



**HAL**  
open science

# Le système des carbonates influencé par la diagenèse précoce dans les sédiments côtiers méditerranéens en lien avec l'acidification des océans

Jens Rassmann

► **To cite this version:**

Jens Rassmann. Le système des carbonates influencé par la diagenèse précoce dans les sédiments côtiers méditerranéens en lien avec l'acidification des océans. Sciences de la Terre. Université Paris Saclay (COMUE), 2016. Français. NNT: 2016SACLV110 . tel-01523567

**HAL Id: tel-01523567**

**<https://theses.hal.science/tel-01523567>**

Submitted on 16 May 2017

**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.

NNT : 2016SACLV110

THÈSE DE DOCTORAT  
DE L'UNIVERSITÉ PARIS-SACLAY  
PRÉPARÉE À L'UNIVERSITÉ DE VERSAILLES  
SAINT-QUENTIN-EN-YVELINES

Ecole doctorale n°129  
Sciences de l'environnement d'Ile-de-France  
Spécialité de doctorat : Océanographie  
par

**M. Jens Rassmann**

Le système des carbonates influencé par la diagenèse précoce dans les  
sédiments côtiers méditerranéens en lien avec l'acidification des océans

Thèse présentée et soutenue à Gif-sur-Yvette, le 28 Novembre 2016.

Composition du Jury :

M.	MATTHIEU ROY-BARMAN	Professeur	(Président du jury)
	UVSQ, LSCE, France		
M.	ALFONSO MUCCI	Professeur	(Rapporteur)
	McGill University, Canada		
M.	LIONEL DENIS	Professeur	(Rapporteur)
	Université de Lille 1, France		
M	FRÉDÉRIC GAZEAU	Chargé de recherche	(Examineur)
	LOV, UPMC, France		
Mme.	LUCIE PASTOR	Chargé de recherche	(Examinatrice)
	IFREMER, France		
M.	CHRISTOPHE RABOUILLE	Chercheur	(Directeur de thèse)
	CEA, LSCE, France		
M.	BRUNO LANSARD	Maitre de conférences	(Co-directeur de thèse)
	UVSQ, LSCE, France		



## Préface

Le travail exposé dans cette thèse est un travail d'équipe qui contribue à la compréhension des liens entre le système des carbonates et la diagenèse précoce dans les sédiments marins côtiers. Ma thèse s'est déroulée pendant trois ans, une période bien trop courte pour répondre à toutes les questions que je me suis posées au départ sur ce système et encore plus courte pour répondre à toutes les questions qui ont été posées pendant ce travail.

Cette thèse se base sur des campagnes de terrain et des mesures expérimentales et son déroulement a été influencé par de nombreux aléas météorologiques et techniques. Il arrive parfois de passer des journées à bord d'un navire dans un port parce que les conditions météorologiques ne permettent pas d'effectuer les opérations souhaitées en mer. Puis, une fois les instruments déployés, nous ne sommes pas à l'abri des nombreuses erreurs et pannes qui peuvent se produire.

Mais quelque part, ce sont aussi ces aléas qui contribuent au charme de ce travail : Improviser, bricoler et réparer du matériel avec les moyens du bord, trouver un remplacement pour du matériel cassé etc. et au final obtenir quand même de bons résultats.

Le format de ma thèse, dit «sur article» est peut-être moins facile d'accès qu'une thèse dite «sur chapitre» dans laquelle les chapitres se suivent et se complètent, mais ce format permet de se focaliser plus sur le contenu scientifique. Les chapitres se trouvent sous forme d'un article qui a déjà été publié avant la finalisation de ce manuscrit (Chapitre 3, Carbonate chemistry in sediment porewaters of the Rhône River delta driven by early diagenesis (north-western Mediterranean)) et les trois autres qui sont en cours de finalisation et prévus d'être publiés prochainement. Ainsi, les chapitres sont plus ou moins indépendants (mais pas sans lien entre eux) et peuvent être lus dans n'importe quel ordre. A la fin du manuscrit se trouvent des données en annexe qui n'ont pas été utilisées dans les articles, mais qui complètent leur contenu.

Un deuxième avantage de la thèse sur article est que le contenu scientifique est publié en anglais, ce qui rend la thèse plus accessible pour un public scientifique international. En revanche, l'introduction, la description des matériels et méthodes et la conclusion sont rédigées en français. Pour lire la thèse dans son intégralité, il faut donc comprendre l'anglais et le français.



## Remerciements

En premier lieu, je souhaite remercier Bruno Lansard et Christophe Rabouille de m'avoir accepté en tant que thésard. Vous avez toujours été de bons partenaires de travail et nous avons eu beaucoup de discussions scientifiques très riches, vivantes et variées. Grâce à vous, j'ai pu énormément élargir mes connaissances sur la biogéochimie et les carbonates. Je vous remercie également d'avoir été patients pendant les moments difficiles et de m'avoir donné la possibilité de participer à une campagne océanographique au Québec et à deux grandes conférences internationales. En dehors de nos activités scientifiques, nos conversations ont enrichi mon horizon culturel et aidé à «décrocher» de la science par moments.

Je remercie mes deux rapporteurs Alfonso Mucci et Lionel Denis pour leur relecture critique de ma thèse et leurs nombreux commentaires pour améliorer mon manuscrit. Alfonso, je te remercie également pour la place que tu m'as offert à bord du Coriolis-II en Septembre 2014 et j'espère qu'on va pouvoir renouveler cette expérience bientôt.

Je souhaite également remercier Frédéric Gazeau pour m'avoir accueilli pendant deux mois au LOV pour mener l'expérience ACIBIOS. Tu as été d'une grande aide sur place et je te remercie également pour ton suivi en tant que membre de mon comité de thèse. Tes commentaires ont été une grande aide pour l'amélioration de mes travaux et je te remercie d'être examinateur de ma thèse.

Un grand merci aussi à Lucie Pastor et Matthieu Roy-Barman pour l'examen de ma thèse et pour leur apport scientifique au sujet. Lucie, qu'est-ce que j'aurais fait sans cet article de modélisation que tu as rédigé avec Cécile sur la biogéochimie dans les sédiments du prodelta du Rhône ?

Sans coopération et l'aide technique, les données contenues dans cette thèse n'auraient jamais pu être acquises et rassemblées. Bruno Bombled, je te remercie d'abord pour l'assistance technique, mais aussi pour ta présence, ton amitié et ton engagement en dehors du cadre professionnel. Tu es un bon ami sur lequel on peut compter. Merci beaucoup aussi à toi Lara Pozzato, pour ton soutien technique sur le terrain et tes nombreux conseils pendant toute cette période. Pour les aides techniques, je remercie également Samir Alliouane et Frank Petit, sans vous l'expérience ACIBIOS aurait été beaucoup plus difficile à réaliser. Pour la bonne coopération avec toi pendant cette expérience, un grand merci à toi Christian Grenz de nous avoir soutenu avec ton matériel et pour ton expérience avec les incubations de carottes. Cécile Cathalot, Eryn Eitel et Martial Taillefert fût également d'une grande aide sur le terrain. Martial, tu m'as appris énormément de choses sur la chimie du fer et ta machine est d'enfer (quand elle fonctionne) !

Un grand merci aussi à toi, Serge Miska pour ton aide avec les mesures de DRX qui nous ont occupés un bon moment. Je remercie également Stéphanie Duchamp-Alphonse pour son manocalcimètre et Franck Bassinot et Sophie Sepulcre pour les échanges intéressants que j'ai eu avec vous et les contacts que vous m'avez aidé à établir.

Claude Mignon et Mohamed Herbal, vous avez été d'une grande aide technique et les comparaisons de DIC et TA qu'on a pu faire avec vous au SNAPO-CO2 nous ont donné une bonne évaluation de notre qualité de travail. Je remercie également tous les gens qui ont fait des analyses pour cette thèse dans des endroits différents : Céline Liorzou et Christophe Brandily à Brest, Patrick Raimbault à Marseille et Gaël Monvoisin à Orsay.

Sandra Arndt, vielen lieben Dank für die Woche Modelisation, die du mir in deiner Gruppe ermöglicht hast und die viele Zeit, die du für mich hattest. Ich habe viel gelernt, du hast mir viele gute Artikel empfohlen und ich habe Geschmack für Ale entwickelt.

Andrew Dale, thank you so much for the discussions we had and all the articles you have sent me.

Frau Kasten, vielen Dank für die ausführlichen Einsichten in die AOM. Ich denke, die Artikel habe viel zum Verständnis unseres Systems beigetragen.

Patrick Laceby, thank you very much for correcting my English in this Biogeosciences article, what a show!

Alexandra, Gwenaëlle et Mélanie, je vous remercie chaleureusement pour votre accueil à Rimouski. Ces deux mois resteront un très bon souvenir. Je me suis vraiment senti bien chez vous. Surtout toi, Mélanie, tu m'as fait découvrir tellement de choses de la culture québécoise et surtout la nature magnifique que vous avez chez vous. Prenez-en bien soin.

Und zu guter Letzt, un grand merci à tous mes amis et collègues qui m'ont soutenu, aidé à garder le morale et rendu les journées plus belles, merci beaucoup à vous, Evelin, Manu (me has trincado la esponja!), Macaréna (café olé!), Naoufel, Marion, Elian, Pierre, Benjamin, Mathilde, Marion, Fréd, Mingze, Quentin, Sarah, Greg, Pablo, Sami, Solan, Jer, Elisa, Raf, Niki, Pierre, Jérémie, Tom, Marlis, Maurice, Adrien et tous les autres que je suis en train d'oublier ici.

Vielen Dank auch an euch meine lieben Eltern, die ihr mich immer unterstützt habt, nie den Glauben an mich aufgabt und jedes Mal geduldig gewartet habt, bis ich kurz mal wieder vorbeigeflogen kam.

Et mille dolci baci para ti mia stella cadente, wilde Vögel fliegen!



Ce travail de thèse a été effectué dans le cadre du programme MERMEX avec un soutien financier de MERMEX Rivers et AMORAD et dans le cadre du projet ACIBIOS (IPSL).

# Table des matières

Table des figures	x <i>i</i>
Liste des tableaux	x <i>iii</i>
Table des abréviations	x <i>iv</i>
Liste des symboles	xv
Abstract	xvi
Résumé	xvii
<b>1 Introduction</b>	<b>1</b>
1.1 Un champs d'étude d'actualité	1
1.2 Le cycle du carbone	2
1.2.1 Le cycle naturel du carbone	2
1.2.2 Le cycle océanique du carbone	4
1.2.3 Le système des carbonates	5
1.2.4 Les perturbations anthropiques du cycle du carbone et l'acidification des océans	6
1.2.5 Les variations du cycle du carbone dans l'océan côtier	6
1.2.6 Rôle des sédiments côtiers dans le contexte de l'acidification des océans : la pompe anaérobie	8
1.3 La diagenèse précoce	9
1.3.1 Description générale des sédiments marins	9
1.3.2 Mécanismes de transport	11
1.3.3 Interactions entre la minéralisation de la matière organique et le système des carbonates dans les sédiments	12
1.3.4 Processus aérobiques	13
1.3.5 Processus anaérobiques	14
1.4 L'état d'oxydation de la matière organique	16
1.5 Interactions entre l'acidification des océans et la diagenèse précoce	16
1.6 Le prodelta du Rhône	17
1.7 Variations spatiales et temporelles	18
1.8 La rade de Villefranche-sur-Mer	19
1.9 Les objectifs scientifiques de ce travail	19
<b>2 Matériels et Méthodes</b>	<b>21</b>
2.1 Du travail de terrain	21
2.2 Mes contributions à l'analyse des échantillons	22
2.3 Prélèvement d'eau	24

2.4	Température et salinité . . . . .	25
2.5	Le micro-profileur benthique . . . . .	26
2.5.1	Microélectrodes à oxygène . . . . .	28
2.5.2	Microélectrodes de pH . . . . .	29
2.5.3	Capteur de résistivité . . . . .	31
2.6	La chambre benthique . . . . .	32
2.7	Carottage et extraction des eaux interstitielles . . . . .	35
2.8	Mesures des paramètres du système des carbonates . . . . .	38
2.8.1	Le carbone inorganique dissous (DIC) . . . . .	38
2.8.2	L'alcalinité totale (TA) . . . . .	42
2.8.3	Intercomparaisons . . . . .	47
2.8.4	Le pH de l'eau de mer . . . . .	51
2.9	Calcul des paramètres du système des carbonates . . . . .	54
2.10	Calcium dissous . . . . .	56
2.11	Oxygène dissous . . . . .	57
2.12	Mesure optique de l'oxygène dissous (optode) . . . . .	58
2.13	Ammonium . . . . .	58
2.14	Sulfates . . . . .	59
2.15	Méthane . . . . .	59
2.16	Les isotopes du carbone inorganique dissous ( $\delta^{13}\text{C}$ et $\Delta^{14}\text{C}$ du DIC) . . . . .	61
2.17	La porosité . . . . .	62
2.18	Analyse de la minéralogie des sédiments par rayons-X . . . . .	63
2.18.1	La technique $\theta - \theta$ . . . . .	63
2.18.2	Configuration du diffractomètre utilisé et interprétation des diffractogrammes . . . . .	65
2.18.3	Quantification des proportions de calcite et d'aragonite . . . . .	65
2.19	Manocalcimètre . . . . .	68
<b>3</b>	<b>Carbonate chemistry and early diagenesis</b> . . . . .	<b>71</b>
3.1	Introduction . . . . .	72
3.2	Study site and methods . . . . .	75
3.2.1	The Rhône River delta . . . . .	75
3.2.2	Sampling stations . . . . .	77
3.2.3	In situ measurements . . . . .	79
3.2.4	Calculation of oxygen fluxes across the sediment–water interface . . . . .	79
3.2.5	Sampling and <i>ex situ</i> measurements . . . . .	80
3.2.6	Calculation of carbonate speciation, $\text{CaCO}_3$ saturation states and pH in porewaters . . . . .	81
3.3	Results . . . . .	82
3.3.1	Bottom waters . . . . .	82
3.3.2	The oxic layer . . . . .	82
3.3.3	DIC and TA porewater concentrations and calculated pH . . . . .	84
3.3.4	Calcium and sulfate concentrations . . . . .	85
3.3.5	Solid carbonates and calcium carbonate saturation state . . . . .	87
3.4	Discussion . . . . .	88
3.4.1	Principal diagenetic reactions and their influence on the carbonate system . . . . .	88
3.4.2	The impact of oxic and suboxic processes on the carbonate system . . . . .	90
3.4.3	Sulfate reduction and its impact on carbonate chemistry . . . . .	93
3.5	Conclusions . . . . .	96
3.6	Data availability . . . . .	97

3.7	Acknowledgements . . . . .	97
<b>4</b>	<b>Benthic-pelagic DIC and TA fluxes</b>	<b>99</b>
4.1	Introduction . . . . .	100
4.2	Study site and methods . . . . .	102
4.2.1	<i>In situ</i> benthic chamber deployment . . . . .	103
4.2.2	<i>In situ</i> micro-profiling of O <sub>2</sub> and pH . . . . .	104
4.2.3	Bottom seawater sampling, sediment coring, porewater extraction and sample analysis . . . . .	104
4.3	Results . . . . .	106
4.4	Discussion . . . . .	113
4.4.1	Benthic fluxes indicating uncoupled aerobic and anaerobic processes . . . . .	113
4.4.2	Sulfate reduction as the dominant DIC and TA producer . . . . .	114
4.4.3	Anaerobic oxidation of methane leading to carbonate precipitation . . . . .	115
4.4.4	Precipitation of iron-sulfide minerals . . . . .	116
4.5	Conclusion . . . . .	117
4.6	Aknowledgements . . . . .	118
<b>5</b>	<b>Origin of mineralized organic matter</b>	<b>119</b>
5.1	Introduction . . . . .	120
5.2	Materiel and methods . . . . .	122
5.2.1	Sampling site . . . . .	122
5.2.2	Sediment coring and porewater extraction . . . . .	124
5.2.3	Seawater sampling and suspended particles . . . . .	124
5.2.4	Analysis and data treatment . . . . .	124
5.2.5	Isotopic signature of the metabolic DIC fraction . . . . .	126
5.3	Results . . . . .	127
5.3.1	The chemistry of porewaters . . . . .	127
5.3.2	Isotopic signature of the mineralized OM . . . . .	132
5.4	Discussion . . . . .	134
5.4.1	Preferential remineralization of N-rich organic matter . . . . .	134
5.4.2	Transition from terrestrial-dominated to marine-dominated sediments . . . . .	135
5.4.3	The importance of riverine primary production in the local carbon cycling . . . . .	136
5.5	Conclusion . . . . .	138
5.6	Acknowledgements . . . . .	139
<b>6</b>	<b>Carbonated sediments and ocean acidification</b>	<b>141</b>
6.1	Introduction . . . . .	142
6.2	Materials and methods . . . . .	145
6.2.1	Study site and sampling . . . . .	145
6.2.2	Experimental setup . . . . .	147
6.2.3	Sediment-water flux measurements . . . . .	148
6.2.4	<i>In situ</i> and <i>ex situ</i> microprofiling and calculation of diffusive oxygen uptake rates . . . . .	149
6.2.5	Liquid phase analyses . . . . .	150
6.2.6	Solid phase analyses . . . . .	152
6.2.7	Meiofauna . . . . .	153
6.3	Results . . . . .	153
6.3.1	Conditions in the header tanks . . . . .	153
6.3.2	Microprofiles and porewater analyses . . . . .	155
6.3.3	Sediment cores incubations and quantification of sediment-water fluxes . . . . .	157

6.3.4	Calcium carbonates, Calcium carbonate saturation state and calculated pH . . . . .	158
6.3.5	Meiofauna densities and taxonomic composition . . . . .	159
6.4	Discussion . . . . .	162
6.4.1	Early diagenesis in Villefranche Bay sediments . . . . .	162
6.4.2	Impact of acidification on carbonate sediments . . . . .	165
6.4.3	Impact of acidification on meiofauna . . . . .	169
6.5	Conclusions . . . . .	171
6.6	Acknowledgements . . . . .	172
6.7	Appendix . . . . .	173
6.7.1	Meiofauna taxa and densities . . . . .	173
<b>7</b>	<b>Synthèse et perspectives</b>	<b>175</b>
7.1	Diagenèse précoce et chimie des carbonates . . . . .	175
7.1.1	Les sédiments du prodelta du Rhône : un fort gradient biogéochimique de l'embouchure vers le large . . . . .	175
7.1.2	La diagenèse oxygène . . . . .	176
7.1.3	La pompe anaérobie dans le prodelta du Rhône . . . . .	176
7.1.4	Bilan de DIC et de TA . . . . .	182
7.2	Traçage des sources de matière organique . . . . .	185
7.3	Variations temporelles dans les sédiments . . . . .	185
7.3.1	Variations temporelles . . . . .	185
7.3.2	Caractéristiques biogéochimiques permanentes . . . . .	187
7.4	Diagenèse précoce et acidification des océans . . . . .	190
7.5	Perspectives . . . . .	191
7.5.1	Variabilité temporelle . . . . .	192
7.5.2	FeS ou FeS <sub>2</sub> . . . . .	192
7.5.3	ACIBIOS-II combinaison de paramètres et du cycle journalier . . . . .	192
7.5.4	Un piégeage de CO <sub>2</sub> dynamique ? . . . . .	193
7.5.5	Modélisation de la diagenèse précoce avec le modèle BRNS . . . . .	193
7.5.6	Les pressions anthropiques sur les systèmes estuariens . . . . .	194
<b>Annexes</b>		<b>197</b>
7.6	Relations entre DIC, TA et S à l'embouchure du Rhône . . . . .	197
7.7	Pression partielle de CO <sub>2</sub> dans les eaux du Rhône vers le large . . . . .	198
7.8	Consequences of DIC and TA fluxes for bottom water carbonate chemistry . . . . .	198
7.9	Influence de l'acidification des océans sur des flux de silicates et phosphates . . . . .	199
7.10	Les paramètres du titrateur d'alcalinité (TIM) pour 3 ml . . . . .	200
7.11	Interférences de rayons-X sur un réseau cristallin . . . . .	201
7.12	Préparation d'un échantillon de poudre pour l'analyse DRX . . . . .	202
7.13	Comparaison de la mesure de porosité par pesée et par résistivité . . . . .	204
7.14	Mesures de calcium dissout et de pCO <sub>2</sub> dans la couche oxygène . . . . .	204
7.15	FTIR - une méthode rapide pour déterminer la minéralogie du sédiment . . . . .	205
<b>Bibliographie</b>		<b>206</b>

## Table des figures

1.1	Le cycle du carbone . . . . .	3
1.2	Le cycle du carbone dans l'océan côtier . . . . .	7
1.3	Zonation biogéochimique dans les sédiments . . . . .	10
1.4	Bathymétrie du prodelta du Rhône . . . . .	17
2.1	Profils de ( $Br^-$ ) dans les eaux interstitielles . . . . .	25
2.2	Microprofileur benthique . . . . .	27
2.3	Schéma d'une microélectrode d'oxygène . . . . .	28
2.4	Capteur de résistivité . . . . .	30
2.5	Microcapteurs de $H_2S$ , $O_2$ , pH, résistivité et une référence . . . . .	30
2.6	Chambre benthique . . . . .	33
2.7	Evolution temporelle d'une concentration dans la chambre benthique . . . . .	34
2.8	Carottier monotube UWITEC® . . . . .	35
2.9	Extraction des eaux interstitielles . . . . .	36
2.10	Composition d'un rhizon . . . . .	37
2.11	Spéciation du DIC . . . . .	40
2.12	Dérive de l'analyseur de DIC sur 24 h . . . . .	41
2.13	Cellule de titrage fermée . . . . .	43
2.14	Courbe de titrage DIC/TA . . . . .	43
2.15	Titration de Graan . . . . .	46
2.16	Corrélation entre DIC et TA mesurées au SNAPO-CO2 et au LSCE . . . . .	48
2.17	Comparaison des analyses de DIC et TA entre LOV et LSCE . . . . .	50
2.18	Comparaison de TA titrée sur des volumes de 3 et 60 ml . . . . .	50
2.19	Spectre d'absorbance de m-cresol purple entre 300 et 750 nm . . . . .	53
2.20	Corrélation entre pH mesurés et calculés . . . . .	55
2.21	Echantillonnage des eaux interstitielles pour les mesures de $CH_4$ . . . . .	60
2.22	Un diffractomètre de rayons-X . . . . .	64
2.23	Diffractogramme type pour l'aragonite, la calcite et la calcite magnésienne . . . . .	66
2.24	Diffractogrammes de mélanges de calcite et d'aragonite . . . . .	67
2.25	Courbe de calibration de DRX pour quantifier Ar/Ca . . . . .	68
2.26	Un manocalcimètre . . . . .	69
3.1	Sampling stations of the DICASE cruise . . . . .	76
3.2	Oxygen microprofiles at the sediment-water interface . . . . .	83
3.3	Diffusive oxygen uptake . . . . .	83
3.4	pH micro profiles at the sediment-water interface . . . . .	84
3.5	Distribution of DIC and TA in sediment porewaters . . . . .	85
3.6	Calculated $pH_t$ porewater profiles . . . . .	86
3.7	$Ca^{2+}$ porewater concentrations . . . . .	86
3.8	$SO_4^{2-}$ porewater profiles . . . . .	87
3.9	Porewater calcium carbonate saturation state ( $\Omega$ ) . . . . .	87



3.10	$\Delta\text{DIC}$ vs $\Delta\text{SO}_4^{2-}$ porewater scatter plot . . . . .	94
4.1	Sampling stations of the AMOR-B-Flux cruise . . . . .	102
4.2	Oxygen microprofiles, AMOR-B-Flux . . . . .	107
4.3	AMOR-B-Flux : Porewater concentrations and $\Omega$ (A, Z, AK) . . . . .	108
4.3	AMOR-B-Flux : Porewater concentrations and $\Omega$ (B, K, E) . . . . .	109
4.4	$\frac{\Delta\text{DIC}}{\Delta\text{SO}_4^{2-}}$ porewater ratios . . . . .	110
4.5	Temporal evolutions of TA and DIC in the benthic chamber . . . . .	111
4.6	Total benthic DIC and TA fluxes . . . . .	113
5.1	Sampling sites of the isotopes measurements de $\delta^{13}\text{C}$ and $\Delta^{14}\text{C}$ . . . . .	122
5.2	DIC and $\text{NH}_4^+$ porewater concentrations . . . . .	128
5.3	$\frac{\Delta\text{DIC}}{\Delta\text{NH}_4}$ porewater ratios . . . . .	128
5.4	DIC measured by LSCE and by NIOZ . . . . .	131
5.5	Vertical distribution of $\delta^{13}\text{C}$ and $\Delta^{14}\text{C}$ of DIC in sediment porewaters. . . . .	131
5.6	$\delta^{13}\text{C}$ porewater reaction plots . . . . .	132
5.7	$\Delta^{14}\text{C}$ porewater reaction plots . . . . .	133
5.8	Comparaison of $\delta^{13}\text{C}$ signature and C :N ratio of porewaters with particles . . . . .	136
5.9	Comparaison of $\delta^{13}\text{C}$ signature and $\Delta^{14}\text{C}$ signature of porewaters with particles . . . . .	137
6.1	Sampling site in the Villefranche Bay . . . . .	146
6.2	Setup of the ACIBIOS experiment . . . . .	147
6.3	Header tank conditions . . . . .	154
6.4	$\text{O}_2$ and pH microprofiles . . . . .	155
6.5	TA and DIC porewater concentrations . . . . .	156
6.6	Correlation between DIC and TA . . . . .	156
6.7	$\text{Ca}^{2+}$ porewater profiles . . . . .	157
6.8	Benthic-pelagic fluxes measured during the acidification experiment . . . . .	158
6.9	Porewater saturation state with respect to $\text{CaCO}_3$ . . . . .	159
6.10	Calculated porewater pH . . . . .	160
6.11	Vertical distribution of meiofauna . . . . .	161
6.12	$\Omega_{\text{Ca}}$ in the oxic sediment layer . . . . .	164
6.13	Buffering of pH due to carbonate dissolution . . . . .	166
7.1	Couplage du cycle de fer et de sulfate sans précipitation. Les flux de TA sont faibles. . . . .	181
7.2	Couplage du cycle de fer et de sulfate avec précipitation. Les flux de TA sont forts. . . . .	181
7.3	L'impact des réactions diagénétiques sur DIC et TA . . . . .	183
7.4	Profils de DIC dans les eaux interstitielles à la station Z entre 2014 et 2015 . . . . .	186
7.5	Profils de DIC dans les eaux interstitielles à la station AK entre 2014 et 2015 . . . . .	188
7.6	Corrélations entre DIC et TA dans les eaux-interstitielles mesurées de 2013 à 2015 . . . . .	189
7.7	DIC profils dans les eaux-interstitielles de 2013 à 2015 . . . . .	189
7.8	DIC and TA as a function of Salinity . . . . .	197
7.9	Seawater $\text{pCO}_2$ calculated from TA and DIC measurements from the river mouth to the shelf . . . . .	198
7.10	Temporal evolution of pH and Revelle factor in the benthic chamber calculated from TA and DIC concentrations . . . . .	198
7.11	Response of SRP and $\text{Si}(\text{OH})_4$ fluxes to acidification . . . . .	199
7.12	Diffraction de Bragg . . . . .	201

7.13 Matériel pour préparer un échantillon de poudre . . . . .	203
7.14 Préparation d'un échantillon de poudre pour une analyse DRX . . . . .	203
7.15 Porosité par pesée et à partir des mesures de résistivité . . . . .	204



# Liste des tableaux

1.1	Réactions diagénétiques et leur effet sur le système des carbonates . . . . .	15
2.1	Campagnes scientifiques menées . . . . .	23
2.2	Stockage des échantillons d'eau . . . . .	24
3.1	Sampling stations and bottom water characteristics of the DICASE cruise . .	78
3.2	Diagenetic reactions and their impact on carbonate chemistry . . . . .	89
4.1	Sampling sites and bottom water characteristics of the AMOR-B-Flux cruise	106
4.2	Parameters of the linear linear $dSO_4^{2-}$ vs dDIC correlations of figure 4.4 and the corresponding diffusion corrected $\frac{\Delta DIC}{\Delta SO_4^{2-}}$ ratios. . . . .	111
4.3	Linear approximations to the temporal evolution of TA and DIC in the benthic chamber . . . . .	112
4.4	Benthic-pelagic fluxes measured during the AMOR-B-Flux cruise . . . . .	112
5.1	Sampling stations for the isotopic measurements . . . . .	127
5.2	Correction factor to take adsorption of ammonium on clay particles into account when computing the C :N ratio . . . . .	130
5.3	Average C :N porewater ratios and carbon isotopic signatures of porewater DIC	133
6.1	Header tank conditions during the ACIBIOS experiment . . . . .	154
6.2	Meifonal densities in the cores of the ACIBIOS experiment . . . . .	173
6.3	Meiofaunal densities in the cores of the ACIBIOS experiment . . . . .	174
7.1	Moyennes des flux de DIC calculées à partir de gradients de concentration . .	190

## Table des abréviations

AC	Carotte Acidifié	Acidified Core
AOM	Oxydation Anaérobie de Méthane	Anaerobic Methane Oxidation
BC	Chambre Benthique	Benthic Chamber
DBL	Couche Limite Diffusive	Diffusive Boundary Layer
DIC	Carbone Inorganique Dissous	Dissolved Inorganic Carbon
DOC	Carbone Organique Dissous	Dissolved Organic Carbon
DOU	Flux Diffusif d'Oxygène	Diffusive Oxygen Uptake
DRX	Diffraction des Rayons-X	X-ray Diffraction
EDF / BW	Eau de Fond	Bottom Water
HPLC	Chromatographie en Phase Liquide de Haute Précision	High Precision Liquid phase Chromatography
ICP-AES	Plasma d'Induction Couplé à la Spectroscopie d'Émission Atomique	Inductively Coupled Plasma with Atomic Emission Spectroscopy
IES / SWI	Interface eau-sédiment	Sediment-water interface
IR-MS	Spectroscopie de Masse de Ratio Isotopique	Isotope Ratio Mass Spectroscopy
MO / OM	Matière Organique	Organic Matter
NAC	Carotte Non-Acidifié	Non Acidified Core
OC	Carbone Organique	Organic Carbon
OPD	Profondeur de Pénétration d'Oxygène	Oxygen Penetration Depth
PIC	Carbone Inorganique Particulaire	Particulate Inorganic Carbon
PMC	Percentage de Carbone Moderne	Percent Modern Carbon
POC	Carbone Organique Particulaire	Particulate Organic Carbon
POM	Matière Organique Particulaire	Particulate Organic Matter
SMTZ	Zone de Transition entre Sulfate et Méthane	Sulfate Methane Transition Zone
TA	Alcalinité Totale	Total Alkalinity
TOU	Flux Total d'Oxygène	Total Oxygen Uptake

## Table des symboles

$\gamma_{H^+}$	Coefficient d'activité molaire du $H^+$	Molar activity coefficient of $H^+$
$\epsilon$	Coefficient d'absorption	Absorption coefficient
$\theta$	Angle de diffraction	Diffraction angle
$\lambda$	Constante de désintégration radioactive	Radioactive desintegration constant
$\rho$	Densité	Density
$v$	Vitesse d'enfouissement des eaux interstitielles	Burial speed of interstitial water
$\phi$	Porosité	Porosity
$\Omega$	État de saturation par rapport aux carbonates	Carbonate saturation state
$\Omega_{Ca}$	État de saturation par rapport à la calcite	Calcite saturation state
$\Omega_{Ar}$	État de saturation par rapport à l'aragonite	Aragonite saturation state
$\omega$	Vitesse de sédimentation	Sedimentation rate
$A_\lambda$	Absorption à la longueur d'onde $\lambda$	Absorption at wavelength $\lambda$
$D_0$	Coefficient de diffusion dans l'eau	Diffusion coefficient in water
$D_s$	Coefficient de diffusion apparent	Apparent diffusion coefficient
$e$	Bruit instrumental	Instrumental noise
$F$	Facteur de formation	Formation factor
$F_F$	Constante de Faraday	Faraday constant
$F_{O_2}$	Flux d'oxygène	Oxygen flux
$F_t$	Flux total	Total flux
$h$	Hauteur (chambre ou carotte)	Height (chamber or core)
$k_{sp}$	Constante de dissolution de carbonates de calcium	Calcium carbonate dissolution constant
$l$	Longueur	Length
$m$	Masse	Mass
$m_{H^+}$	Concentration molale de $H^+$	Molal concentration of $H^+$
$ox$	État d'oxydation de la matière organique	Oxidation state of organic matter
$Pe$	Nombre de Peclet	Peclet Number
$r^2$	Coefficient de détermination	Determination coefficient
$R$	Constante des gaz parfaits	Universal gas constant
$R_0$	Résistivité dans l'eau	Resistivity in water
$R_s$	Résistivité dans le sédiment	Sediment resistivity
$r$	Rayon	Radius
$r_{C:S}$	Ratio de DIC produit pour $SO_4^{2-}$ consommé	Ratio of produced DIC for consumed $SO_4^{2-}$
$S$	Salinité	Salinity
$T$	Température	Temperature
$V$	Volume	Volume

## The carbonate system driven by early diagenesis in Mediterranean coastal sediments in relation to ocean acidification

The coastal ocean accounts for about 25 % of the global uptake of atmospheric CO<sub>2</sub> into the oceans. High production of autochthonous organic matter (OM) and the import of continental particulate organic carbon (POC) increase the carbon turnover in these regions. Rivers are the main sources of POC into the oceans. A large fraction of this continental OM is retained in deltas, mixed with autochthonous OM and settled at the seafloor. In the sediments, OM can be mineralized by aerobic and anaerobic respiration. Both pathways produce metabolic CO<sub>2</sub>, as dissolved inorganic carbon (DIC), which leads to local acidification, decreases the carbonate saturation state and increases the partial pressure of CO<sub>2</sub>. Anaerobic mineralization also produces high amounts of total alkalinity (TA) that can counteract the effects of DIC and increase the CO<sub>2</sub> storage capacity of seawater and lead to the precipitation of authigenic carbonate minerals. The natural carbon cycle is disturbed by anthropogenic CO<sub>2</sub> emissions. This additional DIC uptake will decrease the pH of surface seawater by 0.06 to 0.32 units by 2100.

During three scientific cruises in the Rhône River prodelta, the distribution of pH and O<sub>2</sub> at the sediment-surface and benthic fluxes of TA and DIC were measured in situ. Sediment cores were sampled and the porewaters were analysed for TA and concentrations of DIC, Ca<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and CH<sub>4</sub> as well as the isotopic  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\Delta^{14}\text{C}$  signature of DIC. In the first mm of the sediment, oxic processes decrease the porewater pH by 0.8 units. Benthic O<sub>2</sub> fluxes ranged from 3 to 13 mmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>, DIC fluxes from 10 to 93 mmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> and TA fluxes from 4 to 74 mmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>. The mineralization rate is highest close to the river mouth and decreases offshore. Porewater TA and concentrations of DIC up to 58 mmol L<sup>-1</sup> were measured within the first 30 cm of the sediment. They result from anaerobic OM mineralization that is mainly driven by sulfate reduction coupled to the precipitation of calcium carbonate and probably of iron sulfide. Consequently, these sediments are strong TA sources to the bottom waters which contributes to the CO<sub>2</sub> uptake in coastal areas. The isotopic measurements show that the continental OM fraction is the dominant fraction undergoing mineralization close to the Rhône river mouth and that the marine fraction takes over in offshore direction.

The impact of ocean acidification on carbonate and early diagenesis was studied with a sediment core incubation experiment. Twelve sediment cores were taken in the Villefranche Bay whereof four were used to study the present day sediment conditions. Four other cores were incubated with acidified seawater (pH offset -0.67 units) and the other four cores were incubated with natural seawater. The pH microprofiles revealed that pH in the acidified cores reached the same values as in the non-acidified cores below the oxic sediment layer due to pH buffering. Acidification increased DIC and TA fluxes by  $10 \pm 5$  and  $21 \pm 6$  mmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>, respectively, likely resulting from carbonate dissolution. This dissolution buffers the system against pH changes and keeps the porewaters below the oxic layer oversaturated with respect to calcium carbonates. The other metabolic pathways did not seem to be impacted by acidification.

Coastal sediments could therefore play a more important role in the global carbon cycle than previously thought and act as buffer against future acidification of coastal waters.

## Le système des carbonates influencé par la diagenèse précoce dans les sédiments côtiers méditerranéens en lien avec l'acidification des océans

L'océan côtier joue un rôle crucial dans le cycle du carbone en absorbant environ 25 % du  $\text{CO}_2$  atmosphérique absorbé par l'océan global. Une forte production de matière organique (MO) autochtone et l'apport de matière organique particulaire (POC) continentale augmentent le recyclage du carbone dans ces régions. Les fleuves sont les vecteurs principaux de POC vers les océans. Une grande partie du POC est retenue dans les deltas où elle est mélangée avec de la MO autochtone. Une fraction importante de cette MO s'accumule dans les sédiments où elle peut être minéralisée ou enfouie. Cette minéralisation peut suivre des chemins diagénétiques aérobies et/ou anaérobies qui produisent du carbone inorganique dissous (DIC), ce qui mène à une acidification des eaux de fond, diminue l'état de saturation par rapport au carbonate de calcium et augmente la pression partielle de  $\text{CO}_2$ . La minéralisation anaérobie produit également de l'alcalinité totale (TA) qui peut contrer l'effet du DIC et augmenter la capacité de l'eau de mer à stocker du  $\text{CO}_2$  atmosphérique et mener à la précipitation de carbonates. L'absorption croissante de  $\text{CO}_2$  anthropique par les océans devrait faire baisser le pH des eaux de surface de 0.06 à 0.32 unités de pH d'ici à 2100.

Plusieurs campagnes ont été menées au niveau du prodelta du Rhône pour mesurer le pH et les concentrations d' $\text{O}_2$  dans les sédiments et les flux benthiques de DIC et TA in situ. Des carottes de sédiment ont été prélevées pour analyser TA et les concentrations de DIC,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{CH}_4$  et la signature isotopique  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\Delta^{14}\text{C}$  du DIC dans les eaux interstitielles. Dans les premiers mm du sédiment, des processus oxydants baissent le pH de 0.8 unités. Des flux d' $\text{O}_2$  entre 3 et 13  $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ , des flux de DIC entre 10 et 93  $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$  et des flux de TA entre 4 et 74  $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$  ont été mesurés. L'intensité de la minéralisation est la plus forte proche de l'embouchure du Rhône et diminue vers le large. Dans les premiers 30 cm du sédiment, les concentrations de DIC et TA peuvent atteindre jusqu'à 58  $\text{mmol L}^{-1}$  lié à une minéralisation anaérobie intense de la MO. La sulfato-réduction est la voie métabolique principale couplée à la précipitation de carbonate de calcium et probablement aussi à la précipitation de sulfures de fer. Ainsi ces sédiments sont une source de TA importante et contribuent à l'absorption du  $\text{CO}_2$  dans les zones côtières. Les mesures isotopiques montrent que la fraction continentale de la MO minéralisée est dominante proche de l'embouchure, alors que la fraction marine gagne de plus en plus d'importance vers le large.

L'impact de l'acidification des océans sur la diagenèse précoce a été étudié dans une expérience d'incubation de sédiments. Douze carottes de sédiment ont été prélevées dans la Rade de Villefranche dont quatre ont servi pour étudier l'état naturel du sédiment. Quatre autres carottes ont été incubées avec de l'eau de mer acidifiée (pH offset -0.67 unités) et quatre avec de l'eau de mer naturelle. Des microprofils de pH ont montré que le pH dans les carottes acidifiées est tamponné et rejoint les valeurs de pH dans les carottes non acidifiées en-dessous de la couche oxydante. L'acidification a causé une augmentation des flux de DIC et TA de  $10 \pm 5$  et  $21 \pm 6$   $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$  qui peut être attribuée à la dissolution des carbonates. Cette dissolution tamponne le système et maintient les eaux interstitielles en-dessous de la couche aérobie en état de sursaturation par rapport aux carbonates de calcium. Les autres voies diagénétiques ne semblent pas avoir été affectées de manière significative par l'acidification.

Les sédiments côtiers pourront jouer un rôle plus important dans le cycle du carbone que supposé aujourd'hui et agir comme tampon pour les eaux de fond contre l'acidification future.



Gebt den Menschen Wissen und ihr macht sie frei!

William Godwin (1756-1836)

# Chapitre 1

## Introduction

### 1.1 Un champs d'étude d'actualité

Depuis les années 1970, les émissions anthropiques de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) et leur rôle par rapport au changement climatique global fait l'objet de nombreuses études scientifiques et débats politiques pendant que les émissions de  $\text{CO}_2$  continuent d'augmenter.

Cependant, les connaissances sur ce sujet sont beaucoup plus anciennes : En 1824, Joseph Fourier a découvert que l'absorption du rayonnement terrestre par des gaz contenus dans l'atmosphère est responsable de l'augmentation des températures sur terre (Fourier, 1824). 70 ans plus tard, Arrhenius (1896) a décrit l'effet de serre de manière quantitative. Au début du  $\text{XX}^{\text{ième}}$  siècle, Nils Ekholm a émis l'hypothèse que les émissions anthropiques de  $\text{CO}_2$  pourraient potentiellement causer des variations climatiques (Ekholm, 1901). Les recherches systématiques sur l'effet de serre et les variations de concentrations de  $\text{CO}_2$  atmosphérique ont commencé en 1958 avec les premières mesures de  $\text{CO}_2$  atmosphérique en continu par Charles D. Keeling à l'observatoire de Mauna Loa (Hawaï). Ses travaux ont initié la construction de nombreuses stations de mesure de  $\text{CO}_2$  dans le monde entier. Ces mesures montrent une augmentation de la concentration de  $\text{CO}_2$  atmosphérique corrélée à la croissance industrielle. L'utilisation de l'effet de Suess\* prouve que cette augmentation est liée à la combustion de carburants fossiles (Keeling, 1979). Trente ans plus tard, en 1988, le Groupe Intergouvernemental d'Experts sur l'évolution du Climat (GIEC / IPCC) est créé afin de relier les recherches sur le climat, les conséquences environnementales et socio-économiques de ce changement et de réfléchir à des solutions envisageables avec la politique internationale. Depuis sa création,

---

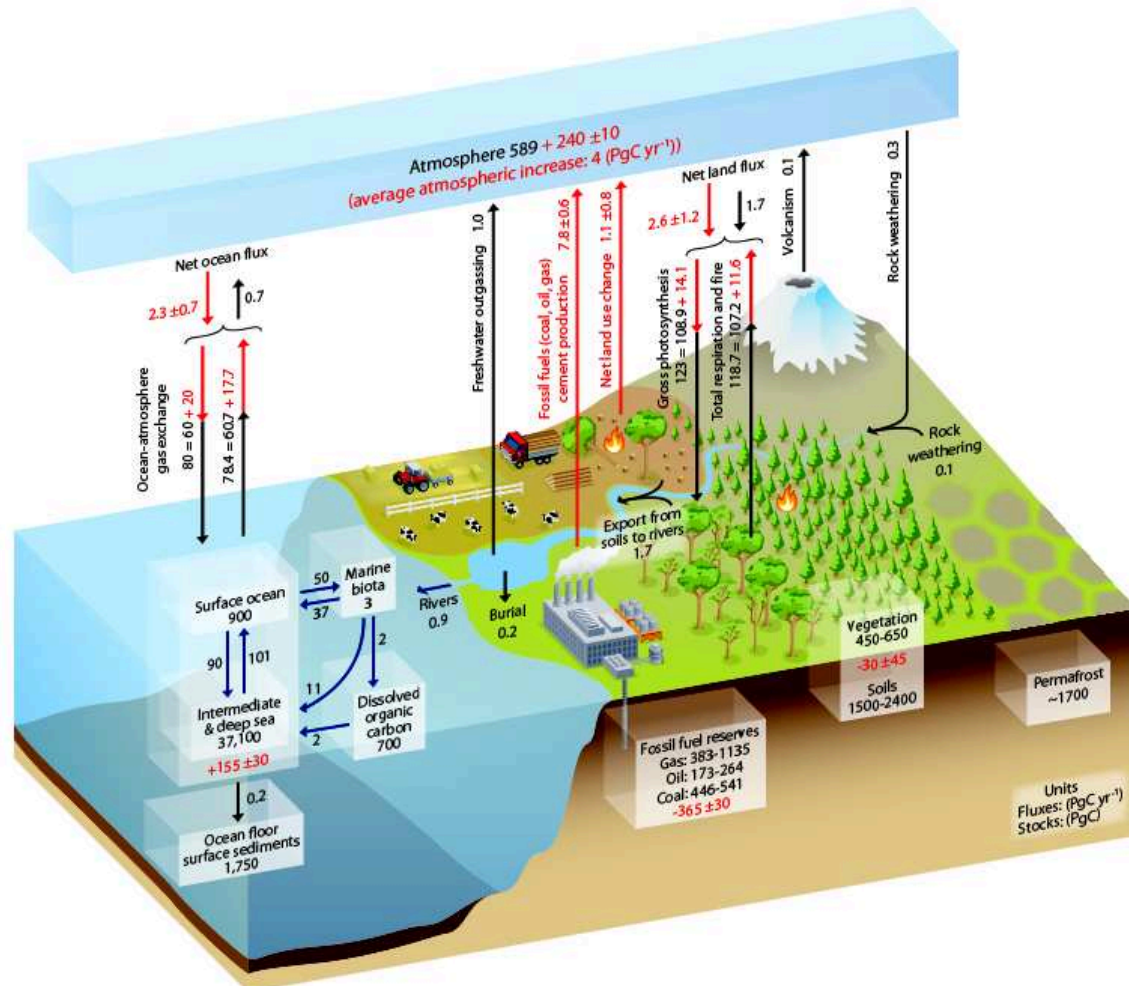
\*. Dans le contexte du changement climatique, l'effet de Suess décrit la baisse des proportions de  $^{13}\text{C}$  et  $^{14}\text{C}$  dans le carbone atmosphérique qui est due à la combustion de carburants fossiles qui sont très appauvris en  $^{14}\text{C}$ .

le GIEC a publié cinq rapports scientifiques sur l'état actuel du climat et son changement futur. Il a été révélé que l'océan joue un rôle de régulateur climatique important (IPCC, 2013). L'échange de gaz entre l'atmosphère et l'eau de mer «tamponne» l'augmentation du  $\text{CO}_2$  atmosphérique et la grande capacité thermique de l'eau atténue les variations de la température. Cet effet de modulation du climat n'est pas sans conséquence sur les conditions physico-chimiques des écosystèmes marins. La dissolution et la dissociation du  $\text{CO}_2$  dans l'eau de mer cause une baisse de pH par la production d'acide carbonique. Pour mieux connaître ces conséquences, des stations de monitoring du pH et de la pression partielle de  $\text{CO}_2$  ( $\text{pCO}_2$ ) dans l'eau de mer ont été mis en place depuis les années 90 dans le cadre des programmes de recherche comme le Hawaii Ocean Time series program (HOT) ou le Bermuda Atlantic Time-series Study (BATS).

## 1.2 Le cycle du carbone

### 1.2.1 Le cycle naturel du carbone

Le carbone est un élément essentiel pour la vie sur terre. Il existe sous forme organique et inorganique. Sa structure atomique tétravalente lui permet de former des liaisons complexes, ce qui forme la base de toute molécule organique. Chaque organisme transforme en permanence du carbone dans un but assimilatoire (production de matière organique, MO) ou dissimilatoire (minéralisation de la MO pour produire de l'énergie). Le carbone organique peut se trouver dans les organismes vivants, sous forme particulaire (POC) ou dissoute (DOC) dans l'eau et dans les sols. Sous forme inorganique (carbonates), le carbone fait partie de la croûte terrestre, sous forme fossile ou minérale, de l'atmosphère, sous forme de CO ou  $\text{CO}_2$ , et de l'hydrosphère, sous forme de carbone inorganique dissous (DIC). Le cycle du carbone décrit les échanges (flux) et les transformations de carbone entre les différents réservoirs du système terre : la cryosphère, l'hydrosphère, l'atmosphère, la lithosphère et la biosphère. Ces flux font varier les stocks de carbone contenus dans les différents compartiments (Figure 1.1). Le stock de carbone dans l'atmosphère est minoritaire par rapport aux stocks dans l'océan et dans la lithosphère, mais il est directement lié à l'effet de serre et au climat terrestre. La respiration des êtres vivants, le dégazage des eaux et le volcanisme sont les sources naturelles principales de  $\text{CO}_2$  pour l'atmosphère. A l'état naturel, l'équilibre du  $\text{CO}_2$  est établi entre les sources et les puits de carbone atmosphérique, donc principalement la photosynthèse et



**Figure 1.1** – Le cycle du carbone avec une estimation des stocks (PgC) et des flux (PgC yr<sup>-1</sup>). Le cycle naturel est représenté en noir et l'estimation de l'influence anthropique en rouge (IPCC, 2013).

l'échange de gaz avec les océans. Une petite partie de  $\text{CO}_2$  est aussi consommée par l'effet de l'altération des roches, c'est à dire la dissolution de minéraux carbonatés et silicatés sur les continents. L'érosion des sols est la source principale de carbone transporté par les fleuves vers l'océan sous forme organique (POC) ou inorganique (PIC) (Bauer et al., 2013). Ce carbone d'origine terrigène se mélange avec le carbone d'origine océanique dans les zones côtières. Le POC (et DOC) peuvent être minéralisés par respiration bactérienne, c'est à dire retransformé en  $\text{CO}_2$  et finalement dégazé vers l'atmosphère.

### 1.2.2 Le cycle océanique du carbone

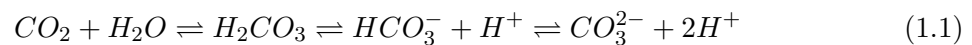
L'océan échange en permanence du  $\text{CO}_2$  avec l'atmosphère. Il y a deux mécanismes qui transforment l'océan en puits de carbone atmosphérique :

1. La dissolution de  $\text{CO}_2$  atmosphérique et son stockage dans les eaux océaniques sous forme de DIC. Ces eaux enrichies en  $\text{CO}_2$  peuvent être exportées vers l'océan profond lors de la formation d'eaux profondes. On appelle ce mécanisme la pompe de solubilité ou la pompe physique de carbone (Sabine et al., 2004).
2. La transformation de DIC en biomasse s'effectue par photosynthèse, en grande partie par les communautés phytoplanctoniques, des algues et par des plantes aquatiques. Cette biomasse marine peut également être exportée vers le fond marin. On nomme cet export de carbone vers le fond marin la pompe biologique de carbone (Longhurst and Harrison, 1989).

Dans la colonne d'eau, la matière organique (d'origine marine ou terrestre) peut être minéralisée par des macro et microorganismes pour produire des minéraux et du DIC. Ce DIC est transporté vers la couche photique où il est retransformé en biomasse par photosynthèse. Ainsi, les océans constituent un réservoir de carbone très important. Des organismes calcificateurs ont la capacité de former des tests en carbonate de calcium. Cette formation entraîne la production de  $\text{CO}_2$  et est donc une source de  $\text{CO}_2$  vers l'atmosphère. Par contre, la dissolution de carbonates de calcium constitue un puits. A la fin de leur vie, ces tests sont également exportés vers le fond marin. On appelle ce mécanisme la contre-pompe des carbonates. Globalement, une petite fraction seulement des particules exportées vers les profondeurs pourra atteindre le fond marin et y être enfouies (environ 1%).

### 1.2.3 Le système des carbonates

La dissolution du  $\text{CO}_2$  dans l'eau mène à la formation d'acide carbonique dont la dissociation induit une baisse du pH :



Dans l'eau de mer, cette acidification est atténuée en fonction de l'alcalinité totale (TA) contenue par rapport à la concentration du DIC. L'alcalinité totale est la somme de toutes les bases faibles dans l'eau qui sont titrables par un acide fort au point équivalent du  $\text{CO}_2$ . Dans l'eau de mer, la majorité de l'alcalinité est constituée d'ions carbonatés et bicarbonates. Les ions  $\text{H}^+$  sont principalement neutralisés par la transformation des ions  $\text{CO}_3^{2-}$  en  $\text{HCO}_3^-$ . Ainsi, la concentration en  $\text{CO}_3^{2-}$  est un indicateur de la capacité tampon de l'eau de mer. Lorsque la concentration d'ions carbonatés devient limitant, le pH de l'eau de mer baisse. La dissociation de l'acide carbonique augmente la capacité d'absorption de  $\text{CO}_2$  atmosphérique par rapport à la dissolution de  $\text{CO}_2$  décrite par la loi de Henry. Cette capacité d'absorption est exprimée par le facteur de Revelle qui décrit l'évolution des concentrations de DIC quand la pression partielle du  $\text{CO}_2$  augmente dans l'eau de mer (Egleston et al., 2010). L'eau de mer est donc un système tamponné dont les différentes formes de DIC, TA et le pH forment le système des carbonates. Ce système est régi par un ensemble d'équilibres acide-base de l'acide carbonique, dépendant de la température et de la pression (Millero, 1979; Emerson and Hedges, 2008). Le système des carbonates et ses principaux paramètres (DIC, TA et pH) sont discutés de manière détaillée dans le chapitre «Matériels et Méthodes».

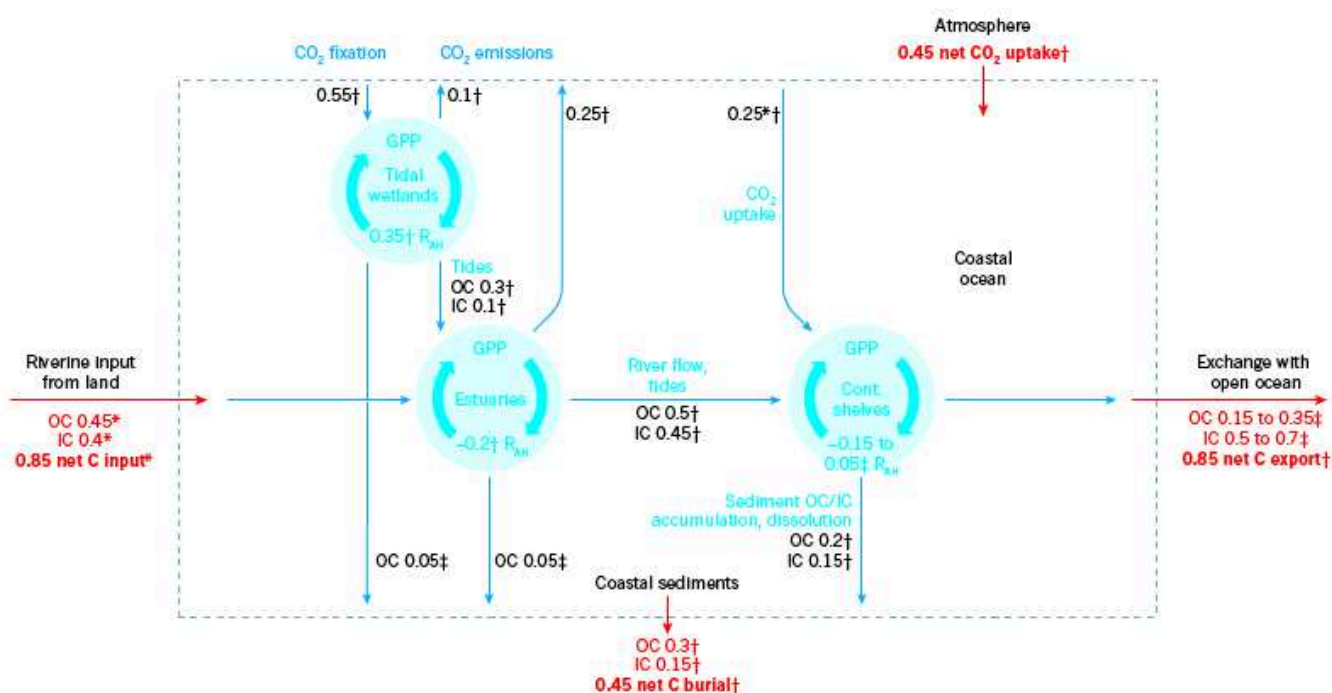
Pour les écosystèmes marins, un pH stable est essentiel. Le pH contrôle entre autres l'état de saturation des eaux par rapport aux carbonates de calcium. Ce dernier décrit la difficulté des organismes biocalcifiants (coraux, foraminifères, bivalves etc.) de former et maintenir leur coquille. Ainsi, l'équilibre des échanges de carbone entre l'océan, l'atmosphère et la lithosphère est directement lié aux conditions chimiques des écosystèmes marins.

