuant l'ajout de l'acide chlorhydrique dans l'eau de mer, tous les ions bicarbonates sont ensuite convertis en CO_2 , ce qui engendre l'apparition d'un deuxième point d'inflexion sur la courbe de titrage (Fig.III.3).

III.2.4.5.1. Les équations basiques

L'équation définissant l'alcalinité totale est :

$$A_T = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [B(OH)_4^-] + [OH^-] + [HPO_4^{2-}] + 2[PO_4^{3-}] + [SiO(OH)_3^-] + [NH_3] + [HS^-] + \dots - [H^+]_F - [HSO_4^-] - [HF] - [H_3PO_4] - \dots; \quad (III.2)$$

les crochets représentent les concentrations totales des constituants de l'échantillon, $[H^+]_F$ est la concentration libre de l'ion d'hydrogène et les points de suspension correspondent aux

espèces d'acide ou de base additionnelles, mineures qui sont négligées parce qu'elles sont non-identifiées ou présentes en très petite quantité.

L'équation définissant le carbone inorganique total est :

$$C_T = [CO_2^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] ; \quad (III.3)$$

où les crochets représentent les concentrations totales des constituants de l'échantillon et $[CO_2^*]$ représente la concentration totale de tout le CO_2 déionisé.

L'équation (III.2) est utilisée pour définir une condition du proton correspondant au point d'équivalence :

$$[H^+]F + [HSO_4^-] + [HF] + [H_3PO_4] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [B(OH)_4^-] + [OH^-] + [HPO_4^{2-}] + 2[PO_4^{3-}] + [SiO(OH)_3^-] + [NH_3] + [HS^-] \text{ (noter que la présence des espèces mineures non-identifiées a été ignorée dans cette expression).} \quad (III.4)$$

À n'importe quel point du titrage, la concentration totale analytique de l'ion d'hydrogène (C_H ; relative à cette condition du proton) est donnée par cette expression :

$$C_H = [H^+]F + [HSO_4^-] + [HF] + [H_3PO_4] - [HCO_3^-] - 2[CO_3^{2-}] - [B(OH)_4^-] - [OH^-] - [HPO_4^{2-}] - 2[PO_4^{3-}] - [SiO(OH)_3^-] - [NH_3] - [HS^-] ; \quad (III.5)$$

La concentration analytique initiale de l'ion d'hydrogène est donc l'opposé de l' A_T . À n'importe quel point du titrage, après l'ajout de m (g) d'acide chlorhydrique de concentration C à m_0 (g) de l'échantillon :

$$C_H = m C - m_0 A_T / m_0 + m ; \quad (III.6)$$

Ceci qui peut être assimilée à l'expression précédente du C_H :

$$m C - m_0 A_T / m_0 + m = [H^+]F + [HSO_4^-] + [HF] + [H_3PO_4] - [HCO_3^-] - 2[CO_3^{2-}] - [B(OH)_4^-] - [OH^-] - [HPO_4^{2-}] - 2[PO_4^{3-}] - [SiO(OH)_3^-] - [NH_3] - [HS^-] ; \quad (III.7)$$

Cette équation (III.7) est la base de tous les calculs inclus dans cette procédure. Elle est utilisée avec l'équation de Nernst :

$$E = E^0 - (RT/F) \ln[H^+] ; \quad (III.8)$$

qui relie la f.e.m. du pH de la cellule à la concentration totale de l'ion d'hydrogène (y compris l'effet de l'ion de sulfate), ainsi qu'aux relations qui expriment la concentration individuelle de chaque espèce en fonction des concentrations totales et des constantes d'équilibre appropriés (voir Annexe I, Tableau A.I.2).

III.2.4.5.2. Calibration du volume de la cellule

Pour assurer le bon fonctionnement de la cellule d'analyse, il est parfois nécessaire de changer les électrodes ou nettoyer le piston. Par conséquent, le volume de la cellule peut être

modifié et exigera donc qu'il soit mesuré de nouveau. Pour mesurer ce volume, on se base sur :

- le volume de la cellule, V_0 , qui est connu approximativement,
- la concentration de l'acide qui est connue exactement,
- l'alcalinité totale de la solution de calibration (matériel de référence certifié/batch) qui est connue avec précision.

La cellule est remplie avec une solution de calibration d' A_T et de C_T connus. Cette solution est titrée avec l'HCl de concentration connue. La f.e.m. et les données du volume sont ensuite utilisées pour calculer le nouveau volume de la cellule V_0 comme suivant : tout d'abord, on suppose une valeur approximative du volume (V_0'), l' A_T calculée est donc liée au volume réel (V_0) et à l' A_T réelle par cette équation :

$$V_0 \approx V_0' A_T' / A_T; \quad (\text{III.9})$$

Afin d'obtenir un ensemble cohérent des volumes, cette équation est réitérée plusieurs fois (2 à 4 fois). Pour réduire l'incertitude associée avec V_0 , la moyenne des valeurs obtenues dans les calculs ultérieurs est toujours prise en considération.

III.2.4.5.3. Traitement des données de l'eau de mer

Une fois le volume de la cellule (V_0) et la concentration de l'acide titrant (C) connus, les données de volumes et de f.e.m. obtenues lors du titrage de l'échantillon de l'eau de mer, sont utilisées pour calculer l'alcalinité totale et le carbone inorganique total dans l'échantillon. L'annexe II présente un exemple de calcul sur un ensemble de données.

Un programme informatique calcule l' A_T et le C_T de l'échantillon à partir des données du titrage effectué. Le calcul de ce programme se base sur une évaluation non linéaire des moindres carrés des données. Il exige la connaissance de la salinité ($\pm 0,1$) et des concentrations totales de plusieurs sels nutritifs (comme le phosphate, le silicate, etc.) de l'eau de mer afin de calculer sa densité et les constantes d'équilibres appropriées dans la procédure du traitement des données. Comme le titrage est fait avec une solution de NaCl de molalité $0,7 \text{ mol.kg}^{-1}$, le programme sélectionne les constantes de dissociation appropriées et fixe les concentrations totales des espèces (comme le sulfate, fluorure, phosphate, silicate,...) à zéro.

III.2.4.6. Assurance de la qualité

Le programme évalue la qualité de chaque titrage en examinant les valeurs des résidus, Δ_i et la qualité d'ajustement :

$$S = (\sum_i \Delta_i^2 / (m-n))^{1/2} ; \quad (\text{III.10})$$

avec m le nombre total des points du titrage et n le nombre des paramètres ajustés ($n = 4$; E° , A_T , C_T et pK_1).

III.2.4.6.1. Duplication d'analyse

Dans le but d'examiner la qualité et la reproductibilité des mesures et de détecter le moindre changement dans le volume de la cellule ou dans le fonctionnement de l'acide et des électrodes, des analyses sont dupliquées sur des échantillons d'eau de mer (des échantillons prélevés dans les mêmes conditions, à Banyuls Sur Mer) de salinité connue. On note que les résultats doivent être constants pour valider le titrage.

III.2.4.6.2. Précision

Afin de contrôler l'exactitude des concentrations de l' A_T et du C_T , des mesures de 26 bouteilles d'eau de mer de référence certifié/Batches (Andrew Dickson, CA, USA, batch 85, 86 and 128) ont été réalisées. L' A_T et le C_T certifiés de chaque batch utilisé sont mentionnés dans le tableau III.2 avec les concentrations moyennes obtenues après leurs titrages.

Tableau.III.2. Les concentrations d' A_T et de C_T des échantillons d'eau de mer (de Banyuls Sur Mer) et des batches certifiés utilisés dans le calcul du volume de la cellule et de la précision du titrage, ainsi que les moyennes obtenues après leurs titrages.

Les échantillons titrés	Nombre des bouteilles titrées	A_T certifiée ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	C_T certifié ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	A_T moyenne ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	C_T moyen ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)
Batch 85	5	$2184,03 \pm 0,79$	$2000,44 \pm 0,43$	$2185,79 \pm 9$	$1998,61 \pm 10$
Batch 86	13	$2175,56 \pm 0,67$	$1998,37 \pm 0,54$	$2175,9 \pm 1$	$1997,66 \pm 4$
Batch 128	8	$2240,28 \pm 0,76$	$2013,54 \pm 0,66$	2242 ± 4	2014 ± 6
Echantillons d'eau de mer (Banyuls Sur Mer)	261	-	-	$2565,64 \pm 2$	$2287,85 \pm 4$

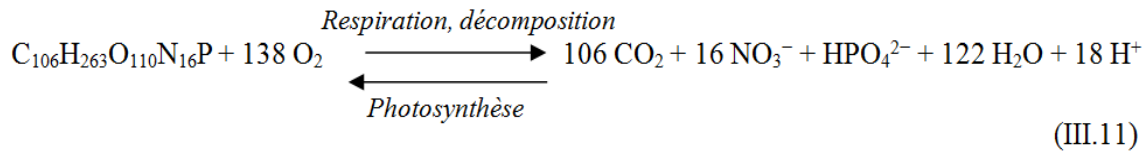
La précision des mesures d' A_T et du C_T a été déterminée à $\pm 2 \mu\text{mol kg}^{-1}$ pour l' A_T et $\pm 4 \mu\text{mol kg}^{-1}$ pour le C_T , en titrant 261 échantillons d'eau de mer collectés aux mêmes conditions de température et de salinité à Banyuls Sur Mer, Sud de la France. Alors que l'exactitude des mesures d' A_T et du C_T a été déterminée à $\pm 1 \mu\text{mol kg}^{-1}$ pour l' A_T et $\pm 4 \mu\text{mol kg}^{-1}$ pour le C_T , en analysant 26 bouteilles de trois types différentes de batches (Tableau III.2)

dans le but d'examiner : 1- la sensibilité des électrodes à des concentrations d' A_T et de C_T différentes et 2- la précision de l'analyse.

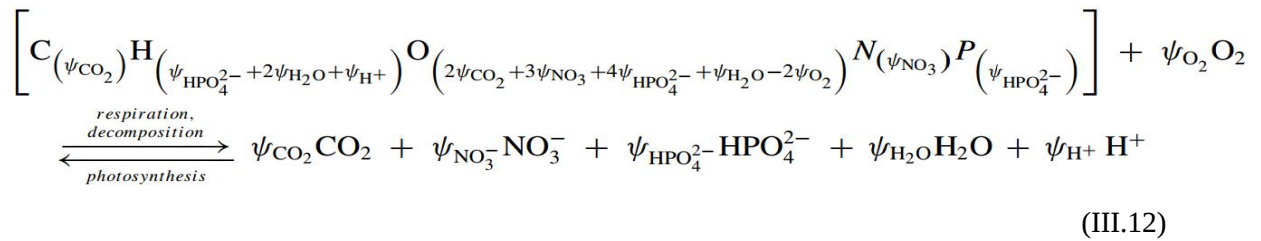
III.3. Estimation du CO_2 anthropique (l'approche TrOCA)

Dans le but d'estimer le dioxyde de carbone anthropique (C_{ANT}) par le modèle TrOCA, quatre paramètres sont utilisés : la température potentielle (θ), l'oxygène dissous (O_2), le carbone inorganique total (C_T) et l'alcalinité totale (A_T). Une description de cette approche est détaillée par Touratier et Goyet (2004) et Touratier *et al.* (2007).

L'approche TrOCA est basée, comme la plupart des autres approches d'estimation de C_{ANT} , sur l'équation de Redfield :



Cependant, il y a quelques variations dans les coefficients de Redfield comme le montre plusieurs études réalisées dans différentes parties de l'océan (Takahashi *et al.*, 1985 ; Anderson et Sarmiento, 1994 ; Körtzinger *et al.*, 2001). En utilisant une notation symbolique (ψx) pour les coefficients de l'équation, l'équation de Redfield peut être réécrite de la manière suivante :



En profondeur, le C_T varie selon la respiration et la dissolution du carbonate de calcium (III.13), ce dernier phénomène est estimé en utilisant l' A_T (Brewer, 1978 ; Goyet et Brewer, 1993).

$$C_T = \frac{\psi_{CO_2}}{\psi_{O_2}} O_2 + \frac{1}{2} \left[A_T + \frac{(\psi_{H^+} - \psi_{HPO_4^{2-}})}{\psi_{O_2}} O_2 \right] \quad (III.13)$$

Réorganisant l'équation (III.13) et appliquant les mêmes lois de construction que Broecker (1974) pour les traceurs NO et PO, conduisent à la définition du traceur « semi-conservatif » TrOCA comme suivant :

$$\text{TrOCA} = \text{O}_2 + a (\text{C}_T - 0,5\text{A}_T) \quad (\text{III.14})$$

$$\text{avec } a = \frac{\psi_{\text{O}_2}}{\psi_{\text{CO}_2} + \frac{1}{2}(\psi_{\text{H}^+} - \psi_{\text{HPO}_4^{2-}})} = 1,279$$

Ce traceur est très utile pour caractériser les différentes masses d'eau. Cependant, il a été montré qu'il s'écarte significativement du comportement conservatif dans les eaux considérées « contaminées » par le C_{ANT} .

Le traceur « conservatif » TrOCA° , qui est similaire au traceur TrOCA mais sans aucune contribution anthropique, est définie comme suit :

$$\text{TrOCA}^\circ = \text{O}_2^\circ + a (\text{C}_T^\circ - 0,5\text{A}_T^\circ) \quad (\text{III.15})$$

où O_2° , C_T° et A_T° sont les concentrations 'préindustrielles' d' O_2 , de C_T et de l' A_T . Puisque l' A_T n'est pas influencée par l'augmentation du CO_2 anthropique (Chen et Millero, 1979 ; Goyet *et al.*, 1999), $\text{A}_T^\circ = \text{A}_T$. Considérant que le rapport d'échange O_2/CO_2 de la combustion des combustibles fossiles est égal à -1,4 (Keeling et Shertz, 1992) et que les contributions relatives d' O_2 et du CO_2 dans l'atmosphère (~ 21% et 0,04% respectivement), il est clair que le réservoir atmosphérique en CO_2 est 500 fois plus sensible à la pression anthropique que le réservoir en O_2 . Il est donc supposé que la distribution d'oxygène, à large échelle, à l'intérieur de l'océan n'est pas affectée, significativement, par les activités humaines, ce qui se traduit par $\text{O}_2^\circ \approx \text{O}_2$. La concentration de C_{ANT} est ensuite estimée, d'après les deux équations (III.14) et (III.15), comme suivant :

$$\text{C}_{\text{ANT}} = \text{C}_T - \text{C}_T^\circ = \text{TrOCA} - \text{TrOCA}^\circ/a \quad (\text{III.16})$$

Initialement, TrOCA° a été calculé en fonction de θ exclusivement (Touratier et Goyet, 2004), mais une équation améliorée, déduite des traceurs ^{14}C et de CFC-11, a été établie en se basant sur θ et A_T (Touratier *et al.*, 2007) :

$$\text{TrOCA}^\circ = e^{\frac{(7,511 - (1,087 \times 10^{-2})\theta - (7,81 \times 10^5)/\text{A}_T^2)}{}} \quad (\text{III.17})$$

Après la saisie des quatre paramètres (θ , O_2 , A_T et C_T) nécessaires pour appliquer l'approche TrOCA par le programme ODV (Ocean Data View), l'estimation du C_{ANT} sera facilement effectuée en utilisant l'équation suivante :

$$C_{\text{ant}} = \frac{O_2 + 1.279 \left[C_T - \frac{1}{2} A_T \right] - e^{(7.511 - (1.087 \times 10^{-2})\theta - (7.81 \times 10^5 / A_T^2))}}{1.279}$$

(III.18)

Dans notre étude, la précision des concentrations estimées de C_{ANT} en utilisant l'approche TrOCA est $\pm 8,7 \mu\text{mol kg}^{-1}$ au dessous de 300 m.

III.4. Calcul du pH

Le pH_{2013} des eaux méditerranéennes collectées durant la mission de MedSeA en mai 2013, a été estimé en utilisant le programme « CO₂Sys EXCEL Macro », version 2.1, configuré par Pierrot *et al.* (2006). Le tableau d'Excel Macro calcule les concentrations des paramètres du système de carbonates si deux des paramètres sont fournis avec la température, la pression et les concentrations totales de phosphate et de silicate. Les quatre paramètres du système de carbonates sont: A_T = alcalinité totale, C_T = carbone inorganique total, pH = acidité, pCO_2 ou $f\text{CO}_2$ = pression partielle de CO₂ ou la fugacité de CO₂.

III.4.1. Saisie des données et détermination des conditions de calcul

Avant de commencer le calcul du pH_{2013} , on détermine les constantes apparentes de dissociation de carbonate à utiliser, ainsi que la constante de dissociation de KHSO_4^- , l'échelle de pH pour les valeurs de pH d'entrée/sortie, et la formulation totale en Bore. Dans notre étude, les calculs du pH_{2013} ont été faits en utilisant les données de la mission MedSeA 2013 et en se basant sur les constantes de dissociation de carbonate (K_1 et K_2) de Goyet et Poisson (1989), la constante de dissociation de KHSO_4^- de Dickson (1990), l'échelle de pH « Seawater scale (mol/kg-SW) » (Chapitre II, II.4.2) et la formulation totale en Bore de Uppström (1974).

Les conditions d'entrée sont celles régnantes durant l'analyse. La pression d'entrée serait 1 db et la température d'entrée serait la température de l'analyse (généralement 25 °C pour l' A_T et le C_T). Les conditions de sortie sont la température et la pression à laquelle on souhaite calculer les paramètres (les données *in situ*). Pour éliminer l'effet de la température sur le pH, on a fixé la pression et la température respectivement à 1 (dbars) et 25 °C. On se réfère au pH calculé à 25 °C par « pH_{25} ».

Entrée:

- Salinité, température et pression (ou profondeur ; conditions d'entrée),
- Silicate et phosphate totaux,
- Deux paramètres connus du système de carbonates (A_T ou C_T ou pH ou pCO_2 ou fCO_2),
- La température et la pression (ou la profondeur) d'après lesquelles les paramètres vont être calculés (conditions de sortie).

Sortie:

- Les deux autres paramètres du système de carbonates,
- Contribution à l'alcalinité,
- Spéciation des carbonates,
- Degré de saturation (Ω) pour la calcite et l'aragonite.

III.4.2. Calcul du $pH_{\text{préindustriel}}$ et évaluation de l'acidification

Le pH préindustriel est estimé, en utilisant le programme d'Excel « CO₂Sys EXCEL Macro », des données d' A_T 2013 parce qu'il n'est pas affecté par l'accumulation de CO₂ anthropique dans l'eau de mer (Section III.3). Le C_T utilisé pour le calcul du $pH_{\text{préindustriel}}$ est le C_T préindustriel calculé de la différence entre la distribution du C_T 2013 et du C_{ANT} 2013 :

$$C_{T \text{ préindustriel}} = C_{T \text{ 2013}} - C_{ANT \text{ 2013}} \quad (\text{III.19})$$

Ensuite, l'évolution du pH a été évaluée en calculant la différence des pH (ΔpH) entre les périodes qui nous intéressent (2013 et période préindustrielle dans cette étude) afin d'examiner la situation actuelle de l'acidification en Mer Méditerranée.

III.4.3. Degré de saturation (Ω) pour la calcite et l'aragonite

De même, le programme « CO₂Sys EXCEL Macro » a été utilisé pour estimer le degré de saturation des eaux méditerranéennes en calcite et en aragonite, parallèlement avec le calcul du pH, en saisissant les données de deux paramètres du système des carbonates, la température, la pression et la salinité de l'eau de mer.

Le produit de solubilité (K_{ps}) est calculé à la fois pour la calcite et l'aragonite. Les états de saturation sont donnés en termes d'oméga et le rapport de solubilité est défini comme :

$$\text{Oméga } (\Omega) = [\text{CO}_3^{2-}] * [\text{Ca}^{2+}] / K_{ps} \quad (\text{III.20})$$

Ainsi, les valeurs d'oméga < 1 représentent des conditions de sous-saturation, et les valeurs d'oméga > 1 représentent des conditions de sursaturation.

La concentration en calcium $[\text{Ca}^{2+}]$, est supposée d'être proportionnelle à la salinité, et le carbonate $[\text{CO}_3^{2-}]$ est calculé à partir du C_T , du pH, et des valeurs de K_1 et K_2 de l'acide carbonique.

CHAPITRE IV :
DISTRIBUTION DU SYSTÈME
DES CARBONATES DANS LA
MER MÉDITERRANÉE DURANT
MAI 2013

CHAPITRE IV : DISTRIBUTION DU SYSTÈME DES CARBONATES DANS LA MER MÉDITERRANÉE DURANT MAI 2013

Sommaire

IV.1. Distribution générale des paramètres hydrologiques et du système des carbonates en Mer Méditerranée

IV.1.1. La température, T ($^{\circ}\text{C}$)

IV.1.2. La salinité, S

IV.1.3. L'oxygène dissous, O_2 ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) et l'utilisation apparente de l'oxygène (UAO ; ($\mu\text{mol kg}^{-1}$))

IV.1.4. L'alcalinité totale, A_T ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)

IV.1.5. Le carbone inorganique total, C_T ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)

IV.1.6. Le rapport C_T/A_T

IV.2. Comparaison entre le Nord et le Sud de la Mer Méditerranée

IV.3. Distribution des paramètres hydrologiques et du système des carbonates dans les différents bassins et sous-bassins méditerranéens

IV.3.1. Station atlantique (Ouest du détroit de Gibraltar)

IV.3.2. Détroit de Gibraltar

IV.3.3. Comparaison entre les bassins Occidental et Oriental

IV.3.4. Les caractéristiques des sous-bassins méditerranéens

IV.3.4.1. Les sous-bassins occidentaux

IV.3.4.1.1. Sous-bassin Alboran

IV.3.4.1.2. Sous-bassin Algéro-Provençal

IV.3.4.1.3. Sous-bassin Liguro-Provençal

IV.3.4.1.4. Sous-bassin Tyrrhénien

IV.3.4.2. Les sous-bassins orientaux

IV.3.4.2.1. Sous-bassin Ionien

IV.3.4.2.2. Sous-bassin Adriatique

IV.3.4.2.3. Sous-bassin Levantin

IV.3.4.2.4. Sous-bassin Égée

IV.4. Conclusion

Le changement climatique, qui touche la Mer Méditerranée, influence les cycles biogéochimiques dans cette mer, en particulier le cycle du carbone. Ce dernier est une préoccupation majeure, car il est directement impacté par la pression anthropique, particulièrement par les émissions anthropiques de CO_2 qui augmentent la pression partielle de CO_2 dans l'atmosphère depuis le début de l'ère industrielle. Relativement, peu d'études ont été réalisées pour comprendre et quantifier le système des carbonates dans la Mer Méditerranée (Bassin Occidental : Alekin (1972), Millero *et al.* (1979), Copin-Montégut (1993), De Carlo *et al.* (2011) ; Canal de Sicile : Chernyakova (1976) ; Bassin Oriental : Mattia *et al.* (2013)), ainsi que pour évaluer son évolution dans le contexte du changement climatique et d'acidification des océans (Schneider *et al.*, 2010 ; Touratier et Goyet, 2009 ;

2011). Toutefois, la quantité des mesures de bonne qualité des propriétés du système des carbonates (pH ; alcalinité totale, A_T ; carbone inorganique total, C_T ; pression partielle de CO_2 , pCO_2) à travers l'ensemble de la Mer Méditerranée est restée rare jusqu'à la dernière décennie (Tanhua *et al.*, 2013). Les missions océanographiques les plus récentes, y compris des mesures des paramètres du système des carbonates, ont été effectuées (de 2001 jusqu'à présent) pour la section Nord-Est de la Mer Méditerranée en analysant les principaux gradients chimiques (Schneider *et al.*, 2007 ; Touratier and Goyet, 2011 ; Tanhua *et al.*, 2013).

Ce chapitre vise à contribuer à la quantification et la compréhension du système des carbonates en Mer Méditerranée. Il est basé sur des données fiables et très récentes collectées durant la mission MedSeA 2013 effectuée pendant le mois de mai. Ainsi, les résultats des différents bassins méditerranéens peuvent être facilement comparés. De plus, ce chapitre met l'accent sur les distributions verticales et horizontales des paramètres hydrologiques et du système des carbonates au niveau de différentes masses d'eau dans les sous-bassins méditerranéens.

IV.1. Distribution générale des paramètres hydrologiques et du système des carbonates en Mer Méditerranée

Afin de bien présenter les variations des différents paramètres dans les couches supérieures (très influencées par la variabilité saisonnière biologique) et dans la colonne d'eau entière, les schémas présentés ci-dessous sont découpés en deux parties : de 0 à 300 m et de 300 m (au dessous de la couche de mélange hivernale) jusqu'au fond marin.

La Mer Méditerranée est un système dynamique, avec des variabilités temporelles et spatiales significatives. Dans cette mer, plusieurs structures permanentes interagissent avec des tourbillons et des remous intermittents. Ainsi, la compréhension des systèmes hydrodynamiques et hydrologiques de la Mer Méditerranée est nécessaire pour mieux expliquer son système biogéochimique. Les trajets de la mission sont illustrés dans la Fig.III.1 du chapitre III.

IV.1.1. La température, T (°C)

Comme conséquence de la perte de chaleur et de l'évaporation excessive à la surface de l'eau de mer, en particulier dans le Sous-bassin Levantin (Mariotti *et al.*, 2002 ; Bergamasco et Malanotte-Rizzoli, 2010), la tendance générale de la T (°C) présente une

augmentation globale vers l'Est avec une très nette hausse (de 4 ± 1 °C) dans les couches de surface et une moindre élévation (de $2 \pm 0,5$ °C) dans les couches profondes (Fig.IV.1). Durant le mois de mai 2013, la température de l'eau méditerranéenne varie entre un minimum de 13,02 °C, à 650 m dans le Sous-bassin Liguro-Provençal, et un maximum de 21,8 °C en face du delta du Nil, dans la couche de surface du Bassin Oriental.

Tableau.IV.1. Les amplitudes de variation spatiale (3D) des paramètres hydrologiques et du système de CO₂ mesurés dans la Mer Méditerranée durant la mission MedSeA en mai 2013.

Paramètre	Min.	Max.
T (°C)	13,02	21,8
S	36,29	39,18
O ₂ (μmol kg ⁻¹)	164,0	267,1
A _T (μmol kg ⁻¹)	2377,0	2666,0
C _T (μmol kg ⁻¹)	2095,0	2359,0

- Les données de 445 points échantillonnés ont été prises en considération
- Les données de la station Atlantique ont été exclues

IV.1.2. La salinité, S

En général, des salinités élevées (moyenne $38,5 \pm 0,5$) ont été enregistrées dans la Mer Méditerranée, appelée aussi "bassin d'évaporation". Sans surprise, la salinité la plus élevée a été mesurée dans le Bassin Oriental (max. 39,18 en face du delta du Nil, à environ 5 m de profondeur), tandis que les salinités les plus basses ont été observées en surface du Bassin Occidental et du détroit de Gibraltar (min. 36,29 à la surface du détroit de Gibraltar, ~ 20 m ; Tableau IV.1). Les schémas de la salinité montrent globalement que ce paramètre a les mêmes tendances que celles de la température (Fig.IV.2). La moyenne annuelle du budget "évaporation moins précipitation (E-P)" est positive sur l'ensemble de la Mer Méditerranée ($350-750$ mm an⁻¹), en particulier dans le Sous-bassin Levantin où E-P est supérieur à 750 mm an⁻¹. Par conséquent, cette mer est considérée comme un "bassin de concentration", ainsi le Sous-bassin Levantin est classifié parmi les régions qui fournissent une quantité d'eau maximale à l'atmosphère (Mariotti *et al.*, 2002).

En outre, les précipitations annuelles correspondent à environ la moitié de l'évaporation et des décharges des rivières avec un déficit d'eau douce d'environ 2500 km³ an⁻¹ (EEA, 1999). Par conséquent, on considère généralement que les apports de sel par les fleuves et les apports atmosphériques sont négligeables, de même que la dissolution des sels fossiles des sédiments ou encore les effets de lacs de saumures au fond du Bassin Oriental.

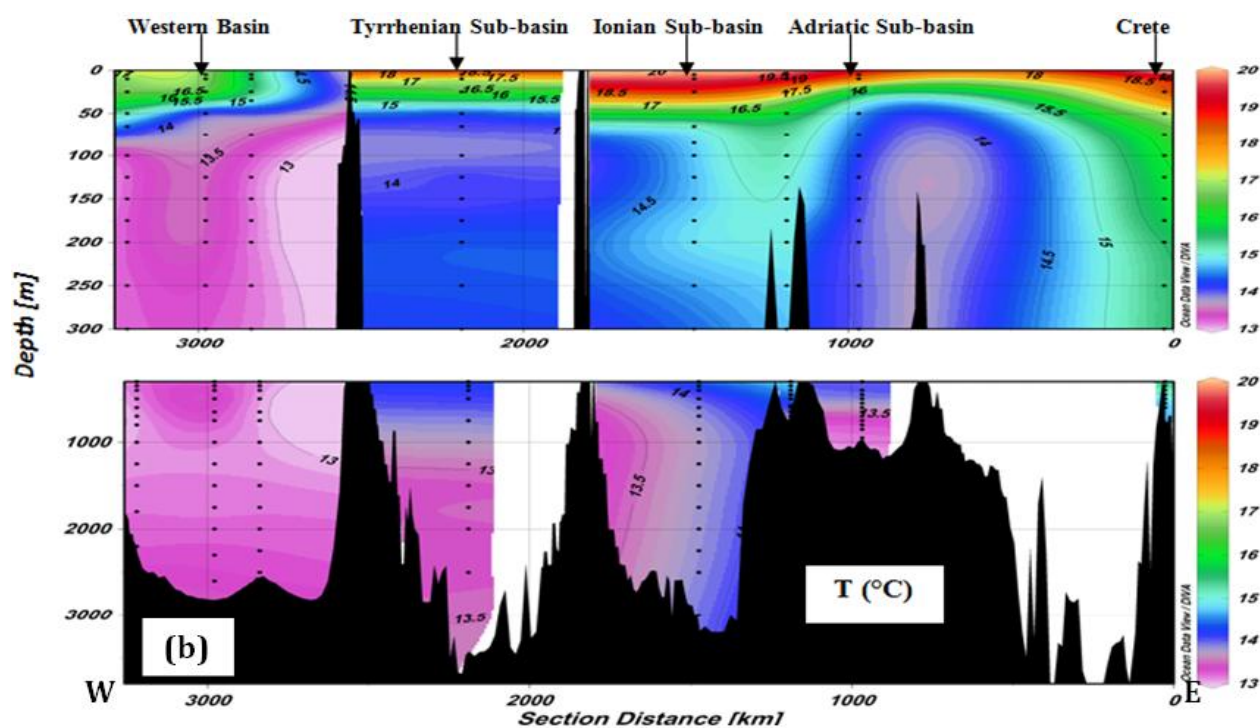
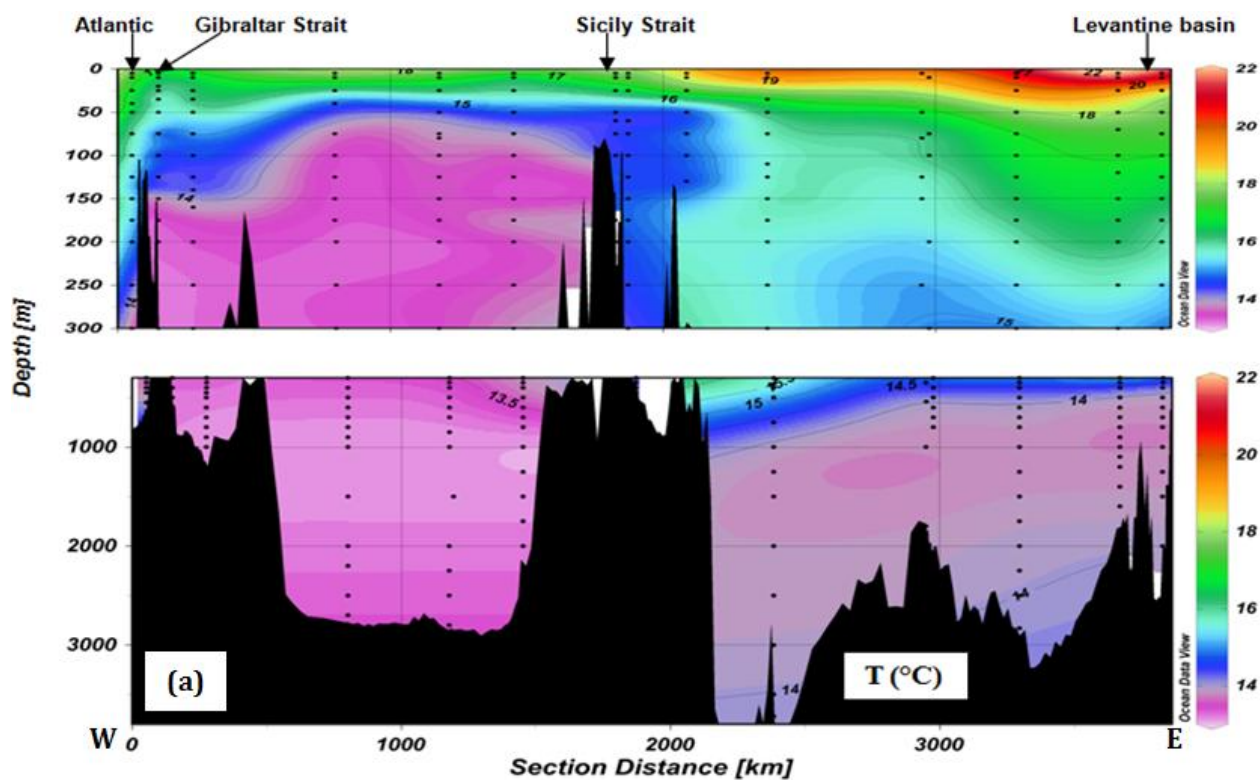


Fig.IV.1. La distribution verticale de la température (T ; °C) tout au long des 1^{er} (a) et 2^{ème} (b) trajets de la mission MedSea en mai 2013.

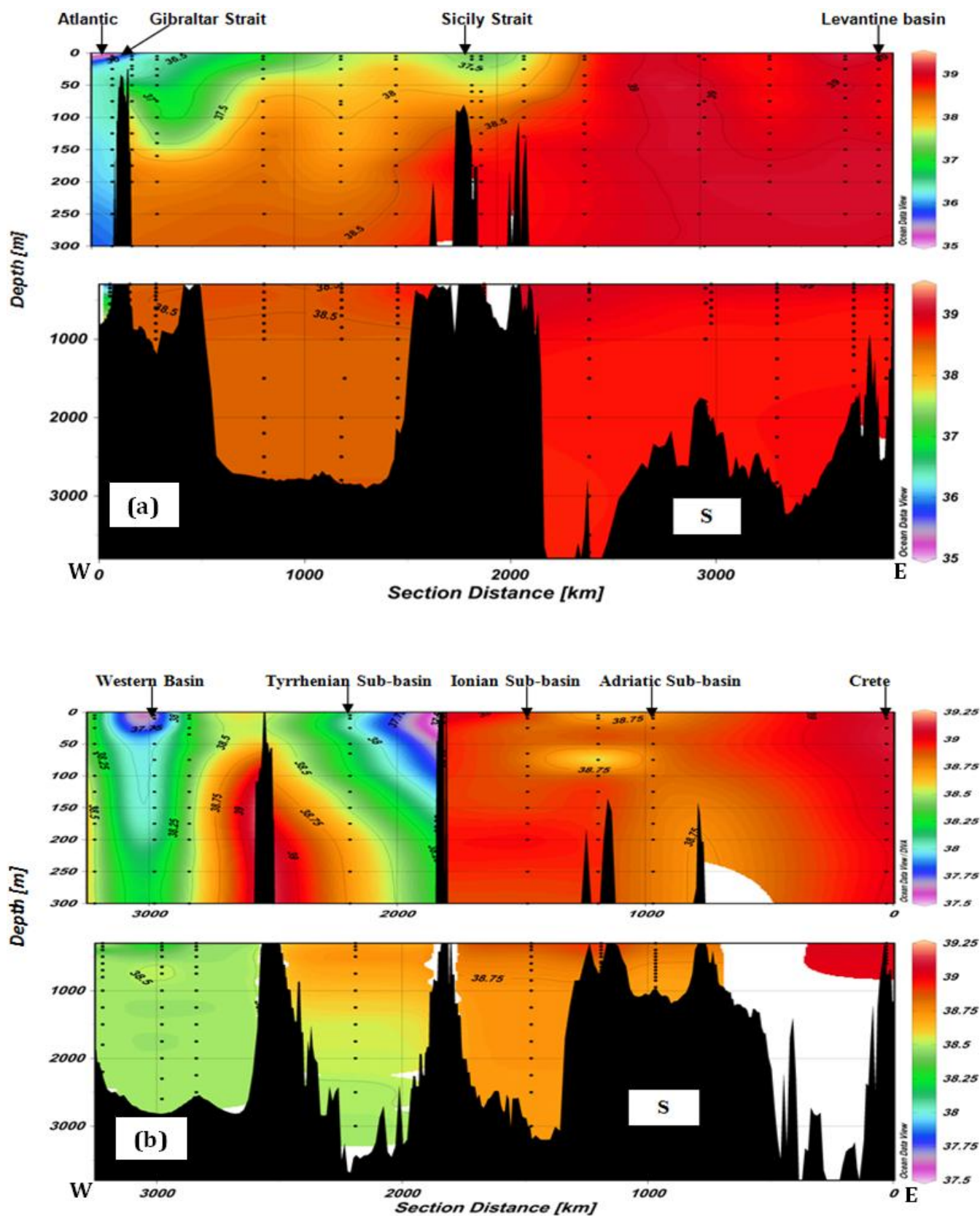


Fig.IV.2. La distribution verticale de la salinité (S) tout au long des 1^{er} (a) et 2^{ème} (b) trajets de la mission MedSeA en mai 2013.

IV.1.3. L'oxygène dissous, O_2 ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) et l'utilisation apparente de l'oxygène (UAO ; ($\mu\text{mol kg}^{-1}$))

L'oxygène dissous a fluctué entre un minimum de $164,0 \mu\text{mol kg}^{-1}$, à 350 m dans le Sous-bassin Alboran et un maximum de $267,1 \mu\text{mol kg}^{-1}$, à 25 m dans le canal d'Otrante au Nord du Bassin Oriental (Tableau IV.1). Alors que l'UAO a oscillé entre un minimum de $0 \mu\text{mol kg}^{-1}$ à la surface du Bassin Oriental et $87,5 \mu\text{mol kg}^{-1}$ à 350 m dans le Sous-bassin Alboran (Fig.IV.4).

Les couches de surface de la Mer Méditerranée sont presque saturées en oxygène dissous (Zenetos *et al.*, 2002), avec des concentrations similaires ($231 \pm 14 \mu\text{mol kg}^{-1}$) dans les deux bassins Occidental et Oriental (Fig.IV.3). Par exemple, dans le Sous-bassin Adriatique, la concentration d' O_2 dans la couche de 0 à 150 m était égale à $237 \pm 13 \mu\text{mol kg}^{-1}$. Dans les couches intermédiaires, les concentrations d' O_2 les plus élevées sont mesurées dans le Bassin Oriental (Fig.IV.3, 8). Ceci peut être lié à la plongée des eaux chaudes, salées, denses et oxygénées de la surface vers les couches intermédiaires. Les couches intermédiaires et profondes du Sous-bassin Alboran (500-2500 m) ont les concentrations d' O_2 les plus basses ($170 \pm 5 \mu\text{mol kg}^{-1}$) et les concentrations d'UAO les plus élevées ($81 \pm 4 \mu\text{mol kg}^{-1}$; Fig.IV.4). Ce fait indique que l'oxygène est efficacement utilisé dans ces couches durant les processus d'oxydation des matières organiques. Dans les couches méditerranéennes intermédiaires et profondes, le Bassin Occidental comporte des concentrations d' O_2 légèrement inférieures à celles du Bassin Oriental, probablement en raison de la différence de temps de résidence des eaux dans ces deux sous-bassins. El Boukhary *et al.* (2002) ont noté une diminution significative des concentrations d' O_2 ($\sim 0,2\%$ par an) depuis 1988. Cette diminution est liée à la forte quantité de carbone qui se dépose dans cette mer, conséquence de la production primaire intense dans le Sous-bassin Alboran. De plus, ils ont attribué l'augmentation de la concentration d' O_2 dans le Bassin Oriental à l'entrée de l'oxygène provenant de la nouvelle masse d'eau profonde formée dans le Sous-bassin Égée.

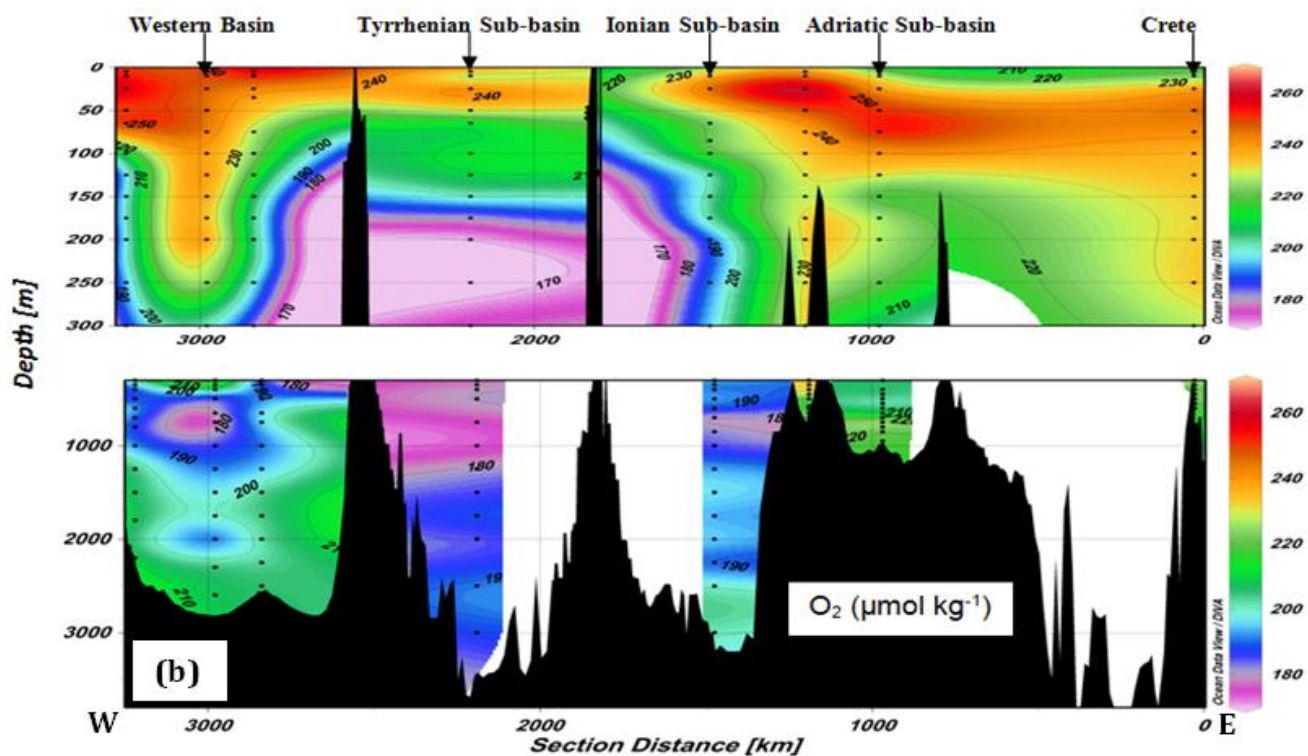
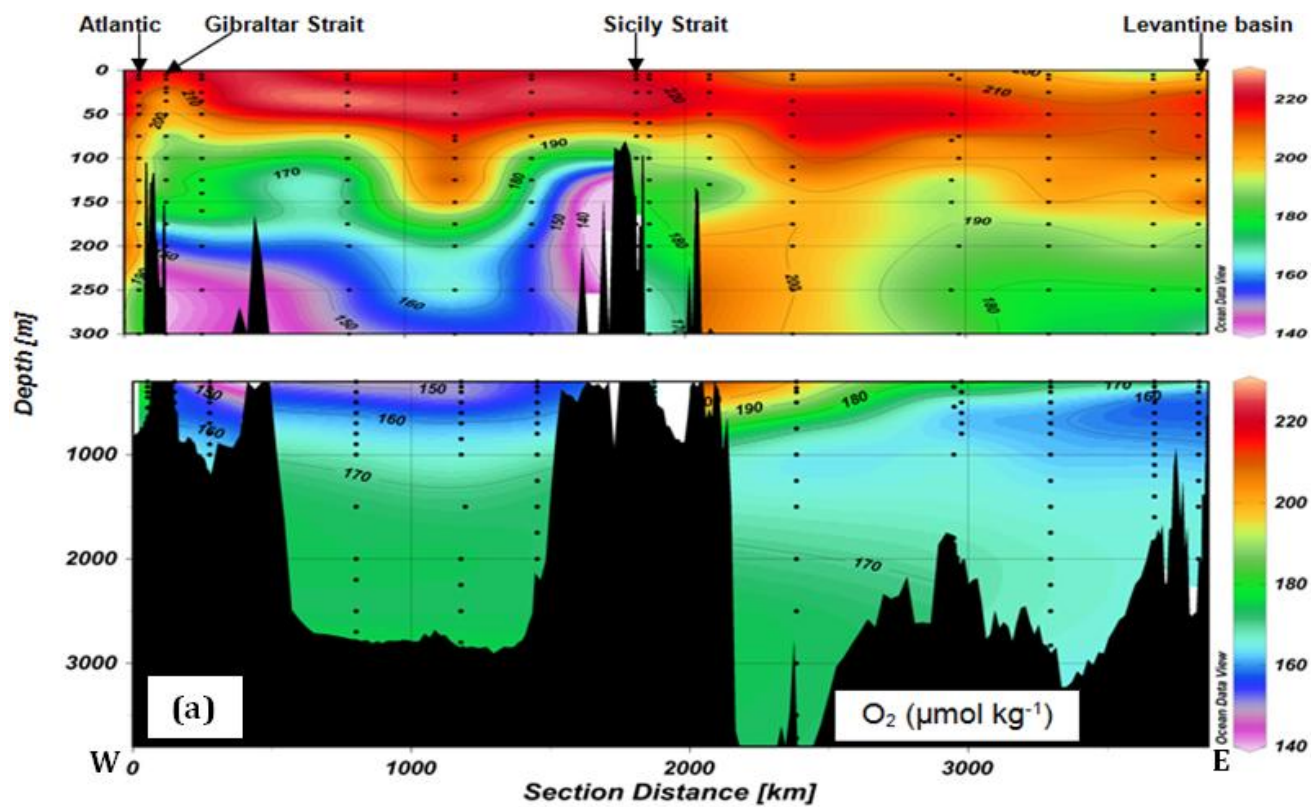


Fig.IV.3. La distribution verticale de l'oxygène dissous (O₂ ; μmol kg⁻¹) tout au long des 1^{er} (a) et 2^{ème} (b) trajets de la mission MedSeA en mai 2013.

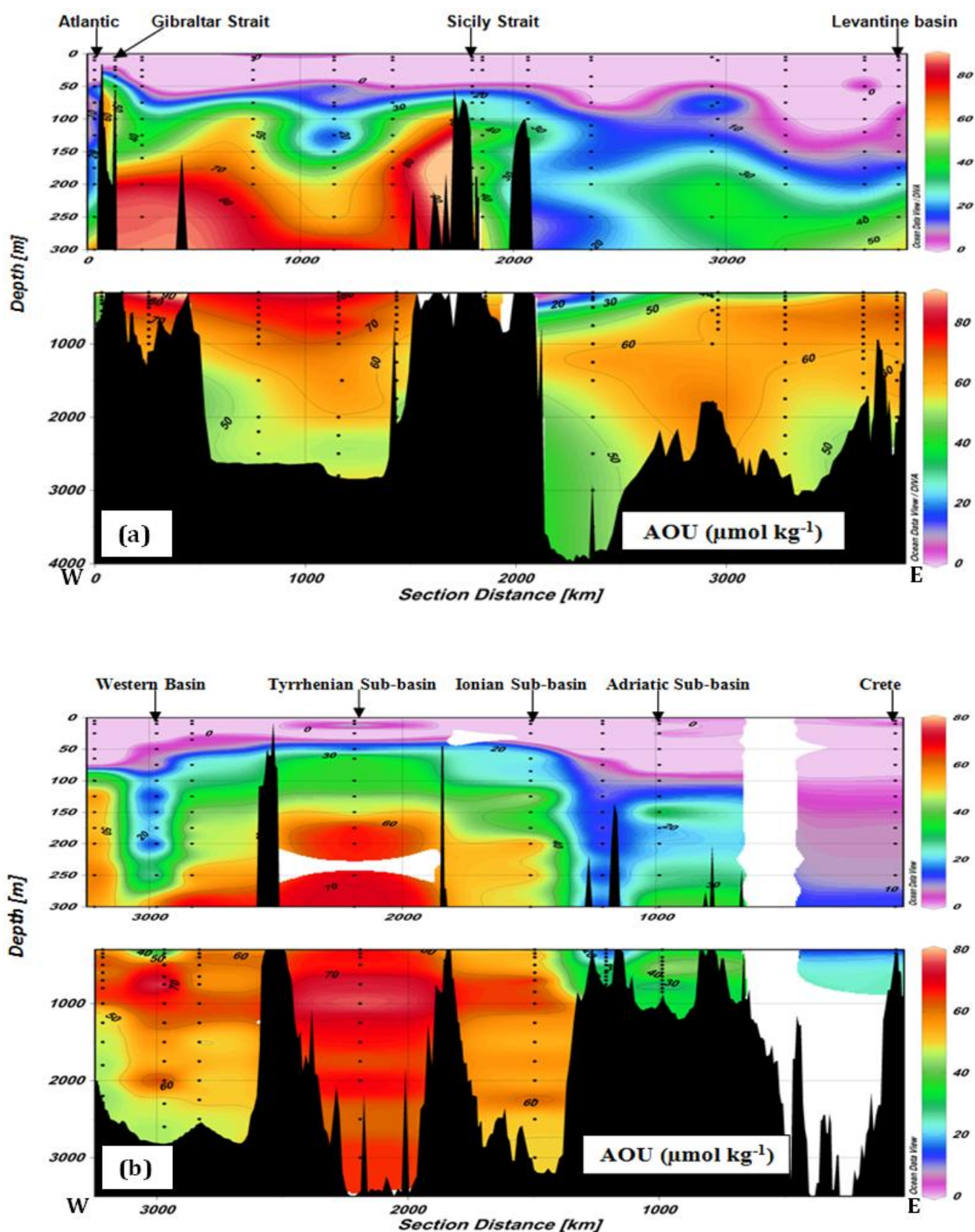


Fig.IV.4. La distribution verticale de l'utilisation apparente d'oxygène (AOU ; $\mu\text{mol kg}^{-1}$) tout au long des 1^{er} (a) et 2^{ème} (b) trajets de la mission MedSeA en mai 2013.

Tableau.IV.2. Les moyennes et les déviations standards des paramètres hydrologiques et du système de carbonates dans les différents bassins et sous-bassins méditerranéens en mai 2013. Les couches d'eau ont été divisées ici de cette manière pour faciliter la comparaison entre nos concentrations et celles d'autres études trouvées en littérature.

	Stations	T (°C)	S	O ₂ (μmol kg ⁻¹)	A _T (μmol kg ⁻¹)	C _T (μmol kg ⁻¹)
Surface (0-150m)						
Atlantique (n = 9)	1	17 ± 1	36,2 ± 0,8	233 ± 11	2362 ± 9	2103 ± 25
Détroit de Gibraltar (n = 10)	2	15 ± 1	37 ± 1	217 ± 20	2446 ± 70	2196 ± 76
Bassin Occidental (n = 81)	3 à 7a et 19 à 22	15 ± 1	37,9 ± 0,5	231 ± 26	2526 ± 54	2236 ± 54
Sous-bassin Alboran (n = 9)	3	16 ± 1	36,7 ± 0,4	230 ± 5	2417 ± 28	2143 ± 45
Sous-bassin Algero-Provençal (n = 25)	4, 5, 6	14 ± 1	37,9 ± 0,4	232 ± 3	2522 ± 36	2243 ± 50
Sous-bassin Liguro-Provençal (n = 24)	20, 21, 22	14 ± 1	38,2 ± 0,3	234 ± 25	2563 ± 32	2261 ± 32
Sous-bassin Tyrrhénien (n = 8)	19	15 ± 2	38,2 ± 0,2	222 ± 15	2556 ± 18	2250 ± 34
Bassin Oriental (n = 79)	8 à 18	17 ± 2	38,8 ± 0,3	231 ± 12	2608 ± 28	2282 ± 29
Sous-bassin Ionien (n = 23)	8, 9, 18	16 ± 2	38,6 ± 0,4	228 ± 14	2591 ± 46	2275 ± 42
Sous-bassin Adriatique (n = 16)	16, 17	16 ± 2	38,8 ± 0,1	237 ± 13	2621 ± 14	2302 ± 24
Sous-bassin Égée (n = 8)	14	17 ± 1	39,07 ± 0,02	232 ± 7	2614 ± 6	2273 ± 10
Sous-bassin Levantin (n = 32)	10 à 13	18 ± 2	38,9 ± 0,2	228 ± 8	2613 ± 11	2278 ± 18
Intermediate (150-500m)						
Atlantique (n = 7)	1	14 ± 1	36,3 ± 0,2	212 ± 12	2354 ± 18	2156 ± 24
Détroit de Gibraltar (n = 5)	2	13,3 ± 0,2	38,3 ± 0,1	181 ± 18	2567 ± 11	2322 ± 11
Bassin Occidental (n = 66)	3 à 7a et 19 à 22	13,6 ± 0,5	38,5 ± 0,2	187 ± 16	2583 ± 33	2310 ± 25
Sous-bassin Alboran (n = 8)	3	13,3 ± 0,2	38,3 ± 0,2	170 ± 5	2537 ± 58	2294 ± 57
Sous-bassin Algero-Provençal (n = 20)	4, 5, 6	13,5 ± 0,2	38,5 ± 0,1	179 ± 10	2583 ± 20	2321 ± 12
Sous-bassin Liguro-Provençal (n = 21)	20, 21, 22	13 ± 0,1	38,4 ± 0,2	201 ± 18	2583 ± 22	2303 ± 17
Sous-bassin Tyrrhénien (n = 7)	19	14,21 ± 0,09	38,69 ± 0,05	178 ± 2	2604 ± 6	2310 ± 6
Bassin Oriental (n = 64)	8 à 18	15 ± 0,7	38,94 ± 0,09	208 ± 17	2622 ± 21	2311 ± 23
Sous-bassin Ionien (n = 14)	8, 9, 18	15 ± 0,6	38,9 ± 0,06	206 ± 15	2626 ± 15	2311 ± 19
Sous-bassin Adriatique (n = 15)	16, 17	14 ± 0,4	38,86 ± 0,06	222 ± 11	2626 ± 12	2319 ± 20
Sous-bassin Égée (n = 8)	14	15 ± 0,3	39,03 ± 0,02	226 ± 6	2598 ± 41	2278 ± 32
Sous-bassin Levantin (n = 27)	10 à 13	15 ± 0,7	38,9 ± 0,1	197 ± 14	2626 ± 17	2317 ± 15

Deep (500-2500m)						
Atlantique	–	–	–	–	–	–
Détroit de Gibraltar (n = 2)	2	13,223 ± 0,009	38,492 ± 0,005	176,8 ± 0,5	2578 ± 1	2327 ± 2
Bassin Occidental (n = 65)	3 à 6 et 19 à 22	13,2 ± 0,1	38,49 ± 0,04	191 ± 9	2586 ± 17	2314 ± 11
Sous-bassin Alboran (n = 7)	3	13 ± 0,03	38,47 ± 0,01	187 ± 4	2559 ± 2	2305 ± 3
Sous-bassin Algero-Provençal (n = 26)	4, 5, 6	13,2 ± 0,1	38,48 ± 0,03	191 ± 9	2579 ± 9	2315 ± 10
Sous-bassin Liguro-Provençal (n = 25)	20, 21, 22	13 ± 0,1	38,47 ± 0,01	196 ± 10	2595 ± 17	2318 ± 12
Sous-bassin Tyrrhénien (n = 7)	19	13,5 ± 0,2	38,57 ± 0,06	182 ± 6	2602 ± 11	2308 ± 9
Bassin Oriental (n = 64)	9 à 18	13,8 ± 0,3	38,76 ± 0,05	196 ± 14	2614 ± 12	2309 ± 18
Sous-bassin Ionien (n = 16)	9, 18	13,8 ± 0,1	38,74 ± 0,04	198 ± 7	2612 ± 13	2306 ± 12
Sous-bassin Adriatique (n = 14)	16, 17	13,6 ± 0,3	38,74 ± 0,05	218 ± 8	2622 ± 14	2324 ± 20
Sous-bassin Égée (n = 2)	14	14,7 ± 0,03	39,015 ± 0,004	219 ± 1	2594 ± 1	2261 ± 1
Sous-bassin Levantin (n = 32)	10 à 13	13,8 ± 0,1	38,75 ± 0,02	187 ± 5	2611 ± 7	2305 ± 12
Bottom (>2500m)						
Atlantique	–	–	–	–	–	–
Détroit de Gibraltar	–	–	–	–	–	–
Bassin Occidental (n = 4)	4, 5, 19, 21	13,4 ± 0,1	38,477 ± 0,004	199 ± 9	2580 ± 11	2310 ± 10
Sous-bassin Alboran	–	–	–	–	–	–
Sous-bassin Algero-Provençal (n = 2)	4, 5	13,34 ± 0,01	38,475 ± 0,001	200 ± 3	2573 ± 10	2308 ± 10
Sous-bassin Liguro-Provençal (n = 1)	21	13 ± 0,001	38,5 ± 0,0001	208 ± 1,5	2582 ± 1	2322 ± 4
Sous-bassin Tyrrhénien (n = 1)	19	13,5 ± 0,001	38,5 ± 0,0001	187 ± 1,5	2594 ± 1	2302 ± 4
Bassin Oriental (n = 5)	9, 11, 18	14 ± 0,06	38,73 ± 0,02	201 ± 4	2604 ± 2	2293 ± 4
Sous-bassin Ionien (n = 4)	9, 18	14 ± 0,06	38,719 ± 0,002	203 ± 1	2607 ± 4	2295 ± 2
Sous-bassin Adriatique	–	–	–	–	–	–
Sous-bassin Égée	–	–	–	–	–	–
Sous-bassin Levantin (n = 1)	11	14,00 ± 0,04	38,76 ± 0,0001	194,5 ± 1,5	2601 ± 1	2288 ± 4

IV.1.4. L'alcalinité totale, A_T ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)

Une tendance croissante vers l'Est pour l'alcalinité totale est également bien visible à toutes les profondeurs (Fig.IV.5). Comme les eaux méditerranéennes ont des salinités élevées, leurs alcalinités totales sont également élevées ($2588 \pm 46 \mu\text{mol kg}^{-1}$). Cette mer présente des A_T supérieures à celles enregistrées dans la station Atlantique, ce qui confirme 1- le comportement de la Mer Méditerranée en tant qu'un bassin de concentration et 2- son rôle en tant qu'une zone de reminéralisation. Les A_T les plus élevées ont été mesurées dans le Bassin Oriental (max. $A_T = 2666,0 \pm 1 \mu\text{mol kg}^{-1}$, à 300 m dans le détroit d'Anticythère près de la Crète), tandis que les concentrations les plus faibles ont été observées à la fois dans le détroit de Gibraltar et dans les eaux de surface du Bassin Occidental (min. $A_T = 2377,0 \pm 1 \mu\text{mol kg}^{-1}$ à 25 m dans le détroit de Gibraltar). La distribution de l'alcalinité totale est principalement fonction de la salinité et des facteurs physiques qui la régulent : les mouvements des masses d'eau, l'évaporation et les précipitations (voir section II.4.3).

Un budget de l'alcalinité totale montre que les principales sources d'alcalinité totale proviennent de la Mer Noire et des rivières (entre $2000 \mu\text{mol kg}^{-1}$ and $6500 \mu\text{mol kg}^{-1}$), alors que le détroit de Gibraltar, surtout la sédimentation des carbonates dans ce détroit, jouent le rôle de puits (Schneider *et al.*, 2007). Ceci explique les concentrations d' A_T élevées, mesurées à proximité des zones côtières ou dans les sous-bassins très influencés par les apports fluviaux, tels que les impacts de la rivière Po sur les concentrations d' A_T dans le Sous-bassin Adriatique (Fig.IV.5, 8 ; Tableau IV.2). En accord avec les résultats de Schneider *et al.* (2007), Souvermezoglou *et al.* (2010) et Touratier et Goyet (2011), nos résultats montrent que le Bassin Oriental est caractérisé par des concentrations d' A_T égales ou supérieures à $2600 \mu\text{mol kg}^{-1}$, tandis que le Bassin Occidental présente des concentrations d' A_T toujours inférieures à $2600 \mu\text{mol kg}^{-1}$ (rarement légèrement supérieures à $2600 \mu\text{mol kg}^{-1}$; Fig.IV.5 ; Tableau IV.4). En outre, les concentrations d' A_T mesurées dans cette étude sont aussi en accord avec celles publiées par Álvarez *et al.* (2014). Par contre, une légère différence (de $\pm 16 \mu\text{mol kg}^{-1}$) a été détectée entre les concentrations d' A_T dans les deux études. Ceci est dû d'une part à la variation saisonnière de l' A_T dans cette mer, comme notre mission a été réalisée en mai 2013, tandis que la précédente (Meteor 84/3) a été conduite en Avril 2011 (Tableau IV.5). D'autre part, cette différence pourrait aussi être induite par la variation, liée peut être aux changements climatiques, dans les apports d'eau douce des fleuves et de la Mer Noire. L'eau affluente de l'Atlantique par le détroit de Gibraltar vers la Mer Méditerranée peut être clairement identifiée par sa faible concentration en A_T (Fig.IV.5).

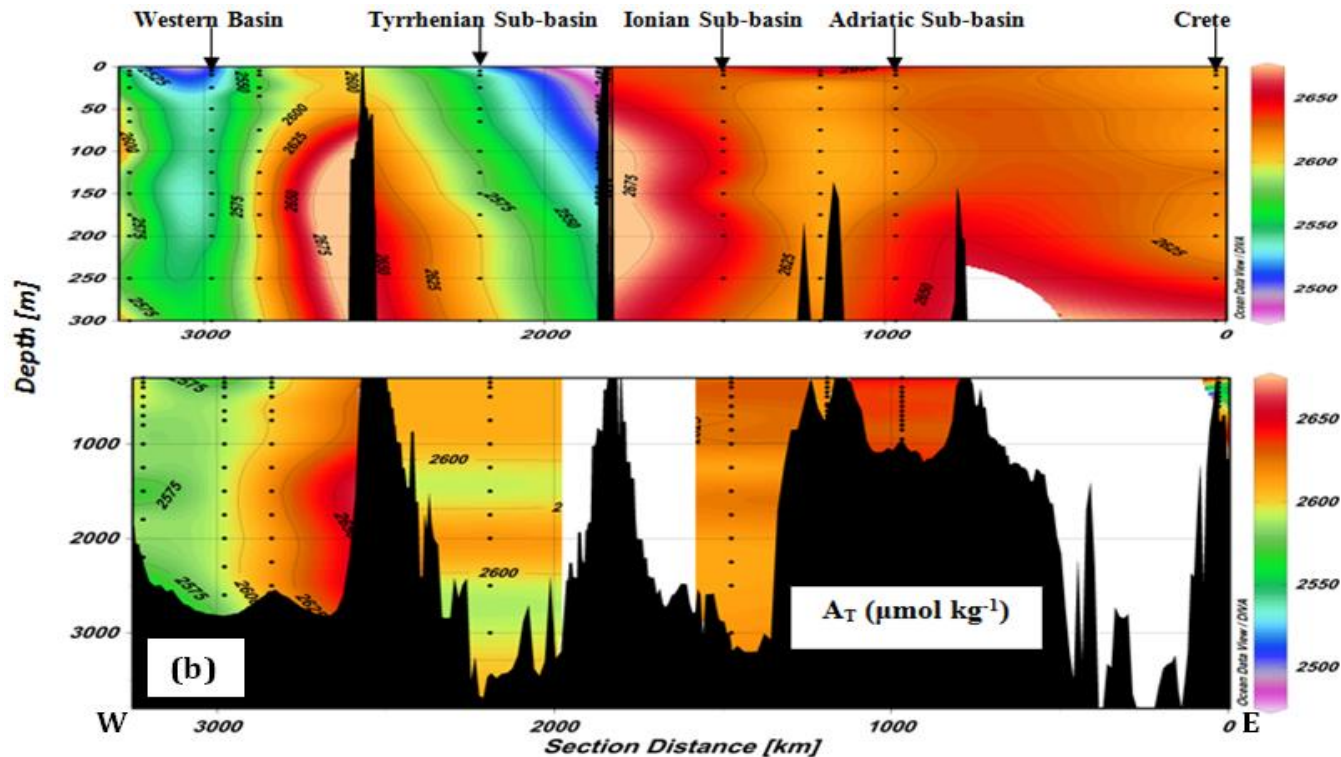
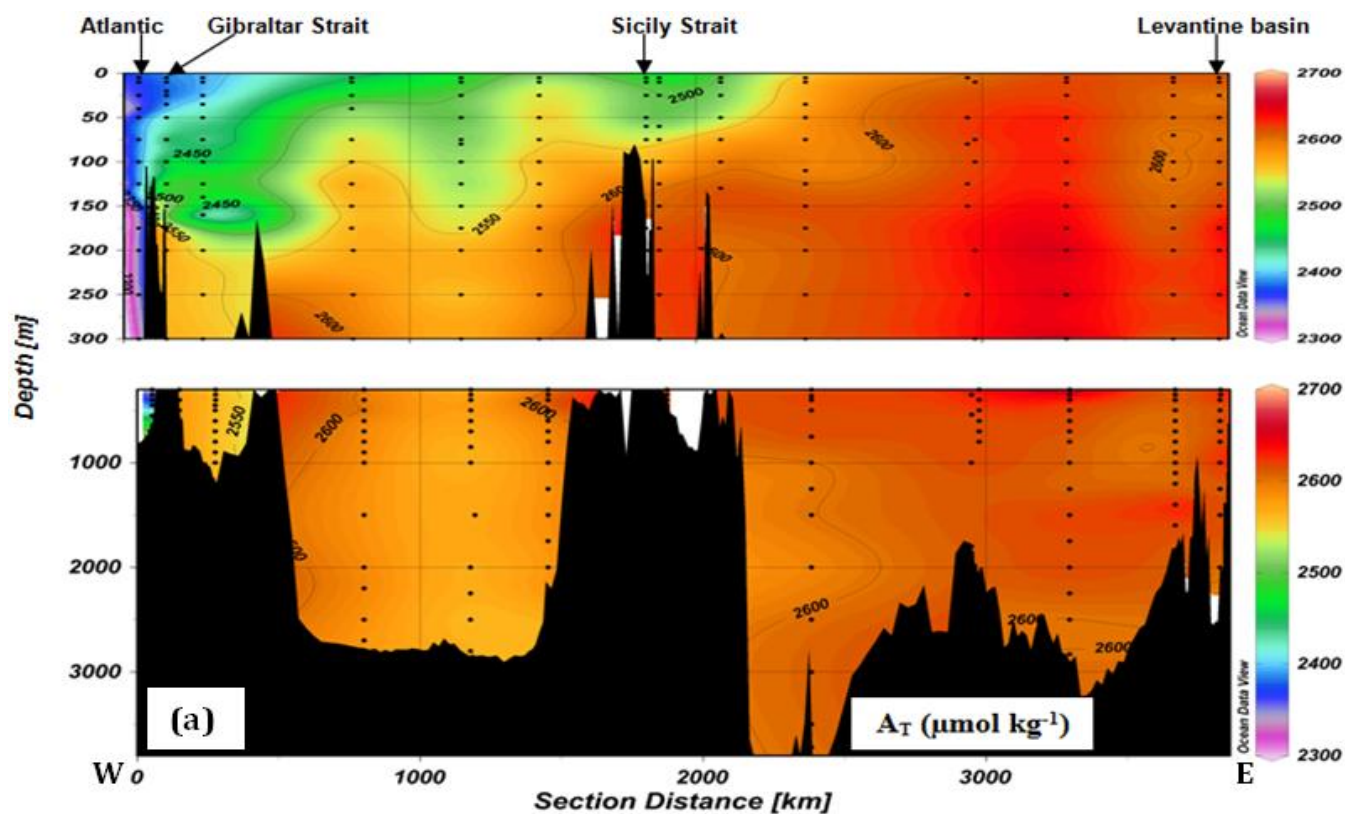


Fig.IV.5. La distribution verticale de l'alcalinité totale (A_T ; $\mu\text{mol kg}^{-1}$) tout au long des 1^{er} (a) et 2^{ème} (b) trajets de la mission MedSeA en mai 2013.

IV.1.5. Le carbone inorganique total, C_T ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)

Propageant de l'Ouest vers l'Est, le carbone total inorganique dissous (C_T) varie entre un minimum de $2095,0 \pm 4 \mu\text{mol kg}^{-1}$, à 5 m au niveau du Sous-bassin Alboran dans le Bassin Occidental, et un maximum de $2359,0 \pm 4 \mu\text{mol kg}^{-1}$, dans les eaux intermédiaires (~ 350 m) du Bassin Oriental (Fig.IV.6). Cependant, les couches intermédiaires et profondes du Bassin Occidental sont caractérisées par des concentrations élevées en C_T ($2321 \pm 12 \mu\text{mol kg}^{-1}$ dans les couches intermédiaires du Sous-bassin Algéro-Provençal et $2322,0 \pm 4 \mu\text{mol kg}^{-1}$ dans les couches profondes du Sous-bassin Liguro-Provençal), comparées à celles du Bassin Oriental (Fig.IV.6, 8 ; Tableau IV.2). Par conséquent, le Bassin Occidental pourrait jouer un rôle significatif dans la séquestration du CO_2 atmosphérique, efficacement transféré de la surface vers le fond.

Toutefois, une étude parallèle examine les bassins jouant les rôles de puits ou de source en Mer Méditerranée en utilisant les données de pCO_2 mesurées directement dans les eaux de surface au cours de la mission MedSeA 2013. En outre, des concentrations de C_T élevées ont été détectées dans la zone de minimum d'oxygène en Mer Méditerranée, dans le Bassin Occidental (Fig.IV.6, 8). Ce fait est une conséquence directe de l'émission de CO_2 par la respiration des organismes et la décomposition des déchets organiques (voir section II.4.1). La respiration dans les eaux profondes de la Méditerranée représente un pourcentage plus élevé dans la zone de respiration aphotique supérieure (plus de 45%) que dans celle enregistrée dans les océans ouverts (en dessous de 21% ; La Ferla *et al.*, 2003).

Les concentrations de C_T mesurées durant cette étude sont différentes de celles enregistrées par Álvarez *et al.* (2014) avec une différence moyenne de $\pm 18 \mu\text{mol kg}^{-1}$. Cette divergence peut être due aux plusieurs facteurs : a- l'augmentation de la température des eaux méditerranéennes qui favorise l'augmentation de la pression partielle du CO_2 (pCO_2) ; car le changement thermique dans l'eau de mer peut modifier les constantes d'équilibre du système des carbonates (voir section II.4.3), b- la variabilité saisonnière des concentrations de C_T dans la Mer Méditerranée, qui est directement rattachée à l'activité biologique liée à la disponibilité des éléments nutritifs injectés principalement par les apports des rivières, b- une modification dans l'état d'accumulation du CO_2 anthropique dans l'eau méditerranéenne.

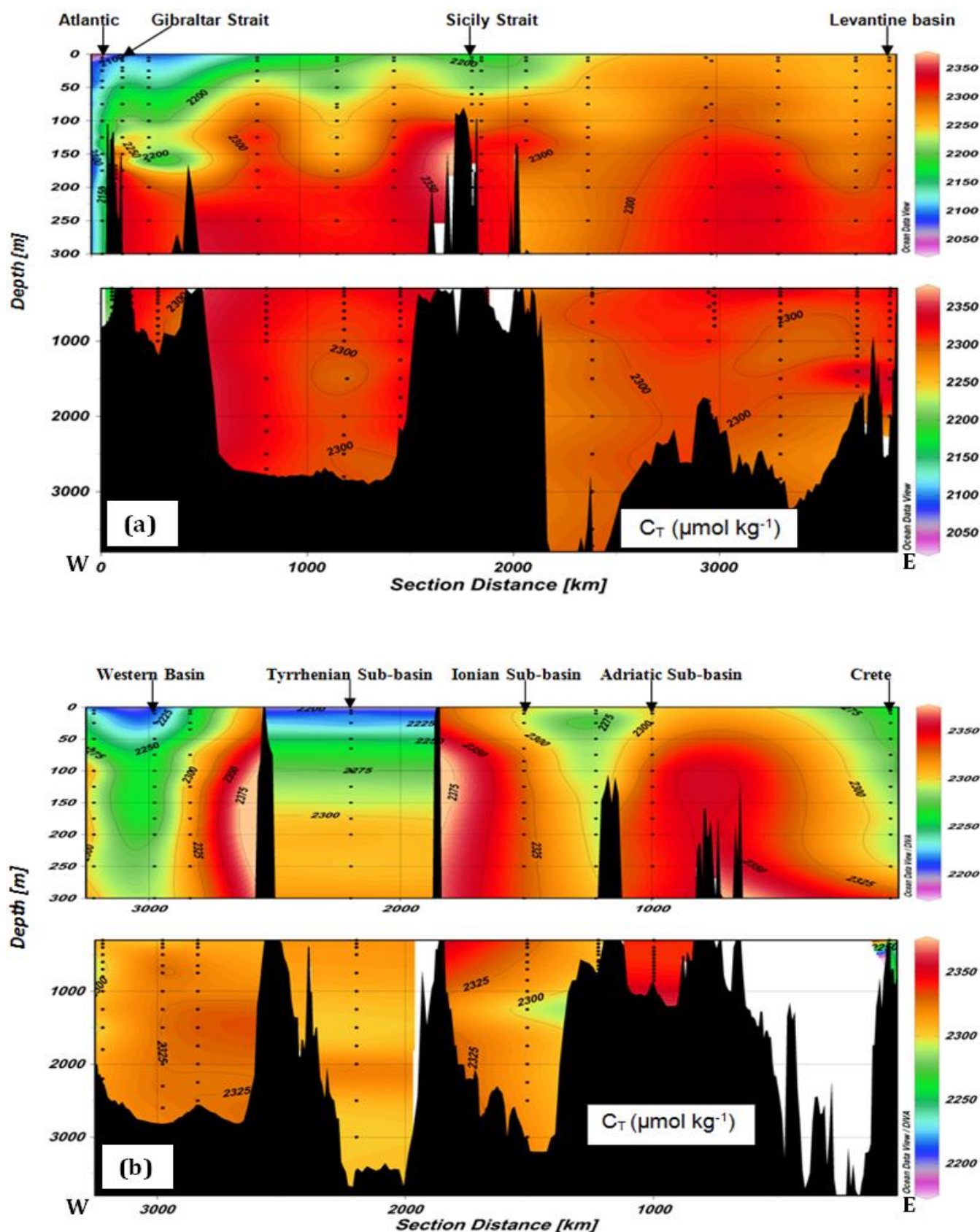


Fig.IV.6. La distribution verticale du carbone inorganique total (C_T ; $\mu\text{mol kg}^{-1}$) tout au long des 1^{er} (a) et 2^{ème} (b) trajets de la mission MedSeA en mai 2013.

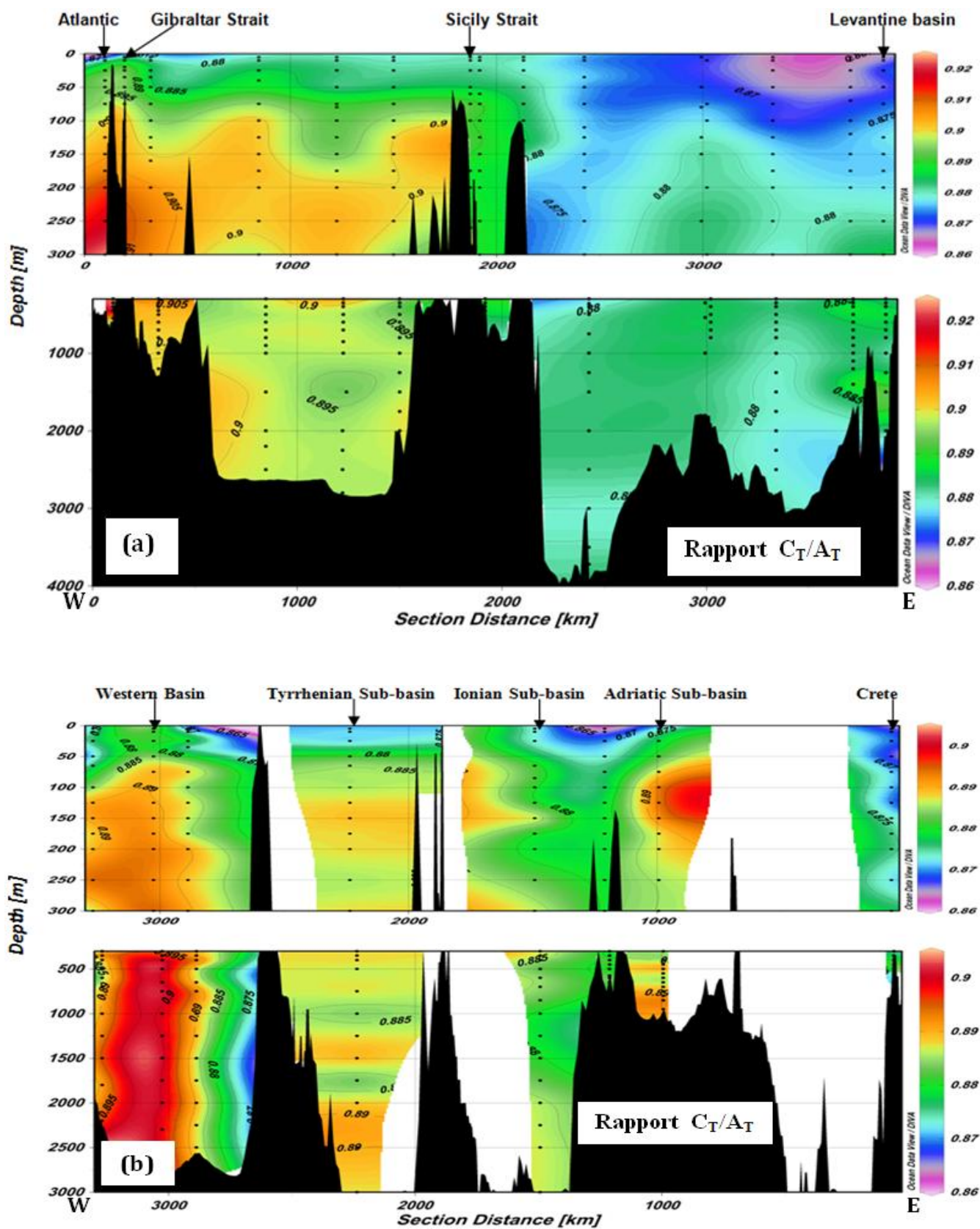


Fig.IV.7. La distribution verticale du rapport C_T/A_T tout au long des 1^{er} (a) et 2^{ème} (b) trajets de la mission MedSeA en mai 2013.

IV.1.6. Le rapport C_T/A_T

Le Bassin Oriental ($0,879 \pm 0,006$) a un rapport C_T/A_T inférieur à celui du Bassin Occidental ($0,891 \pm 0,008$; Fig.IV.7 ; Tableau IV.4). Ce rapport C_T/A_T est un indicateur de la concentration des ions carbonates ; plus le rapport est bas, plus les concentrations de ces ions sont élevées. Par conséquent, le Bassin Oriental a des concentrations de carbonates plus élevées que dans le Bassin Occidental. Ce fait peut être expliqué de deux manières : 1- comme le CO_2 se dissout dans l'eau de mer, il donne de l'acide carbonique. Après une série de réactions chimiques, cet acide libère des ions hydrogènes (H^+), ce qui diminue le pH de l'eau de mer, et diminue la concentration d'ions carbonates (CO_3^{2-}), qui fournissent les blocs de construction chimiques pour les coquilles et les squelettes de plusieurs organismes marins (section II.4.1). Ceci explique les concentrations des ions carbonates relativement faibles dans le Bassin Occidental qui contient des concentrations élevées en C_T par rapport à l'autre bassin, 2- Toutefois, la formation des coquilles/squelettes par les calcifiants marins diminuent les concentrations d' A_T et du C_T ; ex. l'utilisation d'une mole de $CaCO_3$ équivaut à la diminution d'une mole de C_T et de deux moles d' A_T dans le contexte d'un processus nommé « contre-pompe des carbonates » (voir section II.4.4.2). Comme les coccolithophores sont un groupe phytoplanctonique dominant dans l'ensemble de la Mer Méditerranée (Oveido *et al.*, 2014), la disponibilité plus fréquente des sels nutritifs, via les rivières du Bassin Occidental, peuvent favoriser un environnement favorable pour qu'ils construisent leurs squelettes en utilisant le $CaCO_3$. Ceci peut diminuer les concentrations d' A_T d'une manière plus rapide que le C_T . Par la suite, le rapport C_T/A_T diminue.

IV.2. Comparaison entre le Nord et le Sud de la Mer Méditerranée

La circulation de l'eau à l'intérieur de la Mer Méditerranée est relativement lente, surtout en raison de la présence des grands seuils qui isolent les différents bassins (ex. les seuils entre les bassins Occidental et Oriental). Cette répartition conduit à la différenciation entre ces zones isolées en termes de caractéristiques physico-chimiques et biologiques, comme on le voit clairement dans les schémas de la distribution des paramètres physico-chimiques dans cette mer (Fig.IV.1 à 8).

Tableau.IV.3. Les moyennes et les déviations standards des paramètres hydrologiques et du système de carbonates dans le Sud (1^{er} trajet) et le Nord (2^{ème} trajet) de la Mer Méditerranée en mai 2013.

	Stations	T (°C)	S	O ₂ ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	AOU ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	A _T ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	C _T ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	Rapport C _T /A _T
Sud de la Mer Méditerranée (1^{er} trajet) ; n = 245	1 à 13	14 ± 1	38,5 ± 0,5	206 ± 1	48 ± 26	2578 ± 52	2285 ± 48	0,886 ± 0,01
Nord de la Mer Méditerranée (2^{ème} trajet) ; n = 183	14 à 22	14 ± 1	38,6 ± 0,3	213 ± 29	39 ± 6	2601 ± 31	2300 ± 31	0,884 ± 0,008

Cependant, en comparant les deux trajets de la mission (Tableau IV.3), on a remarqué que la partie Nord de la Méditerranée ne présente pas des différences significatives dans les caractéristiques physico-chimiques par rapport aux celles détectées dans la partie Sud de cette mer. Les eaux méditerranéennes du Nord présentent en général des salinités moins élevées que les eaux du Sud méditerranéen (Tableau IV.2). Depuis la construction du barrage d'Assouan sur la rivière du Nil en 1964, la plupart des eaux douces déposées dans la Méditerranée proviennent des rivières coulant vers le Sud. Le Rhône [le fournisseur principal d'eau douce et de sédiments à la Mer Méditerranée (Sempéré *et al.*, 2000)], le Po et l'Ebre sont les principales sources d'eaux douces dans la Méditerranée (Crivelli *et al.*, 1995). Skliris et Lascaratos (2004) décrivent l'influence de la construction du barrage d'Assouan sur la circulation thermohaline en Méditerranée. Ils ont mentionné que les contributions de toutes les rivières qui se jettent dans cette mer sont réduites à 50% depuis 150 années, en raison de la mise en place de nombreux barrages. Par contre, on a remarqué que les deux parties ont généralement des températures et des concentrations d' A_T et de C_T semblables. De plus, les résultats indiquent que les eaux de la Méditerranée Nord sont plus oxygénées que celles du Sud. Ces faits pourraient être attribués aux apports massifs des éléments nutritifs, provenant des rivières du Nord, en particulier pendant la saison de la fonte des neiges en mai. Ceci stimule la production primaire dans cette région et augmente ensuite les niveaux d'oxygène engendrés par la photosynthèse. De plus, le fait que l'UAO est plus faible en Nord qu'en Sud (Tableau IV.3) montre que la décomposition des matières organiques est plus prononcée dans la partie Sud de la Mer Méditerranée là où les températures et les salinités extrêmes dans certains sous-bassins (surtout à l'Est) peuvent créer des conditions favorables à la croissance des bactéries et par conséquent à l'élévation du degré de reminéralisation. Indépendamment de la production primaire, l'eau plus salée et plus chaude contient moins d' O_2 que l'eau moins salée et plus froide.

IV.3. Distribution des paramètres hydrologiques et du système des carbonates dans les différents bassins et sous-bassins méditerranéens

IV.3.1. Station atlantique (Ouest du détroit de Gibraltar)

Les eaux de 0 à 150 m de la station atlantique sont plus chaudes (de $2,32 \pm 0,07$ °C), plus oxygénées (de $21,1 \pm 0,8$ $\mu\text{mol kg}^{-1}$), moins salées et contiennent moins de C_T (de 52 ± 1 $\mu\text{mol kg}^{-1}$) que les eaux intermédiaires (150-500 m). L'eau atlantique entre dans le Sous-bassin Alboran comme un jet qui peut avoir une limite Nord bien définie où il se sépare de la côte espagnole (Armi et Farmer, 1988).

IV.3.2. Détroit de Gibraltar

La Mer Méditerranée est reliée dynamiquement à l'Océan Atlantique par le détroit de Gibraltar. Cet endroit présente un scénario d'échange barocline très énergétique entre les eaux atlantiques et les eaux méditerranéennes (Miller *et al.*, 1970 ; Hopkins, 1978 ; Guibout, 1987 ; Kinder et Parilla, 1987 ; Robinson *et al.*, 2001 ; Mariotti *et al.*, 2002 ; Fenoglio-Marca *et al.*, 2013). Des eaux moins salées et chaudes entrent de l'Océan Atlantique vers la Mer Méditerranée, tandis que des eaux salines et froides sortent de la Mer Méditerranée vers l'Océan Atlantique. Ces eaux méditerranéennes sortantes sont composées de LIW qui s'est propagé d'Est en Ouest et contribue, essentiellement, à cet efflux unidirectionnelle, mélangé à la fois avec l'EMDW et le WMDW (Özsoy *et al.*, 1993 ; Robinson *et al.*, 2001 ; Manca *et al.*, 2004). Le flux d'eau de surface de l'Océan Atlantique entrant en Méditerranée comble le déficit en eau de 1 m par an, et remplace également le flux d'eau profonde sortante. Le bilan hydrique pour l'ensemble de la Méditerranée est une perte d'eau d'environ 20 m par an (Béthoux, 1980). Les moyennes de température et d'oxygène dissous diminuent progressivement de la surface vers les couches profondes ; de 15 ± 1 °C à $13,223 \pm 0,009$ °C et de 217 ± 20 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ à $176,8 \pm 0,5$ $\mu\text{mol kg}^{-1}$ respectivement pour la T et l'O₂. Tandis que les concentrations moyennes d'A_T et du C_T augmentent de la surface vers les couches profondes, de 2446 ± 70 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ vers 2578 ± 1 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ et de 2196 ± 76 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ jusqu'à 2327 ± 2 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ respectivement pour l'A_T et le C_T. De plus, en se propageant de la surface vers le fond de ce détroit, la salinité moyenne augmente de 37 ± 1 en surface à $38,491 \pm 0,005$ dans les couches profondes (Tableau IV.2 ; Fig.IV.8). Les S ($36,29 \pm 0,0003$) et les A_T (2377 ± 1 $\mu\text{mol kg}^{-1}$) minimales ont été enregistrées à 25 m. Les résultats indiquent donc que l'eau atlantique (AW) dans les couches de surface de ce détroit présente une T = 15 ± 1 °C, S = 37 ± 1 , O₂ = 217 ± 20 $\mu\text{mol kg}^{-1}$, A_T = 2446 ± 70 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ et C_T = 2196 ± 76 $\mu\text{mol kg}^{-1}$. L'eau méditerranéenne, qui s'écoule vers l'Atlantique est détectée dans la couche intermédiaire de ce détroit. Elle possède une T = $13,223 \pm 0,009$ °C, S = $38,492 \pm 0,005$, O₂ = $176,8 \pm 0,5$ $\mu\text{mol kg}^{-1}$, A_T = 2578 ± 1 $\mu\text{mol kg}^{-1}$, et C_T = 2327 ± 2 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ (Fig.IV.8 ; Tableau IV.2). En accord avec Santana-Casiano *et al.* (2002), nos résultats montrent que les concentrations d'alcalinité totale et du carbone inorganique total sont plus élevées dans les eaux méditerranéennes sortantes que dans les eaux atlantiques entrantes dans cette mer. Il semble qu'il y ait un flux important du C_T de la Méditerranée vers l'Océan Atlantique. Cela est probablement dû à la transformation de 40% du carbone organique entrant dans la Méditerranée en carbone inorganique (Copin-Montégut, 1993) et aux niveaux élevés de

reminéralisation dans les couches profondes de cette mer (La Ferla *et al.*, 2003). Ainsi, nos résultats confirment que la Mer Méditerranée forme un bassin de reminéralisation du carbone organique en carbone inorganique et qu'elle est une source de C_T pour l'Océan Atlantique. Ils sont en accord avec les conclusions d'études précédentes (Aït-Ameur et Goyet, 2006 ; Huertas *et al.*, 2009). Ces dernières estiment que l'exportation nette du carbone inorganique, de la Mer Méditerranée vers l'Océan Atlantique, varie de 0,02 à 0,07 Pg C an⁻¹.

IV.3.3. Comparaison entre les bassins Occidental et Oriental

La comparaison entre les deux principaux bassins de la Mer Méditerranée est basée sur les profils verticaux des stations (Fig.IV.8) et les moyennes générales des paramètres étudiés dans chaque bassin (à toutes les profondeurs ; Tableau IV.2, 4).

Vue que l'évaporation excède les précipitations et les apports d'eaux douces provenant des rivières, la Mer Méditerranée transforme, en permanence, l'eau de surface atlantique (AW) en une eau plus froide et plus saline (voir section IV.2.2.). En se propageant vers l'Est, cette AW s'enfonce enfin dans les sous-bassins orientaux (Levant, Égée, et Adriatique) et occidentaux (Liguro-Provençal ; Lacombe et Tchernia, 1960).

Tableau.IV.4. Les moyennes et les déviations standards des paramètres hydrologiques et du système de carbonates dans les bassins Ouest et Est de la Mer Méditerranée en mai 2013.

	Stations	T (°C)	S	O ₂ (μmol kg ⁻¹)	AOU (μmol kg ⁻¹)	A _T (μmol kg ⁻¹)	C _T (μmol kg ⁻¹)	Rapport C _T /A _T
Bassin Occidental (n=216)	3 à 7a et 19 à 22	14 ± 1,3	38,26 ± 0,47	205 ± 29	52 ± 6	2563 ± 48	2284 ± 51	0,891 ± 0,008
Bassin Oriental (n=212)	8 à 18	15 ± 2	38,83 ± 0,2	212 ± 20	37 ± 11	2614 ± 23	2299 ± 28	0,879 ± 0,006

En prenant en considération toutes les données collectées en Mer Méditerranée à tous les niveaux, nos résultats montrent que les eaux du Bassin Oriental sont plus chaudes (de 1,3 ± 0,4 °C), plus salines (de 0,6 ± 0,3), plus oxygénées (par 7,3 ± 5,2 μmol kg⁻¹) et ont des concentrations plus élevées en alcalinité totale (par 51 ± 34 μmol kg⁻¹) que les eaux du Bassin Occidental. De plus, il est clair que le Bassin Occidental, présentant des concentrations plus élevées en UAO que l'autre bassin, témoigne des niveaux élevés d'oxydation des matières organiques (comme on a déjà mentionné dans la section IV.1.3). En outre, le rapport de C_T/A_T élevé dans ce bassin par rapport au Bassin Oriental, est un miroir des concentrations de C_T élevées mesurées.

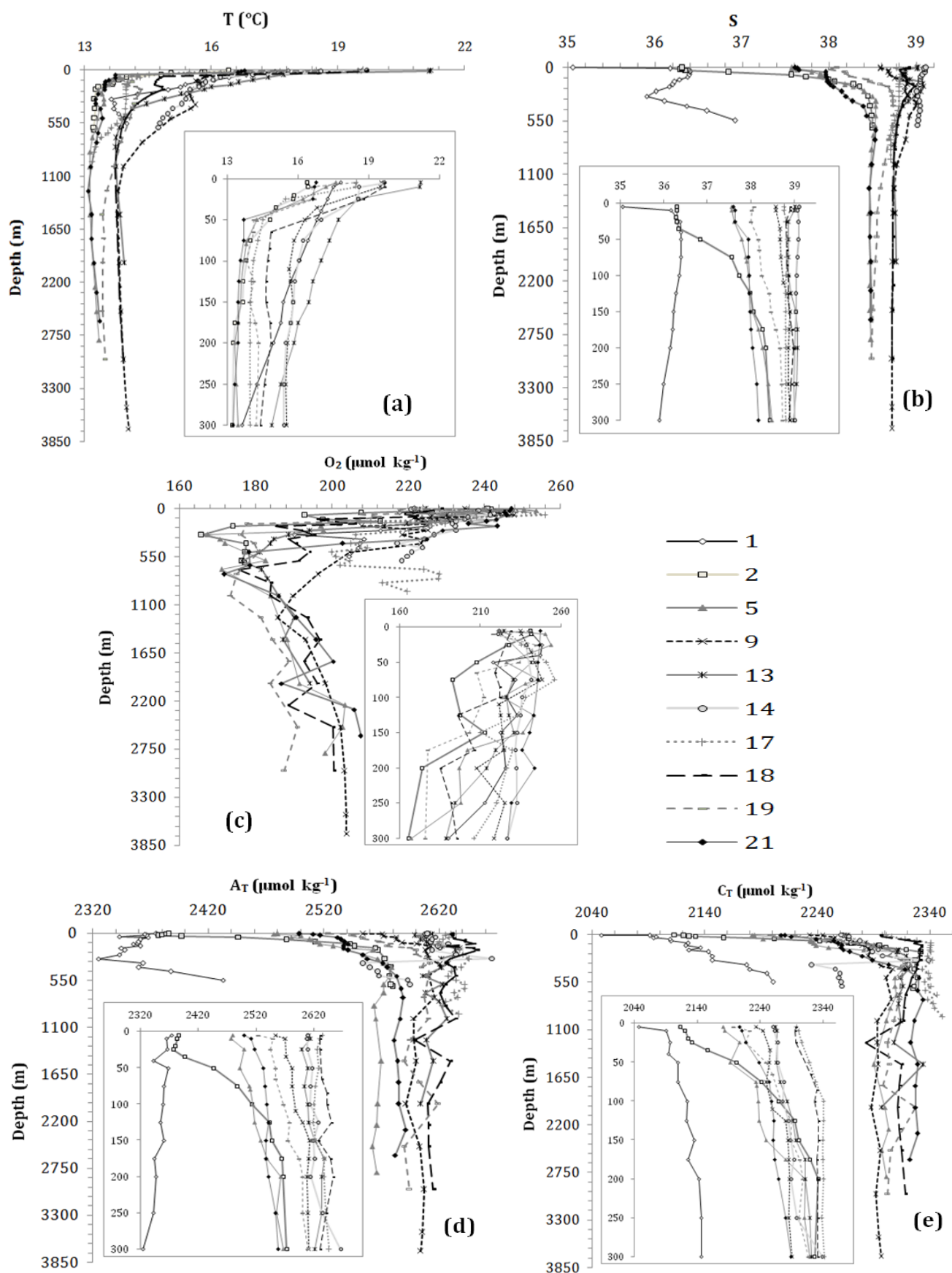


Fig.IV.8. Les profils de a) la température (T , $^{\circ}\text{C}$), b) la salinité (S), c) l'oxygène dissous (O_2 , $\mu\text{mol kg}^{-1}$), d) l'alcalinité totale (A_T , $\mu\text{mol kg}^{-1}$) et e) du carbone inorganique total (C_T , $\mu\text{mol kg}^{-1}$) pour quelques stations échantillonnées durant la mission MedSeA en mai 2013.

Les caractéristiques hydrologiques et du système des carbonates dans les deux bassins Occidental et Oriental de la Mer Méditerranée sont différentes en raison de plusieurs facteurs : 1- la topographie complexe des deux bassins, 2- la diversité des processus de mélange impliqués, 3- la variabilité de forçage atmosphérique à différentes échelles de temps, 4- la variété des processus de formation des masses d'eau, et d'autres phénomènes (comme les cycles biogéochimiques et les activités biologiques) présents dans chaque bassin.

En plus des raisons déjà citées (voir sections IV.1.4 et IV.1.5) pour expliquer les concentrations d' A_T et de C_T élevées dans le Bassin Oriental, la circulation active efficace de formation d'eau profonde peut être une cause additionnelle, en transportant l'empreinte atmosphérique et les apports telluriques et ou de la Mer Noire vers les couches profondes. Ceci influence donc le cycle du carbone à l'intérieur de la Mer Méditerranée (Malanotte-Rizzoli et Bergamasco, 1991 ; POEM Group, 1992).

Les concentrations d' A_T et du C_T , mesurées durant cette étude, sont en bon accord avec celles mentionnées par Rivaro *et al.* (2010) avec une petite différence par rapport aux mesures du Bassin Oriental ($\pm 2 \mu\text{mol kg}^{-1}$ et $\pm 5 \mu\text{mol kg}^{-1}$ pour l' A_T et le C_T respectivement) et une plus grande différence par rapport aux mesures du Bassin Occidental ($\pm 14 \mu\text{mol kg}^{-1}$ et $\pm 15 \mu\text{mol kg}^{-1}$ pour l' A_T et le C_T respectivement). Ces divergences sont dues principalement à la différence entre les trajets des deux missions et à la distribution des stations entre le Nord et le Sud, l'Est et l'Ouest des bassins de la Mer Méditerranée (voir Tableau IV.5). Elles peuvent aussi être attribuées à la variation thermique, liée au changement climatique, qui peut modifier les constantes d'équilibre du système des carbonates.

Tableau.IV.5. Les missions océanographiques conduites récemment en Mer Méditerranée de 2001 jusqu'à maintenant avec des mesures de bonne qualité des paramètres du système de carbonates.

Nom de la mission	Date	Zones couvertes	Références
METEOR 51/2	Octobre-Novembre 2001	Sud de la Mer Méditerranée	Schneider <i>et al.</i> , 2007
TRANSMED	Mai-Juin 2007	Nord de la Mer Méditerranée	Rivaro <i>et al.</i> , 2010
BOUM	Juin-Juillet 2008	-Bassin Nord-Occidental -Sud de la Méditerranée	Touratier <i>et al.</i> , 2012
METEOR 84/3	Avril 2011	Ouest du détroit de Gibraltar jusqu'à l'Est de la Mer Méditerranée	Álvarez <i>et al.</i> , 2014
EUORFLEETS 11	Avril 2011	-Sous-bassins Tyrrhénien et Ionien -Canal d'Otrante	Álvarez <i>et al.</i> , 2014
MEDSEA	Mai-Juin 2013	-Ouest du détroit de Gibraltar -Sud et Nord de la Mer Méditerranée	Cette étude

IV.3.4. Les caractéristiques des sous-bassins méditerranéens

IV.3.4.1. Les sous-bassins occidentaux

IV.3.4.1.1. Sous-bassin d'Alboran

Le Sous-bassin Alboran constitue un endroit de rencontre entre les eaux méditerranéennes sortantes (eau Levantine intermédiaire et les eaux profondes) et l'eau atlantique entrante. Tous les sels nutritifs de ces masses d'eau s'y donc accumulent. Ils se déplacent avec les eaux de surface atlantique vers la côte espagnole puis se mélangent avec les sels nutritifs d'upwelling dans le Nord-Ouest, en stimulant ainsi la production phytoplanctonique. Les matières organiques produites par ce mécanisme sont transportées par les eaux anticycloniques du gyre d'Alboran et les eaux qui se convergent au centre du gyre. La sédimentation dans cette zone de convergence facilite la fourniture de ces matières organiques à l'eau Levantine intermédiaire où des bactéries les métabolisent en CO_2 au détriment de l'oxygène présent (Packard *et al.*, 1988). Ce mécanisme intensifie la carence en oxygène et transforme cette région en une zone de minimum d'oxygène à l'échelle de la Mer Méditerranée entière. Ces faits expliquent les faibles concentrations en O_2 mesurées, ainsi que les concentrations élevées de C_T à cause de la grande concentration du carbone organique produit par les bactéries dans le LIW (eau Levantine intermédiaire ; Packard *et al.*, 1988). La couche profonde est occupée par le WMDW (eau occidentale profonde). Ce dernier est caractérisé sur le diagramme θ/S (Fig. IV.9) par la présence d'une forme typique de crochet (Hainbucher *et al.*, 2013). Cette masse d'eau est relativement plus froide ($13 \pm 0,03$ °C) et plus salée ($38,47 \pm 0,01$) que les couches supérieures. Elle présente des concentrations d' A_T (2559 ± 2 $\mu\text{mol kg}^{-1}$) et de C_T (2305 ± 3 $\mu\text{mol kg}^{-1}$) plus élevées avec une augmentation d' O_2 (187 ± 4 $\mu\text{mol kg}^{-1}$) dans la couche profonde. Ceci indique que cette eau est récemment formée.

IV.3.4.1.2. Sous-bassin Algéro-Provençal

La couche de surface est occupée par l'eau atlantique, froide (14 ± 1 °C), relativement peu salée (< 38) et bien oxygénée (232 ± 3 $\mu\text{mol kg}^{-1}$). Alors que la couche intermédiaire est occupée par le LIW, facilement distinguée par les maximums de salinités, d' A_T et de C_T , ainsi que le minimum d' O_2 (Fig. IV.9). Une réduction remarquable de S et d' A_T a été observée lorsque le LIW entre dans le Bassin Occidental, en se variant de 38,65 et 2626 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ dans le canal de Sardaigne à 38,53 et 2577 $\mu\text{mol kg}^{-1}$. La couche profonde est principalement occupée par le TDW et le WMDW. Le TDW sort du Sous-bassin Tyrrhénien,

en passant par le canal de Sardaigne, pour envahir une large partie du Sous-bassin Algéro-Provençal. Il est localisé toujours au-dessus de l'eau plus dense du WMDW (Touratier *et al.*, 2012).

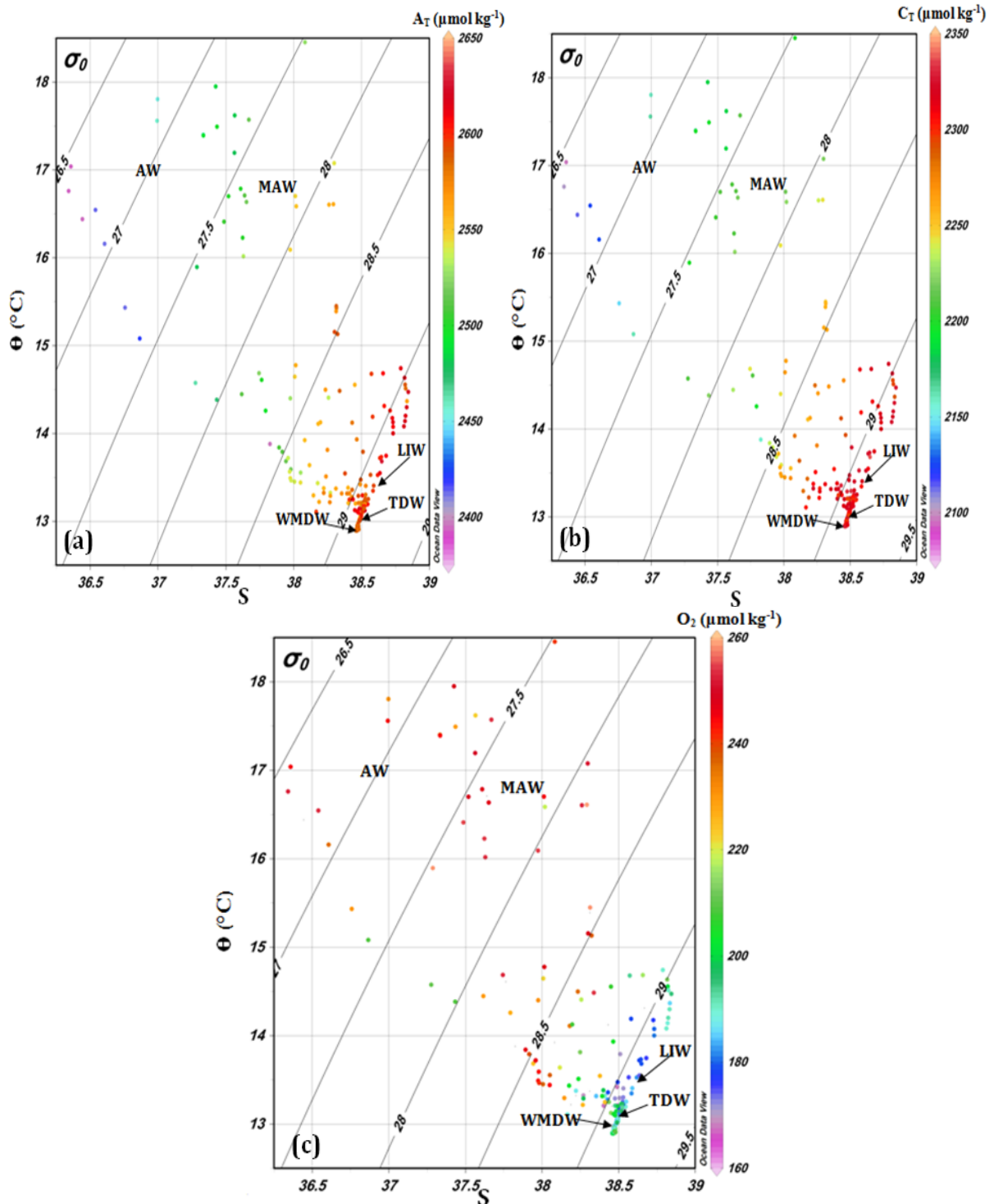


Fig.IV.9. Les diagrammes θ/S avec a) l'alkalinité totale (A_T , $\mu\text{mol kg}^{-1}$), b) le carbone inorganique total (C_T , $\mu\text{mol kg}^{-1}$) et c) l'oxygène dissous (O_2 , $\mu\text{mol kg}^{-1}$) pour le Bassin Occidental en mai 2013. AW, Atlantic Water ; MAW, Modified Atlantic Water ; LIW, Levantine Intermediate Water ; TDW, Tyrrhenian Deep Water ; WMDW, Western Mediterranean Deep Water.

L'augmentation des concentrations d'O₂ dans les couches profondes indique la présence d'une invasion récente des eaux denses et riches en O₂ en conséquence des processus de formation des eaux profondes dont ils produisent potentiellement des nouveaux volumes de WMDW, EMDW_{Adr} et EMDW_{Ég}. La partie la plus profonde est occupée par du WMDW nouvellement formé, avec des salinités élevées. Elle est visible sur le diagramme θ/S par la forme d'hameçon (Fig.IV.9). Cette masse d'eau, récemment formée, présente des concentrations de C_T plus élevées que celles des eaux WMDW anciennes.

IV.3.4.1.3. Sous-bassin Liguro-Provençal

La circulation en surface est dépendante de la circulation générale existante dans la Méditerranée Occidentale. Elle est de type cyclonique (Béthoux *et al.*, 1979 ; Millot, 1999). Cette caractéristique provoque une accumulation des eaux légères du courant atlantique de faible salinité à la périphérie, et la présence au centre d'eaux plus denses. La couche d'eau de surface est constituée de l'eau atlantique modifiée (Modified Atlantic Water, MAW) bien oxygénée ($234 \pm 25 \mu\text{mol kg}^{-1}$). Elle présente des concentrations d'A_T ($2563 \pm 32 \mu\text{mol kg}^{-1}$) et de C_T ($2261 \pm 32 \mu\text{mol kg}^{-1}$) relativement faibles, avec T = 14 ± 1 °C et S = $38,2 \pm 0,3$. La circulation est alimentée par deux flux d'origine atlantique distincts ; le premier provient du Sous-bassin Tyrrhénien par le canal de Corse et le deuxième arrive du Sous-bassin Algéro-Provençal et longe 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 Riviera italienne et française. La couche d'eau intermédiaire a été occupée pendant notre étude par de l'eau levantine intermédiaire (LIW) dont elle est caractérisée par des températures et des salinités élevées, ainsi que par les concentrations d'A_T maximales. Cette eau a plongé pendant le mélange hivernal, pour atteindre la partie Nord du Bassin Occidental en longeant les côtes Ouest et Est de la Corse depuis leur entrée par le canal de Sicile. Les résultats montrent que cette eau a partiellement perdu ses caractéristiques du fait de mélanges (T = $13 \pm 0,1$ °C, S = $38,4 \pm 0,2$, O₂ = $201 \pm 18 \mu\text{mol kg}^{-1}$, A_T = $2583 \pm 22 \mu\text{mol kg}^{-1}$, C_T = $2303 \pm 17 \mu\text{mol kg}^{-1}$). L'eau profonde est occupée par le WMDW. Elle est caractérisée par les températures minimales (13 °C à 650 m) à l'échelle de toute la Mer Méditerranée, des salinités élevées ($\sim 38,5$) et les concentrations d'A_T ($2629 \mu\text{mol kg}^{-1}$ à 1500 m) et de C_T ($2334 \mu\text{mol kg}^{-1}$ à 750 m) maximales. Elle est formée par des mouvements de convection verticale, lors du refroidissement hivernal dans la région du Golfe du Lion, où des vents forts, froids et secs provoquent le mélange du LIW avec l'AW (Millot *et al.*, 2006). De plus, cette masse d'eau est partiellement mélangée avec de l'eau profonde

Tyrrhénienne (TDW). L'augmentation des concentrations d'O₂ dans les couches profondes indique toujours la présence d'une invasion récente des eaux denses et riches en O₂ en conséquence des processus de formation des eaux profondes dont ils produisent potentiellement des nouveaux volumes de WMDW, EMDW_{Adr} et EMDW_{Ég}. Nos résultats obtenus dans le WMDW sont en bon accord avec ceux mentionnés par Rivaro *et al.* (2010) et Álvarez *et al.* (2014). Les données recueillies depuis les années 1960 (Lacombe *et al.*, 1985) ont montré (Béthoux *et al.*, 1990) que le WMDW est soumis à un réchauffement et une salinisation significatifs (tendances linéaires : $\sim +0,03$ °C/décennie, $\sim +0,01$ /décennie), attribués soit aux modifications anthropiques (Rohling et Bryden, 1992), en particulier la construction du barrage du Nil, soit au changement des conditions climatiques méditerranéennes (Béthoux *et al.*, 1990). Ce fait peut expliquer les variations observées dans les paramètres du système des carbonates dont leurs constantes d'équilibre sont modifiées avec l'augmentation de la température (voir section II.4.3).

IV.3.4.1.4. Sous-bassin Tyrrhénien

Ce sous-bassin joue le rôle d'un connecteur entre les deux bassins méditerranéens principaux, Occidental et Oriental. Ici, les eaux intermédiaires provenant de l'Est se mélangent avec les eaux profondes entrantes de l'Ouest (Astraldi *et al.*, 1996). Cette vérité est bien notée dans le diagramme θ/S (Fig.IV.9) où les points correspondants au Sous-bassin Tyrrhénien connectent clairement les eaux méditerranéennes occidentales et orientales. En Surface, l'AW est différencié par les températures ($18,45 \pm 0,001$ °C) et les concentrations d'O₂ (222 ± 15 $\mu\text{mol kg}^{-1}$) maximales, ainsi par les salinités ($38,2 \pm 0,2$) et les concentrations d'A_T (2524 $\mu\text{mol kg}^{-1}$) et de C_T (2198 $\mu\text{mol kg}^{-1}$) minimales. Cette zone est la plus profonde et la plus isolée en Méditerranée Occidentale, où entre la plus grande partie de l'eau allant de l'Est vers le Bassin Occidental (Sparnocchia *et al.*, 1999). Sa couche intermédiaire est occupée par le LIW, caractérisée par une température moyenne = $14,21 \pm 0,09$ °C et par des salinités ($38,69 \pm 0,05$) et des concentrations d'A_T (2604 ± 6 $\mu\text{mol kg}^{-1}$) élevées. Les processus de reminéralisation favorise l'augmentation de C_T et la diminution d'O₂, pour atteindre des concentrations de C_T (2310 ± 6 $\mu\text{mol kg}^{-1}$) maximales et des concentrations d'O₂ (178 ± 2 $\mu\text{mol kg}^{-1}$) minimales. Comme l'a noté Budillon *et al.* (2009), le diagramme $\theta-S$ montre que le TDW remplit ce sous-bassin vers le fond. Ceci est bien marqué par une relation linéaire typique (Fig.IV.9). Cependant, on n'a pas remarqué, pour cette masse d'eau, la présence de la forme de crochet dans le diagramme θ/S . Cette forme montre l'apport de WMDW nouvellement formée comme celle détectée dans les couches profondes du Bassin

Occidental (Hainbucher *et al.*, 2013). Le TDW, qui est un produit d'un mélange entre le LIW et le WMDW, est plus froide ($13,5 \pm 0,1$ °C), moins salée ($38,55 \pm 0,05$) et plus oxygénée (184 ± 6 $\mu\text{mol kg}^{-1}$) que le LIW. En même temps, elle est plus chaude, plus salée et moins oxygénée que le WMDW. Il est caractérisé par des concentrations d' A_T (2601 ± 12 $\mu\text{mol kg}^{-1}$) et de C_T (2307 ± 10 $\mu\text{mol kg}^{-1}$) supérieures que celles du WMDW dans la couche du fond Tyrrhénien. Les caractéristiques du TDW, mentionnées ci-dessus, sont relativement en accord avec les résultats de Rivaro *et al.* (2010) et Copin-Montégut qui ont déclaré que l' A_T mesurée dans la couche profonde dans le Sud du Sous-bassin Tyrrhénien au cours de la mission PROSOPE, était plus élevée que celle mesurée dans les eaux profondes du site DYFAMED. Ils suggèrent donc que le TDW contribue à la formation des eaux profondes liguro-provençales.

IV.3.4.2. Les sous-bassins orientaux

IV.3.4.2.1. Sous-bassin Ionien

Il est caractérisé principalement par le transport et la transformation des grandes masses d'eau, ex. l'AW relativement frais, le LIW très saline et l'EMDW froid et dense, qui caractérisent la circulation générale thermohaline dans les couches supérieures, intermédiaires et profondes (Malonotte-Rizzoli *et al.*, 1997). Les eaux de surface sont désignées par le transport de l'AW et du LSW, qui entraîne la circulation anti-estuarienne bien connue. En accord avec Álvarez *et al.* (2014), nos résultats confirment la circulation de ces deux masses d'eau au niveau des couches supérieures (Fig.IV.10). L'AW est moins chaude ($T = 18,47 \pm 0,05$ °C), moins salée ($S < 38,6$), plus oxygénée ($O_2 > 240$ $\mu\text{mol kg}^{-1}$) et présente des concentrations d' A_T (2504 ± 1 $\mu\text{mol kg}^{-1}$) et de C_T (2204 ± 8 $\mu\text{mol kg}^{-1}$) inférieures à celles du LSW ($T = 19 \pm 1$ °C, $S > 38,6$, $O_2 < 240$ $\mu\text{mol kg}^{-1}$, $A_T = 2598 \pm 36$ $\mu\text{mol kg}^{-1}$, $C_T = 2270 \pm 29$ $\mu\text{mol kg}^{-1}$). Les couches intermédiaires ioniennes sont dominées par le LIW. Ce dernier présente des salinités ($38,95 \pm 0,03$) et des concentrations d' A_T (2653 $\mu\text{mol kg}^{-1}$) et de C_T ($2331,5$ $\mu\text{mol kg}^{-1}$) très élevées, avec une concentration d' O_2 égales à 194 ± 10 $\mu\text{mol kg}^{-1}$. Selon Schlitzer *et al.* (1991), les masses d'eau en dessous de la couche de LIW présente des conditions saisonnières presque constantes. Elles sont principalement caractérisées par une lente diminution de la température et de la salinité, dû au mélange du LIW avec l'EMDW d'origine Adriatique, relativement frais. Toutefois, on a détecté le CIW au Nord de ce sous-bassin entre 300 et 500 m. Cette masse d'eau intermédiaire est plus oxygénée que le LIW ($O_2 = 218 \pm 9$ $\mu\text{mol kg}^{-1}$), ainsi qu'elle est également caractérisée par

des salinités très élevées ($38,95 \pm 0,05$) et des concentrations d' A_T ($2616 \pm 6 \mu\text{mol kg}^{-1}$) et de C_T ($2299 \pm 7 \mu\text{mol kg}^{-1}$) inférieures à celles mesurées dans le LIW.