### 1.2.4 Les perturbations anthropiques du cycle du carbone et l'acidification des océans

Les activités anthropiques influencent le cycle du carbone depuis le début de l'ère industrielle en modifiant significativement les stocks et les flux de  $\text{CO}_2$ . La figure 1.1 montre une estimation de cette influence. La concentration moyenne du  $\text{CO}_2$  atmosphérique a augmenté de 278 ppm en 1850, à 400 ppm en 2015, et va sans doute continuer à augmenter jusqu'à une valeur entre 550 et 800 ppm en 2100 en fonction de l'évolution des émissions anthropiques (Etheridge et al., 1996; Doney, 2010; IPCC, 2013; Gattuso et al., 2015). Selon des recherches récentes, l'océan a absorbé entre 25 et 30 % du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) anthropique émis dans l'atmosphère, soit  $2,5 \pm 0,5 \text{ GtC yr}^{-1}$  (Sabine et al., 2004; Wanninkhof et al., 2013; Le Quéré et al., 2013; Khatiwala et al., 2013). Cette absorption massive de  $\text{CO}_2$  a diminué la capacité tampon de l'eau de mer par rapport aux variations de  $\text{pCO}_2$  (Egleston et al., 2010) et a entraîné une baisse de pH de l'eau de mer de 0.1 unités. Les émissions croissantes de  $\text{CO}_2$  pourraient causer une acidification supplémentaire de 0.06 à 0.32 unités pH à la fin du XXI<sup>ème</sup> siècle (Caldeira and Wickett, 2003; Orr et al., 2005; Bates, 2007; Doney, 2010; IPCC, 2013; Gattuso et al., 2015). Cette acidification a comme conséquence directe une baisse de l'état de saturation ( $\Omega$ ) de l'eau de mer par rapport aux carbonates de calcium (Orr et al., 2005; Bates, 2007). Cette baisse de  $\Omega$  impacte directement les organismes calcifiants (Marker et al., 2010; Waldbusser et al., 2015; Meier et al., 2014) et modifie ultimement les écosystèmes marins (Gazeau et al., 2011; Mackenzie et al., 2011; Mostofa et al., 2016).

### 1.2.5 Les variations du cycle du carbone dans l'océan côtier

L'océan côtier est défini comme la continuité du plateau continental et sa colonne d'eau, cette dernière étant typiquement limitée à 200 m de profondeur. Les régions côtières représentent seulement 7 % de la surface de l'océan mondial, mais elles occupent une place importante dans les écosystèmes marins et dans le cycle du carbone global (Jahnke, 2010; Cai, 2011; Bauer et al., 2013). L'océan côtier constitue l'interface entre les continents et les océans et se caractérise par des apports importants de PIC et de POC, de DIC et de DOC, de minéraux et de nutriments d'origine terrestre, apportés par les fleuves (figure 1.2). Contrairement à l'océan ouvert, les régions côtières sont caractérisées par des eaux peu profondes. Ainsi, le couplage pélagique-benthique est beaucoup plus intense dans ces régions que



**Figure 1.2** – Le cycle du carbone dans l’océan côtier selon les estimations de Bauer et al. (2013). Les flux sont donnés en PgC yr<sup>-1</sup>. GPP : Global primary production ; OC : organic carbon ; IC : inorganic carbon

dans le reste de l’océan. Les apports de nutriments par les fleuves, par les upwellings côtiers et par les flux chimiques à travers l’interface eau-sédiment fertilisent les eaux côtières. Ces effets combinés promouvoit la production primaire (Behrenfeld et al., 2005; Muller-Karger et al., 2005), ce qui transforme les régions côtières en puits de carbone par rapport à l’atmosphère (Chen and Borgès, 2009; Cai, 2011; Bauer et al., 2013). Comparé à l’océan ouvert, le temps de résidence de la matière organique dans la colonne d’eau est relativement court et 15 à 50 % de la matière organique particulaire résultant de la production primaire (ou importé) atteint la surface du sédiment (Canfield, 1993; Wollast, 1998). De ce fait et parce que les vitesses de sédimentation sont plus importantes, les fractions de POC et de PIC enfouies dans les sédiments sont beaucoup plus grandes que dans l’océan ouvert (Burdige, 2011; Andersson and Mackenzie, 2012; Bauer et al., 2013). Au moins 50 % de l’enfouissement de carbone organique océanique a lieu dans les régions côtières, dont la moitié dans des régions deltaïques (Hedges and Keil, 1995).

Les fleuves sont une source de CO<sub>2</sub> pour l’atmosphère (Lauerwald et al., 2015) et représentent une source importante de carbone organique et inorganique sous forme particulaire et dissoute pour l’océan côtier. Une grande fraction du POC exporté par les fleuves est enfouie



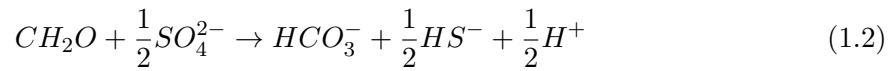
et minéralisée à proximité des embouchures (Bauer et al., 2013). Ces quantités élevées de matière organique entraînent des taux de minéralisation élevés et mènent donc à une production élevée de  $\text{CO}_2$ . En conséquence, les régions estuariennes sont considérées comme des sources de  $\text{CO}_2$  pour l'atmosphère, en contraste des régions côtières qui sont des puits par leur taux de production primaire plus élevée (Chen and Borgès, 2009; Cai, 2011; Andersson and Mackenzie, 2012; Chen et al., 2012; Bauer et al., 2013). Cette source de  $\text{CO}_2$  métabolique interne mène également à une acidification locale des eaux estuariennes par formation d'acide carbonique (Andersson et al., 2005; Cai et al., 2011; Regnier et al., 2013; Gattuso et al., 2015). Cette acidification locale peut être renforcée par des couplages avec le réchauffement climatique (stratification des eaux) et des effets liés au phénomène d'eutrophisation (Orr et al., 2005; Cai et al., 2011; Hagens et al., 2015). De plus, on estime que le transport de carbone organique par les rivières vers les océans a augmenté par rapport à son état naturel à cause des changements d'usage des sols, de l'urbanisation, des rejets des eaux usées etc. (Bauer et al., 2013; Regnier et al., 2013). Ainsi, les régions côtières subissent des pressions anthropiques particulièrement élevées.

### **1.2.6 Rôle des sédiments côtiers dans le contexte de l'acidification des océans : la pompe anaérobique**

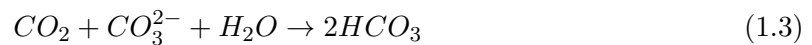
Dans les sédiments, la MO peut être minéralisée de manière aérobie et/ou anaérobie par la respiration des bactéries. La minéralisation anaérobie de la MO dans les sédiments côtiers est potentiellement à l'origine d'un mécanisme qui accroît le puits de  $\text{CO}_2$  atmosphérique : «la pompe anaérobie» (Thomas et al., 2009). Ce mécanisme repose sur les variations, causées par des processus biogéochimiques dans les sédiments, du rapport DIC/TA et donc du facteur de Revelle dans la colonne d'eau.

De manière générale, la minéralisation de la MO en présence d'oxygène produit du DIC (mais pas de TA ; l'oxydation des acides aminées consomme même du TA) et contribue ainsi à l'acidification du milieu en augmentant la  $\text{pCO}_2$ . En contraste, la minéralisation anaérobie peut produire des quantités importantes de DIC et de TA (Burdige, 2011; Krumins et al., 2013). Par exemple la minéralisation de matière organique par réduction des sulfates produit une

mole de DIC et une mole de TA pour une mole de  $\text{CH}_2\text{O}$  minéralisée :



On estime que la part de la minéralisation anaérobie est plus élevée dans les sédiments côtiers qui contiennent beaucoup de carbone organique (Canfield et al., 1993). Les flux d'alcalinité résultants de cette minéralisation anoxique augmentent la capacité des eaux côtières à tamponner une augmentation de  $\text{CO}_2$  dissous et à le transformer en ions bicarbonates :



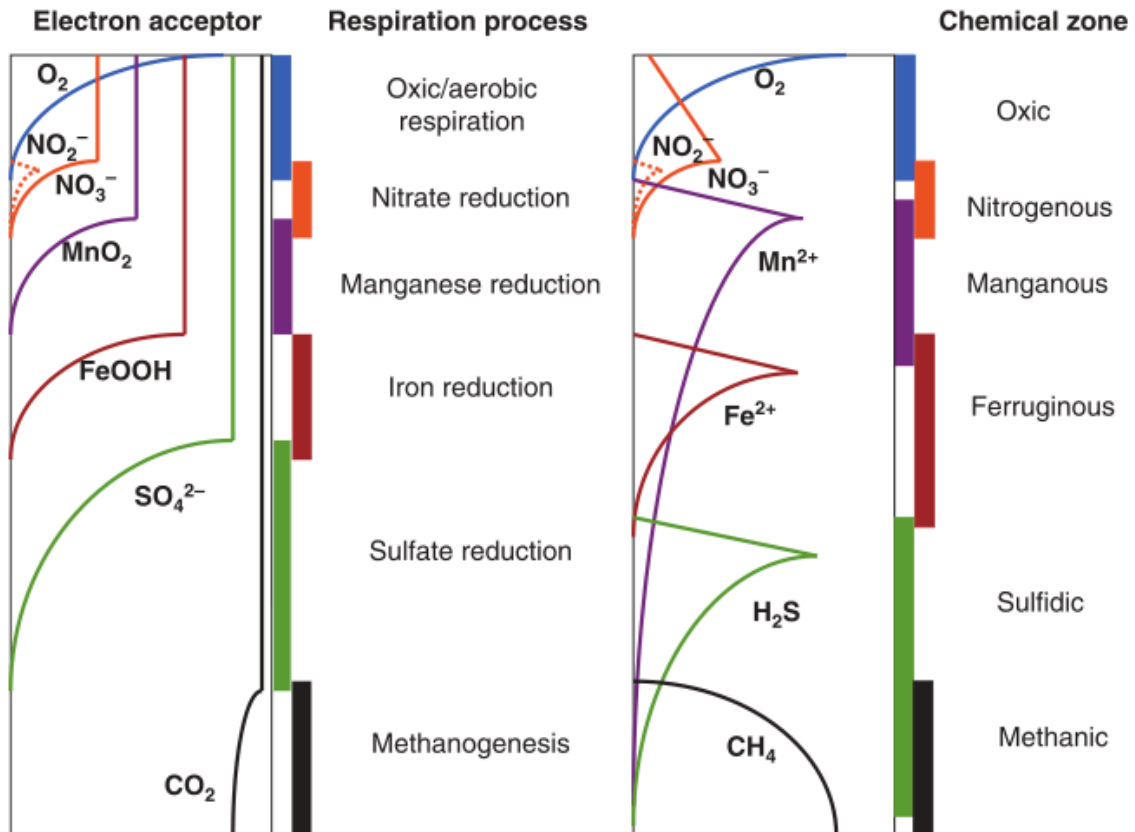
Potentiellement, cette pompe anaérobie impacte le cycle du carbone de manière significative en diminuant l'impact des flux de DIC sortant du sédiment (Thomas et al., 2009; Brenner et al., 2016). Cependant, il est difficile d'estimer les flux de DIC et de TA globaux à travers l'interface eau-sédiment et les estimations faites sont affectées par de grandes incertitudes (Arndt et al., 2013; Krumin et al., 2013). Ces flux n'influencent pas seulement le facteur de Revelle, mais également le pH et l'état de saturation des carbonates ( $\Omega$ ) de l'eau de mer. Pour comprendre sous quelles conditions et par quels processus la minéralisation de la MO dans le sédiment contribue à la pompe anaérobie, il faut étudier le parcours diagénétique plus en détail.

### 1.3 La diagenèse précoce

L'ensemble des processus physiques, chimiques et biologiques dans les couches de surface du sédiment est appelé diagenèse précoce. Elle est dominée par la minéralisation de la MO et impacte le système des carbonates de manière significative.

#### 1.3.1 Description générale des sédiments marins

Les sédiments marins sont l'ensemble des particules organiques et inorganiques déposées au fond des océans. Ils forment un milieu poreux saturé d'eau et éventuellement de gaz. Les sédiments sont généralement classés selon les recherches menées : selon leur nature (sables, vases, argiles, cohésifs, non cohésifs...), selon leur composition chimique, leur granulométrie, les mécanismes dominants de transport etc. Dans le cas de ma thèse, je m'intéresse principale-



**Figure 1.3** – Résumé des différentes zones chimiques dans le sédiment en fonction des accepteurs d'électrons qui participent à la reminéralisation microbienne de la matière organique (Canfield and Thamdrup, 2009).

ment aux sédiments du prodelta du Rhône qui sont très fins et de nature cohésive, c'est à dire dominés par des transports diffusifs des solutés. Ces sédiments sont particulièrement riches en MO (> 2 %) et en carbonates (> 35 %). Les particules inorganiques dans les sédiments côtiers, sont souvent un mélange de matériel détritique, résultant de l'altération des roches et de l'érosion, de sables, d'argiles, de minéraux biogéniques (surtout de la calcite et de la silice biogènes) (Burdige, 2006, 2011). La MO présente dans les sédiments côtiers est souvent un mélange de MO allochtone (importée, d'origine terrestre) et autochtone (produite dans la colonne d'eau ou dans les sédiments).

### 1.3.2 Mécanismes de transport

Les composés solides et liquides du sédiment sont soumis à des processus de transport différents. A l'état stationnaire, l'accumulation des particules forme en continu une stratification de couches de sédiment. Par rapport à l'interface eau-sédiment, la sédimentation se traduit par un mouvement advectif du sédiment vers le bas de vitesse ( $\omega$ ). Ce mouvement inclut aussi les eaux contenues dans les interstices entre les particules (eaux interstitielles). Le poids du sédiment déposé compacte les couches inférieures et diminue ainsi leur porosité ( $\phi$ ) jusqu'à une certaine valeur minimale  $\phi_\infty$  qui dépend de la forme et de l'empilement des particules. Cette compaction déplace l'eau interstitielle de la couche compactée vers le haut. Le mouvement résultant pour un soluté par rapport à l'horizon fixé ( $v$ ) est toujours orienté vers le bas, mais est plus lent que pour les composés solides ( $v = \frac{\phi_\infty}{\phi_x} \omega$ ). (Berner, 1980; Boudreau, 1996)

Dans les sédiments cohésifs, les solutés diffusent le long des gradients de concentration par diffusion moléculaire à une vitesse déterminé par leur coefficient de diffusion dans le sédiment corrigé par rapport à la tortuosité du sédiment ( $D_s$ ). La diffusion moléculaire est un processus de transport rapide sur des distances courtes, mais le temps de transit ( $t$ ) augmente de manière quadratique avec la distance ( $l$ ) parcourue :

$$t = \frac{l^2}{2D_s} \quad (1.4)$$

Les mécanismes de transport ne sont pas seulement de nature physique. Les organismes de la meio- et macrofaune vivants près de la surface du sédiment mélangent continuellement les particules et les eaux porales d'une certaine profondeur avec du matériel de surface (biotur-

bation). Ces mélanges peuvent être causés par des mouvements aléatoires dans le sédiment, ce qui mélange les solides et eaux interstitielles de manière diffuse (biodiffusion). Certains organismes creusent des terriers et pompent de l'eau de la surface vers le bas (bioirrigation). Puis ces organismes peuvent aussi transporter des solides vers le haut ou vers le bas le long de leur terrier et concentrer de la MO dans leurs excréments.

Ces processus peuvent être constants dans le temps, saisonniers ou occasionnels et agir sur des échelles spatiales différentes. Souvent il est possible d'identifier le mécanisme de transport dominant en utilisant des nombres adimensionnels comme le nombre de Peclet qui compare le transport advectif avec le transport diffusif :

$$Pe = \frac{v \cdot L}{D_s} \quad (1.5)$$

Si  $Pe \ll 1$ , c'est la diffusion moléculaire qui domine et si  $Pe \leq 1$  c'est l'advection. En négligeant les termes non dominants, on peut simplifier les calculs de transport à l'intérieur du sédiment.

Des excellentes descriptions mathématiques des processus de transport dans le sédiment se trouvent dans (Bernier, 1980; Boudreau, 1996; Burdige, 2006).

### 1.3.3 Interactions entre la minéralisation de la matière organique et le système des carbonates dans les sédiments

La minéralisation de la MO est 'le moteur' des processus diagénétiques à l'intérieur des sédiments marins. Dans les sédiments côtiers, la MO peut avoir des origines différentes (terrigène, fluviale ou marine). En fonction de sa provenance, de son âge et de son état d'oxydation, la MO peut avoir une réactivité très variée. Les réactions selon lesquelles la MO est minéralisée dépendent des accepteurs d'électrons disponibles et des communautés bactériennes présentes dans le sédiment. En se basant sur l'énergie libre (de Gibbs) des réactions, Froelich et al. (1979) ont mis en évidence la suite diagénétique qu'on trouve dans la majorité des sédiments océaniques à l'état stationnaire. Ainsi, l'oxygène, l'accepteur d'électrons qui fournit le plus d'énergie, est utilisé en premier. Quand l'O<sub>2</sub> est entièrement consommé, les organismes utilisent alors les oxydes de manganèse qui est le deuxième plus efficace et ainsi de suite (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, FeOOH, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>...). La succession diagénétique résultant de cette séquence est représentée sur la figure 1.3. La réalité est souvent beaucoup plus complexe

que cette suite de réactions idéales et ces zones se chevauchent très souvent (Canfield et al., 1993). L'origine et la réactivité de la MO influencent la vitesse des réactions, des processus de transport et de mélange très variés peuvent apparaître et de ce fait, les sédiments côtiers sont très hétérogènes.

Les processus diagénétiques ont une influence majeure sur le système des carbonates, notamment sur la production ou consommation de DIC et TA et sur le pH. Le tableau 1.1 regroupe les réactions diagénétiques principales, leur effet sur le ratio TA/DIC produit et leur impact sur le pH et  $\Omega$ .

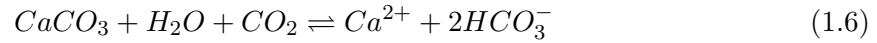
#### 1.3.4 Processus aérobiques

L'oxygène est l'oxydant qui fournit le maximum d'énergie aux organismes par la minéralisation de la matière organique (Froelich et al., 1979; Glud, 2008; Canfield and Thamdrup, 2009; Burdige, 2011). Par conséquent, l'oxygène est consommé à la surface du sédiment, soit directement par minéralisation oxygène, soit en ré-oxydant des espèces réduites produites pendant la diagenèse anaérobie. Par ce fait, la consommation de l'oxygène est un bon proxy pour estimer la quantité de MO minéralisée si tous les oxydants réduits par la minéralisation anaérobie sont réoxydés par l'oxygène dans le sédiment (Glud, 2008).

Dans les sédiments côtiers, la profondeur de pénétration de l'oxygène (OPD) dans le sédiment n'est que de quelques millimètres, ce qui nécessite des techniques de mesure de très haute résolution. L'emploi de microélectrodes d'oxygène a mené à la découverte d'une couche diffusive (diffusive benthic boundary layer) au dessus de la surface du sédiment à travers laquelle la concentration d'oxygène commence à décroître. L'épaisseur de cette couche dépend de la rugosité de la surface du sédiment et de l'agitation de l'eau à sa surface. Sa hauteur dépasse rarement 1 mm, mais sa présence diminue l'amplitude des flux diffusifs de 5 à 30 % (Glud, 2008).

La respiration oxygène consomme de l' $O_2$  et produit du DIC, ce qui entraîne une baisse du pH (tableau 1.1, R3). Par contre, la production de TA par la respiration oxygène est nulle (si on fait abstraction de l'oxydation des acides aminées). La réoxydation des espèces réduites (R4-7) diminue encore plus le pH des eaux interstitielles, seulement en présence de bactéries électrogènes (cable bacteria), le pH peut augmenter dans la couche oxygène (Rao et al., 2016). Il a été démontré que le pH atteint une valeur minimale à la base de la couche oxygène (Cai

et al., 1995; Wenzhöfer et al., 2001). Cette baisse de pH diminue fortement  $\Omega$  et peut entraîner la dissolution des carbonates de calcium (Mucci et al., 2000; Burdige et al., 2008, 2010). Si la dissolution des carbonates se produit, elle entraîne la production de TA qui contribue à tamponner le pH de l'eau de mer.



Dans les sédiments côtiers, l'oxygène disponible est souvent insuffisant pour minéraliser la totalité de la MO présente. Ainsi, la respiration anaérobie prend une place importante dans la minéralisation benthique de ces régions.

### 1.3.5 Processus anaérobiques

Les processus anaérobiques produisent à la fois du DIC et du TA et leur influence sur le pH peut être multiple. Juste en dessous de la couche oxygène se trouve la couche de réduction des nitrates, où la minéralisation par dénitrification domine. Pour une mole de carbone minéralisé, la dénitrification produit une mole de DIC et 0.8 mole de TA, ce qui entraîne une légère baisse de pH et de  $\Omega$  (R8). En revanche, la minéralisation de la MO par réduction du manganèse-III,IV (R9) et du fer-III (R10) augmente le pH de manière significative (Cappellen and Wang, 1996).

La voie métabolique anaérobie dominante dans les sédiments côtiers est la sulfato-réduction (R11) par le fait que la concentration de sulfates dans l'eau de mer est très importante par rapport aux concentrations de nitrates, oxides de fer et de manganèse. La sulfato réduction produit autant de DIC que de TA (Ben-Yaakov, 1973; Gaillard et al., 1989; Burdige, 2006; Krumins et al., 2013). L'impact de la sulfato-réduction sur  $\Omega$  est sujet de discussion, car théoriquement elle entraîne une baisse de pH et devrait ainsi faire diminuer  $\Omega$  (Jourabchi et al., 2005; Soetaert et al., 2007). Néanmoins, des mesures montrent que la sulfato-réduction est souvent accompagnée par la précipitation de carbonates de calcium (Gaillard et al., 1989; Mucci et al., 2000; Burdige, 2011; Mackenzie et al., 2011).

Table 1.1 – Réactions diagénétiques et leur effet sur le système des carbonates

	Reaction		$\Delta$ TA/ $\Delta$ DIC	$\Delta$ pH	$\Delta\Omega$
<b>Chimie des carbonates</b>					
R1	Dissolution et dissociation du CO <sub>2</sub>	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+$		-	-
R2a	Dissolution des carbonates	$\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$	2/1	+	+
R2b	Precipitation des carbonates	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	-2/-1	-	-
<b>Minéralisation aérobie et réoxydation d'espèces réduites</b>					
R3	Minéralisation aérobie	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	0/1	-	-
R4	Nitrification	$\text{NH}_4^+ + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	-2/0	-	-
R5	Oxydation du fer-II	$4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 8\text{H}^+$	-8/0	-	-
R6	Oxydation du manganèse-II	$2\text{Mn}^{2+} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$	-4/0	-	-
R7	Oxydation des sulfures	$\text{HS}^- + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	-2/0	-	-
<b>Minéralisation anaérobie</b>					
R8	Dénitrification	$\text{CH}_2\text{O} + 0.8\text{NO}_3^- + 0.8\text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + 0.4\text{N}_2 + 1.4\text{H}_2\text{O}$	0.8/1	-	-
R9	Réduction du manganèse-IV	$\text{CH}_2\text{O} + 2\text{MnO}_2 + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{HCO}_3^- + 2\text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	4/1	+	+
R10	Réduction du fer-III	$\text{CH}_2\text{O} + 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 7\text{H}^+ \rightarrow \text{HCO}_3^- + 4\text{Fe}^{2+} + 10\text{H}_2\text{O}$	8/1	+	+
R11	Réduction des sulfates	$\text{CH}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \frac{1}{2}\text{HS}^- + \frac{1}{2}\text{H}^+$	1/1	-	+
R12	Oxydation du méthane anaerobique	$\text{CH}_4 + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HS}^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	2/1	+	+
R13	Méthanogenèse	$\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2}\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{CO}_2$	0/0.5	-	-
<b>Précipitation des sulfures de fer</b>					
R14	Précipitation de FeS	$\text{Fe}^{2+} + \text{HS}^- \rightarrow \text{FeS} + \text{H}^+$	-2/0	-	-
R15	FeS précip. + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> recylc.	$8\text{Fe}(\text{OH})_3 + 9\text{HS}^- + 7\text{H}^+ \rightarrow 8\text{FeS} + \text{SO}_4^{2-} + 20\text{H}_2\text{O}$	-2/0	+	+
R16	Précipitation de pyrite	$8\text{Fe}(\text{OH})_3 + 15\text{HS}^- + \text{SO}_4^{2-} + 17\text{H}^+ \rightarrow 8\text{FeS}_2 + 28\text{H}_2\text{O}$	2/0	+	+



La clé de ce débat se trouve dans la manière dont les produits secondaires de la sulfato-réduction ( $\text{HS}^-$ ) sont éliminés et de l'état d'oxydation de la MO. Plus la MO est réduite, plus le rapport TA/DIC produit sera élevé. Le cas extrême est l'Oxydation Anaerobique du Méthane (AOM; R12) qui provoque une forte production de TA et une augmentation importante de  $\Omega$  (Burdige and Komada, 2011). Les sulfures peuvent à leur tour réagir avec du fer-II, III et précipiter sous forme de sulfures de fer-II (R14-16). Cette précipitation peut aussi déclencher la précipitation de carbonates (Gaillard et al., 1989; Mucci et al., 2000). La précipitation des espèces réduites dans les couches anoxiques du sédiment permet l'établissement d'un fort gradient de TA, ce qui maintient un flux de TA vers les eaux qui est à l'origine de la pompe anaérobie (Thomas et al., 2009).

#### 1.4 L'état d'oxydation de la matière organique

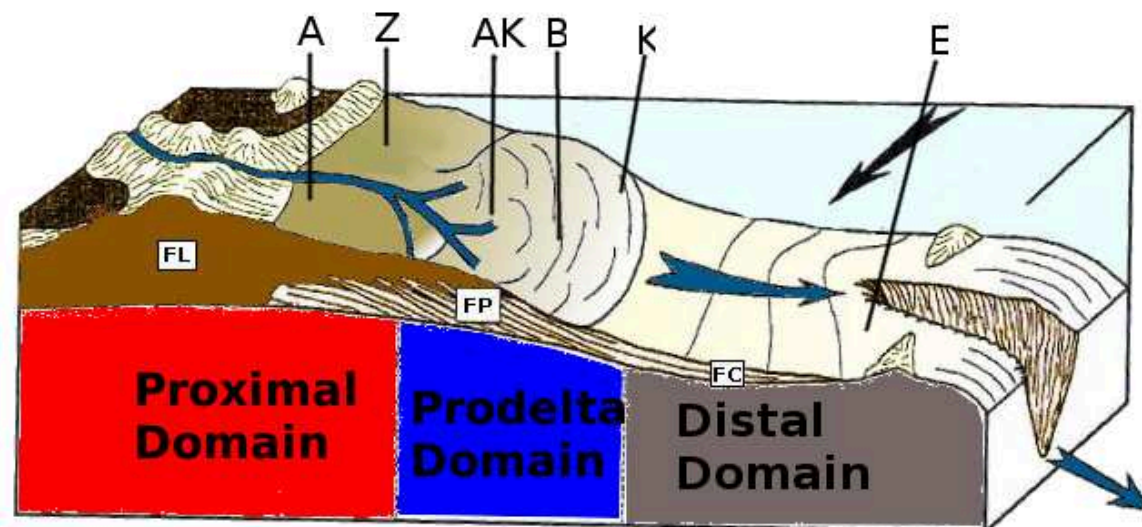
Le POC dans les sédiments peut déjà être partiellement réduit avant d'être minéralisé dans le sédiment par les bactéries. On peut définir une valeur  $ox$  pour exprimer l'état d'oxydation de la matière organique ou l'excès en électrons du carbone. Si  $ox = 0$ , les atomes de carbone sont complètement oxydés et si  $ox = -4$  ils sont entièrement réduites (cas du méthane). Cet état d'oxydation impacte les bilans des réactions diagénétiques du tableau 1.1. Par exemple Burdige and Komada (2011) ont montré que  $ox$  est directement lié à la quantité  $\Delta\text{SO}_4^{2-}$  de sulfates nécessaires pour métaboliser de la MO par réduction des sulfates et donc produire  $\Delta\text{DIC}$  :

$$-\frac{\Delta\text{DIC}}{\Delta\text{SO}_4^{2-}} \cdot \frac{D_C}{D_S} = \frac{8}{4 - ox} \quad (1.7)$$

avec  $D_{S/C}$  le coefficient de diffusion de DIC ou  $\text{SO}_4^{2-}$  dans le sédiment corrigé par rapport à la tortuosité.

#### 1.5 Interactions entre l'acidification des océans et la diagenèse précoce

Selon Jourabchi et al. (2005), le pH est une variable principale de la diagenèse précoce et ce paramètre contrôle les équilibres thermodynamiques du système des carbonates. On peut donc s'attendre à une variation des processus liée au pH dans les sédiments si le pH varie dans les eaux de fond. En même temps, les sédiments contiennent des stocks importants de



**Figure 1.4** – Coupe bathymétrique du prodelta du Rhône et séparation en trois zones distinctes ; modifié après Got and Aloisi (1990)

carbonates de calcium. La dissolution de ces carbonates libère du TA et tamponne ainsi le pH. Cependant, la réponse des sédiments marins côtiers à l'acidification des océans et des effets de rétroactions potentiels sont encore mal connus.

## 1.6 Le prodelta du Rhône

Avec un bassin versant de 97800 km<sup>2</sup> et un débit moyen de 1700 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>, le Rhône est le plus grand fleuve qui se déverse dans la Mer Méditerranée occidentale (Pont, 1997). Le prodelta du Rhône est un environnement micro-tidal, dominé par les vagues (Sempéré et al., 2000). L'effet de la force Coriolis et le forçage par les vents<sup>†</sup> orientent le panache du Rhône en direction du sud-ouest pendant la majorité du temps (Estournel et al., 1997). L'apport annuel de carbone par le Rhône se fait essentiellement sous forme de DIC, estimé à  $199.4 \pm 3.6 \cdot 10^{10}$  gC yr<sup>-1</sup> (Sempéré et al., 2000). L'apport annuel en PIC par le Rhône est estimé à  $98.4 \pm 64.8 \cdot 10^9$  gC yr<sup>-1</sup> et l'apport annuel en POC est estimé à  $190 \pm 60 \cdot 10^9$  gC yr<sup>-1</sup> (Sempéré et al., 2000). On estime qu'environ 60 % de ces apports sont enfouis dans la zone du delta (Lansard et al., 2009). Les sédiments sont principalement composés de particules fines argileuses de nature cohésive (Roussiez et al., 2005). Le contenu en carbone inorganique

†. notamment le Mistral

particulière des sédiments de surface varie entre 28 et 38 % (Roussiez et al., 2006; Rassmann et al., 2016) et le contenu en carbone organique varie entre 1 et 2 % (Durrieu de Madron et al., 2000; Roussiez et al., 2005, 2006; Lansard et al., 2009).

La bathymétrie se caractérise par trois zones distinctes : Le domaine proximal, le domaine prodeltaïque et le domaine distal (Figure 1.4, (Got and Aloisi, 1990)). Ces trois zones sont différenciées par leur profondeur d'eau et par la vitesse de sédimentation. Dans un rayon de 2 km autour de l'embouchure du Rhône, le domaine proximal est caractérisé par des taux de sédimentation de 30 à 48 cm yr<sup>-1</sup> (Charmasson et al., 1998). Cette vitesse décroît rapidement vers le large pour atteindre des valeurs inférieures à 0.1 cm yr<sup>-1</sup> dans le domaine distal (Miralles et al., 2005). Cette forte accumulation de sédiment dans la zone proximale est la dynamique sédimentaire majeure de ce système.

## 1.7 Variations spatiales et temporelles

Les sédiments côtiers sont par nature des environnements très hétérogènes qui génèrent des gradients biogéochimiques importants à des échelles spatiales différentes. En général, l'intensité des processus biogéochimiques est plus forte près des côtes et des estuaires et baisse en intensité sur les plateaux continentaux. L'hétérogénéité des sédiments cause également des variations de la nature et intensité des processus biogéochimiques à des échelles plus petites (du mètre au centimètre), (Toussaint et al., 2014).

Les équations de la diagenèse précoce peuvent être établies pour l'état stationnaire et c'est en ce sens qu'elles sont souvent utilisées dans les modèles. Cette hypothèse est généralement vraie pour des sédiments de l'océan profond, où les conditions restent stables au cours des saisons, mais elle ne tient plus dans les sédiments côtiers, surtout dans les sédiments des deltas. Ces environnements sont caractérisés par des fortes variations saisonnières des apports du matériel terrestre (POC, nutriments etc.), des températures, des concentrations d'éléments etc. (Cathalot et al., 2010; Harmelin-Vivien et al., 2010; Khalil et al., 2013; Toussaint, 2013). De plus, dans les régions estuariennes, la vitesse de sédimentation peut varier en fonction du régime hydrodynamique du fleuve. Par exemple, pour le Rhône, on estime que jusqu'à 80 % des sédiments sont apportés pendant les périodes de crues (Antonelli et al., 2008; Cathalot et al., 2010). De plus, les sédiments côtiers peuvent être remélangés pendant les périodes de tempêtes (resuspension), par l'activité de la macrofaune ou par l'activité anthropique (comme

le chalutage), ce qui peut exposer des sédiments anaérobiques aux eaux oxygénées et ainsi influencer les chemins diagénétiques de la minéralisation de la MO (Bauer et al., 2013).

Ces effets introduisent des incertitudes dans la représentation de ces systèmes. Malgré sa petite surface, l'océan côtier joue un rôle important dans le cycle du carbone et il est donc essentiel de s'affranchir de lever ces incertitudes si on veut obtenir des modèles précis du cycle du carbone. Mesurer des flux et des profils de concentrations de TA et DIC dans les eaux interstitielles est un bon moyen pour mieux contraindre les modèles et ainsi améliorer les conditions imposées aux limites des modèles. Dans ma thèse, je présente des mesures et estimations de flux d'oxygène, de DIC et TA à travers l'interface eau-sédiment le long d'un gradient côte-large.

## 1.8 La rade de Villefranche-sur-Mer

La rade de Villefranche-sur-Mer est une baie de 4 km<sup>2</sup> située au nord-ouest de la Méditerranée à proximité de Nice. La rade est semi-fermée par des formations calcaires et ouverte vers le sud. Par l'effet de l'altération et de l'érosion des roches, la rade reçoit constamment des apports en carbonates d'origine terrestre. Il n'y a pas de rivière qui se jette dans la rade. Les sédiments de la rade sont composés d'argiles, sables et minéraux carbonatés et coquillages d'origine autochtone et le taux de sédimentation moyen est estimé à 1 mm yr<sup>-1</sup> (Gaillard et al., 1986). Le fond de la rade est couvert de *Posidonia oceanica* (Cox et al., 2016), une phanérogame marine qui joue un rôle de puits de carbone (Duarte et al., 2005). La biogéochimie de la rade est soumise à des variations saisonnières et journalières. Pendant la journée, la photosynthèse absorbe du CO<sub>2</sub> et augmente le pH et pendant la nuit, la respiration entraîne l'effet inverse.

## 1.9 Les objectifs scientifiques de ce travail

Cette thèse est une contribution à la recherche sur le cycle du carbone, en particulier sur le cycle du carbone dans l'océan côtier et plus précisément sur les flux chimiques à l'interface eau-sédiment et leur impact sur la chimie des carbonates. En effet, le rôle des sédiments côtiers dans le cycle du carbone et leur réponse à l'acidification des océans est toujours mal connue. Les questions abordées dans cette thèse portent sur la quantification de la minéralisation de la MO et celle du stockage sous forme refractaire dans les sédiments côtiers. Mon travail apporte des éléments de réponses aux questions suivantes : Est-ce que la minéralisation de la MO va

produire seulement du DIC ou aussi du TA et dans quelles proportions ? Quels processus sont à l'origine des flux entre le sédiment et la colonne d'eau ? Comment la diagenèse précoce influence-t-elle le système des carbonates dans les eaux porales et à l'interface eau-sédiment ? Comment la diagenèse précoce va-t-elle répondre à l'acidification des océans ?

Les sites d'étude choisis sont le prodelta du Rhône et la rade de Villefranche-sur-Mer. Ma thèse contient des données de trois campagnes au large de l'embouchure du Rhône (Carbodelta-II, DICASE, AMOR-B-Flux, voir chapitre deux. Malgré l'hétérogénéité et la dynamique du système, on retrouve le plus souvent les mêmes gradients biogéochimiques côte-large et les mêmes processus diagénétiques dominants.

Cette thèse contient un chapitre sur les méthodes appliquées (chapitre 2) et quatre chapitres scientifiques. Les chapitres cherchent d'abord à contribuer à la compréhension des interactions entre la diagenèse précoce et le système des carbonates pour projeter ce système ensuite dans le contexte de l'acidification des océans.

1. Le troisième chapitre s'intéresse aux voies de minéralisation de la MO dans les sédiments et leur impact sur la chimie des carbonates dans le sédiment et à l'interface avec l'eau de fond. Son objectif est de déterminer les processus qui produisent de DIC et de TA dans les eaux interstitielles des sédiments dans le prodelta du Rhône. Un deuxième objectif de ce chapitre est d'estimer l'impact de la minéralisation dans les sédiments sur la dissolution ou précipitation des carbonates de calcium.
2. Le quatrième chapitre scientifique vise à quantifier les flux de DIC et de TA à travers l'interface eau-sédiment dans le prodelta du Rhône par des mesures *in situ* et de comprendre leurs origines, notamment la sulfato-réduction et l'oxydation anaérobique du méthane.
3. Le cinquième chapitre scientifique vise à identifier l'origine de la MO qui est minéralisée dans les sédiments du prodelta du Rhône à partir des mesures de C :N et les isotopes du carbone  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\Delta^{14}\text{C}$  du DIC dans les eaux interstitielles.
4. Le sixième chapitre s'intéresse à l'effet de l'acidification des océans sur la diagenèse précoce et plus particulièrement sur le système des carbonates à l'interface eau-sédiment dans le milieu côtier. L'objectif de cette étude est de mesurer la réponse biogéochimique de sédiments et des eaux interstitielles de la rade de Villefranche sur Mer à un traitement d'acidification à l'interface eau-sédiment.

## Chapitre 2

# Matériels et Méthodes

### 2.1 Du travail de terrain

Ma thèse se base principalement sur des mesures effectuées sur le terrain, soit dans le prodelta du Rhône, soit dans la rade de Villefranche sur Mer (Tableau 2.1). L'échantillonnage, le traitement et le stockage des échantillons appropriés sont cruciaux pour obtenir des résultats fiables et de bonne qualité. Certaines mesures nécessitent un traitement rapide et doivent être faites directement à bord et immédiatement après l'échantillonnage (e.g. pH), d'autres mesures peuvent attendre le retour au laboratoire, si les échantillons sont conservés et transportés de manière adéquate (e.g.  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Si des analyses sont faites à bord, il n'est pas toujours possible d'assurer les conditions idéales d'analyse (mouvement du bateau, variations de température etc.). C'est pourquoi la précision des mesures faites à bord avec des instruments mobiles est parfois moindre que la précision d'une analyse faite dans un laboratoire à terre avec des instruments stationnaires et en conditions optimales. D'un autre côté, l'échantillon peut évoluer s'il est stocké et transporté pendant longtemps sans respecter les consignes adaptées.

Pendant mon stage de Master dont certaines données figurent dans ce manuscrit et pendant ma thèse, j'ai participé à trois campagnes d'échantillonnage dans le prodelta du Rhône (Carbodelta-II, DICASE, AMOR-B-Flux) à bord du navire de recherche Téthys II qui fait partie de la flotte océanographique du CNRS-INSU. Puis, en septembre 2014, j'ai pu embarquer pendant une semaine à bord du navire de recherche Coriolis II et participer à une campagne dans l'estuaire du Saint Laurent au Québec suivi d'un travail d'un mois à l'Université du Québec à Rimouski (UQAR). En décembre 2014, j'ai mené une campagne de

carottage avec Lara Pozzato à bord du GG-IX en co-opération avec l'institut de recherche de sûreté nucléaire (IRSN).

L'expérience d'acidification ACIBIOS s'est déroulée au laboratoire océanographique de Villefranche-sur-Mer (LOV).

## 2.2 Mes contributions à l'analyse des échantillons

Le réseau de réactions et de transport diagénétique est très complexe. Pour bien le contraindre, l'analyse de nombreux paramètres est nécessaire sur des échelles spatiales et temporelles différentes. J'ai fait une grande partie des analyses qui figurent dans ma thèse. Les mesures de carbone inorganique dissous et d'alcalinité totale sont les données centrales de ma thèse. Au cours de ma thèse, j'ai optimisé de nombreux paramètres dans le programme d'analyse de l'analyseur de DIC (Apollo, Scitech) (nombre de prises pour la calibration, critères d'acceptance, volume des prises etc.). Puis en coopération avec Bruno Bombled, j'ai mis en place un protocole pour calibrer la machine sur des gammes aussi élevées que plusieurs dizaines de  $\text{mmol L}^{-1}$ . Concernant l'alcalinité totale, j'ai programmé et testé le titrateur automatique (TIM) et optimisé l'analyse pour une titration sur 3 ml de volume et dans des gammes de concentration entre 2 et 60  $\text{mmol L}^{-1}$ . Pour d'autres mesures, j'ai suivi les protocoles établis et eu de l'assistance (pH par spectrophotométrie, titrage de Winkler, ammonium, sulfates, porosité, quantification de  $\text{CaCO}_3$  dans le sédiment). Pour quantifier les proportions de calcite et d'aragonite dans les sédiments, j'ai travaillé sous la supervision de Serge Miska au laboratoire de Géosciences (GEOPS), et établis une courbe de calibration couvrant des mélanges de 0 à 100 % d'aragonite dans la phase  $\text{CaCO}_3$  (dans la littérature, on trouve souvent des courbes entre 95 et 100 %).

Puis j'ai testé quelques méthodes qui ne figurent pas dans ma thèse, mais qui peuvent être utiles dans la recherche sur la diagenèse précoce : pH par mesure dans un spectrophotomètre capillaire, identification des minéraux par spectroscopie infrarouge (FTIR).

Les analyses que je n'ai pas faites moi-même sont les analyses de méthane, des signatures isotopiques ( $\delta^{13}\text{C}$  et  $\Delta^{14}\text{C}$ ) du DIC et les mesures d'ICP-AES.

**Table 2.1** – Campagnes océanographiques auxquelles j'ai participé dans le cadre de ma thèse et de mon travail de Master 2 (eFOCE préliminaire et Carbodelta-II).

Acronyme	Dates	Lieu	Navire ou station	Objectif
eFOCE préliminaire (Master)	25-28.03.2013	Rade de Villefranche sur Mer	LOV	Test de matériel pour l'expérience eFOCE/ACIBIOS
Carbodelta-II (Master)	25-29.04.2013	Prodelta du Rhône	Tethys II	Diagenèse précoce et chimie des carbonates, test DIC analyser, $\delta^{13}\text{C}$ et $\Delta^{14}\text{C}$ de particules en suspension et de sédiment de surface et du DIC des eaux interstitielles
DICASE	01-12.06.2014	Prodelta du Rhône	Tethys II	Diagenèse précoce et chimie des carbonates, $\delta^{13}\text{C}$ et $\Delta^{14}\text{C}$ du DIC
Stage à Rimouski	12-19.09.2014	Estuaire du Saint Laurent, Fjord du Saguenay	Coriolis II	Cycle du manganèse et chimie des carbonates dans la colonne d'eau et à l'interface eau-sédiment
AMORADE-II	11-13.12.2014	Prodelta du Rhône	GG-IX	Analyse de sédiments suite à une crue du Rhône
ACIBIOS préliminaire	08-12.02.2015	Rade de Villefranche sur Mer	LOV	Exploration et tests pour l'expérience ACIBIOS
ACIBIOS	08.03-12.04.2015	Rade de Villefranche sur Mer	LOV	Expérience d'acidification de sédiments
AMOR-B-Flux	04-14.09.2015	Prodelta du Rhône	Tethys II	Quantification de flux à travers l'interface eau-sédiment, couplage cycle du fer - carbonates



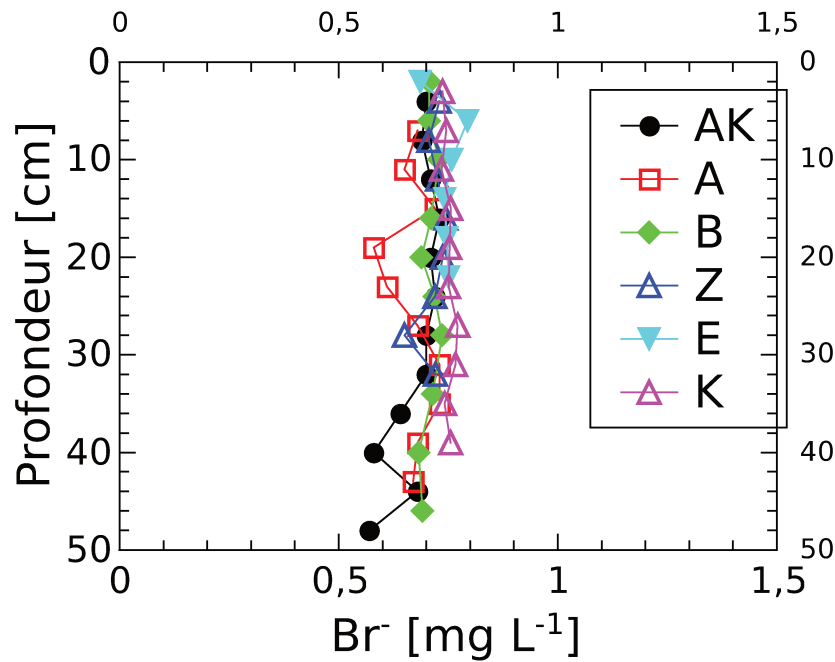
**Table 2.2** – Résumé des flacons d'échantillonnage utilisés pour chaque paramètre et leur mode de conservation pour les eaux de fond (EDF) et les eaux interstitielles (EIS)

Paramètre	Flacon	volume vide oui/non	Conservation / Fixation
pH	bouteille en pyrex/ flacon de type Falcon de 45 ml	non	analyse immédiate
O <sub>2</sub>	flacon à débordement	non	MnCl <sub>2</sub> , KI+KOH, stockage à l'abri de la lumière pendant quelques heures
DIC	bouteille en pyrex (EDF), flacon en verre de 8 ml avec septum (EIS)	oui	HgCl <sub>2</sub> , 4 °C à l'abri de la lumière
TA	bouteille en pyrex (EDF), flacon en verre de 8 ml avec septum (EIS)	oui	HgCl <sub>2</sub> , 4 °C à l'abri de la lumière
Ca <sup>2+</sup>	flacon de 2 ml	oui	2 % de HCl, 4 °C à l'abri de la lumière
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	flacon de 2 ml	oui	-18 °C
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	flacon de 2 ml	oui	4 °C à l'abri de la lumière
CH <sub>4</sub>	bouteille en pyrex avec septum	oui	HgCl <sub>2</sub>
δ <sup>13</sup> C (DIC)	bouteille en pyrex préalablement brulée (EDF); ampoules de 4 ml avec septum préalablement brulée (EIS)	oui	-18 °C
Δ <sup>14</sup> C (DIC)	bouteille en pyrex préalablement brulée (EDF); ampoules de 10 ml en verre préalablement brulée (EIS)	oui	ampoules soudées, -18 °C

### 2.3 Prélèvement d'eau

Pour les prélèvements d'eau, j'ai utilisé une bouteille Niskin<sup>®</sup> de 12 L et un treuil du bateau. La profondeur réelle de prélèvement a été mesurée avec un ordinateur de plongée qu'on a fixé sur la bouteille. Pour les prises d'eau à des profondeurs très précises, par exemple pour échantillonner l'eau du panache du Rhône qui ne mesure que quelques dizaines de centimètres d'épaisseur, j'ai utilisé une bouteille horizontale. Les prélèvements d'eau pour l'expérience ACIBIOS ont été faites par des plongeurs.

Le sous-échantillonnage était fait en fonction des paramètres souhaités dans les flacons adaptés (bouteilles en pyrex, bouteilles de décantation etc.) après trois rinçages. Selon les protocoles, il faut laisser du volume vide ou l'éviter, empoisonner avec du HgCl<sub>2</sub>, stocker à l'abri de la lumière, congeler, etc. (voir tableau 2.2).



**Figure 2.1** – Profils de  $[\text{Br}^-]$  dissous mesurés dans les sédiments du prodelta du Rhone par HPLC par Gaël Monvoisin lors de la campagne AMOR-B-Flux

## 2.4 Température et salinité

La température et la salinité sont des paramètres de base qui rentrent dans les calculs du système des carbonates, de la densité de l'eau de mer etc. Pour mesurer la température, nous avons utilisé un thermomètre avec une précision de  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ . A ce moment, on a également utilisé un salinomètre pour déterminer la salinité. Le salinomètre est constitué de deux macroélectrodes et mesure la conductivité dans l'échantillon. Le salinomètre est calibré avec des solutions de salinité connue (KCl). Sa précision est d'environ  $\pm 0.1\text{g/kg}$  d'eau de mer.

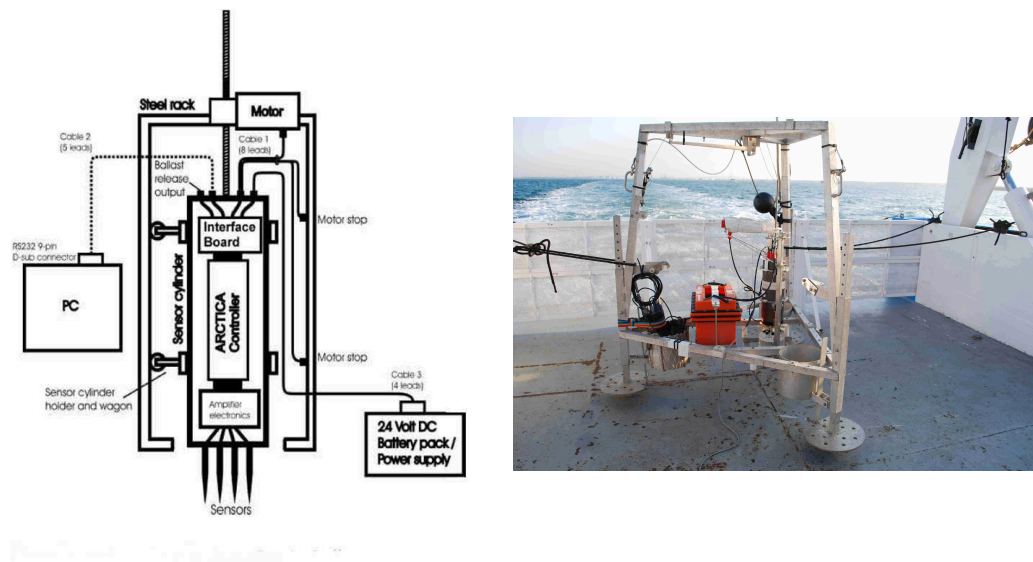
Durant ma thèse, nous n'avons pas mesuré la température et la salinité dans les eaux interstitielles (EIS). Comme l'eau est un bon conducteur thermique, on assume que la température dans les premiers cm de sédiment marin est identique à la température de l'eau de fond. Pour la salinité, nous faisons également l'hypothèse qu'elle est identique dans les EIS et l'eau de fond. Des mesures de bromure ( $\text{Br}^-$ ) effectuées pendant la campagne AMOR-B-Flux dans les EIS du prodelta du Rhône ont montré des profils avec une variation inférieure à  $0.2\text{ mg L}^{-1}$  entre la surface et le bas des carottes à 50 cm (Figure 2.1).

## 2.5 Le micro-profileur benthique

L'interface eau-sédiment et la couche limite diffusive (DBL) forment un environnement très hétérogène et caractérisé par de forts gradients chimiques. La DBL forme une zone entre les sédiments et l'eau de fond où le transport diffusif est dominant. Ainsi, elle influence l'intensité des flux diffusifs à travers l'interface eau-sédiment. Son épaisseur est déterminée par le régime hydrodynamique à la surface du sédiment et elle a une épaisseur inférieure à 1 mm en milieu naturel (Glud, 2008). Dans les sédiments, l'oxygène est très rapidement consommé par la respiration bactérienne oxygène et la réoxydation des espèces réduites ( $\text{HS}^-$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  etc.). Dans les sédiments du prodelta du Rhône, la profondeur de pénétration de l'oxygène ne mesure que quelques mm (Rabouille et al., 2003; Lansard et al., 2008; Pastor et al., 2011b; Toussaint, 2013). L'étude de ces gradients nécessite une technique de mesure avec une résolution spatiale sub-millimétrique. Des microcapteurs adaptés à ce milieu sont développés depuis les années 1970 (Boudreau and Jorgensen, 2001).

Le pH est une variable maîtresse, à la fois du système des carbonates et dans le système de la diagenèse précoce (Jourabchi et al., 2005). Dans le contexte de la recherche sur la dégradation de la matière organique, et sur le cycle du carbone, on mesure souvent des gradients d'oxygène parce qu'une grande partie de l'oxygène consommé dans le sédiment est directement transformé en DIC par respiration des organismes aérobiques. L'autre partie de l'oxygène est consommée pour réoxyder les espèces réduites résultant de la respiration anaérobie. Ainsi, la consommation d'oxygène est un bon indicateur de l'intensité de la minéralisation de la matière organique dans les sédiments (Glud, 2008). Pour ces raisons et parce que les microélectrodes de pH et d'oxygène sont des capteurs très fiables, nous mesurons ces deux paramètres *in situ*. A ma connaissance, il n'existe pas encore de microcapteurs qui mesurent des concentrations de DIC sur les mêmes échelles et les électrodes de  $\text{pCO}_2$  sont très fragiles et très difficiles à utiliser (Boudreau and Jorgensen, 2001, Dirk de Beer, personal communication).

Les mesures *in situ* sont effectuées avec des microélectrodes d'oxygène, de pH et de résistivité qui sont montées sur un lander autonome qu'on déploie sur le fond de la mer. A l'aide d'un moteur micrométrique, les électrodes peuvent être déplacées avec une résolution verticale de 50  $\mu\text{m}$ . L'ensemble est appelé «lander» ou «profileur benthique» et montré sur

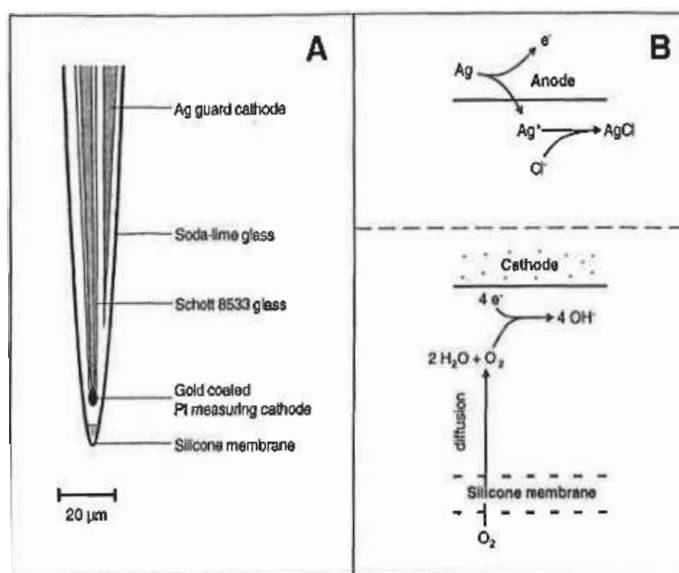


**Figure 2.2** – Schéma et photographie du profileur benthique : Les électrodes sont montées sur l'Arctica (ordinateur embarqué dans un caisson étanche) qui mesure leurs signaux et contrôle un moteur pour des mouvements verticaux. L'alimentation en énergie est assurée par une batterie de 24 V. Les données peuvent être récupérées sur un ordinateur. (source du schéma : B.Bomble)

la figure 2.2.

Comme le sédiment est très hétérogène, on utilise plusieurs électrodes en même temps pour augmenter la représentativité des mesures. Le lander est équipé de cinq électrodes d'oxygène, deux électrodes de pH et leur deux références et d'un capteur de résistivité. Les signaux des électrodes sont enregistrés dans l'unité centrale qu'on appelle «Arctica», qui contrôle également le moteur. L'alimentation en électricité est assurée par une pile de 24 V conçue pour les opérations jusqu'à 6000 m de profondeur. Le cadre en aluminium est équipé avec plusieurs anodes de plomb pour minimiser la corrosion du profileur benthique dans l'eau de mer.

Le microprofileur benthique mesure des microprofils *in situ* de pH et d'O<sub>2</sub> de très bonne qualité à très haute résolution en 1D. Par rapport aux microfils effectués sur des carottes on s'affranchit des problèmes de perturbation de l'interface eau-sédiment et des problèmes liés à la décompression. Son désavantage principal est qu'il est compliqué à mettre en oeuvre et coûteux à l'utilisation (casse des électrodes, nécessité d'une grue à bord). Avec une mesure, on obtient un profil en 1D dont on ne peut pas être certain s'il est représentatif pour la zone ou pas. Il faut donc effectuer une série de mesures avec le profileur pour se faire une idée de la représentativité des profils.



**Figure 2.3** – Schéma de la pointe d'une microélectrode d'oxygène (A) ; Schéma du principe de mesure : (B) en haut la réaction à l'anode dans l'électrolyte ; en bas la réaction de mesure à la cathode polarisé (Boudreau and Jorgensen, 2001, et références dedans)

### 2.5.1 Microélectrodes à oxygène

Les microélectrodes à oxygène dont le lander est équipé sont des électrodes de type Clark (Boudreau and Jorgensen, 2001, et références internes). Elles sont constituées d'une cathode en or, une cathode de garde en Ag et une anode en Ag également plongée dans une solution de KCl à 0.5 M comme électrolyte. A la pointe se trouve une membrane en silicone qui laisse diffuser l'oxygène. En contact avec la cathode, qui doit être polarisée à -0.8 V, l' $O_2$  est réduit. En conséquence, un courant est créé et mesuré avec un picoampèremètre.