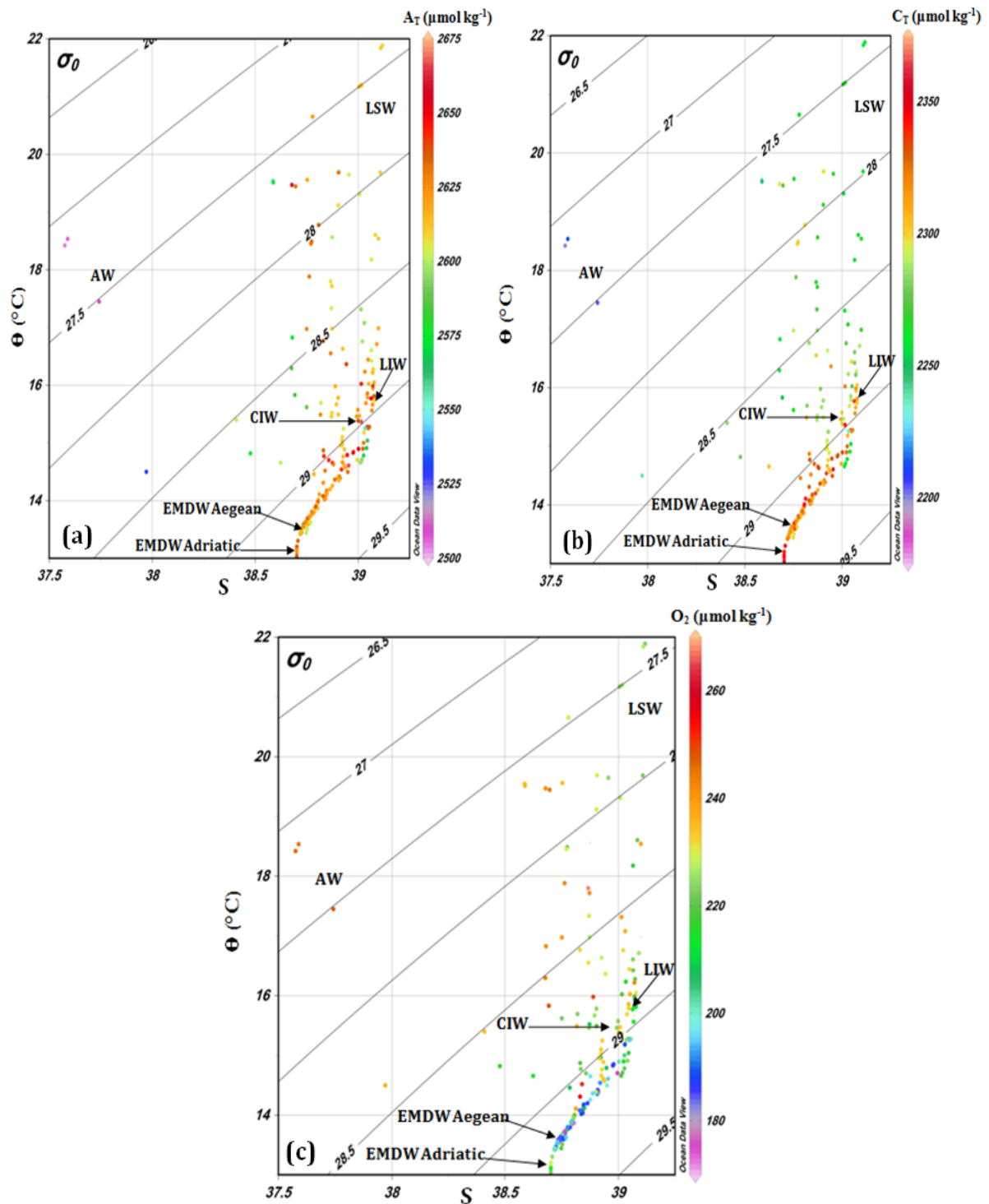


Fig.IV.10. Les diagrammes θ/S avec a) l'alcalinité totale (A_T , $\mu\text{mol kg}^{-1}$), b) le carbone inorganique total (C_T , $\mu\text{mol kg}^{-1}$) et c) l'oxygène dissous (O_2 , $\mu\text{mol kg}^{-1}$) pour le Bassin Oriental en mai 2013. LSW, Levantine Surface Water ; LIW, Levantine Intermediate Water ; CIW, Cretan Intermediate Water ; EMDW_{Aegean}, Aegean Eastern Mediterranean Deep Water, EMDW_{Adriatic}, Adriatic Eastern Mediterranean Deep Water.

Les propriétés des eaux profondes et du fond sont essentiellement déterminées par le tapis roulant 'conveyor belt' interne entraîné par les eaux denses d'origine Adriatique (Manca *et al.*, 2004). Dans le Bassin Oriental, le Post-EMT EMDW (EMDW d'origine Adriatique) a été détecté exclusivement dans le Sous-bassin Ionien (station Ionienne et station du Sud de la Crète) au dessous de 2500 m. Cette nouvelle masse d'eau est caractérisée par une ré-augmentation de la température ($14 \pm 0,1$ °C) et des concentrations d'O₂ (202 ± 2 µmol kg⁻¹) et de C_T (2303 ± 12 µmol kg⁻¹) dans les eaux du fond.

IV.3.4.2.2. Sous-bassin Adriatique

À cause des conditions météorologiques favorables à la formation d'eau dense en hiver, lors du déclenchement des poussées d'air froid et sec pendant les événements Bora (Hendershott et Rizzoli, 1976 ; Malanotte-Rizzoli, 1977), ce sous-bassin est considéré la principale source des eaux les plus denses en Méditerranée Orientale : l'eau méditerranéenne profonde de l'Est, ou EMDW (Pollak, 1951 ; Zore-Armanda, 1963 ; Ovchinnikov *et al.*, 1985 ; El-Gindy et El-Din, 1986). Les résultats montrent que les eaux les plus denses détectées dans les couches profondes (tout autour de 1000 m) sont parmi les eaux les plus denses en Mer Méditerranée entière (Fig.IV.10). Elle présente des concentrations de C_T (2351 µmol kg⁻¹) élevées avec une T = $13,2$ °C, une S = $38,7$ et des concentrations d'O₂ et d'A_T égales respectivement à $219,7$ µmol kg⁻¹ et 2637 µmol kg⁻¹. Toutefois, on n'a pas détecté la présence de cette masse d'eau profonde à l'extérieur du Sous-bassin Adriatique, puisqu'elle y est confinée en raison de la faible profondeur du canal d'Otrante (profondeur maximale ~ 800 m ; Hainbucher *et al.*, 2013). De plus des masses d'eau d'origine adriatique, on a détecté la présence de l'eau Levantine intermédiaire modifiée (Modified Levantine Intermediate Water, MLIW) dans la couche intermédiaire. Elle est caractérisée par des salinités ($38,79 \pm 0,01$) et des concentrations d'A_T (2635 ± 8 µmol kg⁻¹) et de C_T (2339 ± 3 µmol kg⁻¹) élevées, avec une T = $13,96 \pm 0,04$ °C. Durant son chemin du Sous-bassin Levantin vers le Sous-bassin Ionien, le LSW descend vers la couche intermédiaire et se transforme en LIW (Theodorou, 1990). Ce dernier est différencié par une salinité maximale ($38,934$) mesurée dans le canal d'Otrante. Il se mélange dans le Sous-bassin Ionien et le canal d'Otrante avec de l'eau adriatique plus dense (Zore-Armanda, 1974). Une partie du mélange se jette dans l'Adriatique, où elle est détectée entant que MLIW caractérisé par sa salinité relativement élevée. La couche de surface est formée par les eaux ioniennes (entrantes du côté Est du canal d'Otrante) et des eaux diluées qui s'écoulent de l'Adriatique le long de la côte occidentale (Orlić *et al.*, 1992).

IV.3.4.2.3. Sous-bassin Levantin

Au dessus de 150 m, deux masses d'eau ont été détectées en se basant sur la température et la salinité (Fig.IV.10) : 1- l'AW qui présente une température inférieure à 16,8 °C et une salinité inférieure à 38,9, et 2- le LSW qui présente une température supérieure à 17 °C et une salinité supérieure à 39 (les T et S maximales dans toute la Mer Méditerranée). La pénétration la plus profonde de la LSW, trouvée à la station 11 dans le Bassin Oriental (Fig.IV.8, 10), pourrait être due à la présence d'un tourbillon anticyclonique susceptible de pousser les eaux de surface vers 200 m, comme celui montré dans la carte d'anomalie de la surface de la mer (Sea Level Anomaly, SLA), le 15 Juin 2007 (Kovačević *et al.*, 2009). Les caractéristiques d'AW sont modifiées durant sa propagation en conséquence de l'excès d'évaporation par rapport aux précipitations ($\sim 0,62$ à $1,16 \text{ m an}^{-1}$; Hopkins, 1978), de la chaleur intense et de divers phénomènes physiques (tourbillons, remous, ...) régnant durant leur trajet. Comme les eaux méditerranéennes typiques circulent (avec l'AW en général) dans la Mer Méditerranée et sortent (contrairement à l'AW) du Bassin Oriental vers le Bassin Occidental, à travers le canal de Sicile, et vers l'Atlantique par le détroit de Gibraltar, il existe un certain mélange entre eux de sorte qu'elles peuvent être plus ou moins différenciées. Le mélange de l'AW avec une partie des eaux typiquement méditerranéennes dans certains endroits spécifiques est si intense d'une manière qu'elles peuvent être complètement "perdues" (Millot *et al.*, 2006). Cependant, les concentrations d' A_T et de C_T dans le LSW sont supérieures que celles mesurées dans l'AW et peuvent être utilisées dans la différenciation entre ces deux masses d'eau. Ensuite, la partie majeure des eaux salines accumulées à la surface par l'évaporation intense sont transférées vers les couches intermédiaires en raison des mouvements de renversement permanent de la colonne d'eau (Manca *et al.*, 2004).

Au niveau des couches intermédiaires, le LIW est décelable sur le diagramme θ/S par la forme typique "queue de scorpion", déjà définie par Lacombe et Tchernia (1972) et Lacombe *et al.* (1985), ce qui le rend la masse d'eau la plus facile à suivre (Fig.IV.10). La propriété de CO_2 principale qui identifie le LIW dans un sous-bassin méditerranéen est une A_T maximale dans la couche intermédiaire (Álvarez *et al.*, 2014). Cette masse d'eau, chaude et salée, est formée dans une des zones essentielles de formation d'eau dense dans la Mer Méditerranée (Millot, 2013). Sa principale zone de formation est située dans le Nord du Sous-bassin Levantin (Arsouze *et al.*, 2013). Le LIW se caractérise par des salinités (entre 38,9 et 39,08), des concentrations d' A_T (entre 2601 et 2665 $\mu\text{mol kg}^{-1}$) et de C_T (entre 2279 et 2359 $\mu\text{mol kg}^{-1}$) élevées, avec des concentrations d' O_2 qui varient de 175 à 231 $\mu\text{mol kg}^{-1}$. Les

concentrations mesurées par Álvarez *et al.* (2014) dans cette masse d'eau, étaient tout autour de $2630 \mu\text{mol kg}^{-1}$. Depuis les premières observations océanographiques jusqu'à la fin des années 1980/1990, le Sous-bassin Adriatique a été considéré la zone principale de formation d'EMDW (Pollak, 1951 ; Wüst, 1961). Une combinaison de facteurs météorologiques et hydrologiques a changé cette situation. Le Sous-bassin Égée a devenu une nouvelle source d'eaux profondes, en plus du Sous-bassin Adriatique, qui alimente traditionnellement l'eau profonde de l'Est méditerranéen (EMDW ; Roether *et al.*, 1996 ; Klein *et al.*, 1999 ; Lascaratos *et al.*, 1999 ; Theocharis *et al.*, 2002). Ce changement brusque dans les zones de formation d'eau profonde en Mer Méditerranée a été nommé "phénomène oriental transitoire ; Eastern Mediterranean Transient, EMT". Durant le déroulement de ce phénomène, l'EMDW a été donc formé dans deux régions distinctes, le Sous-bassin Adriatique et le Sous-bassin Égée, soumises à des coups d'air continental canalisés orographiquement pendant l'hiver (Rohling *et al.*, 2009). Le diagramme θ/S montre que les couches profondes de l'Est Levantin sont encore occupées par l'EMDW_{Égée} (= EMDW-EMT ; Fig.IV.10). Au-dessous d'une salinité minimale détectée à 1000 m, une inversion bien claire dans la courbe de θ/S (la température et la salinité augmentent) est typiquement détectée durant l'EMT (Roether *et al.*, 2007). Cette inversion indique que l'eau égéenne reste la masse d'eau profonde dominante ici. L'EMDW_{Égée} est plus chaud ($13,8 \pm 0,07 \text{ }^{\circ}\text{C}$), plus salé ($38,75 \pm 0,01$) et moins oxygéné ($191 \pm 2 \mu\text{mol kg}^{-1}$) que l'EMDW_{Adriatique}. De plus, elle présente des concentrations d' A_T ($2612 \pm 8 \mu\text{mol kg}^{-1}$) et de C_T ($2306 \pm 18 \mu\text{mol kg}^{-1}$) inférieures à celles mesurées en EMDW_{Adriatique} ($T = 13,7 \pm 0,2 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $S = 38,72 \pm 0,01$, $O_2 = 201 \pm 13 \mu\text{mol kg}^{-1}$, $A_T = 2615 \pm 14 \mu\text{mol kg}^{-1}$ et $C_T = 2313 \pm 21 \mu\text{mol kg}^{-1}$). L'existence de l'EMDW-EMT pourrait être attribuée à la durée de séjour longue des masses d'eau profondes, en raison de la topographie robuste dont elle pourrait piéger les eaux profondes pour une longue période. Néanmoins, dans les stations localisées à l'Ouest du Sous-bassin Levantin, on a remarqué une ré-augmentation de la salinité au-dessous de l'inversion (à 2225 m), indiquant la disparition de la signature égéenne dans les eaux profondes orientales et l'intrusion des eaux profondes provenant du Sous-bassin Ionien (probablement du Sous-bassin Adriatique, Fig.IV.10).

IV.3.4.2.4. Sous-bassin Égée

Ce sous-bassin a été auparavant considéré comme une source d'eau profonde dense (Nielson, 1912), mais pas suffisamment dense pour contribuer à la formation de l'EMDW (Wüst, 1961). Cette vision traditionnelle a été changée après l'exploration de l'événement

EMT (Roether *et al.*, 1996). Pendant ce dernier, des grandes quantités de CDW, chaudes, salines et plus denses que l'EMDW_{Adriatique}, ont remplies la couche profonde au Sud des canaux crétois, en poussant l'ancienne EMDW vers des couches plus élevées. Dans la couche de 0 à 150 m, le LSW est distingué par les températures (17 ± 1 °C), les salinités ($39,07 \pm 0,02$) et les concentrations d'O₂ (232 ± 7 µmol kg⁻¹) maximales. De plus, il est identifié par des concentrations d'A_T (2614 ± 6 µmol kg⁻¹) et de C_T (2273 ± 10 µmol kg⁻¹) élevées (Fig.IV.10, Tableau IV.2). L'eau intermédiaire crétoise (CIW) est différenciée au niveau de la couche intermédiaire, tout autour de 250 m, par les concentrations d'A_T (A_T maximale = 2666 µmol kg⁻¹ à 300 m) les plus élevées durant notre mission en Mer Méditerranée et par les concentrations de C_T (C_T maximal = 2339 µmol kg⁻¹) très élevées. La profondeur maximale échantillonnée dans ce sous-bassin est 600 m, ce qui nous a empêché d'investir les masses d'eau régnautes dans les couches les plus profondes.

IV.4. Conclusion

Ce chapitre présente tout d'abord, les tendances des paramètres hydrologiques et du système des carbonates en Mer Méditerranée durant le mois de mai 2013. Les résultats montrent que la température, la salinité, l'oxygène dissous et l'alcalinité totale ont, en général, la même tendance d'augmentation de l'Ouest vers l'Est. Tandis que les concentrations les plus élevées du carbone total inorganique ont été mesurées dans le Bassin Occidental. Ces faits ont été reliés : 1- à la tendance générale de l'évaporation (qui augmente vers l'Est) et des précipitations (qui diminuent vers l'Est) dans cette mer, 2- aux apports d'eaux douces riches en A_T des rivières et de la Mer Noire, 3- au degré de reminéralisation et d'oxydation des matières organiques qui se diffère d'un bassin à un autre (généralement élevé dans le Bassin Occidental) et 4- aux conditions physiques qui règnent chaque bassin/sous-bassin (gyres, tourbillons, une topographie variée et robuste, la formation des eaux profondes,...).

De plus, les résultats indiquent que les eaux méditerranéennes du Nord ont des températures, des salinités et des concentrations d'A_T et de C_T semblables avec celles de la partie Sud de la Méditerranée. Toutefois, les premières sont plus oxygénées que les deuxièmes. Ainsi, le degré de reminéralisation des matières organiques est plus important dans la partie Sud de la Méditerranée, là où les températures et les salinités extrêmes peuvent créer une condition favorable à l'épanouissement des bactéries. Les eaux du Bassin Oriental sont plus chaudes, plus salines, plus oxygénées et plus riches en alcalinité totale que celles du

Bassin Occidental. De plus, ce dernier présente des concentrations plus élevées d'UAO. Ceci montre qu'il comporte des degrés d'oxydation élevés et explique les concentrations de C_T élevées dans les couches intermédiaires et profondes.

En outre, ce chapitre caractérise, amplement, les masses d'eau dans chaque sous-bassin méditerranéen en fonction des paramètres hydrobiologiques et du système des carbonates (A_T et C_T). Les résultats indiquent que les couches profondes du Bassin Oriental restent dominées par des eaux profondes d'origine égéenne malgré qu'on ait détecté des eaux profondes d'origine adriatique dans le Nord du Sous-bassin Ionien. Ainsi, on a remarqué la formation d'une nouvelle masse d'eau profonde (WMDW) dans le Nord-Ouest du Bassin Occidental.

Enfin, les résultats des paramètres hydrobiologiques et du système des carbonates, décrits ci-dessus, vont être utilisés dans 1- la réévaluation des relations entre l'alcalinité totale et la salinité d'une part, ainsi qu'entre le carbone inorganique total et la salinité d'autre part dans le chapitre suivant (chapitre V), 2- l'étude de l'évolution des masses d'eau entre 2008 et 2013 dans le chapitre VI, 3- l'estimation des concentrations de CO_2 anthropique en Mer Méditerranée, de la variation d'acidification dans ses eaux, ainsi que dans la modélisation des niveaux d'acidification futures dans le chapitre VII.

CHAPITRE V :
LES RELATIONS ENTRE LES
PARAMÈTRES DU SYSTÈME DES
CARBONATES ET LA SALINITÉ
EN MER MÉDITERRANÉE
DURANT MAI 2013

CHAPITRE V : LES RELATIONS ENTRE LES PARAMÈTRES DU SYSTÈME DES CARBONATES ET LA SALINITÉ EN MER MÉDITERRANÉE DURANT MAI 2013

Sommaire

V.1. Les corrélations générales entre l'alcalinité totale et la salinité en Mer Méditerranée

V.2. Les corrélations générales entre le carbone inorganique total et la salinité en Mer Méditerranée

V.3. Les relations A_T -S et C_T -S dans les différents bassins et sous-bassins méditerranéens

V.3.1. Comparaison entre les bassins Occidental et Oriental

V.3.2. Les sous-bassins méditerranéens

V.3.2.1. Les sous-bassins occidentaux

V.3.2.1.1. Sous-bassin Alboran

V.3.2.1.2. Sous-bassin Algéro-Provençal

V.3.2.1.3. Sous-bassin Liguro-Provençal

V.3.2.1.4. Sous-bassin Tyrrhénien

V.3.2.2. Les sous-bassins orientaux

V.3.2.2.1. Sous-bassin Ionien

V.3.2.2.2. Sous-bassin Adriatique

V.3.2.2.3. Sous-bassin Levantin

V.3.2.2.4. Sous-bassin Égée

V.4. Conclusion

Plusieurs missions océanographiques (voir tableau IV.5) ont récemment intégrées dans leurs mesures les paramètres du système des carbonates (alcalinité totale, A_T ; carbone inorganique total, C_T). Malheureusement, autres missions locales ou régionales en Mer Méditerranée (ex. celles conduites dans le Sous-bassin Levantin, dans la partie Sud du Bassin Occidental, ..) n'ont pas les moyennes scientifiques pour mesurer, avec une bonne qualité, les paramètres de ce système et de le mieux comprendre et le surveiller dans une mer bien anthropisée qui témoigne des changements physico-dynamiques presque-permanentes.

Afin de combler ce manque de données, quelques études ont offert des équations linéaires dans des endroits déterminés pour les utiliser dans l'estimation des concentrations d'alcalinité totale et du carbone inorganique total. D'une part, Copin-Montégut (1993) a noté, dans le Sous-bassin Alboran, la présence d'une corrélation linéaire entre l' A_T et la S où $36,4 < S < 38,5$. De même pour Copin-Montégut et Bégovic (2002), ainsi Touratier et Goyet (2009) qui ont présenté des corrélations linéaires A_T -S en utilisant les données disponibles du site DYFAMED dans le Nord-Ouest du Bassin Occidental. Schneider *et al.* (2007) ont

proposé une corrélation A_T -S dans la couche inférieure à 25 m et une autre dans la couche supérieure à 400 m. Rivaro *et al.* (2010) ont présenté une relation A_T -S pour toutes les données du Sous-bassin Tyrrhénien et respectivement pour les deux bassins Oriental et Occidental. Puis, Touratier et Goyet (2011) ont proposé une autre corrélation pour l'estimation d' A_T à toutes les profondeurs de la Mer Méditerranée en utilisant la température potentielle (θ) et la salinité. D'une autre part, des relations C_T -S ont été établies par les données au dessous de la couche de mélange (Copin-Montégut et Bégovic, 2002 ; Touratier et Goyet, 2011) ou au-dessous de la zone euphotique (Santana-Casiano *et al.*, 2002 ; dans le détroit de Gibraltar). Toutes ces équations ont été considérées comme modèles qui peuvent être utilisés là où il n'y a pas des mesures réelles de ces paramètres.

Vue que chaque sous-bassin présente des caractéristiques hydrologiques, chimiques et physico-dynamiques spécifiques (chapitre IV), les équations déjà établies ne peuvent pas donner des bonnes estimations dans toute la Méditerranée et à toutes les profondeurs. Ainsi, il est important de construire des équations qui tiennent en considération les conditions spécifiques de chaque sous-bassin avec des données récentes.

Dans ce contexte, ce chapitre est consacré à la présentation des équations (modèles) entre les paramètres du système des carbonates (A_T et C_T) et la salinité (paramètre avec lequel on a obtenu les relations les plus significatives) à toutes les profondeurs et dans chaque sous-bassin méditerranéen.

V.1. Les corrélations générales entre l'alcalinité totale et la salinité en Mer Méditerranée

En se propageant vers l'Est, une tendance croissante de l' A_T est observée en cohérence avec celle de la salinité (Fig.IV.2, 5). Sans surprise, des corrélations significatives entre ces deux paramètres ont été détectées dans les bassins méditerranéens principaux et dans plusieurs sous-bassins méditerranéens (Fig.V.1, Tableau V.1). Etant donné la diversité des concentrations d' A_T dans cette mer, on a obtenu des incertitudes (S.D. ; Tableau V.1) relativement élevées dans les équations établies des données de toute la Mer Méditerranée. Par exemple, les extrêmes A_T et S mesurées dans le Sous-bassin Adriatique influencent la corrélation globale établie entre ces deux paramètres dans le Bassin Oriental et la rendent non-significative. Le fait de regrouper les données de tous les sous-bassins dans une seule corrélation élève la moyenne d' A_T prise en considération et augmente par conséquent la dispersion des estimations par rapport à cette moyenne. Malgré cela, les incertitudes obtenues

dans cette étude sont meilleures que celles obtenues en appliquant les corrélations des autres études sur nos données (Tableaux V.1 et V.2).

L'évaporation peut conduire à une augmentation constante de la salinité et de l'alcalinité totale pendant la propagation des eaux de surface vers la partie Est de la Mer Méditerranée. Par conséquent, les ordonnées à l'origine négatives, obtenues dans la plupart des équations A_T -S (Tableau V.1), peuvent être expliquées par : 1- la forte évaporation dans cette mer, 2- la diminution de la précipitation de l'Ouest vers l'Est et 3- l'influence des apports d'eaux douces riches en A_T , provenant des rivières et de la Mer Noire, affectant ainsi la surface et les couches profondes. Ces deux systèmes apportent des alcalinités totales très élevées avec une salinité faible ou même nulle vers les zones côtières, surtout dans le Bassin Oriental, où S et A_T en surface ont tendance à être plus élevées en raison des effets cumulatifs de l'évaporation.

Les paramètres physico-chimiques et les phénomènes dynamiques (upwelling, downwelling, les mouvements des masses d'eau) régnants dans les océans tropicaux (30°N - 30°S) sont directement liées au mélange convectif saisonnier présent dans les océans mondiaux. Les variations de l' A_T dans les eaux de surface océaniques compte pour plus de 80% de la variabilité totale de l' A_T (Millero *et al.*, 1998). Ces faits, illustrant quelques différences entre les régions océaniques et méditerranéennes, expliquent la différence entre les coefficients de la régression linéaire A_T -S présentées ici (V.2) et celle indiquée par Lee *et al.* (2006) dans les eaux de surface des océans tropicaux (30°N - 30°S):

$$A_T = 2305 + 58,66 (SSS - 35) + 2,32 (SSS - 35)^2 - 1,41 (SST - 20) + 0,040 (SST - 20)^2 (\pm 8,6 \mu\text{mol kg}^{-1}) \quad (\text{V.29})$$

Dans l'équation IV.29, le « SST » est la température de surface de la mer et le « SSS » est la salinité de surface de la mer.

La corrélation A_T -S (V.2), obtenue entre 0 et 25 m, diffère aussi de celle observée par Schneider *et al.*, 2007 (V.30 ; Tableau V.2). Les déviations standards des ΔA_T sont égales à $\pm 16,3 \mu\text{mol kg}^{-1}$ pour l'équation V.2 et $\pm 18,4 \mu\text{mol kg}^{-1}$ pour l'équation V.30. En plus, la différence entre les A_T calculées par les équations V.2 et V.30 varie de 3 à $10,2 \mu\text{mol kg}^{-1}$ pour une salinité inférieure à 37, et de 13,4 à $33,6 \mu\text{mol kg}^{-1}$ pour une salinité supérieure à 37.

Tableau.V.1. Les corrélations A_T -S obtenues à des profondeurs différentes dans les bassins et sous-bassins méditerranéens en mai 2013. Dans la division des couches d'eau ici, on a pris en considération les divisions faites par d'autres études d' A_T -S en littérature.

Bassin/Sous-bassin	Profondeur	Relation A_T -S	S.D	r	n	Stations	Numéro de l'équation
Méditerranée	Tout	$A_T = 92,01*S - 957,2$	$\pm 15,5$	0,88	409	3-22	V.1
	Surface (0-25 m)	$A_T = 84,76*S - 684,6$	$\pm 16,4$	0,94	57	3-22	V.2
	Intermédiaire (>25-400 m)	$A_T = 92,36*S - 974,3$	$\pm 13,9$	0,9	186	3-22	V.3
	Profond (> 400 m)	$A_T = 110*S - 1652$	$\pm 11,2$	0,66	143	3-7, 9-22	V.4
Bassin Occidental	Tout	$A_T = 93,08*S - 999,9$	$\pm 13,1$	0,92	204	3-7a, 19-22	V.5
	Surface (0-25 m)	$A_T = 89,34*S - 856,6$	$\pm 12,9$	0,94	30	3-7a, 19-22	V.6
	Intermédiaire (>25-400 m)	$A_T = 97,41*S - 1166$	$\pm 13,5$	0,9	101	3-7a, 19-22	V.7
	Profond (> 400 m)	-	-	-	76	3-7a, 19-22	-
Sous-bassin Alboran	Tout	$A_T = 80,99*S - 557,3$	$\pm 4,5$	0,99	23	3	V.8
	Surface (0-25 m)	*	*	*	3	3	*
	Intermédiaire (>25-400 m)	$A_T = 81,76*S - 587,5$	$\pm 5,4$	0,99	11	3	V.9
	Profond (> 400 m)	-	-	-	9	3	-
Sous-bassin Algero-Provençal	Tout	$A_T = 93,43*S - 1015$	$\pm 10,9$	0,9	70	4-6	V.10
	Surface (0-25 m)	$A_T = 84,8*S - 689,1$	$\pm 12,6$	0,85	7	4-6	V.11
	Intermédiaire (>25-400 m)	$A_T = 109,1*S - 1619$	$\pm 10,5$	0,88	30	4-6	V.12
	Profond (> 400 m)	-	-	-	27	4-6	-
Sous-bassin Liguro-Provençal	Tout	$A_T = 108,4*S - 1577$	$\pm 12,7$	0,79	66	20-22	V.13
	Surface (0-25 m)	$A_T = 91,76*S - 944,8$	$\pm 9,8$	0,9	8	20-22	V.14
	Intermédiaire (>25-400 m)	$A_T = 114,8*S - 1823$	$\pm 11,8$	0,8	31	20-22	V.15
	Profond (> 400 m)	-	-	-	22	20-22	-
Sous-bassin Tyrrhénien	Tout	$A_T = 92,4*S - 969,3$	$\pm 5,5$	0,94	21	19	V.16
	Surface (0-25 m)	*	*	*	3	19	*
	Intermédiaire (>25-400 m)	$A_T = 94,99*S - 1072$	± 4	0,96	11	19	V.17
	Profond (> 400 m)	$A_T = 84,13*S - 646,4$	$\pm 4,9$	0,69	8	19	V.18
Bassin Oriental	Tout	-	-	-	192	8-18	-
	Surface (0-25 m)	$A_T = 75,83*S - 341,3$	$\pm 15,8$	0,83	22	8-18	V.19
	Intermédiaire (>25-400 m)	-	-	-	97	8-18	-
	Profond (> 400 m)	-	-	-	81	9-18	-
Sous-bassin Ionien	Tout	$A_T = 98,32*S - 1199$	$\pm 13,9$	0,8	55	8, 9, 18	V.20
	Surface (0-25 m)	$A_T = 96,63*S - 1132$	$\pm 12,4$	0,96	7	8, 9, 18	V.21
	Intermédiaire (>25-400 m)	$A_T = 108,9*S - 1614$	± 14	0,73	24	8, 9, 18	V.22
	Profond (> 400 m)	-	-	-	18	9, 18	-
Sous-bassin Adriatique	Tout	$A_T = -107,7*S + 6805$	$\pm 6,9$	0,61	35	16, 17	V.23
	Surface (0-25 m)	$A_T = -270,3*S + 13116$	$\pm 2,5$	0,97	4	16, 17	V.24
	Intermédiaire (>25-400 m)	$A_T = -152,6*S + 8553$	$\pm 10,1$	0,63	18	16, 17	V.25
	Profond (> 400 m)	$A_T = -127,7*S + 7577$	$\pm 6,2$	0,58	10	16, 17	V.26
Sous-bassin Égée	Tout	-	-	-	18	14	-
	Surface (0-25 m)	*	*	*	3	14	*
	Intermédiaire (>25-400 m)	-	-	-	7	14	-
	Profond (> 400 m)	*	*	*	4	14	*
Sous-bassin Levantin	Tout	-	-	-	52	10-13	-
	Surface (0-25 m)	$A_T = -18,45*S + 3330$	$\pm 2,8$	0,52	6	10-13	V.27
	Intermédiaire (>25-400 m)	-	-	-	32	10-13	-
	Profond (> 400 m)	$A_T = 113,1*S - 1773$	± 3	0,55	23	10-13	V.28

S.D. = la déviation standard : mesure de la dispersion des A_T estimées

r = coefficient de corrélation (coefficient de Pearson)

n = nombre des mesures utilisées pour dériver chaque relation

- = Pas de corrélation significative ($r < 0,5$)

*** = insuffisance de données**

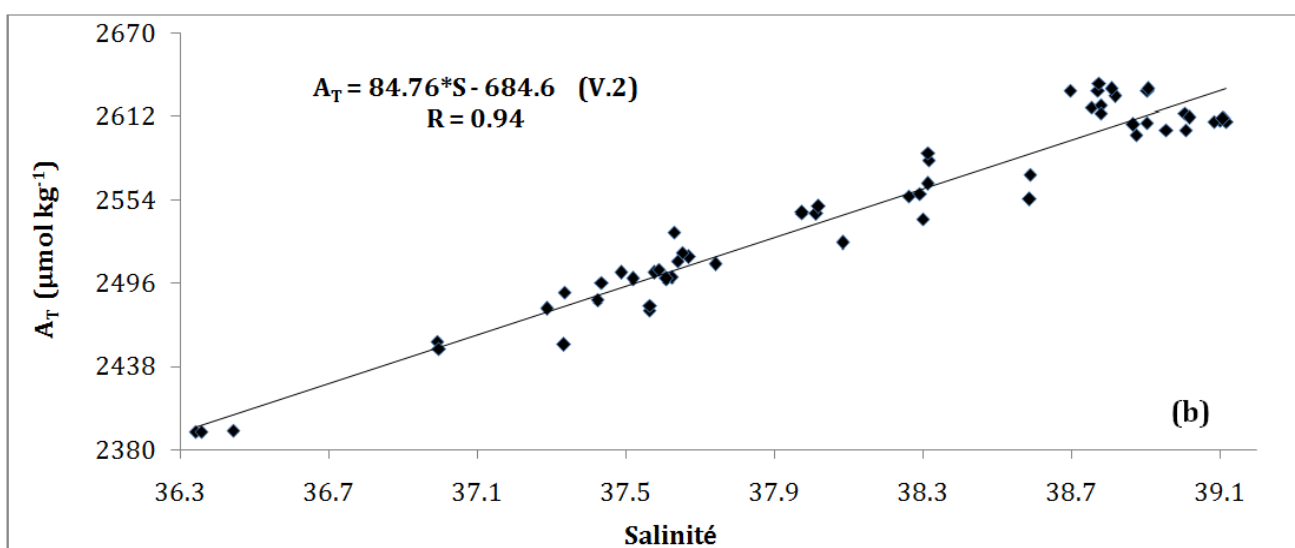
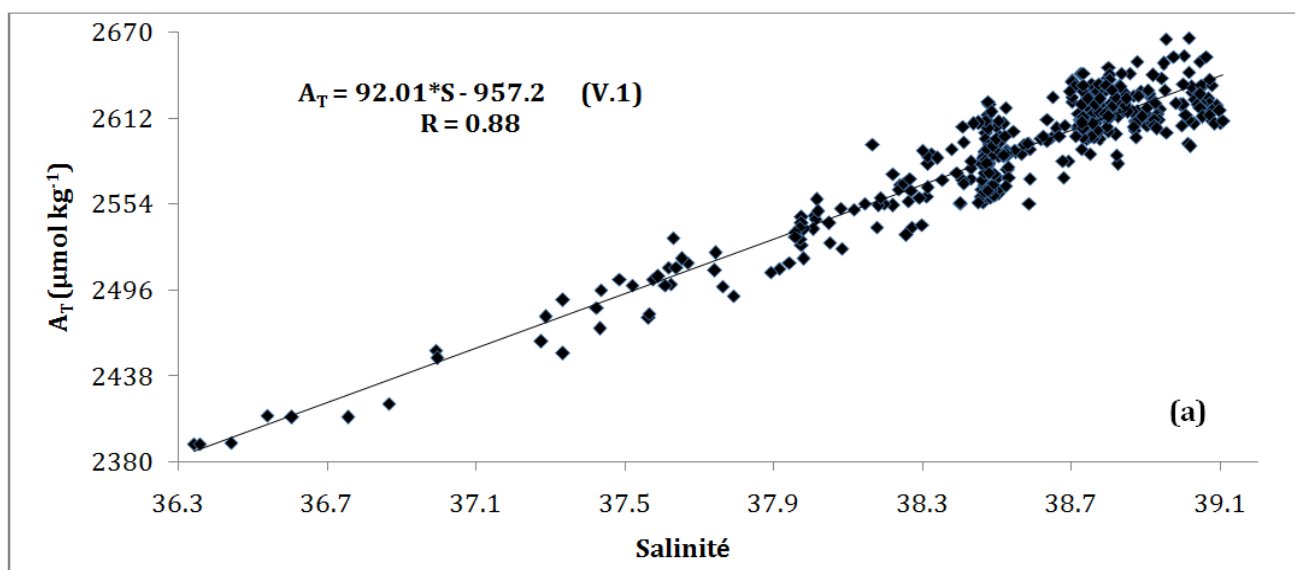


Fig.V.1. La corrélation entre l'alcalinité totale (A_T , $\mu\text{mol kg}^{-1}$) et la salinité dans toute la Mer Méditerranée (a) et exclusivement dans la couche de 0 à 25 m (b) en mai 2013.

En outre, l'équation V.4, obtenue pour les couches profondes de la Mer Méditerranée, est aussi différente que celle indiquée par Schneider *et al.*, 2007 (V.31 ; Tableau IV.2). Les déviations standards des ΔA_T sont égales à $\pm 11,2 \mu\text{mol kg}^{-1}$ pour l'équation V.4 et $\pm 11,8 \mu\text{mol kg}^{-1}$ pour l'équation V.31. La différence entre les A_T calculées par les équations V.4 et V.31 oscille entre 2,3 à $14,8 \mu\text{mol kg}^{-1}$. Ces divergences sont attribuées à la différence entre les trajets d'échantillonnage : notre trajet a été conduit du détroit de Gibraltar vers la partie Est de la Mer Méditerranée, ainsi que nos stations ont été également réparties entre les deux principaux bassins de cette mer, tandis que le trajet d'échantillonnage dans l'autre étude a été réalisé du Sud-Est de la Sardaigne vers le Sous-bassin Levantin et les stations échantillonnées ont été localisées principalement dans le Bassin Oriental. De plus, les périodes d'échantillonnage sont aussi différentes : les données de notre étude [mission MedSeA] ont

été collectées en mai 2013, alors que les données de la précédente [mission Meteor 51/2] ont été échantillonnées en octobre/novembre 2001. Ces différences pourraient encore être attribuées soit à la variabilité temporelle de la T et de la S liée au changement climatique, soit à l'activité biologique (ex. utilisation du carbonate de calcium par les calcifiants « contre-pompe des carbonates » ; déjà mentionnée dans la section II.4.3) influencée par l'acidification des eaux méditerranéennes.

Tableau.V.2. Les corrélations A_T -S trouvées en Mer Méditerranée par d'autres études.

Régions	Profondeur (m)	Équations	n	S.D. originale	S.D. MedSeA	Références	Numéro de l'équation
Toute la Mer Méditerranée	>25	$A_T = 73,7 \cdot S - 285,7$	15	$\pm 8,2$	$\pm 20,5$	Schneider <i>et al.</i> , 2007	V.30
	>400	$A_T = 84,7 \cdot S - 682,1$	152	$\pm 5,54$	$\pm 11,8$	Schneider <i>et al.</i> , 2007	V.31
Détroit de Gibraltar	< zone euphotique	$A_T = 92,28 \cdot S - 968,7$	-	-	-	Santana-Casiano <i>et al.</i> , 2002	V.32
Bassin Occidental	0-fond	$A_T = 95,25 \cdot S - 1089,3$	43	$\pm 3,3$	$\pm 13,28$	Rivaro <i>et al.</i> , 2010	V.33
Sous-bassin Alboran	$36 < S < 38,5$	$A_T = 94,85 \cdot S - 1072,6$	-	-	$\pm 12,4$	Copin-Montégut, 1993	V.34
Site Dyfamed (Sous-bassin Liguro-Provençal)	0-300	$A_T = 100,97 \cdot S - 1304,6$	423	$\pm 2,9$	$\pm 12,7$	Bégovic et Copin-Montégut, 2002	V.35
	0-fond	$A_T = 99,6 \cdot S - 1238,4$	-	$\pm 4,5$	$\pm 12,83$	Touratier et Goyet, 2009	V.36
	30-500	$A_T = 93,996 \cdot S - 1038,1$	283	$\pm 2,5$	$\pm 9,9$	Bégovic et Copin-Montégut, 2002	V.37
	500-fond	$A_T = 80,62 \cdot S - 518,96$	140	$\pm 1,8$	$\pm 8,4$	Bégovic et Copin-Montégut, 2002	V.38
Sous-bassin Tyrrhénien	0-fond	$A_T = 96,62 \cdot S - 1139,1$	320	-	$\pm 9,6$	Rivaro <i>et al.</i> , 2010	V.39
Bassin Oriental	0-fond	$A_T = 80,04 \cdot S - 499,8$	98	-	$\pm 22,2$	Rivaro <i>et al.</i> , 2010	V.40

Comparant les équations établies en utilisant les données de la mission MedSeA 2013 avec d'autres corrélations obtenues en Méditerranée (Tableau V.2), on remarque que l'équation V.19 obtenue au dessus de 25 m dans le Bassin Oriental est similaire à celle mentionnée par Rivaro *et al.*, 2010 (V.40). Les déviations standards des ΔA_T ($A_{T\text{mesurée}} - A_{T\text{calculée}}$) sont égales à $\pm 15,6 \mu\text{mol kg}^{-1}$ pour l'équation V.19 et $\pm 15,7 \mu\text{mol kg}^{-1}$ pour l'équation V.40. De plus, la différence entre les A_T calculées par les équations V.19 et V.40 est autour de $0,3 \mu\text{mol kg}^{-1}$ pour une salinité inférieure à 38, et varie de 3 à $6,1 \mu\text{mol kg}^{-1}$ pour une salinité supérieure à 38. De même, l'équation V.5 (pour le Bassin Occidental) est très

similaire à celle trouvée par Rivarolo *et al.*, 2010 (V.33). La différence entre les A_T calculées par les équations V.5 et V.33 varie de 6,3 à 8 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ pour une salinité supérieure à 38, et de 8 à 10 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ pour une salinité inférieure à 38. Les légères différences entre les pentes et les ordonnées des deux équations peuvent être attribuées d'une part aux nombres des stations échantillonnées (dans notre étude : 11 stations dans le Bassin Oriental et 10 stations dans le Bassin Occidental ; dans l'autre étude : 5 stations dans le Bassin Oriental et 4 stations dans le Bassin Occidental) et leurs localisations (voir les différences entre les missions faites en Méditerranée dans le tableau IV.5), et d'autre part à la date d'échantillonnage.

De ce qui précède, on remarque que les précisions obtenues en appliquant les équations A_T -S établies par cette étude (Tableau V.1) sur les données de MedSeA sont meilleures que celles obtenues en appliquant les relations A_T -S d'autres études (Tableau V.2) sur nos données. Par conséquent, cette étude fournit des bonnes corrélations, entre la S et l' A_T , qui peuvent être utilisées ultérieurement pour estimer les concentrations d' A_T dans chaque bassin et sous-bassin méditerranéen et à toutes les profondeurs, là où il y a un manque des mesures exactes d' A_T .

V.2. Les corrélations générales entre le carbone inorganique total et la salinité en Mer Méditerranée

Les corrélations significatives entre le carbone inorganique total et la salinité, établies pour toutes les données collectées en Mer Méditerranée (trajets 1 et 2), sont mentionnées dans le tableau V.3. La présence des concentrations de C_T élevées en conjonction avec des salinités élevées explique la corrélation générale significative (V.41) observée pour toute la Mer Méditerranée (Fig.V.2 ; Tableau V.3). Toutefois, cette corrélation significative n'a pas été obtenue à toutes les profondeurs, en raison de la modification importante de la concentration de C_T par les processus biologiques et par les échanges à travers l'interface air-mer.

En Mer Méditerranée, les processus convectifs et l'advection conséquente des eaux denses jouent un rôle important dans le maintien de la reminéralisation dans les couches profondes et semblent être plus important que la sédimentation des matières particulaires des couches supérieures (La Ferla *et al.*, 2003). Ceci explique les fortes concentrations de C_T mesurées dans les couches profondes et l'absence d'une corrélation C_T -S significative dans les couches profondes de nombreux sous-bassins méditerranéens (Tableau V.3).

Tableau.V.3. Les corrélations C_T -S obtenues à des profondeurs différentes dans les bassins et sous-bassins méditerranéens en mai 2013. Dans la division des couches d'eau ici, on a pris en considération les divisions faites par d'autres études d' A_T -S en littérature.

Bassin/Sous-bassin	Profondeur	Relation C_T -S	S.D.	r	n	Stations	Numéro de l'équation
Méditerranée	Tout	$C_T = 79,4*S - 761,5$	$\pm 20,6$	0,76	360	3-22	V.41
	Surface (0-25 m)	$C_T = 47,43*S + 418,5$	$\pm 12,6$	0,86	47	3-22	V.42
	Intermédiaire (>25-400 m)	$C_T = 52,91*S + 256,5$	$\pm 18,2$	0,55	156	3-22	V.43
	Profond (> 400 m)	-	-	-	160	3-7, 9-22	-
Bassin Occidental	Tout	$C_T = 100,8*S - 1571$	$\pm 14,6$	0,92	199	3-7a, 19-22	V.44
	Surface (0-25 m)	$C_T = 71,22*S - 477,9$	$\pm 13,2$	0,9	29	3-7a, 19-22	V.45
	Intermédiaire (>25-400 m)	$C_T = 92,83*S - 1265$	$\pm 14,4$	0,89	96	3-7a, 19-22	V.46
	Profond (> 400 m)	-	-	-	77	3-7a, 19-22	-
Sous-bassin Alboran	Tout	$C_T = 97,45*S - 1437$	$\pm 7,8$	0,99	23	3	V.47
	Surface (0-25 m)	*	*	*	3	3	*
	Intermédiaire (>25-400 m)	$C_T = 101,7*S - 1592$	$\pm 5,6$	0,99	11	3	V.48
	Profond (> 400 m)	$C_T = 166,1*S - 4086$	$\pm 2,2$	0,6	9	3	V.49
Sous-bassin Algero-Provençal	Tout	$C_T = 114,1*S - 2077$	± 12	0,92	70	4-6	V.50
	Surface (0-25 m)	$C_T = 78,17*S - 730,8$	$\pm 10,6$	0,8	8	4-6	V.51
	Intermédiaire (>25-400 m)	$C_T = 128,5*S - 2623$	$\pm 11,4$	0,89	31	4-6	V.52
	Profond (> 400 m)	-	-	-	30	4-6	-
Sous-bassin Liguro-Provençal	Tout	$C_T = 114,7*S - 2103$	$\pm 12,6$	0,82	62	20-22	V.53
	Surface (0-25 m)	$C_T = 54,11*S + 174,9$	± 6	0,9	8	20-22	V.54
	Intermédiaire (>25-400 m)	$C_T = 84,78*S - 954,7$	$\pm 9,9$	0,76	29	20-22	V.55
	Profond (> 400 m)	-	-	-	19	20-22	-
Sous-bassin Tyrrhénien	Tout	$C_T = 121,7*S - 2397$	± 8	0,92	21	19	V.56
	Surface (0-25 m)	*	*	*	3	19	*
	Intermédiaire (>25-400 m)	$C_T = 100,2*S - 1567$	$\pm 5,5$	0,94	11	19	V.57
	Profond (> 400 m)	$C_T = 52,21*S + 290,7$	$\pm 3,1$	0,68	8	19	V.58
Bassin Oriental	Tout	-	-	-	212	8-18	-
	Surface (0-25 m)	$C_T = 41,7*S + 638,2$	$\pm 9,7$	0,81	21	8-18	V.59
	Intermédiaire (>25-400 m)	-	-	-	103	8-18	-
	Profond (> 400 m)	-	-	-	9	9-18	-
Sous-bassin Ionien	Tout	$C_T = 83,71*S - 941$	± 16	0,73	50	8, 9, 18	V.60
	Surface (0-25 m)	$C_T = 70,25*S - 441,2$	$\pm 12,7$	0,92	7	8, 9, 18	V.61
	Intermédiaire (>25-400 m)	$C_T = 70,78*S - 450,5$	± 18	0,52	15	8, 9, 18	V.62
	Profond (> 400 m)	$C_T = 356,5*S - 11502$	± 8	0,5	13	9, 18	V.63
Sous-bassin Adriatique	Tout	-	-	-	45	16, 17	-
	Surface (0-25 m)	-	-	-	6	16, 17	-
	Intermédiaire (>25-400 m)	$C_T = -348,3*S + 15855$	± 5	0,94	17	16, 17	V.64
	Profond (> 400 m)	$C_T = -297,5*S + 13861$	$\pm 5,8$	0,89	12	16, 17	V.65
Sous-bassin Égée	Tout	-	-	-	18	14	-
	Surface (0-25 m)	-	-	-	3	14	-
	Intermédiaire (>25-400 m)	$C_T = -278,3*S + 13151$	$\pm 4,7$	0,77	8	14	V.66
	Profond (> 400 m)	*	*	*	3	14	*
Sous-bassin Levantin	Tout	-	-	-	92	10-13	-
	Surface (0-25 m)	$C_T = -20,1*S + 3045$	$\pm 2,7$	0,57	7	10-13	V.67
	Intermédiaire (>25-400 m)	-	-	-	44	10-13	-
	Profond (> 400 m)	-	-	-	37	10-13	-

S.D. = la déviation standard : mesure de la dispersion des C_T estimés

r = coefficient de corrélation (coefficient de Pearson)

n = nombre des mesures utilisées pour dériver chaque relation

- = Pas de corrélation significative ($r < 0,5$)

*** = insuffisance de données**

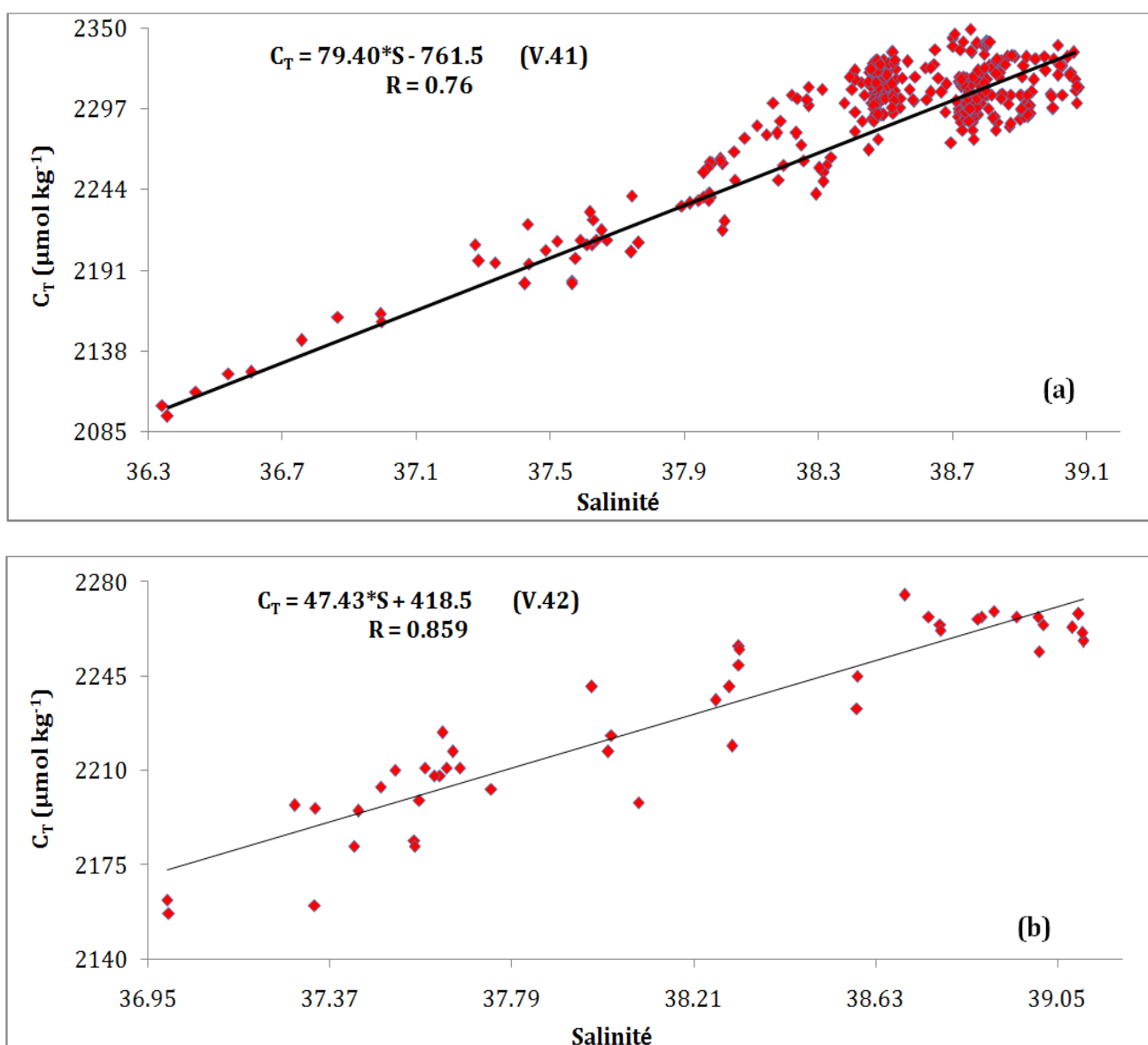


Fig.V.2. La corrélation entre le carbone inorganique total (C_T , $\mu\text{mol kg}^{-1}$) et la salinité dans toute la Mer Méditerranée (a) et exclusivement dans la couche de 0 à 25 m (b) en mai 2013.

V.3. Les relations A_T -S et C_T -S dans les différents bassins et sous-bassins méditerranéens

V.3.1. Comparaison entre les bassins Occidental et Oriental

Comparant nos modèles A_T -S établies en utilisant les données de la mission MedSeA 2013 avec d'autres corrélations obtenues en Méditerranée (Tableau V.2), on remarque que l'équation V.19 obtenue pour la couche de 0 à 25 m au Bassin Oriental est similaire à celle indiquée par Rivaro *et al.*, 2010 (V.40). Les déviations standards des ΔA_T (A_T mesurée - A_T calculée) sont égales à $\pm 15,6 \mu\text{mol kg}^{-1}$ pour l'équation V.19 et $\pm 15,7 \mu\text{mol kg}^{-1}$ pour l'équation V.40. De plus, la différence entre les A_T calculées par les équations V.19 et V.40 est tout autour de $0,3 \mu\text{mol kg}^{-1}$ pour une salinité inférieure à 38, et varie de 3 à $6,1 \mu\text{mol kg}^{-1}$

pour une salinité supérieure à 38. De même, l'équation 5 est très similaire à celle mentionnée par Rivaro *et al.*, 2010 dans le Bassin Occidental (V.33). Les déviations standards des ΔA_T sont égales à $\pm 13,24 \mu\text{mol kg}^{-1}$ pour l'équation V.5 et $\pm 13,28 \mu\text{mol kg}^{-1}$ pour l'équation V.33. La différence entre les A_T calculées par les équations V.5 et V.33 oscille de 6,3 à $8 \mu\text{mol kg}^{-1}$ pour une salinité supérieure à 38, et de 8 à $10 \mu\text{mol kg}^{-1}$ pour une salinité inférieure à 38. Les légères différences entre les pentes et les ordonnées des deux équations peuvent être attribuées d'une part aux nombres des stations échantillonnées (dans notre étude : 11 stations dans le Bassin Oriental et 10 stations dans le Bassin Occidental ; dans l'autre étude : 5 stations dans le Bassin Oriental et 4 stations dans le Bassin Occidental) et leurs localisations, et d'autre part à la date d'échantillonnage (voir les différences entre les missions faites en Méditerranée dans le tableau IV.5).

En outre, on n'a pas noté la présence d'une corrélation significative entre le C_T et la salinité dans la couche profonde du Bassin Occidental et dans les couches intermédiaires et profondes du Bassin Oriental (Tableau V.1). Cela est aussi relié à la reminéralisation importante dans le premier et aux apports d'eaux douces dans le deuxième (comme on a déjà mentionné ci-dessus).

V.3.2. Les sous-bassins méditerranéens

V.3.2.1. Les sous-bassins occidentaux

V.3.2.1.1. Sous-bassin Alboran

En tenant compte toutes les données collectées, on a observé une corrélation significative ($r > 0,5$; V.8) et positive entre l' A_T et la S avec une précision de $\pm 4,5 \mu\text{mol kg}^{-1}$, légèrement supérieure à celle des mesures ($\pm 2 \mu\text{mol kg}^{-1}$). Copin-Montégut (1993) a encore mentionné la présence d'une corrélation linéaire entre ces deux paramètres dans la couche où $36,4 < S < 38,5$ (V.34). De même, Santana-Casiano *et al.*, (2002) ont présenté une équation A_T -S juste au-dessous de la couche euphotique au détroit de Gibraltar (V.32). Malheureusement, le nombre des points d'échantillonnage ($n = 3$) en surface n'était pas suffisant pour évaluer la relation entre ces deux paramètres. Ceci nous a empêché de comparer avec les autres équations établies dans cette région.

Entre C_T et S, il existe des corrélations significatives au-dessous de 25 m avec des précisions très proches de celles des mesures ($\pm 4 \mu\text{mol kg}^{-1}$; Tableau V.3). Les équations V.48 et V.49 obtenues respectivement dans les couches intermédiaire et profonde sont

différentes de celle mentionnée par Santana-Casiano *et al.* (2002) dans le détroit de Gibraltar :

$$C_T = 79,52 \cdot S - 743,72 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1} \quad (\text{V.68})$$

Ces divergences sont principalement attribuées aux différences géographiques : le détroit de Gibraltar et le Sous-bassin Alboran. Ce dernier est une zone de minimum d'oxygène à l'échelle de la Mer Méditerranée entière (voir section IV.3.4.1.1).

V.3.2.1.2. Sous-bassin Algéro-Provençal

Des relations linéaires significatives ($r > 0,5$) et positives entre l' A_T et la S ont été notées ici à toutes les profondeurs, sauf dans les couches profondes (Tableau V.1). Les précisions de ces équations sont supérieures ($> \pm 10 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1}$) à celle des mesures. Ces corrélations sont très similaires à celles obtenues en tenant compte toutes les données de la Mer Méditerranée ainsi que celles obtenues dans d'autres sous-bassins (Liguro-Provençal, Ionien). C'est pourquoi l'alcalinité totale est considérée comme un paramètre conservatif dans la Mer Méditerranée, comme il a été déjà mentionné par Bégovic et Copin-Montégut (2002). Le comportement conservatif de l' A_T par rapport à la salinité a lieu parce que les ions HCO_3^- (qui sont, avec les ions CO_3^{2-} et B(OH)_4^- , parmi les bases les plus importantes dans l'eau de mer) sont des constituants majeurs de l'eau de mer et le rapport de HCO_3^- à la salinité ou la chlorinité est à peu près constant. Comme les droites de la régression linéaire ne passent pas par l'origine, les différentes valeurs de l'ordonnée à l'origine dans nos équations (Tableau V.1) reflètent les différentes alcalinités totales spécifiques dans chaque sous-bassin en raison des contributions à l' A_T .

De plus, on a obtenu des corrélations significatives entre le C_T et la S à toutes les profondeurs, sauf dans la couche profonde (Tableau V.3) où l'eau est caractérisée par les concentrations de C_T les plus élevées en Mer Méditerranée à cause du niveau élevé de reminéralisation dans cette couche (La Ferla *et al.*, 2003). Cependant, les précisions de ces équations sont relativement élevées ($> \pm 10 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1}$) par rapport à celle des mesures.

V.3.2.1.3. Sous-bassin Liguro-Provençal

Des corrélations A_T - S significatives ($r > 0,5$) et positives ont été obtenues à toutes les profondeurs, sauf dans les couches profondes (Tableau V.1). Les précisions de ces équations ($> \pm 10 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1}$) sont supérieures à celle des mesures, sauf pour V.14 dans la couche de 0 à 25 m, où la précision est égale à $\pm 9 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1}$. En appliquant l'équation V.13 et les équations mentionnées par Bégovic et Copin-Montégut, 2002 (V.35) et Touratier et Goyet, 2009 (V.36)

sur nos données dans cette zone, on remarque que la droite de tendance des A_T calculées par l'équation V.13 est la plus proche (plus ou moins confondue) à celle des A_T mesurées (Fig.V.3). Ceci montre que cette équation est la plus applicable dans n'importe quelle estimation ultérieure des concentrations d' A_T dans cette région. Cependant, l'incertitude élevée de cette équation indique qu'il est peut être préférable d'intégrer un paramètre en plus (ex. la température) pour estimer l' A_T dans cette région avec des précisions proches à celles des mesures. Situé dans le bassin Nord-Ouest de la Méditerranée ($43^{\circ} 25'N$, $07^{\circ}52'E$), le site DYFAMED est plus influencé par les contributions côtières que la plupart des stations de la mission MedSeA 2013 (Tableau IV.5). Dans la zone côtière, l'apport de l'alcalinité totale par les rivières [ex. le Rhône, à proximité, possède une $A_T = 2885 \mu\text{mol kg}^{-1}$ (Schneider *et al.*, 2007)] et potentiellement par les sédiments, cause aussi les différences observées dans la Fig.V.3 entre les équations mentionnées ci-dessus.

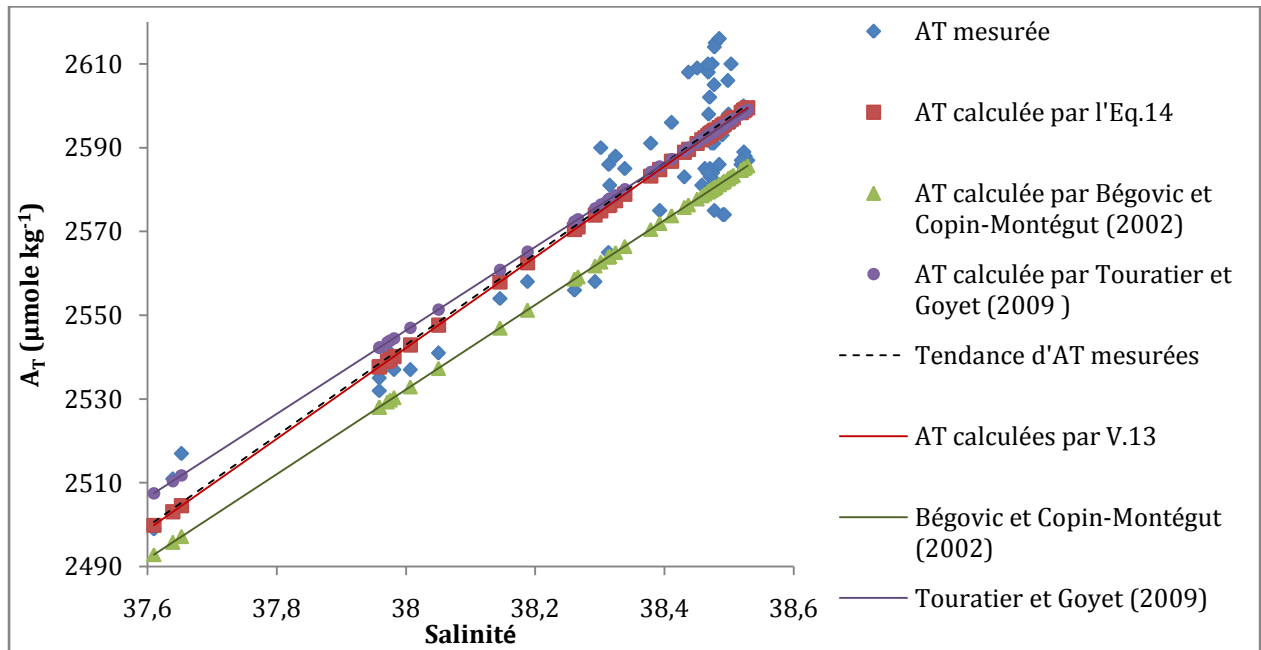


Fig.V.3. Les droites de tendance des alcalinités totales (A_T ; $\mu\text{mol kg}^{-1}$) mesurées et estimées par notre étude, Bégovic et Copin-Montégut (2002) et Touratier et Goyet (2009) dans le sous-bassin Liguro-Provençal.

En outre, il existe des corrélations positives et significatives ($r > 0,5$) entre C_T et S au dessus de la couche profonde. L'équation V.54, pour la couche de 0 à 25 m, présente une précision ($\pm 6 \mu\text{mol kg}^{-1}$) très proche à celle des mesures ($\pm 4 \mu\text{mol kg}^{-1}$). Elle est différente de celle mentionnée par Copin-Montégut et Bégovic (2002) dans la couche d'eau localisée au dessus de la salinité maximale, durant l'hiver, dans le site DYFAMED:

$$C_T = 155,17 \cdot S - 3662,6 \mu\text{mol kg}^{-1} \quad (\text{V.69})$$

avec des différences qui varient de 29 à 36 $\mu\text{mol kg}^{-1}$. Par contre, l'équation V.55 pour la couche intermédiaire, est plus proche à celle mentionnée par Copin-Montégut et Bégovic (2002) dans la couche d'eau localisée au dessous de la salinité maximale de l'eau Levantine intermédiaire (LIW) dans le site DYFAMED :

$$C_T = 74,53 \cdot S - 555,2 \mu\text{mol kg}^{-1} \quad (\text{V.70})$$

avec des différences qui oscillent autour de 10 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ pour une salinité inférieure à 38 et de 4,6 à 9 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ pour une salinité supérieure à 38. Les différences des pentes et des ordonnées entre les corrélations de cette étude et celles présentées par l'autre étude sont attribuées à la différence des sites d'échantillonnage (le site DYFAMED est une zone influencée par les contributions côtières).

V.3.2.1.4. Sous-bassin Tyrrhénien

Des corrélations significatives ($r > 0,5$) et positives, entre l' A_T et la S d'une part et entre le C_T et la S d'une autre part, ont été obtenues sous la couche de surface (Tableau V.1 et 3). Les précisions de ces modèles (entre 4 et 5,5 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ pour l' A_T - S et entre 3,1 et 8 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ pour le C_T - S) sont très proches de celles des mesures. L'équation V.16 est dissemblable de celle mentionnée par Rivaro *et al.*, 2010 dans cette zone (V.39). Les différences entre les A_T calculées par ces deux équations varient de 8 à 9 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ pour une salinité inférieure à 38,4, et de 6 à 7 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ pour une salinité supérieure à 38,4. Les légères divergences entre les pentes et les ordonnées des deux équations sont attribuées : 1- aux nombres des stations (une seule station dans notre étude, six stations dans l'autre étude) et des points échantillonnés ($n = 21$ dans cette étude ; $n = 320$ dans l'autre étude), et 2- à la date d'échantillonnage (voir Tableau IV.5).

V.3.2.2. Les sous-bassins orientaux

V.3.2.2.1. Sous-bassin Ionien

Entre l' A_T et la S , des corrélations positives et significatives ($r > 0,5$) ont été obtenues au dessus de la couche profonde (Tableau V.1). Ces corrélations montrent que la relation entre ces deux paramètres suit la tendance stricte d'évaporation vers l'Est. Cependant, dans la couche profonde, la masse d'eau nouvellement formée dans le Sous-bassin Adriatique, et influencée par les apports d'eaux douces provenant des rivières proches, impacte la relation entre l' A_T et la S et la rend non-significative ($r < 0,5$). Les précisions de ces équations ($> \pm 10 \mu\text{mol kg}^{-1}$) sont supérieures à celle des mesures.

De même, les précisions des corrélations linéaires, positives et significatives entre le C_T et la S enregistrées à toutes les profondeurs (Tableau V.3), sont supérieures à celle des mesures, sauf dans la couche profonde où la précision ($\pm 8 \mu\text{mol kg}^{-1}$) est relativement proche de celle-ci ($\pm 4 \mu\text{mol kg}^{-1}$). L'obtention d'une relation C_T - S significative dans la couche profonde peut être expliquée par l'augmentation de la fréquence respiratoire en quelques années seulement. Ceci reflète les changements induits par l'EMT qui a remplacé l'eau profonde adriatique par de l'eau d'origine égéenne (La Ferla *et al.*, 2003).

V.3.2.2.2. Sous-bassin Adriatique

Les corrélations négatives et significatives ($r > 0,5$) entre l' A_T et la S ont été obtenues à toutes les profondeurs (Tableau V.1). La précision de l'équation V.24 ($\pm 2,5 \mu\text{mol kg}^{-1}$), pour la couche de 0 à 25 m, est la plus proche à celle des mesures. Ce qui la rend très appropriée pour l'estimation de l' A_T à la surface de cette région.

Alors que pour l'estimation du C_T à partir de la S , on a obtenu des équations négatives et significatives ($r > 0,5$) dans les couches intermédiaire et profonde (Tableau V.3). Ce fait est expliqué par le mélange entre les eaux méditerranéennes salines et bien oxygénées avec des eaux douces de salinité nulle et riches en A_T et en sels nutritifs, surtout en mai (le moi de la fonte des neiges). Ceci modifie les caractéristiques des eaux en eaux plus riches en A_T et plus favorables aux activités biologiques. Par conséquent, une augmentation de la concentration du C_T dans les couches profondes a été notée. Les précisions de ces équations (± 5 et $\pm 5,8 \mu\text{mol kg}^{-1}$ respectivement pour V.64 et V.65) sont très proches à celle des mesures réelles ($\pm 4 \mu\text{mol kg}^{-1}$). Par conséquent, elles peuvent facilement être utilisées dans l'estimation de C_T dans ce sous-bassin au cas où il y a un manque de mesures.

V.3.2.2.3. Sous-bassin Levantin

En général, il n'existe pas une relation linéaire significative entre l' A_T et la S d'une part et entre le C_T et la S d'une autre part (Tableau V.1 et V.3). Ceci montre que les relations entre ces deux paramètres avec la S ne suivent pas la tendance stricte d'évaporation vers l'Est. Pourtant, elle reflète le mélange des eaux riches en A_T avec des eaux de salinité faible provenant de la Mer noire et des rivières du Sud-Est.

Toutefois, deux équations A_T - S linéaires, négatives et significatives, ont été obtenues dans la couche de 0 à 25 m (V.27) et au-dessous de 400 m (V.28), avec des précisions ($\pm 2,8 \mu\text{mol kg}^{-1}$ et $\pm 3 \mu\text{mol kg}^{-1}$ respectivement pour les équations V.27 et V.28) proches de celle

des mesures. Ce qui les rend crédibles à être utiliser dans des estimations futures de l' A_T dans cette zone.

Une seule équation C_T -S (V.67) négative et significative a été obtenue, pour la couche de 0 à 25 m. Sa précision est très proche à celle des mesures. Elle pourra donc être manipuler pour l'estimation du C_T en surface de ce sous-bassin.

V.3.2.2.4. Sous-bassin Égée

Ici, on n'a détecté aucune relation significative entre l' A_T et la S à toutes les profondeurs (Tableau V.1). Ceci reflète le mélange entre le CIW (Cretan Intermediate Water) riche en A_T avec des eaux de salinité faible provenant essentiellement de la Mer Noire, surtout en mai (le mois de la fonte des neiges). Le fait de prendre un paramètre hydrologique, comme la température, en considération dans le modèle peut nous donner un meilleur résultat avec une précision plus proche de celle des mesures.

En outre, on n'a pas détecté une corrélation significative entre le C_T et la S qu'au niveau de la couche intermédiaire dans le CIW caractérisé par des concentrations de C_T élevées, fournies essentiellement par la Mer Noire et de l'activité biologique. Avec une précision ($\pm 4,7 \mu\text{mol kg}^{-1}$) très proche à celle des mesures ($\pm 4 \mu\text{mol kg}^{-1}$), cette équation pourra offrir des bonnes estimations de C_T dans cette couche du Sous-bassin Égée.

V.4. Conclusion

Ce chapitre présente les relations A_T -S et C_T -S pour chaque bassin et sous-bassin méditerranéen à toutes les profondeurs. Nos résultats indiquent que quelques équations, avec des précisions proches de celles des mesures, peuvent être utilisées comme des modèles pour estimer, avec des bonnes exactitudes, les concentrations d' A_T et de C_T en absence de leurs mesures dans des zones méditerranéennes précises ou à des couches d'eau déterminées. Plus spécifiquement, on a réussi à établir des modèles qui estiment les concentrations d' A_T , avec des bonnes précisions, à partir des données de la salinité dans : 1- le Sous-bassin Alboran globalement, 2- le Sous-bassin Tyrrhénien globalement et dans ses couches intermédiaire et profonde, 3- la couche de 0 à 25 m du Sous-bassin Adriatique, 4- la couche de 0 à 25 m et la couche profonde du Sous-bassin Levantin. De plus, on a obtenu des modèles qui estiment les concentrations de C_T , aussi avec des bonnes précisions, juste en utilisant les données de la salinité dans : 1- les couches intermédiaires et profondes du Sous-bassin Alboran, 2- la couche de 0 à 25 m dans le Sous-bassin Liguro-Provençal, 3- les couches intermédiaires et

profondes du Sous-bassin Tyrrhénien, 4- les couches intermédiaires et profondes du Sous-bassin Adriatique, 5- la couche intermédiaire du Sous-bassin Égée, et 6- la couche de 0 à 25 m dans le Sous-bassin Levantin.

Dans les régions méditerranéennes qui ne présentent pas des mesures directes d' A_T et de C_T , les modèles, mentionnés ci-dessus, peuvent être très utiles dans l'estimation de ces paramètres afin de mieux comprendre l'évolution du système des carbonates dans cette mer anthropisée. Bien que ces modèles, qui se basent sur la salinité, offrent des bonnes estimations, on recommande l'intégration d'autres paramètres (ex. la température) pour évaluer si ça peut améliorer les précisions des estimations obtenues dans cette étude.

CHAPITRE VI :
MEDITERRANEAN SEA
CIRCULATION UNDER
ANTHROPOGENIC FORCING

CHAPITRE VI : MEDITERRANEAN SEA CIRCULATION UNDER ANTHROPOGENIC FORCING

La Mer Méditerranée exporte des eaux intermédiaires chaudes et salines à l'Océan Atlantique Nord par l'étroit détroit de Gibraltar. Cette contribution méditerranéenne influence la circulation thermohaline, appelée le « tapis roulant » (Lacombe et Richez, 1982 ; Bergamasco et Malanotte-Rizzoli, 2010). Elle pré-conditionne les cellules de convection profonde de l'Atlantique polaire là où l'eau profonde de l'Atlantique Nord est formée et successivement disséminée vers l'océan mondial via la circulation thermohaline mondiale (Candela, 2001 ; Malanotte-Rizzoli et Pan-Med Group, 2012). Ainsi, l'eau méditerranéenne salée peut influencer les processus de la formation d'eau profonde. Par conséquent, l'étude des masses d'eau méditerranéennes (leurs formations, distribution, mélange, et leurs impacts sur la circulation générale) est essentielle pour mieux comprendre la variabilité et la circulation océanique dans son ensemble.

Plusieurs recherches ont étudié la situation hydrographique de la Mer Méditerranée, surtout en utilisant la méthode d'analyse « Optimal Multiparameter, OMP » (Cardin *et al.*, 2011 dans le Sous-bassin Adriatique, et Kovačević *et al.*, 2012 dans le Bassin Oriental de la Méditerranée ; Schroeder *et al.*, 2008 dans le Bassin Occidental ; Hainbucher *et al.*, 2013 dans la Mer Méditerranée en général). Néanmoins, pour mieux comprendre le système hydrographique méditerranéen, il est nécessaire d'évaluer l'évolution de ces coefficients de mélange des masses d'eau.

Ce chapitre évalue les variations éventuelles des masses d'eau principales en Mer Méditerranée, en se basant sur leurs coefficients de mélange calculés par la méthode d'analyse « OMP » (voir Annexe III). Les résultats indiquent que la circulation des masses d'eau en Mer Méditerranée n'est pas dans un état « stationnaire » mais en évolution.

Mediterranean Sea circulation under anthropogenic forcing

Hassoun Abed El Rahman^{1,2}, Guglielmi Véronique¹, Abboud-Abi Saab Marie², Gemayel Elissar^{1,2}, Giani Michele⁴, Goyet Catherine¹, Ingrosso Gianmarco⁴, Kralj Martina⁴, Touratier Franck¹, Ziveri Patrizia³

¹Laboratoire IMAGES (Institut de Modélisation et d'Analyse en GéoEnvironnement et Santé), Université de Perpignan Via Domitia, 52 avenue de Villeneuve, Cedex 9, F-66860 Perpignan, France.

²National Council for Scientific Research, National Center for Marine Sciences, B.O. 534, Batroun, Lebanon,

³Universitat Autònoma de Barcelona (UAB), Institute of Environmental Science and Technology (ICTA), Edifici Cn, Campus UAB, 08193, Bellaterra, Barcelona, Spain.

⁴OGS (Istituto Nazionale di Oceanografia e di Geofisica Sperimentale), Oceanography Section, Via A. Piccard 54. 34151. Trieste, Italy.

Abstract

Most global ocean models are based on the hypothesis that the ocean is in a “steady state” situation. Here, we investigate the validation of this hypothesis for the Mediterranean Sea under anthropogenic forcing. In order to do so, we calculate the mixing coefficients of the water masses detected in this sea via the Optimal Multiparameter “OMP” analysis using data from the BOUM (2008) and MedSeA (2013) cruises. The comparison of the mixing coefficients of each water mass, between 2008 and 2013, indicate that some of their proportions have significantly changed. Surface water masses proportions did not change significantly (Δ 0.05-0.1), while intermediate and deep water masses mixing coefficients of both Eastern and Western basins were significantly modified ($\sim\Delta$ 0.35). This study clearly shows that the Mediterranean Sea is not in a “stationary state” situation.

Key words: Mediterranean Sea, Mixing coefficients, Water masses, Climate change.

1. Introduction

The Mediterranean Sea is a mid-latitude semi-enclosed sea. It witnesses two well-defined seasons, wet-cold winter and dry-warm summer, with short period of transition between them (Mariotti *et al.*, 2002; Manca *et al.*, 2004). An excess of evaporation over precipitation can be quantified by calculating the annual mean budget “evaporation minus precipitation” (E-P) over the whole Mediterranean Sea [350-750 mm yr⁻¹] (Mariotti *et al.*, 2002). Thus, Atlantic Water (AW) inflows at the surface and Mediterranean Water outflows along the bottom. The Atlantic water entering into Gibraltar in the surface layer, after travelling to the easternmost Levantine Sub-basin, is transformed into one of the saltiest water masses through air-sea heat and moisture fluxes. This relatively cold and salty water, which crosses the entire Mediterranean Sea in the opposite direction below the surface Atlantic Water, finally exits from the Strait of Gibraltar at the mid-depths. In wintertime, a significant negative heat budget (Castellari *et al.*, 2000; Mariotti *et al.*, 2002) causes a buoyancy loss, initiating deep and/or intermediate dense water formation. These events are frequent

over the shelf areas and in the offshore regions, both in the Western and the Eastern basins (Malanotte-Rizzoli, 1991; POEM Group, 1992). The Mediterranean Sea also exchanges water with the Black Sea through the Turkish Strait System (the Dardanelles, the Marmara Sea and the Bosphorus Strait) and receives significant amounts of freshwater from river discharge. In addition, this sea is always provided by groundwater discharges and sewage which are likely an important source of freshwater, nutrients, trace metals, alkalinity and other elements to the Mediterranean System (Moore, 2006 a & b). The Mediterranean Sea is composed mainly of two nearly equal size basins, the Western and the Eastern ones, connected by the relatively shallow Strait of Sicily (sill depth ~ 500 m). In each basin a number of sub-basins are characterized by different water masses circulations, chemical and biological features and rough bottom topography. Note that we reserve the term “sea” for the Mediterranean Sea and “basin” for the Eastern and Western parts of it; any smaller entity is a sub-basin.

The Mediterranean Sea is a particular system, characterized by a complex thermohaline, wind, and water flux-driven multi-scale circulation with interactive variabilities (Robinson *et al.*, 2001). This land-locked sea is exporting warm and salty intermediate waters to the North Atlantic Ocean by the narrow and shallow Strait of Gibraltar [width ~ 13 km ; sill depth ~ 300 m] affecting the global thermohaline conveyor belt (Lacombe and Richez, 1982 ; Bergamasco and Malanotte-Rizzoli, 2010). Through pathways to the Atlantic Polar regions or through indirect mixing processes, the salty Mediterranean water preconditions the deep convection cells of the Polar Atlantic. There the North Atlantic Deep Water is formed and successively spreads throughout the world ocean constituting the core of the global thermohaline circulation (Candela, 2001 ; Malanotte-Rizzoli and Pan-Med Group, 2012). Thus, the salty water of Mediterranean origin may affect water formation processes and variabilities and even the stability of the global thermohaline equilibrium state. Hence, the study of the Mediterranean water masses (their formation, spreading, mixing, and impact on general circulation) is essential for a better understanding of the ocean circulation and variability. Moreover, the existence of a thermohaline cell (the Eastern Mediterranean “Conveyor Belt”), multiple scales of motion defining the general circulation (basin/subbasin/mesoscale), and deep water mass formation processes, make this sea a “test basin” for general circulation studies.

Aiming to study the hydrographic situation in the Mediterranean Sea, many researchers have used the Optimal Multiparameter “OMP” analysis (Cardin *et al.*, 2011 in the Adriatic Sub-basin, and Kovačević *et al.*, 2012 in the Eastern Mediterranean Sea ; Schroeder *et al.*, 2008 in the Western Mediterranean Sea; Hainbucher *et al.*, 2013 in the Mediterranean Sea generally). However, a study of the evolution of water masses mixing coefficients in this semi-enclosed sea is needed to better understand the hydrographic system in this sea.

In the present paper, our main objective is to evaluate the variation (if any) of the water masses circulation in the Mediterranean Sea based on their mixing coefficients calculated via the Optimal Multiparameter “OMP” analysis.

2. Study Area

The BOUM cruise (Biogeochemistry from the Oligotrophic to the Ultra oligotrophic Mediterranean Sea ; <http://www.com.univ-mrs.fr/BOUM/>) was conducted during summer 2008, from 20 June to 22 July, on board the R/V L’Atalante (Moutin *et al.*, 2012). It consists of a longitudinal transect (more than 3000 km long from the Levantine Sub-basin to the Northwestern Mediterranean Sea) of 27 short-term stations and 3 long-term stations referred as A, B, and C. (Fig.1).

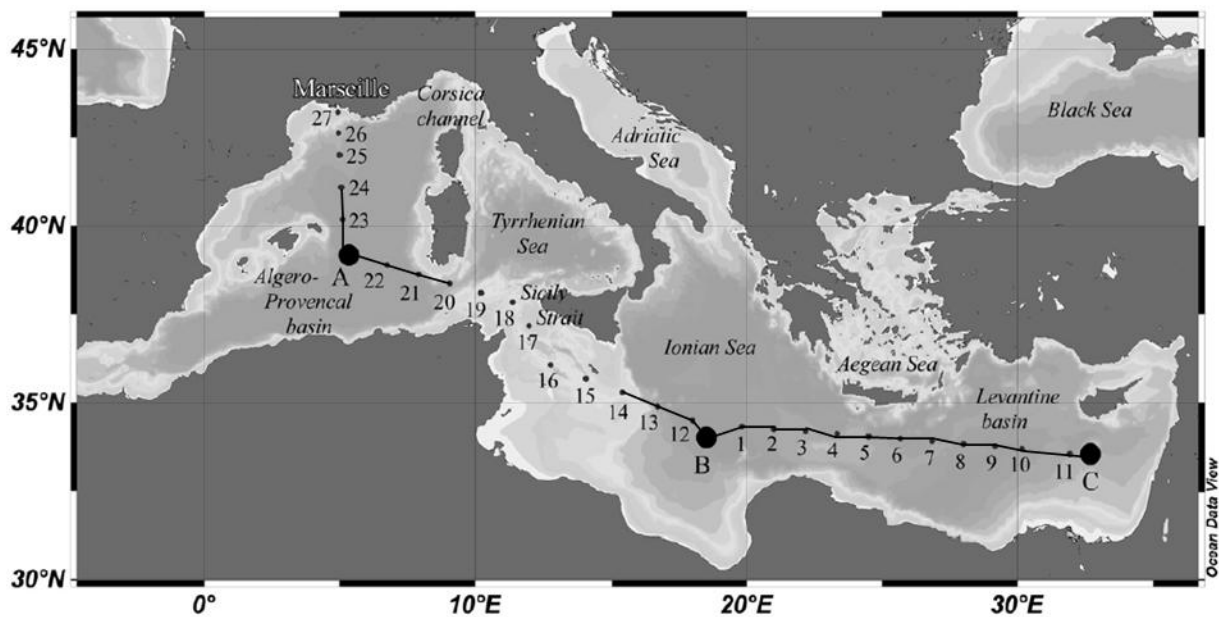


Fig.1. Map of the 2008 BOUM cruise in the Mediterranean Sea. Short-term stations are indicated by numbers (from 1 to 27); the three long-term stations are referred as A, B, and C (Touratier *et al.*, 2012). The thick black lines referred to the sections used in this study.

The MedSeA (Mediterranean Sea Acidification In A Changing Climate ; <http://medsea-project.eu/> ; <http://medseaoceancruise.wordpress.com/>) cruise was occurred during spring 2013, on board of the Spanish R/V Angeles Alvariño, from 2 May to 2 June. The full cruise track (more than 8000 km long) consisted of two longitudinal legs where 22 stations along the Mediterranean Sea were sampled throughout the water column. During the first leg, samples were collected from Atlantic waters off Cadiz harbor, Spain to the Levantine Sub-basin in the Eastern Mediterranean basin (3879 km long, 13 stations, 279 sampled points, maximum sampled depth = 3720 m). The second leg was conducted in the Northern part of the Mediterranean from Heraklion, Crete, Greece in the Eastern Mediterranean basin to Barcelona, Spain in the North Western Mediterranean Basin (3232.5 km long, 8 stations, 183 sampled points, maximum sampled depth = 3000 m ; Fig.2).

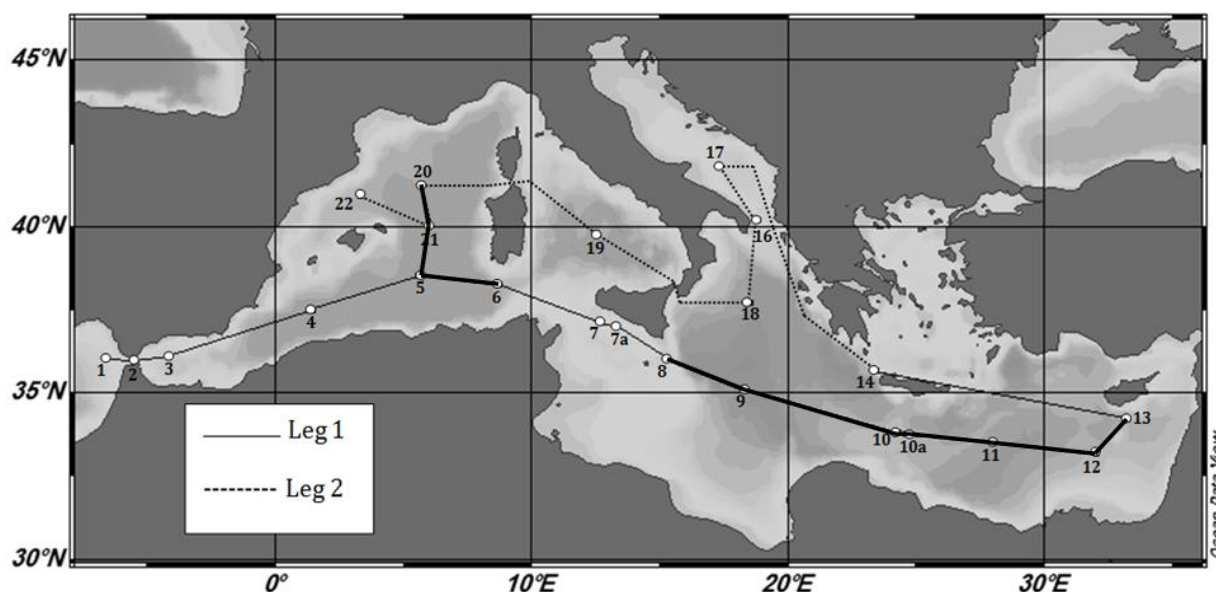


Fig.2. Map of the 2013 MedSeA cruise in the Mediterranean Sea. The numbers from 1 to 22 refer to the sampled stations. The thick black lines referred to the sections used in this study.

3. Sampling and Measurements

In the present study, we use the following properties: potential temperature (θ ; °C), salinity (S), dissolved oxygen (O_2 ; $\mu\text{mol kg}^{-1}$), nitrates (NO_3 ; $\mu\text{mol kg}^{-1}$), and phosphates (PO_4 ; $\mu\text{mol kg}^{-1}$).

For the 2008 BOUM cruise, the profiles for θ , S, and O_2 were obtained using a Sea-Bird Electronics 911 PLUS CTD system. Each CTD cast was associated with a carousel of 24 Niskin bottles to collect seawater samples used to perform the analysis of the other chemical and biological properties. Concerning the nutrients (NO_3 and PO_4), the description of the methods used for the analysis are explained in Pujo-Pay *et al.* (2011) and Crombet *et al.* (2011).

For the 2013 MedSeA cruise, hydrologic properties [S and T (°C)] were measured *in situ* using a Sea-Bird Electronics CTD system (SBE 911plus) associated with a General Oceanic rosette sampler, equipped with twenty four 12 L Niskin bottles. The precision of measurements is ± 0.001 °C for T and ± 0.0003 for S. Water samples for dissolved oxygen determination were collected in calibrated BOD 60 ml bottles. Oxygen concentrations were measured using a Winkler iodometric titration (Hansen, 1999) with a Mettler-Toledo. DL-21 potentiometric titrator with a Pt ring redox electrode for the determination of the equivalence point (Outdot *et al.*,1988). The analytical precision and accuracy are ± 1.5 $\mu\text{mol kg}^{-1}$. For the nitrates (NO_3) and phosphates (PO_4), water samples were pre-filtered over glass fiber filters (Whatman GF/F) with a pore size of 0.7 microns, immediately after sampling. Then, they were stored at -20 °C in polyethylene bottles until their analysis. The samples were thawed and analyzed colorimetrically with a Bran + Luebbe 3 autoanalyzer according to Grasshoff *et al.* (1999), at OGS laboratory in Trieste, Italy.

4. Modeling : Optimal Multiparameter analysis (OMP)

Aiming to quantify the contribution of the different water sources to the collected data, we used the Optimal Multiparameter mixing analysis, referred to as OMP. Optimal Multiparameter analysis was introduced by Tomczak and Large (1989). It is an extension of the multiparameter method originally developed by Tomczak (1981), which in itself is an extension of temperature–salinity diagram analysis. The method is based on the assumption that observed water properties at a hydrographic station are the result of mixing among two or more “source waters”. Usually the water sources are assumed to be linear combinations of two or more sea water types (SWTs), whose physical and chemical properties are known (Tomczak and Large, 1989). The input values for the OMP computation are then determined by linear regression of all parameters against temperature. By limiting our analysis to a vertically narrow isopycnal layer, we were able to define each of our source waters as a single SWT. This approach allowed us to determine the input values directly from observations by taking measurements of each parameter at selected end point stations and averaging them vertically within the layer where the analysis would be performed (Frants *et al.*, 2013). In other words, the OMP approach allows for the use of hydrographic properties other than temperature and salinity to determine quantitatively the mixing ratios of water types from a system of linear equations, using the method of least squares residuals. It has been used to evaluate water mass properties both in the Southern Ocean (Budillon *et al.*, 2003; Tomczak and Liefvink, 2005) and in other regions (e.g. Tomczak and Large, 1989 ; Tomczak and Poole, 1999).

Four conservative tracers (S, θ , NO, and PO) are used in the OMP method. Boecker (1974) defined the conservative tracers NO and PO as follows:

$$NO = O_2 + R_{ON}NO_3 \quad (1)$$

$$PO = O_2 + R_{OP}PO_4 \quad (2)$$

where NO and PO are composite tracers of the non conservative tracers O_2 (dissolved oxygen concentration in $\mu\text{mol kg}^{-1}$) and NO_3 (nitrate concentration in $\mu\text{mol kg}^{-1}$), and O_2 and PO_4 (phosphate concentration in $\mu\text{mol kg}^{-1}$), respectively. According to the Redfield *et al.* (1963) equation which describes the average photosynthesis and aerobic respiration in the interior of the ocean, the composite tracers NO and PO were built using the fact that the consumption of oxygen is balanced by the production of nutrients during the processes of respiration and decomposition. The two constants R_{ON} and R_{OP} are the ratios of the stoichiometric coefficients (ψ) involved in the Redfield equation ($R_{ON} = \psi O_2 / \psi NO_3$; $R_{OP} = \psi O_2 / \psi PO_4$).

The general conservation equation for a conservative tracer (Ω) is given by :

$$\Omega = \sum_{j=1}^n K_j \Omega_j \quad (3)$$

where K_j represents the contribution (also called “mixing coefficient”) of a water source j , n is the number of water sources in the system, and Ω_j is the value of the conservative tracer for the water source j .

For each seawater sample, where the conservative tracers Ω are either measured (S and θ) or calculated (NO and PO ; see equations 1–2), the contributions K_j are estimated after resolving the system of equations with an inverse method and the following constraints :

$$\sum_{j=1}^n K_j = 1 \text{ (mass conservation)} \quad (4)$$

$$\forall j, 0 \leq K_j \leq 1 \quad (5)$$

The stability of the results is tested by adding thirty random deviations to the values of Ω and the Ω_j which provide at each point a mean solution for each K_j (Goyet *et al.*, 1999).

4.1. Determination of the water sources

Appropriate definition of water source properties is crucial to achieving physically meaningful results from OMP. The different water sources j were typically identified using the conservative tracers S and θ and their corresponding θ/S diagrams (Fig. 3 and 4).

Table 1. Physical and chemical properties of water sources used by the OMP approach in the Western Mediterranean Sea for BOUM 2008 and MedSeA 2013.

Water Sources	Depth	T (°C)	S	θ (°C)	NO_3 ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	PO_4 ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	O_2 ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)
BOUM 2008							
AW	50	17.21	37.269	17.20	0.00	0.00	240.8
EOW	50	15.12	38.163	15.12	0.05	0.03	259.0
LIW	496	14.15	38.853	14.07	5.69	0.19	181.8
TDW	2839	13.31	38.472	12.86	8.61	0.39	196.2
WMDW	1483	13.08	38.459	12.86	8.78	0.38	190.0
MedSeA 2013							
AW	50	16.17	36.607	16.16	0.63	0.06	234.8
EOW	50	15.12	38.163	15.12	0.05	0.03	259.0
LIW	496	14.15	38.853	14.07	5.69	0.19	181.8
TDW	2839	13.31	38.472	12.86	8.61	0.39	196.2
WMDW	1483	13.08	38.459	12.86	8.77	0.38	189.9

AW, Atlantic Water ;

EOW, Effluent Outflow Water ;

LIW, Levantine Intermediate Water ;

TDW, Tyrrhenian Deep Water ;

WMDW, Western Mediterranean Deep Water.

In order to lower the number of water sources, the Mediterranean Sea was tested as two independent systems : the Western basin ($5^{\circ} \text{E} \leq \text{longitude} \leq 9.5^{\circ} \text{E}$) and the Eastern basin ($\text{longitude} \geq 15^{\circ} \text{E}$). Consequently, the relatively shallow stations located in the Sicily Strait between 9.5°E and 15°E were ignored when the OMP approach was applied.

For the Western basin, we used five water sources ($n = 5$). Whereas, six ones were used for the Eastern basin ($n = 6$). The physical and chemical properties of these water sources, for both BOUM 2008 and MedSeA 2013 cruises, are shown in Tables 1 and 2 for the Western and the Eastern Mediterranean basins respectively. These water sources were identified based on the data of the two cruises and on the availability of the input parameters (S , θ , O_2 , NO_3 , PO_4) manipulated by OMP approach to calculate the mixing coefficients. The main water sources are indicated on the corresponding θ/S diagrams of the Western and Eastern basins (Fig. 3 and 4). When the water sources of the MedSeA cruise have similar θ/S characteristics compared to the BOUM ones, we decided to take into consideration the characteristics of the BOUM water masses in our mixing coefficients calculation to maintain the same ratios previously calculated for the Mediterranean Sea based on the 2008 BOUM cruise.

Table 2. Physical and chemical properties of water sources used by the OMP approach in the Eastern Mediterranean Sea for BOUM 2008 and MedSeA 2013.

Water Sources	Depth	T ($^{\circ}\text{C}$)	S	θ ($^{\circ}\text{C}$)	NO_3 ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	PO_4 ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	O_2 ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)
BOUM 2008							
MAW	73	15.73	37.618	15.72	0.00	0.001	239.7
EOW	174	15.59	38.436	15.56	2.37	0.102	205.9
LIW	248	16.25	39.163	16.21	0.96	0.013	220.6
CIW	173	15.17	39.045	15.14	3.34	0.090	204.9
EMDW-Adr	2965	13.86	38.710	13.38	4.91	0.142	195.4
EMDW-Ag	2222	14.00	38.789	13.64	4.84	0.167	189.3
MedSeA 2013							
MAW	50	17.72	38.873	17.72	0.01	0.029	241.3
EOW	174	15.59	38.436	15.56	2.37	0.102	205.9
LIW	248	16.25	39.163	16.21	0.96	0.013	220.6
CIW	173	15.17	39.045	15.14	3.34	0.090	204.9
EMDWAdr	950	13.18	38.702	13.04	1.65	0.087	219.7
EMDWAg	2222	14.00	38.789	13.64	4.83	0.167	189.32

MAW, Modified Atlantic Water ;
EOW, Effluent Outflow Water ;
LIW, Levantine Intermediate Water ;
CIW, Cretan Intermediate Water ;
EMDW_{Adr}, Eastern Mediterranean Water-Adriatic origin ;
EMDW_{Ag}, Eastern Mediterranean Deep Water-Aegean origin.

4.2. Determination of the Redfield ratios R_{ON} and R_{OP}

Typical values given by Redfield *et al.* (1963) are $R_{ON} = 8.6$ and $R_{OP} = 138$ (molar ratios). However, these ratios cannot be representative for the Mediterranean waters since Redfield *et al.* (1963) never used observations from this region. In this paper, we use the R_{ON} and R_{OP} ratios previously estimated, specifically for the Mediterranean Sea, by Touratier *et al.* (2012) using the 2008 BOUM database. The best results for the regressions between the nutrients and O_2 were obtained after considering two different layers for 25 both the Western and the Eastern basins : the surface/intermediate layer (from 50 up to 750 m), and the deep layer (750 m to the bottom). We hypothesize that these layers are related to the traditional Mediterranean circulation scheme which is described by two cells (Manalotte-Rizzoli *et al.*, 1999) : the well ventilated surface cell which contains water masses like MAW, WIW, and LIW ; and the deep cells which contains the WMDW and TDW in the Western basin, and the EMDW_{Adr} and EMDW_{Aeg} in the Eastern basin.

5. Results and Discussion

Hereafter, we discuss the evolution of the mixing coefficients of some water sources for the Western and Eastern basins separately.

5.1. Western basin

Atlantic Water, AW

The mixing coefficients of the surface water masses did not change significantly since 2008 till 2013 (Fig.5). The Mediterranean Sea has an active water exchange with the Northern Atlantic through the Strait of Gibraltar. The surface Atlantic flow entering the Mediterranean Sea does not only fill the water deficit of 1 m per year, but it also replace the Mediterranean deep outflow, which represents a loss of 20 m of water per year for the whole Mediterranean Sea (Béthoux, 1980). As a consequence of the excess of evaporation over precipitation ($\sim 0.62 - 1.16 \text{ m year}^{-1}$; Hopkins, 1978), heating and various physical phenomena (gyres, eddies,...), the proportion of the AW decreases progressively because its characteristics change while propagating Eastward to be referred as Modified Atlantic Water (MAW). This trend was comparable during the two oceanographic missions (BOUM 2008 and MedSeA 2013).

Levantine Intermediate Water, LIW

The amount of this water mass has increased during the study period (2008-2013). For example, its proportion increased from 0.55 in 2008 to 0.9 in 2013 within the intermediate layers ($\sim 300 \text{ m}$) of the Sardinia Strait (Fig.5). The LIW contributes predominately to the non-returning efflux, mixed with both EMDW and WMDW in the Strait of Gibraltar, and then into the Atlantic Ocean (Özsoy *et al.*, 1993 ; Robinson *et al.*, 2001 ; Manca *et al.*, 2004). The fact that its amount increased

indicates that the Mediterranean Water characteristics outflowing toward the Atlantic Ocean have changed. These increasing proportions could be caused by the excessive evaporation and the decrease in precipitation and freshwater supplies to the Eastern Mediterranean Sea which can be direct consequences of the global warming (Marcos and Tsimplis, 2008). Decreasing trends of river discharges in the Eastern Mediterranean Sea (Ludwig *et al.*, 2009) has been observed, as in the Adriatic Sub-basin (Cozzi and Giani, 2011).

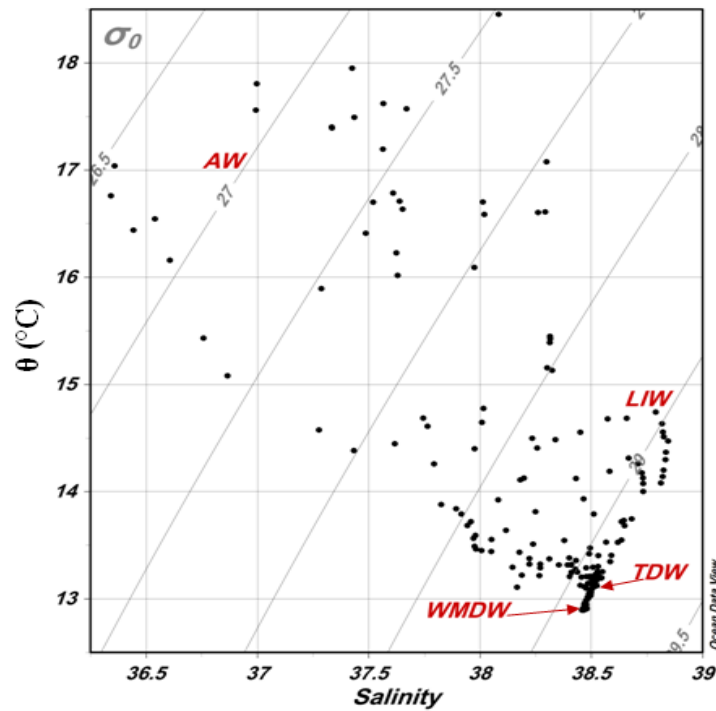


Fig.3. T/S diagram illustrating the main water masses detected in the Western basin during the MedSeA cruise in May 2013 (AW: Atlantic Water, LIW: Levantine Intermediate Water, TDW: Tyrrhenian Deep Water, WMDW: Western Mediterranean Deep Water).

Tyrrhenian Deep Water, TDW

The proportion of this water mass has clearly decreased below 1000 m in the Western basin. Its amount during 2013 become less abundant in the South sub-basins compared to the one recorded for 2008 (Fig.5). This water, which is a product of the mixing between Eastern waters (LIW and EMDW) and western waters (WMDW), fills the Tyrrhenian Sub-basin down to the bottom (Sparnocchia *et al.*, 1999). Thus, this decrease could be attributed to the modification in the EMDW formation, since the Adriatic Sub-basin seems to retrieve his role as a main contributor in the deep water mass formation in the Eastern basin instead of the Aegean during the EMT (Eastern Mediterranean Transient ; data of the MedSeA cruise 2013). However, Fuda *et al.* (2002) argue that the TDW might result from a dense water formation process occurring within the Tyrrhenian itself, in the East of the Bonifacio Strait. This means that the decrease in the mixing proportion could also be attributed to climatic changes affecting temperature and salinity, thus the deep water formation.

Nevertheless, the mixing coefficients proportions of the TDW have slightly increased from 0.05 in 2008 to 0.2 in 2013, exclusively in the North of the Western basin between 0 and 500 m. This fact could be firstly related to the harsh winter convective mixing in this wind-driven area (Bakun and Agostini, 2001). Secondly, this smooth proportions increase could be also connected to the mixing caused by heavy freshwater inputs from the Northern rivers during May (time of the snowmelting ; Estrada, 1996).

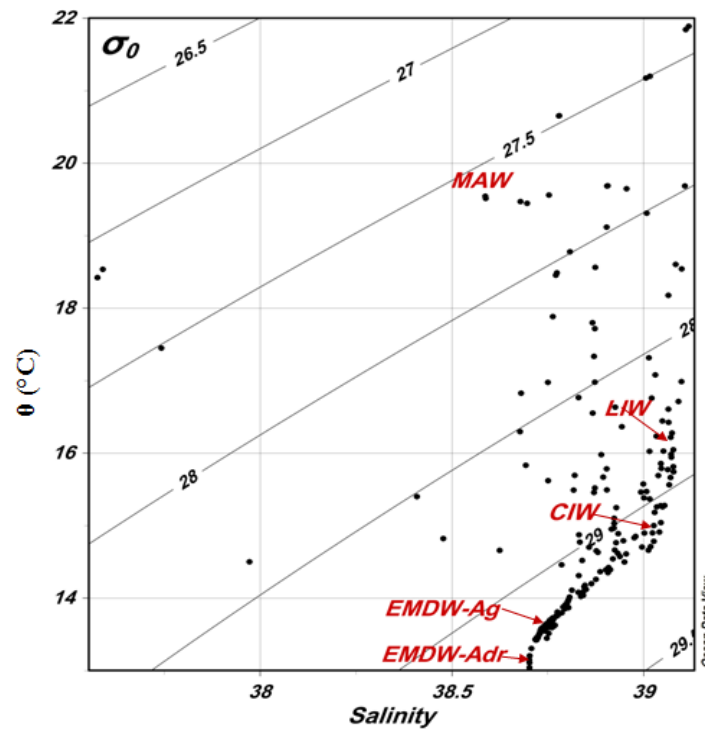


Fig.4. θ/σ_t diagram illustrating the main water masses detected in the Eastern basin during the MedSeA cruise in May 2013 (MAW: Modified Atlantic Water, LIW: Levantine Intermediate Water, CIW: Cretan Intermediate Water, EMDW-Ag: Eastern Mediterranean Deep Water originated from the Aegean Sub-basin, EMDW-Adr: Eastern Mediterranean Deep Water originated from the Adriatic Sub-basin).

Western Mediterranean Deep Water, WMDW

The mixing coefficients schemes of this water mass (Fig.5) show that its amount decreased slightly below 1000 m, between 2008 and 2013, particularly in the South of the Western basin. The WMDW remains well distributed in the Western basin with higher proportions in the North of the Western basin, where it is originated (Fig.5). The observed decrease could be due to the significant warming and salinification, widely mentioned in the literature (Lacombe *et al.*, 1985 ; Béthoux *et al.*, 1990 ; Rohling and Bryden, 1992 ; Vargas-Yáñez *et al.*, 2010). However, at a station in the south of the Tyrrhenian Sub-basin sampled in September 1999 during the PROSOPE cruise (<http://www.obs-lyon.fr/jgofs/html/prosope/home.htm>), the total alkalinity in deep water was higher than in deep water at the Dyfamed site (Copin-Montégut and Bégovic, 2002). If it is confirmed that the Tyrrhenian deep water contributes to the deep water in the Liguro-Provençal Sub-basin, this

observation could explain the modifications in the WMDW proportions which could also be attributed to the changes in the TDW linked to the Eastern deep water formation.

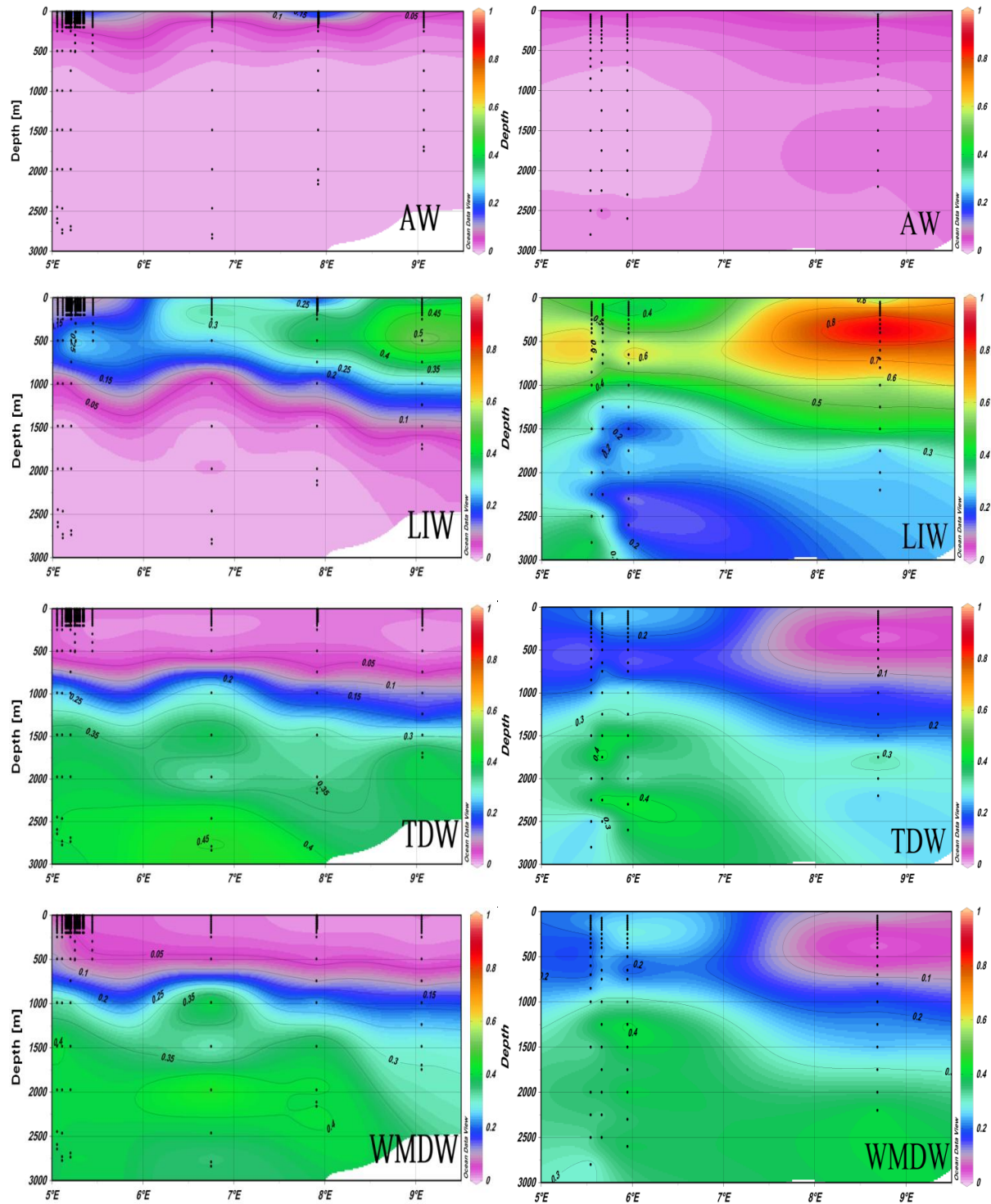


Fig.5. Profiles of the mixing coefficients of water masses in the Western Mediterranean basin during the 2013 MedSeA cruise (right column) and the 2008 BOUM cruise (left column).

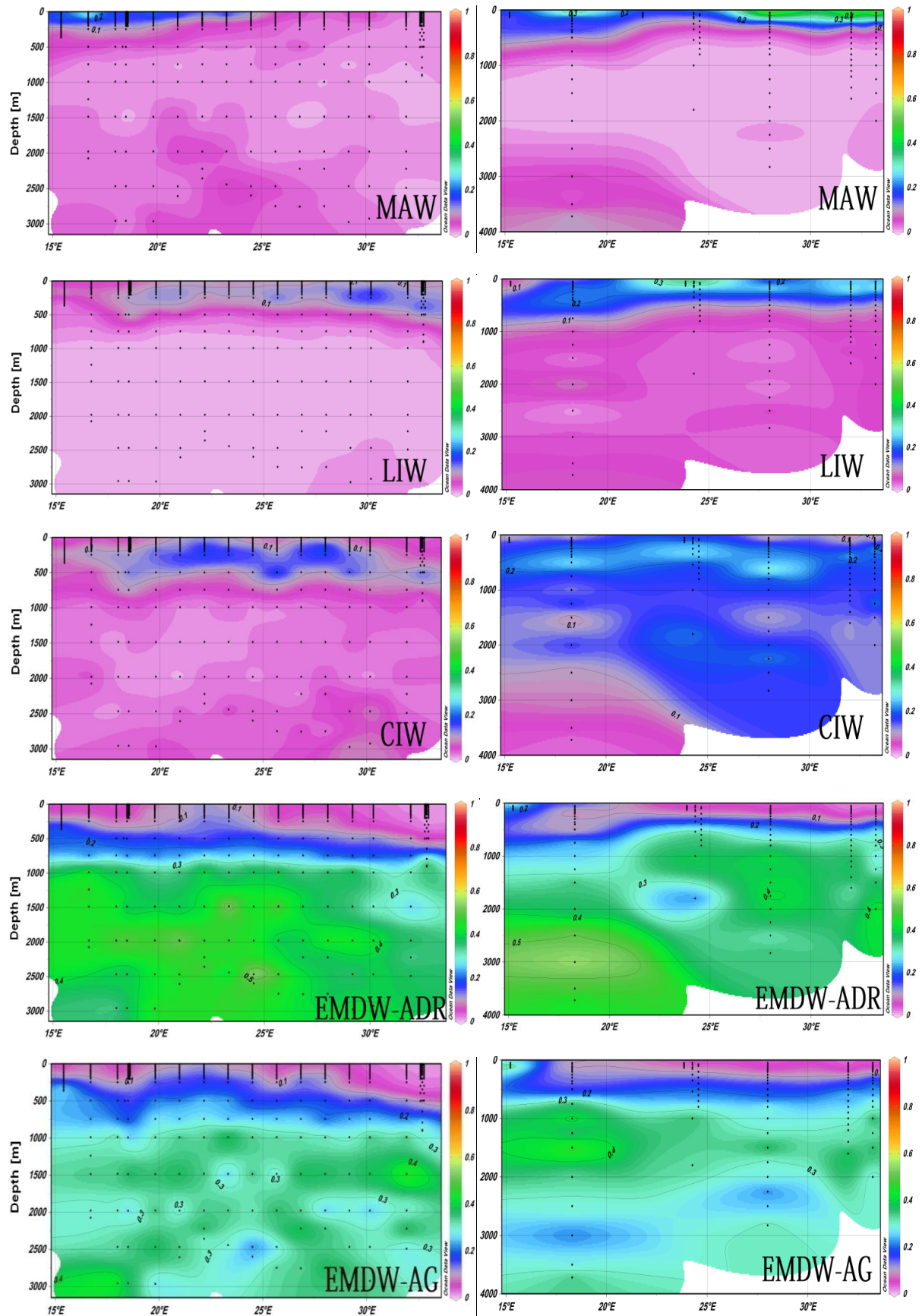


Fig.6. Profiles of the mixing coefficients of water masses in the Eastern Mediterranean basin during the 2013 MedSeA cruise (left column) and the 2008 BOUM cruise (right column).

5.2. Eastern basin

However, similarly to the TDW, a slight rise of the mixing coefficients has been registered within the layer above 1000 m in the Northern part of the Western basin. This boost could also be attached to the vertical mixing related to the tough meteorological winter conditions in the Gulf of Lions, as well as in Balearic and Liguro-Provençal Sub-basins (Millot, 1979 ; Bakun and Agostini, 2001).

Modified Atlantic Water, MAW

The proportion of the MAW increased from 2008 to 2013. During 2013, it is clear that its amount increases while propagating Eastward from the Sicily Strait (Fig.6). This water mass is initially made as a result of the mixing of comparatively fresh Atlantic water ($S < 36.5$) flowing via the Strait of Gibraltar into the Mediterranean Sea with the surface waters of the Alboran Sea (Gascard and Richez, 1985). The incoming MAW is continuously modified by interactions with the atmosphere and mixing with older surface waters and with the waters underneath. All along its course, it is seasonally warmed or cooled, but overall its salt content increases and it becomes denser (Zavattarelli and Mellor, 1995). Thus, its increasing proportion could be attributed to the excessive evaporation trend in the context of global warming occurring in the Mediterranean Sea (Millot *et al.*, 2006 ; Nykjaer, 2009). Satellite observations from 1985–2006 indicate that in the last two decades the temperature in the upper layer of the Mediterranean Sea has been increasing at an average ($\pm$ SD) rate of $0.03 \pm 0.008^{\circ}\text{C yr}^{-1}$ for the Western basin and $0.05 \pm 0.009^{\circ}\text{C yr}^{-1}$ for the Eastern basin (Nykjaer, 2009). Nevertheless, these changes could also be due to the modifications in circulation patterns leading to blocking situations during the EMT (i.e. gyres, eddies, ...), to the Adriatic-Ionian Bimodal Oscillating System (BiOS ; Civitarese *et al.*, 2010) and/or to variations in the fresher water of Black Sea origin input through the Strait of Dardanelles (Robinson *et al.*, 2001).

Levantine Intermediate Water, LIW

The amount of this water mass has increased during the study period (2008-2013 ; Fig.6). Its proportion increased from 0.27 in 2008 to 0.37 in 2013 within the intermediate layers (~ 175 m) in the South of Cyprus. The increasing proportion could be related to the occurrence of high amount of MAW in this area which becomes denser. Thus, this latter sinks more quickly to participate in the formation of the LIW. This fact could be caused by the excessive evaporation and the decrease in precipitation and freshwater supplies to the Mediterranean Sea. This can be direct consequences of the global warming, well described in literature (Abboud-Abi Saab *et al.*, 2004 ; IUCN and MedPanA, 2012 ; Lelieveld *et al.*, 2012).

Cretan Intermediate Water, CIW

The proportion of this intermediate water mass has increased globally in the Eastern basin, particularly in the South of Crete where it has the highest proportions (~ 0.35 at ~ 170 m ; Fig. 6). This fact is due to changes in circulation patterns leading to blocking situations concerning the MAW and the LIW, and to variations in the fresher water of Black Sea origin input through the Strait of Dardanelles (Ludwig *et al.*, 2009 ; Robinson *et al.*, 2001). These results could also be attributed to specific atmospheric conditions which created large buoyancy fluxes from the Aegean Sub-basin, similarly to the ones mentioned by Romanski *et al.* (2012) during winters 1991/1992 and 1992/1993 (the "enhanced EMT winters"), intensifying intermediate and deep water production, although with modified characteristics (Theocharis *et al.*, 2002).

Eastern Mediterranean Deep Water originated in the Adriatic Sub-basin, EMDW_{Adr}

During the study period, it is clear that the mixing coefficients of the EMDW_{Adr} decreased in the Levantine Sub-basin from a range of 0.33-0.4 to 0.2-0.39 in deep layers (below 1000 m ; Fig. 6). However, its mixing proportion remains high in the South of the Ionian Sub-basin (~ 0.54). These results indicate that the EMDW_{Adr} stays a minor deep water mass in the Levantine Sub-basin. Moreover, it shows that the EMDW originated from the Adriatic Sub-basin is reaching the South of the Ionian Sub-basin but maybe physical phenomena (i.e. gyres, eddies, ...) are disabling its dissemination all over the Eastern basin.

Eastern Mediterranean Deep Water originated in the Aegean Sub-basin, EMDW_{Aeg}

The mixing coefficients of this water mass show a remarkable increase, particularly in the Levantine Sub-basin (from 0.29 to 0.54 at 1500 m ; Fig.6). The steady occurrence of this dominant deep water mass in the Levantine Sub-basin, instead of EMDW_{Adr}, could be due to many factors : 1- the waters formed in the Aegean Sub-basin still sufficiently denser than those originated in the Adriatic one, hence, it is able to enter the deep layers of the Eastern basin and not address the intermediate water range depth (Borzelli *et al.*, 2014), 2- the deep water formation in the Adriatic Sub-basin seems to be significantly impacted by the EMT (Vilibić *et al.*, 2012), thus it is not able to match its previous distribution in the Eastern basin, 3- the atmospheric and physical conditions favorable for the formation of this dense water still dominant in this area, 4- our results could also be attributed to the long residence time of deep water masses in the Levantine Sub-basin due the robust topography which could trap the deep waters for a long period (~ 100 years ; Roether *et al.*, 1996 ; Stratford *et al.*, 1998).