Ces microélectrodes sont relativement robustes et leur fonctionnalité a été démontrée dans de nombreuses études, par exemple : (Cai and Reimers, 1993; Cai et al., 1995; Rabouille et al., 2003; Lansard et al., 2008; Cai et al., 2010; Cathalot et al., 2010). Leur temps de réponse est rapide (10 s à 90 %), elles sont peu sensibles aux effets de mélange et montrent peu d'interférences avec d'autres espèces chimiques. La seule espèce qui peut causer des interférences est le  $H_2S$  car les sulfures peuvent précipiter à la cathode. Pour cette raison, on évite de pénétrer trop profond dans le sédiment avec ces électrodes.

Un grand avantage de ces électrodes est leur réponse linéaire par rapport aux variations d'oxygène, même quand les concentrations d'oxygène sont très faibles. Ainsi, il est possible de calibrer les électrodes avec seulement deux points de mesure. Le signal des électrodes d'oxygène est calibré par rapport à la concentration d'oxygène de l'eau de fond qui est

déterminée par titrage Winkler et par rapport au signal dans la zone anoxique.

### 2.5.2 Microélectrodes de pH

La connaissance du profil de pH est importante pour déterminer les variables du système des carbonates et sert comme indicateur des réactions diagénétiques dans le sédiment.

Les microélectrodes de pH sont faites en verre avec une pointe de 100 ou 200  $\mu m$  de diamètre. Le verre de pH est sélectif aux ions d'hydrogène. Ainsi, il se forme un potentiel à travers le verre qui dépend du pH. Chaque électrode de pH est utilisée en combinaison avec une référence (Ag/AgCl). La référence est également montée sur le lander et pénètre dans le sédiment. La différence de potentiel  $E-E_0$  entre les deux électrodes est proportionnelle au pH qu'on mesure avec un milli-voltmètre de haute impédance. En théorie, ces électrodes peuvent mesurer dans une gamme de pH de 1 à 14 (Thomas, 1978; Amman, 1986). La pente (mV/unité de pH) des électrodes de pH est déterminée avec trois solutions tampon (NIST) de pH = 4, 7 et 9 à 20°C. On corrige la réponse de l'électrode causée par les différences de température T en utilisant l'équation de Nernst :

$$E - E_0 = \frac{RT}{nF_F} \cdot pH \quad (2.1)$$

R : la constante des gaz parfaits (8.314),

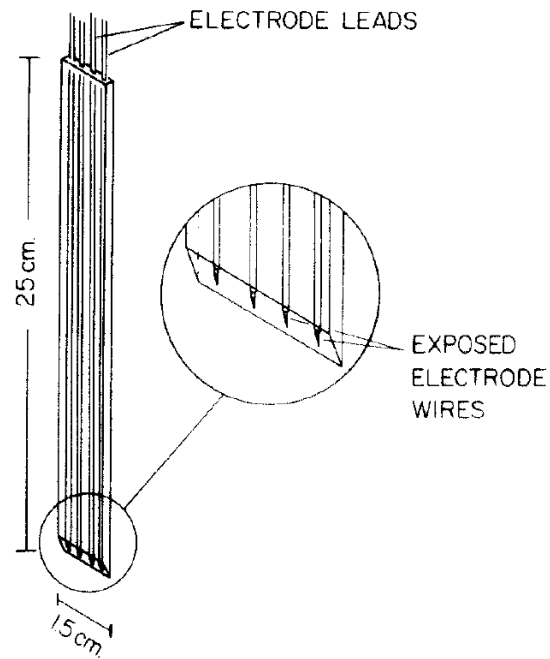
n : le nombre d'électrons échangés

$F_F$  : la constante de Faraday,

E : potentiel en mV.

En utilisant cette équation on peut également corriger les différences entre la pente de l'électrode à la température de calibration et celle à la température *in situ*.

Comme l'eau de mer a une force ionique plus élevée que l'eau douce, la calibration avec les tampons donne un signal relatif, mais ne suffit pas pour donner une valeur de pH absolue pour l'eau de mer. Il faut donc déterminer une valeur absolue du pH dans l'eau de fond, ce qu'on fait par spectrophotométrie et applique aux autres mesures.



**Figure 2.4** – Schematisation d'un capteur de résistivité selon Andrews and Bennet (1981). Le corps en plastique contient les quatre fils d'électrodes espacés de 4 mm. La pointe est taillée pour mieux pénétrer dans le sédiment.



**Figure 2.5** – Exemples de microélectrodes utilisées sur le profileur benthique : De gauche à droite : H<sub>2</sub>S, O<sub>2</sub>, résistivité, référence et pH (source : Bruno Bombled)

### 2.5.3 Capteur de résistivité

Lorsque le lander est positionné sur le fond océanique, on ne connaît pas la position relative des électrodes par rapport à la surface du sédiment. Profiler sur plusieurs centimètres dans l'eau à la résolution que l'on recherche dans le sédiment (100 à 200  $\mu\text{m}$ ) demande beaucoup de temps sans apporter d'informations intéressantes. Il faut donc une manière rapide pour déterminer l'interface eau-sédiment afin de gagner du temps (et d'économiser de l'énergie) pour pouvoir ensuite définir les gradients autour de l'interface en détail. Pour détecter l'interface, on utilise le changement de résistivité  $R$  entre l'eau et le sédiment qu'on mesure avec un capteur de résistivité (Andrews and Bennet, 1981) placé quelques cm plus bas que les électrodes. Le moteur du lander descend l'ensemble des capteurs jusqu'à ce que le signal de résistivité change de manière significative. A ce moment, le profileur remonte de 10 mm et les mesures sont effectuées tous les 100 ou 200  $\mu\text{m}$  selon le programme utilisé.

On utilise un capteur de résistivité du même type que celui décrit par Andrews and Bennet (1981). Il est constitué d'un corps en plastique en PVC de dimensions 250 x 15 x 2 mm qui enferme quatre fils d'acier qui constituent des électrodes (figure 2.4). Les électrodes sont espacées de 4 mm. Ainsi, la résolution des mesures est limitée, mais un rapprochement des électrodes provoquerait des effets de polarisation. Entre les deux électrodes extérieures, on applique un courant alternatif rectangulaire de 0.5 mA. Les électrodes intérieures mesurent les changements de tension liés aux changements de résistivité.

Le capteur est calibré avec des solutions de KCl de concentrations connues et ainsi de résistivité connue.

#### Relation entre résistivité et facteur de formation

Le facteur de formation ( $F$ ) relie la porosité d'un sédiment ( $\phi$ ) et les coefficients de diffusion d'une espèce chimique dans l'eau libre ( $D_0$ ) et dans le sédiment ( $D_S$ ) (Berner, 1980) :

$$D_s = \frac{D_0}{\phi F} \quad (2.2)$$

Le facteur de formation est également lié à la résistivité (Andrews and Bennet, 1981) :



$$F = \frac{R_s}{R_0} \quad (2.3)$$

avec :

$R_0$  : résistivité dans l'eau libre

$R_s$  : résistivité dans le sédiment

Et finalement il existe une relation empirique entre  $F$  et  $\phi$  :

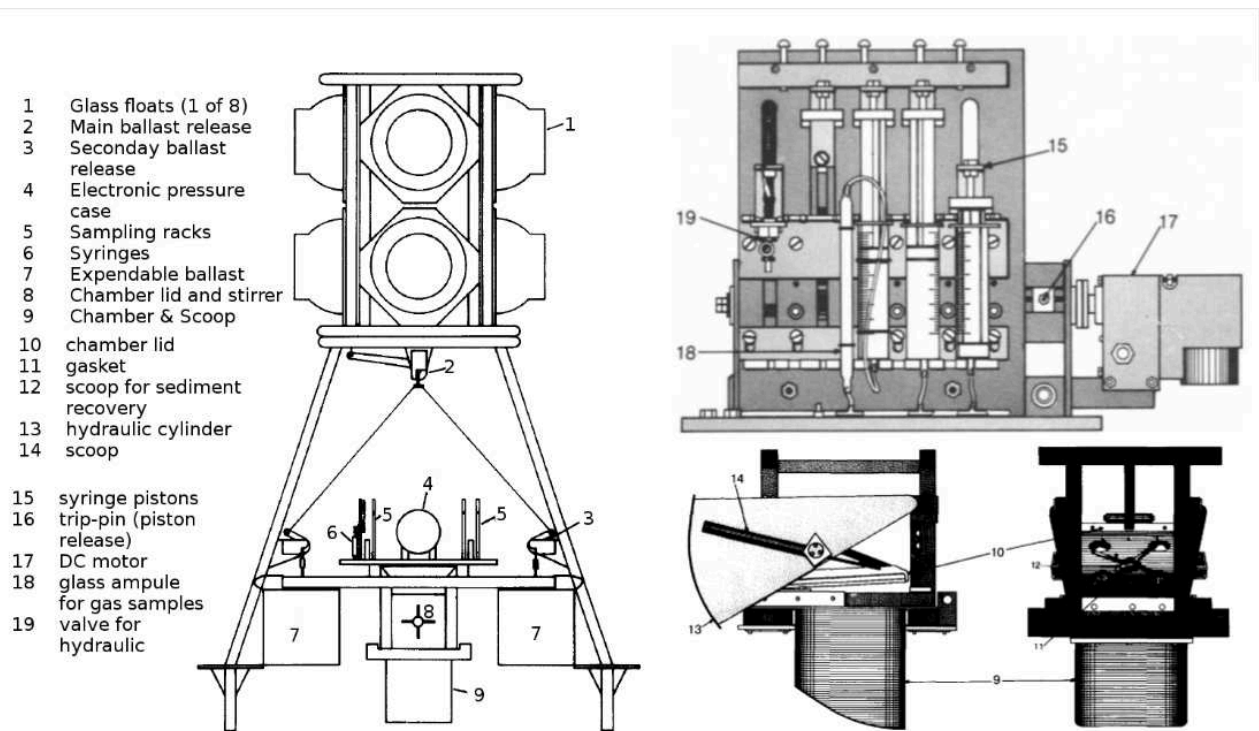
$$\phi = C \cdot F^{-k}. \quad (2.4)$$

Où  $C$  et  $k$  sont liés à la nature du sédiment. Dans leurs travaux au bassin d'Emerald au New Brunswick, D. Andrews et A. Bennett ont estimé  $C$  entre 1.02 et 1.03 et  $k$  entre 1.3 et 3 (Andrews and Bennet, 1981). Dans les sédiments du prodelta du Rhône, les valeurs sont plutôt entre 1.11 et 1.18 pour  $C$  et entre 3 et 5.5 pour  $k$  (données non publiées).

## 2.6 La chambre benthique

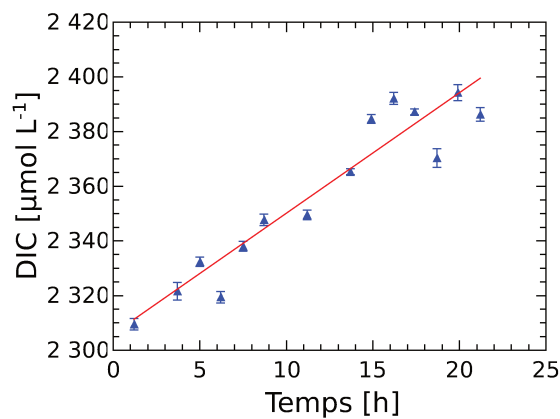
La quantification des échanges chimiques est importante quand on s'intéresse aux cycles biogéochimiques. Dans le cadre de mon sujet de recherche, je me focalise sur les flux d'échange à travers l'interface eau-sédiment. Ces flux peuvent être de natures très variées (diffusion, advection, biodiffusion...) (Burdige, 2006). Une méthode pour estimer le flux benthique total est l'utilisation d'une chambre benthique. Une chambre benthique est déployée sur le fond marin pour incuber une surface connue de sédiment avec une certaine quantité d'eau sur-nageante. Par la suite, on mesure le changement de la concentration chimique des éléments au cours du temps pendant le déploiement. A partir de ce changement de concentration et du volume d'eau enfermé dans la chambre, on peut calculer le flux d'échange à travers l'interface eau-sédiment. Lors de la campagne AMOR-B-Flux en septembre 2015, nous avons utilisé la chambre benthique développée par Jahnke and Christiansen (1989) au prodelta du Rhône pour mesurer des flux de DIC, TA et  $O_2$  (figure 2.6).

Il s'agit d'une chambre de 30 x 30 cm en titane qui est montée sur un tripode qui peut être déployé jusqu'à 6000 m de profondeur. La hauteur d'eau enfermée varie d'un déploiement à l'autre. Le haut de la chambre est fermé hydrauliquement et contient un agitateur. L'agitateur



**Figure 2.6** – La chambre benthique développée et testée par Jahnke and Christiansen (1989) a été utilisée au prodelta du Rhône lors de la campagne AMOR-B-Flux

tourne à une vitesse entre 3 et 9 rpm, ce qui crée une DBL entre 180 et 500  $\mu\text{m}$  si la surface du sédiment est plane (Bucholtz-ten Brink et al., 1989). L'intérieur de la chambre est équipé avec une électrode voltamétrique pour analyser l'évolution temporelle des concentrations de certains éléments chimiques (e.g. oxygène, nitrate, sulfite). Deux jeux de 10 seringues de 60 ml sont connectés à la chambre et peuvent être utilisés pour injecter des traceurs chimiques dans la chambre ou pour extraire de l'eau surnageante. Deux moteurs à courant continu déclenchent les opérations des seringues. Leur vitesse de rotation peut être ajustée pour déclencher les opérations dans des intervalles de temps souhaités. Pour connaître le volume d'eau surnageante enfermée, nous avons utilisé un traceur d'iodure de sodium. Comme on connaît le volume et la concentration du traceur injecté, on peut recalculer le volume de la chambre à partir d'un échantillon pris dans la chambre. Pour s'assurer qu'il n'y a pas de fuite, on peut mesurer la concentration du traceur au début et à la fin de l'expérience. A la fin, une pelle hydraulique peut récupérer le sédiment, ce qui permet de mesurer directement la hauteur de sédiment dans la chambre et ainsi déduire le volume d'eau surnageante enfermée. En pratique, la récupération du boxcore a fonctionné une fois pour nos quatre déploiements. La figure 2.7 montre un exemple d'évolution temporelle d'une concentration de DIC avec son



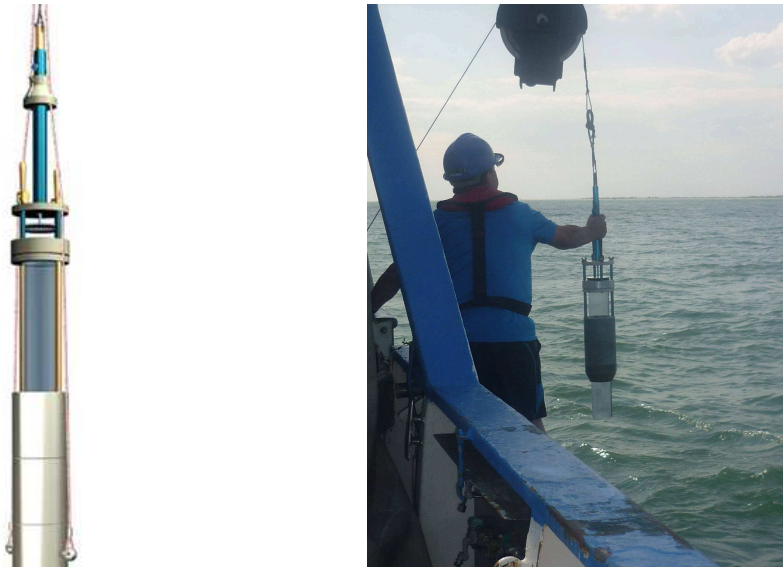
**Figure 2.7** – Evolution temporelle d’une concentration dans la chambre benthique avec une approximation linéaire.

approximation linéaire.

On peut approximer les points de mesure par une régression linéaire dont la pente donne l’évolution de la concentration par unité de temps  $\frac{\Delta C}{\Delta t}$ . Puis, le flux total  $F_t$  est calculé par multiplication avec la hauteur  $h$  de la colonne d’eau enfermée :

$$F_t = \frac{\Delta C}{\Delta t} \cdot h \quad (2.5)$$

L’avantage de l’utilisation d’une chambre benthique est qu’elle mesure la somme de tous les flux d’échange entre l’eau et le sédiment. De plus, l’incubation d’une surface importante de sédiment permet de s’affranchir des hétérogénéités à petites échelles qui engendrent des problèmes pour l’interprétation des microprofils (Boudreau and Jorgensen, 2001). La plus grande difficulté est l’estimation précise du volume d’eau surnageante enfermée. Dans certaines régions, les incertitudes dues à l’estimation du volume et l’estimation de la pente peuvent devenir plus importantes que les différences spatiales (Hammond et al., 1996). Comme chaque technique de mesure *in situ*, le déploiement de la chambre benthique peut modifier certains processus benthiques. L’enfermement du sédiment modifie les conditions de lumière et ainsi la production primaire pour la section de sédiment enfermée, ce qui peut être problématique dans des environnements côtiers. Certains chercheurs se sont rendu compte du problème et ont développé des chambres avec des couvercles transparentes (Jahnke et al., 2008). Par ailleurs, l’enfermement modifie le régime hydrodynamique et l’importation/exportation de particules. Les variations de concentrations chimiques dans la chambre ont également un impact sur les flux diffusifs à travers l’interface eau-sédiment en modifiant le gradient dans la DBL. Pour un



**Figure 2.8** – Le carottier UWITEC<sup>®</sup> utilisé lors des campagnes dans le prodelta du Rhône à partir du Téthys II, équipé avec un tube en polycarbonate.

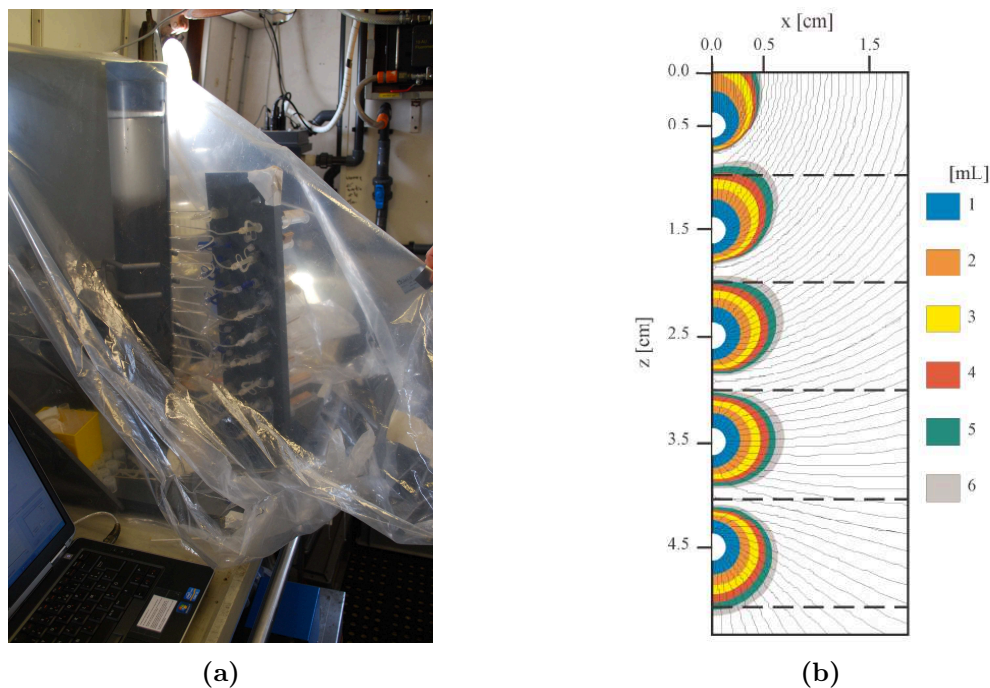
déploiement relativement court comme dans notre cas (entre 5 et 20 h), cet effet est faible.

## 2.7 Carottage et extraction des eaux interstitielles

Les sédiments du prodelta du Rhône ont été prélevés avec un carottier à gravité et mono-tube de type UWITEC<sup>®</sup> (Fig. 2.8). Les carottes ont un diamètre interne de 9 cm et mesurent entre 30 et 50 cm de long. A la remontée, on s'assure que l'interface eau-sédiment était la moins perturbée possible (le carottage la perturbe toujours un peu, d'où l'intérêt des mesures *in situ*). Dans le cas contraire, la carotte était écartée. Le désavantage d'un carottage de ce type est que le bateau peut dériver entre plusieurs prises de carottes. En conséquence, les points d'échantillonnage peuvent se trouver écartés de plusieurs mètres ce qui peut rendre une comparaison entre plusieurs carottes difficile s'il s'agit d'un environnement aussi hétérogène que le prodelta du Rhône. Pour minimiser cet effet, le bateau s'est ancré avant l'exécution du carottage. Une amélioration sur ce point pourrait être faite en utilisant un carottier multitube. Pour obtenir des carottes les moins espacées possible, les carottes pour l'expérience ACIBIOS ont été prélevées par des plongeurs.

La découpe des carottes pour l'analyse des phases solides a été faite à l'air libre à l'aide d'un extrudeur et de spatules en plastique.

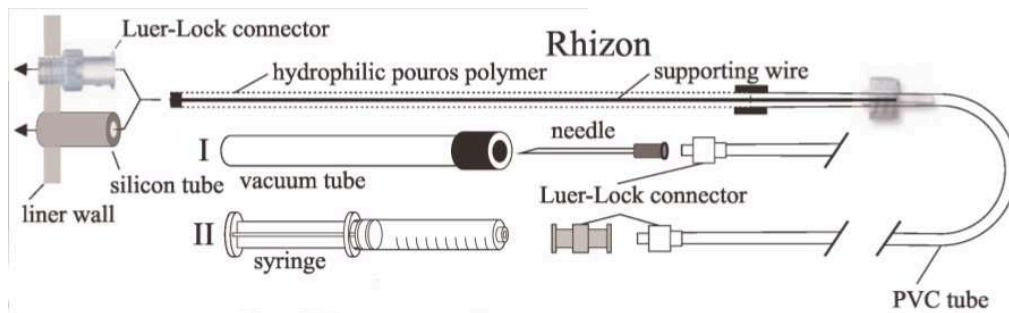
Les tubes des carottes destinées à l'extraction des EIS ont été préalablement percées sur leur longueur à des intervalles de 2 cm. Pour le carottage, ces trous étaient couverts de ruban



**Figure 2.9** – (a) Extraction des eaux interstitielles avec des rhizons connectés à des seringues en sac à gants sous une atmosphère d’azote et (b) Simulation de la zone de sédiment drainée en fonction de la quantité d’eau interstitielle extraite en supposant un écoulement de type Darcy (Seeberg-Elverfeldt et al., 2005)(b)

adhésif électrique. Il faut éviter tout contact des EIS anoxiques avec l’oxygène car certaines espèces réduites sont très réactives. Notamment la précipitation d’oxydes de fer modifierait les propriétés chimiques comme le pH et l’alcalinité totale. Pour éviter ce problème d’oxydation, la carotte destinée à l’extraction des EIS était placée dans une boîte à gants sous un flux d’azote immédiatement après le carottage (figure 2.9a). Pour assurer des conditions anoxiques, la boîte à gants a été remplie au minimum trois fois avec de l’azote en observant la concentration d’oxygène avec un oxymètre jusqu’à atteindre une concentration 0 ( $\pm$  l’erreur de l’appareil). Pour s’assurer de l’anoxie, on neutralise 10 ml de solution de sel de Mohr ( $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  à 2%) avec 1ml de NaOH (0.1 M). En anoxie, la solution est censée rester incolore, tandis qu’elle tourne au jaune en présence d’oxygène due à l’oxydation du fer-II. Au cours de la thèse, on s’est rendu compte qu’il faut dégazer la solution avec de l’azote si on veut éviter une oxydation du fer avec de l’oxygène dissous. Les extractions des EIS ont seulement été démarrées quand le test indiquait l’anoxie.

Pour extraire les EIS, nous avons introduit des rhizons (longueur  $l = 5$  ou  $10$  cm selon les besoins de volume et le diamètre de la carotte) dans le sédiment et ces derniers furent connectés à des seringues en PVC. Un rhizon est composé d’une membrane hydrophile de



**Figure 2.10** – Schéma d'un rhizon et de sa périphérie : Une membrane poreuse de polymère est fixée autour d'un fil de fer rigide, la pointe est renforcée pour pouvoir pénétrer le sédiment, à la fin, un tube de PVC est fixé qui peut être relié avec une aiguille ou par un luer-lock avec une seringue (Seeberg-Elverfeldt et al., 2005).

polyvinylpyrrolidone et polyethersulfone avec une taille de pores entre 0.12 et 0.18  $\mu\text{m}$ . Cette membrane est enroulée autour d'un fil de fer et connectée à un tube de PVC. Le diamètre extérieur d'un rhizon est de 2.5 mm et son volume mort est de 0.5 ml. L'eau interstitielle peut directement être injectée dans un tube sous vide à travers une membrane ou dans une seringue figure 2.10, (Seeberg-Elverfeldt et al., 2005).

Avant l'utilisation dans la boîte à gants, les rhizons ont été rincés avec de l'eau sous azote pour assurer qu'ils ne contiennent plus d'oxygène et ont été conservés dans des boîtes étanches sous  $\text{N}_2$ . Les seringues ont été purgées dans la boîte à gants avec de l'azote avant l'utilisation.

En tirant sur les seringues, nous avons exercé un vide sur les rhizons et les EIS ont commencé à entrer dans les seringues. Quand les quantités souhaitées étaient extraites, elles ont été versées dans des tubes d'échantillons et fixées avec du  $\text{HgCl}_2$ .

Chaque seringue extrait de l'eau d'un certain volume  $V$  qui dépend de la nature du sédiment et du temps d'extraction. En fonction du volume prélevé d'eau interstitielle, on extrait de l'eau d'un certain volume autour du rhizon (figure 2.9b). Ce volume peut être approximé par la forme d'un cylindre de rayon  $r$ . Pour calculer ce rayon  $r$  dans un sédiment ayant une porosité  $\phi$ , duquel on extrait de l'eau interstitielle avec un rhizon de longueur  $l$ , Seeberg-Elverfeldt et al. (2005) ont proposé la formule :

$$r = \sqrt{\frac{V}{\phi \cdot \pi \cdot l}} \quad (2.6)$$

En moyenne, nous avons extrait entre 5 et 10 ml d'eau interstitielles par rhizon de 5 cm en moins de 2 heures. Selon la formule 2.6, les EIS extraites de cette manière sont représentatifs

pour un cylindre d'un rayon de 1 cm autour du rhizon.

L'extraction des EIS par rhizons est bien adaptée pour l'analyse des nutriments dissous, mais cause des incertitudes quand on essaye de quantifier des gaz dans les EIS car on dégase une partie de l'échantillon au moment de l'extraction. Selon Schrum et al. (2012), les concentrations de DIC et TA mesurées dans les EIS extraites par rhizons sous-estiment ces grandeurs de 0.04 à 0.15 mmol L<sup>-1</sup> par rapport à la technique de compression, et mènent ainsi à une surestimation du pH. Contrairement à l'étude de Schrum et al. (2012), nous avons extrait les EIS dans un sac à gants, ce qui évite la réoxydation d'espèces réduites et maintient le niveau de TA. Les gradients de DIC et TA dans les sédiments proches des côtes et surtout sous la dominance du Rhône sont très fortes. Ainsi, l'incertitude relevée par Schrum et al. (2012) reste acceptable, mais doit être prise en compte dans l'estimation des incertitudes.

## 2.8 Mesures des paramètres du système des carbonates

Le système des carbonates décrit les équilibres chimiques entre les formes dissoutes de CO<sub>2</sub> dans l'eau, le pH et les formes solides et dissoutes des carbonates. Il est décrit par 9 paramètres qui sont liés par des relations d'équilibre. A partir de deux paramètres connus, on peut recalculer les autres. Les incertitudes des calculs dépendent du choix des paramètres d'entrée et de l'exactitude des constantes d'équilibre thermodynamiques. Suivant les recommandations de Orr et al. (2015), les meilleurs paramètres de départ sont l'alcalinité totale et le DIC avec les constantes thermodynamiques déterminées par Lueker et al. (2000) dans une gamme de salinité entre 20 et 40.

Pour s'assurer de la qualité de nos mesures, nous avons comparé quelques concentrations mesurées dans les eaux de mer avec des analyses faites par le Service National d'Analyse des Paramètres Océaniques du CO<sub>2</sub> (SNAPO-CO<sub>2</sub>).

### 2.8.1 Le carbone inorganique dissous (DIC)

Par le terme carbone inorganique dissous (DIC), on entend la somme des formes de CO<sub>2</sub> dissous dans l'eau :

$$DIC = \sum CO_2 = [CO_2(aq)] + [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (2.7)$$

qui sont liées par des constantes d'équilibre qui dépendent du pH, de la salinité et de la

température :



L'acide carbonique  $H_2CO_3$  n'est pas très stable dans l'eau de mer et sa part au DIC est de l'ordre de 1 % dans l'eau de mer. De plus, il est difficile de le différencier analytiquement du  $CO_2(aq)$ .  $K'_{CO_2}$  est de l'ordre de 670 et  $H_2CO_3$  est environ 0.3 % de  $H_2CO_3^*$ . C'est pourquoi on fait en général référence à la somme des deux et on note  $[CO_2]$  ou  $H_2CO_3^*$ . De plus, les réactions d'équilibre 2.8 et 2.9 sont souvent combinées pour obtenir l'équation suivante (Emerson and Hedges, 2008) :

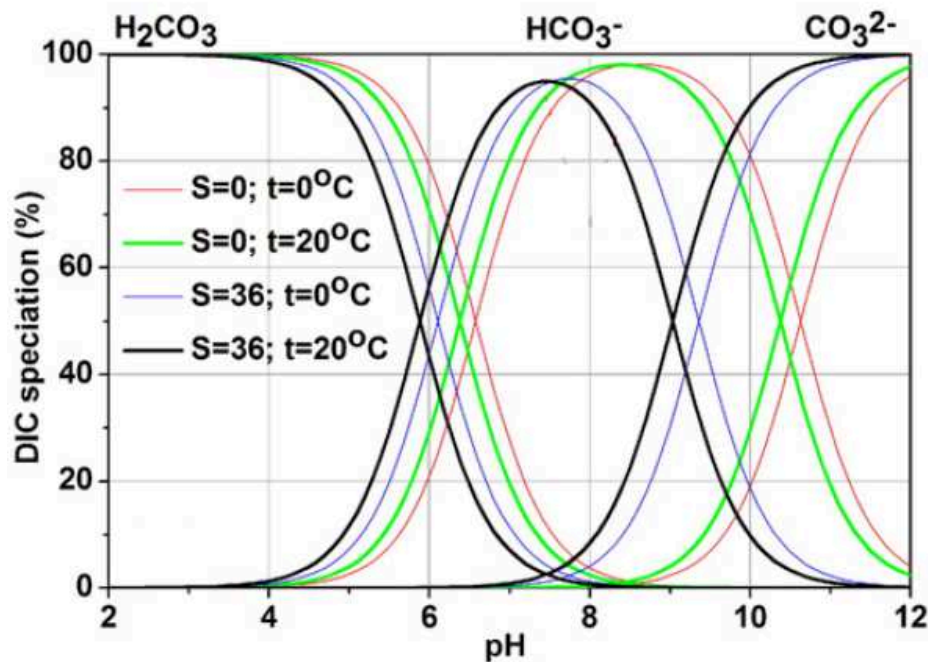


La figure 2.11 montre la spéciation du DIC en fonction du pH pour deux températures et deux salinités différentes. Le pH de l'eau de mer est généralement compris entre 7.5 et 8.2 (échelle totale). Dans cette gamme, le DIC est composé à plus que 90 % d'ions bicarbonates ( $HCO_3^-$ ).

### Mesure du DIC par dégazage et spectrométrie infrarouge

Les concentrations de DIC ont été mesurées avec un Apollo DIC analyzer de Scitech® pour un volume d'échantillon compris entre 0.5 et 1.5 ml, préalablement porté à 25 °C dans un bain thermostaté. Pour la mesure, l'échantillon est d'abord acidifié avec du  $H_3PO_4$  (10 %) afin de transformer toute forme de DIC en  $CO_2$  (Figure 2.11). L'acide est injecté par le haut dans l'échantillon. Sa salinité doit être supérieure à celle de l'échantillon pour assurer un mélange complet. L'échantillon acidifié est ensuite dégazé avec de l'azote ultrapur. Puis, le gaz est séché par un élément Peltier et analysé par un détecteur infrarouge non dispersif (NDIR) par un LICOR®. Le LICOR enregistre la quantité de  $CO_2$  qui passe devant le détecteur

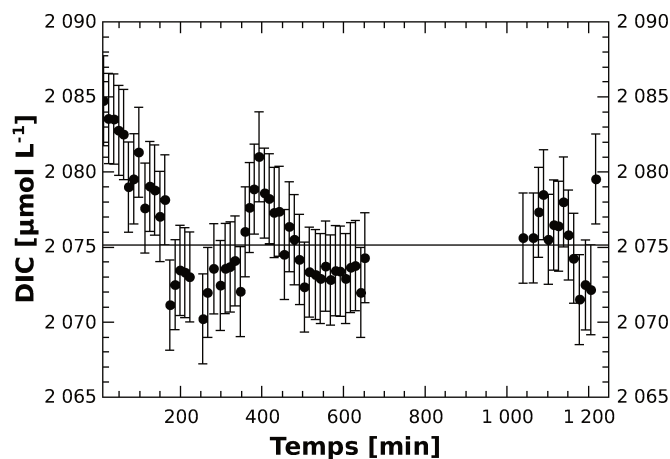




**Figure 2.11** – Spéciation du DIC dans l'eau de mer pour deux salinités et deux températures différentes (Chen et al., 2016).

au cours du temps. Pour être sûr de détecter la totalité du gaz contenu dans l'échantillon, la mesure commence au moment du dégazage à la ligne de base et continue jusqu'à ce que la concentration de  $CO_2$  redescende à la ligne de base. La ligne de base représente une concentration de  $CO_2 = 0$  ou plutôt la concentration ambiante au détecteur. L'aire du pic résultant est proportionnelle à la concentration de DIC contenue dans l'échantillon. De manière standard, l'Apollo effectue cinq mesures avec le même échantillon, consomme donc 5 x le volume de la prise d'échantillon. La première mesure est systématiquement écartée car on estime qu'il peut y avoir encore quelques traces de l'échantillon précédent dans l'instrument. Des autres quatre mesures, on retient les trois valeurs les plus proches les unes des autres. En cas de grandes variations, il est possible d'effectuer des mesures supplémentaires si le volume d'échantillon disponible le permet.

Pour l'analyse des eaux de mer, l'appareil est calibré en analysant des eaux de mer certifiées (certified reference material, CRM, livrée par le Scripps Research institute à l'Université de San Diego sous la responsabilité de A. Dickson) avec des concentrations de DIC parfaitement connues. Ainsi on obtient une relation entre l'aire du pic enregistré par le LICOR, le volume de l'échantillon et la concentration de DIC. Dans les EIS, la concentration de DIC peut augmenter jusqu'à plusieurs dizaines de  $mmol\ kg^{-1}$ . Pour obtenir une droite de calibration



**Figure 2.12** – Résultats d’analyses d’un standard de DIC (batch #136) au cours de 24 h d’analyse par l’Apollo. La valeur certifiée de DIC est marqué par une ligne horizontale.

pour des gammes de concentrations plus élevées, nous avons fabriqué des standards internes à partir de solutions de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à des concentrations de  $10\,000\ \mu\text{mol}\ \text{kg}^{-1}$  et  $20\,000\ \mu\text{mol}\ \text{kg}^{-1}$ . La précision de nos mesures est de l’ordre de 0.5 % sur la valeur finale (répétabilité et justesse).

L’avantage de cet instrument est qu’il livre est une mesure sur une prise d’échantillon entre 0.5 et 1.5 ml et est capable de mesurer des concentrations de DIC sur une grande gamme de concentration. Ces deux caractéristiques sont nécessaires pour l’analyse des EIS parce que le volume disponible d’échantillon est faible (10 à 20 ml d’eau interstitielle par profondeur pour l’ensemble des analyses, dont 3 à 5 ml pour l’analyse du DIC).

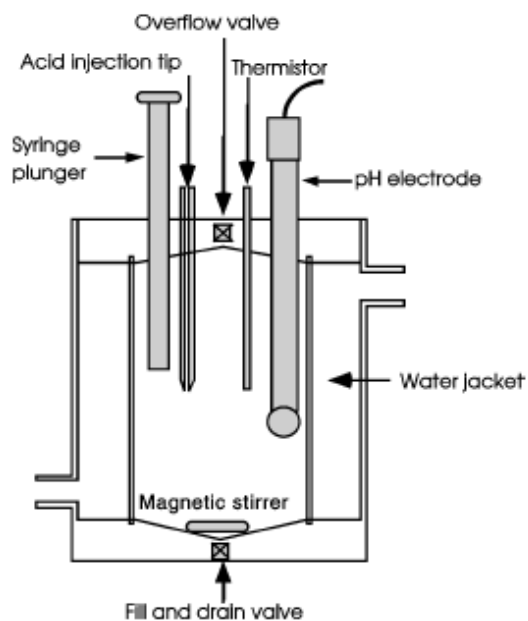
Au cours de l’utilisation, nous avons remarqué que l’Apollo montre une légère dérive de concentration de DIC mesurée au cours du temps. Pour comprendre plus en détail ce phénomène, nous avons effectué des mesures en série sur 24 h d’une eau de mer certifiée. L’évolution du résultat au cours du temps est montré sur la figure 2.12. Le graphique montre des variations de 5 à  $10\ \mu\text{mol}\ \text{L}^{-1}$ , mais en moyenne, l’analyse donne une concentration de  $2075.9 \pm 3.5\ \mu\text{mol}\ \text{l}^{-1}$  au lieu de la valeur certifiée de  $2075.50\ \mu\text{mol}\ \text{l}^{-1}$ . Cette dérive peut être (au moins partiellement) attribuée à des variations de température dans le laboratoire et à l’augmentation de la  $\text{pCO}_2$  au laboratoire causé par la présence de personnel.

### Mesure potentiométrique du DIC et de TA

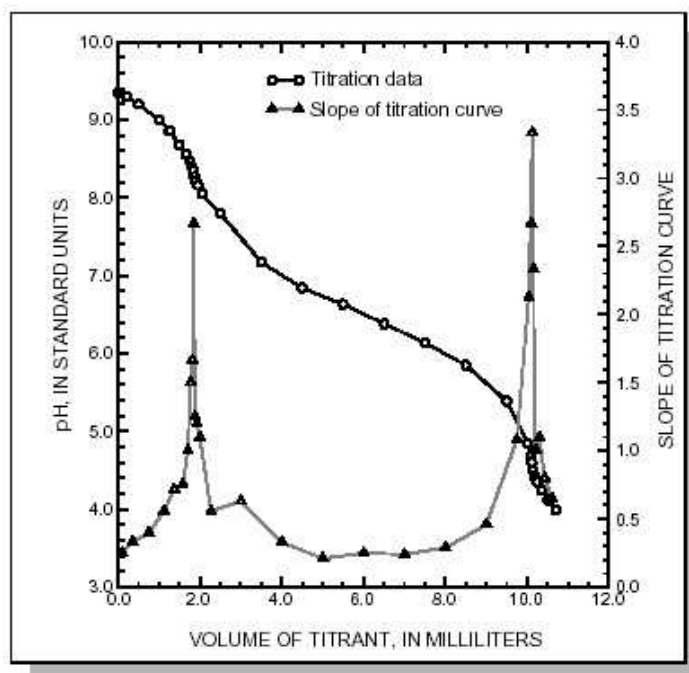
La technique d'analyse du DIC utilisée au SNAPO-CO<sub>2</sub> est différente : Il s'agit d'un titrage potentiométrique sur 120 ml d'échantillon avec du HCl suivant la méthode décrite par Edmond (1974). La figure 2.13 montre une cellule de titrage fermée dans un bain thermostaté qui maintient la température d'analyse à 20 °. L'injection de l'acide se fait par le haut. La cellule est équipée d'une électrode de pH (type Methrom<sup>®</sup>) et d'un capteur de température. L'homogénéisation de l'échantillon est assurée par un agitateur magnétique. Avant chaque mesure, la cellule est rincée trois fois avec de l'échantillon. Le potentiel est enregistré par une électrode de pH et varie en fonction du volume d'acide ajouté. On ajoute du HCl (à 0.1 N + 35 g L<sup>-1</sup> de NaCl) par volumes de 150 μL jusqu'à transformer la totalité du DIC en CO<sub>2</sub>. On trouve les deux points d'équivalence, le premier correspondant à la transformation des ions carbonates [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] en ions bicarbonates [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] et le deuxième où on transforme les ions bicarbonates [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] en CO<sub>2</sub> (figure 2.14). Sous l'hypothèse qu'il s'agit d'une eau de mer contenant seulement de l'eau, de l'acide carbonique, de l'hydroxyde de sulfate, de borates et de l'hydroxyde de fluorite, on peut utiliser des relations entre les deux volumes équivalents  $V_{eq,1}$  ( $CO_3^{2-} + H^+ \rightarrow HCO_3^-$ ) et  $V_{eq,2}$  ( $HCO_3^- + H^+ \rightarrow CO_2 + H_2O$ ), pour calculer à la fois TA et DIC (Edmond, 1974; Dickson, 1981). Si on cherche une détermination précise de ces deux variables, il faut également prendre en compte les erreurs systématiques dues à des réactions secondaires qui ont lieu pendant la titrage. Une possibilité pour éliminer ces erreurs est de suivre l'algorithme proposé par (Hansson and Jagner, 1973). Le SNAPO-CO<sub>2</sub> utilise le programme de (Dickson and Goyet, 1994) pour calculer TA et DIC. La précision des mesures du SNAPO-CO<sub>2</sub> est estimée à 0.15 % de la valeur finale pour DIC et TA.

#### 2.8.2 L'alcalinité totale (TA)

L'alcalinité totale (TA), ou alcalinité de titrage, représente le déficit de protons d'une solution par rapport à un « niveau de protons zéro » par kg d'eau de mer. En chimie marine, on entend sous cette définition l'ensemble des bases faibles avec un  $pK_s \geq 4.5$  (Dickson, 1981). Si on parle de la chimie des carbonates, on entend aussi la définition des protons nécessaires pour neutraliser une solution au point final de l'acide carbonique avec un pH autour de 3.5. Historiquement, TA a été exprimée comme :



**Figure 2.13** – Cellule fermée pour titrer l'alcalinité totale par potentiométrie (Dickson et al., 2007)



**Figure 2.14** – Courbe d'une titrage potentiométrique de carbone inorganique dissous et d'alcalinité totale avec sa dérivée. La pente montre deux maxima aux points d'inflexion de la courbe de titrage (transformation des ions carbonates  $[\text{CO}_3^{2-}]$  en ions bicarbonates  $[\text{HCO}_3^-]$  et transformation des ions bicarbonates  $[\text{HCO}_3^-]$  en  $[\text{CO}_2]$ ). [http : //water.usgs.gov/owq/FieldManual/Chapter6/section6.6/html/section6.6.4.htm](http://water.usgs.gov/owq/FieldManual/Chapter6/section6.6/html/section6.6.4.htm)

$$TA = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [B(OH)_4] + [OH^-] - [H^+] \quad (2.12)$$

Donc pour le point d'équivalence, ou le niveau de protons zéro, on obtient :

$$[H^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [B(OH)_4] + [OH^-] \quad (2.13)$$

L'eau de mer est un mélange chimique complexe. Pour être plus exact, l'expression de TA a été élargie par Andrew Dickson (Dickson, 1981, 1992) :

$$\begin{aligned} TA = & [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [B(OH)_4] \\ & + [OH^-] + [HPO_4^{2-}] + 2[PO_4^{3-}] + [H_3SiO_4^-] \\ & + [HS^-] + 2[S^{2-}] + [NH_3] - [H^+] - [HSO_4^-] + \dots \end{aligned} \quad (2.14)$$

Puis par (Wolf-Gladrow et al., 2007) en ajoutant le terme  $-[HNO_2]$  en se basant sur la neutralité de charges dans un échantillon d'eau de mer. Dans le même article, on trouve une définition explicite pour le «niveau de protons zéro» comme étant la capacité d'une espèce de DIC d'accepter des protons. Ainsi l'état où l'ensemble du DIC = CO<sub>2</sub> est défini comme niveau 0 (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> est niveau 1 etc.). Des fortes concentrations de matière organique dissoute peuvent également influencer la valeur de TA et contribuer à l'équation 2.14 avec des bases et acides organiques (Hagens et al., 2015). Avec les mesures de DIC, TA et pH dans l'eau de fond, le système des carbonates est surdéterminé. Ainsi il est possible de calculer la contribution de cette alcalinité organique à l'alcalinité totale en faisant le calcul de TA à partir de DIC et pH et de comparer ce résultat avec la valeur mesurée. Dans les eaux de fond du prodelta du Rhône, l'alcalinité organique vaut en moyenne  $8.7 \pm 6.3 \mu\text{mol L}^{-1}$  sans compter l'incertitude du calcul fait par CO2SYS. Dans les eaux interstitielles, le système n'est pas surdéterminé, donc à partir des données de ma thèse, l'évaluation de l'alcalinité organique dans les EIS n'est pas possible.

Dans l'eau de mer, TA est une grandeur conservative par rapport à des changements de température et de pression, même si la spéciation de ses composantes peut varier (Wolf-Gladrow et al., 2007).

### Mesure de l'alcalinité par titrage de Gran

L'alcalinité totale est mesurée par une titrage potentiométrique en cellule ouverte, où le potentiel est mesuré avec une électrode de pH à 25°C. Ce titrage consiste à acidifier l'échantillon avec du HCl à concentration connue, en dessous du deuxième point équivalent. Suivant les recommandations de Dickson et al. (2007), on titre jusqu'à un pH de 3.0 (figure 2.14). Comme toute l'alcalinité est neutralisée à un tel pH (figure 2.11), l'augmentation des ions  $H^+$  est directement proportionnelle à l'ajout de l'acide de manière linéaire (fonction de Gran). Si on extrapole cette relation linéaire à l'ordonnée à l'origine, on obtient le volume équivalent et la relation :

$$TA \cdot V_0 = V_{eq} \cdot N \quad (2.15)$$

où TA est l'alcalinité totale contenue dans l'échantillon au volume  $V_0$ ,  $V_{eq}$  le volume d'acide nécessaire pour atteindre le point d'équivalence et N le titre de l'acide. Ce type de traitement a été proposé en 1952 par Gunnar Gran (Gran, 1952). La figure 2.15 illustre l'ajustement de la droite à la courbe de mesure.

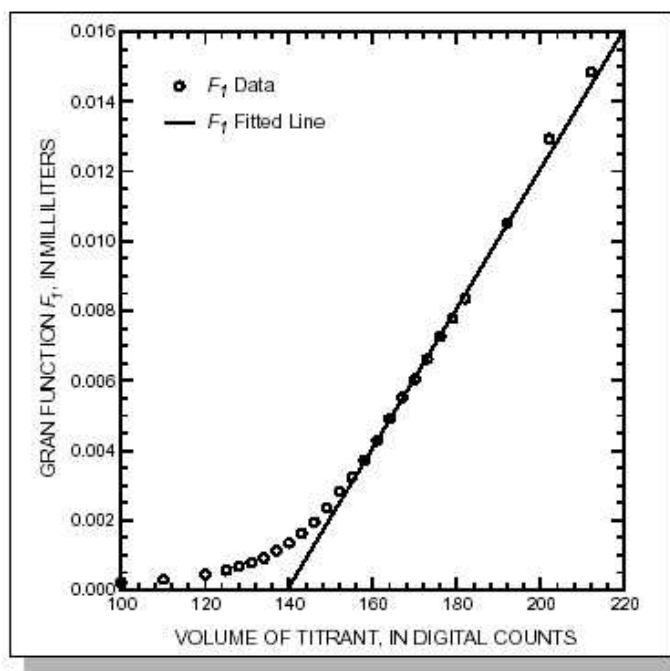
Pour déterminer la concentration exacte de l'acide, on titre du CRM avec une alcalinité connue et on recalcule la concentration exacte de l'acide :

$$N = \frac{TA(CRM) \cdot V_0}{V_{eq}} \quad (2.16)$$

La calibration de l'électrode est effectuée avec les tampons NBS à 25 °C et on vérifie que la pente est supérieure à 95 % de la pente théorique de Nernst de -59 mV par unité de pH. Sur un volume de 6 ml d'échantillon, j'ai atteint des précisions de  $\pm 15 \mu mol/l$  pour les mesures de TA avec une burette de grand volume sur des EIS.

### Titration potentiométrique

Après la campagne Carbodelta II, le LSCE a acquis un titrateur automatique sur lequel j'ai programmé et testé une méthode pour titrer l'alcalinité totale sur des volumes de 3 ml. En faisant varier les divers paramètres du programme d'analyse (injection de l'acide constante/variable/injection en continu, volume maximal injecté d'un coup, temps d'analyse, critères de lissage etc.), j'ai réussi à réduire l'écart type entre 6 titrages du même échantillon



**Figure 2.15** – Courbe de titrage traitée selon (Gran, 1952) (Granplot). L'intersection de la droite avec l'ordonnée donne le volume équivalent. [http : //water.usgs.gov/owq/FieldManual/Chapter6/section6.6/html/section6.6.4.htm](http://water.usgs.gov/owq/FieldManual/Chapter6/section6.6/html/section6.6.4.htm)

de 62.1 à 5.0  $\mu$  mol L<sup>-1</sup>. Le programme se trouve en Annexe. Mis à part la réduction du volume nécessaire pour une analyse, l'avantage principal de cet instrument est un gain de temps par rapport à la méthode de Gran.

En laboratoire, chaque volume d'EIS analysé a été pesé avec une balance analytique. A bord, nous avons utilisé des micro-pipettes. J'ai mené des tests de précision avec nos pipettes en pesant un volume d'eau pipeté (340 échantillons) pour choisir les meilleures pipettes à utiliser à bord. L'erreur de volume des pipettes utilisées est entre 0.01 et 0.03 % du volume pipeté. Si on analyse des petits volumes avec le titrateur, il est crucial d'éviter toute présence de bulles d'air dans les tuyaux du système d'injection, car elles peuvent biaiser le volume de titrant injecté dans l'échantillon. Ces bulles se forment, surtout, quand la température ambiante change, ce qui peut rendre les analyses sur le terrain difficile. Une deuxième difficulté consiste à éviter des effets de capillarité entre le bord de la cellule et l'électrode ou la pointe d'injection car ceci affecte l'homogénéisation du mélange échantillon - acide. Si une partie de l'échantillon reste sur la paroi de la cellule, le volume de l'échantillon réel n'est plus exactement le volume estimé par pesée ou pipetage.

Le titrant est injecté par une pointe en verre en contrôlant le potentiel mesuré avec une

électrode de pH. Un agitateur magnétique au fond de l'échantillon assure l'homogénéisation de l'échantillon. La titrage est effectuée jusqu'à un pH de 3.0 et le programme interne du titrateur détermine le point d'équivalence en trouvant le maximum de la dérivée première de la courbe de titrage. La méthode est calibrée en utilisant des eaux de mer standards (CRM) avec des TA connues. La précision de cette méthode est de 0.2 à 0.8 % sur la valeur finale.

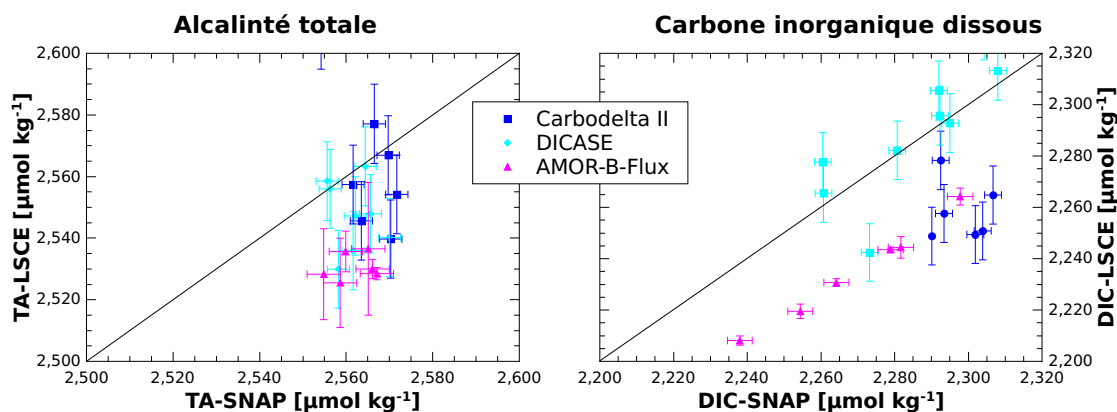
### 2.8.3 Intercomparaisons

#### Comparaison LSCE-SNAPO-CO2

Une des difficultés dans l'étude des EIS est que les volumes d'échantillons sont très restreints (< 15 ml si on extrait par rhizon). Le SNAPO-CO2 est le laboratoire de référence français concernant les mesures de DIC et TA dans l'eau de mer. Comme nous avons mis en place des nouvelles techniques pour mesurer TA et les concentrations de DIC dans l'eau de mer et dans des EIS, nous avons souhaité estimer la précision et la justesse de nos mesures. Ainsi, nous avons comparé des mesures dans l'eau de mer des trois campagnes Carbodelta-II, DICASE et AMOR-B-Flux avec le SNAPO-CO2 et certains échantillons de l'expérience ACIBIOS avec le Laboratoire d'Océanographie de Villefranche (LOV). A chaque fois, les échantillons ont été stockés dans des bouteilles en verre de borosilicate (Pyrex bottles) avec un bouchon en verre graissé avec de la graisse Apiezon.

La campagne Carbodelta-II en avril 2013 était le premier test de terrain pour l'analyseur de DIC (Apollo). DIC et TA ont été mesurés à bord. Malheureusement, les échantillons pour le SNAPO-CO2 n'ont pas été fixés avec du  $\text{HgCl}_2$ , donc une évolution de la composition chimique de ces échantillons entre l'échantillonnage et l'analyse ne peut pas être exclue. Sur la campagne DICASE en juin 2014, DIC et TA ont été mesurés à bord. Cette fois, les TA ont été mesurées avec le nouveau titrateur automatique. Les conditions d'analyse à bord étaient difficiles car la température au laboratoire a varié entre 20 et plus de 30 °C durant la journée. Cette fois, les échantillons pour le SNAPO-CO2 ont été fixés avec du  $\text{HgCl}_2$ . A la campagne AMOR-B-Flux en septembre 2015, les échantillons d'eau de mer ont été pris et empoisonnés pour des analyses de DIC et TA au LSCE et au SNAPO-CO2. La figure 2.16 montre la corrélation de DIC et TA mesurés dans l'eau de mer par le LSCE et le SNAPO-CO2. On observe une amélioration de l'accord entre les campagnes Carbodelta-II, DICASE et AMOR-B-Flux qui peut être attribuée à l'empoisonnement et à l'amélioration des méthodes de mesure au





**Figure 2.16** – Comparaison des concentrations de DIC et TA mesurées par le SNAPO-CO<sub>2</sub> et le LSCE ; la ligne noire représente la fonction  $y = x$ .

cours de ces 3 années.

Les concentrations de TA dans les eaux de fond mesurées au SNAPO-CO<sub>2</sub> varient très peu. Les concentrations mesurées au LSCE varient plus, mais mis à part quelques 'outliers', l'écart entre les deux laboratoires est inférieur à 1%. Pour le DIC, l'accord est encore meilleur et on observe que la majorité des concentrations de DIC mesurées sur la campagne DICASE se situent proche de la droite 1 : 1.

### Raisons possibles pour des écarts entre les méthodes de mesure

Mise à part les incertitudes des mesures, les écarts entre les résultats peuvent avoir d'autres raisons :

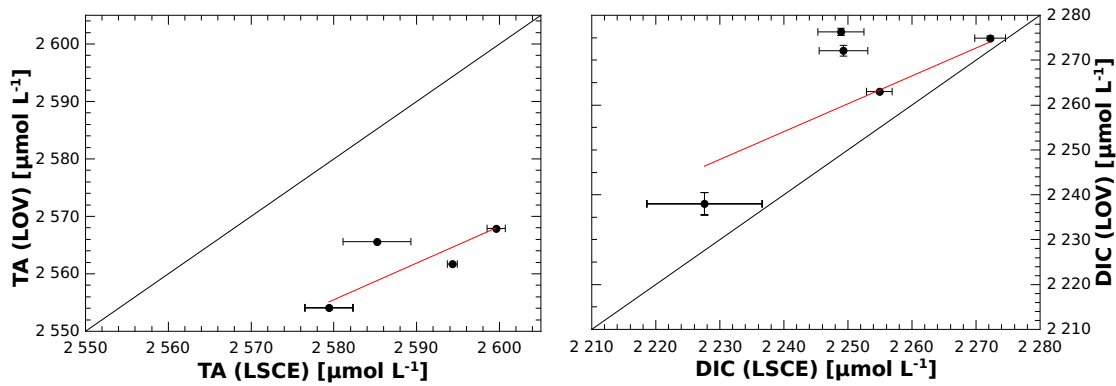
- Bien qu'il ait été démontré que la filtration des eaux de surface des océans ouverts n'est pas nécessaire pour la mesure de TA, il est important de filtrer les eaux côtières contenant beaucoup plus de matières en suspension (Chanson and Millero, 2007). Nos échantillons d'eau de mer (EDM) n'ont pas été filtrés et cela peut être critique pour les eaux du panache du Rhône qui contiennent beaucoup de particules. La dissolution de ces particules peut biaiser les résultats d'analyse à la fois pour le DIC et la TA. Vu que la filtration de l'échantillon aura des conséquences sur le DIC, la seule solution serait de laisser sédimenter les particules et de prendre l'échantillon en haut de la bouteille ou de centrifuger. Pour les analyses de TA, il serait préférable de filtrer les échantillons avant l'analyse, ce qui n'est pas possible si on veut appliquer la technique du SNAPO-CO<sub>2</sub> pour obtenir la concentration de DIC en même temps.
- Les échantillons de la campagne Carbodelta-II n'ont pas été empoisonnés au HgCl<sub>2</sub>.

Nous avons effectués les mesures de DIC et TA le plus rapidement possible après l'échantillonnage à bord, mais les analyses au SNAPO-CO<sub>2</sub> ont été effectuées plusieurs mois après la campagne. Une variation de DIC ou TA due à l'activité microbienne ne peut donc pas être exclue. Si on compare les résultats de Carbodelta II avec celle de DICASE, cet effet semble être mineur, voir nulle.

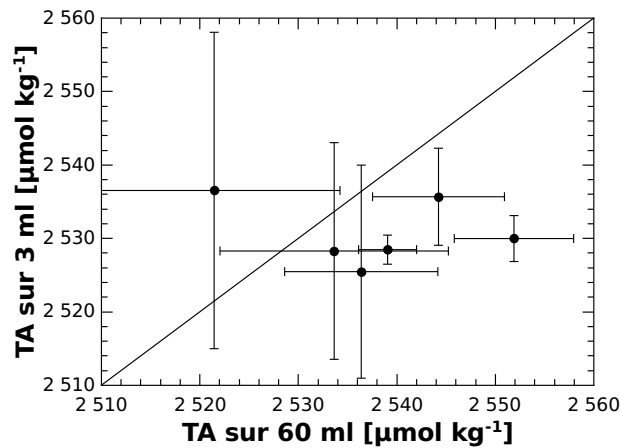
- Les échantillons de la campagne DICASE ont été empoisonnés et analysés à bord. Mais ils ont été stockés pendant plusieurs mois avant l'analyse au SNAPO-CO<sub>2</sub>. L'étude de Huang et al. (2012) suggère que TA et les concentrations de DIC ne varient pas de manière significative si les échantillons sont conservés dans des bouteilles en borosilicate et stockés au noir et au frais comme dans notre cas.
- Durant la campagne DICASE, les températures du laboratoire ont varié entre 20 °C le matin et 30 °C le soir. Ces variations ont rendu les mesures difficile (formation de bulles d'air dans les tuyaux etc.) et potentiellement affecté notre précision analytique.
- Il faut reconnaître que nos appareils de mesure sont calibrés et optimisés pour analyser des petits volumes et pour couvrir une grande gamme de concentrations. La précision de mesure sur une eau libre n'est donc pas la même que sur un appareil qui est optimisé pour un grand volume et une petite gamme de concentration.
- Au LSCE, la température de l'échantillon est seulement contrôlée au début de l'analyse. Des légères variations de la température dues à l'équilibration thermique avec l'air ambiant et avec l'acide ne peuvent pas être exclues. Une variation de la température a également des conséquences sur la pente de l'électrode et peut potentiellement modifier la courbe de titrage.

### Comparaison LSCE-LOV

Au LOV, le DIC est mesuré avec un Airica<sup>®</sup>, un appareil semblable à l'Apollo. Le système du LOV est optimisé pour des mesures dans la colonne d'eau et est supérieur au nôtre en terme de précision. En revanche, l'Airica n'a pas été testé pour mesurer des concentrations très élevées comme on les trouve dans les EIS. Les résultats de cette comparaison sont visibles sur la figure 2.17. Il s'agit seulement de quatre mesures pour DIC et TA sur des eaux de concentrations très proches. Pour conclure de manière robuste, il nous faudrait plus de mesures. L'écart moyen entre les concentrations de DIC (DIC(LSCE) - DIC(LOV)) est -12.8



**Figure 2.17** – Comparaison de mesures de DIC et TA faites sur de l'eau de mer à Villefranche sur Mer en même temps avec l'Airica (LOV) et l'Apollo (LSCE).



**Figure 2.18** – Alcalinité totale mesurée dans des volumes de 3 ml et dans des volumes de 60 ml du même échantillon et sur le même titrateur.

$\pm 8.1 \mu\text{mol L}^{-1}$  (= 0.7 % de la concentration de DIC).

Au LOV, l'alcalinité totale est titrée sur des volumes de 50 ml en cellule ouverte par le même principe de titrage potentiométrique qu'expliqué précédemment. Au LOV, les échantillons pour les mesures de TA sont systématiquement filtrées. L'écart moyen entre les valeurs de TA ( $\text{TA}(\text{LSCE}) - \text{TA}(\text{LOV})$ ) est de  $26.4 \pm 4.4 \mu\text{mol L}^{-1}$ , ce qui est important quand on travaille dans la colonne d'eau, mais devient négligeable devant les gradients dans les EIS.

Par rapport au LOV, le LSCE sur-estime TA et sous-estime les concentrations de DIC, alors que pour la comparaison avec le SNAPO-CO<sub>2</sub> la tendance était moins claire. La sur-estimation de TA peut résulter de la filtration des échantillons.

### Comparaison d'une mesure dans 3ml et dans 60 ml de volume

A l'université de McGill à Montréal, l'équipe d'Alfonso Mucci utilise le même titrateur que celui acquis par le LSCE. Mais leur méthode utilisée est optimisée pour un volume d'eau de 60 ml et une durée d'analyse relativement courte. Après la campagne AMOR-B-Flux, j'ai mesuré l'alcalinité totale (triplica) des échantillons d'eau de fond au LSCE sur les mêmes échantillons en utilisant ma méthode pour des titrages sur un volume de 3 ml et le programme tel qu'il est utilisé à McGill sur des volumes de 60 ml (figure 2.18). En moyenne, la 'méthode 3 ml' sous-estime l'alcalinité par rapport la 'méthode 60 ml' de  $8.9 \mu\text{mol kg}^{-1} \pm 2.6 \mu\text{mol kg}^{-1}$  (= 0.5 % de la valeur de TA).

#### 2.8.4 Le pH de l'eau de mer

Le pH est un paramètre crucial dans le système des carbonates et pour la diagenèse précoce car il détermine les équilibres chimiques des systèmes acide-base (comme la spéciation du DIC). Parfois on parle même du pH comme étant une «Master Variable» de la diagenèse précoce (Boudreau and Jorgensen, 2001; Jourabchi et al., 2005). En fait, le pH détermine tous les équilibres acide-base d'un environnement et a donc une influence importante sur les écosystèmes marins. Ainsi, une mesure minutieuse du pH est indispensable quand on s'intéresse à la chimie des carbonates et à la chimie marine en générale. En océanographie, on différencie quatre échelles de pH (Dickson, 1993; Marion et al., 2011) :

- Free scale :  $\text{pH}_F = -\log([H^+]/m^0)$
- NBS scale :  $\text{pH}_{NBS} = -\log(a_{H^+}) = -\log(m_{H^+}\gamma_{H^+}/m^0)$
- Total scale :  $\text{pH}_T = -\log(([H^+] + [HSO_4^-])/m^0)$
- Seawater scale :  $\text{pH}_{SWS} = -\log(([H^+] + [HSO_4^-] + [HF])/m^0)$

$m_{H^+}$  est la concentration molaire et  $\gamma_{H^+}$  le coefficient d'activité molaire des ions  $H^+$ . Pour transformer les concentrations [ ] en valeurs sans unité, on les divise par  $m^0 = 1 \text{ mol}/(\text{kg H}_2\text{O})$ . Pour une salinité donnée, ces échelles de pH ne donnent pas la même valeur, avec des écarts pouvant atteindre 0.15 unités pH. Il existe des relations pour transformer le pH d'une échelle à une autre (Marion et al., 2011). Dans le cadre de ma thèse, toutes les valeurs de pH sont exprimées sur l'échelle de pH totale, noté  $\text{pH}_T$ .

Il existe deux grandes écoles pour mesurer le pH dans l'eau : La mesure potentiométrique et la mesure spectrophotométrique (on pourrait citer une troisième voie qui consiste à cal-

culer le pH à partir des mesures de DIC et TA, mais celle-ci n'est pas directe). La méthode potentiométrique, donc l'utilisation d'une électrode de pH est compliquée quand on travaille dans l'eau salée. On peut pallier au problème de la salinité en utilisant des tampons de pH Tris avec des salinités ajustées, mais quand on travaille dans un système avec un gradient de salinité (comme l'embouchure d'un fleuve), cette méthode devient très complexe et l'erreur de pH augmente avec l'écart de salinité entre les tampons utilisés et la salinité de l'échantillon (Millero, 1986).

La méthode spectrophotométrique, avec l'utilisation d'un colorant (typiquement du m-cresol purple ou du bleu du thymol) permet de couvrir une large gamme de salinité avec une très bonne précision. Néanmoins, il est possible d'obtenir des bons résultats avec les deux techniques si elles sont soigneusement appliquées comme l'a montré Millero et al. (1993). Au LSCE, nous utilisons la méthode spectrophotométrique décrite par Clayton and Byrne (1993) avec du m-cresol purple comme indicateur (Liu et al., 2011). Le m-cresol purple est un indicateur du type sulfonephthalein qui forme des complexes à des proportions différents en fonction du pH de la solution :



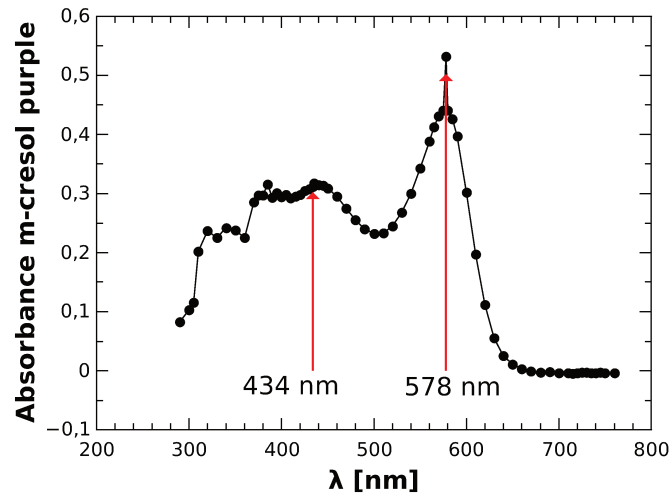
Les deux complexes formés montrent des maxima d'absorbance à 434 nm ( $HI^-$ ) et 578 nm ( $I^{2-}$ ). Pour nos mesures, nous utilisons un spectrophotomètre de type SHIMADZU UV-1205<sup>®</sup> qui est capable de couvrir une large gamme de longueurs d'onde dans le visibles et l'ultraviolet. La figure 2.19 montre l'absorbance  $a_\lambda$  du m-cresol purple dans l'eau de mer en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ .

La spéciation de l'indicateur dépend du pH (Dickson, 1993; Dickson et al., 2007) :

$$pH = pK(HI^-) + \log \frac{[I^{2-}]}{[HI^-]} \quad (2.18)$$

Et ainsi l'absorbance de l'indicateur mesuré dans une cellule de longueur  $l$  dépend de cette spéciation en suivant la loi de Beer-Lambert :

$$\frac{A_\lambda}{l} = \varepsilon_\lambda(HI^-) \cdot [HI^-] + \varepsilon_\lambda(I^{2-}) \cdot [I^{2-}] + B_\lambda + e \quad (2.19)$$



**Figure 2.19** – Absorbance de l’indicateur m-cresol purple dans l’eau de mer mesuré avec le spectrophotomètre (SHIMADZU UV-1205<sup>®</sup>) entre 300 et 750 nm.

avec

$\varepsilon_{\lambda}(HI^{-})$  et  $\varepsilon_{\lambda}(I^{2-})$  : les coefficients d’absorption des espèces  $HI^{-}$  et  $I^{2-}$

$B_{\lambda}$  : l’absorption de la cuve et de l’eau de mer (background).

$e$  : un terme pour quantifier le bruit instrumental.

Pour déterminer  $B_{\lambda}$ , l’échantillon sans indicateur est placé dans une cuve en verre de quartz de longueur  $l$ . Dans notre cas,  $l = 5 \text{ cm}^*$ . Puis on mesure l’absorbance à  $\lambda = 434, 578$  et  $730 \text{ nm}^{\dagger}$ . Puis, on répète les trois mesures après l’ajout de l’indicateur. Comme l’indicateur n’est pas censé absorber à  $730 \text{ nm}$ , cette mesure sert d’indicateur de qualité. Si l’absorbance à  $730 \text{ nm}$  du blanc et de l’échantillon avec indicateur n’est pas la même, cela veut dire que la cuve a été salie, rayée ou qu’il y a eu un autre problème.

En soustrayant le background et en supposant une erreur instrumentale nulle, on peut réarranger l’équation 2.19 pour obtenir le rapport  $\frac{[I^{2-}]}{[HI^{-}]}$  en fonction des absorbances  $A_{578}$  et  $A_{434}$  :

$$\frac{[I^{2-}]}{[HI^{-}]} = \frac{A_{578}/A_{434} - \varepsilon_{578}(HI^{-})/\varepsilon_{434}(HI^{-})}{\varepsilon_{578}(I^{2-})/\varepsilon_{434}(I^{2-}) - (A_{578}/A_{434})\varepsilon_{434}(I^{2-})/\varepsilon_{434}(HI^{-})} \quad (2.20)$$

L’ajout de l’indicateur modifie le pH de l’échantillon (Chierici et al., 1999; Dickson et al., 2007). Pour minimiser cette perturbation, on ajoute seulement un petit volume d’indicateur ( $40 \mu\text{l}$  dans notre cas) à l’échantillon et on utilise un indicateur dont le pH a été ajusté proche

\*. La précision de la mesure augmente avec la longueur du chemin optique

†. En théorie on peut aussi utiliser d’autres paires de longueur d’onde pourvu que les absorptions de  $HI^{-}$  et  $I^{2-}$  soient différentes, mais en utilisant les maxima d’absorption, on obtient la meilleure précision.

de la valeur de pH attendue ( $7.9 \pm 0.1$ ). Dans idéal, on choisit un volume d'indicateur pour obtenir des absorbances entre 0.4 et 1.0 (Dickson et al., 2007). On peut corriger l'effet de l'ajout de l'indicateur sur le ratio des absorbances  $A_{578}/A_{434}$  en suivant la formule :

$$(A_{578}/A_{434})_{corr} = (A_{578}/A_{434}) - V[a + b((A_{578}/A_{434}))] \quad (2.21)$$

où  $V$  est le volume de l'indicateur. Selon Dickson et al. (2007),  $a = 0.125$  et  $b = 0.147$ .

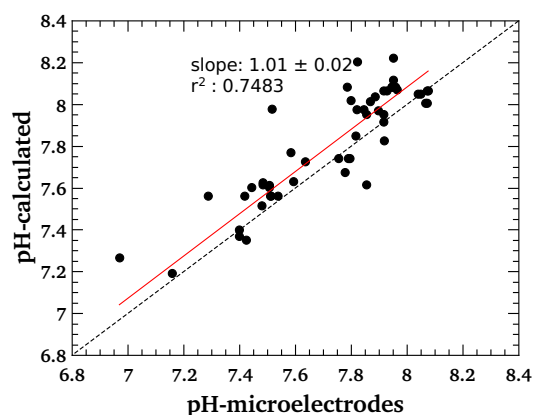
Cette méthode est validée pour une gamme de pH de  $7.90 \leq \text{pH} \leq 8.40$ , une gamme de salinité de  $30 \leq S \leq 40$  (en psu) et une gamme de température de  $293 \leq T \leq 303$  (en K) (Clayton and Byrne, 1993) mais peut être utilisée en dehors de ces gammes en appliquant des corrections comme proposé par Millero et al. (2009). Dans l'étude du pH dans un gradient de salinité, Mosley et al. (2004) ont montré qu'à une salinité de 5, la précision de la mesure de pH avec m-cresol était de  $\pm 0.005$  au lieu de  $\pm 0.002$  pour une salinité de 30.

En théorie, on peut obtenir des précisions jusqu'à 0.001 unités de pH avec la méthode spectrophotométrique si on travaille dans des conditions idéales (pas de mouvement, contrôle parfait de la température,  $e$  inexistant) avec une cellule de longueur  $l = 10$  cm. En pratique, l'erreur de mes mesures était plutôt autour de  $\pm 0.005$  parce que j'avais une cellule de  $l = 5$  cm, et que des mesures ont été faites en conditions de mer parfois compliquées. Puis dans le spectrophotomètre utilisé, le contrôle de la température n'est pas possible.

Cette méthode est appliquée pour les échantillons d'eau de fond et de surface, mais pas pour les EIS. Les raisons sont le faible volume disponible, et la précipitation de fer en contact avec l'air ce qui change l'absorption de l'échantillon.

## 2.9 Calcul des paramètres du système des carbonates

Il suffit de mesurer précisément deux paramètres du système des carbonates pour calculer tous les autres paramètres. Selon Byrne (2014), on introduit le moins d'incertitudes dans les calculs, si on peut partir de DIC et TA comme paramètres de départ pour les calculs. Dans le cadre de ma thèse, j'ai utilisé CO2SYS (Lewis and Wallace, 1998) dans Excel et le package SeaCarb pour R (Gattuso et al., 2016). Suivant les recommandations de (Orr et al., 2015), j'ai choisi les constantes thermodynamiques de Lueker et al. (2000) pour résoudre les équations d'équilibres et calculer le pH et la spéciation du DIC. Ayant peu de données sur les



**Figure 2.20** – Corrélation entre pH mesuré par microrélectrodes et pH calculé à partir de DIC et TA.

sels nutritifs dans les sédiments, j'ai utilisé les données de phosphates et silicates mesurées dans l'eau de fond par Denis and Grenz (2003), en faisant l'hypothèse que ces concentrations restent relativement constantes dans les sédiments. Même si cette hypothèse est fautive, l'influence de ces concentrations sur le système des carbonates est relativement faible.

Ces programmes, CO2SYS et Seacarb, ont été développés pour la colonne d'eau, où les concentrations de DIC et TA restent faibles par rapport aux concentrations dans les sédiments. Par manque d'un meilleur outil, nous avons utilisé ces programmes pour les calculs dans les sédiments bien que les concentrations soient beaucoup plus élevées. Néanmoins, nous avons trouvé un bon rapport entre les mesures de pH faites par les microélectrodes et valeurs de pH calculés à partir des concentrations de DIC et TA mesurées (figure 2.20). Comme l'eau extraite par un rhizon représente une certaine zone dans le sédiment (2.6, (Seeberg-Elverfeldt et al., 2005)), la comparaison est faite avec une moyenne des valeurs mesurées par électrode dans la zone correspondante.

Un problème dont on s'est rendu compte est l'hypothèse d'une concentration en  $\text{Ca}^{2+}$  constante dans CO2SYS qui n'est pas applicable dans les EIS. Pour calculer les états de saturation par rapport aux carbonates de calcium, j'ai donc utilisé les concentrations de  $\text{CO}_3^{2-}$  calculées par CO2SYS, les concentrations de  $\text{Ca}^{2+}$  mesurées et la constante de solubilité déterminé par (Mucci, 1983) et recalculée à la température, salinité et pression *in situ*. SeaCarb permet directement de prendre en compte les variations de  $\text{Ca}^{2+}$ . A notre échelle de précision, les deux programmes mènent aux mêmes résultats.



## 2.10 Calcium dissous

Le calcium dissous est également un paramètre important du système des carbonates et surtout pour les organismes calcifères. La concentration de  $[Ca^{2+}]$  détermine directement l'état de saturation des carbonates  $\Omega$  :

$$\Omega = \frac{[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]}{k_{sp}} \quad (2.22)$$

( $k_{sp}$  : constante de solubilité)

Les échantillons destinés à l'analyse du calcium dissous sont acidifiés à une concentration de HCl à 2 % et stockés au frais. L'acidification sert à éviter la précipitation des carbonates dans l'échantillon. Si l'échantillon n'est pas acidifié au moment de l'échantillonnage, le précipité peut encore être dissous avant l'analyse.

Les concentrations de  $Ca^{2+}$  dans les échantillons des campagnes DICASE et AMOR-B-Flux et de l'expérience ACIBIOS ont été analysées par Céline Liorzou au «Pôle Spectrométrie Océan» à Brest par spectrométrie de masse (ICP-AES) sur un Ultima 2 Horiba<sup>®</sup>. ICP-AES est l'abréviation pour Inductively Coupled Plasma couplé avec de l'Atomic Emission Spectroscopy. L'idée est de faire passer l'échantillon à travers un plasma créé par un gaz raréfié (typiquement de l'argon) qu'on excite avec un champ magnétique oscillant (typiquement 27 ou 40 MHz) jusqu'à des températures de 6000 à 10 000 K. Dans le plasma, les molécules de l'échantillon sont percutées par des électrons et noyaux atomiques du plasma. Ces chocs détruisent, les molécules de l'échantillon complètement et ionisent les atomes. L'ionisation d'un atome donne lieu à l'émission d'un photon d'une longueur d'onde caractéristique. Ainsi on obtient le spectre d'émission de l'échantillon dont on peut séparer les longueurs d'ondes. L'intensité de chaque longueur d'onde est proportionnelle à la concentration de l'élément correspondant dans l'échantillon. On détecte et renforce le signal des couleurs avec des photomultiplicateurs. L'avantage de cette technique est que le volume nécessaire de l'échantillon est très petit (< 1ml). La précision relative des mesures est de  $\pm 0.75$  %.

Pour prendre en compte l'effet éventuel de l'évaporation de l'échantillon, les concentrations de  $Ca^{2+}$  ont été normalisées par rapport aux concentrations de  $Na^+$  sous l'hypothèse que la concentration de sodium est conservative dans les sédiments.

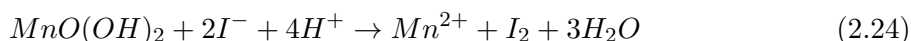
## 2.11 Oxygène dissous

La concentration d'oxygène dissous dans les échantillons d'eau de surface et de fond a été déterminée par titrage de Winkler (Grasshof et al., 1983). Cette mesure indirecte de l'oxygène dissous est une des méthodes les plus anciennes en océanographie chimique, mais aussi une des méthodes les plus fiables.

Pour ce titrage, il est important de connaître le volume exact de l'échantillon. Pour cela on utilise des fioles à débordement (erlenmeyers à col rodé) de volume connu qu'on remplit complètement (débordement). Tous les réactifs sont ajoutés en excès et injectés au fond des fioles avec des micro-pipettes. D'abord, on fixe l'oxygène avec des solutions de  $MnCl_2$  et  $KI+KOH$ . Le  $Mn^{2+}$  forme avec l'oxygène un solide brun qui précipite :



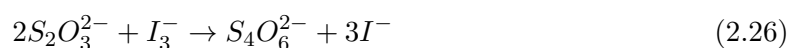
Pour assurer la fixation de la totalité de l'oxygène contenu dans la bouteille, on agite pendant plusieurs minutes. Une fois fixé, l'échantillon peut être stocké pendant plusieurs heures à l'abri de la lumière. Puis on acidifie l'échantillon avec du  $H_2SO_4$  pour dissoudre le précipité qui oxide l'iode de la deuxième solution :



L'iode se recombine avec des ions  $I^-$  pour former du triiodine :



La solution se colorie alors en jaune. A partir de ce moment, la solution ne réagit plus avec l'oxygène et peut être titrée sans soucis de contamination par l'air. La concentration d'iode dans l'échantillon est déterminée par titrage colorimétrique avec une solution de thiosulfate de sodium ( $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ ) :



Il s'agit d'une titrage colorimétrique où on titre jusqu'à obtenir une solution claire. Pour rendre la réaction plus visible, on ajoute un indicateur d'empois d'amidon qui est bleu foncé en présence de triiodine et incolore sinon. Pour assurer une bonne précision des mesures, on effectue des triplicats et on obtient une précision de  $\pm 1 \mu\text{mol l}^{-1}$ .

## 2.12 Mesure optique de l'oxygène dissous (optode)

Pour enregistrer en continu les concentrations d'oxygène dissous dans les carottes pendant l'expérience ACIBIOS, nous avons utilisé des capteurs optiques fournis par PreSens<sup>®</sup>. Ces capteurs utilisent le principe du «dynamic fluorescence quenching». Pour ces mesures, on place une pastille couverte d'un composé sensible à l'oxygène à l'intérieur de la carotte. Puis on l'excite avec un jet de lumière d'une certaine longueur d'onde et on mesure la réponse de fluorescence. Cette réponse dépend de la concentration d'oxygène dans l'eau surnageante de la carotte. L'excitation et la transmission de la réponse vers un oscilloscope sont assurées par des fibres optiques. La fréquence de la mesure peut descendre à quelques secondes.

## 2.13 Ammonium

L'ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) est la forme majoritaire de l'ammoniac dissous dans l'eau ( $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$ ). Il est vu comme un bon intégrateur de la minéralisation de la matière organique. Au LSCE, nous quantifions l'ammonium en solution par une méthode colorimétrique en suivant les indications de Koroleff (1966). On mesure l'ammonium dans des échantillons filtrés qu'on peut conserver sous forme congelée dans des tubes en plastique (le verre est déconseillé à cause de risques de précipitation). En général, on dilue l'échantillon en fonction de l'ordre de grandeur de la concentration d'ammonium attendue. Pour l'analyse, on augmente le pH de l'échantillon par ajout de soude pour transformer tout l'ammonium en forme d'ammoniac. Puis on ajoute dans l'ordre une solution de phénol, une solution de nitroprussiate de sodium et une solution oxydante (solution de citrate et d'hydroxyde de sodium et d'hypochlorite) pour former le colorant indophénol qui a son maximum d'absorption à une longueur d'onde de 640 nm. Puis la solution doit reposer entre 6 et 30 heures à l'abri de la lumière avant qu'on puisse mesurer l'absorbance à 640 nm.

L'étalonnage se fait sur des dilutions d'une solution standard commerciale qui sont traitées comme des échantillons. A partir de ces mesures, on peut calculer la droite de calibration.

Des recommandations plus récentes (Holmes et al., 1999) concluent que la filtration n'est pas forcément nécessaire car l'ammonium n'est pas beaucoup affecté par les particules et qu'on peut ajouter le réactif directement au moment de l'échantillonnage, ce qui évite la problématique de l'empoisonnement avec du  $\text{HgCl}_2$ . La reproductibilité des mesures est de l'ordre de 9 %.

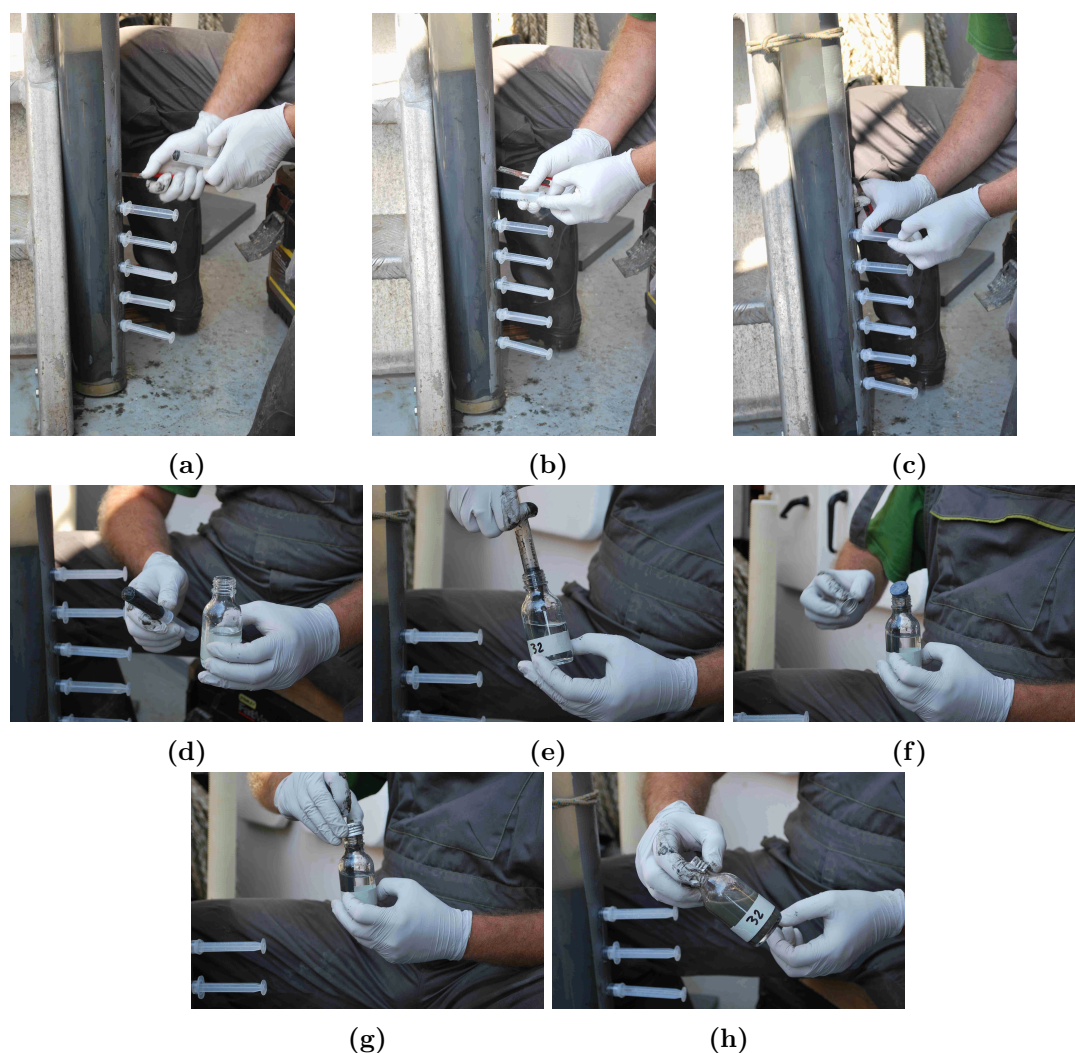
## 2.14 Sulfates

Notre protocole de mesure de sulfates se base sur la méthode turbidimétrique de Tabatai (1974). Les échantillons prévus pour les mesures de sulfates sont filtrés et conservés au frais. Pour la mesure, on dilue les échantillons d'un facteur 250 et on les acidifie avec du HCl. Pour former et conserver un précipité de sulfates ( $\text{BaSO}_4$ ), on ajoute un mélange de gélatine DIFCO avec du  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . La mesure d'absorption doit être faite exactement 30 minutes  $\pm$  15 s après l'ajout du réactif dans une cuve de 5 cm. L'étalonnage se fait à partir des solutions de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Avec cette technique, on peut obtenir une précision de  $\pm 0.5 \text{ mmol kg}^{-1}$ . Les concentrations de sulfates de la campagne AMOR-B-Flux ont été mesurées par Gaël Monvoisin au laboratoire des Geosciences à l'Université de Paris-Sud (Geops) par chromatographie en phase liquide (HPLC) avec une précision de 2 %.

## 2.15 Méthane

Le méthane, contenu dans le sédiment marin, peut être un produit de la minéralisation de la matière organique. Alors que l'échantillonnage des EIS avec les rhizons est relativement simple à mettre en oeuvre, cette technique n'est pas appropriée si on veut mesurer des concentrations de gaz dissous. L'effet de la dépression pour extraire l'eau interstitielle cause un dégazage de l'échantillon. Pour cette raison, on a mis une autre technique d'échantillonnage en place pour analyser les concentrations de méthane dans les EIS. Les étapes d'échantillonnage sont présentées sur la figure 2.21. On échantillonne des sous-carottes à l'aide de seringues dont la pointe a été coupée préalablement (2.21a - 2.21d). Cette sous-carotte est déposée rapidement dans une solution d'eau Milli-Q et  $\text{HgCl}_2$  (2.21d et 2.21e), bouchée avec un septum (2.21f) et un couvercle en aluminium (2.21g). A la fin, la bouteille est agitée, le sédiment se dissocie et un équilibre de gaz s'installe entre le liquide et le volume libre de la bouteille



**Figure 2.21** – Echantillonnage de méthane par extraction de sous carottes et conservation de la sous-carotte dans une solution de  $\text{HgCl}_2$

(2.21h). Pratiquement la totalité du méthane se trouve maintenant dans le volume vide sous forme gazeuse.

Nos échantillons de méthane ont été analysés par Christophe Brandily à l' IFREMER par chromatographie en phase gazeuse sur un Perichrom<sup>®</sup>Pr2100. Ce chromatographe est équipé avec un détecteur FID et couplé avec un injecteur de volume vide statique (DANI<sup>®</sup>HSS 86.50). La colonne est du type Perichrom<sup>®</sup>Porapak Q (80/100 mesh) et a une longueur de 2 m. Avant l'injection, l'échantillon est chauffé à 60°C pendant dix minutes pour dégazer. Un gaz vecteur transporte l'échantillon dans la colonne chromatographique où on fait varier la température de 60 à 150°C pour séparer les composants de l'échantillon (le temps de transit à travers la colonne est différent pour chaque composant ; 1.32 min pour le méthane). A la sortie, les composants sont brûlés avec une flamme d'hydrogène/air à 250°C pour former des

ions. Ces ions créent un courant entre deux électrodes qu'on amplifie avec un électromètre. C'est ce signal qu'on enrégistre et traite avec le programme Winilab. On calibre cette méthode avec des standards de méthane dissous. Ces standards sont fabriquées en interne à partir d'un mélange de  $N_2$  et  $CH_4$  qu'on injecte dans l'eau et que l'on traite ensuite comme un échantillon. La relation entre le pic chromatographique et la concentration de méthane est linéaire. La limite de détection est estimée à  $1\mu l l^{-1}$  et la reproductibilité à 5 %.

Aux pH des EIS dans des sédiments du prodelta du Rhône et dans la rade de Villfranche plus de 90 % du DIC se trouve sous sa forme dissoute  $HCO_3^-$ . Seulement la partie sous forme de  $CO_2$  est sensible au problème de dégazage, ce qui entraîne un déplacement de l'équilibre de spéciation du DIC. Ainsi l'erreur augmente avec le temps de l'échantillonnage. L'erreur systématique de l'échantillonnage par rhizons devient plus critique si on s'intéresse au méthane. Pour cette raison, la technique d'échantillonnage pour le méthane est différente.

## 2.16 Les isotopes du carbone inorganique dissous ( $\delta^{13}C$ et $\Delta^{14}C$ du DIC)

Les données de  $\delta^{13}C$  utilisés dans ma thèse ont été acquises par Peter van Breugel au Royal Netherlands Institute for Sea Research (NIOZ).

Les échantillons d'eau pour les analyses de DIC ont été stockés dans des flacons de 4 ml en verre fermés avec un septum. La première étape de l'analyse est de séparer le carbone dissous de l'échantillon. Pour cela, les échantillons ont été acidifiés avec de l'acide phosphorique et dégazés avec de l'argon ultrapur. Dans un piège froid, les traces d'eau du gaz précipitent et l'échantillon peut ensuite être analysé par spectrométrie de masse (Dumoulin et al., in prep.). Les signatures de  $\delta^{13}C$  du DIC sont exprimées par rapport au standard PDB (du  $CaCO_3$  fossile) :

$$\delta^{13}C = \left[ \frac{^{13}C/^{12}C(\text{sample})}{^{13}C/^{12}C(\text{standard})} - 1 \right] \cdot 1000 \quad (2.27)$$

La précision des analyses est de  $\pm 3$  ‰.

Les analyses des signatures de  $\Delta^{14}C$  du DIC utilisées dans ma thèse ont été analysées par spectrométrie de masse au LM-C14 à Gif-sur-Yvette par Jean-Pascal Dumoulin et Lara Pozzato.

Les EIS prévues pour l'analyse isotopique ont été stockées dans des ampoules en verre pyrex, préalablement brûlées à  $450^\circ C$  pendant 5 heures et fermées par soudure immédiatement après

l'échantillonnage pour éviter une contamination de l'échantillon par l'air. Les échantillons ont été stockés à  $-20^{\circ}\text{C}$ . Pour l'analyse, l'échantillon est degazé de manière similaire que pour les analyses de  $\delta^{13}\text{C}$ , purifié et passé dans une ampoule. La signature en  $\Delta^{14}\text{C}$  a été mesurée sur le spectromètre de masse ARTEMIS (Dumoulin et al., in prep.).

Les concentrations en  $\Delta^{14}\text{C}$  sont corrigées pour l'année d'échantillonnage par :

$$\Delta^{14}\text{C} = [\text{PMC}/100 \cdot e^{\lambda(\text{date mesure}-\text{date éch.})} - 1] \cdot 100 \quad (2.28)$$

avec :

$\lambda$  : constante de désintégration du  $^{14}\text{C}$  ( $\lambda = \frac{\ln(2)}{5730} \text{ ans}^{-1}$ )

et

$$\text{PMC} = 100 \cdot \frac{A_{ns}}{A_{std}} \quad (2.29)$$

où  $A_{ns}$  est l'activité du  $^{14}\text{C}$  normalisé au fractionnement isotopique et  $A_{std}$  l'activité du standard (Toussaint, 2013). Les activités du  $^{14}\text{C}$  ont été normalisées par rapport à l'activité de l'«acide oxalique - II» en 1950. L'incertitude des mesures de  $^{14}\text{C}$  est également  $\pm 3 \text{ ‰}$  (Pozzato/Rassmann et al., in prep.).

## 2.17 La porosité

La connaissance de la porosité est importante pour pouvoir calculer le temps de transport par diffusion d'une espèce chimique dans le sédiment. Pour obtenir un profil vertical de porosité, on a sous-échantillonné une petite carotte de sédiment avec une seringue de 50 ml dont la pointe a été coupée. Puis cette minicarotte a été découpée avec une lame de rasoir en tranches de 2 mm d'épaisseur jusqu'à une profondeur de 10 mm. Puis l'épaisseur des tranches a été augmentée à 5 mm et à partir de 60 mm à 10 mm. Le sédiment encore humide a été pesé à terre avec une microbalance d'une précision de  $10^{-4}$  g puis repesé après une semaine de séchage dans une étuve à  $60^{\circ}\text{C}$ . La différence de poids, est due à l'eau interstitielle qui s'est évaporée. En multipliant la masse d'eau par sa densité estimée à partir de sa salinité, on obtient le volume d'eau contenu dans les pores du sédiment :

$$V_{eau} = (m_{humide} - m_{sec}) \cdot \rho_{eau} \quad (2.30)$$

Il faut corriger le poids du sédiment sec par rapport à la salinité,

$$m_{sel} = V_{eau} \cdot S \quad (2.31)$$

et on obtient la masse du sédiment :

$$m_{sediment} = m_{sec} - m_{sel} \quad (2.32)$$

On estime que la majorité du sédiment dans le prodelta du Rhône a une densité supérieure à  $2.5 \text{ g cm}^{-3}$ . Donc le volume de sédiment se calcule par :

$$V_{sed} = \frac{m_{sed}}{2.5} \quad (2.33)$$

A partir de ces deux volumes, on peut calculer la porosité du sédiment :

$$\phi = \frac{V_{eau}}{V_{eau} + V_{sed}} \quad (2.34)$$

## 2.18 Analyse de la minéralogie des sédiments par rayons-X

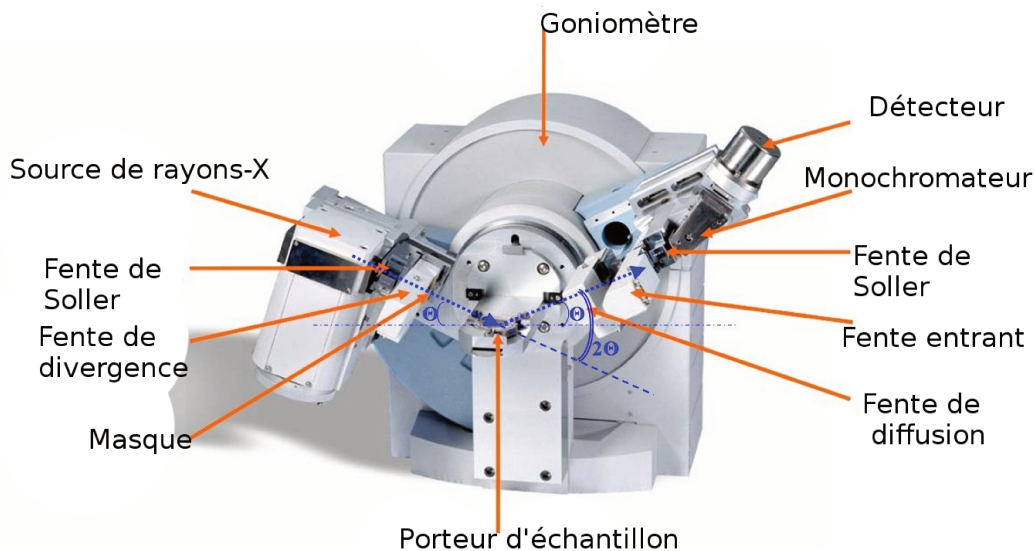
Les angles de diffraction de rayons-X sur un réseau cristallin donnent des informations sur la structure du cristal et permettent son identification et sa quantification. Dans le cadre de ma thèse, j'ai analysé des sédiments du prodelta du Rhône et de la rade de Villefranche par rapport à leur contenu en calcite et en aragonite. Dans l'annexe se trouve une description théorique de la diffraction des rayons-X sur un réseau cristallin.

### 2.18.1 La technique $\theta - \theta$

Il existe plusieurs techniques d'analyse de structures cristallographiques. Dans le cas de ma thèse, j'ai utilisé la technique  $\theta - \theta$  sous la direction de Serge Miska à Geops.

Le diffractomètre utilisé est un X-pert-pro diffractomètre qui utilise les lignes  $K_{\alpha}$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) d'une cathode de cuivre. L'appareil est schématisé sur la figure 2.22. Sur le schéma, la source se trouve à gauche, l'échantillon au milieu et le détecteur à droite. A la sortie de la source, des fentes de Soller, des lames métalliques parallèles, ne laissent passer que les ondes oscillantes dans le plan des fentes. Ainsi on obtient un rayonnement cohérent. La fente de divergence focalise le rayonnement sur l'échantillon. Le diffractomètre est équipé d'un





**Figure 2.22** – Schéma du diffractomètre utilisé. Source : PANalytical

masque variable avec lequel on peut faire varier la surface du rayon et ainsi la surface irradiée de l'échantillon. En effet, quand on change l'angle incident du rayonnement, on change la surface de l'échantillon qui est irradiée. Pour ne pas biaiser l'analyse, on maintient cette surface constante pendant l'analyse en variant la taille du faisceau. L'échantillon est placé sur un porteur en rotation. Ainsi on s'assure de mesurer tous les maxima de diffraction dans le plan source-échantillon-détecteur à leur intensité maximale. Du côté du détecteur, la fente contre la diffusion et la fente d'entrée coupent une majorité du bruit de fond. Une deuxième fente de Soller assure qu'il y a seulement le rayonnement cohérent envoyé initialement qui entre dans le détecteur. Finalement, un monochromateur filtre les longueurs d'onde souhaitées. Dans le cas présent, il s'agit d'un filtre de nickel qui coupe les lignes  $K_{\beta}$  de la source de cuivre. Tous les éléments nommés sont montés sur un goniomètre qui permet de faire pivoter les éléments à des angles précis. Le principe de cette technique est de mesurer l'intensité du rayonnement pendant un temps défini à des angles précis. Après chaque pas de temps, on tourne la source et le détecteur d'un angle  $\theta$  autour de l'axe perpendiculaire au plan source-échantillon-détecteur en passant par l'échantillon. Il en résulte une variation de  $2\theta$  par rapport à l'échantillon (d'où le nom  $\theta$ - $\theta$ , voir figure 2.22). Ainsi, on obtient un diffractogramme qui montre l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de  $2\theta$ .

### 2.18.2 Configuration du diffractomètre utilisé et interprétation des diffractogrammes

Il est important d'obtenir des pics fins parce que les pics de diffraction de minéraux différents peuvent être très proches les uns des autres. Des pics trop étalés peuvent être difficiles à déconvoluer. Un exemple sont les pics de la calcite et de la calcite magnésienne (figure 2.23). Le pic principal de la calcite se trouve à un angle  $2\theta$  de  $29.420^\circ$ . Si des impuretés de magnésium se trouvent dans le réseau cristallin le pic est déplacé vers des angles plus élevés (vers la droite sur le diffractogramme). Le cas extrême est la dolomite qui contient autant de magnésium que de calcium. Plus le contenu de magnésium est élevé, plus le pic est déplacé. Si la déconvolution des pics n'est pas suffisamment précise, les deux pics vont apparaître comme un seul pic, ce qui fausserait les calculs. Pour réduire la taille des pics, les échantillons ont été broyés sous éthanol à une taille inférieure à  $20\ \mu\text{m}$ . Pour l'analyse, l'échantillon est placé sur un portoir et tassé pour ne pas se compacter durant l'analyse. Une description plus détaillée de la préparation d'un échantillon pour l'analyse de DRX se trouve en annexe.

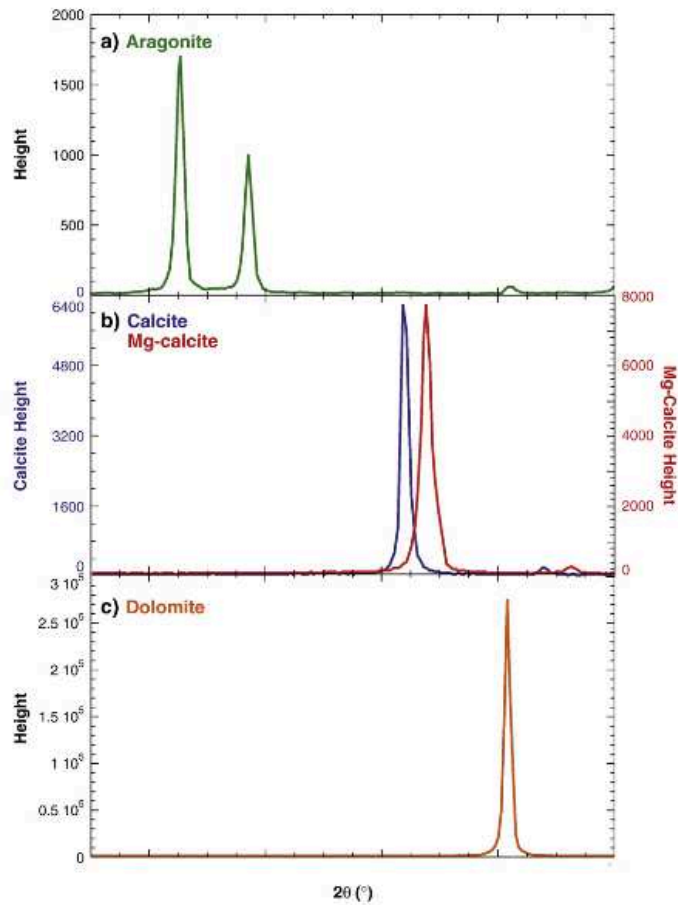
La configuration utilisée dans le cadre de mes mesures était la suivante :

- Gamme de mesure :  $2\theta = 25.0317^\circ - 31.9617^\circ$
- Taille de pas angulaire :  $2\theta = 0.033^\circ$
- Temps d'acquisition par position : 1000 s
- Diamètre de la zone irradiée : 10 mm

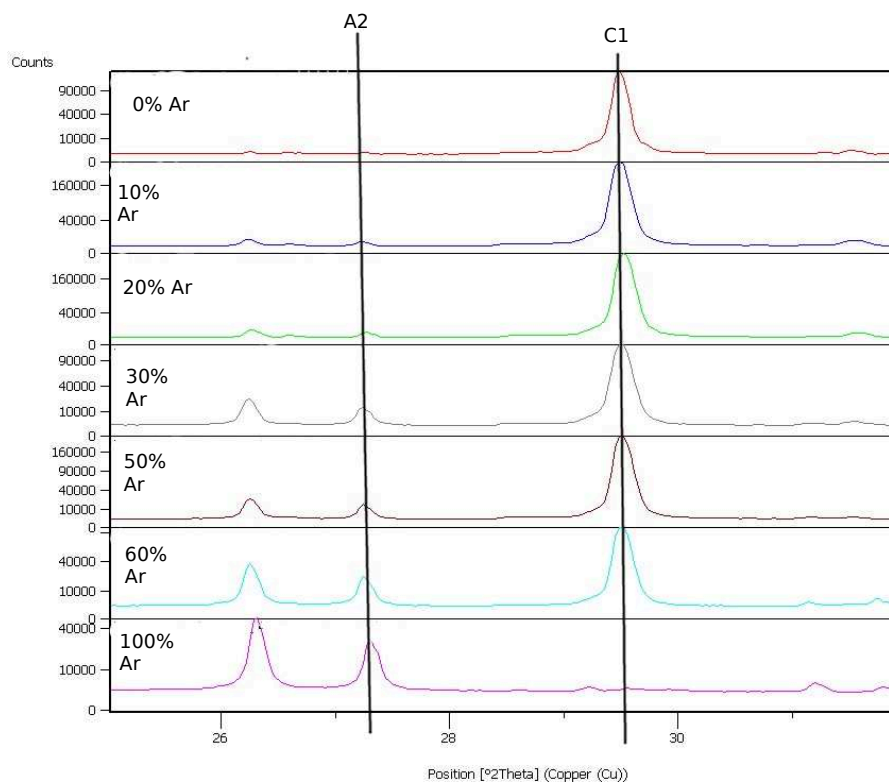
Une fois le diffractogramme enregistré, on utilise le programme «Highscore» pour identifier le niveau de bruit de fond et pour approximer les pics par des courbes gaussiennes. Ces gaussiennes sont des ajustements aux points de mesures. Puis on compare la position des pics avec une base de données. Pour identifier les minéraux présents dans un mélange inconnu, il est préférable d'analyser sur une grande gamme de  $\theta$  pour enregistrer tous les angles de Bragg, ce qui augmente le temps d'analyse de manière significative. Dans le cas de cette thèse, on souhaite se concentrer sur le  $\text{CaCO}_3$ , il était donc suffisant de se restreindre à une gamme de mesure contenant les pics principaux de la calcite et de l'aragonite.

### 2.18.3 Quantification des proportions de calcite et d'aragonite

Dans le cas du carbonate de calcium, on trouve deux arrangements stables : l'aragonite en structure orthorombique avec son pic principal à  $2\theta = 26.231$  et la calcite en structure

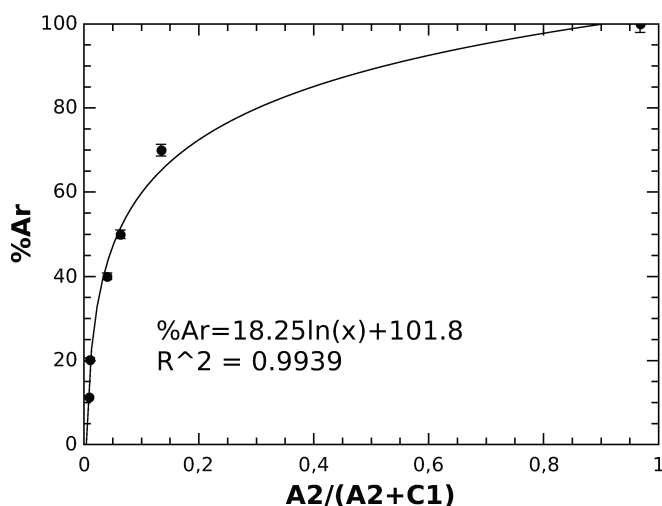


**Figure 2.23** – Les pic principaux d’aragonite, de calcite, de calcite magnésienne et de dolomite (Sepulcre et al., 2009)



**Figure 2.24** – Diffractogrammes obtenus à partir des mélanges de calcite et d’aragonite dans des proportions différentes

trigonale avec son pic principal à  $2\theta = 29.420$ . En plus de ces deux phases de  $\text{CaCO}_3$ , on peut trouver des formes de carbonates, cristallographiquement semblables dans des sédiments marins comme de la calcite magnésienne ( $\text{Ca}_{2-x}\text{Mg}_x(\text{CO}_3)_2$ ) jusqu’à sa forme extrême de la dolomite ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), ou des carbonates de fer et de manganèse (Sidérite :  $\text{FeCO}_3$ , Rhodochrosite :  $\text{MnCO}_3$ ). Pour quantifier les proportions de calcite et aragonite dans la phase  $\text{CaCO}_3$ , j’ai préparé une série de standards à partir de calcite pure et d’un corail broyé (l’échantillon DP1c8 de Kindler et al. (2007)) qui était constitué à  $> 98\%$  d’aragonite. Une autre possibilité aurait consisté à synthétiser de l’aragonite, par exemple selon le protocole de Kinsman and Holland (1969) ou Ahn et al. (2005). La figure 2.24 montre les diffractogrammes pour des mélanges de calcite et d’aragonite entre 0 % et 100 % d’aragonite. On observe que le pic A2 grandit avec la proportion d’aragonite dans le mélange alors que le pic C1 diminue. Pour comparer deux pics de diffraction, il est préférable de comparer leurs surfaces plutôt que leurs hauteurs. Les hauteurs peuvent être mal définies à cause du bruit de fond et les pics peuvent être déformés à cause d’un mauvais état de cristallisation ou d’impuretés.



**Figure 2.25** – Courbe de calibration de DRX pour déterminer le pourcentage d’aragonite dans un mélange d’aragonite et de calcite à partir des aires des pics secondaires

Ainsi on obtient une relation entre la surface des pics et la proportion d’aragonite/calcite (figure 2.25). L’équation de la courbe est :

$$\%(Ar) = (18.25 \pm 0.86) \cdot \ln\left(\frac{A2}{A2 + C1}\right) + 101.85 \pm 2.10 \quad (2.35)$$

Pour analyser les contenus d’aragonite et de calcite de manière quantitative dans le sédiment à partir de la connaissance de cette proportion, nous avons quantifié le contenu en  $\text{CaCO}_3$  dans le sédiment avec un manocalcimètre.

Une autre méthode pour quantifier des phases minérales dans une poudre est d’ajouter une quantité connue d’un minéral avec des pics très bien définis et à des angles situés loin des minéraux recherchés. Typiquement, on ajoute du NaF à l’échantillon. Puis on compare la surface du pic du minéral en question avec la surface du pic de NaF. L’avantage de cette méthode est d’être capable de faire une quantification de n’importe quel minéral à partir d’un diffractogramme. Ceci nous aurait permis de quantifier également les fractions de calcite magnésienne et de dolomite, ce qui pourra faire l’objet de travaux futurs.

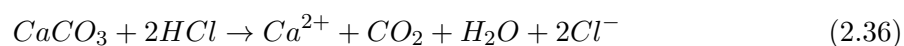
## 2.19 Manocalcimètre

Un manocalcimètre (figure 2.26) est un outil pour déterminer le contenu total de carbonate de calcium dans un échantillon de sédiment. Il consiste en un cylindre dans lequel on place 100 mg d’échantillon et une petite fiole de HCl. En théorie, la concentration du HCl n’est



**Figure 2.26** – Photo d'un manocalcimètre : Le conteneur est fermé avec un manomètre qui mesure l'augmentation de la pression due à la production de  $CO_2$  résultant de la dissolution de  $CaCO_3$  dans le réacteur.

pas importante, tant que la quantité d'acide est en excès. Pour mes mesures, j'ai utilisé du HCl à 6 N. Puis on ferme le cylindre avec un manomètre et on renverse l'ensemble pour faire réagir l'acide avec l'échantillon jusqu'à ce que la réaction soit complète :



La production de  $CO_2$  augmente la pression à l'intérieur du manocalcimètre. Il est calibré de la manière que 100 mg de carbonate de calcium pur dissous dans de l'acide cause une augmentation de 1 bar. L'augmentation de la pression varie de manière linéaire de la quantité de carbonate de calcium dissous. Ainsi on obtient une fonction linéaire reliant la quantité de  $CaCO_3$  dans l'échantillon avec l'augmentation de la pression dans le manocalcimètre.