Overall, based upon data from the 2008 BOUM and 2013 MedSea cruises, the present study shows a significant evolution of some water masses mixing coefficients, calculated via the optimum

multiparameter mixing analysis “OMP”. Surface water masses proportions did not change significantly. However, intermediate and deep water masses mixing coefficients of both Eastern and Western basins were noticeably modified. Moreover, these results indicate that the mixing coefficient of the EMDW_{Adr} is always high in the Ionian Sub-basin, while it remains low in the Levantine Sub-basin compared to the EMDW_{Ag}. Furthermore, the observed decrease of the mixing coefficient in the deep Western water masses (TDW, WMDW) is mainly attributed to changes in the deep Eastern water masses circulation. This study proves that the hypothesis of “steady state” situation for the Mediterranean Sea is far from being validated. This sea witnesses continuous and significant water masses changes [ex. The Eastern Mediterranean Transient, EMT (Theocharis *et al.*, 2002 ; Gasparini *et al.*, 2005 ; Schröder *et al.*, 2006 ; Touratier et Goyet, 2011, Tanhua *et al.*, 2013), changes in circulation pattern in the Ionian Sub-basin which affect the contiguous sub-basins (Civitarese *et al.*, 2010 ; Gačić *et al.*, 2011)]. Therefore, this work could be an incentive for further studies to innovate new oceanic models that take into considerations the unsteady state situation of the water masses circulation in the Mediterranean Sea (and probably in other oceanic areas). In the context of the global warming, further measurements of these water masses properties are necessary, to assess their evolutions and to evaluate the consequences of any modification on the global circulation.

Acknowledgment

This work was funded by the EC FP7 “Mediterranean Sea Acidification in a changing climate – MEDSEA” project (MedSeA ; grant agreement 265103 ; medsea-project.eu). The authors are pleased to thank the captains, the crew of the Spanish research vessel R/V Ángeles Alvariño.

References

- Abboud-Abi Saab M., Jean-Claude Romanob, Nathaniel Bensoussanb, Milad Fakhria, 2004. Suivis temporels comparés de la structure thermique d'eaux côtières libanaises (Batroun) et françaises (Marseille) entre juin 1999 et octobre 2002. *Comptes Rendus Geoscience*, 336, (15), 1379–1390.
- Béthoux J.-P., 1980. Mean water fluxes across sections in the Mediterranean Sea, evaluated on the basis of water and salt budget and of observed salinities. *Oceanologica Acta*, 3, 79–88.
- Béthoux J. P., Gentili B., Raunet J., and Tailliez D., 1990. Warming trend in the western Mediterranean deep water. *Nature*, 347, 660 – 662, doi: 10.1038/347660a0.
- Bergamasco A. and Malanotte-Rizzoli P., 2010. The circulation of the Mediterranean Sea: a historical review of experimental investigations. *Advances in Oceanography and Limnology*, 1:1, 11-28.
- Broecker W. S., 1974. “NO”, a conservative water-mass tracer, *Earth and Planetary Science Letters*, 23, 100–107, doi:10.1016/0012-821X(74)90036-3.
- Borzelli G. E., Gacic M., Lionello P., Malanotte-Rizzoli P., 2014. The Mediterranean Sea: Temporal Variability and Spatial Patterns. *Geophysical Monograph Series*. Editors: John Wiley & Sons, 2014. ISBN 1118847253, 9781118847251. p.p. 75-82.

- Budillon G., Pacciaroni M., Cozzi S., Rivaro P., Catalano G., Ianni C., Cantoni C., 2003. An optimum multiparameter mixing analysis of the shelf waters in the Ross Sea. *Antarctic Science*, 15, 105–118.
- Candela J., 2001. Mediterranean water and the global circulation. In: Siedler, G., Church, J., Gould, J., (Eds.), *Ocean circulation and Climate. Observing and modeling the global ocean. Academic Press*, New York, 419–429.
- Cardin V., Bensi M., and Pacciaroni M., 2011. Variability of water mass properties in the last two decades in the South Adriatic Sea with emphasis on the period 2006–2009. *Continental Shelf Research*, 31, 951–965.
- Castellari S., Pinardi N., Leaman K., 2000. Simulation of water mass formation processes in the Mediterranean Sea : influence of the time frequency of the atmospheric forcing. *Journal of Geophysical research*, 105, C10, 24,157–24,181.
- Civitarese G., Gačić M., Lipizer M., and Eusebi Borzelli G. L., 2010. On the impact of the Bimodal Oscillating System (BiOS) on the biogeochemistry and biology of the Adriatic and Ionian Seas (Eastern Mediterranean). *Biogeosciences*, 7, 3987–3997, doi:10.5194/bg-7-3987-2010.
- Copin-Montégut C. and Bégovic M., 2002. Distributions of carbonate properties and oxygen along the water column (0–2000 m) in the central part of the NW Mediterranean Sea (Dyfed site): influence of winter vertical mixing on air-sea CO₂ and O₂ exchanges. *Deep-sea research. Part 2. Topical studies in oceanography*, 49 (11), pp. 2049–2066.
- Cozzi S. and Giani M., 2011. River water and nutrient discharges in the northern Adriatic Sea : current importance and long term changes. *Continental Shelf Research*, 31, 1881–1893.
- Crombet Y., Leblanc K., Quéguiner B., Moutin T., Rimmelin P., Ras J., Claustre H., Leblond N., Oriol L., and Pujo-Pay M., 2011. Deep silicon maxima in the stratified oligotrophic Mediterranean Sea. *Biogeosciences*, 8, 459–475, doi:10.5194/bg-8-459-2011.
- Frants M., Gille S.T., Hewes C.D., Holm-Hansena O., Kahrua M., Lombrozo A., Measures C.I., Mitchell B.G., Wangd H., Zhou M., 2013. Optimal multiparameter analysis of source water distributions in the Southern Drake Passage. *Deep-Sea Research II*, 90, 31–42.
- Fuda J.-L., Etiope G., Millot C., Favali P., Calcara M., Smriglio G. and Boschi E., 2002. Warming, salting and origin of the Tyrrhenian Deep Water. *Geophysical Research Letters*, 29 (18). doi:10.1029/2001GL014072.
- Gačić M., Civitarese G., Eusebi Borzelli G.L., Kovačević V., Poulain P.-M., Theocharis A., Menna M., Catucci A., Zarokanellos N., 2011. On the relationship between the decadal oscillations of the northern Ionian Sea and the salinity distributions in the eastern Mediterranean. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 116, C12002, doi:10.1029/2011JC007280
- Gascard J.C., Richez C., 1985. Water masses and circulation in the western Alboran Sea and in the Strait of Gibraltar. *Progress in Oceanography*, 15, 157–216.
- Gasparini G.P., Ortonab A., Budillon G., Astraldi M. and Sansone E., 2005. The effect of the Eastern Mediterranean Transient on the hydrographic characteristics in the Strait of Sicily and in the Tyrrhenian Sea. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 52 (6), 915–935.
- Goyet C., Coatanoan C., Eiseid G., Amaoka T., Okuda K., Healy R., and Tsunogai S., 1999. Spatial variation of total CO₂ and total alkalinity in the northern Indian Ocean: A novel approach for the

quantification of anthropogenic in seawater. *Journal Of Marine Research*, 57, 135–163, doi:10.1357/002224099765038599.

Grasshoff K., Kremling K., Ehrhardt M., 1999. *Methods of Seawater Analysis*, 3rd ed. Wiley-VCH, Weinheim, Germany.

Hainbucher D., Rubino A., Cardin V., Tanhua T., Schroeder K., and Bensì M., 2013. Hydrographic situation during cruise M84/3 and P414 (spring 2011) in the Mediterranean Sea. *Ocean Science Discussion*, 10, 2399–2432, doi:10.5194/osd-10-2399-2013

Hansen H.P., 1999. Determination of oxygen. In: Grasshoff, K., Kremling, K., Ehrhardt, M., *Methods of Seawater Analysis*, 3rd Edition, Wiley-VCH, Weinheim, 600 pp.

Hopkins T.S., 1978. Physical Processes in the Mediterranean basins. In: Kjerfve, B. (Ed.), *Estuarine Transport Processes*. Univ. of South Carolina Press, Columbia, SC. 269–310.

IUCN and MedPanA, 2012. Changing mediterranean coastal marine environment under predicted climate-change scenarios. www.medpan.org and www.iucn.org/mediterranean

Juza M., Renault L., Ruiz S., and Tintoré J., 2013. Origin and pathways of Winter Intermediate Water in the Northwestern Mediterranean Sea using observations and numerical simulation. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 118, 6621–6633, doi:10.1002/2013JC009231.

Kovačević V., Manca B.B., Ursella L., Schroeder K., Cozzi S., Burca M., Mauri E., Gerin R., Notarstefano G., and Deponte D., 2012. Water mass properties and dynamic conditions of the Eastern Mediterranean in June 2007. *Progress in Oceanography*, 104, 59–79.

Lacombe H. and Richez C., 1982. The Regime of the Strait of Gibraltar. Hydrodynamics of Semi-Enclosed Seas. *Proceedings of the 13th International Liege Colloquium on Ocean Hydrodynamics*. Elsevier Oceanography Series. 34, 13–73.

Lacombe H., Tchernia P., Gamberoni L., 1985. Variable bottom water in the Western Mediterranean basin. *Progress in Oceanography*. 14, 319–338.

Lelieveld J., Hadjinicolaou P., Kostopoulou E., El Maayar M., Hannides C., Lange M.A., Tanarhte M., Tyrllis E., Xoplaki E., 2012. Climate change and impacts in the Eastern Mediterranean and the middle east. *Climatic Change*, 114 (3), 667–687. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s10584-012-0418-4>.

Ludwig W., Dumont E., Meybeck M., Heussner S., 2009. River discharges of water and nutrients to the Mediterranean and Black Sea : Major drivers for ecosystem changes during past and future decades? *Progress in Oceanography*, 80, 199–217.

Malanotte-Rizzoli P., 1991. The Northern Adriatic Sea as a prototype of convection and water mass formation on the continental shelf. In: Chu, P.C., Gascard, J.C. (Eds.), *Deep Convection and Deep Water Formation in the Oceans*. Elsevier Oceanography Series. 57. Elsevier, Amsterdam, 229– 239.

Malanotte-Rizzoli P., Manca B.B., D' Alcala M.R., Theocharis A., Brenner S., Budillon G., and Ozsoy E., 1999. The Eastern Mediterranean in the 80s and in the 90s: the big transition in the intermediate and deep circulations. *Dynamics of Atmospheres and Oceans*, 29, 365–395, doi:10.1016/S0377-0265(99)00011-1.

Malanotte-Rizzoli P. and the Pan-Med Group. 2012. Physical forcing and physical/biochemical variability of the Mediterranean Sea: A review of unresolved issues and directions of future research. Report of the Workshop “Variability of the Eastern and Western Mediterranean circulation and thermohaline properties: similarities and differences”. Rome, 7-9 November, 2011, 48 pp.

Manca B., Burca M., Giorgetti A., Coatanoan C., Garcia M.-J., Iona A., 2004. Physical and biochemical averaged vertical profiles in the Mediterranean regions: an important tool to trace the climatology of water masses and to validate incoming data from operational oceanography. *Journal of Marine Systems*, 48, 83–116.

Marcos M. and Tsimplis M.N., 2008. Comparison of results of AOGCMs in the Mediterranean Sea during the 21st century. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 113, C12028, doi:10.1029/2008JC004820.

Mariotti A., Struglia M.V., Zeng N., Lau K.-M., 2002. The Hydrological Cycle in the Mediterranean Region and Implications for the Water Budget of the Mediterranean Sea. *Journal of Climate*, 15, 1674–1690.

Millot C., Candela J., Jean-Luc F., Youssef T., 2006. Large warming and salinification of the Mediterranean outflow due to changes in its composition. *Deep-Sea Research I*, 53, 656–666.

Moore W.S., 2006 a. The role of submarine groundwater discharge in coastal biogeochemistry. *Journal of Geochemical Exploration*, 88, 389–393, doi:10.1016/j.gexplo.2005.08.082.

Moore W. S., 2006 b. Radium isotopes as tracers of submarine groundwater discharge in Sicily. *Continental Shelf Research*, 26, 852–861, doi:10.1016/j.csr.2005.12.004.

Moutin T., Van Wambeke F., and Prieur L., 2011. Introduction to the Biogeochemistry from the Oligotrophic to the Ultraoligotrophic Mediterranean (BOUM) experiment. *Biogeosciences*, 9, 3817–3825. www.biogeosciences.net/9/3817/2012/ doi:10.5194/bg-9-3817-2012

Nykjaer L., 2009. Mediterranean Sea surface warming 1985–2006. *Climate Research*, 39: 11–17, doi: 10.3354/cr00794

Outdot C., Gerard R., Morin P., 1988. Precise shipboard determination of dissolved oxygen (Winkler procedure) for productivity studies with commercial system. *Limnology and Oceanography*, 33, 146–150. Edition, Wiley-VCH, Weinheim, 600 pp.

Özsoy E., Hecht A., Unluata U., Brenner S., Sur H.I., Bishop J., Latif M.A., Rozenraub Z., Oguz T., 1993. A synthesis of the Levantine Basin circulation and hydrography, 1985– 1990. *Deep-Sea Research, Part 2, Top. Stud. Oceanogr*, 40, 1075– 1119.

POEM Group, 1992. General circulation of the Eastern Mediterranean Sea. *Earth-Science Reviews*, 32, 285– 308.

Pujo-Pay M., Conan P., Oriol L., Cornet-Barthaux V., Falco C., Ghiglione J.-F., Goyet C., Moutin T., and Prieur L., 2011. Integrated survey of elemental stoichiometry (C, N, P) from the western to eastern Mediterranean Sea. *Biogeosciences*, 8, 883–899, doi:10.5194/bg-8-883-2011.

Redfield A.C., Ketchum B.H., and Richards F.A., 1963. The influence of organisms on the composition of seawater, 26–77, in: *The Sea*, Hill M. N.

Robinson A.R., Leslie W., Theocharis A., Lascaratos A., 2001. Mediterranean Sea circulation. *Encyclopedia of Ocean Science*, vol. 3. Academic Press, San Diego, CA, pp. 1689– 1705.

- Roether W., Manca B.B., Klein B., Bregant D., Georgopoulos D., Beitzel V., Kovačević V., Luchetta A., 1996. Recent Changes in Eastern Mediterranean Deep Waters. *Science*, 271, 333-335, doi: 10.1126/science.271.5247.333.
- Rohling, E.J. and Bryden, H.L., 1992. Man-induced salinity and temperature increases in Western Mediterranean deep water. *Journal of Geophysical Research*, 97, 11191-11198.
- Romanski, J., A. Romanou, M. Bauer, and G. Tselioudis, 2012: Atmospheric forcing of the Eastern Mediterranean Transient by midlatitude cyclones. *Geophysical Research Letters*, 39, L03703, doi:10.1029/2011GL050298.
- Schröder K., Gasparini G.P., Tangherlini M., and Astraldi M., 2006. Deep and intermediate water in the western Mediterranean under the influence of the Eastern Mediterranean Transient. *Geophysical Research Letters*, 33, L21607, doi:10.1029/2006GL027121.
- Sparnocchia S., Gasparini G.P., Astraldi M., Borghini M., Pistek P., 1999. Dynamics and mixing of the Eastern Mediterranean outflow in the Tyrrhenian Sea. *Journal of Marine Systems*, 20, 301–317.
- Stratford K., Williams R.G., and Drakopoulos P.G., 1998. Estimating climatological age from a model-derived oxygen-age relationship in the Mediterranean. *Journal of Marine Systems*, 18, 215–226.
- Tanhua T., Hainbucher D., Schroeder K., Cardin V., Alvarez M., and Civitarese G., 2013. The Mediterranean Sea system: a review and an introduction to the special issue. *Ocean Sciences*, 9, 789–803, doi:10.5194/os-9-789-2013.
- Theocharis A., Klein B., Nittis K., Roether W., 2002. Evolution and status of the Eastern Mediterranean Transient (1997–1999). *Journal of Marine Systems*, (33–34), Pages 91–116.
- Tomczak M., 1981. A multiparameter extension of temperature/salinity diagram techniques for the analysis of non-isopycnal mixing. *Progress in Oceanography*, 10, 147–171.
- Tomczak M. and Large D.G.B., 1989. Optimum multiparameter analysis of mixing in the thermocline of the Eastern Indian Ocean. *Journal of Geophysical Research*, 94, C11, 16141–16149.
- Tomczak M., Poole R., 1999. Optimum multiparameter analysis of the water mass structure in the Atlantic Ocean thermocline. *Deep-Sea Research I*, 46, 1895–1921.
- Tomczak M., Liefvink S., 2005. Interannual variations of water mass volumes in the Southern Ocean. *Journal of Atmospheric and Ocean Science*, 10, 31–42.
- Touratier, F., Goyet, C., 2011. Impact of the Eastern Mediterranean Transient on the distribution of anthropogenic CO₂ and first estimate of acidification for the Mediterranean Sea. *Deep-Sea Research I*, 58, 1–15.
- Touratier F., Guglielmi V., Goyet C., Prieur L., Pujo-Pay M., Conan P., Falco C., 2012. Distributions of the carbonate system properties, anthropogenic CO₂, and acidification during the 2008 BOUM cruise (Mediterranean Sea). *Biogeosciences*, 9 (3):2709-2753. DOI:10.5194/bgd-9-2709-2012.

Vargas-Yáñez M., Moya F., García-Martínez M.C., Tel E., Zunino P., Plaza F., Salat J., Pascual J., López-Jurado J. L., and Serra M., 2010. Climate change in the Western Mediterranean Sea 1900–2008. *Journal of Marine Systems*, 82, 171–176.

Vilibić I., Matijević S., Šepić J., and Kušpilić G., 2012. Changes in the Adriatic oceanographic properties induced by the Eastern Mediterranean Transient. *Biogeosciences*, 9, 2085–2097, 2012. www.biogeosciences.net/9/2085/2012/, doi:10.5194/bg-9-2085-2012

Zavattarelli M., and Mellor G.L., 1995. A Numerical Study of the Mediterranean Sea Circulation. American Meteorological Society, 2013 GRID-Arendal.

CHAPITRE VII :
ESTIMATION DU CO₂
ANTHROPIQUE ET DU DEGRÉ DE
L'ACIDIFICATION EN MER
MÉDITERRANÉE

CHAPITRE VII : ESTIMATION DU CO₂ ANTHROPIQUE ET DU DEGRÉ DE L'ACIDIFICATION EN MER MÉDITERRANÉE

Sommaire

VII.1. Les concentrations du CO₂ anthropique en Mer Méditerranée

VII.1.1. Quelle sont les distributions et les concentrations du CO₂ anthropique en Mer Méditerranée ?

VII.1.2. Quelle est le bassin/sous-bassin qui séquestre le plus du C_{ANT} ? Est-il possible de caractériser les masses d'eau méditerranéennes en se basant sur les concentrations du C_{ANT} ?

VII.2. L'évolution de l'acidification dans la Méditerranée anthropisée

VII.2.1. Le pH

VII.2.2. Les variations d'acidification (Δ pH)

VII.3. Modélisation de l'acidification en Mer Méditerranée

VII.4. Est-ce qu'il y a une relation significative entre les concentrations du C_{ANT}, la variation d'acidification et l'activité biologique en Mer Méditerranée ?

VII.5. Conclusions

D'après la FAO, la région méditerranéenne est une des aires touristiques les plus fréquentées à l'échelle mondiale, recueillant environ 100 millions visiteurs chaque année, qui exercent une forte pression anthropique sur les écosystèmes marins méditerranéens. De plus, il y a une croissance rapide des habitants sur la côte méditerranéenne, de 165 millions en 2000 vers 187 millions habitants en 2007, une élévation de 13 % (Eurostat, 2009). Dans le but d'évaluer les effets des pressions anthropiques sur les propriétés du système des carbonates dans la Mer Méditerranée (pH ; alcalinité totale, A_T ; carbone inorganique total, C_T ; and pression partielle de CO₂, pCO₂), plusieurs instituts de recherche ont essayé, récemment, de quantifier la pénétration actuelle et future du CO₂ anthropique (C_{ANT}), ainsi que l'acidification de ses eaux. La majorité de ces recherches ont été faites dans le Bassin Occidental de cette mer et particulièrement dans le Sous-bassin Liguro-Provençal à partir des données du site DYFAMED (Bégovic et Copin-Montégut, 2002; Copin-Montégut et Bégovic, 2002 ; Marty *et al.*, 2002 ; Copin-Montégut *et al.*, 2004 ; Touratier et Goyet, 2009), dans le Sous-bassin Alboran (Copin-Montégut, 1993), la région Catalo-Baléare (Delgado et Estrada, 1994), dans le détroit de Gibraltar (Santana-Casiano *et al.*, 2002 ; Sempere *et al.*, 2003) et dans le Golfe de Cadix (Aït-Ameur et Goyet, 2006). À ce jour, les études dédiées à l'estimation du C_{ANT} dans le Bassin Oriental restent encore très rares (Schneider *et al.*, 2010 ; Krasakopoulou *et al.*, 2011).

Comme la concentration de CO₂ anthropique ne peut pas être mesurée directement, car elle ne peut pas être discriminée chimiquement de l'ensemble du carbone inorganique total (C_T), plusieurs approches indépendantes ont été développées pour l'estimer indirectement. En utilisant des données de haute qualité, disponibles pour l'Atlantique, l'Antarctique et l'Océan Arctique, Vázquez Rodríguez

et al. (2009) ont effectué une inter-comparaison des concentrations de C_{ANT} estimées par les cinq modèles les plus récents (ΔC^* , Gruber *et al.*, 1996 ; C_{IPSL}^0 , Lo Monaco *et al.*, 2005 ; TTD, Waugh *et al.*, 2006 ; TrOCA, Touratier *et al.*, 2007 ; et ϕC_T^0 , Vázquez Rodríguez *et al.*, 2009). Ils ont conclu que toutes ces méthodes donnent une ampleur et des distributions spatiales similaires de C_{ANT} entre la latitude 60°N–40°S, et que certaines différences apparaissent entre les méthodes dans l'Océan du Sud et les mers nordiques. Les inventaires du C_{ANT} estimées avec l'approche TrOCA pour l'ensemble de l'Océan Atlantique est 51 PgC ; cela montre clairement que cette approche ne ni sur-estime, ni sous-estime le C_{ANT} , car il est bien dans la gamme des inventaires calculées par les quatre autres méthodes (entre 47 et 67 PgC). Plusieurs études ont estimé le C_{ANT} en utilisant l'approche TrOCA dans la Mer Méditerranée globalement (Touratier et Goyet, 2011), dans le canal d'Otrante (Krasakopoulou *et al.*, 2011), dans le golfe de Gascogne (Castaño Carrera *et al.*, 2012) et dans le Sous-bassin Ibérique (Fajar *et al.*, 2012). Les différences entre les concentrations de C_{ANT} estimées par la méthode ϕC_T^0 (Vázquez Rodríguez *et al.*, 2009) et ceux de la méthode TrOCA sont très faibles ($0,77 \pm 4,4 \mu\text{mol kg}^{-1}$, $n = 301$), et les deux estimations de C_{ANT} présentent les mêmes variations spatiales (Castaño Carrera *et al.*, 2012). Ainsi, ces récentes comparaisons confirment que la méthode TrOCA fournit des variations spatiales similaires à celles d'autres modèles et une limite supérieure raisonnable des estimations de C_{ANT} (pour l'incertitude des résultats). Par conséquent, cette méthode simple et précise est choisie pour estimer le C_{ANT} dans cette étude.

Bien qu'il y ait déjà quelques quantifications du C_{ANT} en Mer Méditerranée et quelques estimations de l'évolution de l'acidification dans ses eaux (Touratier et Goyet, 2009 ; Schneider *et al.*, 2010 ; Touratier et Goyet 2011 ; Palmiéri *et al.*, 2014), il manque encore beaucoup de données pour obtenir une image complète de l'évolution du C_{ANT} et de l'acidification. L'étude présente a donc pour objectifs : 1- de quantifier les concentrations du C_{ANT} avec de nouvelles données, ainsi qu'à examiner ses tendances en Mer Méditerranée, 2- de caractériser les différentes masses d'eau dans cette mer en se basant sur le C_{ANT} , 3- évaluer les conséquences du CO_2 anthropique sur l'activité biologique et 4- étudier l'évolution de l'acidification dans cette mer.

VII.1. Les concentrations du CO_2 anthropique en Mer Méditerranée

Comme dans le chapitre précédent, les sections présentées ci-dessous sont divisées en deux parties : 1) de la surface à 300 m et 2) de 300 m jusqu'au fond, afin de bien présenter les variations de chaque paramètre.

VII.1.1. Quelle sont les distributions et les concentrations du CO₂ anthropique en Mer Méditerranée ?

Étant donné qu'en général, le concept de Redfield n'est pas applicable dans la couche de mélange hivernale, l'approche TrOCA, comme pour toutes les approches qui se basent sur ce concept pour estimer le C_{ANT} , est peu fiable dans cette couche. C'est pourquoi ultérieurement, on ne considère que les estimations situées au-dessous (> 300 m) de la couche de mélange hivernale.

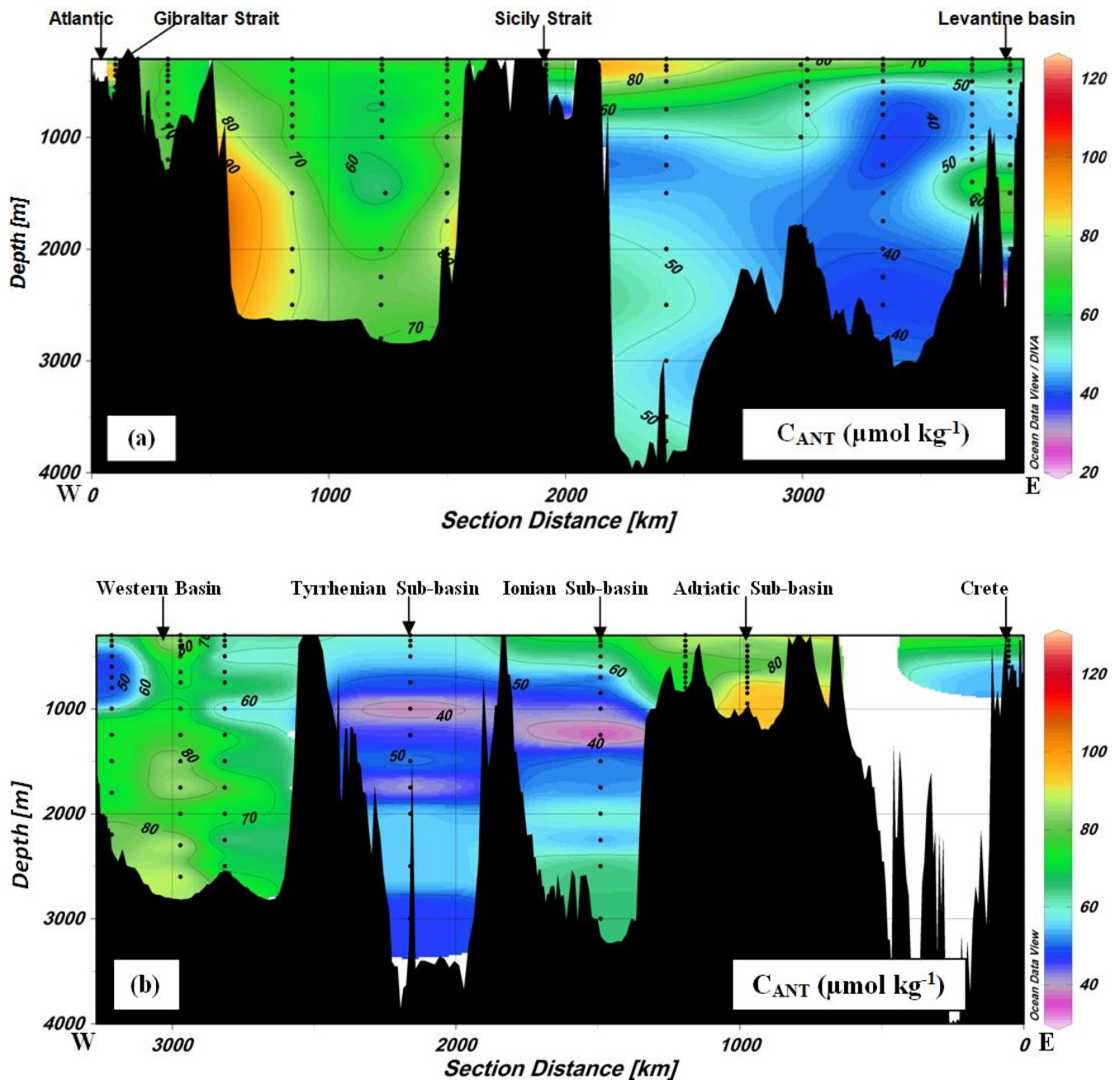


Fig.VII.1. La distribution du CO₂ anthropique (C_{ANT} ; $\mu\text{mol kg}^{-1}$) dans les 1^{er} (a) et 2^{ème} (b) trajets de la mission MedSeA 2013.

En profondeur (de 300 m jusqu'au fond), les concentrations du C_{ANT} calculées varient entre 35,2 et 101,9 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ (Fig.VII.1). La concentration moyenne du C_{ANT} est égale à $63 \pm 8 \mu\text{mol kg}^{-1}$. En accord avec Touratier et Goyet (2011), ceci montre que toutes les eaux méditerranéennes sont très contaminées par le CO_2 anthropique. Le profile général du C_{ANT} montre que sa concentration diminue progressivement avec la profondeur pour atteindre ses valeurs les plus faibles dans les couches les plus profondes (entre 37 et 101,9 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ entre 300 et 1000 m, et entre 35,2 et 89 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ au dessous de 1000 m). Rivaro *et al.* (2010) ont mentionné la présence d'une augmentation légère de 300 m jusqu'à 1000 m, puis des valeurs constantes dans les eaux plus profondes (entre 29 et 75 $\mu\text{mol kg}^{-1}$).

En général, dans l'océan les concentrations du C_{ANT} sont beaucoup plus faibles que celles obtenues en Mer Méditerranée. Par exemple, le C_{ANT} varie entre 2 et 80 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ dans l'Océan Pacifique du Sud (Goyet *et al.*, 2009) ou entre 0 et 10 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ dans les eaux profondes de l'Océan du Sud (Rios *et al.*, 2012). Ce fait indique que le CO_2 atmosphérique, parmi lequel le CO_2 anthropique, est très efficacement transféré de l'atmosphère vers les eaux méditerranéennes, ainsi qu'il est bien disséminé dans cette mer, même dans les couches les plus profondes.

VII.1.2. Quelle est le bassin/sous-bassin qui séquestre le plus du C_{ANT} ? Est-il possible de caractériser les masses d'eau méditerranéennes en se basant sur les concentrations du C_{ANT} ?

Au-dessous de 300 m jusqu'à 1000 m, le C_{ANT} varie entre 45 et 93 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ dans le Bassin Occidental et entre 37 et 101,9 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ dans le Bassin Oriental. Alors qu'il diminue au dessous de 1000 m, en variant entre 48 et 84 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ et entre 35 et 80 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ respectivement dans le bassin Occidental et le Bassin Oriental. Ces résultats montrent que le 1^{er} bassin est plus contaminé par le C_{ANT} , surtout dans les couches profondes. Cela peut être expliqué par plusieurs facteurs : 1- le temps de renouvellement des eaux profondes/durée de ventilation: entre 20 et 40 ans dans le Bassin Occidental (Stratford *et al.*, 1998) et approximativement 100 ans dans le Bassin Oriental (Roether *et al.*, 1996 ; Stratford *et al.*, 1998), 2- les concentrations d' A_T élevées, engendrées à cause des salinités élevées, pourraient réduire la solubilité et la pénétration du CO_2 atmosphérique dans le Bassin Oriental. Dans ce dernier, Schneider *et al.* (2010) ont estimés des concentrations minimales du C_{ANT} de l'ordre de 20,5 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ dans les couches intermédiaires en appliquant la méthode de Transit Time Distribution, TTD). Bien qu'on a utilisé la méthode TrOCA pour l'estimation du C_{ANT} , nos estimations sont inférieures à celles mentionnées par Touratier et Goyet (2011) qui ont indiqué que le C_{ANT} est toujours supérieur à 50 $\mu\text{mol kg}^{-1}$. Ceci peut être dû à l'âge, relativement ancien, des masses d'eau profonde en 2013 par rapport à 2001 ou au changement de la circulation des masses d'eau.

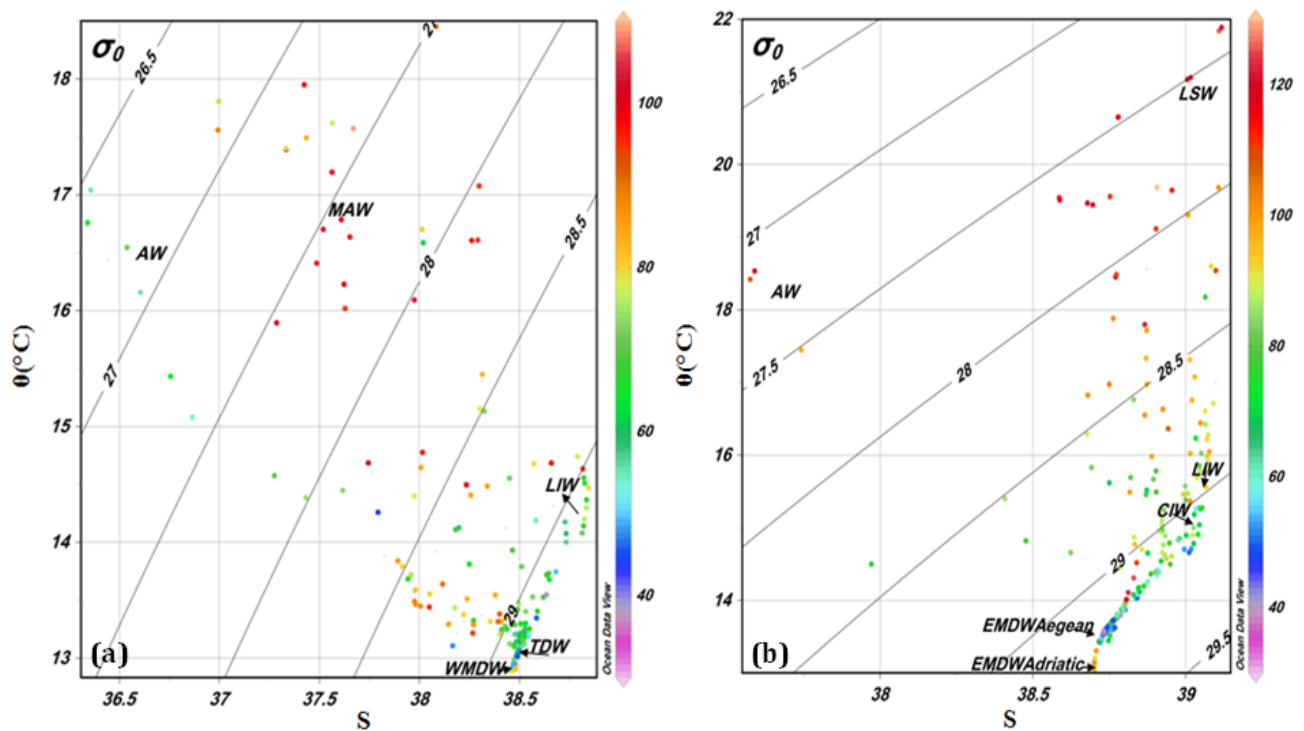


Fig.VII.2. Les diagrammes θ/S en fonction du CO_2 anthropique pour les deux bassins Occidental (a) et Oriental (b). Les sources d'eau : AW, Atlantic Water ; MAW, Modified Atlantic Water ; LSW, Levantine Surface Water ; LIW, Levantine Intermediate Water ; CIW, Cretan Intermediate Water ; EMDW-Aegean, Eastern Mediterranean Deep Water originated from the Aegean Sub-basin ; EMDW-Adriatic, Eastern Mediterranean Deep Water originated from the Adriatic Sub-basin ; TDW, Tyrrhenian Deep Water ; WMDW, Western Mediterranean Deep Water.

Dans la partie Nord de la Méditerranée, les concentrations du C_{ANT} sont supérieures à $50 \mu\text{mol kg}^{-1}$ dans le Bassin Occidental avec des estimations relativement faibles ($> 38 \mu\text{mol kg}^{-1}$) dans le Sous-bassin Tyrrhénien (Fig.VII.1). De plus, les concentrations du C_{ANT} les moins élevées ont été observées dans les couches profondes du Sous-bassin Ionien ($35 \mu\text{mol kg}^{-1}$). Ainsi, la couche profonde de ce dernier est dominée par une masse d'eau ancienne (très faibles concentrations d' O_2 ; Fig.IV.3) : l'EMDW d'origine égéenne. Cette dernière s'écoule vers le Sous-bassin Tyrrhénien (là où on a aussi noté la présence de faibles concentrations d' O_2 , Fig.IV.3) pour participer dans la formation du TDW avec le LIW, c'est pourquoi le C_{ANT} y est relativement faible. Les concentrations les plus élevées sont observées dans les couches profondes du Sous-bassin Adriatique ($100 \mu\text{mol kg}^{-1}$). Ceci indique que la masse d'eau profonde a été récemment en contact avec l'atmosphère (surtout qu'elle est caractérisée par des concentrations d' O_2 relativement élevées ; Fig.IV.3) et qu'elle a récemment plongée. De plus, en se basant sur le diagramme $\theta/S/C_{ANT}$ (Fig.VII.2), on remarque que les masses d'eau en Mer Méditerranée peuvent être facilement caractérisées en utilisant les concentrations du C_{ANT} qui diffèrent d'une masse d'eau à une autre.

Tableau VII.1. Les concentrations moyennes [et leurs déviations standards (S.D.)], minimales (Min.), maximales (Max.) des paramètres hydrobiologiques et du système des carbonates dans les masses d'eau méditerranéennes détectées dans les deux bassins Occidental et Oriental durant la mission MedSeA durant mai 2013.

Paramètres		Bassin Occidental				Bassin Oriental			
		LIW	WIW	TDW	WMDW	LIW	CIW	EMDW-Ag	EMDW-Adr
θ (°C)	Moyenne	13,38	13,30	13,18	12,92	14,53	14,39	13,62	13,66
	S.D.	0,32	0,06	0,19	0,03	0,55	0,33	0,11	0,40
	Min.	13,07	13,22	12,92	12,89	13,80	13,87	13,42	13,04
	Max.	14,13	13,36	13,75	13,01	15,57	14,78	13,88	14,61
S	Moyenne	38,559	38,363	38,517	38,470	38,912	38,924	38,753	38,765
	S.D.	0,080	0,070	0,083	0,007	0,087	0,091	0,022	0,068
	Min.	38,492	38,266	38,166	38,458	38,775	38,800	38,717	38,702
	Max.	38,733	38,431	38,682	38,484	39,045	39,027	38,804	38,938
O₂ (μmol/kg)	Moyenne	176,9	202,0	186,4	197,5	201,1	199,9	189,8	208,4
	S.D.	9,5	19,1	6,9	1,5	15,7	17,2	6,5	16,7
	Min.	164,0	178,2	173,2	182,8	174,9	178,9	177,8	175,5
	Max.	195,4	224,8	199,4	209,2	224,4	220,9	203,8	232,8
H₄SiO₄ (μmol/L)	Moyenne	4,4	2,4	5,5	5,5	2,7	3,0	4,5	4,5
	S.D.	1,2	0,7	1,4	1,4	1,4	1,0	0,7	1,8
	Min.	2,3	1,4	2,4	2,9	0,5	1,7	3,1	1,3
	Max.	7,0	3,0	7,8	7,9	5,5	5,2	6,4	7,3
NO₃ (μmol/L)	Moyenne	5,7	4,2	6,2	6,0	2,8	2,9	3,4	3,9
	S.D.	1,4	1,4	1,7	1,6	1,2	1,0	0,9	1,0
	Min.	3,0	2,4	3,6	3,1	1,1	1,4	1,7	1,7
	Max.	8,6	5,8	9,0	9,1	4,9	4,7	6,7	5,6
P-PO₄ (μmol/L)	Moyenne	0,3	0,2	0,3	0,3	0,1	0,1	0,2	0,2
	S.D.	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,1
	Min.	0,3	0,1	0,2	0,3	0,0	0,1	0,1	0,0
	Max.	0,4	0,2	0,4	0,5	0,2	0,2	0,2	0,3
AOU (μmol/kg)	Moyenne	74,0	49,4	65,3	55,6	43,2	45,0	59,3	40,4
	S.D.	9,3	18,6	6,3	1,6	17,6	18,7	6,1	17,4
	Min.	56,5	27,1	53,7	44,0	15,1	22,0	46,3	11,2
	Max.	87,6	72,7	76,4	70,2	68,4	66,1	69,9	73,0
A_T (μmol/kg)	Moyenne	2588,3	2576,3	2594,7	2584,0	2613,2	2611,0	2608,5	34,3
	S.D.	20,1	5,0	15,2	17,9	26,8	23,2	8,2	11,9
	Min.	2560	2571	2572	2555	2554	2568	2591	2599
	Max.	2626	2583	2619	2629	2665	2633	2630	2642
C_T (μmol/kg)	Moyenne	2321,6	2317,0	2310,2	2314,4	2307,7	2300,7	2302,1	2317,3
	S.D.	8,5	11,0	9,3	11,5	30,4	33,6	12,4	16,9
	Min.	2310	2303	2293	2290	2235	2259	2283	2283
	Max.	2336	2330	2327	2332	2359	2330	2349	2351
Rapport C_T/A_T	Moyenne	0,897	0,899	0,890	0,896	0,883	0,881	0,883	0,884
	S.D.	0,006	0,003	0,006	0,005	0,004	0,006	0,003	0,004
	Min.	0,886	0,896	0,883	0,886	0,875	0,872	0,878	0,878

	Max.	0,907	0,902	0,899	0,901	0,891	0,887	0,893	0,894
C_{ANT} (μmol/kg)	Moyenne	66,5	87,1	55,8	72,6	69,7	61,5	47,4	70,2
	S.D.	6,0	6,4	10,3	0,3	13,5	10,1	8,9	18,0
	Min.	55,2	78,3	37,9	48,0	49,6	49,9	35,3	35,9
	Max.	73,5	93,2	74,2	89,0	92,8	78,3	80,4	101,9
pH₂₀₁₃	Moyenne	8,048	8,041	8,059	8,016	8,088	8,097	8,067	8,078
	S.D.	0,026	0,015	0,028	0,032	0,012	0,018	0,028	0,029
	Min.	8,007	8,024	8,000	7,962	8,061	8,080	7,987	7,996
	Max.	8,093	8,062	8,104	8,081	8,107	8,124	8,104	8,108
Delta pH_{2013-preind}	Moyenne	0,110	0,142	0,090	0,119	0,106	0,093	0,074	0,107
	S.D.	0,012	0,008	0,018	0,000	0,019	0,016	0,014	0,027
	Min.	0,087	0,130	0,060	0,078	0,076	0,074	0,055	0,056
	Max.	0,124	0,149	0,123	0,146	0,136	0,119	0,126	0,156

VII.2. L'évolution de l'acidification dans la Méditerranée anthropisée

VII.2.1. Le pH

Le pH moyen de la Mer Méditerranée est égal à $8,074 \pm 0,034$. Il oscille entre un minimum de 7,962 et un maximum de 8,148 (Fig.VII.3). Au dessus de la couche de mélange du mois de mai (0-25 m), le pH varie entre un minimum de 8,049 et un maximum de 8,148. En absorbant le CO₂ dissous, la production primaire augmente le pH de l'eau de mer. Ce fait est exprimé par le déplacement de l'équilibre en faveur du système des carbonates (voir section II.4.2). C'est pourquoi, les valeurs du pH les plus élevées ont été calculées dans la couche de surface. Les échanges du CO₂ avec l'atmosphère peuvent aussi entraîner une modification du pH. Sur une échelle de temps décennale, l'accumulation du CO₂ anthropique (C_{ANT}) a entraîné une réduction significative du pH par rapport à l'ère préindustrielle, comme l'a mentionné Touratier et Goyet (2009) à partir des données du site DYFAMED.

Le pH augmente d'Ouest en Est, surtout au dessous de la couche de mélange en surface (0-25 m ; Fig.VII.3). En d'autres termes, les eaux du Bassin Occidental (pH moyen = $8,061 \pm 0,033$) sont plus acides que celles du Bassin Oriental (pH moyen = $8,087 \pm 0,024$). Les valeurs les plus faibles du pH ont été enregistrées dans les couches intermédiaire et profonde du Bassin Occidental. Plus particulièrement, elles correspondent à l'eau Levantine dans la couche intermédiaire (à 250 m) du Sous-bassin Alboran, là où on a détecté la présence d'une zone minimale d'oxygène (voir section IV.3.4.1.1) et aux eaux profondes (WMDW) anciennes. Tandis que les valeurs maximales du pH correspondent à l'eau de surface levantine entrante dans le Sous-bassin Adriatique.

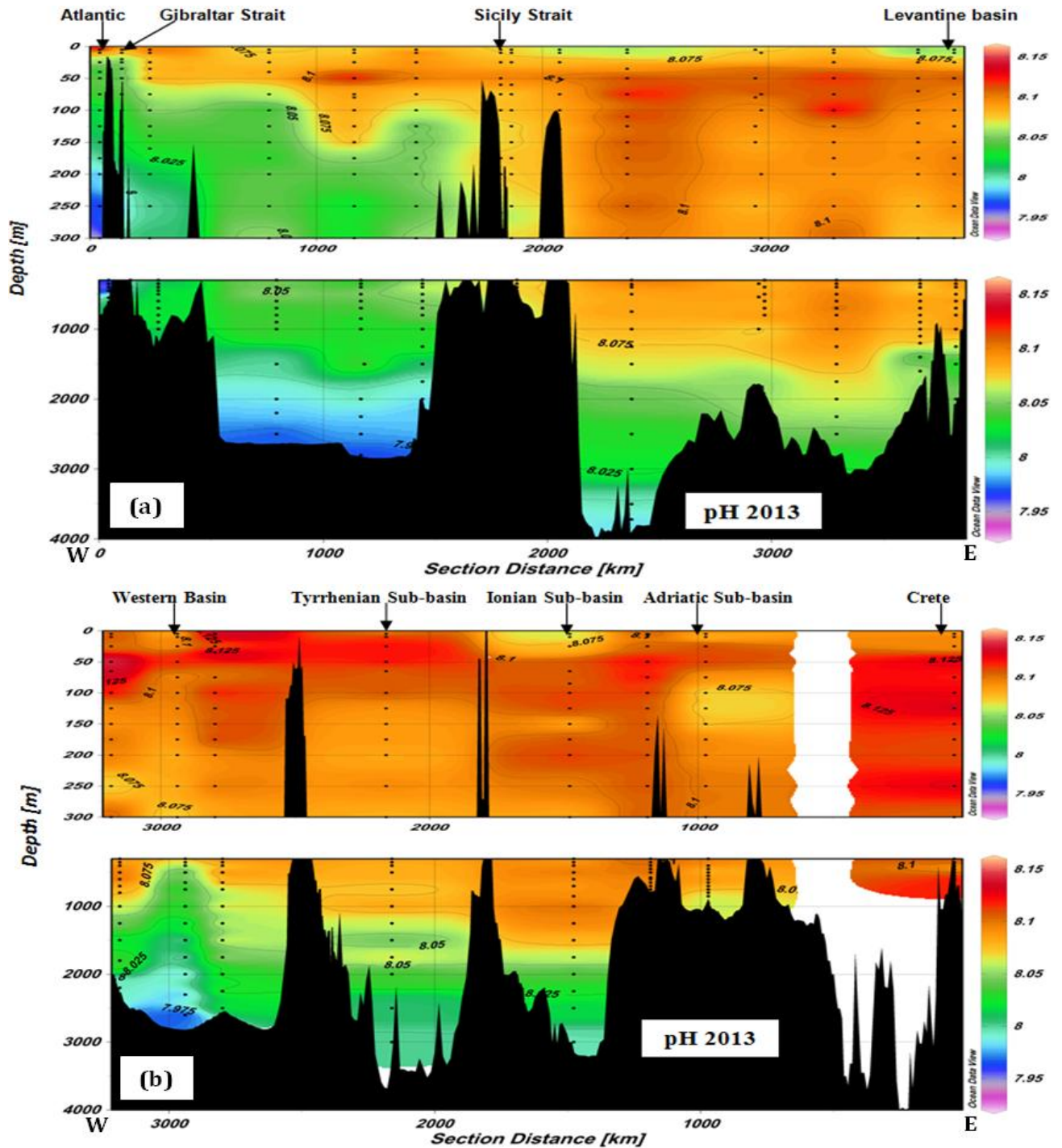


Fig.VII.3. La distribution du pH en Mer Méditerranée dans les 1^{er} (a) et 2^{ème} (b) trajets de la mission MedSea 2013.

Pour comparer les valeurs du pH avec celles mentionnées par Rivaro *et al.* (2010), on a les recalculée avec une température de 25 °C. Nos résultats montrent que le pH_{25} varie de 7,892 à 8,02, une gamme de valeurs très proches à celle indiquée par l'autre étude (7,855-8,055). Les légères différences peuvent être attribuées aux plusieurs facteurs : 1- le pH_{25} a été calculé dans cette étude à partir d'une combinaison de deux autres paramètres du système de carbonates (A_T - C_T , voir section III.4), alors qu'il a été mesuré dans l'autre étude par une méthode potentiométrique, 2- la différence

du temps d'échantillonnage (6 ans), 3- un changement dans la circulation des masses d'eau en Mer Méditerranée.

VII.2.2. Les variations d'acidification (ΔpH)

Malgré la connaissance de ces impacts potentiels sur les processus biologiques et chimiques par la communauté scientifique, les estimations des variations de l'acidification en Mer Méditerranée restent rares. Les variations d'acidification ($\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{préindustrielle}} - \text{pH}_{2013}$) des eaux méditerranéennes pour les deux trajets de la mission MedSeA 2013 sont présentés dans la figure (VII.4). Les résultats montrent que les masses d'eau de la Mer Méditerranée sont déjà acidifiées (Fig.VII.4). Une diminution de pH entre 0,055 et 0,156 unités est bien notée au dessous de 300 m. Cette gamme de diminution est plus importante que celle reportée par Touratier et Goyet (2011 ; diminution entre 0,05 et 0,14 unités de pH entre la période préindustrielle et l'année 2001) et Touratier *et al.* (2012 ; diminution entre 0,061 et 0,148 unités de pH entre la période préindustrielle et l'année 2008). Comme le CO_2 atmosphérique a augmenté de 371,13 ppm en 2001 jusqu'à 385,59 ppm en 2008 et vers 396,48 ppm en 2013 (<http://www.climate.gov/> ; <http://co2now.org/>), l'augmentation de l'acidification, durant les douze ans (entre 2001 et 2013), est attribuée à la quantité du CO_2 anthropique absorbée, liée à l'augmentation rapide des concentrations du CO_2 atmosphérique émis par les activités humaines. De plus, les valeurs du pH obtenues dans cette étude (ainsi que par Touratier et Goyet, 2011 ; Touratier *et al.*, 2012) sont plus élevées que celles mentionnées par Palmiéré *et al.* (2014). Ce fait est attribué aux méthodes distinctes (TrOCA ou Transit Time Distribution approach, TTD) utilisées dans chaque étude pour estimer le CO_2 anthropique et calculer ensuite le $\text{C}_{\text{Tréindustrielle}}$ et le $\text{pH}_{\text{préindustriel}}$.

Globalement, les eaux du Bassin Oriental (surtout les eaux des couches intermédiaires et profondes) paraissent moins contaminées par l'acidification que celles du Bassin Occidental (où le ΔpH est toujours supérieur à 0,1 unités de pH, sauf dans les couches profondes du Sous-bassin Adriatique ; Fig.VII.4). Ceci est lié au fait que le Bassin Occidental est plus contaminé par le C_{ANT} que le Bassin Oriental (i.e. les faibles concentrations du C_{ANT} dans les couches profondes des Sous-bassins Ionien et Tyrrhénien sont très corrélées avec des variations d'acidification faibles ; Fig.VII.1 et VII.4).

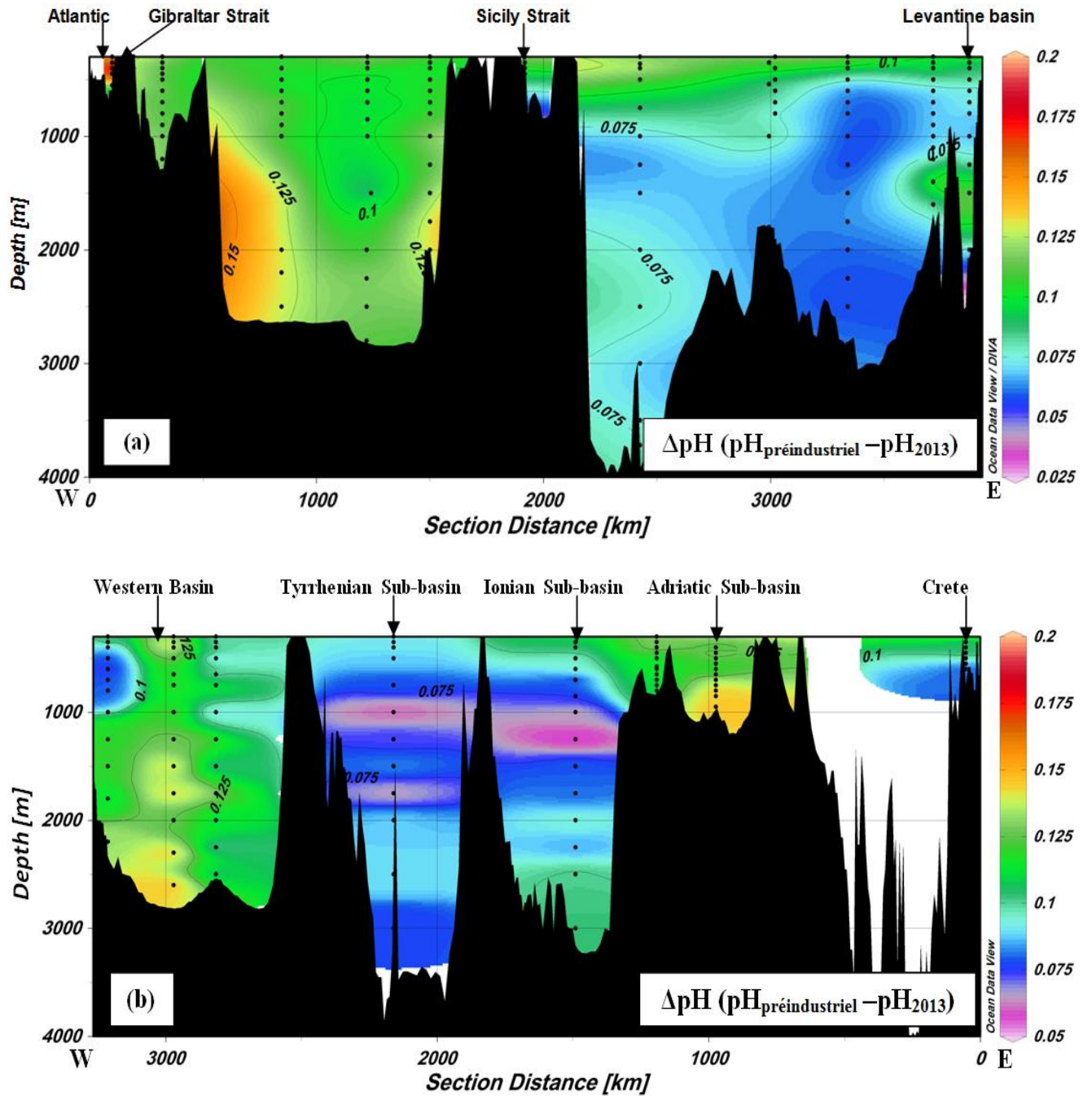


Fig.VII.4. Distribution des variations de d'acidification (ΔpH) en Mer Méditerranée dans les 1^{er} (a) et 2^{ème} (b) trajets de la mission MedSeA 2013.

VII.3. Modélisation de l'acidification en Mer Méditerranée

En dessous de 300 m, dans les deux bassins Occidental et Oriental de la Mer Méditerranée, toutes les estimations de la variation d'acidification en fonction du C_{ANT} suivent la relation linéaire (Modèle II) suivante :

$$\Delta pH = 0,00154 * C_{ANT} (\pm 0,0037) ; r^2 = 0,977 ; n = 195 \quad (VII.1)$$

avec r^2 (moyenne quadrillage = root mean square) est une mesure statistique de l'ampleur d'une liste de valeurs. Elle est une bonne mesure de la précision de la productivité d'un

modèle. Le S.E. (Erreur-type, Standard error ; entre parenthèses) est l'erreur de la valeur prédite de y (ΔpH) pour chaque x (C_{ANT}) dans le modèle (régression).

Afin d'évaluer cette relation et d'examiner la tendance de l'acidification en Méditerranée, on a fait deux courbes théoriques ; une pour chaque bassin. On a donc calculé la variation du pH à des concentrations théoriques de C_{ANT} . Ce calcul a été réalisé en fixant une seule concentration d' A_T , de salinité et de C_T à une profondeur spécifique (1000 m) pour chaque bassin. Après l'année 2013, la température a été calculée en ajoutant la température « anthropique », qui est la différence entre la température estimée par l'IPCC (scénario A1F1, 2001) et la température préindustrielle. Le C_T a été calculé en additionnant la concentration de C_{ANT} à la concentration de C_T préindustriel déjà calculée à chaque point de mesure. Ces paramètres ont été ensuite utilisés pour calculer le pH à une concentration de C_{ANT} déterminée via le programme « CO₂Sys EXCEL Macro », version 2.1, configuré par Pierrot *et al.* (2006). Par la suite, ce pH a été utilisé pour calculer la variation de l'acidification en le retranchant du pH préindustriel déjà calculé. Pour chaque bassin méditerranéen, les estimations théoriques sont présentées dans la figure (VII.5). Notre modèle de l'estimation de ΔpH en fonction du C_{ANT} pour chaque bassin méditerranéen, a été établi en utilisant le programme TableCurve 2D, version 5.01. Il est le plus adaptable (avec les erreurs-types les plus fins) aux estimations théoriques. On le présente ci-dessous, avec ses précisions (entre parenthèses).

Dans le Bassin Occidental (équation polynomiale de haute précision d'ordre 20) :

$$\Delta\text{pH} = -6,7*10^{-6} - 0,00185*C_{\text{ANT}} + 5,63*10^{-5}*C_{\text{ANT}}^2 - 3,7*10^{-6}*C_{\text{ANT}}^3 + 1,18*10^{-7}*C_{\text{ANT}}^4 - 2,2*10^{-9}*C_{\text{ANT}}^5 + 2,67*10^{-11}*C_{\text{ANT}}^6 - 2,2*10^{-13}*C_{\text{ANT}}^7 + 1,35*10^{-15}*C_{\text{ANT}}^8 - 6,1*10^{-18}*C_{\text{ANT}}^9 + 2,09*10^{-20}*C_{\text{ANT}}^{10} - 5,5*10^{-23}*C_{\text{ANT}}^{11} + 1,14*10^{-25}*C_{\text{ANT}}^{12} - 1,8*10^{-28}*C_{\text{ANT}}^{13} + 2,26*10^{-31}*C_{\text{ANT}}^{14} - 2,1*10^{-34}*C_{\text{ANT}}^{15} + 1,54*10^{-37}*C_{\text{ANT}}^{16} - 8*10^{-41}*C_{\text{ANT}}^{17} + 2,88*10^{-44}*C_{\text{ANT}}^{18} - 6,3*10^{-48}*C_{\text{ANT}}^{19} + 6,43*10^{-52}*C_{\text{ANT}}^{20} \pm 0,0015804$$

$$r^2 = 0,999 ; n = 46 \quad (\text{VII.2})$$

Dans le Bassin Oriental (équation polynomiale de haute précision d'ordre 20) :

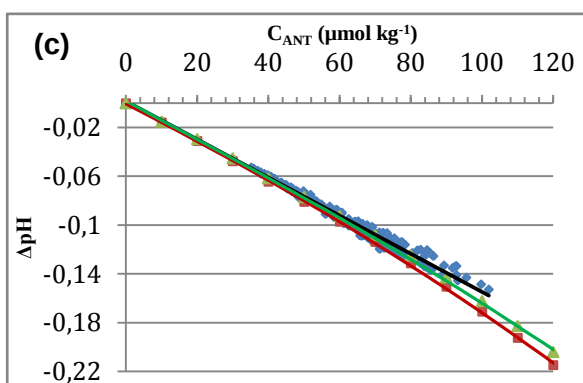
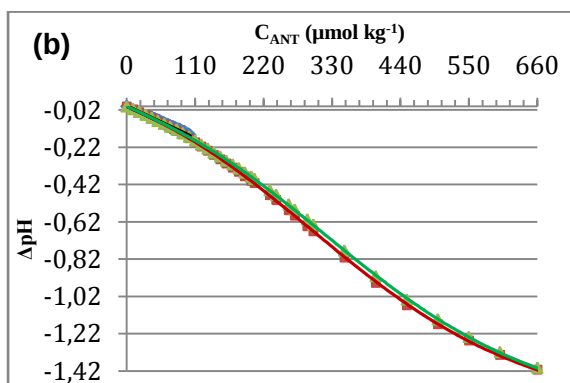
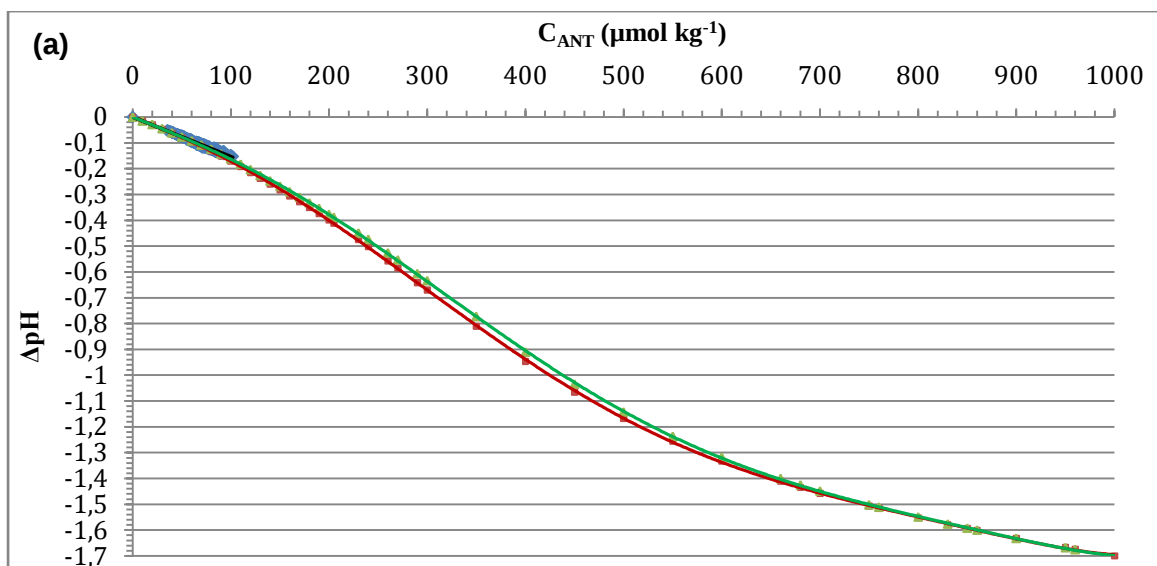
$$\Delta\text{pH} = -5,2*10^{-6} - 0,00179*C_{\text{ANT}} + 5,75*10^{-5}*C_{\text{ANT}}^2 - 3,8*10^{-6}*C_{\text{ANT}}^3 + 1,2*10^{-7}*C_{\text{ANT}}^4 - 2,2*10^{-9}*C_{\text{ANT}}^5 + 2,72*10^{-11}*C_{\text{ANT}}^6 - 2,3*10^{-13}*C_{\text{ANT}}^7 + 1,38*10^{-15}*C_{\text{ANT}}^8 - 6,2*10^{-18}*C_{\text{ANT}}^9 + 2,13*10^{-20}*C_{\text{ANT}}^{10} - 5,6*10^{-23}*C_{\text{ANT}}^{11} + 1,16*10^{-25}*C_{\text{ANT}}^{12} - 1,9*10^{-28}*C_{\text{ANT}}^{13} + 2,3*10^{-31}*C_{\text{ANT}}^{14} - 2,2*10^{-34}*C_{\text{ANT}}^{15} + 1,57*10^{-37}*C_{\text{ANT}}^{16} - 8,2*10^{-41}*C_{\text{ANT}}^{17} + 2,93*10^{-44}*C_{\text{ANT}}^{18} - 6,4*10^{-48}*C_{\text{ANT}}^{19} + 6,54*10^{-52}*C_{\text{ANT}}^{20} \pm 0,0015864$$

$$r^2 = 0,999 ; n = 46 \quad (\text{VII.3})$$

Ce simple modèle (VII.2 et VII.3) peut être appliqué sans une préconnaissance de : 1- l'âge de ventilation des masses d'eau ou des traceurs [ΔC^* (Thomas *et al.*, 2001) ; TTD (Waugh *et al.*, 2004)] ou 2- du pCO_2 , du pH et des degrés de saturations de calcite et d'aragonite [MIRO&CO-3D (Gypens *et al.*, 2004, 2009, 2011)] ou 3- des formulations benthique et de la paramétrisation de la croissance phytoplanctonique et de la reminéralisation des détritiques [MEDUSA (Yool *et al.*, 2011, 2013)]. De ce qui précède, ce modèle peut être utilisé ultérieurement pour étudier l'évolution potentielle du degré de l'acidification.

En appliquant ce modèle, les résultats montrent, tout d'abord, que la tendance des estimations expérimentales de ΔpH a suivi celles des estimations théoriques jusqu'à une concentration déterminée de C_{ANT} (90 $\mu mol\ kg^{-1}$, en 2001 approximativement). Sachant que la concentration de C_{ANT} maximale en Méditerranée est égale à 102 $\mu mol\ kg^{-1}$ et le $\Delta pH_{maximal} = 0,153$ unités de pH, il est clair qu'actuellement la variation de l'acidification n'est plus linéaire avec le C_{ANT} (Fig.VII.5). La figure (VII.6) présente les différences entre les variations calculées à partir des mesures réelles et théoriques. Elle montre qu'au delà de 90 $\mu mol\ kg^{-1}$ (qui peut être considéré comme un point de non-retour), la courbe théorique n'est plus linéaire et que la relation entre le CO_2 anthropique et la variation de l'acidification a devenu exponentielle depuis 2001. Même si les concentrations du C_{ANT} s'augmentent progressivement dans l'eau de mer méditerranéenne, le niveau d'acidification est très rapide actuellement et aura tendance à augmenter d'une façon exacerbée dans un futur proche (quelques années).

De plus, la figure (VII.5) montre la présence d'une divergence entre la courbe théorique du Bassin Oriental avec celui du Bassin Occidental. Ceci est dû à la différence entre les paramètres utilisés dans les estimations du ΔpH pour chaque bassin, ex. les paramètres hydrologiques (T, S) et du système des carbonates (A_T et C_T) sont différents dans chaque bassin. Cependant, une convergence des deux courbes est notée au-delà d'une concentration de C_{ANT} égale à 660 $\mu mol\ kg^{-1}$ (à partir de la fin de ce siècle). Cette observation peut être expliquée par le fait qu'à certain moment (de 2100) les deux bassins comporteront des concentrations de CO_2 anthropique ($> 660\ \mu mol\ kg^{-1}$) à partir desquelles la variation de l'acidification continuera à augmenter d'une manière uniforme dans les deux compartiments méditerranéens.



- ◆ ΔpH-Expérimental
- ΔpH-Théorique (Bassin Occidental)
- ▲ ΔpH-Théorique (Bassin Oriental)
- Linear (ΔpH-Expérimental)
- Poly. (ΔpH-Théorique (Bassin Occidental))
- Poly. (ΔpH-Théorique (Bassin Oriental))

Fig.VII.5. Les variations de l'acidification en fonction du CO₂ anthropique pour les estimations expérimentales et théoriques des deux bassins Oriental et Occidental, pour toutes les estimations théoriques (a), jusqu'à l'année 2100 (b), jusqu'à l'année 2014 (c).

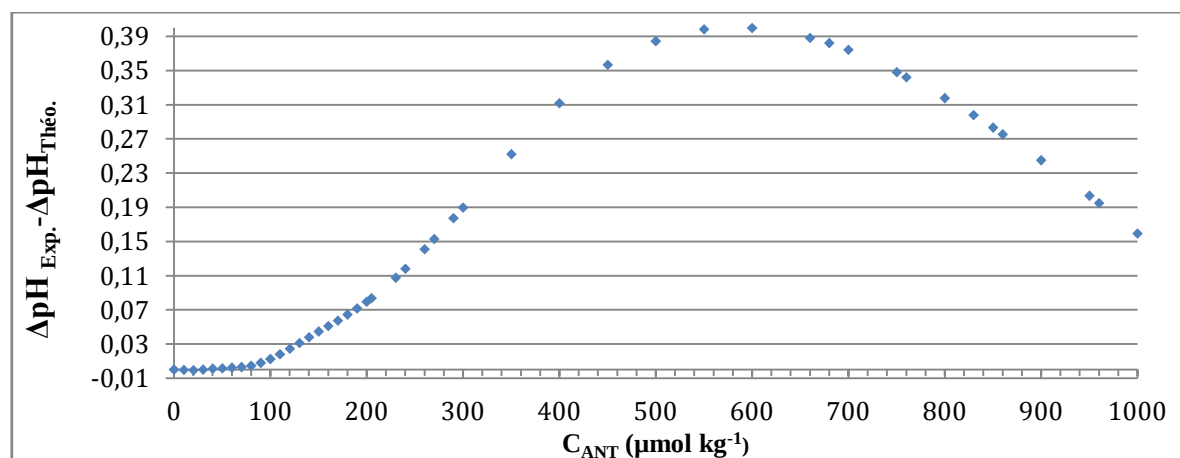


Fig.VII.6. La distribution des différences entre le ΔpH expérimental et théorique en fonction du CO₂ anthropique.

En outre, on a utilisé ce modèle (VII.2 et VII.3) pour estimer la variation de l'acidification en Mer Méditerranée, après quelques années, à des concentrations déterminées de C_{ANT} en se basant sur des scénarios d'IPCC (2001 ; voir Fig.VII.7).

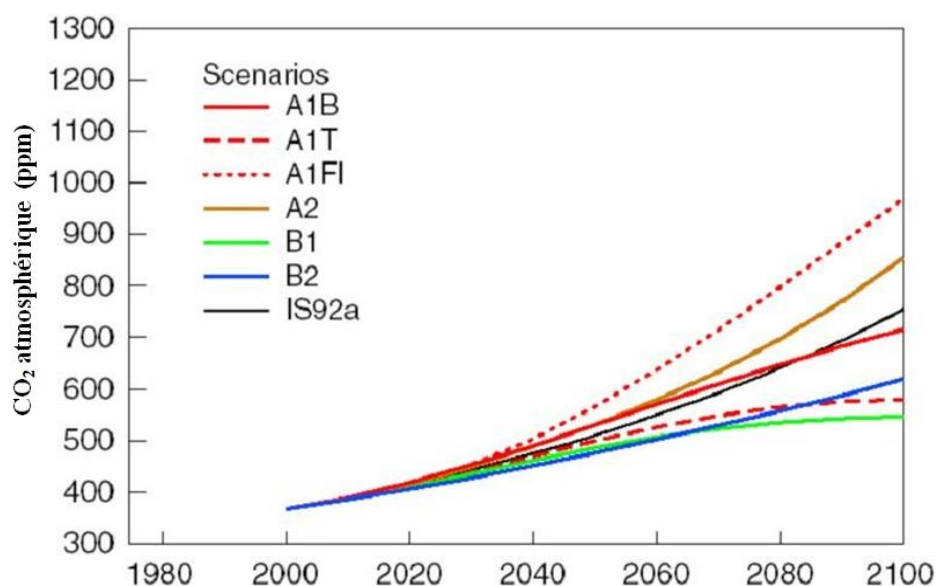


Fig.VII.7. Les concentrations de CO₂ atmosphérique comme prédit par les différents scénarios de l'IPCC (IPCC 3rd Assessment Report – Climate Change, 2001).

En se référant à ces derniers, on a choisi le scénario B1, le plus optimiste/écologique (ex. CO₂ atmosphérique = 485 ppm en 2050 et 540 ppm en 2100) et le scénario A1F1, le plus pessimiste (ex. CO₂ atmosphérique = 570 ppm en 2050 et 940 ppm en 2100). Puis, on suppose que la différence entre la concentration de CO₂ atmosphérique (ex. en 2050 et en 2100) avec celle de la période préindustrielle représente les contributions humaines en CO₂ et donc le CO₂ anthropique. On obtient des concentrations de C_{ANT} égales à 205 et 260 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ respectivement pour les années 2050 et 2100 selon le 1^{er} scénario et des concentrations de C_{ANT} égales à 290 et 660 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ respectivement pour les années 2050 et 2100 selon le 2ème scénario (Fig.VII.5.b). En faisant l'hypothèse que le C_{ANT} dans l'eau de mer suit le C_{ANT} dans l'atmosphère, les résultats indiquent qu'en 2050, la variation d'acidification atteindra une valeur de 0,6068 et 0,6415 unités de pH en 2050 respectivement pour les bassins Oriental et Occidental. Alors qu'elle arrivera jusqu'à 1,3998 et 1,4103 unités de pH en 2100 respectivement pour les bassins Oriental et Occidental, d'après le scénario A1F1 (le plus pessimiste). De plus, le ΔpH excédera le 0,6 unités de pH à partir de l'année 2052, c'est-à-dire après 38 ans, tandis qu'il sera supérieur à 1 unité de pH après 53 ans (à partir de 2067 ; Fig.VII.5.a). La figure VII.8 présente les variations du CO₂ anthropique et de l'acidification jusqu'à la fin du 21^{ème} siècle. Les variations de l'acidification estimées pour quelques années sont présentées dans le tableau VII.2 pour les deux scénarios extrêmes de l'IPCC (2001). Les

résultats confirment que le Bassin Occidental est toujours plus acidifié que le Bassin Oriental d'ici la fin de ce siècle. Ainsi, les variations de l'acidification vont atteindre des niveaux élevées, sans précédent, même si les émissions du CO₂ atmosphérique seront significativement réduites (scénario B1).

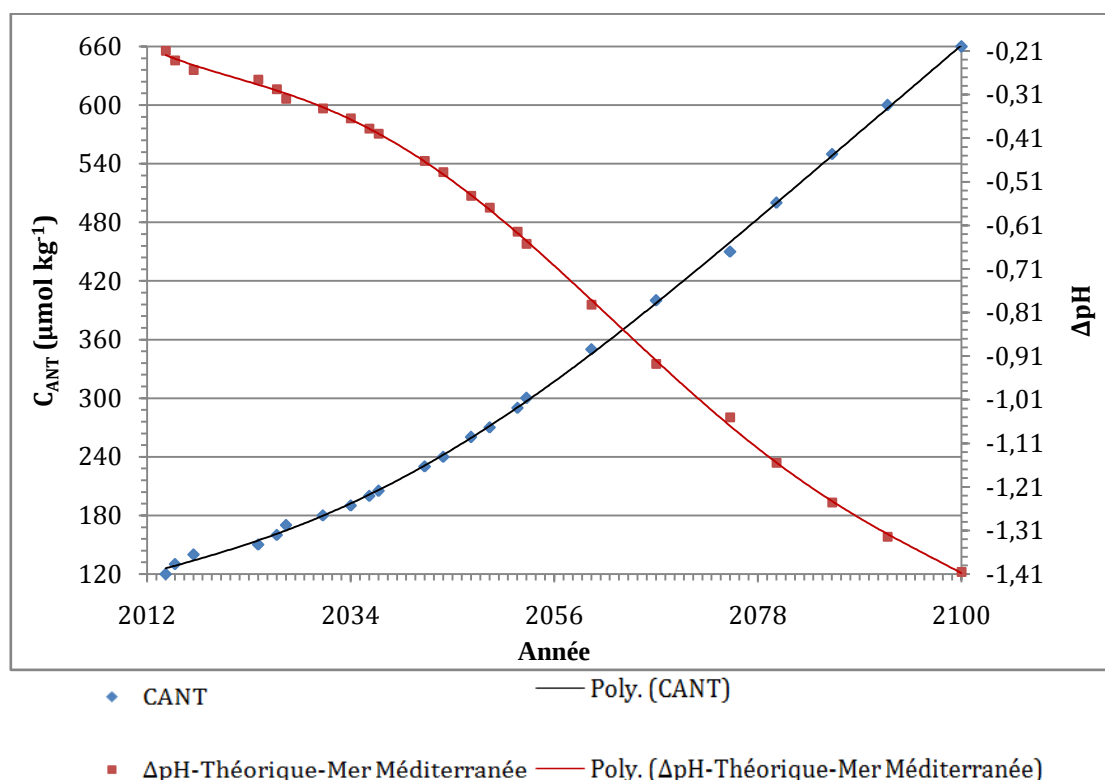


Fig.VII.8. La variation du CO₂ anthropique et de l'acidification en fonction du temps (du 2014 jusqu'à la fin de 21^{ème} siècle [2100]).

Dans l'océan mondial, entre 1750 et 1994, le pH a diminué d'environ 0,1 unités dans la couche de surface océanique (ce qui équivaut à une augmentation de 30% des ions $[\text{H}^+]$; Sabine *et al.*, 2004 ; Raven *et al.*, 2005 ; Orr *et al.*, 2005 ; Martin *et al.*, 2008). À la fin du siècle, le modèle de Caldeira et Wickett (2003) prédit une accélération de l'acidification avec une diminution de pH entre 0,3 et 0,4 unités. De même, Géri *et al.* (2014) ont prévu la même gamme de diminution de pH (0,3-0,4 unités de pH) dans la partie Nord-Ouest de la Mer Méditerranée.

Tableau VII.2. Les variations de l'acidification en fonction du CO₂ anthropique selon les deux scénarios extrêmes d'IPCC (2001). B1 est le scénario le plus optimiste et A1F1 est le plus pessimiste.

Année	C_{ANT} ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)		ΔpH (unités de pH)			
			Bassin Oriental		Bassin Occidental	
	B1	A1F1	B1	A1F1	B1	A1F1
2013	110	118,5	0,1827	0,2008	0,1924	0,2114
2020	140	145	0,2471	0,2578	0,2602	0,2715
2050	205	290	0,3884	0,6068	0,4107	0,6415
2100	260	660	0,5263	1,3998	0,5571	1,4103

VII.4. Est-ce qu'il y a une relation significative entre les concentrations du C_{ANT} , la variation d'acidification et l'activité biologique en Mer Méditerranée ?

Lorsque le dioxyde de carbone (CO_2) se dissout dans l'eau de mer, il donne de l'acide carbonique. Après une série de réactions chimiques, cet acide libère des ions hydrogènes (H^+), ce qui diminue le pH de l'eau de mer, et diminue la concentration d'ions carbonates (CO_3^{2-}), qui fournissent les blocs de construction chimiques pour les coquilles et les squelettes des organismes marins (voir section II.4.1). Le Bassin Oriental, qui est moins contaminé par le C_{ANT} , a des concentrations de carbonates plus élevées que celles du Bassin Occidental (voir section IV.1.6). Ainsi, il a des degrés de saturation en calcite (Ω_{Ca} ; Fig.VII.9) et en aragonite (Ω_{Ar} ; Fig.VII.10), plus importantes que ceux du Bassin Occidental.

En comparant les variations d'acidification en Mer Méditerranée (0,055 et 0,156 unités de pH) avec la valeur typique trouvée dans l'eau de surface océanique ($\sim 0,11$ unités de pH, Hall-Spencer *et al.*, 2008 ; Martin *et al.*, 2008), cette mer semi-fermée apparaît une des régions les plus touchées par l'acidification. Elle est fortement sursaturée respectivement en calcite ($\Omega_{Ca} \sim 2,63-6,17$; Fig.VII.9) et en aragonite ($\Omega_{Ar} \sim 1,77-4,02$; Fig.VII.10). La dissolution des ions de carbonate de calcium n'y est pas donc favorable thermodynamiquement et elle n'est pas par conséquent un des problèmes prévus dans cette zone. Toutefois, les taux d'acidification élevés peuvent influencer la spéciation des sels nutritifs [le degré de la limitation des ions phosphates, déjà un facteur limitant pour la production primaire (Berland *et al.*, 1980), va augmenter] et leurs situations trophiques (aggravation de l'oligotrophie). Ceci affecte potentiellement la productivité, la structure entière des chaînes trophiques et l'exportation du carbone (CIESM, 2008).

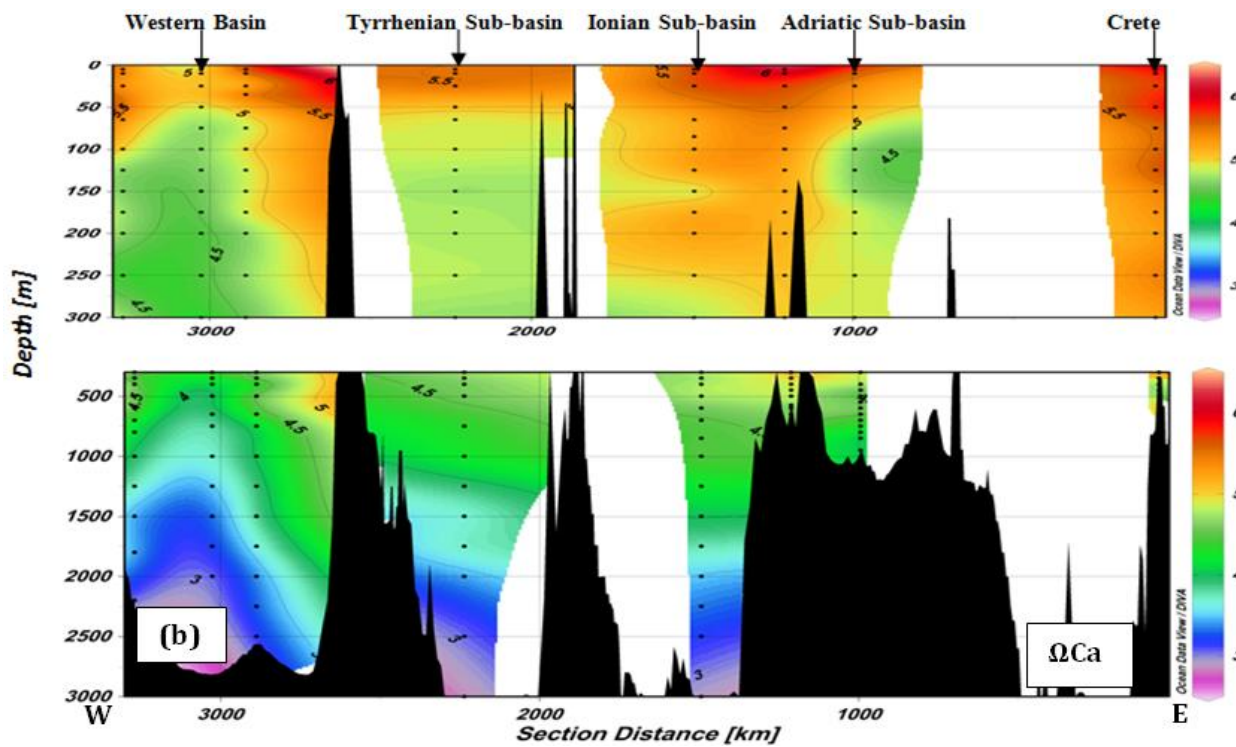
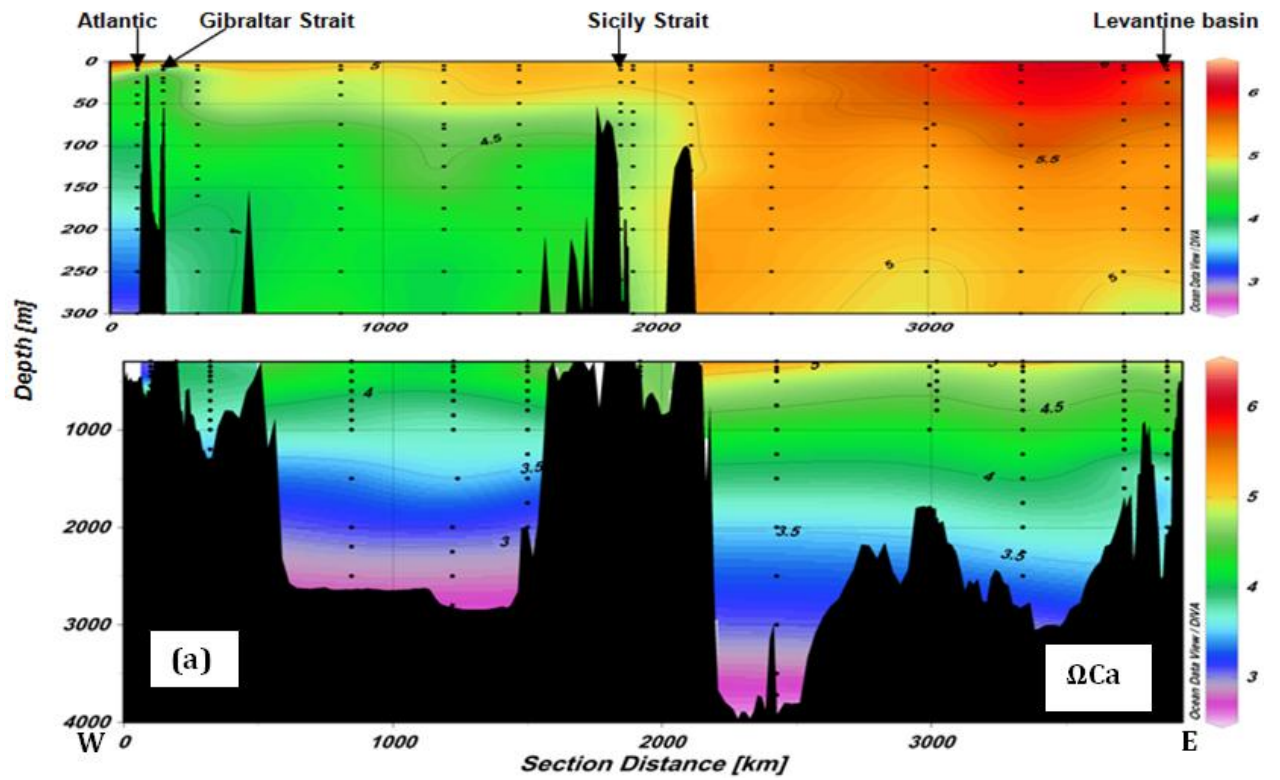


Fig.VII.9. La distribution du degré de saturation de calcite en Mer Méditerranée dans les 1^{er} (a) et 2^{ème} (b) trajets de la mission MedSeA 2013.

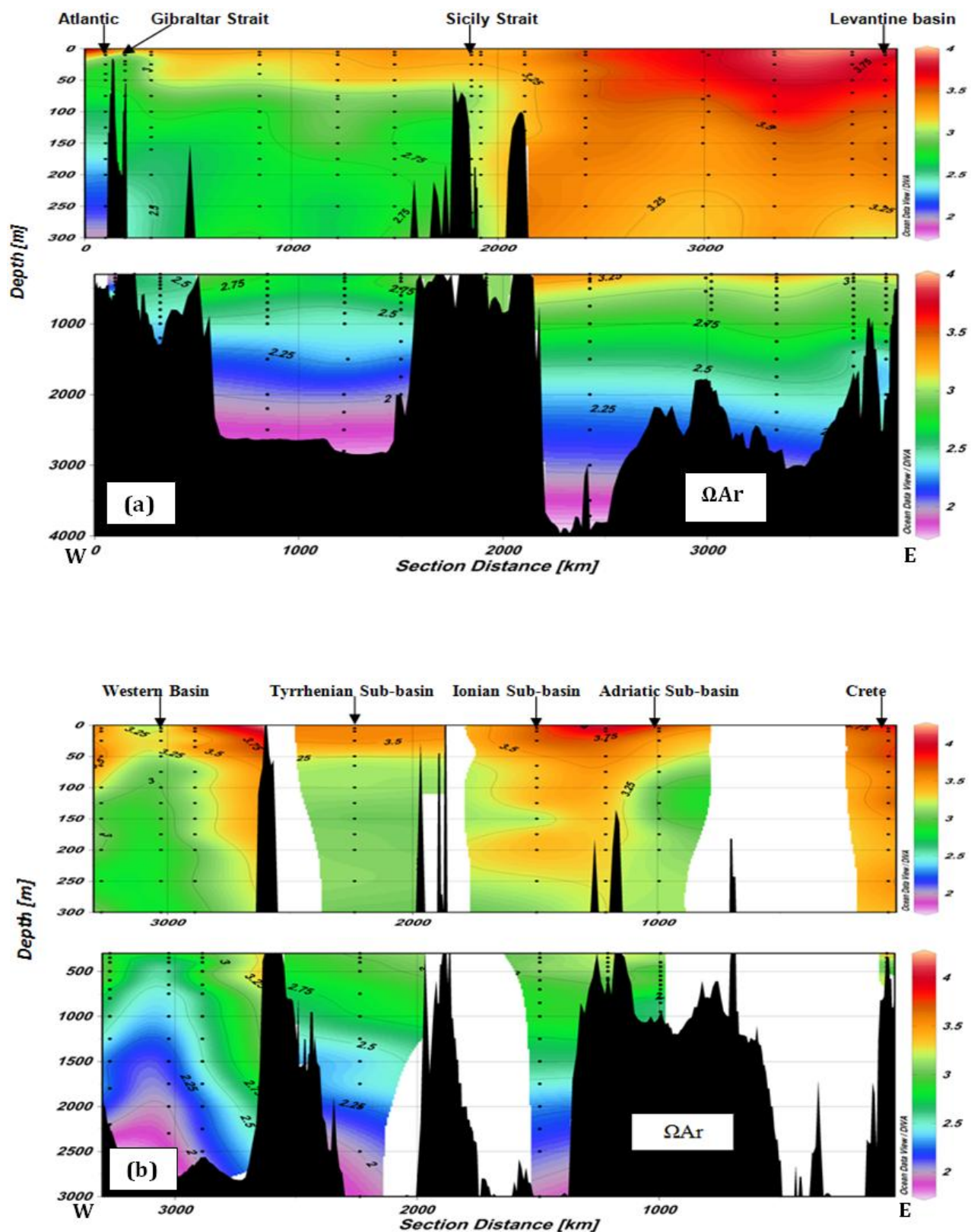


Fig.VII.10. La distribution du degré de saturation d'aragonite en Mer Méditerranée dans les 1^{er} (a) et 2^{ème} (b) trajets de la mission MedSea 2013.

VII.5. Conclusions

Dans ce chapitre, les distributions du CO_2 anthropique, du pH_{2013} et des variations de l'acidification (entre la période préindustrielle et 2013) en Mer Méditerranée, ont été présentées et décrites en détails. Toutes les eaux méditerranéennes semblent contaminées par le CO_2 anthropique avec des concentrations bien plus élevées que celles enregistrées dans d'autres endroits océaniques. Le C_{ANT} est donc, malheureusement, efficacement transféré de l'atmosphère vers les eaux méditerranéennes. En général, le Bassin Oriental est moins contaminé par le C_{ANT} que le Bassin Occidental. De plus, les eaux les plus contaminées en C_{ANT} ($> 60 \mu\text{mol kg}^{-1}$) ont été détectées dans les couches intermédiaires et profondes : 1- des Sous-bassins Alboran, Liguro et Algéro-Provençal dans le Bassin Occidental, et 2- du Sous-bassin Adriatique dans le Bassin Oriental. Ce fait montre que ces eaux ont été récemment en contact avec l'atmosphère. Tandis que les zones contenant les concentrations du C_{ANT} les plus faibles sont les couches profondes du Bassin Oriental, surtout celles du Sous-bassin Ionien, ainsi que celles du Nord du Sous-bassin Tyrrhénien (dans le Bassin Occidental) où les faibles concentrations d' O_2 indiquent que les eaux régnantes sont très anciennes.

La variation d'acidification (ΔpH entre 2013 et période préindustrielle) en Mer Méditerranée reflète l'augmentation excessive du CO_2 atmosphérique et par conséquent la contamination de cette mer en C_{ANT} . Cette variation oscille entre 0,055 et 0,156 unités de pH. Elle indique que toutes les eaux méditerranéennes sont déjà acidifiées, surtout celles du Bassin Occidental où le ΔpH est rarement inférieur à 0,1 unités de pH. En outre, un modèle est présenté dans ce chapitre afin d'estimer, avec une bonne précision, la variation de l'acidification en fonction du C_{ANT} en Mer Méditerranée. Selon le scénario le plus optimiste d'IPCC (B1 ; 2001), les projections de ce modèle prédit une augmentation de l'acidification égale à 0,5263 dans le Bassin Oriental et 0,5571 dans le Bassin Occidental en 2100. Tandis qu'en se basant sur le scénario le plus pessimiste d'IPCC (A1F1 ; 2001), ce modèles prévoit une augmentation de ΔpH égale à 1,3998 et 1,4103 respectivement dans le Bassin Oriental et le Bassin Occidental en même année (2100). De plus, ce modèle indique que l'acidification aura tendance à augmenter sans précédent dans quelques années. Les variations de l'acidification continueront à augmenter d'une manière presque uniforme dans les deux bassins à partir de la fin de ce siècle.

Bien que les deux bassins sont sursaturés respectivement en calcite et en aragonite, le Bassin Occidental est caractérisé par des concentrations plus faibles en ions carbonates et des

degrés de saturation inférieurs à ceux enregistrés dans l'autre bassin. Ceci montre qu'à une échelle de temps important, la diminution du pH peut influencer la dissolution des ions carbonates et ensuite l'activité biologique de plusieurs organismes marins, surtout les calcifiants.

CHAPITRE VIII :

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

CHAPITRE VIII : CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Sommaire

VIII.1. Conclusions

VIII.1.1. Comment se distribuent les paramètres du système des carbonates, pendant le mois de mai 2013, dans les différents bassins et sous-bassins méditerranéens ?

VIII.1.2. Est-ce que le système des carbonates diffère entre les parties Nord et Sud, Occidental et Oriental de la Mer Méditerranée ?

VIII.1.3. Peut-on caractériser les différentes masses d'eau en Méditerranée en se basant sur le système des carbonates ?

VIII.1.4. Comment peut-on quantifier le système des carbonates au cas où il y a un manque des mesures réelles ?

VIII.1.5. Est-ce que la circulation générale des masses d'eau en Mer Méditerranée est « stationnaire » ?

VIII.1.6. Quel est le degré de contamination des eaux méditerranéennes par le CO₂ anthropique en mai 2013 ? Quel est l'ampleur de l'acidification dans les eaux méditerranéennes ?

VIII.1.7. Comment évoluera l'acidification dans cette mer déjà bien anthropisée ?

VIII.1.8. Quelles sont les effets de l'acidification sur l'activité biologique en Mer Méditerranée ?

VIII.2. Perspectives

Ce chapitre va nous permettre de résumer les résultats des différents thèmes abordés au cours de cette étude en essayant de répondre aux questions scientifiques développés dans l'introduction.

VIII.1. Conclusions

VIII.1.1. Comment se distribuent les paramètres du système des carbonates, pendant le mois de mai 2013, dans les différents bassins et sous-bassins méditerranéens ?

Dans cette thèse, on a amplement abordé les tendances des paramètres hydrologiques et du système des carbonates en Mer Méditerranée durant le mois de mai 2013. Les résultats montrent que la température, la salinité, l'oxygène dissous et l'alcalinité totale ont, en général, la même tendance d'augmentation de l'Ouest vers l'Est. Tandis que les concentrations les plus élevées du carbone total inorganique ont été mesurées dans le Bassin Occidental. Ces faits ont été reliés : 1- à la tendance générale de l'évaporation (qui augmente vers l'Est) et des précipitations (qui diminuent vers l'Est) dans cette mer, 2- aux apports d'eaux douces riches en A_T des rivières et de la Mer Noire, 3- au degré de reminéralisation et d'oxydation des matières organiques qui se diffère d'un bassin à un autre (généralement élevé

dans le Bassin Occidental) et 4- aux conditions physiques qui règnent dans chaque bassin/sous-bassin (gyres, tourbillons, une topographie variée et robuste, la formation des eaux profondes,...).

VIII.1.2. Est-ce que le système des carbonates diffère entre les parties Nord et Sud, Occidental et Oriental de la Mer Méditerranée ?

Dans cette étude, on a montré que les caractéristiques du système des carbonates ne diffèrent pas significativement entre les eaux méditerranéennes du Nord et celles du Sud méditerranéen. Les eaux du Nord ont des températures, des salinités et des concentrations d' A_T et de C_T semblables avec celles du Sud méditerranéen. Toutefois, les eaux du Nord sont plus oxygénées que celles du Sud. De plus, le degré de reminéralisation des matières organiques est plus important dans la partie Sud de la Méditerranée, là où les températures et les salinités extrêmes peuvent créer une condition favorable à l'épanouissement des bactéries.

Concernant les deux bassins majoritaires de la Mer Méditerranée, on a démontré que le système des carbonates est légèrement différent. Les eaux du Bassin Oriental sont plus chaudes, plus salines, plus oxygénées et plus riches ($2614 \pm 23 \mu\text{mol kg}^{-1}$) en alcalinité totale que celles du Bassin Occidental ($2563 \pm 48 \mu\text{mol kg}^{-1}$). Alors que ce dernier présente des concentrations de C_T ($2322.0 \pm 4 \mu\text{mol kg}^{-1}$) très élevées dans les couches intermédiaires et profondes à cause des degrés d'oxydation importants (surtout dans la zone de minimum d'oxygène).

VIII.1.3. Peut-on caractériser les différentes masses d'eau en Méditerranée en se basant sur le système des carbonates ?

Les résultats indiquent que les différentes masses d'eau peuvent être distinguées en se basant sur les paramètres de ce système. Une caractérisation détaillée des masses d'eau a été faite dans chaque sous-bassin méditerranéen en fonction des paramètres du système des carbonates (A_T et C_T). Les eaux profondes d'origine adriatique ont des concentrations plus élevées en A_T et C_T que celles d'origine égéenne. Ceci nous a permis de démontrer que les couches profondes du Bassin Oriental restent dominées par des eaux profondes d'origine égéenne malgré qu'on ait détecté des eaux profondes d'origine adriatique dans le Nord du Sous-bassin Ionien. Ainsi, on a remarqué la formation d'une nouvelle masse d'eau profonde (WMDW) dans le Nord-Ouest du Bassin Oriental.

VIII.1.4. Comment peut-on quantifier le système des carbonates au cas où il y a un manque des mesures ?

Cette étude présente les relations A_T -S et C_T -S pour chaque bassin et sous-bassin méditerranéen à toutes les profondeurs. Elle offre des équations qui peuvent être utilisées pour estimer, avec des précisions proches de celles des mesures, les concentrations d' A_T et de C_T en absence de leurs mesures dans des zones méditerranéennes précises ou à des couches d'eau déterminées, à condition d'avoir des mesures précises de salinité.

Plus spécifiquement, on a réussi à établir des modèles qui estiment les concentrations d' A_T , avec des bonnes précisions, à partir des données de la salinité exclusivement dans :

- 1- le Sous-bassin Alboran globalement,
- 2- le Sous-bassin Tyrrhénien globalement et dans ses couches intermédiaire et profonde,
- 3- la couche de 0 à 25 m du Sous-bassin Adriatique,
- 4- la couche de 0 à 25 m et la couche profonde du Sous-bassin Levantin.

De plus, on a obtenu des modèles qui estiment les concentrations de C_T , aussi avec des précisions proches de celles de mesures, juste en utilisant les données de la salinité dans :

- 1- les couches intermédiaires et profondes du Sous-bassin Alboran,
- 2- la couche de 0 à 25 m dans le Sous-bassin Liguro-Provençal,
- 3- les couches intermédiaires et profondes du Sous-bassin Tyrrhénien,
- 4- les couches intermédiaires et profondes du Sous-bassin Adriatique,
- 5- la couche intermédiaire du Sous-bassin Égée,
- 6- la couche de 0 à 25 m dans le Sous-bassin Levantin.

VIII.1.5. Est-ce que la circulation générale des masses d'eau en Mer Méditerranée est « stationnaire » ?

L'application de la méthode OMP «Optimum Multiparameter», nous a permis de calculer les coefficients de mélange des masses d'eau méditerranéennes d'après les données des deux missions : BOUM en 2008 et MedSeA en 2013. Dans cette thèse, une étude de l'évolution de ces coefficients a montré que la circulation des masses d'eau en Mer Méditerranée n'est pas « stationnaire ». Sachant que les proportions des masses d'eau de surface n'ont pas changé significativement, on a mis en évidence que celles des masses d'eau intermédiaires et profondes ont été significativement modifiées dans les deux bassins Occidental et Oriental. Cette étude indique que le coefficient de mélange de l'eau méditerranéenne profonde d'origine adriatique ($EMDW_{Adr}$) est toujours élevé dans le Sous-

bassin Ionien, alors qu'il demeure faible dans le Sous-bassin Levantin par rapport à l'eau méditerranéenne profonde d'origine égéenne ($EMDW_{Ag}$). De plus, une diminution légère des coefficients des masses d'eau profondes (eau profonde tyrrhénienne, TDW et eau profonde du Bassin Occidental, WMDW) dans le Bassin Occidental a été remarquée et attribuée surtout aux modifications dans la circulation des masses d'eau profondes dans le Bassin Oriental. Par contre, une augmentation des coefficients de mélange de ces deux masses d'eau a été notée au-dessus de 1000 m. Ceci est reliée à deux facteurs : 1- l'intense mélange vertical durant l'hiver qui cause les phénomènes d'upwelling et de downwelling dans cette région, 2- les apports fluviaux importants qui proviennent des rivières du Nord, surtout pendant mai (le mois de la fonte des neiges) et qui provoquent un mélange d'eau vertical. De ce qui précède, nous avons pu confirmer que la Mer Méditerranée témoigne des changements continuels et significatifs des masses d'eau. Ainsi, l'hypothèse que cette mer comporte une circulation stationnaire, est loin d'être validée. La circulation générale de la Mer Méditerranée est donc en évolution continue.

VIII.1.6. Quel est le degré de contamination des eaux méditerranéennes par le CO_2 anthropique en mai 2013 ? Quel est l'ampleur de l'acidification dans les eaux méditerranéennes ?

Dans cette thèse, on présente les distributions du CO_2 anthropique, du pH_{2013} et des variations de l'acidification (entre la période préindustrielle et 2013) en Mer Méditerranée. Cette étude confirme que toutes les eaux méditerranéennes sont contaminées par le CO_2 anthropique avec des concentrations bien plus élevées que celles enregistrées dans l'océan global. En général, le Bassin Oriental est moins contaminé par le C_{ANT} que le Bassin Occidental. De plus, les eaux les plus contaminées en C_{ANT} ($> 60 \mu\text{mol kg}^{-1}$) ont été détectées dans les couches intermédiaires et profondes : 1- des Sous-bassins Alboran, Liguro et Algéro-Provençal dans le Bassin Occidental, et 2- du Sous-bassin Adriatique dans le Bassin Oriental. Ce fait montre que ces eaux ont été récemment en contact avec l'atmosphère. Tandis que les zones contenant les concentrations du C_{ANT} les plus faibles ($\sim 35 \mu\text{mol kg}^{-1}$) sont les couches profondes du Bassin Oriental, surtout celles du Sous-bassin Ionien, ainsi que celles du Nord du Sous-bassin Tyrrhénien (dans le Bassin Occidental) où les faibles concentrations d' O_2 indiquent que les eaux régnaient sont très anciennes.

L'étude de la variation de l'acidification a permis de confirmer que toutes les eaux méditerranéennes sont déjà acidifiées, surtout celles du Bassin Occidental où le ΔpH

($\text{pH}_{\text{préindustriel}} - \text{pH}_{2013}$) est rarement inférieur à 0,1 unités de pH. Cette acidification varie de 0,055 à 0,156 unités de pH en Mer Méditerranée.

VIII.1.7. Comment évoluera l'acidification dans cette mer déjà bien anthropisée ?

Dans le but d'étudier l'évolution de l'acidification, un modèle, qui se base sur les projections des scénarios mentionnés dans l'IPCC (2001), est présenté dans cette thèse. Ce modèle prévoit que la Mer Méditerranée pourra devenir une mer « acide » avant la fin du siècle. Il estime, avec une bonne précision, la variation de l'acidification en fonction du C_{ANT} dans les deux bassins essentiels de la Mer Méditerranée. Selon le scénario le plus optimiste d'IPCC (B1 ; 2001), les projections de ce modèle prédisent en 2100 une augmentation de l'acidification égale à 0,5263 dans le Bassin Oriental et 0,5571 dans le Bassin Occidental. Avec le scénario le plus pessimiste d'IPCC (A1F1 ; 2001), on prévoit en 2100 une augmentation de ΔpH égale à 1,3998 et 1,4103 respectivement dans le Bassin Oriental et le Bassin Occidental. De plus, ces modèles indiquent que le niveau d'acidification est très rapide actuellement et tend à augmenter d'une façon encore plus rapide dans un futur proche (quelques années). Ce modèle indique que les variations de l'acidification continueront à augmenter d'une manière uniforme dans les deux bassins méditerranéens à partir de la fin de ce siècle.

VIII.1.8. Quelles sont les effets de l'acidification sur l'activité biologique en Mer Méditerranée ?

Cette étude montre que les deux bassins méditerranéens sont sursaturés respectivement en calcite et en aragonite. Ainsi, le Bassin Occidental est caractérisé par des concentrations plus faibles en ions carbonates et des degrés de saturation inférieurs à ceux enregistrés dans le Bassin Oriental. Ceci nous a permis de supposer qu'à une échelle de temps important, la diminution du pH peut influencer la dissolution des ions carbonates et ensuite l'activité biologique de plusieurs organismes marins, surtout les calcifiants.

VIII.2. Perspectives

Comme perspectives à notre travail, qui constitue un pas de plus vers une meilleure compréhension du système des carbonates et de l'acidification en Mer Méditerranée, nous proposons les activités suivantes :

- 1- La mission MedSeA 2013 est la campagne océanographique qui a couvert géographiquement la plus grande partie de la Mer Méditerranée. Néanmoins, on recommande à faire des échantillonnages plus ciblés dans quelques sous-bassins (ex.

le Sous-bassin Égée, le Sous-bassin Adriatique, le centre du Sous-bassin Tyrrhénien). De plus, afin de mieux comprendre l'évolution du système des carbonates, un échantillonnage annuel doit être réalisé aux mêmes stations et durant le même mois.

- 2- Dans les régions méditerranéennes qui ne présentent pas des mesures directes d' A_T et de C_T , les modèles présentés dans cette étude, peuvent être très utiles dans l'estimation de ces paramètres afin de mieux comprendre l'évolution du système des carbonates dans cette mer anthropisée. Bien que ces modèles, qui se basent sur la salinité offrent des bonnes estimations, ça va être intéressant de tester si l'ajout d'un seul paramètre (ex. la température dans l'estimation de l' A_T et l'oxygène dans l'estimation du C_T) pourra améliorer les précisions des estimations obtenues dans cette étude.
- 3- Le manque des données dans des endroits déterminés de la Mer Méditerranée, nous a empêché d'établir des modèles spécifiques pour ces zones (ex. le Sous-bassin Levantin). Le fait de commencer à quantifier les paramètres du système des carbonates dans ces régions va enrichir notre compréhension de l'évolution de ce système. Un nouveau travail de recherche a récemment commencé au Liban. Dans le cadre de ce dernier, des missions d'échantillonnage local sont réalisées afin de mesurer les concentrations d' A_T et de C_T dans les eaux marginales, d'examiner la relation entre ces paramètres et l'activité biologique du Sous-bassin Levantin et d'évaluer l'interaction air-mer là-bas.
- 4- Comme on n'a pas pu estimer les concentrations du CO_2 anthropique au-dessous de 300 m via TrOCA, le fait de chercher une méthode qui pourra distinguer le CO_2 anthropique du naturel dans cette couche est très nécessaire pour mieux estimer les variations d'acidification au-dessous de la couche de mélange.
- 5- Évaluer si la tendance de l'augmentation du CO_2 anthropique dans l'eau de mer suit toujours celle du CO_2 atmosphérique (de l'IPCC, 2001).
- 6- L'application du modèle de variation du ΔpH en fonction du C_{ANT} , offert dans cette étude, dans d'autres océans.

Références bibliographiques

A

Abboud-Abi Saab M., 1985. Contribution à l'étude des populations microplanctoniques des eaux côtières libanaises (Méditerranée Orientale), Doctorat d'Etat, Université d'Aix Marseille II.

Abboud-Abi Saab M., Romano J.-C., Bensoussan N., et Fakhri M., 2004. Suivis temporels comparés de la structure thermique d'eaux côtières libanaises (Batroun) et françaises (Marseille) entre juin 1999 et octobre 2002. *Comptes Rendus Geoscience*, **336** (15), 1379–1390.

Aït-Ameur N. et Goyet C., 2006. Distribution and transport of natural and anthropogenic CO₂ in the Gulf of Cadiz. *Deep-Sea Research II*, **53**, 11-13, 1329-1343.

Aït-Ameur N., 2007. Estimation du CO₂ anthropique en mer Méditerranée et en mer de Ross. Estimation des flux air-mer de CO₂ dans le golfe du Lion. Thèse de doctorat de l'université de Perpignan.

Aleem A.A., 1969. Marine resources of the United Arab Republic. *Stud. Rev. General Fisheries Council for the Mediterranean*, **43**, 1-22.

Alekin O.A., 1972. Saturation of Mediterranean Sea water with calcium carbonate. *Geochemistry*, **206**, 239-242.

Alhammoud B., Beranger K., Mortier L., Crepon M. et Dekeyser I., 2005. Surface circulation of the Levantine Basin: Comparison of model results with observations. *Progress in Oceanography*, **66**, 299-320.

Álvarez M., 2011. The CO₂ system observations in the Mediterranean sea: Past, present and future. In: *Designing Med-SHIP: a Program for repeated oceanographic surveys*. N°43 in CIESM Workshop Monographs [F. Briand Ed.], 164, Monaco.

Álvarez M., Sanleón-Bartolomé H., Tanhua T., Mintrop L., Luchetta A., Cantoni C., Schroeder K., et Civitarese G., 2014. The CO₂ system in the Mediterranean Sea: a basin wide perspective. *Ocean Science*, **10**, 69–92.

Anderson L.A et Sarmiento J.L., 1994. Redfield ratios of remineralization determined by nutrient data analysis. *Global Biogeochemical Cycles*, **8**, 65–80.

Armi L. et Farmer D.M., 1988. The flow of Atlantic Water through the Strait of Gibraltar, *Progress in Oceanography*, **21** (1), 1-105.

Arsouze T., Palmiéri J., Dutay J.-C., Béranger K., Beuvier J., Orr J., Somot S., 2013. Modeling the Levantine Intermediate Water: sensitivity of CFC distribution on the Eastern Mediterranean Transient representation and implications on anthropogenic CO₂ uptake. *EGU General Assembly 2013*, 7-12 April, 2013 in Vienna, Austria, 13197.

Artegiani A., Bregant D., Paschini E., Pinardi N., Raicich F., et Russo, A., 1997. The Adriatic Sea General Circulation. Part I : Air-Sea Interactions and Water Mass Structure. *Journal of Physical Oceanography*, **27**, 1492–1514.

Astraldi M., Gasparini G.P., Sparnocchia S., Moretti S., et Sansone E., 1996. The characteristics of the Mediterranean water masses and the water transport in the Sicily Channel at longtime scales, in: *Dynamics of Straits and Channels*, edited by: Briand, F., **2**, CIESM Science Series, Monaco, 95–118.

B

Bakun A. et Agostini V.N., 2001. Seasonal patterns of wind-induced upwelling/downwelling in the Mediterranean Sea. *Scienza Marina*, **65**, 243-257.

Bates R.G., 1973. Determination of pH. Theory and practice. (ed. Wiley) New-York.

Bates N.R., Best M.H.P., Neely K., Garley R. , Dickson A.G., and Johnson R.J., 2012. Detecting anthropogenic carbon dioxide uptake and ocean acidification in the North Atlantic Ocean. *Biogeosciences*, **9**, 2509–2522, doi:10.5194/bg-9-2509-2012

Bégovic M., 2001. Contribution à l'étude du système des carbonates en Méditerranée Distribution et variation spatio-temporelle de la pression partielle de CO₂ dans les eaux superficielles du bassin liguro-provençal. *Thèse de doctorat de l'Université Paris VI*, 20 septembre.

Bégovic M., Copin-Montégut C., 2002. Processes controlling annual variations in the partial pressure of CO₂ in surface waters of the central northwestern Mediterranean Sea (Dyfamed site). *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, **49**, (11), 2031–2047.

Beniston M., 2003. Climatic change in mountain regions: a review of possible impacts. *Climatic Change*, **59**, 5–3.

Benson B.B. and Krauss O., 1984. The concentration and isotopic fractionation of oxygen dissolved in freshwater and seawater in equilibrium with the atmosphere. *Limnology and Oceanography*, **10**, 264-277.

Béranger K., Mortier L., Gasparini G.-P., Gervasio L., Astraldi M., et Crépon, M., 2004. The dynamics of the Sicily Strait : a comprehensive study from observations and models. *Deep-Sea Research II*, **51**, 411–440, doi :10.1016/j.dsr2.2003.08.004.

Bergamasco A. et Malanotte-Rizzoli P., 2010. The circulation of the Mediterranean Sea: a historical review of experimental investigations. *Advances in Oceanography and Limnology*, **1** (1), 11-28.

Berland B.R., Bonin D.J. et Maestrini S.Y., 1980. Azote ou phosphore ? Considérations sur le "paradoxe nutritionnel" de la mer méditerranée. *Oceanologica Acta*, **3** (1).

Bertrand A., Chaigneau A., Peraltilla S., Ledesma J., Graco M., Monetti F., Chavez F.P., 2011. Oxygen: A Fundamental Property Regulating Pelagic Ecosystem Structure in the Coastal Southeastern Tropical Pacific. *PLoS ONE*, **6** (12), e29558. doi:10.1371/journal.pone.0029558

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., 1980. Mean water fluxes across sections in the Mediterranean Sea, evaluated on the basis of water and salt budget and of observed salinities. *Oceanologica Acta*, **3**, 79–88.

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., et Gentili B., 1994. Ocean Processes in Climate Dynamics : Global and Mediterranean Example. *NATO ASI Series*, **419**, chap. "The Mediterranean Sea, a test for marine and climatic interaction", 239–254, Kluwer Academic.

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*, **C419**, Kluwer Academic Pub., 355-369.

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 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., 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.

Borzelli G.L.E., Gačić M., Cardin V., and Civitarese G., 2009. Eastern Mediterranean Transient and reversal of the Ionian Sea circulation. *Geophysical Research Letters*, **36**, L15108, doi:10.1029/2009GL039261.

Borzelli G. E., Gacic M., Lionello P., et Malanotte-Rizzoli P., 2014. The Mediterranean Sea: Temporal Variability and Spatial Patterns. *Geophysical Monograph Series*. Editors: John Wiley & Sons, 2014. ISBN 1118847253, 9781118847251, 75-82.

Boscolo R. et Bryden H.L., 2001. Causes of long-term changes in Aegean Sea deep water. *Oceanologica Acta*, **24**, 519-527.

Boukthir M. et Barnier B., 2000. Seasonal and inter-annual variations in the surface freshwater flux in the Mediterranean Sea from the ECMWF re-analysis project. *Journal of Marine Systems*, **24**, 343-354.

Bradshaw A.L. et Brewer P.G., 1988. High precision measurements of alkalinity and total carbon dioxide in seawater by potentiometric titration. 1. Presence of unknown protolyte(s)? *Marine Chemistry*, **23**, 69-86.

Brankart J. et Pinardi N., 2001. Abrupt cooling of the Mediterranean Levantine Intermediate Water at the beginning of the 1980s : Observational evidence and model simulation. *Journal of Physical Oceanography*, **31**, 2307–2320.

Brewer P.G., 1978. Direct observation of the oceanic CO₂ increase. *Geophysical Research Letters*, **5**, 997-1000.

Broecker W.S., 1974. "NO", a conservative water-mass tracer. *Earth and Planetary Science Letters*, **23** (1), 100–107.

Broecker W.S. et Peng T.-H., 1982. Tracers in the sea. *Eldigio Press*. New-York, 690.

Broecker W.S. et Clark E., 2001. A dramatic Atlantic dissolution event at the onset of the last glaciations. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **2**, 1065, doi:10.1029/2001GC000185.

Budillon G., Gasparini G.P. et Schröder K., 2009. Persistence of an eddy signature in the central Tyrrhenian basin. *Deep-Sea Research II*, **56**, 713–724.

C

Cai W., Wang Y., et Hodson R.E., 1998. Acid-base properties of dissolved organic matter in the estuarine waters of Georgia, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62**, 473-483.

Caldeira K. et Wickett M.E., 2003. Oceanography: Anthropogenic carbon and ocean pH. *Nature*, **425**, 365, doi:10.1038/425365a

Candela J., 2001. Mediterranean water and the global circulation. In: Siedler, G., Church, J., Gould, J., (Eds.), Ocean circulation and Climate. *Observing and modeling the global ocean*. Academic Press, New York, 419-429.

Cardin V., Bensi M., et Pacciaroni M., 2011. Variability of water mass properties in the last two decades in the South Adriatic Sea with emphasis on the period 2006–2009. *Continental Shelf Research*, **31**, 9, 951–965.

Castaño-Carrera M., Pardo P.C., Alvarez M., Lavín A., Rodríguez C., Carballo R., Ríos A.F., Pérez F.F., 2012. Anthropogenic carbon and water masses in the Bay of Biscay. *Ciencias Marinas*, **38**, 1B, 191–207.

<http://rcmarinas.ens.uabc.mx/index.php/cmarinas/article/viewArticle/1820>

Castellari S., Pinardi N. et Leaman K., 1998. A model study of air-sea interactions in the Mediterranean Sea. *Journal of Marine Systems*, **18**, 89-114.

Castellari S., Pinardi N. et Leaman K., 2000. Simulation of water mass formation processes in the Mediterranean Sea : influence of the time frequency of the atmospheric forcing. *Journal of Geophysical research*, **105**, C10, 24157-24181.

Catafago S. et Jaber B., 2001. Analyse des strategies et prospective de l'eau au Liban - rapport I: monographie de l'eau au Liban. *Sofia Antipolis*: United Nations Environment Program - Plan Bleu.

Chen C.T. et Millero F.J., 1979. Gradual increase of oceanic carbon dioxide. *Nature*, **277**, 205–206.

Chernyakova A.M., 1976. Elements of the carbonate system in the Straits of Sicily (Tunis Strait) area. *Oceanology*, **16**, 36-39.

Civitaresi G., Gačić M., Lipizer M., and Eusebi Borzelli G. L., 2010. On the impact of the Bimodal Oscillating System (BiOS) on the biogeochemistry and biology of the Adriatic and Ionian Seas (Eastern Mediterranean). *Biogeosciences*, **7**, 3987-3997, doi:10.5194/bg-7-3987-2010.