## Chapitre 3

# Carbonate chemistry in sediment porewaters of the Rhône River delta driven by early diagenesis (north-western Mediterranean)

Jens Rassmann <sup>a</sup>, Bruno Lansard<sup>a</sup>, Lara Pozzato <sup>b</sup>, Christophe Rabouille<sup>a</sup>

---

*a.* Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, LSCE/IPSL, CEA-CNRS-UVSQ-Université Paris Saclay, 91198 Gif-sur-Yvette, France

*b.* Institut Méditerranéen d'Océanologie, CNRS-IRD-Université de Toulon-Aix Marseille, 13288 Marseille, France

Ce chapitre a été publié en 2016 dans le journal *Biogeosciences*, volume 13, number 18, pages 5379-5394, doi 10.5194/bg-13-5379-2016

### Abstract

The Rhône River is the largest source of terrestrial organic and inorganic carbon to the Mediterranean Sea. A large fraction of this terrestrial carbon is either buried or mineralized in the sediments close to the river mouth. This mineralization follows aerobic and anaerobic pathways, with a range of impacts on calcium carbonate precipitation and dissolution in the sediment near the sediment–water interface. This study focuses on the production of dissolved inorganic carbon (DIC) and total alkalinity (TA) during early diagenesis, consequential pH variations and the effect on calcium carbonate precipitation or dissolution. The sediment porewater chemistry was investigated along a transect from the Rhône River outlet to the continental shelf. TA and concentrations of DIC,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  were analyzed on bottom waters and extracted sediment porewaters, whereas pH and oxygen concentrations were measured in situ using microelectrodes. The average oxygen penetration depth into the sediment was  $1.7 \pm 0.4$  mm close to the river mouth and  $8.2 \pm 2.6$  mm in the continental shelf sediments, indicating intense respiration rates. Diffusive oxygen fluxes through the



sediment–water interface ranged between 3 and 13 mmol O<sub>2</sub> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>. In the first 30 cm of the sediment, TA and DIC porewater concentrations increased with depth up to 48 mmol L<sup>-1</sup> near the river outlet and up to 7 mmol L<sup>-1</sup> on the shelf as a result of aerobic and anaerobic mineralization processes. Due to aerobic processes, at all stations, pH decreased by 0.6 pH unit in the oxic layer of the sediment accompanied by a decrease of the saturation state with respect to calcium carbonate. In the anoxic layer of the sediments, sulfate reduction was the dominant mineralization process and was associated with an increase of porewater saturation state with respect to calcium carbonate. Ultimately anoxic mineralization of organic matter caused calcium carbonate precipitation demonstrated by a large decrease in Ca<sup>2+</sup> concentration with depth in the sediment. The amount of carbonate precipitation decreased in the offshore direction, together with the carbon turnover and sulfate reduction rates in the sediments. The large production of porewater alkalinity characterizes these sediments as an alkalinity source to the water column, which may increase the CO<sub>2</sub> buffering capacity of these coastal waters. Estuarine sediments should therefore receive more attention in future estimations of global carbon fluxes.

### 3.1 Introduction

The coastal ocean is a net sink of atmospheric CO<sub>2</sub> and plays an important role in the global carbon cycle (Hedges and Keil, 1995; Chen and Borgès, 2009; Bauer et al., 2013; Laruelle et al., 2013). This dynamic region is not only a sink for atmospheric CO<sub>2</sub>, but also a location where terrestrial organic and inorganic carbon is buried or recycled (Hedges and Keil, 1995; Cai, 2011). Due to strong pelagic–benthic coupling, a large fraction of organic matter (OM) is mineralized in continental shelf sediments (McKee et al., 2004; Burdige, 2011; Dai et al., 2012; Bauer et al., 2013). Estuaries and deltas are a very dynamic part of coastal ocean regions, characterized by high carbon turnover (Hedges and Keil, 1995; Cai, 2011). They are the principal link between continents and oceans, and receive inputs of terrestrial organic and inorganic carbon, in both particulate and dissolved phases (McKee et al., 2004; Cai, 2011; Dai et al., 2012; Bauer et al., 2013). An important fraction of these inputs remains on-site and undergoes oxic and anoxic mineralization (Andersson et al., 2005; Aller and Blair, 2006; Chen et al., 2012). Despite their importance for the coastal carbon cycle, there is a lack of knowledge about the links between early diagenesis and the carbonate system in

river-dominated sediments (McKee et al., 2004).

Aerobic and anaerobic reaction pathways contribute to the production of dissolved inorganic carbon (DIC), resulting in the acidification of the bottom waters. Anaerobic reactions also lead to the production of total alkalinity (TA) that increases the CO<sub>2</sub> buffer capacity of seawater (Thomas et al., 2009). Variations in DIC and TA affect the partial pressure of CO<sub>2</sub> ( $p\text{CO}_2$ ) in seawater and ultimately the CO<sub>2</sub> exchange with the atmosphere (Emerson and Hedges, 2008). By increasing the CO<sub>2</sub> buffer capacity of seawater, the release of TA from anaerobic sediments into the water column could account for a majority of the CO<sub>2</sub> uptake in shelf regions and deliver as much TA to the oceans as is derived from rivers (Thomas et al., 2009). Due to high dynamics, spatial heterogeneity and complex biogeochemical mechanisms, estimations of TA fluxes from the sediments are affected by high uncertainties (Krummins et al., 2013). The relative contribution of the processes by which TA is produced in the sediments are still not well understood. Anaerobic respiration (e.g., denitrification, sulfate reduction, iron and manganese reduction) may play a major role, although dissolution/precipitation of calcium carbonate may also have a large impact on TA concentrations (Jahnke et al., 1997; Thomas et al., 2009; Krummins et al., 2013). Indeed, the changes in sediment porewater composition and pH can lead to over- or undersaturation of the calcium carbonate saturation state ( $\Omega$ ), and therefore influence carbonate dissolution and burial in sediments. Furthermore, carbonate dissolution was correlated to alkalinity fluxes across the sediment–water interface from carbonated sediments (SWI; Mucci et al., 2000).

Using in situ microelectrode measurements, Komada et al. (1998) and Cai et al. (2000) investigated small-scale changes in  $p\text{CO}_2$ , pH and DIC in deep marine sediments and the associated exchange fluxes. In continental shelf sediments, Mucci et al. (2000) found that oxic mineralization can induce carbonate dissolution below the sediment–water interface, extending the observations of Jahnke et al. (1997) and Jahnke and Jahnke (2004) to coastal sediments. Burdige et al. (2008, 2010) pointed out that carbonate dissolution is also driven by oxic respiration in the shallow carbonated sediments of the Bahamas Banks. With respect to anoxic processes, Cappellen and Wang (1996) demonstrated that high manganese and iron contents in the sediments of the Skagerrak (eastern North Sea) and associated OM mineralization can increase porewater pH by proton-consuming reduction of oxidized iron and manganese. These authors, with Froelich et al. (1979) and Berner (1980) as precursors,

highlighted the complexity of the multiple competing reaction pathways in anoxic sediment.

In regions with a high carbon turnover, sulfate reduction is a large contributor to anoxic early diagenesis and can even be the dominant mineralization process for OM (Mucci et al., 2000; Burdige and Komada, 2011; Pastor et al., 2011a). Sulfate reduction slightly decreases pH (Jourabchi et al., 2005; Soetaert et al., 2007), but nevertheless, promotes carbonate precipitation because of its coupling with precipitation of sulfide minerals from iron oxides (Gaillard et al., 1989; Mucci et al., 2000; Burdige, 2011). As an example, in sapropelic sediments from Mangrove Lake, Mackenzie et al. (1995) reported a stable pH throughout the sulfate-reduction zone and a buildup of supersaturation with respect to carbonate with depth. These results contrast with the theoretical perspective that sulfate reduction was supposed to lead to carbonate dissolution because of the pH decrease (Jourabchi et al., 2005). Even today, the reproduction of measured porewater profiles in the sediments and the estimation of TA and DIC fluxes across the SWI by modeling are very challenging (Arndt et al., 2013; Krumins et al., 2013; Jourabchi et al., 2005). In addition, the magnitudes of DIC and TA fluxes across the SWI are not well constrained and can vary significantly between different study sites (Mucci et al., 2000).

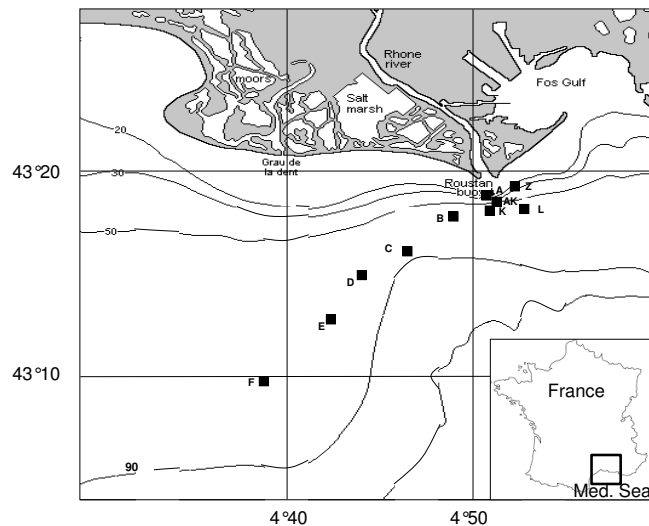
The objective of this study is to improve our understanding of the influence of early diagenesis of organic matter on carbonate dissolution and precipitation, and the production of DIC and TA. Therefore, we collected seawater and sediment samples along a transect from the Rhône River delta to the Mediterranean Sea continental shelf, covering a broad range of biogeochemical characteristics (Lansard et al., 2008; Cathalot et al., 2010; Cathalot et al., 2013). The Rhône River delta receives inputs of terrestrial organic and inorganic carbon, in both particulate and dissolved forms which decrease with distance from the river mouth. The majority of these inputs remains on-site and undergoes mineralization in the sediments (Pastor et al., 2011a). Therefore, sediments display strong spatial gradients in biogeochemical parameters such as nutrients, organic and inorganic carbon, affecting the diagenetic transport-reaction network (Bourgeois et al., 2011; Lansard et al., 2009). High sedimentation rates and resuspension events make this environment very dynamic and heterogeneous (Cathalot et al., 2010). The predominance of sediment accumulation and the absence of tidal mixing and dominant marine currents differentiate the prodelta of the Rhône from other deltaic environments like the Amazon, where the surface sediments are constantly reworked (Aller, 1998). Previous

studies in this region often focused on organic matter mineralization pathways measurements in the oxic sediment layers and analysis of particulate carbon (Lansard et al., 2008; Cathalot et al., 2010) or did not provide simultaneous DIC and TA porewater measurements (Pastor et al., 2011a). These studies did not provide information on TA production and fluxes at the SWI. Accordingly, we designed a study to investigate the interaction of mineralization processes on porewater pH and the fate of solid calcium carbonates. For that purpose, we used a combination of in situ oxygen and pH microelectrode measurements and porewater analysis of DIC, TA,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  concentrations to examine various diagenetic pathways on different vertical scales. We investigated a transect of stations characterized by various biogeochemical conditions (from oxic-dominated to sulfate-reduction-dominated sediments). Furthermore, we calculated and discussed the calcium carbonate saturation state with respect to the different intensity of biogeochemical processes in these river-dominated sediments, and estimated how early diagenesis impacts the bottom-water carbonate chemistry (DIC, TA and  $p\text{CO}_2$ ).

## 3.2 Study site and methods

### 3.2.1 The Rhône River delta

With a drainage basin of  $97\,800\text{ km}^2$  and a mean water-discharge of  $1700\text{ m}^3\text{ s}^{-1}$ , the Rhône River is the largest river draining into the Mediterranean Sea in terms of freshwater discharge, inputs of sediment, terrestrial organic and inorganic matter (Pont, 1997; Durrieu de Madron et al., 2000; Sempéré et al., 2000). The Rhône River mouth is a wave-dominated delta located in the microtidal Mediterranean environment of the Gulf of Lions (Sempéré et al., 2000). Its river plume is mostly oriented southwestward, due to the Coriolis effect and the wind forcing (Estournel et al., 1997). The annual discharge of particulate inorganic carbon (PIC) is estimated to be  $98.4 \pm 64.8 \times 10^9\text{ gC yr}^{-1}$  (Sempéré et al., 2000). The total particulate organic carbon (POC) deposition in the Rhône delta system ( $265\text{ km}^2$ ) is approximately  $100 \pm 31 \times 10^9\text{ gC yr}^{-1}$ , with the deltaic front accounting for nearly 60% of the total POC deposition (Lansard et al., 2009). In front of the river mouth, the deposited sediments are of a cohesive nature and composed of fine-grained sediments (e.g., > 90% silt and clay; Roussiez et al., 2005; Lansard et al., 2007). Previous studies reported that the carbonate content in the surface sediments varies between 28 and 38% (Roussiez et al., 2006), and the content



**Figure 3.1** – Map of the Rhône River mouth (northwestern Mediterranean Sea) with the stations investigated during the DICASE cruise in June 2014. The ocean bathymetry (in m) is indicated by the continuous lines.

of organic carbon (OC) varies between 1 and 2% (Roussiez et al., 2005, 2006; Lansard et al., 2008, 2009). The PIC in the sediments is composed of autochthonous and allochthonous carbonates, with the most abundant calcifying organisms in this area being foraminifera (Mojtahid et al., 2010).

The seafloor bathymetry shows that the delta is divided into three zones, characterized by different water depth, sedimentation rate and strength of bathymetric slope. Got and Aloisi (1990) defined three major domains : the proximal domain, within a radius of 2 km from the river outlet with water depth ranging from 10 to 30 m ; the prodelta domain, between 2 and 5 km from the river mouth with depth ranging from 30 to 70 m ; and the distal domain, with depth between 70 and 80 m, 5 km beyond the river mouth. Annual sedimentation rates reach up to 30–48 cm yr<sup>-1</sup> close to the river mouth (Charmasson et al., 1998) and rapidly decrease to below 0.1 cm yr<sup>-1</sup> on the continental shelf (Miralles et al., 2005). The seafloor in this region is a dynamic environment due to sediment deposition and accumulation and displays important heterogeneity with respect to diagenetic activities, sediment porewater profiles and exchange fluxes at the sediment–water interface (Lansard et al., 2009; Cathalot et al., 2010). Diffusive oxygen fluxes into the sediment show spatial variability, both with the distance from

the river mouth on a km scale (decreasing in offshore direction) and on the horizontal scale of a few squared centimeters (Lansard et al., 2009; Pastor et al., 2011b). Anoxic mineralization processes play a major role in the prodelta sediments and are dominated by iron and sulfur cycling (Pastor et al., 2011a).

### 3.2.2 Sampling stations

Ten stations were sampled along the main direction of the Rhône River plume during the DICASE oceanographic cruise that took place in the Gulf of Lions between 2–11 June 2014 on board the RV *Tethys II* (<http://dx.doi.org/10.1760014007100>). The positions and main characteristics of the sampling stations are shown in Fig. 3.1 and in Table 3.1. The stations were between 2 and 25 km from the Rhône River mouth, covering a bathymetric gradient ranging from 20 to 80 m of water depth and representing the three different domains (A, Z : proximal domain; AK, B, K, L : prodelta domain; and C, D, E, F : distal domain). The stations in the proximal domain A and Z were sampled twice, in order to investigate spatial variability at these two stations. During this cruise, a benthic lander was used to measure in situ oxygen and pH micro profiles, and sediment cores were taken for porewater extraction and solid-phase analysis. The cruise took place during a period of low water discharge ( $957 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ) and air temperatures were between 20 and 30 °C.

**Table 3.1** – Stations investigated during the DICASE cruise in June 2014 with the main properties of bottom waters; dist denotes the distance from the Rhône River mouth.

Station	Long. (E)	Lat. (°N)	Dist. (km)	Depth (m)	$T$ (°C)	Salinity	$O_2$ ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	DIC ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	TA ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	pH <sub>t</sub>	$\text{SO}_4^{2-}$ ( $\text{mmol L}^{-1}$ )	$p\text{CO}_2$ (calculated) ( $\mu\text{atm}$ )
Z, Z'	4.865	43.317	2.2	18.0	16.0	37.5	$244.0 \pm 0.3$	$2330 \pm 1$	$2648 \pm 3$	$8.118 \pm 0.003$	$28.4 \pm 0.3$	364.1
A, A'	4.851	43.312	2.1	18.3	16.8	37.7	$245.1 \pm 0.3$	$2323 \pm 4$	$2613 \pm 17$	$8.072 \pm 0.004$	$28.2 \pm 0.4$	407.3
AK	4.856	43.307	2.8	48.1	15.8	37.4	$240.8 \pm 0.1$	$2335 \pm 4$	$2623 \pm 3$	$8.085 \pm 0.011$	$29.7 \pm 0.3$	393.6
B	4.818	43.295	3.0	66.2	15.0	37.7	$213.2 \pm 0.8$	$2372 \pm 5$	$2628 \pm 2$	$8.039 \pm 0.015$	$28.7 \pm 0.3$	446.1
K	4.856	43.302	3.3	60.5	14.9	37.7	$226.4 \pm 0.2$	$2351 \pm 5$	$2538 \pm 5$	$7.916 \pm 0.002$	$29.1 \pm 0.3$	596.6
L	4.885	43.304	4.4	58.2	15.2	37.6	$230.9 \pm 0.6$	$2340 \pm 2$	$2612 \pm 5$	$8.066 \pm 0.002$	$29.7 \pm 0.3$	412.4
C	4.773	43.271	8.8	75.0	14.4	37.7	$225.6 \pm 0.4$	$2354 \pm 2$	$2621 \pm 10$	$8.067 \pm 0.004$	$29.0 \pm 0.3$	411.5
D	4.738	43.256	12.8	80.0	14.9	37.6	$214.5 \pm 0.5$	$2388 \pm 8$	$2605 \pm 3$	$7.970 \pm 0.002$	$30.2 \pm 0.3$	531.3
E	4.685	43.219	17.9	77.3	14.3	37.7	$226.3 \pm 0.3$	$2391 \pm 6$	$2594 \pm 5$	$7.952 \pm 0.004$	$30.4 \pm 0.3$	553.3
F	4.649	43.164	24.3	77.0	14.8	37.7	$230.2 \pm 0.1$	$2364 \pm 4$	$2600 \pm 24$	$8.008 \pm 0.006$	$30.3 \pm 0.3$	478.4

### 3.2.3 In situ measurements

To measure in situ oxygen and pH micro profiles at the sediment–water interface, an autonomous lander (Unisense<sup>®</sup>) was used. This lander is equipped with a high precision motor capable of simultaneously moving five oxygen microelectrodes (Revsbech, 1989), two pH microelectrodes and a resistivity probe (Andrews and Bennet, 1981) with a vertical resolution of 100  $\mu\text{m}$ . The recorded oxygen profiles were calibrated using oxygen concentrations measured in bottom waters by Winkler titration (Grasshoff et al., 1983) and the zero oxygen measured in the anoxic zone (Cai and Sayles, 1996). The SWI was positioned where the strongest vertical oxygen gradient was measured (Rabouille et al., 2003). The calibration of the pH electrodes was carried out using NIST buffers, thus allowing the estimation of the Nernstian slope of the electrode signal at onboard temperature. The slope was then recalculated at in situ temperature, and the electrode signal variation was transformed into pH changes. The pH of bottom waters was determined using the spectrophotometric method with m-cresol purple following Clayton and Byrne (1993) and Dickson et al. (2007). Porewater pH on the total proton scale ( $\text{pH}_t$ ) was recalculated using the signal of the microelectrode adjusted to this pH-bottom water value. At each depth, the profiler waited for 20 s to allow the electrode to stabilize before measurements were recorded. Each data point is an average of five measurements carried out at every depth ( $\text{stdv} < 1 \text{ mV}$  for  $\text{O}_2$  and  $< 0.6 \text{ mV}$  for pH). For all in situ profiles, the signal drift of each microelectrode was examined to ensure it was  $< 5\%$  from the beginning to the end of the measurements. The slope of the pH electrodes was double-checked to make sure it was at least 95% of the theoretical Nernstian slope of  $-59 \text{ mV}$  per pH-unit at  $25^\circ\text{C}$ . At each station, five oxygen profiles and two pH profiles were measured simultaneously on a sediment surface of  $109 \text{ cm}^2$ .

### 3.2.4 Calculation of oxygen fluxes across the sediment–water interface

Sediment oxygen uptake rate has been widely used to assess benthic OC mineralization during early diagenesis. The total oxygen uptake (TOU) rate can be split into two parts : (i) the diffusive oxygen uptake rate (DOU) and (ii) the advective oxygen uptake. The DOU rates were calculated using Fick’s first law (Berner, 1980) :

$$F_{\text{O}_2} = -D_s \cdot \phi \cdot \left. \frac{d[\text{O}_2]}{dz} \right|_{z=0} \quad (3.1)$$



with :

- $D_s$  : apparent diffusion coefficient adjusted for diffusion in porous environment calculated following  $D_s = \frac{D_0}{1+3(1-\phi)}$ , where  $D_0$  is the diffusion coefficient in free water according to Broecker and Peng (1974)
- $\phi$  : sediment porosity
- $\frac{d[O_2]}{dz}|_{z=0}$  : oxygen gradient at the sediment–water interface.

### 3.2.5 Sampling and *ex situ* measurements

Bottom water samples were collected with a 12L Niskin bottle as close as possible to the seafloor at each station. For these samples, temperature was measured using a digital thermometer with a precision of 0.1 °C, and salinity was measured using a salinometer with a precision of 0.1. The pH and concentrations of DIC, TA and dissolved O<sub>2</sub> were measured on board within 1 h for pH and within 6 h for DIC and TA. The pH of seawater was measured using a spectrophotometer and m-cresol purple as dye (Clayton and Byrne, 1993; Dickson et al., 2007), with uncertainties smaller than 0.01 pH units. Oxygen concentrations were determined using Winkler titration with an average uncertainty of 0.4  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . All DIC concentrations (bottom waters and porewaters) were measured on a DIC analyzer (Apollo SciTech<sup>®</sup>) using 1 mL sample volume with 4 to 6 replicates. The principle of the method is to acidify the sample with 10 % phosphoric acid to transform all forms of DIC into CO<sub>2</sub>. The sample is then outgassed using ultra-pure nitrogen as a vector gas. The degassed CO<sub>2</sub> is quantified by a LICOR<sup>®</sup> gas analyzer, containing a non-dispersive infrared detector. To calibrate the method, a certified reference material (CRM batch no. 122, provided by A. Dickson, Scripps Institution of Oceanography) was used at least twice a day to confirm the accuracy of the DIC and TA measurements. TA concentrations were measured in a potentiometric open cell titration on 3 mL sample volume (Dickson et al., 2007). In our study, TA refers to total alkalinity, including silicates, phosphates, sulfides, organic alkalinity, etc. The DIC and TA uncertainties in the sediment porewaters were below 0.5 %.

Sediment cores were sampled using an UWITEC<sup>®</sup> single corer (60 cm length, 9.5 cm inner diameter). After sampling, the cores were rapidly introduced in a glove bag with a N<sub>2</sub> atmosphere, to avoid oxidation, and porewaters were extracted using Rhizons, with pore size of 0.1–0.2  $\mu\text{m}$  (Seeberg-Elverfeldt et al., 2005). The Rhizons had been degassed and stored in

a N<sub>2</sub>-filled gas tight box before use. Porewaters were extracted with a 2 cm vertical resolution and split into subsamples for DIC, TA, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and Ca<sup>2+</sup> analysis. Sulfate concentrations were measured in the laboratory using a turbidimetric method (Tabatai, 1974). Concentrations of calcium ions were measured using ICP-AES (Ultima 2, Horiba<sup>®</sup>) by the “Pôle Spectrométrie Océan” in Brest (France) with a relative uncertainty of 0.75 %. The calcium concentrations were salinity-corrected by assuming constant Na<sup>+</sup> concentrations with depth in the porewater to correct for any evaporation effects due to sample storage. All bottom water concentrations were measured in triplicates. Small sample volumes of porewaters only allowed for replicates for the DIC, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and Ca<sup>2+</sup> analysis but not for TA.

At each station, additional cores were taken for solid-phase analysis. To establish porosity profiles, fresh sediment samples were weighed, dried for 1 week at 60 °C and weighed again. Knowing the salinity and density of seawater and sediment, porosity was calculated from the weight loss after drying. Total carbonate content of the solid phase was analyzed using a manocalcimeter with uncertainties of 2.5 % of CaCO<sub>3</sub>. A manocalcimeter is a small, gas-tight container where the sediment can be acidified with HCl to dissolve calcium carbonates. The resulting increase of pressure, resulting from the evolved CO<sub>2</sub>, is measured with a manometer and is directly proportional to the carbonate content of the sediment sample. Sediment samples were also analyzed to quantify the calcite/aragonite proportion via X-Ray diffraction (XRD) on a X-Pert Pro diffractometer, using the  $\theta$ - $\theta$  technique with the K- $\alpha$ -line of copper. The uncertainties of the XRD measurements were below 5 % of the aragonite proportion (Nouet and Bassinot, 2007).

### **3.2.6 Calculation of carbonate speciation, CaCO<sub>3</sub> saturation states and pH in porewaters**

According to Orr et al. (2015), the best way to compute the nine parameters of the carbonate system at in situ conditions is to start with DIC and TA concentrations. The thermodynamic constants proposed by Lueker et al. (2000) were used to calculate DIC speciation and porewater pH with the program CO2SYS (Lewis and Wallace, 1998). The contribution of organic alkalinity to the total alkalinity was calculated for bottom waters by comparing the measured TA with TA calculated from DIC and pH data. The average contribution is 8.7  $\mu$  mol L<sup>-1</sup> in bottom waters. In porewaters, the carbonate system was not overestimated

and the contribution of organic alkalinity.

The calcium carbonate saturation state, with respect to both calcite and aragonite, is expressed as the solubility product of calcium and carbonate ions concentrations divided by their solubility constant  $k_{sp}$  :

$$\Omega_{Ca} = \frac{[Ca^{2+}] [CO_3^{2-}]}{k_{sp}}. \quad (3.2)$$

The solubility constant  $k_{sp}$  was calculated for in situ temperature, salinity and pressure following Millero (1979), Mucci (1983) and Millero (1995).

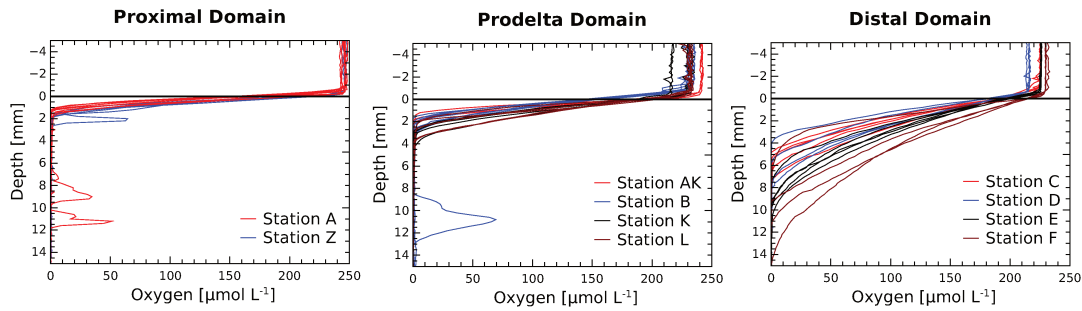
### 3.3 Results

#### 3.3.1 Bottom waters

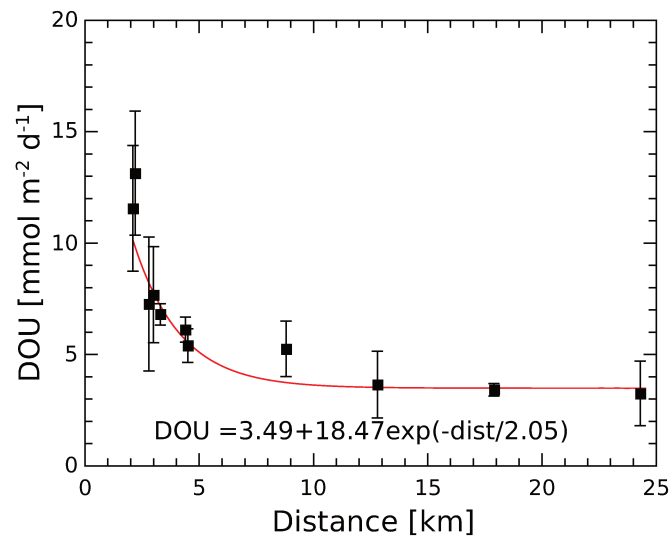
In June 2014, the Rhône River water discharge had been low and close to  $1000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  for the previous 2 months. Accordingly, the extent and thickness of the Rhône River plume were limited and bottom waters were not influenced by the river outflow, even close to the river mouth. Bottom water temperature, salinity,  $O_2$ , DIC, TA, pH,  $SO_4^{2-}$  and  $pCO_2$  are reported in Table 1. Salinity remained very constant close to the seafloor, whereas temperature decreased with water depth from 16.8 to 14.3 °C. Bottom waters were well oxygenated and oxygen concentrations also decreased with increasing water depth. DIC and TA concentrations varied slightly, and the TA / DIC ratio in the bottom waters of all stations was  $1.1 \pm 0.02$ . The pH of bottom water was locally variable with a general decrease in offshore direction.  $SO_4^{2-}$  concentrations were constant between the stations with typical values for seawater around  $30 \text{ mmol L}^{-1}$ . During the sampling period, the Integrated Carbon Observation System (ICOS) station at Manosque (l'Observatoire de Haute Provence, <https://icos-atc.lsce.ipsl.fr/?q=OHP>) measured an atmospheric  $pCO_2$  of 410 ppm. At most stations, the bottom water  $pCO_2$  was oversaturated relative to the atmosphere, with the lowest values calculated close to the river mouth (stations A and Z) and the highest values calculated at the shelf stations as TA values are highest at these stations.

#### 3.3.2 The oxic layer

Figure 3.2 shows all oxygen profiles measured in situ during the DICASE cruise. The oxygen penetration depth (OPD) into the sediment was  $1.7 \pm 0.4 \text{ mm}$  in the proximal domain,



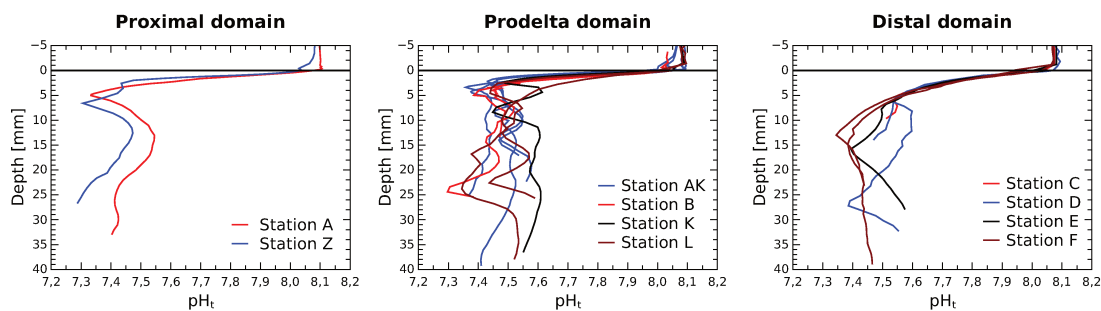
**Figure 3.2** – All in situ oxygen micro profiles measured during the DICASE cruise, in the proximal, prodelta and distal domains. The sediment–water interface is marked by a horizontal line (depth = 0).



**Figure 3.3** – Diffusive oxygen uptake (DOU) across the sediment–water interface as a function of the distance from the Rhône River mouth. The fluxes decrease exponentially following  $\text{DOU} = F_{\min} + Ae^{(-x/t)}$ , with  $F_{\min}$  being the flux in the offshore region,  $x$  the distance to the river mouth in km and  $A$  and  $t$  being the numerical constants. Error bars are standard deviations between the diffusive fluxes calculated from the five single oxygen profiles measured at each station.

$3.3 \pm 1.3$  mm in the prodelta domain and  $8.2 \pm 2.6$  mm in the distal domain. Some profiles had burrows, creating small oxygen peaks below the OPD. The diffusive oxygen uptake rate (DOU) calculated from the measured oxygen profiles is plotted in Fig. 3.3 as a function of the distance from the river mouth in the direction of the river plume. The positive value signifies an uptake of  $\text{O}_2$  into the sediment. The DOU decreases exponentially with distance from  $12.3 \pm 1.1$   $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$  at station A towards the minimum flux of  $3.8 \pm 0.9$   $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$  at station F.

In situ pH micro profiles were measured in the top 4 cm of the sediment at all stations (Fig. 3.4). Immediately below the SWI, the pH decreases by 0.6 to 0.7 pH units in the oxic

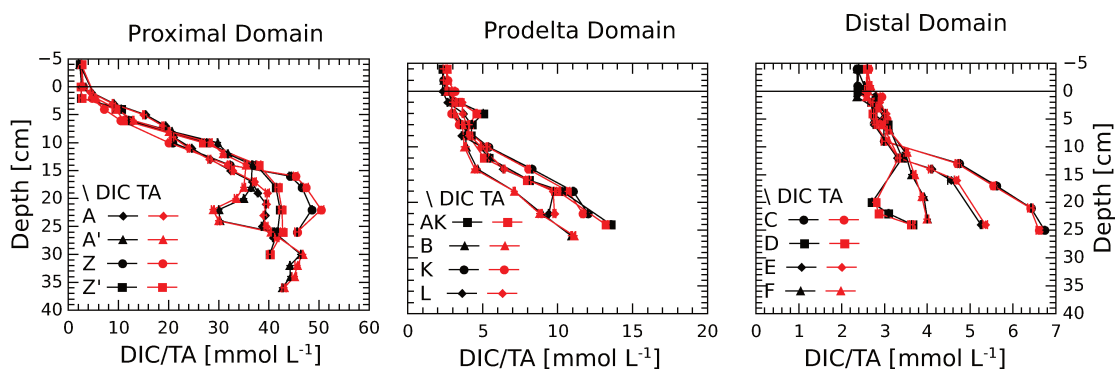


**Figure 3.4** – All  $\text{pH}_t$  micro profiles measured during the DICASE cruise in the proximal, prodelta and distal domains. The sediment–water interface is marked by a horizontal line.

layer. Similarly to the oxygen micro profiles, the pH gradient within the oxic layer is stronger close to the river mouth and weaker in the distal domain. Just below the first drop, pH increases by 0.1–0.2 pH unit and tends towards an asymptotic value between 7.4 and 7.6. The pH inflexion point, i.e., where the pH decrease stops and pH starts increasing, is located deeper in the distal zone than in the proximal zone, just below the OPD. Note that pH profiles show high spatial heterogeneity, even at the same station.

### 3.3.3 DIC and TA porewater concentrations and calculated pH

Figure 3.5 shows the DIC and TA porewater profiles measured during the DICASE cruise. All porewater gradients across the sediment–water interface were strongest close to the river mouth and decreased in offshore direction. At the SWI, the DIC gradients were stronger than the TA gradients for all stations. Despite the spatial heterogeneity in the sediments, the three major areas defined by (Got and Aloisi, 1990) in this region clearly display different biogeochemical gradients. Accordingly, stations from each group will be reported and discussed separately. In the proximal domain (stations A and Z), DIC concentrations and TA increase immediately below the SWI and reach a maximum value of  $48 \text{ mmol L}^{-1}$  at 20 cm depth in the sediments, below which the concentrations stabilize. In the prodelta domain (stations AK, B, K and L), DIC concentrations and TA increase to values of  $5 \text{ mmol L}^{-1}$  in the first 10 to 15 cm depth. Below this depth, the gradients become stronger and DIC concentrations increase with TA up to 12 to  $15 \text{ mmol L}^{-1}$  at the bottom of the cores (i.e., around 25 cm). This succession of two different gradient shapes in the TA and DIC profile is also observed in the distal domain (stations C, D, E and F), but the absolute values of the gradients are weaker. In the first 10 to 15 cm, the concentrations reach values of  $3.5 \text{ mmol L}^{-1}$  and increase



**Figure 3.5** – DIC (black) and TA (red) porewater profiles in the first 40 cm of sediment in the proximal, the prodelta and the distal domains. For a better visibility of the profiles in each domain, the scale of the concentrations has been individually adjusted for each domain.

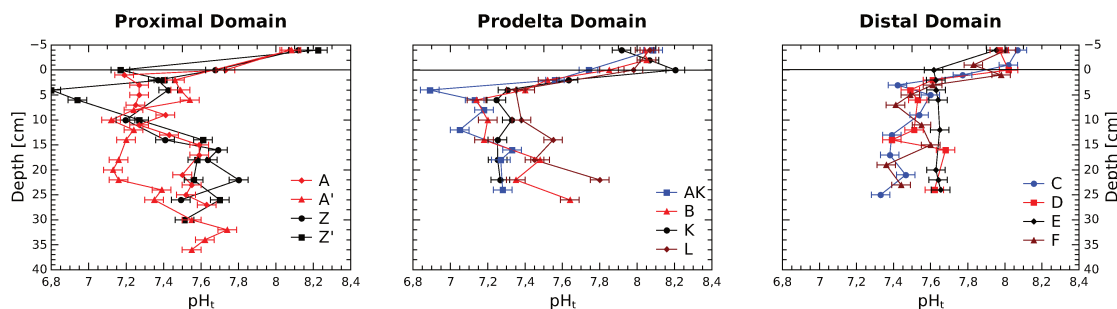
up to 5 to 7.5  $\text{mmol L}^{-1}$  at the bottom of the core. These very high DIC concentrations in the sediment are related to large DIC and TA gradients, which are 4 to 10 times stronger in the proximal domain than at the other sites. The DIC and TA porewater profiles are well correlated in each core and the concentrations show a linear correlation with a slope of 1.01 and an  $r^2$  of 0.998 (130 data points).

The sediment pH profiles were calculated from TA and DIC concentrations using CO2SYS. The pH is reported on the total proton scale ( $\text{pH}_t$ ). Just below the sediment surface, the pH drops at all stations due to aerobic respiration (Fig. 3.6). Below the oxygen penetration depth, the pH varies between 7.2 and 7.8 and converges towards the range of 7.4 to 7.6.

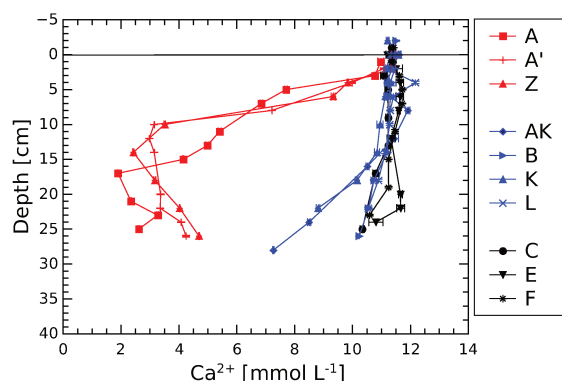
Existing numerical tools have been developed for the oxic water column. Nevertheless, we used them in the sediments knowing that porewater concentrations (e.g., DIC, TA) are much larger than those in the water column and that reduced metabolites are unfortunately neglected. Despite this potential artifact, the calculated outputs (e.g., pH) agree with our measurements. A linear relationship of the pH data measured with microelectrodes against pH calculated by CO2SYS shows a correlation with a slope of  $1.01 \pm 0.02$  and an  $r^2$  of 0.7483 (graph not shown).

### 3.3.4 Calcium and sulfate concentrations

At all stations, bottom water  $\text{Ca}^{2+}$  concentration varies between 10 and 11  $\text{mmol L}^{-1}$  (Fig. 3.7). In the proximal domain, the  $\text{Ca}^{2+}$  concentration decreases just below the SWI to reach a minimum of 2  $\text{mmol L}^{-1}$  at 15–20 cm depth, where DIC and TA concentrations



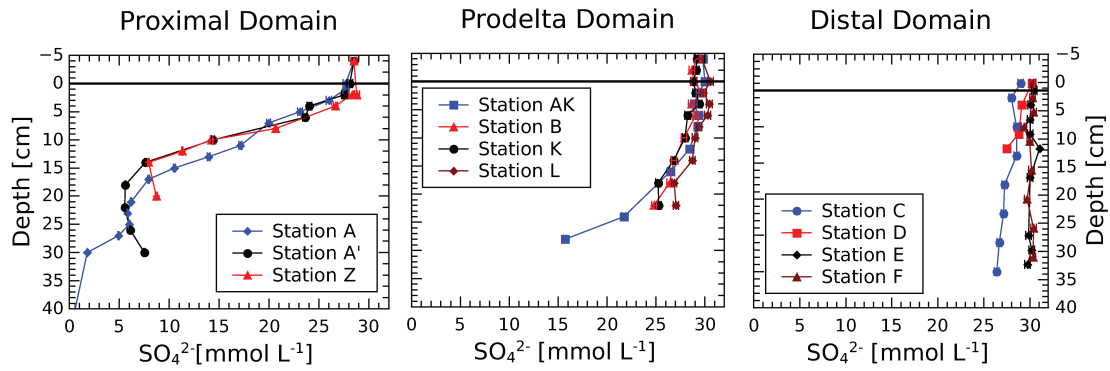
**Figure 3.6** – Calculated  $\text{pH}_t$  porewater profiles of the proximal, the prodelta and the distal domains. The error bars are estimates of the error propagation from the measured data in the calculation.



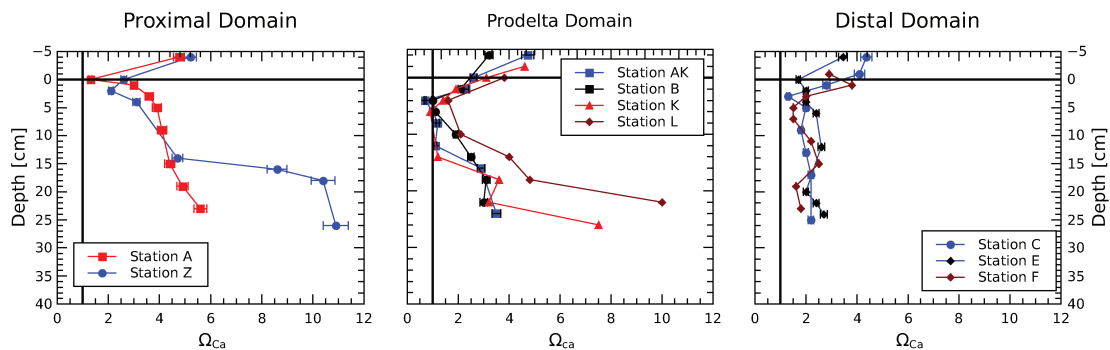
**Figure 3.7** – Porewater concentrations of  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\text{mmol L}^{-1}$ ); proximal domain in red, prodelta domain in blue and distal domain in black. The error bars represent the uncertainties of the ICP-AES measurements.

reach a maximum and sulfate concentration a minimum. In the prodelta domain, the  $\text{Ca}^{2+}$  concentration remains stable with depth until 10–15 cm in relation to the weaker TA and DIC gradients (Fig. 3.7). Below this depth, where the TA and DIC gradients increase,  $\text{Ca}^{2+}$  decreases to values around  $7 \text{ mmol L}^{-1}$  at the bottom of the cores. The distal domain is characterized by constant  $\text{Ca}^{2+}$  concentrations that remain above  $10 \text{ mmol L}^{-1}$ , and the sulfate concentrations stay close to bottom water concentration.

In extracted sediment porewater, sulfate concentrations range from 5 to  $32 \text{ mmol L}^{-1}$  from the surface down to 30 cm depth. Our measurements indicate strong sulfate consumption rates in the proximal domain (Fig. 3.8) where DIC and TA gradients are strong. In the proximal domain, sulfate concentration decreases in the first centimeter below the SWI compared to the bottom water. In the prodelta domain, sulfate reduction starts to occur between 10 and 15 cm depth, the same depth where TA and DIC gradients increase. In the distal domain, no significant sulfate reduction occurs in the first 30 cm, as sulfate concentration remains constant and TA and DIC gradients are low compared to the other domains.



**Figure 3.8** – Sulfate profiles measured in the porewaters ( $\text{mmol L}^{-1}$ ) of the proximal, the prodelta and in the distal domains.



**Figure 3.9** – Porewater calcium carbonate saturation state ( $\Omega$ ) of the proximal, prodelta and distal domains. The saturation limit for calcium carbonates dissolution/precipitation ( $\Omega = 1$ ) is marked by a vertical line.

### 3.3.5 Solid carbonates and calcium carbonate saturation state

The carbonate content of the solid phase was scattered around 35% at all stations, from the surface down to 30 cm. The composition of sedimentary  $\text{CaCO}_3$  was dominated by calcite ( $\approx 95\%$ ), with a small fraction of magnesian calcite ( $< 5\%$ ), and only traces of aragonite (data not shown). Accordingly, only  $\Omega_{\text{calcite}}$  is reported since calcite is dominant and aragonite is insignificant in the sedimentary  $\text{CaCO}_3$ . The  $\text{CaCO}_3$  saturation state, calculated with CO2SYS from our TA/DIC and  $\text{Ca}^{2+}$  data, is presented in Fig. 3.9 for the three domains. At all stations, the calcite saturation state in porewaters drops in the oxic layer. In the proximal domain (Fig. 3.9), the saturation state increases immediately below this first drop to reach very high values of around 5 to 10. In the prodelta domain, the saturation state remains very close to 1 at a depth between 5 and 10 cm, before increasing to super saturation



(3 to 4) below 10 to 15 cm depth. In the distal domain, the saturation state shows no variation below the first drop into the sediment.

### 3.4 Discussion

#### 3.4.1 Principal diagenetic reactions and their influence on the carbonate system

As the diagenetic transport-reaction network is complex, so are the interactions of these reactions with carbonate chemistry (Krumins et al., 2013). Table 3.2 summarizes the main diagenetic reactions (simplified) and their impact on DIC and TA porewater concentrations. DIC is always produced by OM mineralization and decreases pH, whereas the TA budget of these reactions and the resulting pH variation can be positive or negative (Soetaert et al., 2007). The dissolution and dissociation of metabolic (or atmospheric)  $\text{CO}_2$  in seawater results in the formation of carbonic acid (R1) and the consumption of  $\text{CO}_3^{2-}$ , and ultimately leads to carbonate dissolution (R2a; Soetaert et al., 2007; Emerson and Hedges, 2008). Aerobic mineralization consumes  $\text{O}_2$  and produces  $\text{CO}_2$ , decreasing pH without significant TA production (R3) and can even consume TA by oxidation of proteinaceous material, and finally decreases  $\Omega$ . In the sediments, oxygen is also used to reoxidize reduced species, a process that decreases pH even more strongly than aerobic respiration (R4-6), and thus reoxidation decreases  $\Omega$  as well (Jourabchi et al., 2005; Glud, 2008). In contrast, anaerobic mineralization causes much weaker pH reductions compared to the oxic processes and can even increase pH (R7-10; Jourabchi et al., 2005; Soetaert et al., 2007). OM mineralization by nitrate reduction produces DIC and TA, has been related to TA release from the sediments and is even estimated to be a major TA source to the oceans (Thomas et al., 2009). Sulfate reduction is usually associated with a weak decrease in pH, although with significant DIC and TA production (Mucci et al., 2000; Jourabchi et al., 2005). The resulting sulfide ions can either diffuse towards the surface to be oxidized within the oxic layer or precipitate with iron. The precipitation of sulfur minerals does not affect the amount of porewater DIC, but can have a major influence on pH and TA (R11-14; Soetaert et al., 2007). Reactions R14 and R15 describe with the coupling of sulfate reduction and methanogenesis and its impact on DIC.

**Table 3.2** – Diagenetic reactions and their effect on the carbonate system (TA, DIC, pH and  $\Omega$ ).

	Reaction	$\Delta\text{TA} / \Delta\text{DIC}$	$\Delta\text{pH}$	$\Delta\Omega$
Carbonate chemistry				
R1	$\text{CO}_2$ dissolution	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+$	–	–
R2a	Carbonate dissolution	$\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$	+	+
R2b	Carbonate precipitation	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	–	–
Aerobic reactions				
R3	Aerobic mineralization	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	–	–
R4	Nitrification	$\text{NH}_4^+ + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	–	–
R5	Iron oxidation	$4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 8\text{H}^+$	–	–
R6	Manganese oxidation	$2\text{Mn}^{2+} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$	–	–
Anaerobic reactions				
R7	Nitrate reduction	$\text{CH}_2\text{O} + 0.8\text{NO}_3^- + 0.8\text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + 0.4\text{N}_2 + 1.4\text{H}_2\text{O}$	–	–
R8	Manganese reduction	$\text{CH}_2\text{O} + 2\text{MnO}_2 + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{HCO}_3^- + 2\text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	+	+
R9	Iron reduction	$\text{CH}_2\text{O} + 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 7\text{H}^+ \rightarrow \text{HCO}_3^- + 4\text{Fe}^{2+} + 10\text{H}_2\text{O}$	+	+
R10	Sulfate reduction	$\text{CH}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \frac{1}{2}\text{HS}^- + \frac{1}{2}\text{H}^+$	–	–
R11	FeS precipitation	$\text{Fe}^{2+} + \text{HS}^- \rightarrow \text{FeS} + \text{H}^+$	–	–
R12	FeS precipitation with sulfate recycling	$8\text{Fe}(\text{OH})_3 + 9\text{HS}^- + 7\text{H}^+ \rightarrow 8\text{FeS} + \text{SO}_4^{2-} + 20\text{H}_2\text{O}$	+	+
R14	Pyrite precipitation	$8\text{Fe}(\text{OH})_3 + 15\text{HS}^- + \text{SO}_4^{2-} + 17\text{H}^+ \rightarrow 8\text{FeS}_2 + 28\text{H}_2\text{O}$	+	+
R15	Anaerobic oxidation of methane	$\text{CH}_4 + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HS}^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+	+
R16	Methanogenesis	$\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2}\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{CO}_2$	–	–

In the Rhône River delta sediments, OM mineralization leads to DIC production and, under anoxic conditions, to TA production. Our results demonstrate strong DIC and TA porewater gradients in the anoxic layer of the sediments, indicating higher anaerobic respiration rates than in many other coastal environments. As a result, DIC and TA diffuse towards the SWI. No reaction in the oxic zone consumes DIC with the possible exception of carbonate precipitation. Our results indicate that more DIC is produced in the sediments than consumed by precipitation of  $\text{CaCO}_3$ . This means that OM mineralization in the sediments leads to strong DIC fluxes from the sediments into the water column. For TA, the situation is more complicated, as oxidation of reduced species can consume as much TA as was produced to reduce these species (Table 3.2). In a 1-D system, where no precipitation occurs and no reduced species can be exported, an important fraction of the anaerobic TA would be consumed in the oxic layer. Denitrification is an exception to this, as the reduced end product  $\text{N}_2$  of this reaction can escape the sediments. Thus, the TA produced by denitrification is not consumed in the oxic sediment layer.

Krumins et al. (2013) reported that the effective TA flux from the sediments into the water column is far less important than the anaerobic TA production due to the TA loss in the oxic layer. Unfortunately, the resolution of the DIC and TA porewater profiles in the current study does not give precise estimation of the gradients in the oxic layer. Thus, we can only speculate about the oxic TA consumption in this region and related TA fluxes across the SWI. According to Pastor et al. (2011a), 97% of the reduced species ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{HS}^-$ ) precipitate in the anoxic sediments in the Rhône prodelta. Therefore, the majority of the produced TA is likely released to the water column, which can counterbalance the effects of the DIC fluxes and increase the buffer capacity of the overlying waters.

### 3.4.2 The impact of oxic and suboxic processes on the carbonate system

The upper part of the sediment is defined as the oxic zone, supporting aerobic respiration (R3 – Table 3.2). Generally, the oxygen penetration depth (OPD) is related to respiration rates (Cai and Sayles, 1996). Aerobic respiration consumes  $\text{O}_2$  to mineralize organic matter, produces metabolic  $\text{CO}_2$  in the sediment porewater, increases the DIC concentration, lowers pH and possibly decreases the  $\text{CaCO}_3$  saturation state (Cai et al., 1993, 1995). The OPD and oxygen fluxes are therefore key parameters to assess the effect of aerobic respiration on the

fate of calcium carbonate in the sediment (Jahnke et al., 1997; Jahnke and Jahnke, 2004).

In the Rhône River delta, the OPD increases with water depth and distance from the Rhône River mouth, as reported in previous studies (Lansard et al., 2008, 2009; Cathalot et al., 2010). These low O<sub>2</sub> penetration depths are typical of river-dominated ocean margins and depend mainly on the sedimentation rate, the OM flux, the age and the oxidation state of OM (Lansard et al., 2009; Cathalot et al., 2013). A few in situ O<sub>2</sub> profiles show oxygen peaks at depth below the OPD. These are likely the effect of sediment bioturbation by the benthic macrofauna. As reported by Bonifacio et al. (2014), the macrofauna community is dominated by polychaetes and the highest activity is found in the prodelta domain. Nevertheless, comparisons between TOU and DOU rates have demonstrated that the DOU accounts for about 80 % of total oxygen uptake rate into the sediments (Lansard et al., 2008). In other words, diffusive transport is dominant compared to advective transport and bioturbation (i.e., bioirrigation and bioventilation). Diffusive O<sub>2</sub> fluxes calculated from in situ 1-D micro profiles (Fig. 3.2) are therefore representative of total oxygen uptake rates. As shown in Fig. 3.3, the diffusive oxygen fluxes into the sediment decrease exponentially with the distance from the river mouth, from  $12.3 \pm 1.1 \text{ mmol O}_2 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , close to the Rhône River mouth, to  $3.8 \pm 0.9 \text{ mmol O}_2 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  offshore. According to Pastor et al. (2011a), the POC flux in the proximal domain is one order of magnitude higher than in the offshore regions of the Rhône prodelta. This OM flux, especially its labile fraction, supports oxygen consumption and is completely mineralized in the oxic layer (Pastor et al., 2011a).

During aerobic respiration, the ratio of oxygen consumption to DIC production during OM mineralization is close to 1, according to the stoichiometry of reaction R3 (Table 3.2). As a result, DIC concentrations increase just below the SWI at all stations (Fig. 3.5). The balance between O<sub>2</sub> flux and carbon oxidation in the sediment is affected by O<sub>2</sub> consumption linked to the oxidation of inorganic species produced via anoxic OC degradation (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> and HS<sup>-</sup>). The oxidation of reduced diagenetic products has a profound effect on porewater O<sub>2</sub> and pH profiles in O<sub>2</sub>-limited sediments (Cai and Reimers, 1993). These reactions (R4 to R6), in addition to aerobic bacterial respiration, consume TA and decrease porewater pH and therefore decrease the calcium carbonate saturation state as well.

There is a large contribution of anoxic processes to total OM mineralization in sediments near the Rhône River mouth, certainly due to large inputs of fresh organic material combined

with high sedimentation rates (Pastor et al., 2011a). The diagenetic byproducts ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{HS}^-$ ) originally produced during anoxic mineralization are almost entirely precipitated and buried in the sediment, which leads to a relatively low contribution of the re-oxidation of reduced products to total oxygen consumption. Still, between 10 and 40 % of the oxygen flux is used to oxidize reduced species of iron and manganese, contributing to lower pH (Pastor et al., 2011a). Again, the upward flux of reduced species in the sediments is higher in the proximal domain than in the others. Offshore, less OM is available and the diagenetic activity is weaker, providing less reduced species from deeper sediment layers. The pH drops below the SWI, caused by all oxic processes, are visible on the in situ pH micro profiles and decrease until the OPD is reached (Figs. 3.2 and 3.4). As the OPD is smaller and the oxygen fluxes are higher in the proximal domain, the pH minima are reached at shallower depth in the sediment than in the other domains. The pH drop is lowering  $\Omega$  by consuming carbonate ions (Emerson and Hedges, 2008; Jourabchi et al., 2005). The decrease of  $\Omega$ , due to both aerobic respiration and the oxidation of reduced species, is clearly visible between the first two points located above and below the SWI interface (Fig. 3.9).

In agreement with the current understanding of anoxic diagenesis, the observed pH increase of 0.1 to 0.2 units below the OPD can be attributed to OM mineralization via reduction of iron and manganese (R8 and R9 – Table 3.2). These anoxic reactions release TA and increase pH in the oxic–anoxic transition zone (Aguilera et al., 2005; Jourabchi et al., 2005). This pH increase and the release of TA create a strong increase in the porewater saturation state ( $\Omega$ ). Previous research indicated that the turnover of Fe and Mn is high in the sediments close to the river mouth (Pastor et al., 2011a). The first porewater data point sampled in the sediments represents a mixture of oxic and anoxic porewater. Therefore, we potentially overestimate  $\Omega$  in the oxic layer based on calculations from porewater concentrations (Cai et al., 2010). Different measurements in the deep sea revealed that  $\Omega$  shows a minimum in the oxic layer (Cai et al., 1993, 1995, 1996; Hales and Emerson, 1997). As pH decreased at all stations to the same value, but the TA and DIC gradients at the interface are the strongest in the proximal domain,  $\Omega$  should show the highest values in the oxic sediments of the proximal domain and decrease in offshore direction. High TA concentrations in the oxic layer, resulting from anoxic OM mineralization below, prevent the carbonate saturation state from getting below 1. Thus, potential dissolution in the oxic layer would most likely occur in the distal

domain, but could be inhibited in the proximal domain.