CIESM, 2008. Impacts of acidification on biological, chemical and physical systems in the Mediterranean and Black Seas. In: F. Briand (Ed.), No.36 in CIESM Workshop Monographs, Monaco, 124.

Coll M., Piroddi C., Kaschner K., Ben Rais Lasram F., Steenbeek J., Kaschner K., Ben Rais Lasram F., Aguzzi J., Ballesteros E., Bianchi C.N., Corbera J., Dailianis T., Danovaro R., Estrada M., Frogliia C., Galil B.S., Gasol J.M., Gertwagen R., Gil J., Guilhaumon F., Kesner-Reyes K., Kitso M.S., Koukouras A., Lampadariou N., Laxamana E., López-Fé de la Cuadra C.M., Lotze H.K., Martin D., Mouillot D., Oro D., Raicevich S., Rius-Barile J., Saiz-Salinas J.I., San Vicente C., Somot S., Templado J., Turon X., Vafidis D., Villanueva R., Voultsiadou E., 2010. The biodiversity of the Mediterranean Sea: Estimates, patterns, and threats. *PLoS ONE*, 5 (8), e11842, doi:10.1371/journal.pone.0011842

Cooley S., Mathis J., Yates K., Turley C., 2012. Eds. Frequently Asked Questions about Ocean Acidification. U.S. Ocean Carbon and Biogeochemistry Program and the UK Ocean Acidification Research Programme. Version 2. 24. www.whoi.edu/OCB-OA/FAQs

Copin-Montégut C., 1993. Alkalinity and carbon budgets in the Mediterranean Sea. *Global Biogeochemical Cycles*, 7 (4), 915–925, doi:10.1029/93GB01826.

Copin-Montégut C. et Bégovic M., 2002. 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 Part II: Topical Studies in Oceanography*, 49 (11), 2049–2066.

Copin-Montégut C., Bernard A., Claire C., 2004. Continuous pCO₂ measurements in surface water during transect EUM4LPEU. doi:10.1594/PANGAEA.139915

Cozzi S. and Giani M., 2011. River water and nutrient discharges in the northern Adriatic Sea : current importance and long term changes. *Continental Shelf Research*, 31, 1881-1893.

Crivelli A.J., 1995. Are fish introductions a threat to endemic freshwater fishes in the northern Mediterranean region? *Biological Conservation*, 72, 311–319.

Crombet Y., Leblanc K., Quéguiner B., Moutin T., Rimmelin P., Ras J., Claustre H., Leblond N., Oriol L., et Pujo-Pay M., 2011. Deep silicon maxima in the stratified oligotrophic Mediterranean Sea. *Biogeosciences*, 8, 459–475, doi:10.5194/bg-8-459-2011.

D

De Carlo E.H., Mousseau L., Passafiume O., Drupp P.S. et Gattuso J., 2011. Carbonate chemistry and air-sea CO₂ flux at a fixed point in a NW Mediterranean Bay, Villefranche-sur-Mer, France. *American Geophysical Union, Fall Meeting 2011*, abstract #OS33B-1654.

De Jong C., Lawler D., Essery R., 2009. Mountain hydroclimatology and snow seasonality and hydrological change in mountain environments. *Hydrological Processes*, 23, 955–961.

Delgado O. et Estrada M., 1994. CO₂ system in a Mediterranean frontal zone. *Scientia Marina*, 58 (3) : 237-250.

Deutsch C., Emerson S. et Thompson L., 2005. Fingerprints of climate change in North Pacific oxygen. *Geophysical Research Letters*, 32, L16604, doi:10.1029/2005GL023190.

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.

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. 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., 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 HSO_4 in synthetic sea water from 273.15 to 318.15 K. *Journal of Chemical Thermodynamics*, **22**, 113-127.

Dickson A.G., 1992. The development of the alkalinity concept in marine chemistry. *Marine Chemistry*, **40**, 49-63.

Dickson A.G., 1993. pH buffers for sea water media based on the total hydrogen ion concentration scale. *Deep-Sea Research I*, **40**, 107-118.

DOE, 1994. Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water. Version 2, A. G. Dickson & C. Goyet, eds., *ORNL/CDIAC-74*.

Doney S.C., Fabry V.J., Feely R.A., Kleypas J.A., 2009. Ocean acidification: the other CO_2 problem. *Annual Review of Marine Science*, **1**, 169-192.

Dore J.E., Lukas R., Sadler D.W., Church M.J., and Karl D.M., 2009. Physical and biogeochemical modulation of ocean acidification in the central North Pacific. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **106** (30), 12235-12240, doi: 10.1073/pnas.0906044106

D'Ortenzio F, Antoine D, Marullo S, 2008. Satellite driven modeling of the upper ocean mixed layer and air-sea CO_2 flux in the Mediterranean Sea. *Deep-Sea Research I*, **55**, 405-434.

E

EEA, 1999. State and pressures of the marine and coastal Mediterranean environment, *Environmental Assessment Series*, No 5.

El Boukhary M. S., Ruiz-Pino D., Béthoux J. P., 2002. Is The Oxygen Decreasing In The Mediterranean Sea ? *EGS XXVII General Assembly*, Nice, 21-26 April, abstract #6463.

El-Gindy A.A.H. et El-Din S.H.S., 1986. Water masses and circulation patterns in the deep layer of the Eastern Mediterranean. *Oceanologica Acta*, **9**, 3, 239-248.

Estrada M., 1996. Primary production in the northwestern Mediterranean, *Scientia Marina*, **60** (Suppl. 2), 55-64.

Etheridge D. M., Steele L. P., Langenfelds R. L., Francey R. J., Barnola J. M., et Morgan V. I., 1996. Natural and anthropogenic changes in atmospheric CO_2 over the last 1000 years from air in Antarctic ice and firn. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, **101** (D2), 4115-4128.

Eurostat, 2009. Population growth slowing and life expectancy increasing in the Euro-Mediterranean region, 2000-2007. *Statistics in focus* 66/2009.

F

Fajar N.M., Pardo P.C., Carracedo L., Vázquez-Rodríguez M., Ríos A.F., Pérez F.F., 2012. Trends of the anthropogenic CO₂ along 20°W in the Iberian basin. *Ciencias Marinas*, **38**, 1B, 287-306. <http://rcmarinas.ens.uabc.mx/index.php/cmarinas/article/view/1810>

Fenoglio-Marca L., Mariottib A., Sanninoc G., Meyssignacd B., Carilloc A., Strugliac M.V., Rixene M., 2013. Decadal variability of net water flux at the Mediterranean Sea Gibraltar Strait. *Global and Planetary Change*, **100**, 1–10.

Frants M., Gille S.T., Hewes C.D., Holm-Hansena O., Kahrua M., Lombrozoa A., Measures C.I., Mitchella B.G., Wangd H., Zhou M., 2013. Optimal multiparameter analysis of source water distributions in the Southern Drake Passage. *Deep-Sea Research II*, **90**, 31–42.

Fuda J.-L., Etipe G., Millot C., Favali P., Calcara M., Smriglio G., et Boschi E., 2002. Warming, salting and origin of the Tyrrhenian DeepWater. *Geophysical Research Letters*, **29** (19), 1898, doi :10.1029/2001GL014072.

G

Gačić M., Borzelli G.L.E., Civitarese G., Cardin V., et Yari S., 2010. Can internal processes sustain reversals of the ocean upper circulation? The Ionian Sea example. *Geophysical Research Letters*, **37** (9), L09608, doi:10.1029/2010GL043216.

Gačić M., Civitarese G., Eusebi Borzelli G.L., Kovačević V., Poulain P.-M., Theocharis A., Menna M., Catucci A., Zarokanellos N., 2011. On the relationship between the decadal oscillations of the northern Ionian Sea and the salinity distributions in the eastern Mediterranean. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, **116**, C12002, doi:10.1029/2011JC007280

Gascard J.C. et Richez C., 1985. Water masses and circulation in the western Alboran Sea and in the Strait of Gibraltar. *Progress in Oceanography*, **15**, 157–216.

Gasparini G.P., Ortonab A., Budillon G., Astraldi M. and Sansone E., 2005. The effect of the Eastern Mediterranean Transient on the hydrographic characteristics in the Strait of Sicily and in the Tyrrhenian Sea. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, **52** (6), 915–935.

George E.A., 1976. A guide to algal keys (excluding sea). *British Phycological Journal*, **11**, 49-55.

Géri P., El Yacoubi S., et Goyet C., 2014. Forecast of Sea Surface Acidification in the Northwestern Mediterranean Sea. *Journal of Computational Environmental Sciences*, Article ID 201819, 7 pp.. doi:10.1155/2014/201819.

Gerin R., Poulain P.-M., Taupier-Letage I., Millot C., Ben Ismail S., et Samari C., 2009. Surface circulation in the Eastern Mediterranean using drifters (2005-2007). *Ocean Science*, **5**, 559–574, doi :10.5194/os-5-55-2009.

Giannakopoulos C., M. Bindi, M. Moriondo et T. Tin, 2005. Climate change impacts in the Mediterranean resulting from a 2C global temperature rise. A report for WWF, 1 July.

GIEC, 2007. Climate Change 2007: the AR4 Synthesis Report. Edited by Rajendra K. Pachauri, IPCC Chairman, Andy Resinger, Head of Technical Support Unit, The Core Writing Team, IPCC, Geneva, Switzerland, 114 pp.

Gilman C., et Garrett C., 1994. Heat flux parametrizations for the Mediterranean Sea: The role of atmospheric aerosols and constraints from the water budget. *Journal of Geophysical Research*, **99** (C3), 5119–5134.

Godard A. et Tabeaud M., 2004. Les climats : Mécanismes, variabilité, répartition. *Armand Colin. Coll. Cours. Géographie*.

Goffart A. et Hecq J.-H., 2007. Le front liguro-provençal, les variations spatiales et temporelles des communautés planctoniques au large de la côte occidentale corse, en relation avec la dynamique des masses d'eau et le Front Liguro-Provençal. Projet Référentiel Plancton de la Baie de Calvi, Financé par l'Agence de l'Eau RMC, Université de Liège Laboratoire d'Océanologie MARE Center Allée de la Chimie 3 B 4000 Liège Sart-Tilman Belgique.

Gómez F., 2003. The role of the exchanges through the Strait of Gibraltar on the budget of elements in the Western Mediterranean Sea: consequences of human-induced modifications. *Marine Pollution Bulletin*, **46**, 685–694.

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** (11), 1635–1654.

Goyet C. et Brewer P.G., 1993. Biochemical properties of the oceanic carbon cycle, in: *Modelling Oceanic Climate Interactions*, edited by: Willebrand, J. and Anderson, D.L.T., *NATO ASI Series, I 11*, Springer, Berlin, Heidelberg, 271–297.

Goyet C., Coatanoan C., Eischeid G., Amaoka T., Okuda K., Healy R., et Tsunogai S., 1999. Spatial variation of total alkalinity in the northern Indian Ocean: a novel approach for the quantification of anthropogenic CO₂ in seawater. *Journal Of Marine Research*, **57**, 135–163.

Goyet C., Gonçalves R.I., et Touratier F., 2009. Anthropogenic carbon distribution in the eastern South Pacific Ocean. *Biogeosciences*, **6**, 149–156, doi:10.5194/bg-6-149-2009.

Grasshoff K., Ehrhardt K., Kremling K., and Anderson L.G., 1999. Methods of seawater analysis. *Verlag Wiley-VCH, Weinheim* 1999, ISBN 9783527295890.

Gruber N., Sarmiento J.L., et Stocker T.F., 1996. An improved method for detecting anthropogenic CO₂ in the oceans. *Global Biogeochemical Cycles*, **10**, 809–837, doi:199610.1029/96GB01608.

Guibout, P., 1987. Atlas Hydrographique de la Méditerranée. *IFRMER*, Brest.

Gypens N., Lancelot C., et Borges A.V., 2004. Carbon dynamics and CO₂ air-sea exchanges in the eutrophied coastal waters of the Southern Bight of the North Sea: a modelling study. *Biogeosciences*, **1**, 147–157. doi: 10.5194/bg-1-147-2004

Gypens N., Borges A. V., et Lancelot C., 2009. Effect of eutrophication on air-sea CO₂ fluxes in the coastal Southern North Sea: a model study of the past 50 years. *Global Change Biology*, **15**, 1040–1056. doi: 10.1111/j.1365-2486.2008.01773.x

Gypens N., Lacroix G., Lancelot C., et Borges A.V., 2011. Seasonal and inter-annual variability of air-sea CO₂ fluxes and seawater carbonate chemistry in the Southern North Sea. *Progress in Oceanography*, **88**, 59–77. doi: 10.1016/j.pocean.2010.11.004.

H

Habib A., 2001. L'Égypte et le barrage d'Assouan. *Hérodote* 4/2001 (N°103), 137-151.

Hainbucher, D., Rubino, A., Cardin, V., Tanhua, T., Schroeder, K, et Bensi, M.: Hydrographic situation during cruise M84/3 and P414 (spring 2011) in the Mediterranean Sea. *Ocean Science Discussion*, **10**, 2399–2432, doi:10.5194/osd-10-2399-2013, 2013.

Halim Y., 1960. Observations on the Nile bloom of ohytoplankton in the Mediterranean. *Journal du Conseil / Conseil Permanent International pour l'Exploration de la Méditerranée*, **26**, 57-67.

Hall-Spencer J. M., Rodolfo-Metalpa R., Martin S., Ransome E., Fine M., Turner S.M., Rowley S.J., Tedesco D., et Buia M.-C., 2008. Volcanic carbon dioxide vents show ecosystem effects of ocean acidification. *Nature*, **454** (7200), 96–9, doi:10.1038/nature07051. PMID 18536730.

Hamad N., Millot C., et Taupier-Letage I., 2005. A new hypothesis about the surface circulation in the eastern basin of the Mediterranean Sea. *Progress in Oceanography*, **66**, 287–298, doi :10.1016/j.pocean.2005.04.002.

Hamad N., Millot C., et Taupier-Letage I., 2006. The surface circulation in the eastern basin of the Mediterranean Sea. *Scientia Marina*, **70** (3), 457–503.

Hansen H.P., 1999. Determination of oxygen. Methods of Seawater Analysis, K. Grasshoff, K. Kremling, and M. Ehrhardt, Eds., *Verlag Chemie*, Weinheim, 75-89.

Hansson I., 1973. A new set of pH-scales and standard buffers for seawater. *Deep-Sea Research*, **20**, 479-491.

Hendershott M.C., Malanotte-Rizzoli P., 1976. The winter circulation of the Adriatic Sea, *Deep-Sea Research*, **23**, 353-373.

Hernández-Ayon J.M., Zirino A., Dickson A.G., Camiro-Vargas T., et Valenzuela-Espinoza E., 2007. Estimating the contribution of organic bases from microalgae to the titration alkalinity in coastal seawaters. *Limnology and Oceanography : Methods*, **5**, 225–232.

Hopkins T.S., 1978. Physical Processes in the Mediterranean basins. In: Kjerfve, B. (Ed.), *Estuarine Transport Processes*. Univ. of South Carolina Press, Columbia, SC., 269–310.

Huertas I.E., Ríos A.F., García-Lafuente J., Makaoui A., Rodríguez-Gálvez S., Sánchez-Román A., Orbi A., Ruíz J., et Pérez F.F., 2009. Anthropogenic and natural CO₂ exchange through the Strait of Gibraltar. *Biogeosciences Discussion*, **6**, 1021–1067.

I

IOC, SCOR, et IAPSO. 2010. The International Thermodynamic Equation of Seawater—2010: Calculation and Use of Thermodynamic Properties. Intergovernmental Oceanographic Commission, Manuals and Guides No. 56, UNESCO (English), 196 pp.

IPCC, 1994. Climate change 1994: Radiative forcing of climate change. 339 pp.

IPCC, 2001. Climate Change 2001: Impacts, Adaptation and Vulnerability

IPCC, 2007. Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, ed. S Solomon, D Qin, D Manning, Z Chen, M Marquis, KB Averyt, et al. Cambridge, UK: Cambridge Univ. Press. 996 pp.

IPCC, 2013. Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.

IUCN et MedPanA, 2012. Changing mediterranean coastal marine environment under predicted climate-change scenarios. www.medpan.org and www.iucn.org/mediterranean

J

Johnson R.G., 1997. Climate control requires a dam at the strait of Gibraltar. *Eos Transactions*, **78**, 277-281.

K

Keeling C., Bacastow R., Bainbridge A., Ekdahl C., Guenther P., Waterman L., et Chin J., 1976a. Atmospheric Carbon-Dioxide Variations at Mauna-Loa Observatory, Hawaii. *Tellus*, **28**, 538-551.

Keeling C.D., Adams J.A., et Ekdahl C.A., 1976b. Atmospheric Carbon Dioxide Variations at South Pole. *Tellus*, **28**, 553-564.

Keeling R.F. et Shertz S.R., 1992. Seasonal and interannual variations in atmospheric oxygen and implications for the global carbon cycle. *Nature*, **358**, 723–727.

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.

Kinder T.H. and Parilla G., 1987. Yes, some of the Mediterranean outflow does come from great depth. *Journal of Geophysical Research*, **92**, 2901– 2906.

Klein B., Roether W., Manca B., Bregant D., Beitzel V., Kovacevic V., Luchetta A., 1999. The large deep transient in the Eastern Mediterranean. *Deep-Sea Research, Part 1, Oceanographic Research Papers*, **46**, 371–414.

Körtzinger A., Koeve W., Kahler 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.

Kovačević V., Manca B.B., Burca M., Arsella L., Mauri E., Deponte D., 2009. Water masses and dynamical conditions during the Transmed cruise in the Eastern Mediterranean in June 2007. *2nd annual Workshop VECTOR*, Roma, February 25–26 (<http://vector-conisma.geo.unimib.it>).

Kovačević V., Manca B.B., Ursella L., Schroeder K., Cozzi S., Burca M., Mauri E., Gerin R., Notarstefano G., et Deponte D., 2012. Water mass properties and dynamic conditions of the Eastern Mediterranean in June 2007. *Progress in Oceanography*, **104**, 59–79.

Krahmann G. et Schott F., 1998. Longterm increases in western Mediterranean salinities and temperatures: anthropogenic and climatic sources. *Geophysical Research Letters*, **25**, 4209–4212.

Krasakopoulou E., Souvermezoglou E., et Goyet C., 2011. Anthropogenic CO₂ fluxes in the Otranto Strait (E. Mediterranean) in February 1995. *Deep-Sea Research Part I*, **58**, 1103–1114, 2011.

L

Lacombe H. et Tchernia P., 1960. Quelques traits généraux de l'hydrologie Méditerranéenne. *Cahiers Océanographiques XII*, **12** (8), 527–547.

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., 26–36.

Lacombe H. and Richez C., 1982. The Regime of the Strait of Gibraltar. Hydrodynamics of Semi-Enclosed Seas. Proceedings of the 13th International Liege Colloquium on Ocean Hydrodynamics, *Elsevier Oceanography Series*, **34**, 13–73.

Lacombe H., Tchernia P., Gamberoni L., 1985. Variable bottom water in the Western Mediterranean basin. *Progress in Oceanography*, **14**, 319–338.

La Ferla R., Azzaro M., Civitarese G., and Ribera d'Alcalà M., 2003. Distribution patterns of carbon oxidation in the eastern Mediterranean Sea: Evidence of changes in the remineralization processes. *Journal of Geophysical Research*, **108**, 8111, doi:10.1029/2002JC001602, C9.

Lascaratos A., Williams R. et Tragou E., 1993. A mixed-layer study of the formation of levantine intermediate water. *Journal of Geophysical Research*, **98** (C8), 14,739–14,749, 1993.

Lascaratos A. et Nittis K., 1998. A high resolution 3-D numerical study of intermediate water formation in the Levantine Sea. *Journal of Geophysical Research*, **13** (C9), 18497–18511.

Lascaratos A., Roether W., Nittis K., et Klein B., 1999. Recent changes in deep water formation and spreading in the eastern Mediterranean Sea: a review. *Progress in Oceanography*, **44**, 5–36.

Leaman K. et Schott F., 1991. Hydrographic structure of the convection regime in the gulf of lions : Winter 1987. *Journal of Physical Oceanography*, **21**, 575–598.

Lee K., Tong L.T., Millero F.J., Sabine C.L., Dickson A.G., Goyet C., Park G.-H., Wanninkhof R., Feely R. A., and Key R. M., 2006. Global relationships of total alkalinity with salinity and temperature in surface waters of the world's oceans, *Geophysical Research Letters*, **33**, L19605, doi:10.1029/2006GL027207.

Lelieveld J., Hadjinicolaou P., Kostopoulou E., El Maayar M., Hannides C., Lange M.A., Tanarhte M., Tyrlis E., Xoplaki E., 2012. Climate change and impacts in the Eastern

Mediterranean and the middle east. *Climatic Change*, **114** (3), 667–687. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s10584-012-0418-4>.

Le Quéré C., Takahashi T., Buitenhuis E.T., Rodenbeck C. et Sutherland S. C., 2010. Impact of climate change and variability on the global oceanic sink of CO₂. *Global Biogeochemical Cycles*, **24** (4), GB4007, doi:10.1029/2009GB003599.

Llasat M.C., Llasat-Botija M., Prat M.A., Porcu F., Price C., Mugnai A., Lagouvardos K., Kotroni V., Katsanos D., Michaelides S., Yair Y., Savvidou K., et Nicolaides K., 2010. High-impact floods and flash floods in Mediterranean countries: the FLASH preliminary database. *Advances in Geosciences*, **23**, 47–55, www.adv-geosci.net/23/47/2010/

Llasat M.C., Llasat-Botija M., Petrucci O., Pasqua A.A., Rosselló J., Vinet F., et Boissier L., 2013. Towards a database on societal impact of Mediterranean floods within the framework of the HYMEX project. *Natural Hazards and Earth System Sciences*, **13**, 1337-1350, doi:10.5194/nhess-13-1337-2013.

Lo Monaco C., Goyet C., Metzl N., Poisson A., Touratier F., 2005. Distribution and inventory of anthropogenic CO₂ in the Southern Ocean : comparison of three data-based methods. *Journal of Geophysical Research*, **110**, C09S02. doi:10.1029/2004JC002571.

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.

Lozier M.S., Owens W.B. et Curry R.G., 1995. The climatology of the Northern Atlantic. *Progress in Oceanography*, **36**, 1-44.

Ludwig W., Dumont E., Meybeck M., Heussner S., 2009. River discharges of water and nutrients to the Mediterranean and Black Sea : Major drivers for ecosystem changes during past and future decades? *Progress in Oceanography*, **80**, 199–217.

M

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.

Mahé G., 2006. Variabilité pluie-débit en Afrique de l'Ouest et Centrale au 20ème siècle : changements hydro-climatiques, occupation du sol et modélisation hydrologique. Mémoire Habilitation à Diriger des Recherches, *Université des Sciences et Techniques Montpellier 2*, Ecole Doctorale 148 Terre, Eau, Espace.

Malanotte-Rizzoli P., 1977. Winter oceanographie properties of northern Adriatic Sea (cruise January-February 1972). *Archo Oceanography Limnology*, **19**, 1-45.

Malanotte-Rizzoli P. et Bergamasco A., 1991. The wind and thermally driven circulation of the eastern Mediterranean Sea. Part II: The baroclinic case. *Dynamics of Atmospheres and Oceans*, **15**, 355-419.

Malanotte-Rizzoli P., Manca B.B., Ribera d'Alcalà M., Theocharis A., Bergamasco A., Bregant D., Budillon G., Civitarese G., Georgopoulos D., Michelato A., Sansone E., Scarazzato P., Souvermezoglou E., 1997. A synthesis of the Ionian Sea hydrography, circulation and water mass pathways during POEM-Phase I. *Progress in Oceanography*, **39**, 153–204.

Malanotte-Rizzoli P., Manca B.B., D'Alcala M.R., Theocharis A., Brenner S., Budillon G., et Ozsoy E., 1999. The Eastern Mediterranean in the 80s and in the 90s: the big transition in the intermediate and deep circulations. *Dynamics of Atmospheres and Oceans*, **29**, 365–395, doi:10.1016/S0377-0265(99)00011-1.

Malanotte-Rizzoli P. et the Pan-Med Group. 2012. Physical forcing and physical/biochemical variability of the Mediterranean Sea: A review of unresolved issues and directions of future research. Report of the Workshop “Variability of the Eastern and Western Mediterranean circulation and thermohaline properties: similarities and differences”. Rome, 7-9 November, 48 pp.

Manca B., Burca M., Giorgetti A., Coatanoan C., Garcia M.-J., Iona A., 2004. Physical and biochemical averaged vertical profiles in the Mediterranean regions: an important tool to trace the climatology of water masses and to validate incoming data from operational oceanography. *Journal of Marine Systems*, **48**, 83-116.

Manca B.B., Ibello V., Pacciaroni M., Scarazzato P., et Giorgetti A., 2006. Ventilation of deep waters in the Adriatic and Ionian Seas following changes in thermohaline circulation of the Eastern Mediterranean. *Climate Research*, **31**, 239–256.

Marcos M. et Tsimplis M.N., 2008. Comparison of results of AOGCMs in the Mediterranean Sea during the 21st century. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, **113**, C12028, doi:10.1029/2008JC004820.

Mariotti A., Struglia M.V., Zeng N., Lau K.-M., 2002. The Hydrological Cycle in the Mediterranean Region and Implications for the Water Budget of the Mediterranean Sea. *Journal of Climate*, **15**, 1674–1690.

Marshall J. et Schott F., 1999. Open-ocean convection : observations, theory, and models. *Reviews of Geophysics*, **37** (1), 1–64.

Martin S., Rodolfo-Metalpa R., Ransome E., Rowley S., Buia M.-C., Gattuso J.-P., et Hall-Spencer J., 2008. Effects of naturally acidified seawater on seagrass calcareous epibionts. *Biology Letters*, **4** (6), 689-692, doi:10.1098/rsbl.2008.0412.

Marty J.-C., Chiaverini J., Pizay M.-D., Avril B., 2002. Seasonal and interannual dynamics of nutrients and phytoplankton pigments in the western Mediterranean Sea at the DYFAMED time-series station (1991–1999). *Deep-Sea Research II*, **49**, 1965–1985.

Mattia G., Zavatarelli M., Vichi M., and Oddo P., 2013. The Eastern Mediterranean Sea biogeochemical dynamics in the 1990s: A numerical study. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, **118**, 2231–2248, doi:[10.1002/jgrc.20160](https://doi.org/10.1002/jgrc.20160).

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.

Mertens C. et Schott F., 1998. Interannual variability of deep convection in the northwestern Mediterranean. *Journal of Physical Oceanography*, **28**, 1410–1424.

Mikaloff-Fletcher S.E., Gruber N., Jacobson A.R., Doney S.C., Dutkiewicz S., Gerber M., Follows M., Cocco V.F., Lindsay K., Menemenlis D., Mouchet A., Moller S.A., et Sarmiento J., 2006. Inverse estimates of anthropogenic CO₂ uptake, transport, and storage by the ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, **20** (2), GB2002, doi:10.1029/2005GB002530

Miller A.R., Tchernia P., Charnock H., McGill D.A., 1970. Mediterranean Sea Atlas of temperature, salinity, oxygen profiles and data from cruises of R.V. Atlantis and R/V chain with distribution of nutrient chemical properties. *Woods Hole Oceanographic Institution Atlas Series*, **3**, Woods Hole Oceanographic Institution, Woods Hole, MA.

Millero F.J., Morse J., Chen C.-T., 1979. The carbonate system in the western Mediterranean Sea. *Deep-Sea Research*, **26** (12), 1395–1404.

Millero F.J., 1986. The pH of estuarine waters. *Limnology and Oceanography*, **31**, 839-847.

Millero F.J., Zhang J.-Z., Fiol S., Sotolongo S., Roy R.N., Lee K., et Mane S., 1993. The use of buffers to measure the pH of seawater. *Marine Chemistry*, **44**, 143-152.

Millero F. J., Lee K., Roche M., 1998. Distribution of alkalinity in the surface waters of the major oceans. *Marine Chemistry*, **60**, 111 –130.

Millot C., 1979. Wind induced upwellings in the Gulf of Lions. *Oceanologica Acta*, **2**, 261–274.

Millot C., 1987. The Circulation of the Levantine Intermediate Water in the Algerian Basin. *Journal of Geophysical Research*, **92** (C8), 8265-8276.

Millot C., 1999. Circulation in the western Mediterranean Sea. *Journal of Marine Systems*, **20**, 423-442.

Millot C. et Taupier-Letage I., 2005. Circulation in the Mediterranean Sea. *The Handbook of Environmental Chemistry*, **5**, Springer-Verlag.

Millot C., J. Candela J.-L. Fuda et Tber Y., 2006. Large warming and salinification of the Mediterranean outflow due to changes in its composition. *Deep Sea Research I*, **53** (4), 656-666. doi:10.1016/j.dsr.2005.12.017.

Millot C., 2013. Levantine Intermediate Water characteristics: an astounding general misunderstanding! *Scientia Marina*, **77** (2), ISSN: 0214-8358, doi: 10.3989/scimar.03518.13A.

Morcos S.A., 1960. Die Verteilung des Salzgehaltes im Suez-Kanal. *Kieler Meeres-forsch.*, **16**, 133-154.

Muller F.L.L. et Bleie B., 2008. Estimating the organic acid contribution to coastal seawater alkalinity by potentiometric titrations in a closed cell. *Analytica Chimica Acta*, **619**, 183–191.

N

Nielsen J.N., 1912. Hydrography of the Mediterranean and adjacent waters. *Repport Danish Oceanography Expedition (1908-1910)*, **1**, 77-192.

Nixon S.W., 2003. Replacing the Nile: Are Anthropogenic Nutrients Providing the Fertility Once Brought to the Mediterranean by a Great River? *AMBIO: A Journal of the Human Environment*, 2003, **32** (1), 30-39.

Norrant C. et Douguedroit A., 2006. Monthly and daily precipitation trends in the Mediterranean (1950-2000). *Theoretical and Applied Climatology*, **83**, 1-4, 89-106.

Nykjaer L., 2009. Mediterranean Sea surface warming 1985–2006. *Climate Research*, **39**, 11–17, doi: 10.3354/cr00794.

O

Orlić M., Gačić M., La Violette P.E., 1992. The currents and circulation of the Adriatic Sea. *Oceanologica Acta*, **15** (2), 109-124.

Orr J.C., Fabry V.J., Aumont O., Bopp L., Doney S.C., Feely R.A., Gnanadesikan A., Gruber N., Ishida A., Joos F., Key R.M., Lindsay K., Maier-Reimer E., Matear R., Monfray P., Mouchet A., Najjar R.G., Plattner G.-K., Rodgers K.B., Sabine C.L., Sarmiento J.L., Schlitzer R., Slater R.D., Totterdell L.J., Weirig M.-F., Yamanaka Y. et Yool A., 2005. Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms. *Nature*, **437**, 681-686.

Outdot C., Gerard R., Morin P., 1988. Precise shipboard determination of dissolved oxygen (Winkler procedure) for productivity studies with commercial system. *Limnology and Oceanography*, **33**, 146-150. Edition, Wiley-VCH, Weinheim, 600 pp.

Ovchinnikov I.M., Zats V.I., Krivosheya V.G. et Udodov A.L., 1985. A forming of deep eastern Mediterranean water in the Adriatic Sea (in Russian). *Okeanologiya*, **25** (6), 911-917

Oviedo A.M., Ziveri P., Álvarez M., et Tanhua T., 2014. Is coccolithophore distribution in the Mediterranean Sea related to seawater carbonate chemistry?, *Ocean Science Discussion*, **11**, 613-653, doi:10.5194/osd-11-613-2014.

Özsoy E., Hecht A., Unluata U., Brenner S., Sur H.I., Bishop J., Latif M.A., Rozenraub Z., Oguz T., 1993. A synthesis of the Levantine Basin circulation and hydrography, 1985– 1990. *Deep-Sea Research, Part II, Topical Studies in Oceanography*, **40**, 1075– 1119.

P

Packard T.T., Minas H.J., Coste B., Martinez R., Bonin M.C., Gostan J., Garfield P., Christensen J., Dortch Q., Minas M., Copin-Montegut G. et Copin-Montegut C., 1988. Formation of the Alboran oxygen minimum zone. *Deep-Sea Research*, **35**, 1111–1118.

Palmiéri J., Orr J.C., Dutay J.-C., Béranger K., Schneider A., Beuvier J., et Somot S., 2014. Simulated anthropogenic CO₂ uptake and acidification of the Mediterranean Sea. *Biogeosciences Discussion*, **11**, 6461–6517, doi:10.5194/bgd-11-6461

Park K., 1969. Oceanic CO₂ system: an evaluation of ten methods of investigation. *Limnology and Oceanography*, **14**, 179–186.

Paz S., Tourre Y., et S. Planton, 2003. North africa - west asia (nawa) sea-level pressure patterns and their linkages with the eastern mediterranean (em) climate. *Geophysical Research Letters*, **30** (19), doi :10.1029/2003GL017862.

Peixoto J., De Almeida M., Rosen R., et Salstein D., 1982. Atmospheric moisture transport and the water balance of the mediterranean sea. *Water Resources Research*, **18**, 83–90.

Pettenuzzo D., Large W.G., Pinardi N., 2010. On the corrections of ERA40 surface flux products consistent with the Mediterranean heat and water budgets and the connection between basin surface total heat flux and NAO. *Journal of Geophysical Research*, **115** (C6), doi:10.1029/2009JC005631

Pierrot D., Lewis E., et Wallace D.W.R., 2006. MS Excel Program Developed for CO2 System Calculations., *ORNL/CDIAC-105*. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee.

Pinardi N. et Navarra A., 1993. Baroclinic wind adjustment processes in the Mediterranean Sea. *Deep-Sea Research II*, **40**, 1299–1326.

POEM Group, 1992. General circulation of the Eastern Mediterranean. *Earth-Science Reviews*, **32**, 285-309.

Pollak M. I., 1951. The sources of deep water of the eastern Mediterranean Sea. *Deep-Sea Research*, **10**, 128–52.

PNUE/PAM/Plan Bleu, 2008. Changement climatique et énergie en Méditerranée.

PNUE-PAM-CAR/ASP, 2008. Impact des changements climatiques sur la biodiversité en Mer Méditerranée. Par T. Pérez, CAR/ASP Edit., Tunis, 1-62.

Pujo-Pay M., Conan P., Oriol L., Cornet-Barthaux V., Falco C., Ghiglione J.-F., Goyet C., Moutin T., and Prieur L., 2011. Integrated survey of elemental stoichiometry (C, N, P) from the western to eastern Mediterranean Sea. *Biogeosciences*, **8**, 883–899, doi:10.5194/bg-8-883-2011.

R

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.

Raven J., Caldeira K., Elderfield H., Hoegh-Guldberg O., Liss P., Riebesell U., Shepherd J., Turley C., Watson A., 2005. Ocean acidification due to increasing atmospheric carbon dioxide. *The Royal Society Policy Document*, 12/05, London.

Redfield A.C., Ketchum B.H., and Richards F.A., 1963. The influence of organisms on the composition of seawater, 26–77, in: *The Sea*, Hill M. N.

Reid J.L., 1994. On the total geostrophic circulation of the North Atlantic Ocean : flow patterns, tracers and transports. *Progress in Oceanography*, **33**, 1-92.

Rios A.F., Velo A., Pardo P.C., Hoppema M., et Perez F.F., 2012. An update of anthropogenic CO₂ storage rates in the western South Atlantic basin and the role of Antarctic Bottom Water. *Journal of Marine Systems*, **94**, 197–203, doi:10.1016/j.jmarsys.2011.11.023, 2012.

Rivaro P., Messa R., Massolo S., Frache R., 2010. Distributions of carbonate properties along the water column in the Mediterranean Sea: Spatial and temporal variations. *Marine Chemistry*, **121**, 236–245.

Robinson A.R., Leslie W.G., Theocharis A. et Lascaratos A., 2001. Mediterranean Sea circulation, in *Encyclopedia of Ocean Sciences*, edited by J. H. Steele *et al.*, 1689– 1705 pp., Elsevier, New York.

Roether W. et Schlitzer R., 1991. Eastern Mediterranean deep water renewal on the basis of chlorofluoromethane and tritium data. *Dynamics of Atmospheres and Oceans*, **15** (3-5), 333-354.

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.

Roether, W., Klein, B., Manca, B. B., Theocharis, A., and Kioroglou, S., 2007. Transient Eastern Mediterranean deep waters in response to the massive dense-water output of the Aegean Sea in the 1990s. *Progress in Oceanography*, **74**, 540–571.

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.

Rohling E.J. et Bryden H.L., 1994. Estimating past changes in the Eastern Mediterranean freshwater budget, using reconstructions of sea level and hydrography. *Proceedings of the Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen*, **97** (2), 201-217.

Rohling E.J., Grant K., Bolshaw M., Roberts A.P., Siddall M., Hemleben Ch. et Kucera M., 2009. Antarctic temperature and global sea level closely coupled over the past five glacial cycles. *Nature Geoscience*, **2**, 500–504.

Romano J.-C. et Lugrezi M.-C., 2007. Série du marégraphe de Marseille : mesures de températures de surface de la mer de 1885 à 1967. *Comptes Rendus Geoscience*, **339** (1), 57-64.

Romanski J., Romanou A., Bauer M., et Tselioudis G., 2012. Atmospheric forcing of the Eastern Mediterranean Transient by midlatitude cyclones. *Geophysical Research Letters*, **39**, L03703, doi:10.1029/2011GL050298.

S

Sabine C.L., Key R.M., Feely R.A., et Greeley D., 2002. Inorganic carbon in the Indian Ocean: Distribution and dissolution processes. *Global Biogeochemical Cycles*, **16** (4), 1067, doi:10.1029/2002GB001869

Sabine C.L., Feely R.A., Gruber N., Key R.M., Lee K., Bullister J.L., Wanninkhof R., Wong C.S., Wallace D.W.R., Tilbrook B., Millero F.J., Peng T.-H., Kozyr A., Ono T., et Rios A.F., 2004. The Oceanic Sink for Anthropogenic CO₂. *Science*, **305** (5682), 367-371, doi:10.1126/science.1097403

Salat J. et Pascual J., 2002. The oceanographic and meteorological station at L'Estartit (NW Mediterranean). F. Briand (Ed.), Tracking long-term hydrographical change in the Mediterranean sea, *CIESM Workshop Ser. 16*, Monaco (2002) 134 pp.

Saliot A., 2005. The Mediterranean Sea. *Handbook of Environmental Chemistry*, 5, Springer, 413 pp.

Samuel S., Haines K., Josey S., et Myers P.G., 1999. Response of the Mediterranean Sea thermohaline circulation to observed changes in the winter wind stress field in the period 1980-1993. *Journal of Geophysical Research*, **104** (C4), 7771–7784.

Sanchez-Gomez E., Somot S., Josey S.A., Dubois C., Elguindi N., Déqué M., 2011. Evaluation of Mediterranean Sea water and heat budgets simulated by an ensemble of high resolution regional climate models. *Climate Dynamics*, **37**, 2067–2086, doi 10.1007/s00382-011-1012-6.

Santana-Casiano J.M., Gonzalez-Davila M. et Laglera L.M., 2002. The carbon dioxide system in the Strait of Gibraltar. *Deep-Sea Research II*, **49**, 4145–4161.

Schlitzer R., Roether W., Oster H., Junghans H.-G., Hausmann M., Johannsen H., Michelato A., 1991. Chlorofluoromethane and oxygen in the Eastern Mediterranean. *Deep-Sea Research*, **38**, 1531–1551.

Schneider A., Wallace D.W.R., and Körtzinger A., 2007. Alkalinity of the Mediterranean Sea. *Geophysical Research Letters*, **34**, L15608, doi:10.1029/2006GL028842.

Schneider A., Tanhua T., Körtzinger A., Wallace D.W.R., 2010. High anthropogenic carbon content in the eastern Mediterranean. *Journal of Geophysical Research*, **115**, C12050, doi: 10.1029/2010JC006171.

Schott F., M. Visbeck U.S., Fischer J., Stramma L., et Desaubies Y., 1996. Observations of deep convection in the Gulf of Lions, northern Mediterranean, during the winter of 1991/92. *Journal of Physical Oceanography*, **26**, 505–524.

Schröder K., Gasparini G.P., Tangherlini M., et Astraldi M., 2006. Deep and intermediate water in the western Mediterranean under the influence of the Eastern Mediterranean Transient. *Geophysical Research Letters*, **33**, L21607, doi:10.1029/2006GL027121.

Schroeder K., Borghini M., Cerrati G., Difesca V., Delfanti R., Santinelli C., et Gasparini G.P., 2008. Multiparametric mixing analysis of the deep waters in the western Mediterranean Sea. *Chemistry and Ecology*, **24** (1), 47 – 56.

Sempéré R., Charrière B., Van Wambeke F., et Cauwet G., 2000. Carbon inputs of the rhone river to the mediterranean sea: Biogeochemical implications. *Global Biogeochemical Cycles*, **14**, 669-681.

Sempéré R., Dafner E., Van Wambeke F., Lefevre D., Magen C., Allegre S., Bianchi M., Prieur L., 2003. Total organic carbon distribution and cycling across a geostrophic front in Mediterranean Sea. Implications for the Western basin carbon Cycle. *Journal of Geophysical Research*, **108** (C11), 10.1029/2002JC001475.

Skirrow G., 1975. The dissolved gases—carbon dioxide. In: *Chemical Oceanography*, **2**, 1–192. Edited by J.P. Riley and G. Skirrow, Academic Press, London.

Skliris N. et Lascaratos A., 2004. Impacts of the Nile river damming on the thermohaline circulation and water mass characteristics of the Mediterranean sea. *Journal of Marine Systems*, **52**, 121-143.

Somot S., 2005. Modélisation Climatique du Bassin Méditerranéen: Variabilité et Scénarios de Changement Climatique. *Université de Toulouse III-Paul Sabatier*, Thèse de doctorat soutenue le 13 décembre.

Somot S., Elguindi N., Sanchez-Gomez E., Herrmann M., Déqué M., 2009. Estimating the Mediterranean Sea Water Budget: impact of RCM design. 9th EMS Annual Meeting, 9th European Conference on Applications of Meteorology (ECAM) Abstracts, Sept. 28 - Oct. 2, 2009 in Toulouse, France.

Sorgente R., Drago A.F., et Ribotti A., 2003. Seasonal variability in the Central Mediterranean Sea circulation. *Annales Geophysicae*, **21**, 299–322.

Souvermezoglou E., Krasakopoulou E. et Goyet C., 2010. Total Inorganic Carbon and Total Alkalinity Distribution in the Aegean Sea. CIESM. *Rapport Commission Internationale Mer Méditerranée*, **39**, 2010.

Sparnocchia S., Gasparini G.P., Astraldi M., Borghini M., Pistek P., 1999. Dynamics and mixing of the Eastern Mediterranean outflow in the Tyrrhenian Sea. *Journal of Marine Systems*, **20**, 301–317.

Stratford K., Williams R.G., et Drakopoulos P.G., 1998. Estimating climatological age from a model-derived oxygen-age relationship in the Mediterranean. *Journal of Marine Systems*, **18**, 215–226.

Sur H.I., Ozsoy E., et Unluata U., 1993. Simultaneous deep and intermediate depth convection in the Northern Levantine Sea, winter 1992. *Oceanologica Acta*, **16** (1), 33–43.

T

Takahashi T., Broecker W.S., et Langer S., 1985. Redfield ratios based on chemical data from isopycnal surfaces. *Journal of Geophysical Research*, **90**, 6907–6924.

Tanhua T., Hainbucher D., Schroeder K., Cardin V., Álvarez M., et Civitarese G., 2013. The Mediterranean Sea system: a review and an introduction to the special issue. *Ocean Science*, **9**, 789-803, doi:10.5194/os-9-789-2013, 2013.

Tans P., 2009. An Accounting of the Observed Increase in Oceanic and Atmospheric CO₂ and an Outlook for the Future. *Oceanography*, 26-35.

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.

Testor P., Send U., Gascard J.-C., Millot C., Taupier-Letage I., et Béranger K., 2005. The mean circulation of the southwestern Mediterranean Sea : Algerian Gyres. *Journal of Geophysical Research*, **110** (C11017), doi :10.1029/2004JC002861.

- Theocharis A., Balopoulos E., Kioroglou S., Kontoyiannis H., et Iona A., 1999. A synthesis of the circulation and hydrography of the South Aegean Sea and the Straits of the Cretan Arc (March 1994-January 1995). *Progress in Oceanography*, **44**, 469–509.
- Theocharis A., Lascaratos A., Sofianos S., 2002. Variability of sea water properties in the Ionian, Cretan and Levantine seas during the last century. In: Briand, F. (Ed.), Tracking long-term hydrological change in the Mediterranean Sea. *CIESM Workshop Series*, **16**, 73–76.
- Theodorou A.J., 1990. The extent of the Atlantic water influence in the northeastern Ionian Sea (late winter/early spring 1986). *Boll. Oceanol. Teor. Appl.*, **8**, 237–250.
- Thomas H., England M.H., et Ittekkot V., 2001. An off-line 3D model of anthropogenic CO₂ uptake by the oceans. *Geophysical Research Letters*, **28**, 547–550.
- Tixeront J., 1970. Le bilan hydrologique de la mer noire et de la mer méditerranée. *Cahiers Oceanographiques*, **3**, 227–237.
- Tomczak M., 1981. A multiparameter extension of temperature/salinity diagram techniques for the analysis of non-isopycnal mixing. *Progress in Oceanography*, **10**, 147–171.
- Tomczak M. et Large D.G.B., 1989. Optimum multiparameter analysis of mixing in the thermocline of the Eastern Indian Ocean. *Journal of Geophysical Research*, **94** (C11), 16141–16149.
- Tomczak M. et Godfrey J., 1994. Regional Oceanography : An Introduction, 300-309 pp., Pergamon, Grande-Bretagne.
- Tomczak M. et Poole R., 1999. Optimum multiparameter analysis of the water mass structure in the Atlantic Ocean thermocline. *Deep-Sea Research I*, **46**, 1895–1921.
- Tomczak M. et Liefvink S., 2005. Interannual variations of water mass volumes in the Southern Ocean. *Journal of Atmospheric and Ocean Science*, **10**, 31–42.
- Touratier F. et Goyet C., 2004. Applying the new TrOCA approach to assess the distribution of anthropogenic CO₂ in the Atlantic Ocean. *Journal of Marine Systems*, **46**, 181–197.
- Touratier F., Goyet C., et Azouzi L., 2007. CFC-11, 114C, and 3H tracers as a means to assess anthropogenic CO₂ concentrations in the ocean. *Tellus*, **59B**, 318–325.
- Touratier F. et Goyet C., 2009. Decadal evolution of anthropogenic CO₂ in the northwestern Mediterranean Sea from the mid-1990s to the mid-2000s. *Deep-Sea Research*, **156**, 1708–1716.
- Touratier F. et Goyet C., 2011. Impact of the Eastern Mediterranean Transient on the distribution of anthropogenic CO₂ and first estimate of acidification for the Mediterranean Sea. *Deep-Sea Research I*, **58**, 1–15.
- Touratier F., Guglielmi V., Goyet C., Prieur L., Pujo-Pay M., Conan P., et Falco C., 2012. Distributions of the carbonate system properties, anthropogenic CO₂, and acidification during the 2008 BOUM cruise (Mediterranean Sea). *Biogeosciences Discussion*, **9**, 2709–2753, doi:10.5194/bgd-9-2709-2012
- Tsimplis M.N. et Bryden H.L., 2000. Estimation of the transport through the strait of Gibraltar. *Deep-Sea Research, Part I*, **47**, 2219–2242.

Tsimplis M.N. et Josey S.A., 2001. Forcing of the Mediterranean Sea by atmospheric oscillations over the North Atlantic. *Geophysical Research Letters*, **28**, 803-806.

Turley C.M., 1999. The changing Mediterranean Sea—a sensitive ecosystem? *Progress in Oceanography*, **44**, 387–400.

U

UNEP/MAP-Plan Bleu, 2009. State of the Environment and Development in the Mediterranean, UNEP/MAP-Plan Bleu, Athens.

Uppström L.R., 1974. The boron/chlorinity ratio of the deep-sea water from the Pacific Ocean. *Deep-Sea Research I*, **21**, 161-162.

V

Vargas-Yáñez, M., Plaza F., García-Lafuente J., Sarhan T., Vargas J.M., et Vélez-Belchi P., 2002. About the seasonal variability of the Alboran Sea circulation. *Journal of Marine Systems*, **35**, 229–248.

Vargas-Yáñez M., Moya F., García-Martínez M.C., Tel E., Zunino P., Plaza F., Salat J., Pascual J., López-Jurado J. L., and Serra M., 2010. Climate change in the Western Mediterranean Sea 1900–2008. *Journal of Marine Systems*, **82**, 171–176.

Vázquez-Rodríguez M., Touratier F., Lo Monaco C., Waugh D.W., Padin X.A., Bellerby R.G.J., Goyet C., Metzl N., Ríos A.F., et Pérez F.F., 2009. Anthropogenic carbon distributions in the Atlantic Ocean: data-based estimates from the Arctic to the Antarctic. *Biogeosciences*, **6**, 439-451. www.biogeosciences.net/6/439/2009/, doi:10.5194/bg-6-439-2009

Vilibić I., Matijević S., Šepić J., and Kušpilić G., 2012. Changes in the Adriatic oceanographic properties induced by the Eastern Mediterranean Transient. *Biogeosciences*, **9**, 2085–2097, doi:10.5194/bg-9-2085-2012

Vörösmarty C., Fekete B., et Tucker B., 1996. Global river discharge database, RivDis, UNESCO, Paris, international Hydrological Program, *Global Hydrological Archive and Analysis Systems*.

W

Waugh D.W., Haine T.W.N., et Hall T.M., 2004. Transport times and anthropogenic carbon in the subpolar North Atlantic Ocean. *Deep-Sea Research Part I*, **51**, 1475–1491.

Waugh D.W., Hall T.M., McNeil B.I., Key R., and Matear R.J., 2006. Anthropogenic CO₂ in the oceans estimated using transit time distributions. *Tellus B*, **58**, 376–389, doi:10.1111/j.1600-100889.2006.00222.x.

Weiss R.F., 1970. The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and % seawater. *Deep Sea Research*, **17** (4), 721-735.

Wüst G., 1934. Salzgehalt und Wasserbewegung im Suez Kanal. *Naturwissenschaften*, **22**, 447-450.

Wüst G., 1961. On the vertical circulation of the Mediterranean Sea. *Journal of Geophysical Research*, **66** (10), 3261-3271.

Y

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.

Yool A., Popova E.E., et Anderson T.R., 2011. Medusa-1.0: a new intermediate complexity plankton ecosystem model for the global domain. *Geoscientific Model Development*, **4** (2), 381-417, doi:10.5194/gmd-4-381.

Yool A., Popova E.E., et Anderson T.R., 2013. MEDUSA-2.0: an intermediate complexity biogeochemical model of the marine carbon cycle for climate change and ocean acidification studies. *Geoscientific Model Development*, **6** (5), 1767-1811, doi:10.5194/gmd-6-1767.

Z

Zavattarelli M. et Mellor G.L., 1995. A Numerical Study of the Mediterranean Sea Circulation. *American Meteorological Society*, 2013 GRID-Arendal.

Zeebe R. E. et Wolf-Gladrow, 2001. CO₂ in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes. *Elsevier Oceanography Series*, 65, 346 pp., Amsterdam.

Zeebe R.E., 2006. Marine carbonate chemistry, in *The Encyclopedia of Earth*, www.eoearth.org

Zenetos A., Siokou-Frangou I., Gotsis-Skretas O., Groom S., 2002. Europe's biodiversity - biogeographical regions and seas. Seas around Europe : The Mediterranean sea -the blue oxygen-rich, nutrient-poor waters. *EEA report*, Copenhagen.

Zervakis V., Georgopoulos D. et Drakopoulos P.G., 2000. The role of the North Aegean in triggering the recent Eastern Mediterranean climatic changes. *Journal of Geophysical Research*, **105** (C11), 26103-26116.

Zore-Armanda M., 1963. Les masses d'eau de la mer Adriatique. *Acta Adriatica*, **10**, 3, 5-88.

Zore-Armanda M., 1974. Formation of Eastern Mediterranean deep water in the Adriatic. *Colloque International CNRS n°215*, 127-133.

Sites web :

<http://www.com.univ-mrs.fr/BOUM/>

<http://www.climate.gov/>

<http://co2now.org/>

<http://www.globalcarbonatlas.org/>

<http://www.globalcarbonproject.org/carbonbudget/13>

<http://medsea-project.eu/>

<http://medseaoceancruise.wordpress.com/>

Annexe I : Équations et constantes d'équilibre

Tableau A.I.1. Équations du système acide-base d'eau de mer

- Équations de conservation de la masse

$$C_T = [\text{CO}_2^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$B_T = [\text{B}(\text{OH})_3] + [\text{B}(\text{OH})_4^-]$$

$$S_T = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$F_T = [\text{HF}] + [\text{F}^-]$$

$$P_T = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]$$

$$Si_T = [\text{Si}(\text{OH})_4] + [\text{SiO}(\text{OH})_3^-]$$

$$NH_{3T} = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3]$$

$$H_2S_T = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-]$$

- Les constantes d'équilibre

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

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

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

$$K_B = [\text{H}^+][\text{B}(\text{OH})_4^-]/[\text{B}(\text{OH})_3]$$

$$K_S = [\text{H}^+]_F [\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HSO}_4^-]$$

$$K_F = [\text{H}^+][\text{F}^-]/[\text{HF}]$$

$$K_{1P} = [\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]/[\text{H}_3\text{PO}_4]$$

$$K_{2P} = [\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]/[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$$

$$K_{3P} = [\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]/[\text{HPO}_4^{2-}]$$

$$K_{Si} = [\text{H}^+][\text{SiO}(\text{OH})_3^-]/[\text{Si}(\text{OH})_4]$$

$$K_{\text{NH}_3} = [\text{H}^+][\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+]$$

$$K_{\text{H}_2\text{S}} = [\text{H}^+][\text{HS}^-]/[\text{H}_2\text{S}]$$

Toutes ces constantes d'équilibre, à l'exception de K_S (qui est à l'échelle des protons libres), sont basées sur l'échelle des protons totaux. C'est à dire intégrant l'effet de sulfate (mais pas de fluorure ; voir chapitre II, section II.4.2.).

Tableau A.I.2. Les expressions des concentrations des différentes espèces dans l'équation (III.7) du chapitre III.

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{C_T K_1 [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{C_T K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2}$$

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

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

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = \frac{P_T [\text{H}^+]^3}{[\text{H}^+]^3 + K_{1P} [\text{H}^+]^2 + K_{1P} K_{2P} [\text{H}^+] + K_{1P} K_{2P} K_{3P}}$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \frac{P_T K_{1P} [\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^3 + K_{1P} [\text{H}^+]^2 + K_{1P} K_{2P} [\text{H}^+] + K_{1P} K_{2P} K_{3P}}$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = \frac{P_T K_{1P} K_{2P} [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^3 + K_{1P} [\text{H}^+]^2 + K_{1P} K_{2P} [\text{H}^+] + K_{1P} K_{2P} K_{3P}}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = \frac{P_T K_{1P} K_{2P} K_{3P}}{[\text{H}^+]^3 + K_{1P} [\text{H}^+]^2 + K_{1P} K_{2P} [\text{H}^+] + K_{1P} K_{2P} K_{3P}}$$

$$[\text{SiO}(\text{OH})_3^-] = Si_T / (1 + [\text{H}^+] / K_{Si})$$

$$[\text{NH}_3] = NH_{3T} / (1 + [\text{H}^+] / K_{\text{NH}_3})$$

$$[\text{HS}^-] = H_2S_T / (1 + [\text{H}^+] / K_{\text{H}_2\text{S}})$$

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

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

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

Annexe II : Exemple de calcul sur un ensemble de données

a- Fenêtre de lancement du titrage

Mesure en cours ...
 Température : 24,5°C
 Fin de la mesure
 Calcul en cours
 Fin du calcul
 Fichier de calcul : Calcul_Batch8613.txt

Temporisation en seconde 5

Salinité 36.852

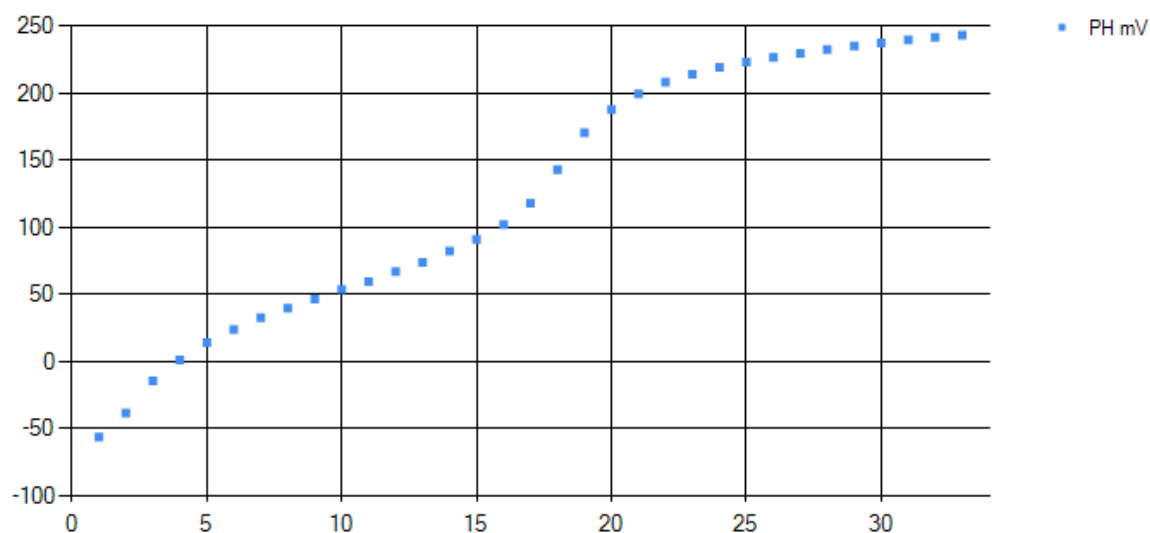
Nombre de points de Mesure 33

Volume 125

Nom du Fichier de Mesures Batch8613.txt

Zéro Burette

Démarrage



b- Test sur un ensemble de données

EXEMPLE DES DONNÉES DE TITRAGE CO2

S	=	36.852	Salinité de l'échantillon
PT	=	0.0	Phosphate total
SiT	=	0.0	Silicate total

T	=	25.1	Température de l'échantillon durant le titrage
V0	=	117.6	Volume de l'échantillon titré
C	=	0.1	Concentration du titrant (l'acide)
DACID	=	1.024	Densité du titrant (l'acide)

V/cm3	E/V
-------	-----

-----	-----
0.01	-0.063
0.16	-0.0487
0.31	-0.0275
0.46	-0.0078
0.61	0.0065
0.76	0.0174
0.91	0.0262
1.06	0.0335
1.21	0.0407
1.36	0.047
1.51	0.0529
1.66	0.0588
1.81	0.06519999
1.96	0.0713
2.11	0.07830001
2.26	0.0856
2.41	0.095
2.56	0.1057
2.71	0.1213
2.86	0.1457
3.01	0.1721
3.16	0.1879
3.31	0.1981
3.46	0.2057
3.61	0.2114
3.76	0.2161
3.91	0.2202

c- Sortie du test sur un ensemble de données

S	=	36.800
PT	=	0.00 $\mu\text{mol/kg}$
SiT	=	0.00 $\mu\text{mol/kg}$
T	=	25.10 deg C
V0	=	117.600 cm3

C = 0.10000 mol/kg
 DACID = 1.02400 g/cm³

LMDIF1 exit parameter 1
 Function calls 7
 Jacobian calls 24

E0 = 0.402188 V
 AT = 2446.59 μmol/kg
 CT = 2193.42 μmol/kg
 pK1 = 5.8488

s = 4.809 μmol/kg

V/cm ³	E/V	-log[H]	ΔH(μmol/kg)
0.010	-0.06300	7.8606	11.377
0.160	-0.04870	7.6190	1.343
0.310	-0.02750	7.2608	2.380
0.460	-0.00780	6.9279	-1.397
0.610	0.00650	6.6862	-5.194
0.760	0.01740	6.5020	-5.668
0.910	0.02620	6.3533	-5.359
1.060	0.03350	6.2300	-9.166
1.210	0.04070	6.1083	-0.445
1.360	0.04700	6.0019	0.397
1.510	0.05290	5.9022	-2.001
1.660	0.05880	5.8025	-2.753
1.810	0.06520	5.6943	5.350
1.960	0.07130	5.5913	1.803
2.110	0.07830	5.4730	6.503
2.260	0.08560	5.3496	2.428
2.410	0.09500	5.1908	9.751
2.560	0.10570	5.0100	3.438
2.710	0.12130	4.7464	1.668
2.860	0.14570	4.3341	-0.623
3.010	0.17210	3.8880	-0.187
3.160	0.18790	3.6210	-2.298
3.310	0.19810	3.4486	-4.059
3.460	0.20570	3.3202	-1.673
3.610	0.21140	3.2239	-3.995
3.760	0.21610	3.1445	-5.584
3.910	0.22020	3.0752	-2.989

Annexe III :

Les coefficients de mélange des masses d'eau en Mer Méditerranée calculés par la méthode « OMP »

Tableau A.III.1. Les caractéristiques des masses d'eau dans le bassin Occidental.