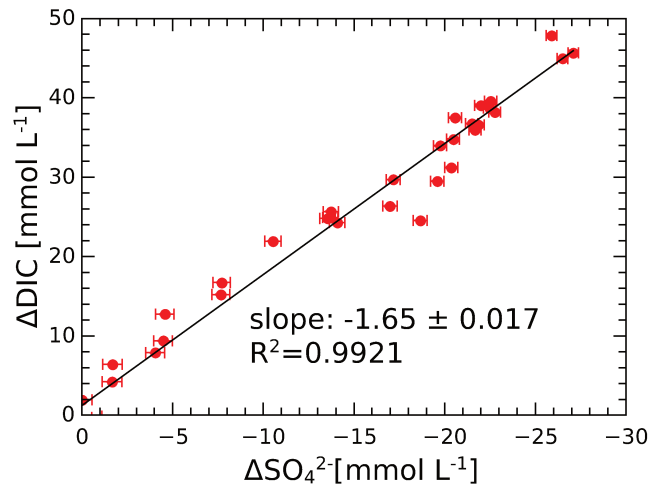
In contrast to other nearshore environments, nitrate reduction has been shown to only account for 2–5 % of OM mineralization in the sediments of the prodelta of the Rhône, whereas other anaerobic mineralization processes account for 30–40 % in the distal domain and up to 90 % in the proximal domain (Pastor et al., 2011a). Nitrate reduction produces less TA than DIC (TA / DIC ratio = 0.8/1), and thus lowers  $\Omega$  in the porewaters. Nevertheless, denitrification is a net TA source from the sediments to the bottom water as the end product  $N_2$  undergoes no further oxidation.

Finding this clear succession of reactions is interesting, particularly the pH profiles that look typical in the aerobic sediment layers sampled from this complex and dynamic system. As OPDs only measure a couple of millimeters, molecular diffusion is by far the dominant transport process (Peclet number  $\gg 1$  on a scale of the OPD). The microstructure of these sediments is restored very fast after disturbances like resuspension events (Toussaint et al., 2014). Furthermore, the comparison with previous studies shows that despite the high sediment dynamics in this region, the general biogeochemical tendencies are maintained throughout time.

### 3.4.3 Sulfate reduction and its impact on carbonate chemistry

With sulfate concentration in seawater around  $30 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  reduction can generate large amounts of DIC and TA during organic matter mineralization through sulfate reduction. Sulfate reduction can account for the majority of OM mineralization in organic-rich sediments (Gaillard et al., 1989; Jourabchi et al., 2005; Burdige, 2011; Fenschel et al., 2012). Following reaction R9, two units of DIC and TA are produced for one unit of sulfate consumed (Mucci et al., 2000; Krumins et al., 2013).

To estimate the actual  $\Delta\text{DIC} / \Delta\text{SO}_4^{2-}$  ratio due to diagenetic processes, the slope of the correlation between produced DIC ( $\Delta\text{DIC}$ ) and consumed sulfates ( $\Delta\text{SO}_4^{2-}$ ) in the porewaters (Fig. 3.10) has to be corrected for molecular diffusion following the equation proposed by Berner (1980). Accordingly, we used the diffusion coefficients determined by Li and Gregory (1973). Below 10 cm depth, the observed diffusion-corrected  $\Delta\text{DIC} / \Delta\text{SO}_4^{2-}$  ratio equals  $1.8 \pm 0.02$ . The deviation of this measured value, from the theoretical value of 2, can be linked to higher oxidation states of organic matter, which increases the  $\text{SO}_4^{2-}$  requirement for DIC



**Figure 3.10** – Scatter plot of  $\Delta\text{DIC}$  vs  $\Delta\text{SO}_4^{2-}$  with linear regression.  $\Delta$  designates the difference between the corresponding porewater and bottom water concentration. The slope of the correlation is  $-1.65 \pm 0.017$  with a correlation coefficient of  $r^2 = 0.992$ .

production (in an extreme case, if methane undergoes oxidation, the  $\Delta\text{DIC}/\Delta\text{SO}_4^{2-}$  ratio equals 1), carbonate precipitation lowering DIC concentrations or methanogenesis that increases DIC without consuming  $\text{SO}_4^{2-}$  (Burdige and Komada, 2011; Antler et al., 2014). All three factors may be significant in the proximal zone. A large OM fraction in this zone is of terrestrial origin, aged and partly oxidized before being deposited (Cathalot et al., 2013). As indicated by the  $[\text{Ca}^{2+}]$  vertical profiles (Fig. 3.7), calcium carbonates precipitate in the porewaters of these sediments and lower DIC concentrations. In addition, the presence of methane has been reported by Garcia-Garcia et al. (2006).

As demonstrated by Burdige (2011) and Burdige and Komada (2011), the interactions of all diagenetic pathways are hard to disentangle and do not provide clear evidence of changes in the  $\Delta\text{DIC}/\Delta\text{SO}_4^{2-}$  ratio. Nonetheless, the value of the observed  $\Delta\text{DIC}/\Delta\text{SO}_4^{2-}$  ratio ( $1.8 \pm 0.1$ ) points towards the dominance of sulfate reduction in the deeper layers of the sediment (below 10 cm depth). Despite all these diverse reactions that affect the  $\Delta\text{DIC}/\Delta\text{SO}_4^{2-}$  ratio, they are balanced in a way that  $\Delta\text{DIC}$  and  $\Delta\text{SO}_4^{2-}$  correlate well and do not show a deviation in the slope throughout the whole sediment depth investigated (Fig. 3.10).

Sulfate reduction is also attested by the co-production of alkalinity and DIC (Fig. 3.5), which is by far the most important source of alkalinity in marine sediments (Krumins et al., 2013). Sulfate reduction creates a TA / DIC ratio very close to 1 in the porewaters. This situation is very similar to Mangrove Lake sediments (Boudreau et al., 1992; Mackenzie et al., 1995) where depletion of sulfate is almost complete and DIC and TA concentrations build

up to  $40 \text{ mmol L}^{-1}$  in the sediment porewaters, or to other coastal environments (Burdige, 2011; Antler et al., 2014). No other reaction in the anoxic zone has a TA / DIC production ratio near 1. As pH is buffered, probably by precipitation of FeS and FeS<sub>2</sub> (R11-14), this large increase of alkalinity is accompanied, in the proximal zone, by a large increase of the saturation state of porewaters with respect to calcite (Fig. 3.9) up to values of ( $\Omega$ ) of 5 to 10.

The effect of sulfate reduction and the carbonate saturation state has been a matter of debate since the early work of Ben-Yaakov (1973). Indeed, sulfate reduction produces large quantities of both alkalinity, which increases  $\Omega$ , and protons, which decrease  $\Omega$ . This has been summarized in a model by Jourabchi et al. (2005) by estimating that sulfate reduction would lead to a decrease of  $\Omega$  if it were the only ongoing reaction. The sediments from the proximal area of the Rhône River delta show, in contrast, that pH stabilizes between 7.2 and 7.6. In these sediments, mineralization is driven by sulfate reduction that generates an increase of saturation state with respect to calcite (Fig. 3.9). This situation is very similar to Mackenzie et al. (1995) and Mucci et al. (2000), who also showed an increase of  $\Omega$  when sulfate reduction is significant. Using a closed system model, Ben Yaakov (1973) estimated that oxidation of HS<sup>-</sup> coupled to iron hydroxide reduction with FeS precipitation (as in R11 or R12) would buffer or even increase pH.

The Rhône River is known to be the most important riverine input of iron into the Mediterranean Sea (Guieu et al., 1991) with an iron content varying between 2 and 4% in the solid-phase discharge. In the proximal zone of the Rhone Delta, dissolved sulfide is absent from the first tens of centimeters in the sediment (Pastor et al., 2011a), indicating that re-oxidation and/or precipitation of sulfide is occurring in these sediments. Pastor et al. (2011a) estimated that the availability of sulfide is the limiting factor for pyrite precipitation in this environment. Therefore, Charles et al. (2014) suggested that OM mineralization in the prodelta of the Rhône could be coupled to pyritization. With this important FeS coupling, pH is stabilized or tends to increase, and a large oversaturation with respect to calcium carbonate is created due to produced carbonate ions.

In the proximal domain, the large super saturation, with respect to calcite, induces calcite precipitation as evidenced by a large decrease of dissolved calcium in the porewaters (Gaillard et al., 1989; Boudreau et al., 1992). Indeed, Ca<sup>2+</sup> concentration decreases by  $9 \text{ mmol L}^{-1}$  between the bottom water and 25 cm depth in proximal sediments. This precipitation consumes



about 10 to 15% of anaerobically produced DIC and TA. Following R2b, this should affect the TA/DIC ratio, but the observations do not show any deviations of the TA/DIC ratio from 1. The missing TA is likely provided by pyrite formation (R12).

In the prodelta domain (Fig. 3.8), a similar set of reactions involving sulfate reduction and sulfide re-oxidation and precipitation is also visible with lower amplitude as sulfate depletion is only  $5 \text{ mmol L}^{-1}$ . The porewater saturation state with respect to calcite reaches values ranging from 3 to 4 only below 15 cm, and the  $\text{Ca}^{2+}$  decrease is limited and arises deeper. In the distal zone where  $\Omega$  is around 2 down to 25 cm, no calcium decrease is visible, indicating that precipitation does not occur.

As the alkalinity fluxes produced by anaerobic processes might be high and likely not much reduced by reoxidation of reduced species in the oxic layer due to iron sulfide precipitation, net TA fluxes of the same order of magnitude as DIC fluxes are likely to occur. Therefore, the alkalinity buildup in the anoxic zone could diffuse across the oxic sediment layer and contribute to buffer bottom waters and increase  $\text{CO}_2$  storage capacity of these waters. The large precipitation of calcium carbonate in the proximal zone may have implications for the  $\text{CO}_2$  source potential from the sediment. Indeed, calcium carbonate precipitation generates  $\text{CO}_2$  (R2b), which can then be exported to the water column. In addition, calcium carbonate precipitation consumes TA. Nevertheless, the magnitude of the TA consumption by carbonate precipitation in these sediments is below the quantity of TA produced by sulfate reduction. Without this TA flux, the  $p\text{CO}_2$  of the bottom waters in the prodelta of the Rhône would likely be much higher than observed.

### 3.5 Conclusions

This study demonstrated that the three major domains of the Rhône River prodelta are characterized by different organic and inorganic particulate carbon interactions. Close to the river mouth, where the carbon turnover is highest, the biogeochemical gradients are the strongest, resulting in high chemical fluxes across the SWI. This confirms that the biogeochemistry in the prodelta region is driven by the import and processing of material from the Rhône River.

The oxic reactions produce  $\text{CO}_2$  and create a pH drop of 0.6 to 0.8 pH units and reduce  $\Omega$ . As a consequence, calcium carbonate might dissolve in the oxic layer, but the saturation state

of bottom waters and porewaters just below the OPD suggests that this is unlikely to happen. The majority of oxygen is used for OM mineralization as most reduced species precipitate in anoxic sediments and do not contribute to oxygen consumption. The mineralization of OM, presumably by Fe and Mn oxides, increases pH and  $\Omega$  below the oxic layer to several millimeters in depth.

The strong TA and DIC gradients observed in the sediments of the Rhône River prodelta suggest that OM mineralization is dominated by anaerobic processes. Close to the river mouth, where the OC content in the sediments is highest, sulfate reduction is the dominant mineralization process for OM degradation, creating a strong coupling between TA and DIC in porewater profiles. Despite its theoretical lowering effect on pH, sulfate reduction is related to an increase of  $\Omega$  by important alkalinity production and via the simultaneous pH increase by precipitation of iron–sulfate minerals. As a result, porewaters are oversaturated at all sampled stations. Calcium carbonate precipitation occurs in the proximal and in the prodelta domain, depleting the majority of dissolved calcium ions in the proximal domain. This carbonate precipitation could represent an additional CO<sub>2</sub> source from the sediments to the water column, but is outbalanced by TA production by sulfate reduction. Due to this important anoxic TA production, the  $p\text{CO}_2$  of bottom waters remains relatively low compared to the high release of DIC due to OM mineralization.

### 3.6 Data availability

The dataset will soon be made available in the French repository Mistrals/SEDOO/Mermex (during October 2016). Metadata are already available at [http://mistrals.sedoo.fr/?editDatsId=1373&datsId=1373&project\\_name=MERMEX](http://mistrals.sedoo.fr/?editDatsId=1373&datsId=1373&project_name=MERMEX).

### 3.7 Acknowledgements

We thank David J. Burdige, an anonymous referee and J. Patrick Lacey for their constructive comments that helped increase the quality of the paper. Furthermore, we would like to thank Bruno Bombled and Jean-Pascal Dumoulin for their technical help during the DICASE cruise and in the laboratory. We also thank the captain and crew of the RV *Tethys II* (INSU) for their excellent work at sea. A lot of our gratitude is for the SNAPO-CO<sub>2</sub> for the intercomparison of DIC and TA concentrations in our seawater samples. We are grateful

to Celine Liorzou for the ICP-AES measurements and to Serge Miska for the help with the X-Ray diffraction analysis, and we want to thank Stephanie Duchamp-Alphonse for putting a manocalcimeter at our disposal. This research was financed by the Mistrals/MERMEX project ([http://mERMEX.pytheas.univ-amu.fr/?page\\_id=62](http://mERMEX.pytheas.univ-amu.fr/?page_id=62)) and through the MERMEX Rivers action. This paper is LSCE contribution 5887.

Edited by : J. Middelburg

Reviewed by : D. Burdige and one anonymous referee

## Chapitre 4

# Benthic pelagic fluxes in the Rhône River prodelta indicating uncoupled aerobic and anaerobic processes

Jens Rassmann<sup>a</sup>, Eryn Eitel<sup>b</sup>, Cécile Cathalot<sup>c</sup>, Christophe Brandily<sup>c</sup>, Bruno Lansard<sup>a</sup>,  
Martial Taillefert<sup>b</sup>, Christophe Rabouille<sup>a</sup>

---

<sup>a</sup>. Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, LSCE/IPSL, CEA-CNRS-UVSQ-Université Paris Saclay, Gif-sur-Yvette, 91198, France

<sup>b</sup>. School of Earth & Atmospheric Sciences; Georgia Institute of Technology, United States of America

<sup>c</sup>. IFREMER, France

### Abstract

Continental shelf regions are seen as a sink for atmospheric CO<sub>2</sub> and land derived organic and inorganic carbon. OM mineralization produces high amounts of dissolved inorganic carbon (DIC) in sediment porewaters and reduces the pH of the overlying waters. In organic rich coastal sediments, a high amount of OM is mineralized by anaerobic pathways, especially by sulfate reduction, producing total alkalinity (TA). Anaerobic oxidation of methane (AOM) can produce additional amounts of TA and lead to calcium carbonate precipitation. On the other hand, the reoxidation of reduced species in the oxic sediment layer can consume anaerobically the produced TA. TA increases the CO<sub>2</sub> storage capacity of seawater. Thus, whether estuarine sediments are a net TA source or sink is important for the evaluation of these regions in the global carbon cycle. This work aims to quantify chemical fluxes through the sediment-water interface (SWI) in the prodelta of the Rhône River (Mediterranean Sea) and especially to investigate if these sediments act as a net TA source to the water column. In September 2015, a benthic chamber was deployed at several stations in the prodelta to measure *in situ* fluxes of DIC and TA across the SWI. At the same stations, *in situ* oxygen micro profiles were recorded and sediment cores were taken for porewater extraction and analysis (DIC, TA, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CH<sub>4</sub> and Ca<sup>2+</sup>). Diffusive fluxes were calculated from porewater profiles and compared to the total fluxes measured by the benthic chamber. DIC fluxes ( $F_{DIC}$ ) reached

up to  $93 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  and TA fluxes ( $F_{TA}$ ) up to  $73 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  close to the Rhône river mouth. The intensity of the fluxes decreased in offshore direction to  $F_{DIC} = 10.0$  and  $F_{TA} = 3.8 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ . The majority of the DIC and TA production results from sulfate reduction coupled with precipitation of iron sulfite minerals. This precipitation enables the anaerobically produced TA to leave the sediment. About one third of the sulfate is used to oxidize methane in the sediments in the proximal domain leading to strong carbonate precipitation that consumes TA and DIC below 20 cm sediment depth. Despite this effect, these sediments are seen as strong TA and DIC sources and finally enhance the capacity of the overlying seawater to store more atmospheric  $\text{CO}_2$ .

#### 4.1 Introduction

Continental shelf regions play a key role in the global carbon cycle, linking continental and marine environments. Riverine inputs and coastal upwelling provide high concentrations of nutrients and sustain high rates of primary production. Compared to the global ocean, the surface of shelf regions is relatively small (Jahnke, 2010), but about 10 to 15 % of marine primary production is concentrated in these regions (Behrenfeld et al., 2005; Muller-Karger et al., 2005). Due to shallow water depth, the amount of organic matter (OM) that settles on the seafloor is higher than in the open ocean, leading to high carbon content in the sediments (Andersson and Mackenzie, 2012). Thus more than 40 % of carbon burial occurs in shelf regions of which about the half is buried in river deltas (Hedges and Keil, 1995; Muller-Karger et al., 2005).

Estuarine regions and river deltas are seen as a primary vectors of nutrients and land derived in organic and inorganic carbon. A large fraction of this carbon input is retained in the vicinity of the river mouth where it undergoes mineralization and burial in the sediments. This enhanced mineralization typically makes estuarine regions carbon sources to the atmosphere, whereas shelf regions are globally seen as a sink (Chen and Borgès, 2009; Cai, 2011; Bauer et al., 2013).

Chemical fluxes across the sediment-water interface (SWI) have a strong impact on the biogeochemistry of the overlying water column of these regions. In estuarine regions, the high rate of sediment deposition, often coupled to flood events, as well as resuspension events due to storms, make these sediments highly variable in terms of their chemical composition in

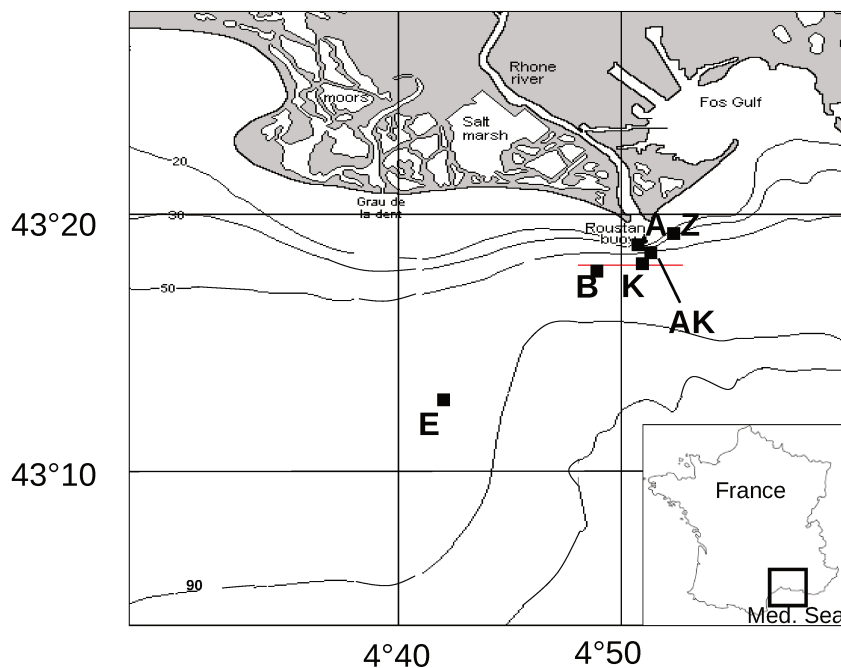
space and time (Cathalot et al., 2010). High sedimentation rates and high organic carbon content increase the relative contribution of anaerobic OM mineralization relative to aerobic processes as the transition time of OM in the oxic sediment layer decreases. These anaerobic processes produce high amounts of total alkalinity (TA). If this alkalinity can be transferred to the overlying waters, it can potentially increase their CO<sub>2</sub> uptake capacity and thus pumping additional CO<sub>2</sub> from the atmosphere (Cai and Wang, 1998; Thomas et al., 2009). The 'anaerobic pump' potentially accounts for a high fraction of the coastal carbon uptake (Thomas et al., 2009). The strength of the buffer capacity  $\beta$  of seawater against pH variations depends on the concentrations of dissolved inorganic carbon (DIC) and TA (Soetaert et al., 2007; Hagens et al., 2015) :

$$\beta = -\frac{\partial TA}{\partial [H^+]} \quad (4.1)$$

Anaerobic respiration processes produce DIC and TA, but aerobic respiration produces only DIC. In addition, reoxidation of reduced species including the oxidation of reduced nitrogen (ammonium and amino-acids) can consume the anaerobically produced TA. If the sediments release more DIC than TA, they act as an additional CO<sub>2</sub> source to the bottom waters and contribute to local acidification. The amount of TA produced depends on the reaction pathways and if reduced species are trapped in anaerobic sediment layers by precipitation or if they diffuse upwards to react with oxygen (Krumins et al., 2013).

Sulfate reduction has been identified as a major pathway of OM mineralization in organic rich sediments (Burdige, 2011). The amount of sulfate required to mineralize OM differs as a function of the oxidation state of the OM undergoing sulfate reduction and the ratio of DIC and TA produced by sulfate reduction differs as well. If fresh OM undergoes sulfate reduction, as much DIC as TA is produced, but the lower the oxidation state of the OM, the lower the generated DIC :TA ratio. In the extreme case of complete carbon reduction, microorganisms can use sulfate to reduce methane. Anaerobic oxidation of methane (AOM) by sulfates leads to a DIC :TA ratio of 1 :2 and consumes the large majority of methane before it can reach the SWI (Dale et al., 2008). Thomas et al. (2009) hypothesized, that anaerobically produced TA could account for up to 60 % of the coastal CO<sub>2</sub> uptake. Thus, this anaerobic pump could play a key role in the carbon cycle.

Rassmann et al. (2016) reported, that estuarine sediments in the vicinity of the Rhône River



**Figure 4.1** – Map of the prodelta of the Rhône with the stations investigated during the AMOR-B-Flux cruise in September 2015

mouth are characterized by strong anaerobic buildup of DIC and TA, but could not estimate if the anaerobic TA was consumed in the oxic sediment layer or could cross the SWI. In this study, benthic fluxes were measured *in situ* to quantify these fluxes. The majority of the DIC production by OM mineralization in the sediments is driven by sulfate reduction as evidenced by good linear correlations between DIC and  $\text{SO}_4^{2-}$ . The high sulfate consumption was seen to be correlated to massive precipitation of calcium carbonates. This study investigates the consumption of sulfate in these organic-rich sediments and the fate of the diagenetic end-products of sulfate reduction by analyzing porewater concentrations of DIC, TA,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{CH}_4$ .

## 4.2 Study site and methods

The Rhône River is the major source of freshwater and land-derived particles to the Mediterranean Sea with a mean water discharge of  $1700 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  (Sempéré et al., 2000; Pont

et al., 2002). The prodelta of the Rhône River is a wave-dominated microtidal environment, located in the Gulf of Lions. Most of the time, the river plume is oriented southwestward due to the combined effects of wind forcing and the Coriolis effect (Estournel et al., 1997). Based on bathymetry and sedimentation rates, Got and Aloisi (1990) divided the prodelta of the Rhône River into three areas : The proximal domain within a 2 km radius of the river outlet and water depths between 10 and 20 m ; the prodelta domain between 2 and 5 km and with water depths ranging from 30 to 70 m and the distal domain more offshore with water depths of 70 m and more.

Most of the riverine particles settle in the vicinity of the river mouth leading to sedimentation rates up to 30-48 cm yr<sup>-1</sup> (Charmasson et al., 1998). Thus, in the proximal zone, sediments are clearly dominated by accumulation of which about 80 % are deposited during flood events (Cathalot et al., 2010). The sedimentation rates decrease in offshore direction and reach a typical value for shelf regions below 0.1 cm yr<sup>-1</sup> (Miralles et al., 2005). The sediments are fine grained and of cohesive nature (Roussiez et al., 2005). The organic carbon content in the sediments is 1 to 2 % close to the river mouth and decreases in offshore direction. The inorganic carbon content is about 28 to 38 % (Roussiez et al., 2005) and is composed of calcite and magnesian calcite (Rassmann et al., 2016). Sediment respiration rates are high in the proximal domain and decrease in offshore direction (Lansard et al., 2008; Pastor et al., 2011a; Cathalot et al., 2013; Rassmann et al., 2016).

The AMOR-B-Flux cruise took place in September 2015 during a windy period with potentially high remixing of surface sediments. Stations were investigated below the river plume along a nearshore - offshore gradient (Figure 4.1, Table 4.1).

#### 4.2.1 *In situ* benthic chamber deployment

The *in situ* measurements of total benthic fluxes were carried out with the benthic chamber developed by Jahnke and Christiansen (1989). The chamber encloses a surface of 30 x 30 cm of the sediment surface with a certain amount of overlying water. Homogenization of the overlying water is assured with a stirrer integrated in the chamber lid. The stirring rate of 5 rpm was chosen in order to reproduce the natural DBL thickness of this environment. 20 syringes of 60 ml can be triggered in discrete time intervals to inject tracers or to take samples. To determine the volume of the incubated bottom water, an iodine and a bromide tracer are



injected into the chamber. The concentration of this tracer in the samples is proportional to the volume of enclosed water. The samples were analysed for DIC and TA concentrations. In addition, a Au/Hg voltametric electrode together with a Ag/AgCl reference and a platine counter electrode inside the chamber were used to monitor oxygen, sulfide, nitrate and nitrite concentrations (Beckler et al., 2016).

#### 4.2.2 *In situ* micro-profiling of O<sub>2</sub> and pH

A benthic lander similar to the one used by (Cai and Reimers, 1993; Rabouille et al., 2003), was used to measure *in situ* micro-profiles of dissolved oxygen. A motor could move five oxygen electrodes at once in vertical direction with a 100  $\mu\text{m}$  resolution. The oxygen micro-electrodes were Clark-type gold electrodes with integrated (Ag/AgCl) reference (Boudreau and Jorgensen, 2001). As their response to oxygen variations is linear, we carried out a two point calibration using the bottom water concentration and the anoxic porewaters. The signal drift of each electrode during profiling was checked to be less than 5%.

Diffusive oxygen uptake rates (DOU) were calculated using Fick's first law and the oxygen gradient at the SWI (Berner, 1980) :

$$DOU = -D_s \cdot \phi \cdot \left. \frac{d[O_2]}{dz} \right|_{z=0} \quad (4.2)$$

with :

$D_s$  : apparent diffusion coefficient adjusted for diffusion in porous environment according to  $D_s = \frac{D_0}{1+3 \cdot (1-\phi)}$  with a diffusion coefficient in free water ( $D_0$ ) chosen according to (Himmelblau, 1964; Broecker and Peng, 1974) and recalculated to *in situ* temperature by the Stokes-Einstein relation (Li and Gregory, 1974).

$\phi$  : porosity measured by weighting of wet and dry core slices

$\left. \frac{d[O_2]}{dz} \right|_{z=0}$  : Oxygen gradient at the sediment-water interface

#### 4.2.3 Bottom seawater sampling, sediment coring, porewater extraction and sample analysis

Seawater samples were collected with a 12 L Niskin<sup>®</sup> bottle as close as possible to the seafloor. Temperature was measured using a thermometer with a precision of  $\pm 0.1$  °C and

salinity with a conductivity based thermosalinometer with a precision of 0.1 ‰. Triplicate pH measurements were carried out within 1 hour after sampling using the spectrophotometric method described by (Clayton and Byrne, 1993) and m-cresol purple as indicator (Liu et al., 2011). The precision of the pH measurements was  $\pm 0.005$  pH unit. Oxygen concentrations were analysed by Winkler titration within twelve hours after sampling with a precision of  $\pm 0.1 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Samples for TA, DIC and  $\text{SO}_4^{2-}$  analysis were poisoned with a saturated solution of  $\text{HgCl}_2$  and stored in a fridge at 4 °C until analysis in the laboratory. Calcium samples were acidified with concentrated HCl to 2 ‰.

Sediment cores were taken with a UWITEC<sup>®</sup> single gravity corer (length 60 cm, inner diameter 9 cm). Sediment porosity was determined by slicing the cores with a 2 mm resolution until 10 mm depth, a 5 mm resolution until 60 mm and with a 10 mm resolution down to the bottom of the cores. The sediment slices were weighted wet and then after one week of drying at 60 °C. Porosity was calculated from the weight difference of wet and dry sediment and the salinity of the bottom waters.

Porewater extraction was carried out in a glove box that had been extensively flushed with  $\text{N}_2$  to create an anaerobic atmosphere. The porewaters were extracted using rhizons (Seeberg-Elverfeldt et al., 2005) (poresize 0.12 to 0.18  $\mu\text{m}$ ), stored into glass vials and poisoned with  $\text{HgCl}_2$ . For methane analysis, sub cores were taken and stored in a saturated  $\text{HgCl}_2$  solution. At each station, a long and a short sediment core were sampled. Porewaters of both cores were analysed for DIC and TA and the porewaters of the long cores were also analysed for  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  concentrations.

The DIC concentration of bottom water and porewater samples were analysed with a DIC analyser (Apollo/SciTech<sup>®</sup>) on 1 ml samples, upon the conversion of DIC to  $\text{CO}_2$ , following the addition of 10 ‰  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . The produced  $\text{CO}_2$  was dried in a Peltier Element and quantified with a  $\text{CO}_2$  gas analyser (LICOR, Li-series) containing a non dispersive infrared detector. The method was calibrated using certified seawater standards provided by Scripps Institute (A. Dickson, Batch n° 136). TA was measured with an open cell titration and HCl titrant of 0.01 mol  $\text{L}^{-1}$ , following the recommendations of (Dickson et al., 2007). The relative uncertainty for both, DIC and TA was  $\pm 0.5$  ‰ of the final value. Sulfate concentrations were measured by High-Performance Liquid Chromatography with a relative uncertainty of  $\pm 1.6$  ‰ at Geops Laboratory (Orsay). Calcium concentrations were measured by inductively-coupled plasma

**Table 4.1** – Investigated sampling sites during the AMOR-B-Flux cruise in September 2015 and main characteristics of bottom waters, dist. = distance to the Rhône River mouth. Station Z was sampled twice in order to investigate spatial and temporal variability.

	A	Z(08.09.15)	Z'(14.09.15)	AK	B	K	E
<b>Main characteristics</b>							
Long. °E	4.850	4.868	4.868	4.853	4.833	4.858	4.684
Lat. °N	43.311	43.318	43.318	43.307	43.305	43.301	43.220
dist. [km]	2.1	2.2	2.2	2.8	3.0	3.3	14.3
Depth [m]	20.0	20.0	20.0	42.0	50.0	58.0	72.5
<b>Bottom water characteristics</b>							
T [°C]	16.3	19.6	14.7	16.2	20.6	14.7	14.3
Salinity [psu]	37.5	37.6	37.7	37.7	38.0	37.7	37.8
O <sub>2</sub> [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ]	253.1 $\pm$ 0.3	249.5 $\pm$ 0.3	242.6 $\pm$ 0.2	250.2 $\pm$ 0.1		241.8 $\pm$ 0.2	221.5 $\pm$ 0.3
DIC [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ]	2292.3 $\pm$ 1.5	2307.5 $\pm$ 4.3		2281.1 $\pm$ 2.8	2267.4 $\pm$ 1.8	2306.6 $\pm$ 0.6	2328.3 $\pm$ 3.4
TA [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ]	2606.5 $\pm$ 22.1	2599.6 $\pm$ 2.0		2598.5 $\pm$ 15.2	2598.0 $\pm$ 3.2	2596.5 $\pm$ 14.9	2607.4 $\pm$ 6.8
pH <sub>T</sub>	8.079 $\pm$ 0.007	8.057 $\pm$ 0.004	8.085 $\pm$ 0.003	8.089 $\pm$ 0.007	8.066 $\pm$ 0.005	8.075 $\pm$ 0.005	8.048 $\pm$ 0.006

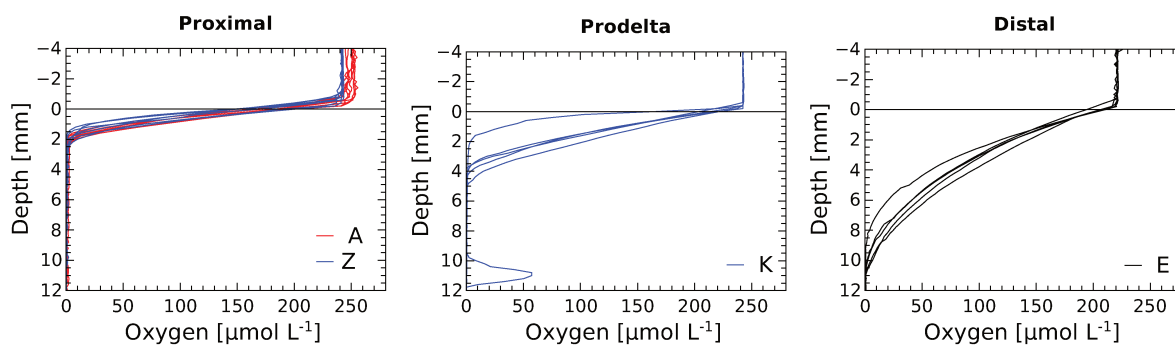
atomic emission spectroscopy at the Pôle Spectrométrie Océan in Brest with a relative uncertainty of  $\pm 0.75$  %. Porewater methane concentrations recovered from stations A, Z and AK were measured by gas chromatography at IFREMER (Brest) with a relative uncertainty of  $\pm 5$  %.

Diffusive DIC and TA fluxes were calculated using Fick's law and the slope of a linear approximation of the strongest slope of the porewater profiles. The  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{CH}_4$  fluxes were estimated using the corresponding gradient at the sulfate-methane transition zone (SMTZ). The position of the SMTZ was estimated as the zone around the depth where  $[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{CH}_4]$ .

### 4.3 Results

At all stations, bottom water salinities were between 37.5 and 38 and the temperature varied between 14 and 20 °C (Table 4.1). TA and DIC concentrations were similar between all stations (DIC :  $2297.2 \pm 21.6 \mu\text{mol L}^{-1}$  ; TA :  $2601.1 \pm 4.7 \mu\text{mol L}^{-1}$ ). TA was relatively high compared to the Mediterranean average ( $2559 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), but common for the Gulf of Lions ( $2580$  to  $2657 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) (Cossarini et al., 2015; Hassoun et al., 2015). The pH of bottom waters varied between 8.05 and 8.09 with the highest value at station AK and the lowest at station E. Bottom waters were well ventilated and the oxygen concentration decreased with water depth from  $253 \mu\text{mol L}^{-1}$  at station A to  $221 \mu\text{mol L}^{-1}$  at station E.

The oxygen distribution below the SWI reflects the differences between the three study



**Figure 4.2** – Oxygen porewater profiles recorded *in situ* during the AMOR-B-Flux cruise

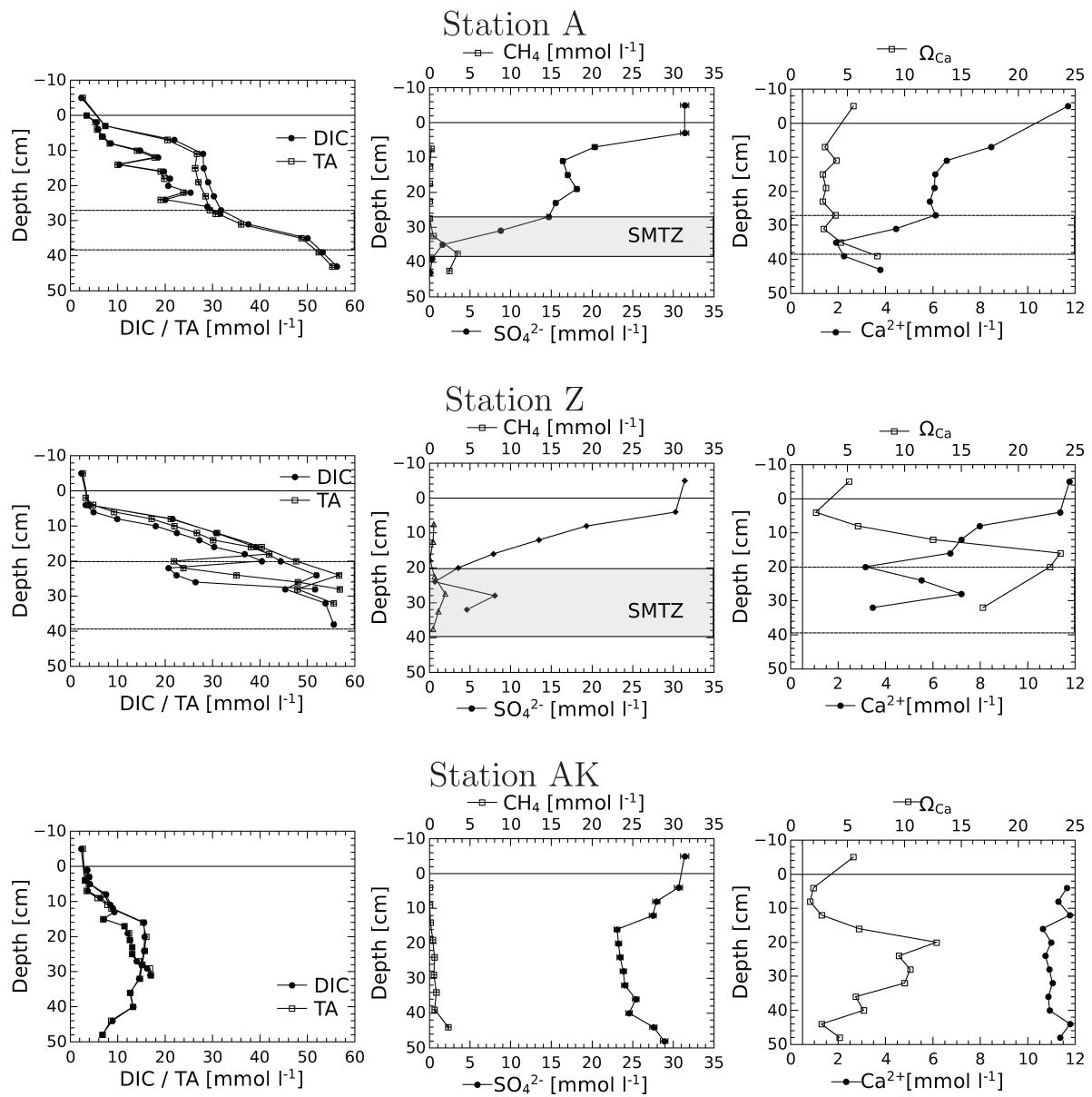
areas under the influence of the Rhône River (Figure 4.2). At stations A and Z, the oxygen penetration depth (OPD) was only 1 to 3 mm into the sediment. The OPD increased from 2 to 6 mm at station K and reached 8 to 11 mm at the most offshore station E. Due to bad weather conditions, no exploitable micro-profile was recorded at stations AK and B.

The TA and DIC increased rapidly with sediment depth to uncommonly high values for marine sediments and reflected high OM mineralization rates at all stations. At all stations, DIC porewater concentrations correlated very well with TA (slope :  $1.01 \pm 0.006$ ,  $r^2=0.9953$ ,  $n=134$ , regression not shown).

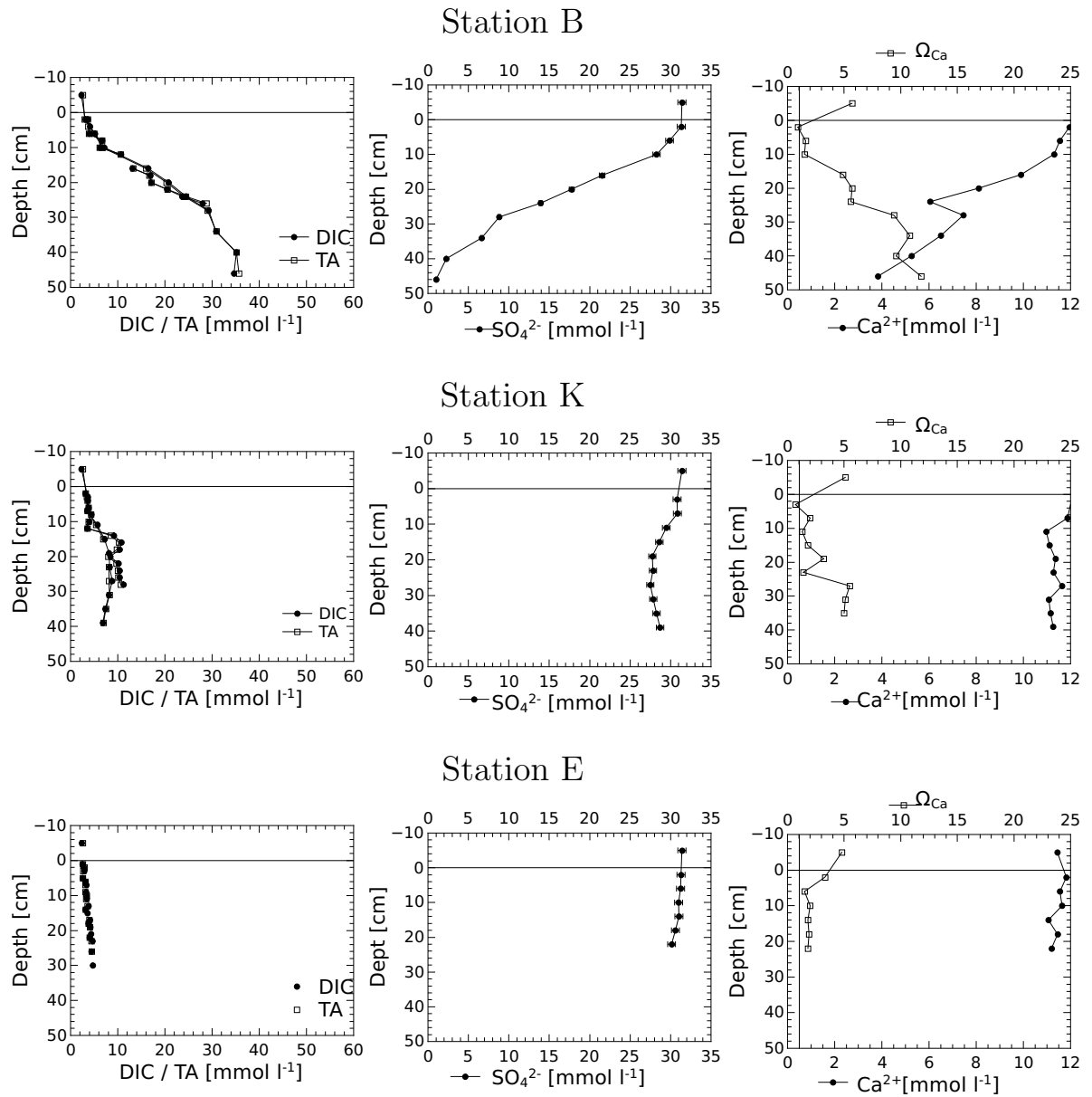
The DIC and TA gradients were highest at stations A and Z and decreased in offshore direction (Figure 4.3). At station AK, TA and DIC concentrations reached a maximum of  $15 \text{ mmol L}^{-1}$  at 25 cm depth and TA decreased below to  $6 \text{ mmol L}^{-1}$  at the bottom of the core. Station B situated in the prodelta domain is an exception to this overall pattern as the DIC gradient at this station was more comparable to the stations in the vicinity of the river mouth (A and Z) than other stations in its vicinity (AK and K). The weakest DIC and TA gradients were measured at station E, where DIC concentrations and TA reached  $4.6 \text{ mmol L}^{-1}$  at the bottom of the cores (30 cm) still a high value for coastal sediments.

At stations A, Z and B, sulfate was completely depleted in the sediment porewaters at the bottom of the cores. At the other stations, the sulfate consumption was weaker. Methane was detected at the bottom of the cores at station A, Z and AK. The SMTZ could be identified at station A and Z, around the depth of maximum AOM rate, at a depth of 30 to 35 cm. Above the SMTZ, no methane was detected. No methane analysis was carried out at the other stations.

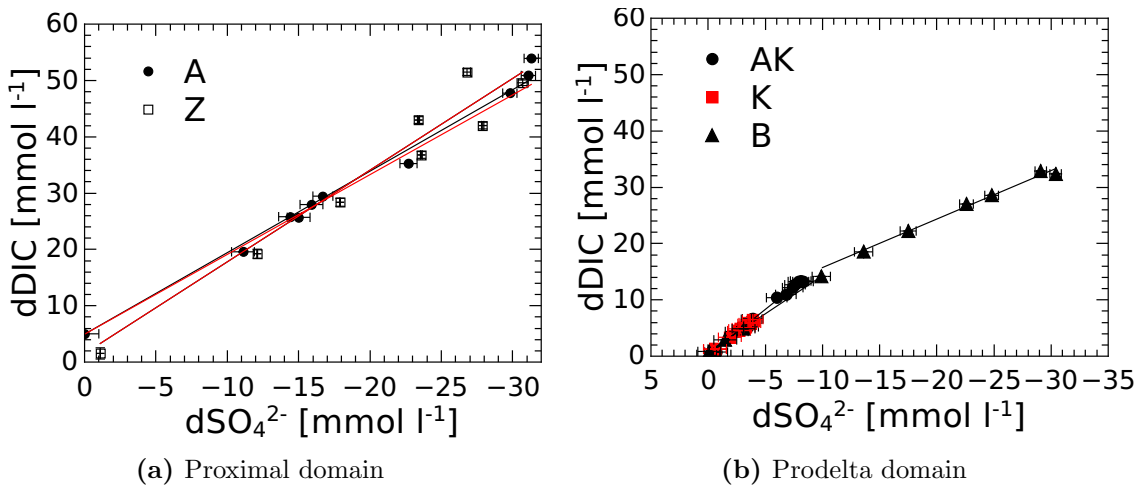
Porewaters were overall oversaturated with respect to calcite and decreasing  $\text{Ca}^{2+}$  concen-



**Figure 4.3** – TA, DIC,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  porewater concentrations and calcium carbonate (calcite) saturation state ( $\Omega$ ) as a function of sediment depth. The sediment-water interface is marked by a horizontal line and the saturation state  $\Omega=1$  is indicated by a vertical line. At stations with  $\text{CH}_4$  profiles, the sulfate-methane transition zone (SMTZ) is marked on the graphs. The error bars represent standard deviations between triplicate measurements for the concentrations and error propagation for  $\Omega$ . For stations B, K and E, no  $\text{CH}_4$  data are available.



**Figure 4.3** – TA, DIC, CH<sub>4</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and Ca<sup>2+</sup> porewater concentrations and calcium carbonate (calcite) saturation state ( $\Omega$ ) as a function of sediment depth. The sediment-water interface is indicated by a horizontal line and the saturation state  $\Omega=1$  is marked by a vertical line. At stations with CH<sub>4</sub> profiles, the sulfate-methane transition zone (SMTZ) is marked on the graphs. The error bars represent standard deviations between triplicate measurements for the concentrations and error propagation for  $\Omega$ . For stations B, K and E, no CH<sub>4</sub> data are available.



**Figure 4.4** – Correlations of the DIC and  $SO_4^{2-}$  variations in sediment porewater relative to the bottom water values. Error bars represent analytical uncertainties. The parameters of the linear approximations are given in table 4.2.

trations indicated high precipitation rates of  $CaCO_3$  at stations A, Z and B.

At stations A, Z, AK, K and B, variations in DIC and  $SO_4^{2-}$  concentrations at a given depth compared to bottom water concentrations were anticorrelated with high  $r^2$  values. At station E, the sulfate decrease was too low to correlate DIC and  $SO_4^{2-}$  data. In general, the slope of the anticorrelation decreased slightly in offshore direction (Figure 4.4).

To obtain the actual  $\Delta DIC$  to  $\Delta SO_4^{2-}$  ratio, the different diffusion rate of DIC and  $SO_4^{2-}$  in sediment porewaters has to be taken into account (Berner, 1980) :

$$\frac{\Delta DIC}{\Delta SO_4^{2-}} = \text{slope} \cdot \frac{D_s(DIC)}{D_s(SO_4^{2-})} \quad (4.3)$$

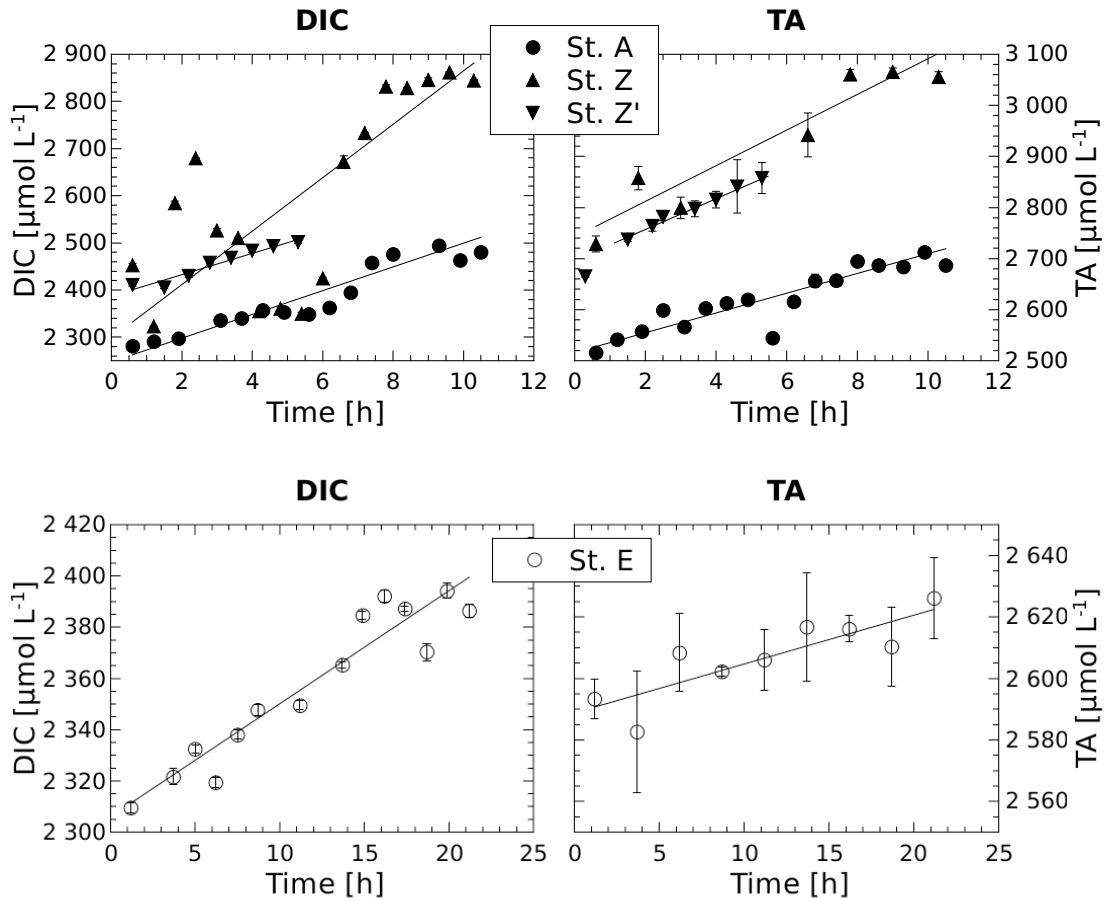
Using this correction, the  $\Delta DIC$  to  $\Delta SO_4^{2-}$  ratios are between 1.6 and 1.9, except at station B, where the ratio equals 1.0 below 15 cm depth.

At all stations, porosities show strong variations with depth, but typically tend towards a value of 0.65. Especially at stations A and Z, it is difficult to define an asymptotic value. The smoothest porosity profile was observed at station E.

Using DIC and TA gradients and the measured porosity values, diffusive DIC and TA fluxes were calculated using the strongest slopes and Fick's first law (Table 4.4). DIC and TA fluxes are of the same order of magnitude. The strongest diffusive fluxes were calculated at station A, Z and B and the weakest fluxes at station E.

**Table 4.2** – Parameters of the linear linear  $\text{dSO}_4^{2-}$  vs  $\text{dDIC}$  correlations of figure 4.4 and the corresponding diffusion corrected  $\frac{\Delta \text{DIC}}{\Delta \text{SO}_4^{2-}}$  ratios.

Station	$r^2$	slope	$\frac{\Delta \text{DIC}}{\Delta \text{SO}_4^{2-}}$ ratio
A	0.9996	$-1.5 \pm 0.01$	$-1.7 \pm 0.01$
Z	0.8153	$-1.6 \pm 0.05$	$-1.8 \pm 0.06$
AK	0.9969	$-1.8 \pm 0.03$	$-2.0 \pm 0.03$
K	0.9971	$-1.5 \pm 0.04$	$-1.7 \pm 0.04$
B	0.9998	$-1.4 \pm 0.02$	$-1.5 \pm 0.02$
	0.9899	$-0.9 \pm 0.01$	$-1.0 \pm 0.01$



**Figure 4.5** – Temporal evolution of DIC and TA concentrations in the benthic chamber. Error bars are analytical uncertainties. The slopes and  $r^2$  values are given in the text.



**Table 4.3** – Parameters of the linear approximations of the temporal evolution of TA and DIC concentrations during the benthic chamber deployments (Figure 4.5)

Station	TA		DIC	
	slope[mmol m <sup>-3</sup> h <sup>-1</sup> ]	r <sup>2</sup>	slope[mmol m <sup>-3</sup> h <sup>-1</sup> ]	r <sup>2</sup>
A	18.0 ± 2.1	0.8342	22.5 ± 2.0	0.9103
Z	38.0 ± 11.8	0.5967	48.0 ± 11.7	0.5281
Z'	28.7 ± 9.3	0.5770	27.7 ± 6.3	0.7086
E	1.6 ± 0.4	0.7290	4.3 ± 0.4	0.9001

**Table 4.4** – *In situ* fluxes, diffusive DIC and TA fluxes into the surface sediment layer and diffusive fluxes of sulfate and methane at the SMTZ. Downward fluxes have negative values and upward fluxes are positive.

	A	Z(08.09.15)	Z(14.09.15)	AK	B	K	E
--	---	-------------	-------------	----	---	---	---

**Diffusive fluxes across the sediment-water interface**

O <sub>2</sub> [mmol m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> ]	-12.7 ± 5.0	-12.8 ± 0.5	-9.5 ± 0.9			-5.9 ± 1.0	-4.1 ± 0.6
--	-------------	-------------	------------	--	--	------------	------------

**Diffusive fluxes across a horizon at 5 cm sediment depth**

DIC [mmol m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> ]	26.9 ± 6.1	63.8 ± 8.1		16.7 ± 2.7	36.6 ± 3.9	11.6 ± 3.3	2.1 ± 0.4
TA [mmol m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> ]	25.8 ± 6.2	66.9 ± 7.7		17.3 ± 2.8	37.5 ± 3.9	11.4 ± 3.3	2.1 ± 0.4

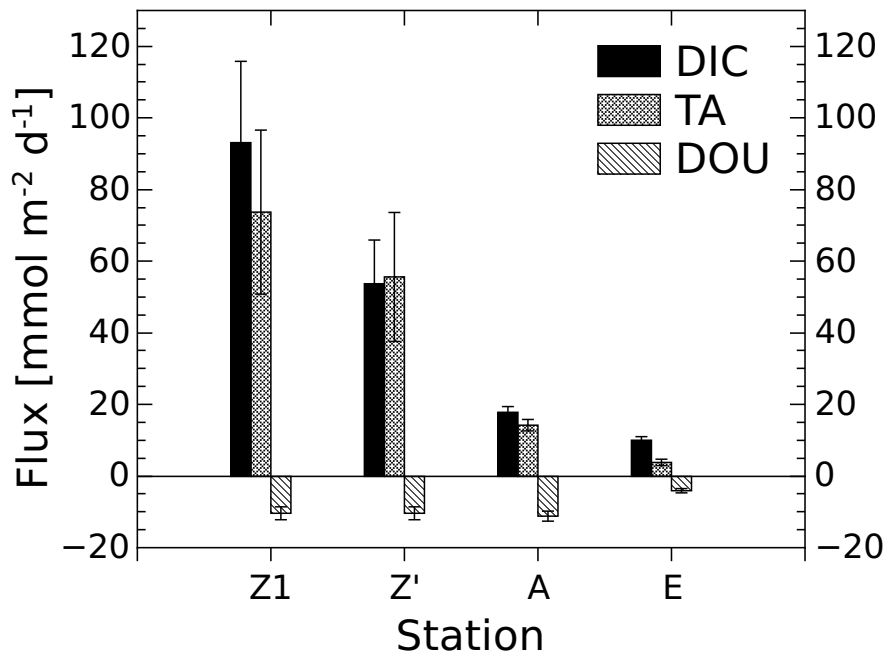
**Diffusive fluxes into the SMTZ**

SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mmol m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> ]	-43.4±4.1	-17.6±1.7					
CH <sub>4</sub> [mmol m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> ]	12.5±4.1	5.6±2.7					

**Total fluxes across the sediment water interface**

DIC [mmol m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> ]	17.8 ± 1.6	93.1 ± 22.7	53.7 ± 12.2				10.0 ± 1.0
TA [mmol m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> ]	14.2 ± 1.6	73.7 ± 22.9	55.6 ± 18.0				3.8 ± 0.9

The benthic chamber was deployed at station A, twice at station Z and once at station E. During the incubations, DIC and TA concentrations in the chamber increased linearly with time at all stations (Figure 4.5). The parameters of the linear approximations are given in table 4.3. Benthic fluxes across the SWI were calculated from the slopes in Table 4.3 and the chamber volume. The fluxes at station A and Z are strongest, but highly heterogeneous with values between 17.8 and 93.1 mmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> (Figure 4.6). At all stations, the DIC and TA fluxes are 2.5 to 8 times stronger, than the DOU. DIC and TA fluxes are very similar at stations A and Z, whereas the DIC flux of 10 mmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> is significantly stronger than the TA flux of 3.8 mmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> at station E. The fluxes are summarized in table 4.4.



**Figure 4.6** – DIC and TA fluxes measured with the benthic chamber and diffusive oxygen uptake (DOU) rates calculated from micro-electrode measurements\*. Error bars represent uncertainties about the linear regression for the chamber fluxes and error propagation and standard deviations between multiple profiles for DOU. Fluxes leaving the sediment are positive and uptake into the sediment has negative values.

## 4.4 Discussion

### 4.4.1 Benthic fluxes indicating uncoupled aerobic and anaerobic processes

As suggested by calculated diffusive fluxes into the surface sediment layer (Table 4.4) and evidenced with the *in situ* measurements, the sediments of the Rhône prodelta are a strong source of DIC and TA to the bottom waters. The spatial variability of the fluxes observed at stations A, Z and Z' reflect the heterogeneity of this environment. At station A, a technical problem cannot be fully excluded.

DOU are representative for oxygen fluxes across the SWI in this area (Rabouille et al., 2003; Lansard et al., 2008, 2009). The strong DIC and TA fluxes compared to the O<sub>2</sub> fluxes in the proximal domain indicate either high carbonate dissolution or strong anaerobic processes as suggested by Pastor et al. (2011a) and Krumins et al. (2013). The possibility of massive carbonate dissolution can be ruled out since the porewaters are oversaturated regarding calcium carbonate (Figure 4.3). In contrast, part of the metabolically produced DIC and TA gets consumed by carbonate precipitation (Rassmann et al., 2016). Nevertheless, most of

the anaerobic DIC flux diffuses towards the sediment surface and is released into the water column together with additional DIC that is produced by aerobic respiration. The situation is more complex for TA as it can be consumed by many diagenetic processes, especially by reoxidation of reduced species at the bottom of the oxic layer ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ). Nevertheless, the porewater gradients and the *in situ* flux measurements confirm that TA fluxes are of the same order of magnitude as the DIC fluxes.

A condition that must be fulfilled to reach this situation is that the reduced byproducts of anaerobic respiration are not reoxidized in the oxic sediment layer. This can either be the case if the overlying waters are oxygen depleted or if the reduced species are precipitated below the oxic layer. In the case of the Rhône delta, Pastor et al. (2011a) suggested, based on modeling and porewater sulfides, that more than 90 % of the reduced species precipitated in the anoxic sediment layers. Therefore, the majority of the anaerobically produced TA can cross the oxic sediment layer and be transported to the overlying water column. The intense DIC and TA fluxes across the SWI increase the buffer capacity of the bottom waters against pH changes.

The TA fluxes are weaker than the DIC fluxes at the more offshore station E. At this station, the sulfate gradient is weak or nul and the carbonate saturation state of the porewaters is around two. This reflects the fact that the relative proportion of oxic to anoxic processes is larger than at the nearshore stations. Thus the TA release per mole of mineralized OM from the sediments into the water column decreases in offshore direction.

#### 4.4.2 Sulfate reduction as the dominant DIC and TA producer

The flux measurements show, that early diagenesis in the vicinity of the Rhône River is dominated by anaerobic reactions. Nitrate reduction only plays a minor role in these sediments since the overlying waters display low  $\text{NO}_3$  concentrations and the measured nitrate fluxes are below  $1 \text{ mmol m}^2 \text{ d}^{-1}$  (data not shown), and as a consequence too weak to explain the observed DIC and TA fluxes. Iron and manganese reduction certainly occurs in these sediments, but the majority of OM is likely mineralized by sulfate reduction (Pastor et al., 2011a; Rassmann et al., 2016).  $\text{SO}_4^{2-}$  gets completely consumed in the first 25 to 40 cm in the proximal domain and at station B supporting this hypothesis. In addition, the ongoing processes are balanced in a way that  $\frac{\Delta \text{TA}}{\Delta \text{DIC}} = 1 : 1$ . Sulfate reduction is a dominant min-

eralization pathway in shelf sediments with high OC inputs and produces as much DIC as TA :

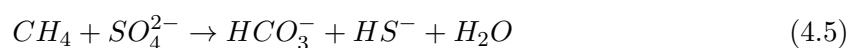


By producing high amounts of TA, this reaction drives the carbonate saturation state towards oversaturation and potentially to carbonate precipitation (Mucci et al., 2000). The anticorrelations (Figure 4.4) between DIC and  $SO_4^{2-}$  indicate that sulfate reduction is the dominant anoxic process. The theoretical slope of such a property-property plot for sulfate driven mineralization equals 2, according to equation 4.4. This reaction implies a steady state situation and that the OM undergoing mineralization is relatively fresh and reactive. Burdige and Komada (2011) stated that carbonate precipitation and AOM are a lower  $\frac{\Delta DIC}{\Delta SO_4^{2-}}$  porewater ratio than 2. The first mechanism, the precipitation of carbonate minerals, lowers the DIC concentration. As estimated from the porewater gradients using Fick's first law, carbonate precipitation consumes 5 to 20% of the metabolic DIC in the sediments of the study area. Consuming 5 to 20 % of the available DIC lowers the  $\frac{\Delta DIC}{\Delta SO_4^{2-}}$  ratio from 1.9 to 1.6. So the measured  $\frac{\Delta DIC}{\Delta SO_4^{2-}}$  ratio could be explained by sulfate reduction coupled with carbonate precipitation. Carbonate precipitation consumes twice as much TA as DIC, but the observed  $\frac{\Delta TA}{\Delta DIC}$  ratio in the porewaters equals 1. Thus the observed anoxic porewater profiles cannot be explained solely by sulfate reduction of fresh OM together with carbonate precipitation in the Rhône prodelta sediments.

Another possible reason to explain a lower  $\frac{\Delta DIC}{\Delta SO_4^{2-}}$  ratio is that the OM is already partly mineralized (Burdige and Komada, 2011). As mineralization progresses, it leaves more reduced carbon in the sediment which requires more sulfate for its mineralization. In the extreme case, the carbon source undergoing oxidation is methane.

#### 4.4.3 Anaerobic oxidation of methane leading to carbonate precipitation

In coastal areas, the anaerobic oxidation of metabolic methane can occur at the bottom of the sulfidic zone and can account for large fractions of the sulfate consumption (Niewöhner et al., 1998; Jørgensen and Kasten, 2006) :



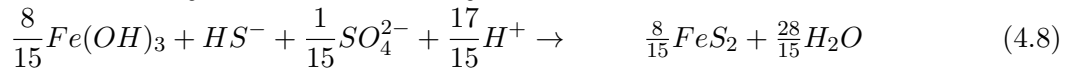
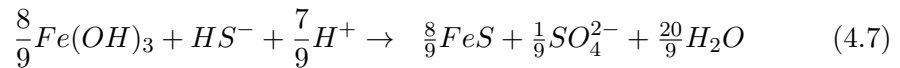
In some areas, large fractions, or even the totality of sulfate is consumed by AOM (Borowski et al., 1996; Niewöhner et al., 1998). This reaction increases the carbonate saturation state by producing more TA than DIC and ultimately leads to the precipitation of calcium carbonates, as evidenced by the  $\text{Ca}^{2+}$  decrease (Figure 4.3). By comparing the diffusive sulfate fluxes at the top of the sulfate-methane transition zone with the diffusive methane fluxes at the bottom of this zone ( $\frac{F_{\text{CH}_4}}{F_{\text{SO}_4^{2-}}} \cdot 100$ ), we can estimate the fraction of sulfate that is used for methane oxidation (Borowski et al., 1996). In the sediments of the Rhône prodelta, about 30 % of the available sulfate is used by AOM (Table 4.4) and may contribute to the high saturation states with respect to calcium carbonates at the bottom of our sediment cores. The excess TA produced by AOM, compared to the 1 :1 ratio with DIC, gets consumed by the precipitation of calcium carbonate minerals. The sulfate used for AOM may also explain the low slopes of the  $\Delta\text{DIC}$  vs  $\Delta\text{SO}_4^{2-}$  correlations. At station B, the  $\frac{\Delta\text{DIC}}{\Delta\text{SO}_4^{2-}}$  ratio of 1 could be due to ascending methane using the totality of the available sulfate in the lower part of the sediment, comparable to the mechanism described in Dale et al. (2013). Unfortunately, we do not have any  $\text{CH}_4$  data at this station.

#### 4.4.4 Precipitation of iron-sulfide minerals

At stations A, Z and B, sulfate is completely depleted in the first 30 cm of the sediment. If the totality of the produced  $\text{HS}^-$  diffused upward and reacted in the oxic sediment layer, the TA produced by sulfate reduction would be consumed by the oxidation of  $\text{HS}^-$  into  $\text{SO}_4^{2-}$  :



However, TA and DIC fluxes across the SWI are of the same order of magnitude and  $\text{HS}^-$  is nearly absent from the porewaters (Pastor et al., 2011a). This means that  $\text{HS}^-$  gets removed from the porewaters below the oxic layer. Studies suggest that various reactions of  $\text{HS}^-$  with reduced iron can lead to the formation of solid iron-sulfide minerals (Riedinger et al., 2005; Pastor et al., 2011a; Beckler et al., 2016). An efficient pathway of  $\text{HS}^-$  removal is the reaction with  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  to form iron monosulfide or pyrite (Mucci et al., 2000). The reaction, normalized for 1  $\text{HS}^-$  can be written as :



The impact of these precipitations on the TA budget, compared to sulfate reduction, is very small (-2/9 for FeS and +2/15 for FeS<sub>2</sub> against + 2 for sulfate reduction), but they remove reduced species from the porewaters. In addition, the high sediment accumulation rates, especially during flood events, in the proximal domain prevent these mineral and reduced species from reaching the oxic sediment layer. Thus, the TA produced by anaerobic OM mineralization can escape the sediments without being consumed in the oxic sediment layer. As suggested by Thomas et al. (2009), these benthic TA fluxes could notably enhance the carbon uptake of coastal regions or at least weaken the acidification of bottom waters due to OM mineralization.

In an environment as dynamic as the prodelta of the Rhône River, the notion of a steady state is not likely to apply. Nevertheless, the diffusive fluxes across the OPD are in the same order of magnitude as the measured fluxes across the SWI. Furthermore, a stable general pattern of porewater profiles in this area emerges from campaign to campaign. The similar porewater profiles reported in Pastor et al. (2011a); Rassmann et al. (2016) indicate that the diagenetic system in the prodelta of the Rhône is in a 'pseudo-steady-state', disturbed by seasonal flood events.

## 4.5 Conclusion

This study quantified benthic DIC and TA fluxes in the prodelta of the Rhône River by *in situ* measurements and calculation from porewater profiles, and identified these sediments as TA source to the water column. The strongest fluxes are detected in the vicinity of the river mouth and their intensity decreased in the offshore direction. The TA fluxes result mainly from anaerobic processes, indicating that the reduced products need to be trapped in the sediment in order to allow high amounts of TA to escape the sediment. An uncoupling of oxic and anoxic processes is observed. In these sediments, sulfate reduction is the main anaerobic pathway of OM mineralization and 30 % of the available SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> is used for AOM.

This AOM leads to the production of high TA concentrations, that probably gets consumed by precipitation of authigenic carbonates. At the same time, AOM prevents the system from becoming a methane source to the bottom waters. The whole system is driven by pulsed sediment deposition that buries the reduced solids in deep sediment, thus contributing to maintain the TA source. Moving in offshore direction, the conditions become more steady state like and the relative importance of anaerobic mineralization pathways, compared to aerobic processes, decreases.

#### **4.6 Acknowledgements**

The authors thank the captain and crews of the RV Tethys II for their support at sea and Bruno Bombled for technical help onboard and in the lab. We thank Gael Monvoisin for the analysis of sulfate samples and Celine Liorzou for the ICP-AES measurements. We are grateful to Sabine Kasten, Sandra Arndt and Andrew Dale for interesting discussions about the interactions of AOM with carbonates and iron minerals and non steady state dynamics. This research was financed by the project Mistral/MERMEX-Rivers and AMORAD.

## Chapitre 5

# Origin and remineralization of organic matter in the Rhone River Prodelta (NW Mediterranean) traced by $\Delta^{14}\text{C}$ and $\delta^{13}\text{C}$ signatures of sediment, porewaters and riverine suspended particles

Jens Rassmann <sup>a</sup>, Lara Pozzato <sup>b</sup>, Bruno Lansard<sup>a</sup>, Jean-Pascal Dumoulin<sup>a</sup>, Peter van Breugel <sup>c</sup>, Christophe Rabouille<sup>a</sup>

---

*a.* Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, LSCE/IPSL, CEA-CNRS-UVSQ-Université Paris Saclay, Gif-sur-Yvette, 91198, France

*b.* Institut Méditerranéen d'Océanologie, CNRS-IRD-Université de Toulon-Aix Marseille, 13288 France

*c.* NIOZ Royal Netherlands Institute for Sea Research, 4400 AC Yerseke, Netherlands

### Abstract

Rivers are important links between continents and oceans by transporting terrestrial particulate organic matter (POM) to shelf regions. In the vicinity of the river mouths, an important fraction of this terrestrial material settles on the seafloor, sometimes mixed with marine organic matter, where both can be recycled or buried. In the Rhône River prodelta area, previous studies investigated the origin of the organic matter in the sediments. They highlighted the large fraction of terrestrial POM in the sediments and the transition to marine dominated OM fractions in offshore direction. These studies suggested that terrestrial POM could be an important food source for benthic heterotrophic organisms in this area. To investigate which OM fraction is actually mineralized, the  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\Delta^{14}\text{C}$  signatures of porewater DIC and C:N porewater ratios were measured along a nearshore - offshore transect and compared with available data on the isotopic signature and C:N of POM in the sediments and suspended particles in the Rhône River and its estuary. It appears, that land derived organic matter is not the dominant fraction that undergoes mineralization although it is the most abundant fraction in the estuarine sediments. Instead,  $^{13}\text{C}$ -depleted riverine organic



matter ( $\delta^{13}\text{C} = -25$  to  $-27$  ‰), that is enriched with  $^{14}\text{C}$  ( $\Delta^{14}\text{C} = 400$  to  $500$  ‰) gets mostly mineralized. Our results highlight the importance of riverine primary production in coastal carbon budgets which is often neglected.

## 5.1 Introduction

Continental shelf regions play a significant role in the global carbon cycle (Cai, 2011). These regions are at the same time links between continents and oceans and important carbon recyclers and sinks (Aller and Blair, 2006; Chen et al., 2012). A major connection between continents and shelf regions are rivers. They are the biggest source of terrestrial matter to the sea and deposit thick pile of sediment at their mouth (McKee et al., 2004). The amount and the composition of organic matter (OM) delivered by rivers varies seasonally (Harmelin-Vivien et al., 2010). Flood events, for example, can deliver a large fraction of the annual amount of land-derived particles to the river mouth (Picouet et al., 2001; Pont et al., 2002, e.g.). A large fraction of the particles delivered by rivers are retained close to the river mouth and mineralized or buried on site (Cai, 2011; Bauer et al., 2013). The nutrient input by rivers enhances primary production in river-dominated ocean margins and enables them to be the most productive marine environments. This fact, together with the high delivery of terrestrial carbon, transforms these environments into hotspots for carbon mineralization and burial (McKee et al., 2004).

The particulate organic matter (POM) in coastal sediments is a mixture of autochthonous (marine OM) and allochthonous (land derived and riverine) OM. High amounts of organic matter (OM) settle in the vicinity of river mouths before getting mineralized because the water depth is shallow and thus the settling time of OM in the water column is relatively short. As a result, the carbon content and the respiration rates in coastal sediments are relatively high (Andersson et al., 2006). OM of different origins has different reactivities and isotopic signatures. In deltaic environments, fresh marine OM is produced at the edge of turbid river plumes and is very labile and susceptible to undergo microbial mineralization, whereas POM with terrestrial origin is more reduced and more refractory (Goñi et al., 1998; Lansard et al., 2009; Bourgeois et al., 2011). The presence of different available OM pools in delta sediments raises issues about the type of OM which is mineralized, and sustains the high metabolic activities in proximal delta sediments and which type is buried. Carbon isotopic signatures

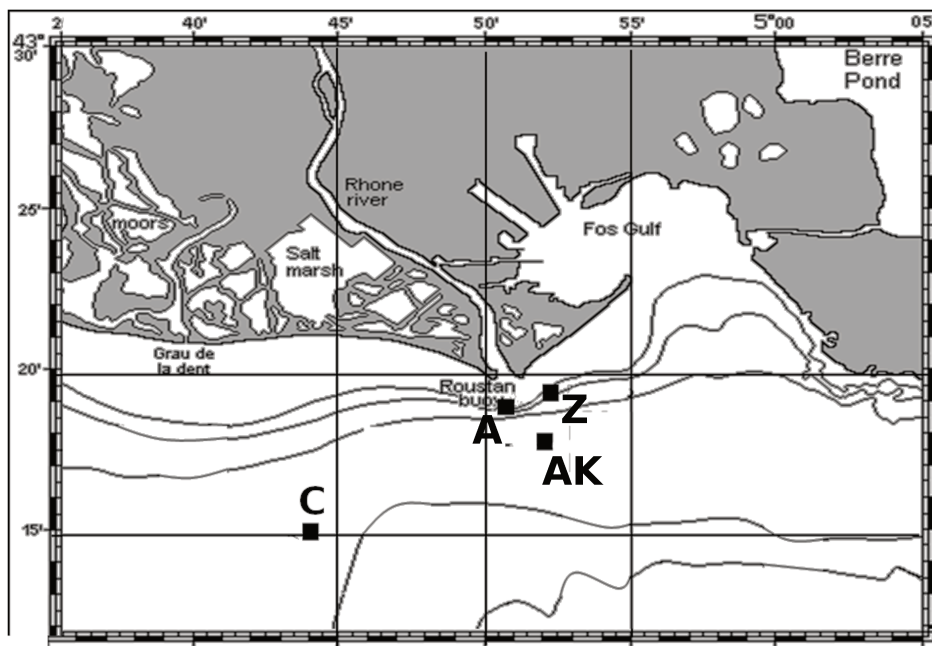
and the C :N ratios of POM are powerful indicators of its origin and may serve to answer these questions.

Primary production drives isotopic fractionation and generates POM with a low  $\delta^{13}\text{C}$  ratio compared to the surrounding air or water. Terrestrial OM has a lower  $\delta^{13}\text{C}$  signature than marine OM ( $\delta^{13}\text{C} \in [-22; -17]\text{‰}$ ) with large differences between C-3 ( $\delta^{13}\text{C} \in [-28; -25]\text{‰}$ ) and C-4 plants ( $\delta^{13}\text{C} \in [-18; -8]\text{‰}$ ) (Goñi et al., 1998; Burdige, 2006). The  $\Delta^{14}\text{C}$  signature of OM delivered by rivers displays a high range from -1000 to + 100 ‰ that is influenced by the isotopic signature of the drainage basin and anthropogenic activities along the river (Cathalot et al., 2013, and references therein). In contrast, the range of the  $\Delta^{14}\text{C}$  signature in marine OM is much more restrained with values between -45 and +110 ‰ (Wang et al., 1998).

A third proxy that is often used to differ between different OM pools is the C :N ratio. OM of marine origin has a lower C :N ratio (5-10) than terrestrial OM (20-500) (Burdige, 2006). Consequently, the isotopic composition of porewater DIC resulting from mineralization can give indications about the type of OM that undergoes mineralization and about active diagenetic processes. The mineralization of OM does not fractionate carbon isotopes (Bickert, 2000), but DIC can also result from carbonate dissolution or methane oxidation. DIC provided by these two processes has an isotopic signature that is distinct from the DIC resulting from mineralization. Detrital carbonates inherited from the watershed are generally depleted in  $\Delta^{14}\text{C}$  and have the  $\delta^{13}\text{C}$  signature of carbonate ions in seawater  $\pm 2\text{‰}$  (Morse and Mackenzie, 1990). Methane production is coupled with strong carbon fractionation and generally has a  $\delta^{13}\text{C}$  signature  $\leq -50\text{‰}$  (Alperin et al., 1992; Boehme et al., 1996; Whiticar, 1999). Thus, metabolic methane production will enrich porewater DIC with  $^{13}\text{C}$ , whereas methane oxidation leads to  $^{13}\text{C}$  depletion.

As  $^{14}\text{C}$  is a radioactive isotope, the  $\Delta^{14}\text{C}$  signature of OM can also be used to estimate the age of the OM fraction. Generally, high  $\Delta^{14}\text{C}$  values are related to young and reactive OM fractions, whereas the lowest  $\Delta^{14}\text{C}$  values are associated to refractory material such as black carbon, where  $^{14}\text{C}$  isotopes are nearly absent.

The Rhône River dominates the input of continental material in the Gulf of Lions (NW Mediterranean) (Durrieu de Madron et al., 2003). Previous studies investigated the fate of riverine POM in the sediments of the Rhône prodelta and noted the high percentages of



**Figure 5.1** – The prodelta of the Rhône River with the investigated stations; the exact positions of the sampling sites are given in table 5.1.

terrestrial OM in the sediments of this environment (Lansard et al., 2009) together with increasing fractions of black carbon, but no significant signal from marine primary production (Cathalot et al., 2013; Toussaint, 2013). Finally, these studies suggest, that terrestrial OM contributes in a significant way to the diagenetic processes in the sediments close to the river mouth. The objective of this paper is to identify which OM fraction is metabolized by the organisms in the sediment of the Rhône prodelta. For this purpose we measured the  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\Delta^{14}\text{C}$  isotopic signature of DIC and the C :N ratio in sediment porewaters along a transect from the river mouth in offshore direction. By comparing these results with the isotopic signatures and C :N ratios of the POM in the sediments and suspended particles in the river plume, we are able to identify which OM fraction has been mineralized. Identifying the dominant OM sources for mineralization provides a better understanding of the reactivities and importance of different OM pools in coastal carbon budgets.

## 5.2 Materiel and methods

### 5.2.1 Sampling site

The Rhône River is the largest source of freshwater and terrestrial material to the Mediterranean Sea (Pont et al., 2002). Its prodelta is a microtidal environment (Got and Aloisi, 1990)

and the river plume is mostly oriented southwestwards (Estournel et al., 1997). Its drainage basin is dominated by ancient soils and carbonates, that lead to a naturally low  $\Delta^{14}\text{C}$  signature of DIC and suspended particles. In fact, the natural  $\Delta^{14}\text{C}$  signature of riverine primary production, which should be low, is actually increased by the effluent of the nuclear industry along the river and in its drainage basin as it releases  $^{14}\text{C}$ -rich cooling water into the river. The isotopic signature of the suspended particles in the Rhône River (in Arles) has mean values of  $\delta^{13}\text{C} = -27 \text{ ‰}$  and  $\Delta^{14}\text{C} = -90$  to  $150 \text{ ‰}$  (Kerhervé et al., 2001; Cathalot et al., 2013; Toussaint, 2013).

The prodelta of the Rhône River, from the river outlet in direction of the shelf break, is separated into three major areas that differ in water depth and sedimentation rate : The proximal domain, the prodelta domain and the distal domain (Got and Aloisi, 1990). The proximal domain is characterized by high sedimentation rates ranging from 30 to 40  $\text{cm yr}^{-1}$  (Charmasson et al., 1998). With increasing distance from the river outlet, the sedimentation rates decrease to 1 to 10  $\text{cm yr}^{-1}$  in the prodelta domain to values below 1  $\text{cm yr}^{-1}$  in the distal domain (Miralles et al., 2005).

About 80 % of the riverine material is deposited at least temporarily close to river mouth (Roussiez et al., 2005; Lansard et al., 2009; Cathalot et al., 2010). Bourgeois et al. (2011) showed that 97 % of the OC in the vicinity of the river mouth has a terrestrial  $\delta^{13}\text{C}$  signal and contains fatty acids that are typical of land-derived OM. The benthic pelagic coupling is strong in this area and the sediments in the prodelta of the Rhône are a mixture of land- and marine-derived material (Kerhervé et al., 2001; Tesi et al., 2007; Cathalot et al., 2013). The majority of the terrestrial OM is of C3 type material. As demonstrated by Antonelli et al. (2008) and Cathalot et al. (2010), flood events account for the majority of the particle deposit at the seafloor in the prodelta area and can influence the biogeochemistry in the sediments. The respiration rates are highest close to the river mouth and decrease in offshore direction. The DICASE cruise in June, 2-11, 2014 took place after 2 months of low water discharge from the Rhône River. During this expedition, contrasted sites along the river plume were investigated and are reported on figure 5.1 and in table 5.1. Stations A and Z are located just in front of the river mouth in the proximal domain, station AK is situated in the prodelta domain and station C is in offshore close to the shelf break.

### 5.2.2 Sediment coring and porewater extraction

Sediment cores were taken with a gravity corer of 9 cm inner diameter. Porewater samples for isotopic analysis were extracted from the cores using 5 cm long rhizons. For the  $\Delta^{14}\text{C}$  analysis porewaters were collected into 10 ml Pyrex glass bottles and for the  $\delta^{13}\text{C}$  analysis into 4 ml glass vials with a rubber septum. The vials for  $\Delta^{14}\text{C}$  samples had previously been burned at 450 °C for five hours and were sealed after sampling with a welding torch. After sealing, the samples were frozen onboard following the procedure described by Aller et al. (2008). The  $\delta^{13}\text{C}$  samples were poisoned with a saturated solution of  $\text{HgCl}_2$ . Porewaters for DIC analysis were sampled into 14 ml Falcon tubes and were analyzed onboard within 6 hours of sampling. Ammonium samples were stored in 2 ml Teflon tubes and frozen at -20 °C until analysis.

### 5.2.3 Seawater sampling and suspended particles

Seawater was sampled with a 12 L Niskin<sup>®</sup> bottle. DIC samples were stored in 50 ml Falcon tubes and analyzed onboard within 6 hours. Samples for isotope analysis were stored in previously burned 250 ml Pyrex bottles and poisoned with  $\text{HgCl}_2$ . In parallel, seawater was filtered on Whatmann GF/F pre-combusted glass fiber filters of 0.7  $\mu\text{m}$  poresize. After sample collection, remaining salt was removed by rinsing with Milli - Q - water and frozen onboard at -20 °C. Before analysis, the filters were dried at 65 °C for 24 h.

### 5.2.4 Analysis and data treatment

At each station, porewaters from one core were used for DIC and  $\text{NH}_4$  measurements and porewaters from a second core to measure the isotopic DIC signatures.

Porewater DIC concentrations were measured on a DIC analyzer (Appolo SciTech<sup>®</sup>) on 1 ml sample volumes at 25 °C. The principle of the measurement is to acidify the sample with  $\text{H}_3\text{PO}_4$  [10%] in order to transform all chemical species of DIC into  $\text{CO}_2$ . The  $\text{CO}_2$  is then outgassed and transported using ultrapure  $\text{N}_2$  as a stripping and vector gas, to a Peltier element. There, remaining water vapor is condensed and the dry gas is transferred into a LICOR, where the amount of  $\text{CO}_2$  is measured by a non dispersive infrared detector (NDIR). The analysis was calibrated twice a day using certified reference material (CRM-batch n° 122, provided by A. Dickson, Scripps insitute). The precision of this method was  $\pm 0.5 \%$  of the

final concentration.

$\text{NH}_4^+$  concentrations were analyzed with a colorimetric method following Koroleff (1966). The uncertainty of the method is about 5%.

The  $\delta^{13}\text{C}$  signatures of DIC were measured at the Royal Netherlands Institute for Sea Research (NIOZ). The samples were outgassed and the ratios of the carbon isotopes were measured by isotope ratio mass spectroscopy (IR-MS). The isotopic ratios of  $^{13}\text{C}$  to  $^{12}\text{C}$  are expressed relative to the PDB standard (fossil  $\text{CaCO}_3$ ) in ‰ :

$$\delta^{13}\text{C} = \left[ \frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}(\text{sample})}{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}(\text{standard})} - 1 \right] \cdot 1000 \quad (5.1)$$

Precision of the isotopic measurements is  $\pm 0.3$  ‰. By stripping the  $\text{CO}_2$  out of the samples, the NIOZ provides a DIC concentration with a precision of  $\pm 5$  % together with the isotopic signatures. These values were used for the calculations as they were measured on the same samples as the isotopes.

The  $\Delta^{14}\text{C}$  analysis were carried out at the LM-C14 at Gif sur Yvette. The  $\text{CO}_2$  of the sample material was extracted in a full glass extraction line (Dumoulin et al., in preparation), transformed into graphite and measured by the ARTEMIS mass spectrometer. The  $\Delta^{14}\text{C}$  concentrations were corrected for the sampling time :

$$\Delta^{14}\text{C} = [\text{PMC}/100 \cdot e^{\lambda(\text{date measure} - \text{date sampling})} - 1] \cdot 1000 \quad (5.2)$$

with :

$\lambda$  : desintegration constant of  $^{14}\text{C}$

PMC : percent modern carbon :

$$\text{PMC} = 100 \cdot \frac{A_{ns}}{A_{std}} \quad (5.3)$$

where  $A_{ns}$  is the normalized  $^{14}\text{C}$  activity of the sample and  $A_{std}$  the activity of the standard 'oxalic acid II' in 1950. The uncertainty of the results is  $\pm 3$  ‰. To validate the method,  $^{14}\text{C}$  free charcoal blanks were analyzed (Dumoulin et al., in preparation).

### 5.2.5 Isotopic signature of the metabolic DIC fraction

Porewater DIC is a mixture of bottom water DIC and DIC produced by diagenetic processes. To determine the signature of the DIC resulting from internal sediment processes, one has to take this mixing into account. In this study, we follow the approach of Aller et al. (2008). Assuming a mixture of different sample components of distinct DIC concentrations  $C_i$  having an isotopic signature  $P_i$ , the following relation holds for a fixed (porewater) volume :

$$P_{\Sigma}C_{\Sigma} = \sum_{i=1}^n P_i C_i \quad (5.4)$$

with  $P_{\Sigma}C_{\Sigma}$  being the observed porewater DIC concentration  $C_{\Sigma}$  with the property  $P_{\Sigma}$ .  $C_{\Sigma}$  is the sum of the concentrations of all components :

$$C_{\Sigma} = \sum_{i=1}^n C_i \quad (5.5)$$

If the concentration  $\Delta C_{\Sigma}$  DIC of another signature  $P_{\Delta}$  is added to the mix  $C_{\Sigma}$ , the mixture becomes :

$$P_{\Sigma}C_{\Sigma} = \sum_{i=1}^n P_i C_i + P_{\Delta} \Delta C_{\Sigma} \quad (5.6)$$

where  $P_{\Delta}$  is the signature of the DIC added that leads to a progressive variation of the total DIC concentration of  $\Delta C_{\Sigma}$ . Using the equation 5.4 and 5.5 to express this progressive change of  $P_{\Sigma}C_{\Sigma}$  as a function of the mass change in DIC leads to :

$$\frac{dP_{\Sigma}C_{\Sigma}}{dC_{\Sigma}} = \frac{d(\sum_{i=1}^n P_i C_i)}{dC_{\Sigma}} + \frac{dP_{\Delta}}{dC_{\Sigma}} \Delta C_{\Sigma} + P_{\Delta} \frac{d\Delta C_{\Sigma}}{dC_{\Sigma}} \quad (5.7)$$

$$= 0 + (dP_{\Delta}/dC_{\Sigma})\Delta C_{\Sigma} + P_{\Delta} \quad (5.8)$$

that gives after rearrangement the expression of Aller et al. (2008)

$$d(P_{\Sigma}C_{\Sigma})/dC_{\Sigma} = P_{\Delta} + (dP_{\Delta}/dC_{\Sigma})\Delta C_{\Sigma} \quad (5.9)$$

Equation 5.9 demonstrates that the slope of a  $P_{\Sigma}C_{\Sigma}$  versus  $C_{\Sigma}$  plot gives the isotopic signature  $P_{\Delta}$  of the organic matter that was mineralized to produce the added DIC.

Equation 5.6 can be obtained from the mixing model used by Bauer and Druffel (1998) by multiplying their equation by the concentration of the mix  $C_{\Sigma}$ .

### 5.3 Results

Table 5.1 displays the positions and main bottom water characteristics of the stations investigated during the DICASE cruise. The  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\Delta^{14}\text{C}$  bottom water signatures used in this paper are from two different campaigns : Carbodelta-II (April 2013) for  $\delta^{13}\text{C}$  and AMORAD-II (December 2014) for  $\Delta^{14}\text{C}$ .

#### 5.3.1 The chemistry of porewaters

At stations A and Z, DIC increases up to  $40 \text{ mmol l}^{-1}$  in the first 20 cm of the sediment (Figure 5.2a). At station AK, the DIC concentration increases with sediment depth and reaches  $20 \text{ mmol L}^{-1}$  at the bottom of the profile. The weakest DIC gradient is observed at station C and leads to DIC concentrations of  $7 \text{ mmol l}^{-1}$  at the bottom of the profile. For ammonium the same distribution is observed (Figure 5.2b). Ammonium production is strongest at stations A and Z where a concentration of  $3 \text{ mmol l}^{-1}$  is reached at 30 cm sub-bottom depth. The porewater  $\text{NH}_4^+$  gradients decrease offshore. At station C, a  $\text{NH}_4^+$  concentration of  $0.5 \text{ mmol l}^{-1}$  is reached at 25 cm depth.

The ratio of produced DIC over  $\text{NH}_4^+$  ( $\frac{\Delta\text{DIC}}{\Delta\text{NH}_4}$ ) varies in the porewaters of the Rhône prodelta (Figure 5.3). Because the first cm of the sediment are subject to strong wave induced mixing and bioturbation, the first 5 cm of the profiles were disregarded.  $\Delta$  represents the gradient between the porewater concentration at a given depth  $z$  and the bottom water concentration. As DIC and ammonium diffuse with different rates in porewaters ( $D_s$ ), this ratio has been corrected for molecular diffusion according to Berner (1980), using the diffusion

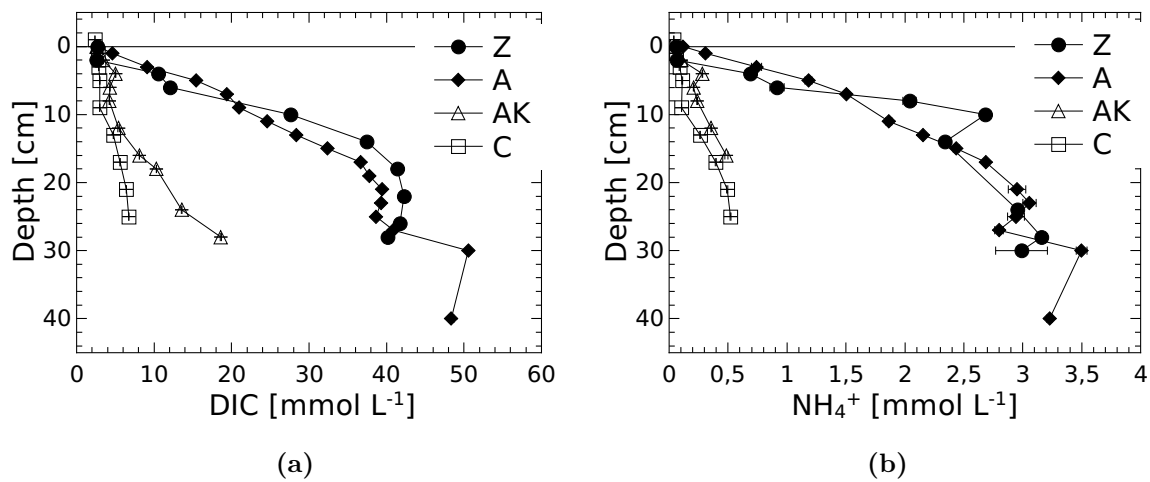
**Table 5.1** – Sampling sites and characteristics of the bottom water.  $\delta^{13}\text{C}^\dagger$  and  $\Delta^{14}\text{C}^*$  values correspond to the signature of bottom water DIC.

Station	Long.(E)	Lat.(N)	Depth [m]	Salinity	DIC [ $\mu\text{mol l}^{-1}$ ]	$\delta^{13}\text{C}[\text{‰}]^\dagger$	$\Delta^{14}\text{C}[\text{‰}]^*$
A	4.851	43.312	18.3	37.7	$2323\pm 4$	-1	50
Z	4.865	43.317	18.0	37.5	$2330\pm 1$	-1	41
AK	4.856	43.307	48.1	37.4	$2335\pm 4$	-1	36
C	4.773	43.271	75.0	37.7	$2354\pm 2$	-1	50

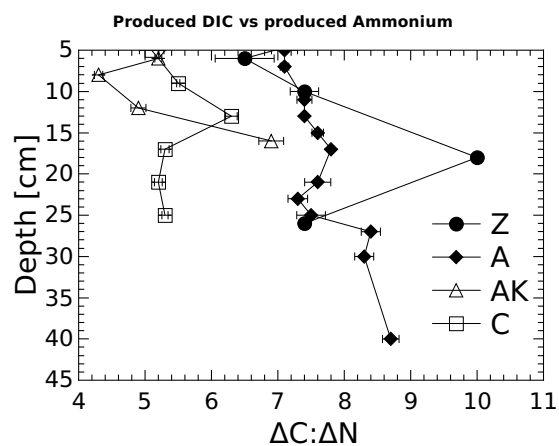
<sup>†</sup>The  $\delta^{13}\text{C}$  signature was measured during the Carbodelta-II cruise in April 2013.

<sup>\*</sup>The  $\Delta^{14}\text{C}$  bottom water values were measured on samples collected during the AMORAD-II cruise in December 2014.





**Figure 5.2** – DIC and Ammonium porewater concentrations measured at stations A and Z close to the river mouth, station AK in the prodeltaic domain and station C on the shelf break.



**Figure 5.3** –  $\frac{\Delta DIC}{\Delta NH_4}$  porewater ratio of the investigated stations.

coefficients from Li and Gregory (1974) :

$$C : N = \frac{\Delta DIC}{\Delta NH_4^+} = \frac{DIC(z) - DIC(BW)}{NH_4^+(z) - NH_4^+(BW)} \cdot \frac{D_s(DIC)}{D_s(NH_4^+)} \quad (5.10)$$

Adsorption of ammonium on the surface of clay particles may slow down the transport of ammonium towards the surface and lead to an overestimation of the C :N ratio (Boudreau et al., 1992). On the other hand, adsorption leads to an underestimation of the ammonium concentration in porewaters. Following the mathematical description of Berner (1980), both effects seem to cancel each other out.

Following Berner (1980), molecular absorption follows :

$$\bar{C} = k_{ads}C \quad (5.11)$$

If the following hypothesis are met :

- Minéralisation following a multi-G model :  $\frac{dN}{dt_{biol}} = -kN$
- Adsorption at equilibrium state following a linear isotherm relationship
- No precipitation of  $NH_4^+$  in authigenic minerals
- Anoxic conditions (no oxydation of  $NH_4^+$  to  $NO_3^-$  or  $NO_2^-$ )
- Negligible compaction
- Only molecular diffusion
- Steady state conditions

The following equation holds for a solute compound :

$$\left( \frac{D_s}{1 + K_N} \right) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \omega \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{FkN}{1 + K_N} = 0 \quad (5.12)$$

With this,  $\frac{\Delta C}{\Delta N}$  becomes :

$$\frac{[DIC]_{BW} - [DIC]_x}{[NH_4^+]_{BW} - ([NH_4^+]_x + k[NH_4^+]_x)} \cdot \frac{D_s(DIC)}{\frac{D_s(NH_4^+)}{1+k}} \quad (5.13)$$

with  $[]_{BW}$  the concentration in the bottom water and  $[]_x$  the porewater concentration. If  $[NH_4^+]_{BW}=0$  :

$$\frac{([DIC]_{BW} - [DIC]_x)(1 + k)}{0 - [NH_4^+]_x(1 + k)} \cdot \frac{D_s(DIC)}{D_s(NH_4^+)} \quad (5.14)$$

**Table 5.2** – Correction factor to take adsorption of ammonium on clay particles into account when computing the C :N ratio

Station	$\frac{(\omega\theta)^2}{D_{DIC}}$	$\frac{(\omega\theta)^2}{D_{NH_4^+}}$	k	$\alpha$
A, Z	94	52	1.6	0.7
AK	6	3	1.6	0.7
C	0.0006	0.0003	1.6	0.6

and consequently :

$$\frac{dDIC}{dNH_4^+} \cdot \frac{D_s(DIC)}{D_s(NH_4^+)} \quad (5.15)$$

The hypothesis of a steady state is questionable in the sediments in the vicinity of the Rhône River mouth. Boudreau et al. (1992) used a formula based on the comparison of sulfate and ammonium concentrations. Using this formula for a  $\frac{\Delta DIC}{\Delta NH_4}$  ratio leads to :

$$\frac{C}{N} = \frac{\frac{kD_{DIC}}{(\omega\theta)^2} + 1}{\frac{D_{NH_4^+}}{(\omega\theta)^2} + (1+k)} \cdot \frac{dDIC}{dNH_4^+} \quad (5.16)$$

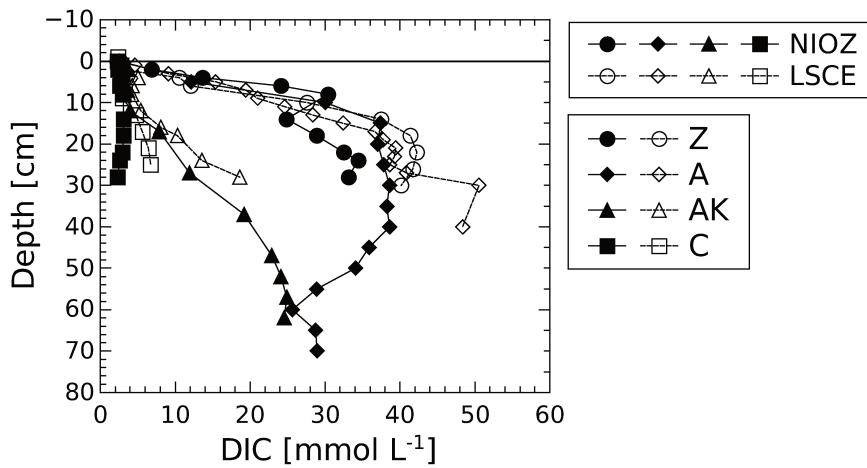
By factorisation, one can obtain a correction factor that can be applied to equation 5.10 :

$$C : N = \frac{\Delta DIC}{\Delta NH_4^+} \frac{D_s(DIC)}{D_s(NH_4^+)} \cdot \frac{\frac{(\omega\theta)^2}{D_{DIC}} + 1}{\frac{(\omega\theta)^2}{D_{NH_4^+}}(1+k) + k} = \frac{dDIC}{dNH_4^+} \cdot \frac{D_s(DIC)}{D_s(NH_4^+)} \cdot \alpha \quad (5.17)$$

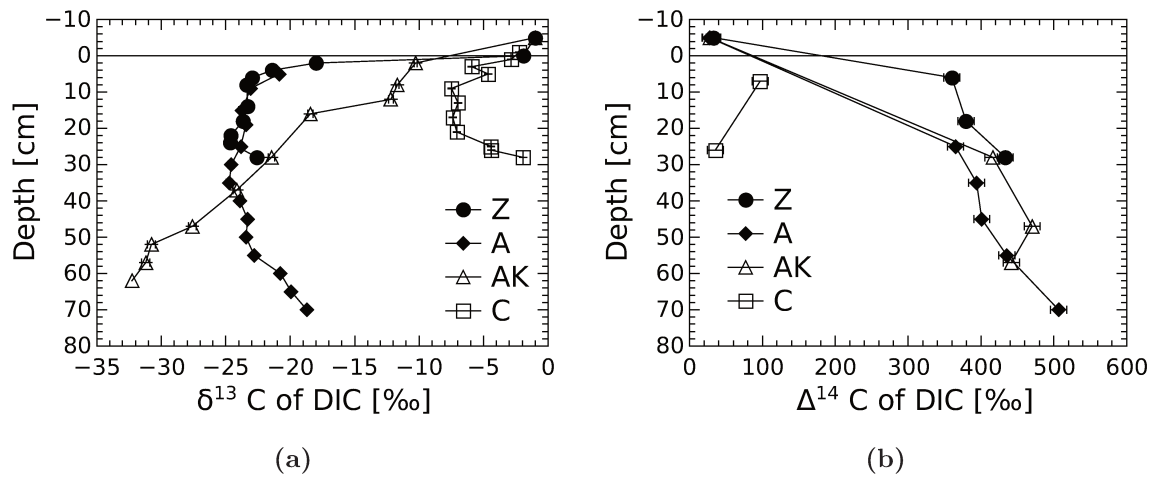
Together with the k values taken from Berner (1980), this formula leads to the correction factors  $\alpha$  summarized in table 5.2 that need to be applied to the results presented in this chapter in order to take adsorption of ammonium on clay particles into account :

This  $\frac{\Delta DIC}{\Delta NH_4}$  is the signature of the C :N ratio of the mineralized OM. As a general pattern, the  $\frac{\Delta DIC}{\Delta NH_4}$  ratio decreases seawards from the river mouth. At most stations, except station C, the  $\frac{\Delta DIC}{\Delta NH_4}$  ratio increases with depth, but displays large variability. At station A and Z, the ratio increases in the first 30 cm of the sediment from 6.5 to 8.5. At station AK, the  $\frac{\Delta DIC}{\Delta NH_4}$  ratios are lower and increase from 5.4 to 6.9. At station C this ratio scatters around 5.5.

The DIC profiles measured at the same stations by NIOZ and LSCE are very similar, but not identical (Figure 5.4), especially at station C where, the difference between the two profiles is important. This difference is probably caused by bioirrigation in the NIOZ core as both, DIC and  $\delta^{13}C$  come back to bottom water values at the bottom of the profile. In the



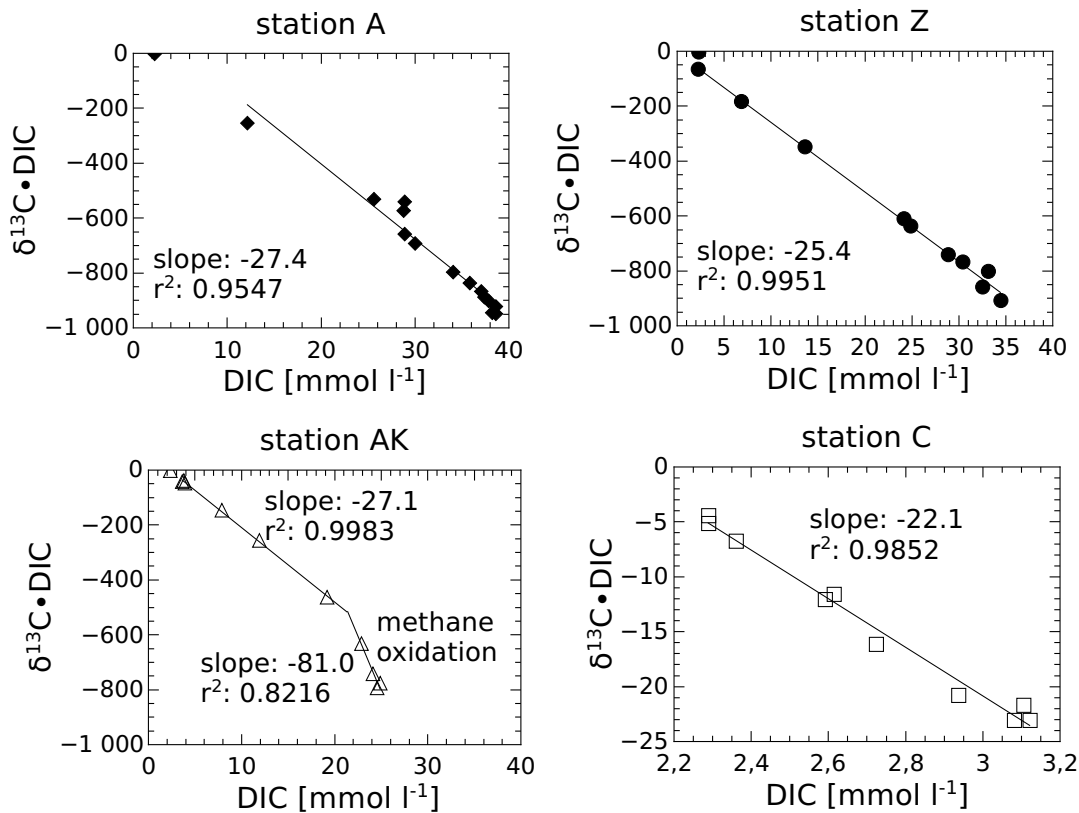
**Figure 5.4** – Comparison of the DIC porewater concentrations measured at the same stations, but on different sediment cores at LSCE and NIOZ.



**Figure 5.5** – Vertical distribution of  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\Delta^{14}\text{C}$  of DIC in sediment porewaters.

core measured onboard, the DIC concentration increases to  $7 \text{ mmol l}^{-1}$ , whereas it shows a maximum in the NIOZ core of  $3.1 \text{ mmol l}^{-1}$  at 18 cm depth and decreases below to reach the bottom water concentration.

At all stations, the  $\delta^{13}\text{C}$  ratio decreases with depth (Figure 5.5). At stations A and Z,  $\delta^{13}\text{C}$  values of  $-22 \text{ ‰}$  are reached in the first 5 cm of the sediment and remain constant until a slight increase below 60 cm. At station AK, the  $\delta^{13}\text{C}$  of DIC decreases progressively and smoothly to very low values of  $-33 \text{ ‰}$  at 65 cm depth. At station C, porewater DIC is less depleted in  $\delta^{13}\text{C}$  than at the other stations. Between 5 and 25 cm, the values scatter around  $-7 \text{ ‰}$  and increase below to reach the bottom water signal at 28 cm depth (in agreement with DIC concentrations from the same core).



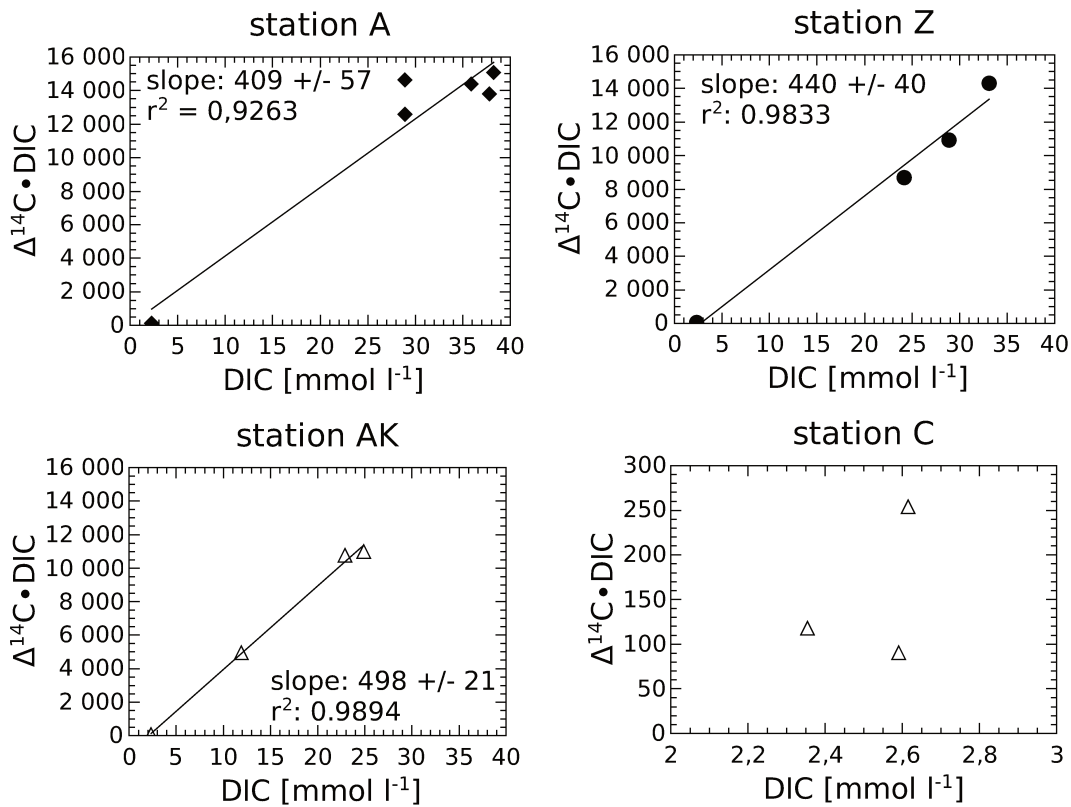
**Figure 5.6** –  $\delta^{13}\text{C}$  porewater reaction plots. Following the mixing model, the slope indicates the amount of DIC added for a given change in  $\delta^{13}\text{C}$  signatures. The scale at station C differs from the others.

At all stations, porewaters are enriched with  $^{14}\text{C}$  isotopes with depth and the profiles measured at station A, Z and AK seem to be very similar. Bottom waters have  $\Delta^{14}\text{C}$  values between 30 and 50 ‰ (Table 5.1) and at 30 cm depth, DIC is enriched with  $^{14}\text{C}$  isotopes to values between 400 and 450 ‰. At station C, only two data points are available at 7 and 26 cm depth with much lower  $\Delta^{14}\text{C}$  values of 97 and 35 ‰.

### 5.3.2 Isotopic signature of the mineralized OM

Following Aller et al. (2008), the isotopic fractions that were mineralized, were identified with the  $\delta^{13}\text{C}$  (figure 5.6) and  $\Delta^{14}\text{C}$  (figure 5.7) signatures of mineralized OM.

At stations A, Z and AK, the  $\delta^{13}\text{C}$  values of the mineralized OM display values between -25.4 ‰ and -27.4 ‰ and  $\Delta^{14}\text{C}$  values between 400 and 500 ‰. At station C, the average  $\delta^{13}\text{C}$  value of the mineralized PM equals -22.1 ‰. There are not enough data points and the scatter is too large to estimate the  $\Delta^{14}\text{C}$  value of the mineralized OM at this station. The average properties of the mineralized OM are summarized in table 5.3.



**Figure 5.7** –  $\Delta^{14}\text{C}$  porewater reaction plots. Following the mixing model, the slope indicates the amount of DIC added for a given change in  $\Delta^{14}\text{C}$  signature. At station C (different scale) too few data points are available to make a linear approximation.

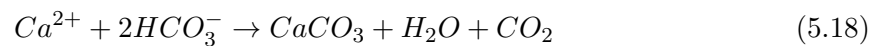
**Table 5.3** – Average C :N porewater ratio for each station and carbon isotopic signature of porewater DIC

station	C :N	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	$\Delta^{14}\text{C}$ [‰]
A	$8.3 \pm 0.3$	$-27.4 \pm 1.7$	$409 \pm 57$
Z	$8.0 \pm 0.5$	$-25.4 \pm 0.6$	$440 \pm 40$
AK	$6.4 \pm 0.8$	$-27.1 \pm 0.4$	$498 \pm 21$
		$-81.0 \pm 14.4$	
C	$4.0 \pm 0.9$	$-22.1 \pm 1.0$	

## 5.4 Discussion

### 5.4.1 Preferential remineralization of N-rich organic matter

The strong DIC and  $\text{NH}_4^+$  gradients (fig 5.2a and 5.2b) observed in the porewaters at stations A and Z result from high respiration rates that decrease in offshore direction. Weaker gradients are observed at station AK and the lowest gradients occur at the most offshore station C. DIC and  $\text{NH}_4^+$  porewater concentrations are linearly correlated and show a positive intercept at the DIC-axis at all stations. The porewater ammonium and DIC are likely originate from OM mineralization. The C :N ratio shows two different trends : An increase with depth in the sediments and a decrease in offshore direction. The increase of  $\frac{\Delta \text{DIC}}{\Delta \text{NH}_4}$  with depth can be related either to a DIC production independent from mineralization or to changes in the OM composition with sediment depth due to preferential remineralization of N-rich OM. A DIC buildup without OM mineralization could be due to carbonate dissolution or methane oxidation (Burdige, 2006). Carbonate dissolution can be excluded for the anoxic sediments, as carbonate precipitation occurs in this zone, consuming DIC (Rassmann et al., 2016). It has been shown, that at stations A and Z up to  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  of  $\text{Ca}^{2+}$  get consumed in the first 20 cm of the sediments (Rassmann et al., 2016). According to



carbonate precipitation would have reduced porewater DIC by up to  $10 \text{ mmol l}^{-1}$ . Compared to the measured DIC concentrations of up to  $50 \text{ mmol l}^{-1}$ , this could indicate, that the  $\frac{\Delta \text{DIC}}{\Delta \text{NH}_4}$  porewater ratios underestimated the C :N ratio of the mineralized OM by up to 20 %. This would raise the C :N ratio at station A and Z from 8.5 to 10. Carbonate precipitation usually preserves the isotopic DIC signature of its environment (Burdige, 2006). Methane oxidation could potentially occur at depth in these sediments, as methane has been detected at shallow sediment depth (García-García et al., 2006, Rassmann et al., in prep.). As methane is generally depleted in  $^{13}\text{C}$  carbon isotopes ( $\delta^{13}\text{C} \leq -50\text{‰}$  (Boehme et al., 1996)), its oxidation should produce porewater DIC depleted in  $^{13}\text{C}$  isotopes. In contrast, porewater DIC at stations A and Z below 40 cm gets enriched with  $^{13}\text{C}$  at depth (fig.5.5a) which probably indicates methanogenesis which produces  $^{13}\text{C}$  enriched DIC and  $^{13}\text{C}$  depleted  $\text{CH}_4$ . Only at station AK, is  $^{13}\text{C}$  depletion observed at the bottom of the porewater profile pointing towards

potential methane oxidation.  $^{13}\text{C}$ -poor methane diffusing from below gets oxidized below this depth, creating 'light' DIC.