Latitude	Longitude	Prof.	T	S	θ	NO ₃	PO ₄	O ₂	Densité	AW	EOW	WMDW	TMDW	LIW
36.121	-4.1853	50	16.167	36.6069	16.159	0.632805	0.058413	234.8	27.172	0.810769	0.099053	0.008952	0.008035	0.073191
36.121	-4.1853	75	15.444	36.7572	15.432	1.634931	0.126513	229.4	27.566	0.569233	0.246315	0.046449	0.037171	0.100833
36.121	-4.1853	100	15.096	36.866	15.08	3.152242	0.214041	208.6	27.84	0.546478	0.072183	0.073965	0.043812	0.263562
36.121	-4.1853	125	14.594	37.2764	14.575	3.072794	0.213929	210.4	28.38	0.263236	0.268966	0.076949	0.063417	0.327432
36.121	-4.1853	140	14.405	37.4335	14.384	3.917909	0.233325	208.7	28.61	0.218559	0.228144	0.108706	0.075754	0.368837
36.121	-4.1853	160	13.904	37.8259	13.88	2.856832	0.204059	188.8	29.112	0.043905	0.012202	0.020599	0.002942	0.920352
36.121	-4.1853	200	13.353	38.2706	13.324	4.942933	0.291332	168.8	29.753	0.016869	0.009726	0.009892	0.006728	0.956785
36.121	-4.1853	250	13.243	38.4028	13.207	5.26162	0.320357	167	30.101	0.019322	0.002731	0.013247	0.01091	0.953791
36.121	-4.1853	300	13.245	38.4549	13.201	5.328214	0.349391	163	30.364	-5.33E-18	0.011934	0.012924	0.009315	0.965827
36.121	-4.1853	350	13.261	38.4921	13.21	8.305745	0.436634	164	30.612	0.002555	0.06883	0.176676	0.115858	0.636082
36.121	-4.1853	400	13.266	38.5021	13.208	6.043603	0.35893	169.6	30.842	0.022521	0.03911	0.092357	0.030975	0.815037
36.121	-4.1853	450	13.235	38.5043	13.169	5.828885	0.35885	178.9	31.072	0.004949	0.082849	0.116479	0.107184	0.688539
36.121	-4.1853	500	13.223	38.5034	13.15	5.430061	0.358772	174.5	31.296	0.029012	0.064697	0.084245	0.077604	0.744442
36.121	-4.1853	600	13.172	38.4947	13.084	5.960775	0.348923	179.9	31.745	0.018156	0.051444	0.13419	0.135028	0.661182
36.121	-4.1853	700	13.151	38.4886	13.048	4.689068	0.300333	183.6	32.188	0.020947	0.021377	0.093779	0.081327	0.78257
36.121	-4.1853	800	13.132	38.4822	13.014	5.742618	0.33894	186.9	32.63	4.32E-19	0.005122	0.380045	0.170327	0.444506
36.121	-4.1853	900	13.114	38.4748	12.981	5.565935	0.319436	188	33.07	2.50E-18	0.015504	0.33881	0.204844	0.440843
36.121	-4.1853	1000	13.103	38.4694	12.955	6.908496	0.367679	190.2	33.51	0.007887	0.025605	0.324622	0.351657	0.290229
36.121	-4.1853	1200	13.084	38.4603	12.905	6.30325	0.338365	193.3	34.387	3.97E-18	0.021898	0.415719	0.277196	0.285187
36.121	-4.1853	1306	13.097	38.4612	12.901	5.652993	0.32855	191.3	34.85	0.004291	0.020287	0.356464	0.186189	0.432769

37.487	1.447	75	13.65	38.1165	13.639	1.525737	0.087463	219.4	29.011	0.053494	0.05291	0.115466	0.093934	0.684197
37.487	1.447	100	13.391	38.2216	13.377	2.759264	0.174883	186.7	29.26	0.015064	0.015203	0.01252	0.005812	0.951401
37.487	1.447	125	13.341	38.2214	13.323	3.17666	0.21372	188	29.383	0.024131	0.037516	0.04797	0.018352	0.872031
37.487	1.447	150	13.341	38.4103	13.319	3.399243	0.203955	190.7	29.641	0.007733	0.029744	0.044469	0.018046	0.900008
37.487	1.447	175	13.339	38.4084	13.314	2.680257	0.27191	189.4	29.752	0.018583	0.067348	0.055351	0.03871	0.820007
37.487	1.447	200	13.306	38.4292	13.277	3.379018	0.233036	181.7	29.885	0.016098	0.010209	0.046888	0.010692	0.916112
37.487	1.447	250	13.326	38.4763	13.29	5.203176	0.310637	171.2	30.14	0.033063	0.015406	0.055924	0.020231	0.875376
37.487	1.447	300	13.339	38.507	13.295	5.347521	0.281448	170.4	30.384	0.016656	0.004763	0.014541	0.0075	0.956539
37.487	1.447	400	13.314	38.5275	13.255	6.130857	0.349226	172.3	30.851	0.006592	0.041004	0.102959	0.045461	0.803984
37.487	1.447	500	13.252	38.5181	13.179	5.303975	0.310287	177.5	31.302	0.014428	0.01217	0.049782	0.043431	0.880189
37.487	1.447	600	13.203	38.5062	13.115	5.117534	0.329538	175.7	31.747	0.018904	0.05785	0.050096	0.073313	0.799838
37.487	1.447	700	13.177	38.4985	13.074	4.931263	0.319709	181.2	32.19	0.035856	0.048718	0.116638	0.074636	0.724152
37.487	1.447	800	13.136	38.486	13.018	6.139651	0.329256	181.2	32.632	0.000222	0.019367	0.353197	0.082126	0.545089
37.487	1.447	900	13.113	38.4767	12.98	5.352967	0.290396	192.1	33.072	0.007402	0.019173	0.424088	0.125782	0.423555
37.487	1.447	1000	13.093	38.4681	12.945	5.341017	0.3193	182.8	33.511	0.002072	0.00413	0.328022	0.101462	0.564314
37.487	1.447	1500	13.127	38.4612	12.901	4.451122	0.308972	199.4	35.694	0.022641	0.034783	0.268114	0.262803	0.41166
37.487	1.447	2000	13.204	38.4646	12.896	4.085341	0.269787	201.7	37.857	0.007018	0.09433	0.195593	0.262666	0.440392
37.487	1.447	2200	13.236	38.4656	12.894	3.013336	0.250309	199.4	38.716	0.032428	0.070836	0.184553	0.146083	0.566099
37.487	1.447	2500	13.288	38.4669	12.895	5.644236	0.298077	200	39.999	0.008073	0.053251	0.454219	0.213408	0.271049
37.487	1.447	2700	13.332	38.4742	12.905	4.50592	0.297833	203.3	40.853	0.044933	0.061365	0.26097	0.302763	0.329968
38.523	5.5453	50	14.266	37.793	14.259	0.019445	0.019445	226.1	28.516	0.129392	0.097169	0.026286	0.032112	0.71504
38.523	5.5453	75	13.85	37.893	13.839	0.534606	0.01944	246.1	28.796	0.126039	0.076776	0.273125	0.20902	0.315039
38.523	5.5453	80	13.803	37.9157	13.791	0.690094	0.019439	237.7	28.846	0.065804	0.052518	0.1845	0.194418	0.50276
38.523	5.5453	100	13.698	37.9432	13.683	0.670568	0.019437	223.6	28.979	0.020331	0.047204	0.119946	0.052252	0.760266
38.523	5.5453	125	13.609	37.9798	13.591	1.292342	0.029151	242.9	29.139	0.040116	0.053302	0.272295	0.281585	0.352703
38.523	5.5453	150	13.576	38.0517	13.554	1.185257	0.048576	236.5	29.313	0.035563	0.042444	0.231858	0.194125	0.496009
38.523	5.5453	175	13.46	38.177	13.434	2.622515	0.116556	201.9	29.546	0.00518	0.004337	0.060371	0.015525	0.914587
38.523	5.5453	200	13.318	38.2701	13.289	4.107753	0.19422	197.2	29.76	0.016006	0.020523	0.187064	0.065037	0.711137
38.523	5.5453	250	13.417	38.4009	13.38	2.854194	0.184455	197.9	30.063	0.013022	0.081324	0.048047	0.04437	0.813237

38.523	5.5453	300	13.464	38.4902	13.42	3.833671	0.242637	167.4	30.344	-1.95E-18	0.001387	-1.19E-19	0.004044	0.994569
38.523	5.5453	350	13.455	38.5317	13.403	4.618664	0.281389	170.6	30.601	0.013046	0.003311	0.02214	0.00785	0.953653
38.523	5.5453	400	13.36	38.5307	13.301	6.266716	0.320126	172	30.843	0.011838	0.00969	0.065908	0.056344	0.85622
38.523	5.5453	500	13.306	38.5284	13.233	3.471354	0.252109	177.1	31.298	0.008312	0.015584	0.018412	0.009986	0.947707
38.523	5.5453	600	13.285	38.5261	13.197	3.72185	0.29077	182.6	31.745	0.024923	0.034935	0.078131	0.06009	0.801921
38.523	5.5453	700	13.194	38.5025	13.091	4.7375	0.31002	171	32.19	0.014433	0.011547	0.028406	0.013498	0.932116
38.523	5.5453	850	13.137	38.4844	13.012	4.308459	0.290458	177	32.852	2.58E-18	0.009618	0.110809	0.039323	0.84025
38.523	5.5453	1000	13.136	38.479	12.988	5.311995	0.299949	183.8	33.51	0.005044	0.008224	0.288894	0.111282	0.586555
38.523	5.5453	1500	13.121	38.4583	12.895	4.422156	0.289661	188.3	35.694	0.007576	0.011262	0.238031	0.124329	0.618802
38.523	5.5453	2000	13.205	38.4649	12.897	5.183753	0.308327	191.4	37.858	0.011806	0.031221	0.368824	0.135885	0.452264
38.523	5.5453	2250	13.246	38.4665	12.896	5.457528	0.317634	203.3	38.932	0.001754	0.06838	0.357535	0.374169	0.198161
38.523	5.5453	2500	13.289	38.4672	12.896	3.538462	0.240385	202.9	40	0.004673	0.06341	0.26125	0.122909	0.547758
38.523	5.5453	2800	13.35	38.4753	12.905	4.869012	0.2689	198.2	41.279	0.008489	0.024475	0.249022	0.25838	0.459634
38.266	8.6872	50	14.784	38.0157	14.776	0.165277	0.019444	246.9	28.574	0.276658	0.287546	0.083377	0.104529	0.24789
38.266	8.6872	75	13.935	38.0813	13.924	1.564743	0.106908	230	28.923	0.102865	0.169268	0.194254	0.151975	0.381637
38.266	8.6872	100	13.525	38.2386	13.51	3.225669	0.184602	202.6	29.244	0.017949	0.081467	0.118725	0.066509	0.715349
38.266	8.6872	125	13.391	38.3117	13.373	3.992458	0.233136	195	29.441	0.030148	0.050105	0.081445	0.123582	0.71472
38.266	8.6872	150	13.338	38.354	13.316	4.195816	0.262239	183.9	29.597	0.027725	0.061269	0.053205	0.037316	0.820485
38.266	8.6872	175	13.816	38.5113	13.79	4.836233	0.262205	170.2	29.727	0.004038	0.028916	0.018531	0.009045	0.93947
38.266	8.6872	200	13.503	38.4943	13.474	4.301418	0.301002	177.3	29.893	0.014721	0.031091	0.039108	0.034234	0.880847
38.266	8.6872	250	13.565	38.566	13.528	5.581668	0.330046	174.1	30.158	0.029365	0.055351	0.057643	0.03441	0.82323
38.266	8.6872	300	13.765	38.6358	13.72	5.328074	0.262036	177.6	30.391	0.01463	0.045139	0.021488	0.018002	0.900742
38.266	8.6872	350	13.784	38.646	13.732	3.347509	0.242573	177.9	30.617	0.033361	0.010848	0.0088	-3.74E-18	0.946991
38.266	8.6872	400	13.741	38.6492	13.681	2.919918	0.242518	178.3	30.851	0.036125	0.013649	0.004731	0.007303	0.938192
38.266	8.6872	500	13.601	38.6193	13.526	4.266447	0.281198	181.7	31.303	0.033721	0.037164	0.042753	0.062654	0.823708
38.266	8.6872	600	13.494	38.5894	13.405	3.673381	0.310154	184.3	31.747	0.025325	0.09843	0.024337	0.065086	0.786822
38.266	8.6872	700	13.357	38.5499	13.253	4.349974	0.319709	185.3	32.19	0.041401	0.118778	0.074023	0.0646	0.701198

38.266	8.6872	800	13.232	38.5137	13.114	3.922017	0.329256	188.6	32.632	0.004059	0.087512	0.189371	0.130703	0.588356
38.266	8.6872	1000	13.076	38.4702	12.928	3.93801	0.319298	194.7	33.517	0.006244	0.103954	0.214356	0.186432	0.489013
38.266	8.6872	1250	13.083	38.4578	12.896	3.305606	0.309296	197.2	34.606	0.021518	0.076866	0.224285	0.165061	0.51227
38.266	8.6872	1500	13.124	38.4617	12.898	3.66903	0.28966	196.5	35.696	0.022468	0.098262	0.226324	0.183149	0.469797
38.266	8.6872	1750	13.163	38.4633	12.896	5.227724	0.366519	201.5	36.78	0.025455	0.109069	0.310744	0.377409	0.177322
38.266	8.6872	2000	13.204	38.4656	12.896	4.461107	0.317962	203.3	37.859	0.02453	0.08234	0.349375	0.29254	0.251214
38.266	8.6872	2200	13.238	38.4669	12.896	5.554924	0.346581	196.5	38.718	0.015409	0.094789	0.418998	0.234351	0.236454
41.317	5.6657	75	13.556	38.3788	13.545	2.807911	0.106875	224.5	29.235	0.021395	0.045821	0.160313	0.276675	0.495796
41.317	5.6657	100	13.262	38.4109	13.248	6.158718	0.271994	223.6	29.435	0.022334	0.142789	0.357317	0.434438	0.043122
41.317	5.6657	125	13.143	38.4507	13.125	6.954137	0.301087	214	29.603	0.030644	0.095234	0.400591	0.399272	0.074259
41.317	5.6657	150	13.134	38.4677	13.112	7.370871	0.330184	204	29.729	0.018196	0.058857	0.273532	0.441205	0.20821
41.317	5.6657	175	13.169	38.485	13.144	7.700173	0.349566	199.9	29.847	0.013706	0.051218	0.36644	0.334203	0.234433
41.317	5.6657	200	13.127	38.4767	13.098	7.757583	0.349528	201	29.96	0.001064	0.083166	0.373758	0.32912	0.212892
41.317	5.6657	250	13.171	38.5034	13.135	7.998486	0.397983	193.8	30.195	0.012257	0.100722	0.246351	0.451763	0.188906
41.317	5.6657	300	13.163	38.5066	13.12	8.064657	0.368781	181.7	30.422	0.01852	0.02803	0.307884	0.189558	0.456008
41.317	5.6657	350	13.118	38.498	13.067	7.209057	0.397808	191.1	30.648	0.027352	0.053237	0.373409	0.257763	0.28824
41.317	5.6657	400	13.09	38.491	13.032	8.235746	0.36862	185.9	30.872	0.011851	0.068514	0.226394	0.297195	0.396047
41.317	5.6657	500	13.033	38.4741	12.96	8.464913	0.407247	194.5	31.316	0.004735	0.129184	0.552946	0.208283	0.104851
41.317	5.6657	650	13.022	38.4678	12.927	6.095079	0.310084	199.4	31.98	0.00534	0.033089	0.30573	0.254168	0.401673
41.317	5.6657	750	13.033	38.4684	12.923	8.17496	0.406811	199.2	32.421	0.000923	0.058218	0.451947	0.472403	0.016508
41.317	5.6657	1000	13.064	38.4702	12.916	8.021124	0.416053	189.9	33.521	0.005815	0.01328	0.410686	0.486005	0.084214
41.317	5.6657	1250	13.098	38.4703	12.911	7.239415	0.396283	195	34.614	0.003153	0.072142	0.51267	0.312625	0.099409
41.317	5.6657	1500	13.141	38.4734	12.914	8.052502	0.376556	204.4	35.703	2.89E-18	0.021826	0.334054	0.618099	0.026021
41.317	5.6657	1750	13.185	38.4766	12.918	8.130889	0.385807	204	36.787	0.001686	0.032635	0.356908	0.590558	0.018213
41.317	5.6657	2000	13.221	38.4773	12.913	5.86781	0.31796	204.9	37.866	0.009275	0.069515	0.343458	0.407493	0.170259
41.317	5.6657	2250	13.259	38.4788	12.909	8.210283	0.385007	202.2	38.941	0.001715	0.058554	0.299336	0.624417	0.015979
41.317	5.6657	2500	13.3	38.4796	12.907	3.999962	0.278843	205.4	40.01	0.049889	0.055403	0.435307	0.17192	0.287481
40.074	5.9474	50	13.728	37.9587	13.721	0.077763	0.019441	245.4	28.761	0.084519	0.063813	0.233152	0.21076	0.407755
40.074	5.9474	75	13.729	37.9584	13.718	0.272142	0.019439	245.7	28.873	0.063186	0.076597	0.198967	0.229039	0.432211

40.074	5.9474	100	13.579	37.9709	13.564	0.767716	0.019436	243	29.026	0.014867	0.130482	0.230756	0.211705	0.41219
40.074	5.9474	125	13.509	37.9756	13.491	1.418637	0.068017	243.1	29.157	0.046585	0.117279	0.264342	0.296442	0.275352
40.074	5.9474	150	13.487	37.9812	13.465	1.476763	0.068009	240.6	29.278	0.022292	0.10149	0.278447	0.265952	0.331819
40.074	5.9474	175	13.475	38.0066	13.45	1.709716	0.058286	235.8	29.411	0.040169	0.050603	0.330017	0.211613	0.367597
40.074	5.9474	200	13.471	38.0501	13.442	1.971722	0.087416	243.4	29.557	0.032252	0.104082	0.358987	0.283786	0.220892
40.074	5.9474	250	13.331	38.1455	13.295	2.194422	0.058259	229	29.884	0.015995	0.005713	0.35595	0.146589	0.475753
40.074	5.9474	300	13.264	38.1879	13.22	3.446087	0.087366	225	30.154	0.007603	0.031339	0.320121	0.205419	0.435519
40.074	5.9474	350	13.267	38.2665	13.216	2.338814	0.106751	224.8	30.437	0.015283	0.04187	0.335193	0.159962	0.447692
40.074	5.9474	400	13.374	38.3928	13.315	5.656163	0.232844	202.9	30.734	0.009643	0.022517	0.27384	0.235687	0.458313
40.074	5.9474	500	13.431	38.4307	13.357	4.286289	0.23274	178.2	31.195	0.007037	0.019372	0.04454	0.011131	0.917919
40.074	5.9474	650	13.318	38.5289	13.222	3.682306	0.281018	178.5	31.962	0.004381	0.023793	0.017182	0.02469	0.929953
40.074	5.9474	750	13.284	38.5232	13.173	5.220804	0.358385	171.8	32.408	0.008669	0.066125	0.188533	0.05754	0.679133
40.074	5.9474	1000	13.151	38.4846	13.002	7.140701	0.406381	185.9	33.512	0.014176	0.022024	0.34324	0.391569	0.22899
40.074	5.9474	1250	13.087	38.4582	12.9	6.649868	0.318962	190.6	34.607	0.001786	0.004055	0.497224	0.205863	0.291072
40.074	5.9474	1500	13.17	38.4744	12.943	8.602911	0.405524	195.9	35.696	0.007117	0.030352	0.43696	0.496162	0.029409
40.074	5.9474	1750	13.163	38.4624	12.896	4.822624	0.279712	200.3	36.78	0.007181	0.046018	0.327409	0.228081	0.391311
40.074	5.9474	2000	13.22	38.4707	12.912	7.30349	0.356503	186.7	37.86	0.008501	0.014632	0.456463	0.211606	0.308797
40.074	5.9474	2300	13.292	38.4762	12.933	8.737953	0.404178	205.9	39.145	0.001625	0.109387	0.358004	0.530016	0.000968
40.074	5.9474	2600	13.357	38.4777	12.946	7.55462	0.39407	207.6	40.423	0.012817	0.099012	0.402453	0.460601	0.025118
40.951	3.3193	50	15.162	38.3015	15.154	0.116651	0.019442	247.3	28.71	0.267333	0.473415	0.029631	0.043074	0.186548
40.951	3.3193	65	14.495	38.3386	14.485	0.894111	0.019437	253.6	28.955	0.106411	0.449903	0.155149	0.181843	0.106694
40.951	3.3193	100	13.264	38.4371	13.25	4.652947	0.233133	212.4	29.455	0.040434	0.047649	0.398373	0.175768	0.337777
40.951	3.3193	125	13.225	38.4775	13.207	6.419925	0.301086	193	29.607	0.024933	0.018811	0.335659	0.149781	0.470817
40.951	3.3193	150	13.222	38.4929	13.2	8.011809	0.359317	198.7	29.73	0.0046	0.120849	0.463592	0.228174	0.182785
40.951	3.3193	175	13.252	38.5189	13.227	5.777507	0.301013	198.6	29.856	0.025959	0.040374	0.259682	0.173647	0.500338
40.951	3.3193	200	13.254	38.525	13.225	8.485676	0.38836	195.6	29.971	0.00814	0.123206	0.444918	0.245886	0.177849
40.951	3.3193	250	13.225	38.524	13.189	8.454677	0.388274	192.3	30.199	0.017963	0.071157	0.425246	0.250845	0.234789
40.951	3.3193	300	13.215	38.5225	13.171	4.143929	0.320257	193	30.423	0.042366	0.093132	0.195258	0.122421	0.546822
40.951	3.3193	350	13.197	38.5183	13.146	6.209692	0.3687	195.4	30.647	0.047823	0.119573	0.250087	0.264499	0.318018

40.951	3.3193	400	13.166	38.1661	13.108	8.781258	0.397825	187.8	30.604	0.02682	0.036665	0.402326	0.262345	0.271844
40.951	3.3193	500	13.132	38.4994	13.059	8.717035	0.436337	187.5	31.314	0.039472	0.13934	0.3597	0.260746	0.200743
40.951	3.3193	600	13.105	38.4892	13.017	8.761762	0.426457	196	31.756	0.028391	0.116057	0.34907	0.4383	0.068182
40.951	3.3193	700	13.055	38.4731	12.953	8.835514	0.435963	190.2	32.198	0.01852	0.156217	0.436653	0.265697	0.122913
40.951	3.3193	800	13.045	38.4676	12.928	4.68702	0.329253	187.2	32.639	0.01104	0.028183	0.285644	0.117637	0.557496
40.951	3.3193	1000	13.073	38.4711	12.925	5.321619	0.319297	195	33.52	0.006228	0.020059	0.381287	0.247774	0.344652
40.951	3.3193	1250	13.106	38.4729	12.919	6.069897	0.328625	205	34.614	0.006039	0.025998	0.455197	0.366377	0.146389
40.951	3.3193	1500	13.144	38.4761	12.917	5.822127	0.357245	206.7	35.704	0.021762	0.101827	0.442024	0.367098	0.06729
40.951	3.3193	1800	13.191	38.4784	12.916	6.017335	0.36644	208.4	37.004	0.019259	0.077151	0.330896	0.493947	0.078747
40.951	3.3193	2200	13.251	38.4795	12.909	8.211975	0.423595	209.2	38.727	0.000258	0.035008	0.26638	0.695208	0.003146

Tableau A.III.2. Les caractéristiques des masses d’eau dans le bassin Oriental.

Latitude	Longitude	Prof.	T	S	θ	NO ₃	PO ₄	O ₂	Densité	MAW	EOW	EMDW _{Adr}	EMDW _{Ag}	CIW	LIW
36.045	15.2258	50	14.507	37.9719	14.499	1.438848	0.019444	236.5	28.601	0.23	0.08	0.47	0.15	0.05	0.02
36.045	15.2258	75	14.831	38.4775	14.819	35.82014	0.068025	215.8	29.03	0.3	0.07	0.16	0.35	0.07	0.05
36.045	15.2258	100	14.673	38.6242	14.658	10.54125	0.097154	211.8	29.29	0.17	0	0.17	0.5	0.1	0.05
36.045	15.2258	130	14.478	38.7859	14.458	2.59326	0.087413	207.1	29.592	0	0.16	0.2	0.3	0.25	0.09
35.115	18.294	50	16.302	38.6776	16.294	0.097207	0.019441	243.6	28.732	0.59	0.07	0.18	0.08	0.03	0.04
35.115	18.294	75	15.843	38.6925	15.831	0.009719	0.019437	247.9	28.963	0.47	0.16	0.22	0.09	0.05	0
35.115	18.294	110	15.635	38.7507	15.617	0.097162	0.019432	221.5	29.211	0.07	0.35	0.07	0.06	0.1	0.35
35.115	18.294	125	15.711	38.82	15.691	0.777217	0.01943	222.7	29.313	0.14	0.29	0.04	0.11	0.18	0.24
35.115	18.294	150	15.805	38.9035	15.781	1.097656	0.029141	223.6	29.466	0.2	0.24	0.08	0.06	0.22	0.2
35.115	18.294	175	15.696	38.8947	15.668	0.369077	0.019425	224.7	29.596	0.17	0.18	0.05	0.13	0.23	0.23
35.115	18.294	200	15.549	38.8727	15.517	1.077959	0.019423	207.8	29.724	0	0.43	0.03	0.07	0.26	0.21
35.115	18.294	250	15.495	38.8707	15.455	1.582592	0.019418	225.2	29.956	0.23	0.09	0.16	0.16	0.17	0.18
35.115	18.294	300	15.538	38.9038	15.49	0.844502	0.038828	218.5	30.193	0.13	0.22	0.08	0.11	0.24	0.22
35.115	18.294	360	15.63	38.9991	15.571	1.542927	0.029112	224	30.509	0.24	0.09	0.12	0.16	0.19	0.2

35.115	18.294	400	15.525	38.9926	15.46	1.047825	0.029106	223.4	30.706	0.13	0.16	0.09	0.1	0.28	0.24
35.115	18.294	500	15.044	38.9226	14.964	1.435213	0.029092	204.6	31.206	0	0.27	0.06	0.17	0.31	0.2
35.115	18.294	750	14.373	38.8757	14.256	4.474884	0.145288	196.4	32.429	0.06	0.04	0.27	0.4	0.14	0.09
35.115	18.294	1000	13.919	38.7765	13.765	2.902595	0.174156	189.8	33.558	0.01	0.14	0.25	0.44	0.11	0.05
35.115	18.294	1250	13.796	38.7395	13.603	2.329279	0.154641	185.7	34.655	0	0.15	0.27	0.32	0.21	0.06
35.115	18.294	1500	13.787	38.7309	13.554	4.518495	0.183443	193.2	35.743	0.02	0.05	0.36	0.5	0.05	0.01
35.115	18.294	2000	13.826	38.7278	13.509	2.148561	0.115618	198.3	37.904	0	0.09	0.36	0.32	0.16	0.08
35.115	18.294	2500	13.861	38.722	13.459	3.336391	0.163454	202.2	40.046	0.05	0.06	0.51	0.29	0.09	0.01
35.115	18.294	3000	13.919	38.7175	13.428	4.058854	0.220694	203.3	42.166	0.08	0.04	0.55	0.21	0.08	0.04
35.115	18.294	3500	14.005	38.72	13.422	3.294183	0.162794	203.6	44.265	0.05	0.09	0.5	0.25	0.06	0.04
35.115	18.294	3720	14.046	38.7214	13.422	6.429496	0.181786	203.8	45.183	0.11	0.03	0.42	0.36	0.02	0.07
33.813	24.2677	50	16.72	39.0904	16.712	0.845523	0.019437	225.1	28.949	0.41	0.09	0.01	0.05	0.09	0.35
33.813	24.2677	80	15.955	39.0724	15.942	0.767548	0.019432	215	29.251	0.08	0.23	0.01	0.08	0.16	0.44
33.813	24.2677	125	15.681	39.07	15.661	0.893626	0.019427	213	29.513	0.04	0.17	0.03	0.07	0.3	0.38
33.813	24.2677	150	15.585	39.0669	15.561	2.612553	0.067985	212.5	29.644	0.17	0.07	0.11	0.12	0.24	0.28
33.813	24.2677	250	15.037	39.0266	14.998	1.378396	0.077656	202.7	30.183	0.01	0.36	0.09	0.13	0.25	0.16
33.813	24.2677	350	14.444	38.9129	14.39	3.308515	0.174643	178.9	30.674	0	0.14	0.16	0.18	0.35	0.18
33.813	24.2677	540	13.947	38.7997	13.865	4.546596	0.203579	184.6	31.541	0	0.16	0.36	0.23	0.18	0.07
33.813	24.2677	1000	13.755	38.7429	13.602	4.51832	0.183829	190.2	33.57	0	0.03	0.41	0.39	0.14	0.02
33.813	24.2677	1800	13.828	38.7418	13.545	1.658555	0.10607	180.8	37.047	0	0.24	0.19	0.33	0.21	0.03
33.791	24.5638	75	16.245	39.0331	16.233	0.281791	0.019434	213.9	29.13	0.11	0.33	0	0.02	0.12	0.42
33.791	24.5638	100	16.06	39.0775	16.044	0.388607	0.01943	229.5	29.318	0.3	0.12	0.1	0.03	0.18	0.27
33.791	24.5638	200	15.308	39.0545	15.276	1.194268	0.038838	200.6	29.92	0	0.39	0.01	0.09	0.33	0.18
33.791	24.5638	300	14.945	39.0229	14.898	1.494532	0.077638	212.1	30.423	0.04	0.17	0.21	0.13	0.26	0.19
33.791	24.5638	400	14.557	38.95	14.495	2.492972	0.145504	197.6	30.898	0.01	0.24	0.24	0.17	0.25	0.1
33.791	24.5638	500	14.098	38.8364	14.022	4.285612	0.184223	188.2	31.358	0	0.22	0.33	0.22	0.18	0.05
33.791	24.5638	600	13.962	38.8032	13.871	4.322522	0.213219	187.2	31.805	0.01	0.23	0.42	0.2	0.08	0.06
33.791	24.5638	700	13.865	38.776	13.759	3.235657	0.193752	187.5	32.248	0.01	0.21	0.36	0.2	0.18	0.05
33.791	24.5638	800	13.819	38.7638	13.697	3.650656	0.183985	187.4	32.691	0	0.06	0.36	0.38	0.16	0.04
33.502	28.0015	50	17.891	38.763	17.882	0.019448	0.019448	242.3	28.407	0.86	0.04	0	0.01	0.02	0.07

33.502	28.0015	75	16.988	38.7501	16.975	0.077766	0.019441	240	28.732	0.65	0.08	0.05	0.04	0.03	0.14
33.502	28.0015	100	16.782	38.83	16.765	0.447056	0.019437	231.5	28.954	0.53	0.13	0.04	0.03	0.1	0.16
33.502	28.0015	125	16.57	38.8669	16.549	0.174903	0.019434	230.4	29.144	0.41	0.13	0.02	0.05	0.12	0.28
33.502	28.0015	150	16.389	38.9432	16.364	0.24287	0.01943	229.4	29.357	0.35	0.21	0.04	0.03	0.1	0.26
33.502	28.0015	175	16.052	39.0154	16.023	1.01981	0.029137	219.4	29.604	0.19	0.2	0.02	0.05	0.2	0.34
33.502	28.0015	200	15.802	39.063	15.769	1.670209	0.048553	212.5	29.811	0.09	0.19	0.04	0.05	0.29	0.35
33.502	28.0015	250	15.312	39.0441	15.272	1.659981	0.067952	204.9	30.132	0.02	0.35	0.07	0.09	0.27	0.2
33.502	28.0015	300	14.944	39.002	14.897	2.067144	0.106754	199.8	30.407	0.01	0.32	0.16	0.15	0.18	0.18
33.502	28.0015	350	14.661	38.9541	14.606	1.998727	0.116431	194.8	30.656	0	0.36	0.22	0.1	0.22	0.1
33.502	28.0015	400	14.41	38.9065	14.348	3.259294	0.164905	191.9	30.898	0	0.2	0.25	0.21	0.23	0.1
33.502	28.0015	500	14.114	38.8424	14.038	2.501554	0.155135	187.8	31.359	0	0.26	0.24	0.19	0.22	0.09
33.502	28.0015	600	13.958	38.8037	13.867	2.752453	0.184143	177.8	31.807	0	0.15	0.24	0.17	0.41	0.03
33.502	28.0015	700	13.901	38.7867	13.794	2.945029	0.184064	184.8	32.248	0	0.18	0.27	0.18	0.32	0.04
33.502	28.0015	800	13.824	38.7644	13.702	4.367235	0.232403	184.8	32.69	0.01	0.07	0.42	0.38	0.09	0.04
33.502	28.0015	1000	13.777	38.7465	13.624	3.105749	0.20318	186.8	33.567	0	0.11	0.44	0.25	0.18	0.02
33.502	28.0015	1250	13.776	38.7397	13.583	2.831851	0.202965	188.5	34.659	0	0.17	0.38	0.29	0.13	0.02
33.502	28.0015	1500	13.828	38.7495	13.594	4.373655	0.183442	192	35.747	0.02	0.04	0.4	0.43	0.08	0.02
33.502	28.0015	1750	13.885	38.7589	13.609	3.279232	0.173606	193.5	36.828	0	0.15	0.42	0.26	0.12	0.04
33.502	28.0015	2000	13.939	38.7667	13.621	3.006058	0.173426	194.3	37.904	0.01	0.08	0.41	0.3	0.18	0.02
33.502	28.0015	2250	13.968	38.7648	13.607	2.155971	0.153998	194.6	38.975	0	0.19	0.37	0.18	0.24	0.02
33.502	28.0015	2500	13.999	38.7617	13.594	1.923005	0.15384	195.3	40.039	0.01	0.25	0.29	0.25	0.14	0.06
33.502	28.0015	2830	14.055	38.7609	13.592	2.861434	0.172838	194.5	41.436	0.01	0.12	0.35	0.32	0.16	0.03
33.215	32.002	50	18.183	39.0645	18.174	0.34028	0.029167	215.5	28.564	0.46	0.18	0	0	0.01	0.35
33.215	32.002	70	17.325	39.0137	17.313	0.184676	0.01944	238.7	28.829	0.71	0.06	0.02	0.03	0.06	0.12
33.215	32.002	100	17.095	39.0301	17.078	0.18464	0.019436	236.5	29.031	0.61	0.07	0.02	0.03	0.07	0.2
33.215	32.002	120	16.778	39.0208	16.758	0.34979	0.019433	230.8	29.19	0.51	0.11	0.02	0.03	0.1	0.22
33.215	32.002	150	16.631	39.0642	16.606	0.641156	0.019429	222.8	29.391	0.34	0.1	0.02	0	0.14	0.4
33.215	32.002	175	16.452	39.065	16.423	0.981015	0.048565	221.5	29.546	0.34	0.22	0.02	0.02	0.12	0.28
33.215	32.002	200	16.31	39.0738	16.277	0.942025	0.038846	219.7	29.697	0.28	0.16	0.02	0.06	0.15	0.32
33.215	32.002	250	15.781	39.0778	15.74	2.329989	0.077666	200	30.048	0.04	0.42	0	0.08	0.16	0.3

33.215	32.002	300	15.228	39.0286	15.18	2.16429	0.106759	188	30.361	0.01	0.31	0.07	0.11	0.22	0.28
33.215	32.002	350	14.756	38.9954	14.701	3.172706	0.155239	174.9	30.666	0	0.32	0.06	0.23	0.31	0.08
33.215	32.002	400	14.259	38.8637	14.198	1.83335	0.164904	184.9	30.9	0	0.32	0.16	0.16	0.27	0.1
33.215	32.002	500	13.954	38.7991	13.878	2.676073	0.184222	181.6	31.362	0.01	0.2	0.29	0.21	0.18	0.11
33.215	32.002	600	13.851	38.7729	13.76	2.820295	0.164759	180.5	31.807	0.01	0.25	0.21	0.33	0.13	0.07
33.215	32.002	700	13.756	38.7482	13.65	4.301279	0.222814	182.1	32.251	0	0.2	0.44	0.15	0.15	0.06
33.215	32.002	800	13.743	38.7427	13.622	2.624209	0.183985	182.6	32.692	0	0.17	0.3	0.29	0.2	0.04
33.215	32.002	900	13.727	38.736	13.59	2.865077	0.212945	185.5	33.131	0	0.12	0.36	0.23	0.2	0.08
33.215	32.002	1000	13.731	38.7355	13.578	3.366971	0.174154	187.5	33.57	0	0.15	0.35	0.36	0.1	0.04
33.215	32.002	1100	13.746	38.7376	13.577	2.727254	0.17408	191.7	34.007	0	0.15	0.42	0.25	0.15	0.03
33.215	32.002	1200	13.764	38.7406	13.579	3.238455	0.174007	189.7	34.444	0	0.12	0.35	0.35	0.14	0.04
33.215	32.002	1400	13.815	38.7538	13.598	3.35163	0.183519	188.9	35.317	0	0.09	0.41	0.28	0.16	0.06
33.215	32.002	1600	13.86	38.7623	13.609	3.31022	0.164063	191.3	36.185	0	0.16	0.28	0.43	0.09	0.03
34.224	33.225	50	17.725	38.8725	17.716	0.009723	0.029168	241.3	28.533	0.79	0.05	0	0.01	0.02	0.14
34.224	33.225	75	17.347	38.8704	17.334	0.009721	0.038883	230.1	28.736	0.61	0.08	0	0	0.06	0.24
34.224	33.225	100	16.995	38.8726	16.978	0.009719	0.019438	226	28.935	0.45	0.18	0.01	0.02	0.07	0.28
34.224	33.225	125	16.652	38.9256	16.631	0.544128	0.019433	227.6	29.17	0.38	0.16	0	0.04	0.11	0.3
34.224	33.225	150	16.467	39.0486	16.442	0.18457	0.029143	231	29.419	0.46	0.11	0.07	0.06	0.09	0.21
34.224	33.225	175	16.01	39.0715	15.981	1.107165	0.029136	219.7	29.657	0.17	0.1	0.03	0.07	0.23	0.4
34.224	33.225	200	15.845	39.0775	15.812	1.942102	0.029132	213.8	29.812	0.09	0.17	0.01	0.07	0.3	0.37
34.224	33.225	250	15.297	39.0492	15.257	1.72792	0.067952	194.2	30.14	0	0.36	0.03	0.15	0.31	0.16
34.224	33.225	300	14.895	38.979	14.848	2.765916	0.145575	188.6	30.4	0.01	0.29	0.06	0.17	0.3	0.17
34.224	33.225	350	14.475	38.9082	14.421	4.744519	0.213455	184.8	30.663	0.01	0.27	0.27	0.22	0.13	0.11
34.224	33.225	400	14.147	38.8426	14.086	4.617284	0.203704	183.8	30.909	0	0.17	0.27	0.28	0.19	0.08
34.224	33.225	500	13.928	38.795	13.852	3.635962	0.193918	181.1	31.364	0	0.24	0.29	0.22	0.17	0.07
34.224	33.225	600	13.829	38.7692	13.738	4.661715	0.222909	176.4	31.809	0.01	0.19	0.35	0.18	0.2	0.07
34.224	33.225	700	13.752	38.7573	13.646	4.301242	0.203437	181.5	32.26	0	0.17	0.27	0.37	0.16	0.03
34.224	33.225	800	13.742	38.7421	13.621	3.427934	0.193669	183	32.692	0	0.13	0.37	0.25	0.17	0.06
34.224	33.225	1000	13.746	38.7401	13.593	2.757433	0.164478	186	33.57	0	0.13	0.21	0.44	0.13	0.07
34.224	33.225	1250	13.786	38.7471	13.593	2.116631	0.144975	190.1	34.663	0	0.17	0.27	0.28	0.26	0.03

34.224	33.225	1500	13.845	38.7582	13.611	4.132271	0.212406	187.1	35.75	0.01	0.06	0.41	0.38	0.09	0.06
34.224	33.225	2000	13.943	38.7689	13.625	3.304731	0.173426	194.2	37.906	0.01	0.12	0.42	0.28	0.12	0.05
35.696	23.4219	50	16.994	39.0984	16.986	0.009719	0.019438	240	28.888	0.67	0.06	0.03	0.05	0.07	0.12
35.696	23.4219	75	16.229	39.0704	16.217	0.1749	0.019433	241.6	29.162	0.51	0.07	0.18	0.07	0.05	0.12
35.696	23.4219	100	16.042	39.0517	16.026	0.31089	0.029146	235.7	29.303	0.43	0.01	0.16	0.11	0.13	0.16
35.696	23.4219	125	15.875	39.045	15.855	0.563409	0.019428	234.9	29.448	0.38	0.04	0.19	0.09	0.13	0.18
35.696	23.4219	150	15.812	39.0459	15.788	0.796446	0.029138	232.6	29.574	0.39	0.05	0.22	0.09	0.11	0.14
35.696	23.4219	175	15.716	39.038	15.688	0.631251	0.019423	231.6	29.701	0.34	0.04	0.19	0.13	0.14	0.17
35.696	23.4219	200	15.5	39.0076	15.468	0.961315	0.048551	232.4	29.839	0.38	0.01	0.33	0.06	0.13	0.09
35.696	23.4219	250	15.421	39.0008	15.381	0.980512	0.04854	232.6	30.074	0.36	0.1	0.31	0.11	0.03	0.09
35.696	23.4219	300	15.413	39.0156	15.365	1.300582	0.067941	226.9	30.308	0.26	0.12	0.24	0.11	0.12	0.16
35.696	23.4219	350	15.314	39.0344	15.258	1.785425	0.077627	224.4	30.567	0.29	0.04	0.29	0.12	0.14	0.11
35.696	23.4219	400	15.102	39.0451	15.038	1.736438	0.077606	217.2	30.846	0.14	0.07	0.19	0.19	0.25	0.16
35.696	23.4219	450	14.98	39.0408	14.909	2.07547	0.096985	223.8	31.092	0.26	0.13	0.37	0.11	0.08	0.06
35.696	23.4219	500	14.861	39.0265	14.782	2.220436	0.106658	220.9	31.329	0.23	0.04	0.36	0.16	0.12	0.09
35.696	23.4219	550	14.795	39.0182	14.708	1.366863	0.087247	219.8	31.559	0.09	0.13	0.33	0.12	0.11	0.21
35.696	23.4219	600	14.754	39.0122	14.659	2.442372	0.125995	218.3	31.784	0.21	0.09	0.39	0.13	0.09	0.09
41.836	17.2546	50	14.525	38.8398	14.517	0.505212	0.019431	250.8	29.27	0.3	0.04	0.47	0.12	0.04	0.02
41.836	17.2546	75	14.321	38.8307	14.31	2.078841	0.019428	256	29.42	0.23	0.04	0.5	0.12	0.07	0.03
41.836	17.2546	100	14.123	38.8126	14.108	2.136833	0.019426	238	29.561	0.15	0.06	0.51	0.2	0.07	0.02
41.836	17.2546	125	14.031	38.8067	14.012	2.923216	0.029135	233.2	29.688	0.12	0.01	0.46	0.32	0.06	0.03
41.836	17.2546	150	14.002	38.8047	13.979	2.932597	0.019421	210.1	29.804	0.01	0.07	0.26	0.46	0.17	0.02
41.836	17.2546	175	13.982	38.8024	13.956	2.951694	0.019419	229.8	29.917	0.1	0.05	0.53	0.22	0.05	0.04
41.836	17.2546	200	13.979	38.8016	13.949	2.912539	0.048542	226.2	30.029	0.08	0.04	0.51	0.25	0.04	0.07
41.836	17.2546	250	13.98	38.8015	13.942	2.921618	0.067945	220.2	30.251	0.06	0.06	0.55	0.19	0.09	0.05
41.836	17.2546	300	13.978	38.8006	13.933	2.940397	0.097043	206.2	30.473	0.01	0.09	0.45	0.22	0.18	0.05
41.836	17.2546	400	13.966	38.796	13.906	2.880936	0.116401	205	30.915	0.01	0.08	0.44	0.27	0.12	0.08
41.836	17.2546	450	13.959	38.7935	13.891	2.996695	0.126075	209.3	31.136	0.02	0.1	0.47	0.25	0.11	0.06
41.836	17.2546	500	13.88	38.775	13.804	2.889386	0.164831	199.9	31.361	0.02	0.15	0.54	0.14	0.11	0.05
41.836	17.2546	550	13.778	38.755	13.695	3.257108	0.164794	201.1	31.59	0.02	0.14	0.58	0.15	0.06	0.04

41.836	17.2546	600	13.64	38.7326	13.55	3.392045	0.145373	204.7	31.826	0.01	0.1	0.58	0.2	0.08	0.02
41.836	17.2546	650	13.55	38.7247	13.453	3.391272	0.174408	202.1	32.061	0.03	0.08	0.6	0.16	0.13	0
41.836	17.2546	700	13.407	38.7074	13.303	3.429232	0.096871	224.2	32.301	0.07	0.01	0.71	0.2	0.01	0.01
41.836	17.2546	750	13.314	38.703	13.203	1.69485	0.096849	228.1	32.54	0.06	0.01	0.63	0.27	0.03	0
41.836	17.2546	800	13.268	38.7015	13.149	3.476089	0.038731	227.9	32.77	0.03	0	0.59	0.32	0.06	0
41.836	17.2546	850	13.234	38.7019	13.108	3.484999	0.087125	213.3	32.999	0.01	0.01	0.65	0.3	0.03	0
41.836	17.2546	950	13.181	38.7021	13.04	1.654649	0.087087	219.7	33.452	0	0.04	0.64	0.3	0.02	0
40.234	18.8377	50	15.985	38.8893	15.977	0.155495	0.019437	248.4	28.972	0.46	0.1	0.19	0.09	0.08	0.08
40.234	18.8377	75	15.409	38.4089	15.397	0.417944	0.029159	234.9	28.847	0.34	0.18	0.3	0.11	0.01	0.05
40.234	18.8377	100	15.261	38.9288	15.245	1.194879	0.019429	232.2	29.393	0.28	0.05	0.29	0.16	0.13	0.1
40.234	18.8377	125	15.119	38.9231	15.099	1.107299	0.058279	232.5	29.532	0.3	0.1	0.35	0.13	0.09	0.03
40.234	18.8377	150	15.053	38.923	15.029	1.388811	0.067984	230.5	29.658	0.33	0.01	0.37	0.16	0.06	0.07
40.234	18.8377	175	14.977	38.9161	14.95	1.786788	0.097108	232.3	29.781	0.33	0.1	0.44	0.07	0.01	0.05
40.234	18.8377	200	14.918	38.9336	14.887	2.437085	0.106805	232.2	29.919	0.33	0.08	0.46	0.06	0.03	0.05
40.234	18.8377	250	14.801	38.9278	14.762	2.785967	0.106779	231.1	30.163	0.35	0.01	0.41	0.14	0.04	0.05
40.234	18.8377	300	14.708	38.9246	14.661	3.425841	0.106754	231.8	30.404	0.34	0.03	0.52	0.06	0.04	0.01
40.234	18.8377	350	14.669	38.9322	14.614	3.813168	0.10673	232.5	30.639	0.25	0.12	0.38	0.17	0.08	0
40.234	18.8377	400	14.635	38.9378	14.573	4.06452	0.097005	232.8	30.872	0.3	0	0.49	0.11	0.03	0.06
40.234	18.8377	450	14.461	38.9018	14.391	4.228469	0.096983	226.4	31.106	0.21	0	0.39	0.31	0.07	0.02
40.234	18.8377	500	14.23	38.8449	14.153	3.975426	0.12605	221.3	31.336	0.19	0.01	0.54	0.1	0.15	0.01
40.234	18.8377	575	14.208	38.8498	14.12	4.371527	0.135702	207.8	31.676	0.08	0.06	0.51	0.17	0.09	0.09
40.234	18.8377	600	14.026	38.8004	13.934	3.198325	0.106611	223.8	31.79	0.16	0.04	0.62	0.14	0.01	0.02
40.234	18.8377	650	13.974	38.7897	13.875	3.061971	0.125967	223.3	32.015	0.13	0.06	0.6	0.12	0.08	0.01
40.234	18.8377	700	13.861	38.7733	13.755	1.68564	0.087188	219	32.249	0.05	0.07	0.58	0.16	0.12	0.01
40.234	18.8377	750	13.625	38.7527	13.512	2.673105	0.135592	222	32.507	0.11	0.01	0.7	0.13	0.01	0.03
40.234	18.8377	800	13.564	38.7477	13.443	2.759654	0.135562	219	32.738	0.07	0.03	0.68	0.18	0.04	0.01
37.707	18.5186	65	14.882	38.8313	14.872	0.806415	0.019432	219.1	29.247	0.04	0.26	0.14	0.28	0.13	0.14
37.707	18.5186	85	14.784	38.8338	14.771	1.680656	0.01943	222.1	29.36	0.1	0.1	0.27	0.21	0.2	0.13
37.707	18.5186	100	14.716	38.8577	14.7	2.020475	0.019428	221.9	29.461	0.08	0.08	0.24	0.28	0.22	0.11
37.707	18.5186	125	14.669	38.8763	14.65	2.505835	0.03885	196	29.597	0.01	0.23	0.07	0.3	0.26	0.13

37.707	18.5186	150	14.653	38.8806	14.63	2.690065	0.097114	200	29.715	0	0.2	0.19	0.18	0.31	0.11
37.707	18.5186	175	14.817	38.9471	14.79	3.476268	0.145654	206	29.84	0.14	0.1	0.37	0.13	0.12	0.14
37.707	18.5186	200	14.862	38.9756	14.831	3.61178	0.126218	185.3	29.963	0.01	0.33	0.07	0.23	0.25	0.12
37.707	18.5186	250	14.577	38.9198	14.538	4.51366	0.165016	191.7	30.206	0.03	0.2	0.22	0.23	0.28	0.04
37.707	18.5186	300	14.409	38.8867	14.363	2.989012	0.10675	195.2	30.441	0.01	0.16	0.16	0.27	0.35	0.06
37.707	18.5186	350	14.23	38.8471	14.177	2.920425	0.126131	188.5	30.672	0.01	0.21	0.16	0.3	0.27	0.07
37.707	18.5186	400	14.138	38.8295	14.077	3.268985	0.126103	190.6	30.901	0	0.26	0.24	0.29	0.17	0.05
37.707	18.5186	500	13.972	38.7943	13.896	3.936569	0.164832	194	31.355	0.01	0.14	0.39	0.3	0.09	0.07
37.707	18.5186	600	13.884	38.7763	13.793	3.99301	0.184144	191.2	31.803	0	0.16	0.36	0.3	0.16	0.03
37.707	18.5186	700	13.831	38.7627	13.725	5.405683	0.251878	175.5	32.247	0	0.22	0.47	0.19	0.08	0.04
37.707	18.5186	850	13.759	38.7439	13.63	5.295713	0.232353	183.9	32.911	0.01	0.05	0.34	0.49	0.1	0.01
37.707	18.5186	1000	13.73	38.7328	13.577	5.040786	0.232205	183.7	33.569	0.02	0.04	0.44	0.41	0.06	0.03
37.707	18.5186	1250	13.742	38.731	13.55	4.822826	0.222295	193.5	34.663	0.03	0.05	0.5	0.34	0.06	0.03
37.707	18.5186	1500	13.764	38.7313	13.531	2.935068	0.154477	196.8	35.751	0.01	0.06	0.46	0.28	0.14	0.05
37.707	18.5186	1750	13.786	38.7296	13.512	4.581259	0.20254	192.6	36.833	0.02	0.02	0.49	0.35	0.09	0.03
37.707	18.5186	2000	13.803	38.7266	13.487	4.441614	0.211964	196.2	37.911	0.03	0.03	0.44	0.43	0.04	0.04
37.707	18.5186	2250	13.824	38.7235	13.465	4.533279	0.182871	188.4	38.983	0.02	0.04	0.38	0.48	0.05	0.03
37.707	18.5186	2500	13.85	38.721	13.448	4.499784	0.182684	200.2	40.05	0.05	0.04	0.43	0.41	0.04	0.03
37.707	18.5186	3000	13.912	38.7191	13.421	4.308314	0.191907	200.5	42.171	0.09	0.03	0.54	0.28	0.05	0.01

Annexe IV :

Les résultats du modèle d'estimation de la variation de l'acidification en fonction du CO₂ anthropique dans les deux bassins Occidental (VII.2) et Oriental (VII.3) de la Mer Méditerranée

A.IV.1. Sommaire numérique du modèle dans le bassin Occidental

Rank 3 Eqn 6070 High Precision Polynomial Order 20

r² Coef Det DF Adj r² Fit Std Err F-value
0.9999961781 0.9999929677 0.0015804402 340141.41937

Parm	Value	Std Error	t-value	95% Confidence Limits		P> t
a	-6.6929e-06	0.001573425	-0.00425374	-0.00324091	0.003227528	0.99664
b	-0.00185498	0.000576116	-3.21980475	-0.00303921	-0.00067076	0.00343
c	5.6292e-05	6.27818e-05	0.896630697	-7.2758e-05	0.000185342	0.37814
d	-3.6891e-06	2.96109e-06	-1.24587071	-9.7758e-06	2.39748e-06	0.22392
e	1.17862e-07	7.74296e-08	1.522180325	-4.1297e-08	2.77021e-07	0.14003
f	-2.2083e-09	1.27462e-09	-1.73252955	-4.8284e-09	4.11703e-10	0.09503
g	2.6747e-11	1.42511e-11	1.876840962	-2.5465e-12	5.60405e-11	0.07181
h	-2.2374e-13	1.13714e-13	-1.96760285	-4.5749e-13	9.9985e-15	0.05987
i	1.35237e-15	6.69881e-16	2.018824824	-2.4588e-17	2.72933e-15	0.05393
j	-6.092e-18	2.9829e-18	-2.04230050	-1.2223e-17	3.94605e-20	0.05139
k	2.08863e-20	1.02037e-20	2.046944005	-8.7603e-23	4.18603e-20	0.05090
l	-5.5244e-23	2.70915e-23	-2.03915240	-1.1093e-22	4.43679e-25	0.05172
m	1.13562e-25	5.61245e-26	2.023393515	-1.8036e-27	2.28927e-25	0.05343
n	-1.8176e-28	9.07562e-29	-2.00274007	-3.6831e-28	4.79096e-30	0.05574
o	2.25625e-31	1.13993e-31	1.979283430	-8.6915e-33	4.59942e-31	0.05846
p	-2.1492e-34	1.09965e-34	-1.95443346	-4.4095e-34	1.1117e-35	0.06148
q	1.54038e-37	7.98484e-38	1.929129652	-1.0093e-38	3.18169e-37	0.06470
r	-8.0338e-41	4.21945e-41	-1.90398784	-1.6707e-40	6.39422e-42	0.06803
s	2.87682e-44	1.53071e-44	1.879401645	-2.696e-45	6.02324e-44	0.07144
t	-6.3228e-48	3.40737e-48	-1.85561262	-1.3327e-47	6.8119e-49	0.07488
u	6.4289e-52	3.50777e-52	1.832758763	-7.8143e-53	1.36392e-51	0.07831

Area Xmin-Xmax Area Precision

-1018.920151 1.149861e-10

Function min	X-Value	Function max	X-Value
-1.719274940	992.15430357	-6.69294e-06	1.592014e-10
1st Deriv min	X-Value	1st Deriv max	X-Value
-0.002827912	297.99888054	0.0061041014	1000.0000000
2nd Deriv min	X-Value	2nd Deriv max	X-Value
-1.27908e-05	950.00000000	0.0012194684	1000.0000000

Soln Vector Covar Matrix

GaussElim LUDecomp

r ² Coef Det	DF Adj r ²	Fit Std Err	Max Abs Err
0.9999961781	0.9999929677	0.0015804402	0.0046975422

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Statistic	P>F
Regr	16.992045	20	0.84960225	340141	0.00000

Error	6.4942572e-05	26	2.4977912e-06
Total	16.99211	46	

A.IV.2. Sommaire numérique du modèle dans le bassin Occidental

Rank 1 Eqn 6870 Chebyshev=>Std Polynomial Order 20

r ² Coef Det	DF Adj r ²	Fit Std Err	F-value
0.9999961711	0.9999929548	0.0015864855	339519.49829

Parm	Value	Std Error	t-value	95% Confidence Limits	P> t
a	-5.2296e-06				
b	-0.00179384				
c	5.75058e-05				
d	-3.7515e-06				
e	1.19781e-07				
f	-2.2439e-09				
g	2.71815e-11				
h	-2.2745e-13				
i	1.37527e-15				
j	-6.1973e-18				
k	2.12539e-20				
l	-5.6228e-23				
m	1.156e-25				
n	-1.8503e-28				
o	2.29678e-31				
p	-2.1876e-34				
q	1.56769e-37				
r	-8.1748e-41				
s	2.92675e-44				
t	-6.4311e-48				
u	6.53758e-52				

Area Xmin-Xmax Area Precision

-1003.594114	1.842068e-10		
Function min	X-Value	Function max	X-Value
-1.721373582	992.18878004	-5.22964e-06	1.592014e-10
1st Deriv min	X-Value	1st Deriv max	X-Value
-0.002793500	351.85781953	0.0061503370	1000.0000000
2nd Deriv min	X-Value	2nd Deriv max	X-Value
-4.5416e-05	960.00000000	0.0012318810	1000.0000000

Soln Vector Covar Matrix

GaussElim LUDecom

r ² Coef Det	DF Adj r ²	Fit Std Err	Max Abs Err
0.9999961711	0.9999929548	0.0015864855	0.0047171896

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Statistic	P>F
Regr	17.090978	20	0.85454892	339519	0.00000
Error	6.5440342e-05	26	2.5169362e-06		
Total	17.091044	46			