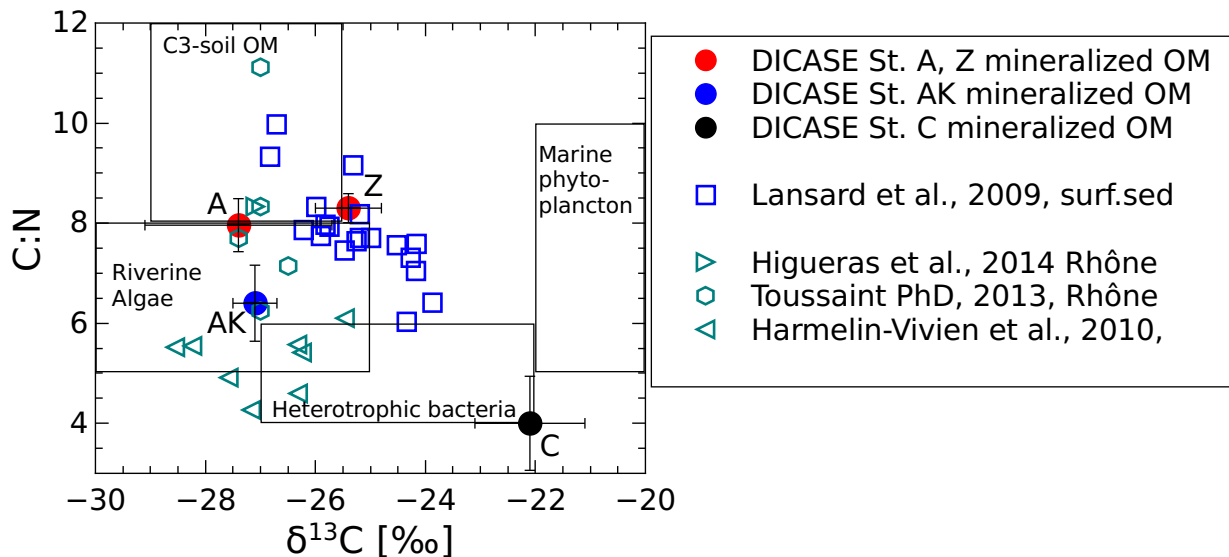
Microrganisms usually prefer to digest proteinaceous material (Fenschel et al., 2012). Consequently, the C :N ratio of the POM increases with sediment depth and is reflected by the increasing  $\frac{\Delta\text{DIC}}{\Delta\text{NH}_4}$  porewater ratios (Burdige, 2006).

#### 5.4.2 Transition from terrestrial-dominated to marine-dominated sediments

The decrease of the C :N ratio in the sediments in offshore direction could indicate a transition from the mineralization of terrestrial OM, with high C :N values, towards marine OM, with lower C :N values. Several studies reported a decrease of the C :N ratio of surface sediment POM in offshore direction (Lansard et al., 2009; Toussaint, 2013). Using  $\delta^{13}\text{C}$  analysis, they demonstrated that up to 80% of the OM in the surface sediments around stations A and Z is of terrestrial origine. Close to the river mouth, the surface sediment C :N ratio and  $\delta^{13}\text{C}$  signature are very similar to those of the suspended particles in the Rhône River and to the signature of porewater DIC (Figure 5.8). Moving seaward, the  $\delta^{13}\text{C}$  of the POM is less depleted and consequently, the  $\delta^{13}\text{C}$  ratio of the OM mineralized in the sediments increases as well. At station A and Z, the porewater signatures are very similar to those of the bulk POM and the strong DIC buildup by OM mineralization leads to  $^{13}\text{C}$  depleted and lower C :N in porewaters reflecting mostly the POM signature (fig.5.5a). In the proximal domain, early diagenesis is dominated by riverine inputs and high sedimentation rates compete with molecular diffusion in transporting solute species, which tends to limit the exchanges between sediment porewaters and the water column.

In offshore direction, the C :N porewater ratio decreases notably compared to the POM bulk C :N ratio at the nearshore stations. This could be due to the fact that the proportion of fresh autochthonous OM (phytoplankton) increases compared to the land-derived OM. This may be true for station C, but not for station AK where  $\delta^{13}\text{C}$  signatures are indicative of continental material. C :N ratio and  $\delta^{13}\text{C}$  signature of the mineralized OM confirm that land-derived OM with high proportions of bioavailable nitrogen is preferentially metabolized in the prodelta sediments (Bourgeois et al., 2011).



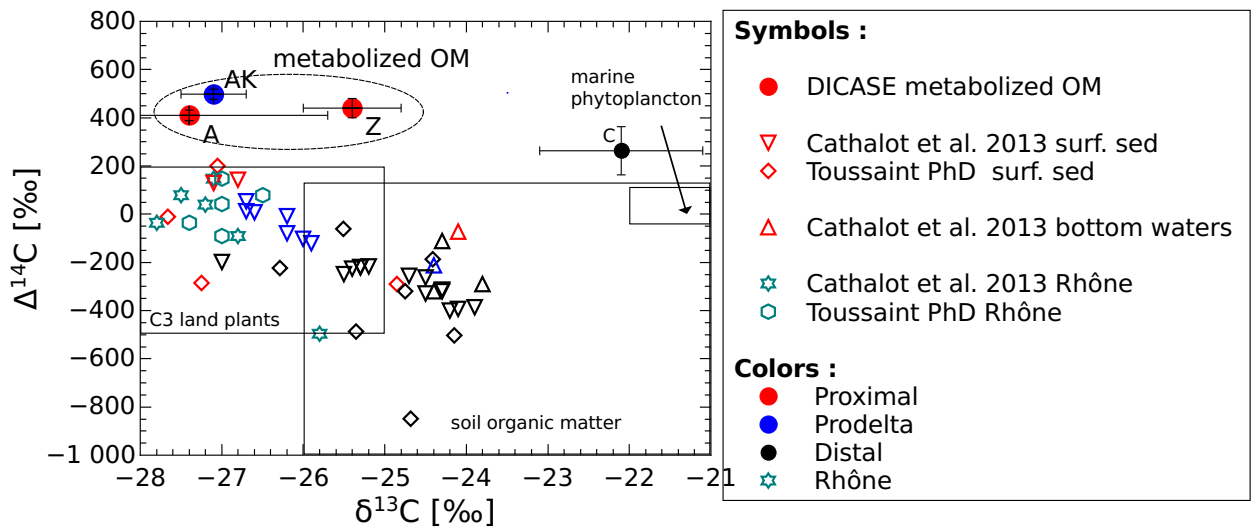


**Figure 5.8** – Comparison of  $\delta^{13}\text{C}$  signature and C :N ratio of surface sediments and suspended particles in the Rhône River measured during previous studies and the signature of the mineralized OM calculated in this study.

### 5.4.3 The importance of riverine primary production in the local carbon cycling

The sediment bulk OM in the Rhône River prodelta is a mixture of marine POC, organic carbon from soils, debris of land plants and riverine primary production (Tesi et al., 2007). Using the  $\Delta^{14}\text{C}$  tracer with  $\delta^{13}\text{C}$  of DIC data is a powerful tool to identify the OM source and the fraction, that undergoes mineralization (Aller et al., 2008).

The  $\Delta^{14}\text{C}$  values measured in the porewaters are higher than expected from a natural source. Before discussing the sources, one has to rule out potential contamination of the samples during sampling, handling and measurement. The high  $\Delta^{14}\text{C}$  values in the porewaters at station A, Z and AK could indicate a potential sample contamination from the research vessel or the laboratory itself, as the laboratory is situated close to various nuclear facilities including a scientific nuclear reactor. But the low  $\Delta^{14}\text{C}$  values measured at station C and in the bottom waters as well as correct values for blanks seem to indicate that such a contamination can be excluded for this study. Along the Rhône river, nuclear power plants and nuclear industry have most probably a notable impact on the  $\Delta^{14}\text{C}$  signature of the DIC, OC and POC. This impact is not constant with time as the release of radioactive material occurs at discrete time intervals. Available data about these releases into the Rhône River are not available, but different studies investigated the impact of nuclear power plants on the isotopic signature of DIC, POC and OC in the Loire River, where the situation is similar (Fontugne et al., 2002).



**Figure 5.9** – Comparison of  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\Delta^{14}\text{C}$  signature of surface sediments and suspended particles in the Rhône River measured during previous studies and characteristics of mineralized OM determined with the slopes of figures 5.6 and 5.7.

As a consequence of the nuclear activities along the Rhône River, the  $\Delta^{14}\text{C}$  signature of the riverine OM and DIC can vary significantly. In general, the  $\Delta^{14}\text{C}$  signature of the riverine material is between -90 and 150 ‰ (Toussaint, 2013; Cathalot et al., 2013), but in extreme cases at low water discharge, values up to 750 ‰ were measured. These high values may be related to  $^{14}\text{C}$  enriched waters and POM in the Rhône River.

Figure 5.9 compares the  $\Delta^{14}\text{C}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  signatures of the porewaters, the surface sediment and suspended particles in the Rhône River measured during different campaigns. The  $\delta^{13}\text{C}$  signature of the surface sediments (station A and Z) is close and very similar to the signature of the Rhône particles, pointing at the importance of the riverine material in the proximal zone. Moving seawards, the  $\delta^{13}\text{C}$  ratio of the particles increases and the bulk gets depleted in  $^{14}\text{C}$  isotopes. All the porewaters are characterized by high  $\Delta^{14}\text{C}$  values compared to the bulk sediment. These values are far above natural values (including the atmosphere) and certainly point towards nucleary enriched POM from the Rhône River. This fresh,  $^{14}\text{C}$ -rich OM is preferentially mineralized leading to the high DIC  $\Delta^{14}\text{C}$  values. At the same time, the  $\delta^{13}\text{C}$  signature of the porewater DIC are low, indicating a continental origin of the OM. The very high  $\Delta^{14}\text{C}$  values can be explained by riverine phytoplankton that has been enriched with  $^{14}\text{C}$  in the Rhône River. Furthermore, the C :N ratios measured in the proximal domain are close to the values found in the riverine suspended particles and point as well towards a riverine OM source.

Thus, the following hypothesis emerges, that the mineralization of 'fresh' riverine OM could play an important role in the early diagenesis of these sediments. This OM forms only a small fraction of the suspended particles in the Rhône and is rapidly mineralized once included in the sediment. Based on a POC mass budget, Lansard et al. (2009) estimated, that only a small fraction of the deposited POC is actually mineralized, leaving an important refractory fraction. Based on chlorophyll a and b analyses, Bourgeois et al. (2011), Higuera et al. (2014) and Galeron et al. (2015) stated that freshwater algae could potentially play a role in the carbon export from the Rhône River. Harmelin-Vivien et al. (2010) analyzed seasonal variations of C :N ratios and  $\delta^{13}\text{C}$  ratios of the suspended particles in the Rhône River and highlighted the potential importance of riverine primary production in the carbon cycling of the estuarine region. This study supports this hypothesis, as the DIC porewater signatures have low  $\delta^{13}\text{C}$  values and are enriched with  $^{14}\text{C}$  isotopes compared to the bottom water values. Hence, the importance of OM delivery by floods should be minor relative to the total POM mineralization (Cathalot et al., 2010). During a flood, less riverine phytoplankton can grow and be delivered, whereas the large fraction of the flood material is already semi-refractory and is likely buried. In contrast, during periods with low river discharge, higher proportions of labile and  $^{14}\text{C}$  enriched riverine OM could be delivered and lead to intensified carbon recycling in prodelta sediments. In fact, the higher OM lability near the river outlet was reported by Cathalot et al. (2010) and Pastor et al. (2011b) given the evolution of oxygen uptake in the sediments as a function of OM accumulation. Riverine phytoplankton is likely an important OM source in the prodelta sediments during low discharge periods, especially in spring and summer and could play a major role in early diagenesis in these sediments.

## 5.5 Conclusion

This study shows that continental organic matter enriched with  $^{14}\text{C}$  is the fraction that is most readily mineralized in the pro-delta sediments, whereas the 'older' fractions are preserved in the sediment. The low  $\delta^{13}\text{C}$  signature of porewater DIC with the high  $\Delta^{14}\text{C}$  ratios indicate, that riverine phytoplankton may be the fraction that is preferentially mineralized in the sediments close to the river mouth. Offshore, a mix of fresh marine OM and bacteria becomes rapidly the dominant fraction that undergoes mineralization. This trend is supported by the C :N ratio of the investigated porewaters. As a consequence, the influence of flood events

on coastal carbon mineralization could be less important than previously thought and lead to burial of the majority of the imported particles, because the OM transported in such events is not reactive enough and gets buried while riverine phytoplanktonic components are preferentially mineralized.

## 5.6 Acknowledgements

We are grateful to Bruno Bomble for his technical help onboard. Furthermore, we like to thank the captain and crews of the RV-Tethys II for their excellent work at sea. This work was financed by Mermex-Rivers.



## Chapitre 6

# Impact of ocean acidification on the biogeochemistry and meiofauna of Mediterranean carbonated coastal sediments : results from sediment core incubations

Jens Rassmann <sup>a</sup>, Bruno Lansard<sup>a</sup>, Frédéric Gazeau <sup>b</sup>, Laurence Guidi-Guilvard<sup>b</sup>, Lara Pozzato <sup>c</sup>, Samir Alliouane<sup>b</sup>, Bruno Bombled<sup>a</sup>, Franck Petit<sup>b</sup>, Christian Grenz<sup>c</sup>, Christophe Rabouille<sup>a</sup>

---

<sup>a</sup>. Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, LSCE/IPSL, CEA-CNRS-UVSQ-Université Paris Saclay, Gif-sur-Yvette, 91198, France

<sup>b</sup>. Laboratoire d'Océanographie de Villefranche-sur-Mer, CNRS-Université Pierre et Marie Curie, France

<sup>c</sup>. Aix Marseille Université, Université de Toulon, CNRS, IRD, Mediterranean Institute of Oceanography (MIO), Marseille, France

### Abstract

According to current projections, atmospheric carbon dioxide uptake by the ocean will decrease its average surface pH by 0.06 to 0.32 units to 2100. Sediments represent an important carbonate reservoir whose partial dissolution could buffer seawater pH decreases in the water column, especially in shallow regions. This study investigates the impact of ocean acidification on the carbonate chemistry at the sediment-water interface (SWI) and the feedback from carbonated sediments. Twelve sediment cores were sampled from the Bay of Villefranche in the Northwestern Mediterranean Sea to investigate the effect of ocean acidification on sediment diagenetic and meiofaunal activities in the first cm below the SWI. During three weeks, eight cores were incubated in an open-flow system in the dark at *in situ* temperature. Four cores were incubated with ambient seawater (pH on the total scale,  $\text{pH}_T$  of  $\approx 8.02$ ) and the other four cores with acidified seawater (pH offset of -0.67). On several occasions during the experimental period, sediment-water fluxes of dissolved inorganic carbon (DIC), total alkalinity (TA), dissolved oxygen ( $\text{O}_2$ ) and nutrients were determined.  $\text{O}_2$  and  $\text{pH}_T$  microprofiles were also regularly recorded in the first mm of the sediment during the whole experiment. At the

experiment completion, the response of meiofaunal organisms to acidification was assessed and porewater TA and DIC concentrations were analyzed in the acidified and non-acidified cores. Acidification increased both TA and DIC porewater concentrations as well as their release to the overlying water by 10 and 21 mmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>. This increased alkalinity release at low seawater pH, most likely related to enhanced carbonate dissolution, acts as a feedback effect to acidification and was observed to buffer pH in the overlying waters as evidenced by spectrophotometric pH measurements. Carbonate dissolution was seen to be restricted to the oxic sediment layer and prevented pH changes below. Thus, anoxic porewaters remained over saturated with respect to calcite and aragonite. Although pH changes due to acidification were important at the sediment surface, oxygen fluxes remained fairly constant. Meiofaunal abundance decreased in both treatments during the experiment, and did not show any particular response to acidification. These results suggest that as long as carbonates are available near the sediment surface, ocean acidification will have no significant impact on early diagenesis in carbonate-rich sediments. Meanwhile, dissolution of sedimentary carbonates and related alkalinity release have the capacity to counter acidification of bottom waters and thus protect benthic ecosystems against this anthropogenic stressor.

## 6.1 Introduction

Since the beginning of the industrial era, atmospheric CO<sub>2</sub> levels have increased exponentially from 278 ppm in 1850 to about 400 ppm today. They are further projected to reach 550 to 800 ppm by the end of the century depending on the considered CO<sub>2</sub> emission scenario (Etheridge et al., 1996; Doney, 2010; IPCC, 2013; Wanninkhof et al., 2013; Gattuso et al., 2015). By taking up 26 to 40% of the anthropogenic CO<sub>2</sub> during the last 100 years, the ocean buffered the rising CO<sub>2</sub> levels in the atmosphere (Etheridge et al., 1996; Sabine et al., 2004; Wanninkhof et al., 2013; Le Quéré et al., 2013; Khatiwala et al., 2013). This oceanic CO<sub>2</sub> uptake causes the formation of carbonic acid (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) that further dissociates into bicarbonate and protons and increases seawater acidity (Dickson et al., 2007; Emerson and Hedges, 2008) :

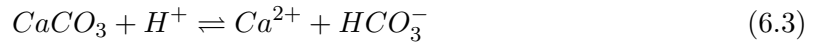


Surface oceanic pH is estimated to be 0.1 units lower than preindustrial levels and is projected to further decrease by 0.06 to 0.32 unit by 2100 (Caldeira and Wickett, 2003; Bates, 2007;

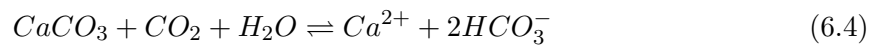
Doney, 2010; IPCC, 2013; Gattuso et al., 2015). In addition to decreasing surface seawater pH, the dissolution of  $\text{CO}_2$  increases the concentration of dissolved inorganic carbon (DIC) whereas total alkalinity (TA) levels remain unchanged (Emerson and Hedges, 2008). Following well-known equilibrium reactions, seawater acidification drives the DIC speciation towards consumption of  $\text{CO}_3^{2-}$  to form  $\text{HCO}_3^-$ . Therefore, seawater pH is, to some extent, buffered by the consumption of protons moving to the left in reaction 6.1. This consumption of carbonate ions decreases the calcium carbonate saturation state  $\Omega$  (Orr et al., 2005; Bates, 2007) :

$$\Omega = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{K_{sp}} \quad (6.2)$$

where  $K_{sp}$  is the stoichiometric solubility constant, depending on temperature, salinity and pressure. Thus, decreasing pH may lead to carbonate dissolution :



Thus, the  $\text{CO}_2$  uptake in seawater may lead to carbonate dissolution :



Shelf regions are important hotspots of biodiversity and an important link between continents and oceans in the global carbon cycle. Due to shallow water depth in nearshore environments, water column chemistry is strongly coupled to sediment biogeochemical processes. On the one hand, carbonate dissolution at the sediment-water interface (SWI) can increase pH in the water column, driving the DIC speciation towards carbonate ions (6.1) and thus favour  $\text{CO}_2$  uptake in seawater (Emerson and Hedges, 2008). On the other hand, an important fraction of the organic matter (OM) produced and imported in shelf regions is mineralized in sediments by aerobic or anaerobic pathways, releasing additional metabolic  $\text{CO}_2$  and leading to local acidification of bottom waters (Pastor et al., 2011b; Arndt et al., 2013; Rassmann et al., 2016). Therefore, in many coastal environments, seawater  $\text{pCO}_2$  is much higher than can be explained solely by gas exchange with the atmosphere (Andersson and Mackenzie, 2012). In addition, shelf regions are exposed to increasing terrestrial carbon inputs and other factors such as eutrophication and hypoxia can enhance local acidification (Andersson et al.,



2005; Cai et al., 2011; Regnier et al., 2013; Gattuso et al., 2015). Furthermore, warming of surface water enhances stratification and reduces the export of OM to deeper regions. Due to these natural and anthropogenic factors, the pH decrease in these regions can be more important than on the global average (Orr et al., 2005; Cai et al., 2011; Hagens et al., 2015). In sediments, pH is considered as key parameter in the complex diagenetic transport reaction network of early diagenesis (Boudreau et al., 1992; Jourabchi et al., 2005). Thus, a modification in bottom-water pH could potentially influence biogeochemical processes that occur at the SWI and deeper in the sediments. These modifications of diagenetic processes could lead to feedback effects that could be felt in the water column and eventually the atmosphere.

Modifying bottom water chemistry changes the living conditions for local species. As a consequence of pH decrease, calcifying organisms have difficulties to form tests and sedimentary carbonates tend to dissolve (Marker et al., 2010; Gazeau et al., 2011; Mackenzie et al., 2011; Waldbusser et al., 2015; Meier et al., 2014). Furthermore, pH changes also affect non calcifying species and has the potential to alter whole ecosystems (Mostofa et al., 2016). At the SWI, abundant microscopic metazoans, the meiofauna, play a crucial role in sediment processes (Urban-Malinga, 2014), and are good indicators of ecosystem response to climatic changes and anthropogenic perturbations (Schratzberger, 2012; Zeppilli et al., 2015). In the deep-sea, acidification experiments revealed enhanced mortality and community changes in the meiobenthos at the SWI (Barry et al., 2004; Thistle et al., 2005; Fleeger et al., 2006; Thistle et al., 2006), whereas meiobenthic communities in coastal areas showed higher resistance to acidification treatments (Kurihara et al., 2007).

During the last years, many studies have focused on the effect of ocean acidification on species living in the water column or at the sea bed, but less than a handful of studies investigated how ocean acidification impacts sediment biogeochemistry. Kitidis et al. (2011) as well as Gazeau et al. (2013) carried out incubation experiments with sediment cores subjected to overlying water acidification and they reported that nutrient fluxes across the SWI resulting from bacterial mineralization of organic matter, were not impacted by pH levels projected for the end of the century. To explain why bacterial respiration could withstand ocean acidification, these studies suggested that pH changes in the sediment were buffered by carbonate dissolution. However, the extent of this buffering process was not further investigated, and no depth profiles were performed in these sediments to check for potential modifications of

the diagenetic pathways.

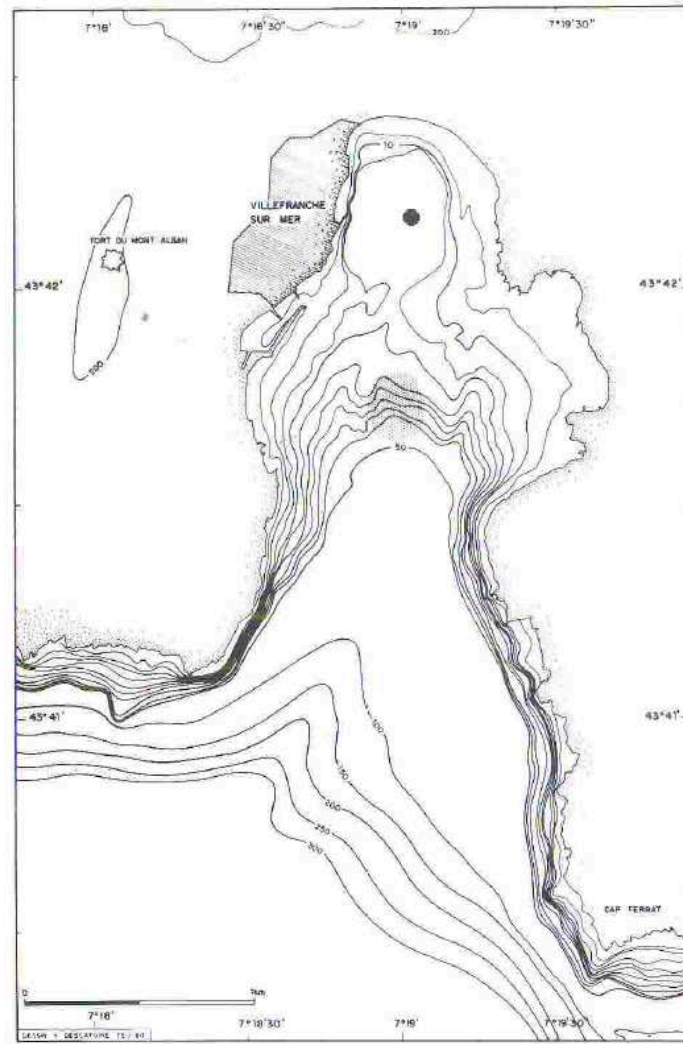
To investigate the impact of ocean acidification on the carbonate chemistry in the first cm of nearshore sediments as well as on meiofaunal densities and taxonomic composition, the ACIBIOS experiment was designed. Sediment cores, sampled in the Bay of Villefranche, were incubated for three weeks with ambient and acidified overlying seawater. Microprofiles of pH, exchange fluxes and porewater concentrations of O<sub>2</sub>, DIC, Ca<sup>2+</sup> and TA were measured to obtain an insight on active oxic and anoxic processes and the carbonate saturation state as a function of sediment depth. Representative for the impact of ocean acidification on benthic ecosystems, meiofauna was identified and counted from subcores.

## 6.2 Materials and methods

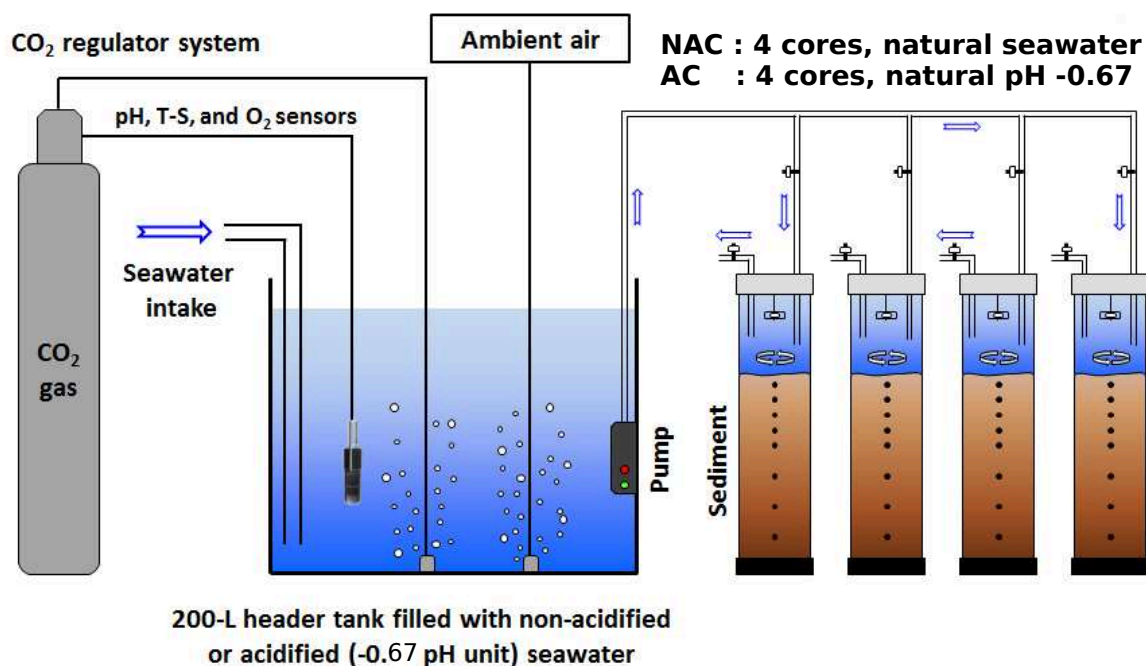
### 6.2.1 Study site and sampling

The Bay of Villefranche is located in the northwest of the Mediterranean Sea and on the French Riviera. The bay covers a surface of about 4 km<sup>2</sup> and is sheltered by surrounding karst formations and open to the south. There is no river input of terrestrial material, but transport of terrestrial organic matter and minerals occurs due to weathering of the surrounding hills. The sediments of the bay are composed of sands, silts and tests of calcifying organisms (Gaillard et al., 1986). The seafloor is mostly covered by the seagrass *Posidonia oceanica* (Cox et al., 2015). Sedimentation rates average around 1 mm yr<sup>-1</sup> (Gaillard et al., 1986).

An area exempt of *Posidonia oceanica* was chosen in the northeast part of the bay for sampling at 18 m water depth. The sampling site is the same as investigated by (Gaillard et al., 1986) for porewater chemistry (43.7055 °N; 7.3155 °E; fig. 6.1). On March 10<sup>th</sup> and 11<sup>th</sup>, 2015, scuba divers sampled bottom water, using a Niskin bottle and *in situ* microprofiles of pH and O<sub>2</sub> were measured. On March, 11<sup>th</sup>, 12 sediment cores of 16 cm diameter and about 17 cm height were sampled. The cores were split into three sets : T<sub>0</sub>, non-acidified cores (NAC) and acidified cores (AC). Before starting the experiment, sediment porewaters were extracted from two T<sub>0</sub> cores using rhizons (pore size of 0.12-0.18 μm). To prevent oxidation of reduced species from the anoxic sediment layer, porewater extraction was performed under a flux of N<sub>2</sub> in a glove bag. Porewater extraction was carried out every two cm depth interval. Two other T<sub>0</sub> cores were sliced and sampled for porosity measurements and solid phase analyses as well as for counting and identifying the meiofauna.



**Figure 6.1** – Map of the Villefranche Bay ; the coring site is marked by a black dot at (43.7055 N ; 7.3155 E) (Gaillard et al., 1986)



**Figure 6.2** – Setup of the ACIBIOS experiment : The four acidified cores are flushed with seawater acidified by CO<sub>2</sub> bubbling in the acidified header tank and the non-acidified cores are constantly flushed with untreated sea water provided by a second, non-acidified header tank.

### 6.2.2 Experimental setup

The experiment took place in a temperature-controlled room of the «Laboratoire d’Océanographie de Villefranche» (LOV). The room temperature was maintained at the *in situ* temperature of 14 °C at the time of sampling and cores were placed in a water bath to buffer temperature variations. Figure 6.2 shows the experimental setup following the design of Gazeau et al. (2014) : Two header tanks (200 L) were continuously filled with seawater directly pumped from the Bay at a depth of 10 m and a distance of 300 m from the coast, at a minimal rate of 48 L h<sup>-1</sup>. Following the recommendations of Gattuso and Lavigne (2009); Andersson and Mackenzie (2012), pure CO<sub>2</sub> was bubbled in one header tank to acidify seawater to the targeted pH of 7.4 (on the total scale, pHT), using a continuous pH-stat system (IKS, Karlsbad, Aquastar). pH electrodes from the pH-stat system were inter-calibrated every two days using a glass combination electrode (Metrohm, electrode plus) and calibrated on the total scale using TRIS buffer solutions with a salinity of 35 (provided by A. Dickson, Scripps Institution of Oceanography, San Diego). In order to check for the precision of pH electrodes, samples were taken in each header tank to measure pH by spectrophotometry

twice a week, as advised by Gattuso and Lavigne (2009). The two header tanks were sampled every day for DIC and TA analyses and at least twice a week for dissolved oxygen and nutrient concentrations. From each header tank, seawater was delivered by gravity to four sediment cores. The sediment cores were split into the two groups AC and NAC and connected to the corresponding header tank.

The height of the water column in the sediment cores was between 14 and 16 cm and the average height of the sediment column was 20 cm. The water flow between header tanks and sediment cores was adjusted to about  $100 \text{ mL min}^{-1}$  to renew the overlying water approximately every 30 min. To avoid water stratification in the cores, the inlet of seawater was placed deeper than the outlet and a magnetic stirrer was integrated in the cover plate. Oxygen concentrations in the overlying water of each core was monitored with fiber-optic oxygen microsensors (PreSens®). We took care that no air bubbles entered the cores or remained in the water column.

At the end of the experiment, after 25 days of incubation of which 22 days with acidified seawater, porewaters of two NAC and two AC were extracted and analyzed. The other two cores of each set were sliced for solid phase and meiofauna analyses.

### 6.2.3 Sediment-water flux measurements

During the whole acidification experiment, every three days, sediment cores were isolated and incubated for 12 h in order to determine total exchange fluxes across the SWI (Grenz et al., 2003). The period of 12 h was chosen to ensure that  $\text{O}_2$  concentrations in the overlying waters never fell below 70% of saturation, as measured continuously by fiber-optic oxygen microsensors (PreSens®). The overlying water was sampled at the beginning and the end of each incubation for pHT, DIC, TA,  $\text{O}_2$  and nutrients analyses. Initial fluxes were estimated for each sediment core before the start of the perturbation period in half of the cores and then six incubations were performed during 22 days. For all parameters (i), total fluxes  $F_i$  were calculated from the difference in the concentration  $\Delta C_i$  during the incubation time  $t$ , following :

$$F_i = \frac{\Delta C_i \cdot h}{t} \quad (6.5)$$

where  $h$  is the height of the water column.

Because of the heterogeneity of the sediments, the flux values for each individual core are

displayed. The error bar represents the analytical uncertainties.

#### 6.2.4 *In situ* and *ex situ* microprofiling and calculation of diffusive oxygen uptake rates

The collection of sediment cores could affect the O<sub>2</sub> and pH distribution at the sediment-water interface due to temperature variations, decompression and compaction effects (Glud et al., 1994). Therefore, O<sub>2</sub> and pH profiles were measured *in situ* at the sampling site and *ex situ* in order to insure that any stress related to sediment sampling was as small as possible. For *in situ* measurements, a benthic lander similar to the one used in a previous study (Rassmann et al., 2016, and references therein) was deployed. It was equipped with a high precision motor capable to move five oxygen- and, two pH microelectrodes as well as a resistivity probe in the vertical direction with a 100  $\mu\text{m}$  resolution. A total of five oxygen and two pH profiles were performed simultaneously on a surface of 109  $\text{cm}^2$  at the sampling site. To stabilize the electrode signal, the profiler rested for 20 seconds at each depth before the measurement. One measurement was an average of a 10 s signal. Five measurements were carried out at each depth. Microelectrodes are well adapted and their performances have been proven to allow investigating gradients at the sediment water interface (Cai and Reimers, 1993; Hales and Emerson, 1997). The signal of the oxygen electrodes is presumably linearly related to oxygen concentrations (Cai et al., 1995). For this reason, a two-point calibration using bottom water oxygen concentrations and anoxic porewaters is sufficient. Oxygen concentrations of bottom waters were determined by Winkler Titration (Grasshof et al., 1983) with an average uncertainty of 0.8  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ). The location of the SWI on the profiles is situated at the depth of the strongest oxygen gradient (Rabouille et al., 2003). The slope of the pH-electrodes was determined using NIST buffers and was recalculated at *in situ* temperature. This enabled the evaluation of the pH variations ( $\Delta\text{pH}$ ) in the first mm below the SWI. The slope was checked to be at least 95 % of the theoretical Nernstian slope of -59 mV per pH unit at 25 °C. For the pH measurements, a correction for the absolute value of pH is required is required for the difference in liquid junction potential generated from calibrating the electrode in a low ionic strength solution (NIST buffers) and doing the measurement in a high ionic strength medium (seawater). For this purpose, pH of bottom waters was determined using a spectrophotometric method with m-cresol purple (Clayton and Byrne, 1993; Dickson et al.,

2007) and the electrode signals were accorded to this value. For all measured profiles, the drift of the electrode during the profiling process was lower than 5 %.

Twice a week,  $\text{pH}_T$  and  $\text{O}_2$  microprofiles were performed in each core. We used a micro-manipulator, equipped with a pH and an oxygen microelectrode that can be moved vertically with a 100  $\mu\text{m}$  resolution. Calibrations of the pH and  $\text{O}_2$  electrodes were similar to the ones described for the *in situ* microprofiling.

Sediment oxygen uptake rates have been widely used to assess benthic organic matter mineralization during early diagenesis (Glud et al., 1994; Epping and Helder, 1997; Wenzhöfer and Glud, 2002; Glud, 2008). Total oxygen uptake (TOU) rates can be split into two parts : (i) diffusive oxygen uptake (DOU) rate, due to sediment bacteria capable of aerobic respiration, meiofaunal activities and reoxidation of reduced species, and (ii) the advective oxygen uptake (AOU) rate, generally governed by benthic faunal activities. TOU can be determined *in situ* with benthic chambers settled on the seafloor (Hall et al., 1989) or *ex situ* using sediment core incubations (Archer and Devol, 1992). DOU can be quantified from microelectrode profiles performed *in situ* or *ex situ* with sediment cores (Glud et al., 1994). DOU rates across the SWI were calculated using the Fick's first law (Berner, 1980) :

$$DOU = -D_s \cdot \phi \cdot \left. \frac{d[\text{O}_2]}{dz} \right|_{z=0} \quad (6.6)$$

with :

$D_s$  : apparent diffusion coefficient adjusted for diffusion in porous environment according to  $D_s = \frac{D_0}{1+3 \cdot (1-\phi)}$  with a diffusion coefficient in free water  $D_0$  chosen according to Himmelblau (1964); Broecker and Peng (1974) and recalculated to *in situ* temperature by the Stokes-Einstein relation (Li and Gregory, 1974).

$\phi$  : porosity measured by weighing of wet and dry core slices

$\left. \frac{d[\text{O}_2]}{dz} \right|_{z=0}$  : Oxygen gradient at the sediment-water interface

### 6.2.5 Liquid phase analyses

Concentrations of DIC were measured with an Airica (Marianda®) analyzer for seawater samples and with an Apollo AS-C3 from ScitTech® for small volume porewater samples. The principle of both DIC analyzers is similar : acidification of the sample with phosphoric acid (8 %) to transform all DIC into  $\text{CO}_2$ . The  $\text{CO}_2$  is then outgassed with ultra-pure  $\text{N}_2$  as

vector gas and dried in a peltier element. The amount of CO<sub>2</sub> is measured by a non-dispersive infrared detector in a LICOR®. Both analyzers were calibrated at least twice a day with certified seawater standards (CRM, Dickson). The Airica device is optimized for precise measurements in the water column and its precision is better than  $\pm 1 \mu\text{mol L}^{-1}$  and was used for the analyses of the overlying waters. The Apollo was used for porewater samples showing a larger range of concentrations, with a precision comprised between 5 and 10  $\mu\text{mol L}^{-1}$ .

TA was measured using a potentiometric open cell titration (Dickson et al., 2007) with a precision of  $\pm 2 \mu\text{mol L}^{-1}$ . For overlying seawater, we used a Metrohm titrator (Titrand 80) and a glass electrode (Metrohm, electrode plus) calibrated using first NBS pH buffers (pH 4.0 and pH 7.0, to check that the slope was Nernstian) and then using TRIS buffer solutions (salinity 35). Triplicate titrations were performed on 50 mL sub-samples at 22 °C and TA was calculated from the titration curve as described by Dickson et al. (2007). For pore-water analyses, TA was measured using a Titrilab® titrator with a combined Radiometer® pH glass electrode. The electrode has a tip size of 1.5 mm and was calibrated using NBS pH buffers (pH 4.0; 7.0 and 9.0). Triplicate titrations were performed on 3 to 4 mL porewater samples at 22 °C.

The speciation of DIC and the saturation state of seawater with respect to calcite and aragonite were calculated using the R package seacarb (Gattuso and Lavigne, 2009). Following Orr et al. (2015), the best choice of thermodynamic constants for seawater (salinity range of 26 to 42) are the ones of Lueker et al. (2000) and best results are obtained by using DIC and TA as input parameters. Therefore, these two parameters were used together with temperature and salinity to compute all parameters of the carbonate chemistry both for the overlying water and in porewaters.

Header tanks pH levels were determined spectrophotometrically as described in Clayton and Byrne (1993); Dickson et al. (2007). Absorbances at peak wave-lengths for purified m-Cresol Purple (434 and 578 nm; (Liu et al., 2011)) were measured using an Ocean Optics® spectrophotometer model USB2000+VIS+NIR. pH was determined in triplicate at 22 °C and re-computed at *in situ* temperature using the R package seacarb (function pHinsi, (Gattuso et al., 2016), seacarb : seawater carbonate chemistry with R. R package version 3.0.2). The precision of the pH measurements was  $\pm 0.005$  units.

Oxygen concentrations were measured by Winkler titration with a precision of  $\pm 1.2 \mu\text{mol}$



L<sup>-1</sup>. Calcium concentrations in porewaters were measured by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) on a Ultima 2 (Horiba<sup>®</sup>) by the «Pôle Spectométrie Océan» in Brest with a precision of  $\pm 0.7\%$ .

Nutrient concentrations were measured at the «Plateforme analytique parametres de base» from the «Institut Méditerranéen d’Océanologie» à Marseille. Concentrations of nitrate, nitrite, soluble reactive phosphate (SRP) and silicate were measured by an automatized colorimetric method (Aminot and Kérouel, 2007) and ammonium concentrations using a fluorescence method (Taylor et al., 2007). The precision of the measurements were  $\pm 2\%$  for NO<sub>2</sub>,  $\pm 3-5\%$  for NO<sub>3</sub> and SRP and  $\pm 5\%$  for NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and Si(OH)<sub>4</sub>.

### 6.2.6 Solid phase analyses

Sediment cores were sliced at a vertical resolution of 0.5 cm down to 2 cm depth and then every 1 cm, and immediately frozen. Later, all sediment samples were freeze-dried. We focused on the fine grained fraction, because it is the most reactive fraction due to high surface to volume ratios. Mussel fragments and macroscopic tests were removed before the analyses with a 63  $\mu\text{m}$  sieve. The carbonate content of the sediments was determined for the  $< 63 \mu\text{m}$  fraction with a manocalcimeter (precision of  $\pm 5\%$ ). The principle of this measurement is to add HCl to the sample in a gastight container and to measure the pressure change due to CO<sub>2</sub> production by CaCO<sub>3</sub> dissolution. Pure CaCO<sub>3</sub> samples were prepared and analyzed in order to calibrate the manocalcimeter.

X-ray diffraction (DRX) was used to quantify the proportions of calcite and aragonite in the sediments and to identify magnesian calcite and dolomite. For calibration purposes, different mixtures of aragonite and calcite were analyzed. We used a pure calcite standard and powder from the DP1c8 coral characterized by Kindler et al. (2007) for the aragonite fraction. In the diffractogram, the relationship between the surfaces of the secondary aragonite peak (A2) and the secondary calcite peak (C2) were used to obtain a quantification of the aragonite content. This technique is fully described in Nouet and Bassinot (2007), and a precision of about 5% was assumed for our analyses. The calibration curves for the solid phase analyses can be found in Appendix A.

### 6.2.7 Meiofauna

Meiofauna (defined as benthic metazoans in the 40  $\mu\text{m}$  - 1 mm size range) was subsampled in the sediment cores using 2.9-cm inner diameter cores (cut-off syringes) that were sliced in 0.5 cm intervals for the first 2 cm and 1 cm intervals down to 5 cm depth. Slices were preserved in borax-buffered (20 g L<sup>-1</sup>) formalin to a final concentration of 4%, and stained with Rose Bengal (1 g L<sup>-1</sup> final concentration). Fixed sediments were subsequently washed with filtered tap water through two sieves (1 mm and 40  $\mu\text{m}$ ) stacked one on top of the other. The organisms retained on the 40- $\mu\text{m}$  sieve were extracted from the remaining sediment by density gradient separation using Ludox TM-40 (McIntyre and Warwick, 1984). Metazoans were enumerated and identified to the major taxon level (Higgins and Thiel, 1988) using an Olympus SZH stereo-microscope (96 x magnification).

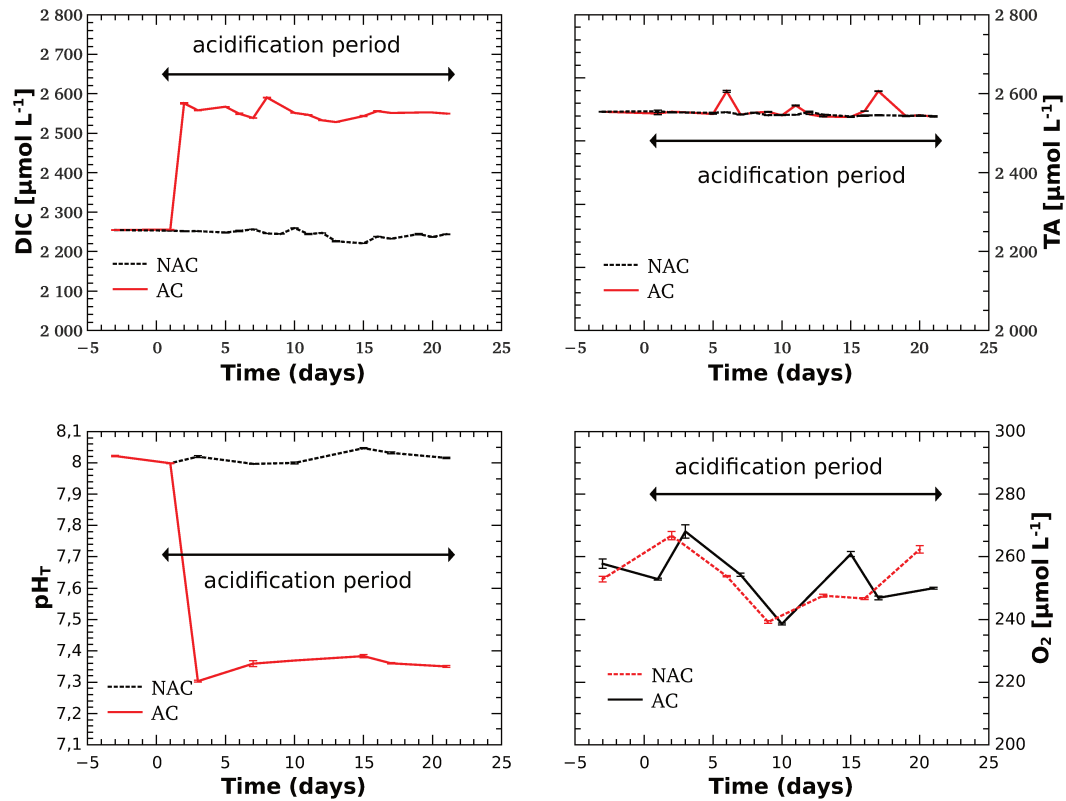
A total of 11 syringe cores were collected for meiofauna. Five were taken at the start of the experiment, among which three directly from the sampling site, and two from the T<sub>0</sub> cores. Six syringe cores were taken 22 days later at the end of the experiment (three from the NAC and three from the AC).

To compare core layers in the different treatments (T<sub>0</sub>, NAC and AC) and their impacts on abundances of the different meiofaunal taxa/groups, we employed a two-way repeated PERMANOVA on Bray-Curtis distances between faunal composition of layers. All possible multiple post-hoc comparisons were conducted using the Tukey test procedure.

## 6.3 Results

### 6.3.1 Conditions in the header tanks

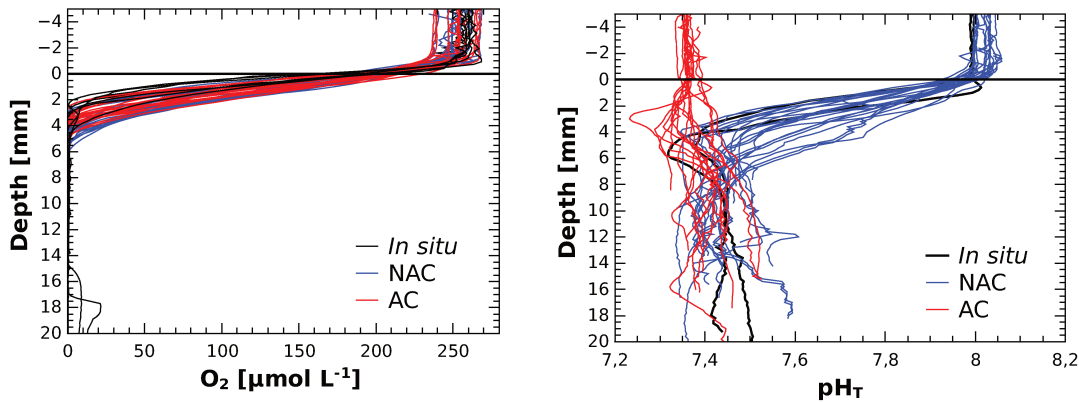
Concentrations of DIC and TA, pH levels and O<sub>2</sub> concentrations in the two header tanks during the course of the experiment are shown in Figure 6.3 and averaged values are presented in Table 6.1. All these parameters remained very stable during the course of the experiment. CO<sub>2</sub> enrichment in the acidified header tank increased DIC concentrations by 300  $\mu\text{mol L}^{-1}$  and lowered pH by 0.67 units without affecting TA. During the experiment, nutrient concentrations in the header tanks varied between 0.3 and 5.3  $\mu\text{mol L}^{-1}$  for ammonium, between 0.4 and 0.9  $\mu\text{mol L}^{-1}$  for nitrate and between 0.1 and 0.5  $\mu\text{mol L}^{-1}$  for SRP.



**Figure 6.3** – Temporal evolution of dissolved inorganic carbon (DIC), total alkalinity (TA),  $\text{pH}_T$  (on the total scale) and dissolved oxygen ( $\text{O}_2$ ) during the course of the experiment for the non-acidified and the acidified header tanks.

**Table 6.1** – Averaged  $\text{pH}_T$  levels (on the total scale;  $\text{pH}_T$ ), concentrations of dissolved inorganic carbon (DIC), total alkalinity (TA) and dissolved oxygen ( $\text{O}_2$ ) in the non-acidified and acidified header tanks, during the entire experiment  $\pm$  standard deviation.

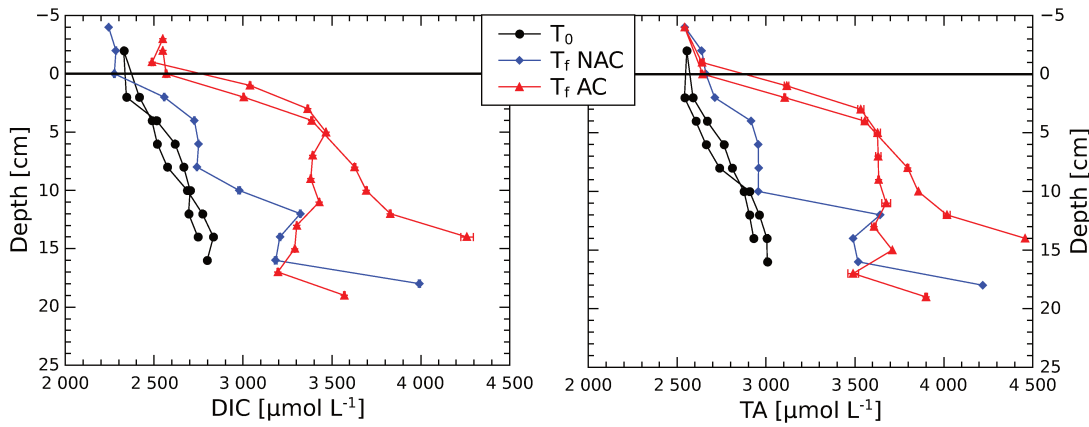
Header tank	$\text{pH}_T$	DIC [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ]	TA [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ]	$\text{O}_2$ [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ]
Non acidified	$8.02 \pm 0.02$	$2244.6 \pm 10.2$	$2548.4 \pm 4.3$	$253.7 \pm 9.0$
Acidified	$7.35 \pm 0.03$	$2548.1 \pm 10.1$	$2548.9 \pm 7.8$	$252.8 \pm 9.5$



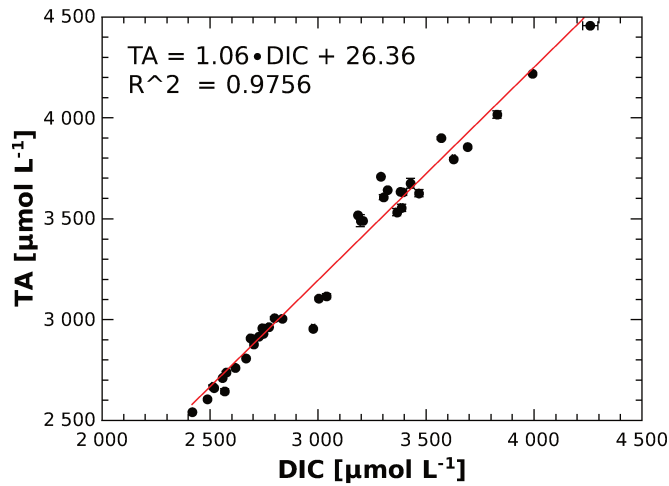
**Figure 6.4** – Dissolved oxygen ( $O_2$ ) concentration and pH (on the total scale,  $pH_T$ ) microprofiles measured *in situ* (black lines) and *ex situ* in non-acidified (NAC, blue lines) and acidified cores (AC, red lines) during the experiment. The sediment-water interface (SWI) is shown as a horizontal line.

### 6.3.2 Microprofiles and porewater analyses

Oxygen microprofiles from *in situ* measurements as well as from NAC and AC are shown in Figure 6.4. All  $O_2$  profiles were very similar and showed a typical shape where concentrations start decreasing in the benthic boundary layer and show the strongest gradient at the SWI (Rabouille et al., 2003; Cathalot et al., 2010). The oxygen penetration depth (OPD) into the sediment ranged from 2 to 5 mm. The experimental conditions increased the OPD and the diffusive boundary layer (DBL) thickness slightly compared to the *in situ* situation. A difference in OPD between NAC and AC or a temporal evolution was not observed. pH microprofiles recorded *in situ* or *ex situ* in the NAC and AC during the experiment are also presented in Figure 6.4. *In situ* and non-acidified *ex situ* pH profiles showed a similar pH decrease by 0.5 to 0.7 pH units in the top millimeter of the sediment given the spatial heterogeneity in sediments. The pH minimum was reached at the bottom of the oxic sediment layer. During the experiment, the depth where the pH minimum was reached in the NAC diminished by 2 to 4 mm. In the anoxic part of the sediment in all cores,  $pH_T$  increased slightly and stabilized between 7.40 and 7.55. pH profiles recorded in the AC showed much less decrease in the oxic layer and tend to stabilize at the same levels than in the non-acidified cores below the OPD. DOU calculated from the oxygen microprofiles were very similar for the NAC and AC. *In situ* DOU were slightly higher, but these differences fall inside the observed spatial variability.



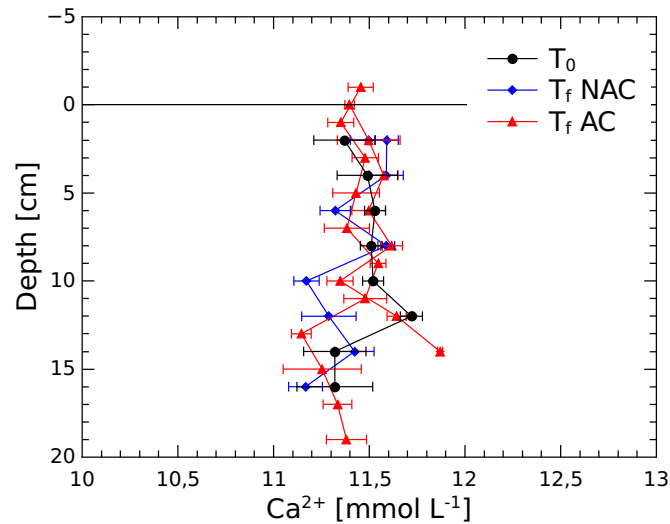
**Figure 6.5** – Dissolved inorganic carbon (DIC) and total alkalinity (TA) concentrations in sediment porewaters of cores sacrificed at the start ( $T_0$ ), and at the end ( $T_f$ ) of the experiment (22 days) in non-acidified (NAC) and acidified (AC) cores. Error bars are standard deviations of the triplicate measurements.



**Figure 6.6** – Linear regression between total alkalinity (TA) and dissolved inorganic carbon (DIC) concentrations in porewaters of all cores ( $N = 40$ ). Error bars represent standard deviations of the triplicate measurements.

At the end of the experiment, TA and DIC gradients at the SWI of the AC were larger than for  $T_0$  and NAC (fig.6.5). Porewater, TA and DIC concentrations increased in the AC compared to  $T_0$  and NAC by about 700 to 800  $\mu\text{mol L}^{-1}$  to a depth of 10 cm. In all cores, TA and DIC showed the same shape in sediments and were linearly related ( $R^2 = 0.9756$ ) for all samples (Fig. 6.6) with a slope of  $1.06 \pm 0.027$  and an intercept of  $26.36 \pm 8.44 \mu\text{mol L}^{-1}$  ( $N = 40$ ). In one of the non-acidified cores, we discovered a huge tube right in front of the sampling holes for the porewater extraction, irrigating the whole core. Therefore all porewater profiles from this core were disregarded.

Figure 6.7 shows the measured  $\text{Ca}^{2+}$  concentrations in porewaters of NAC and AC at the

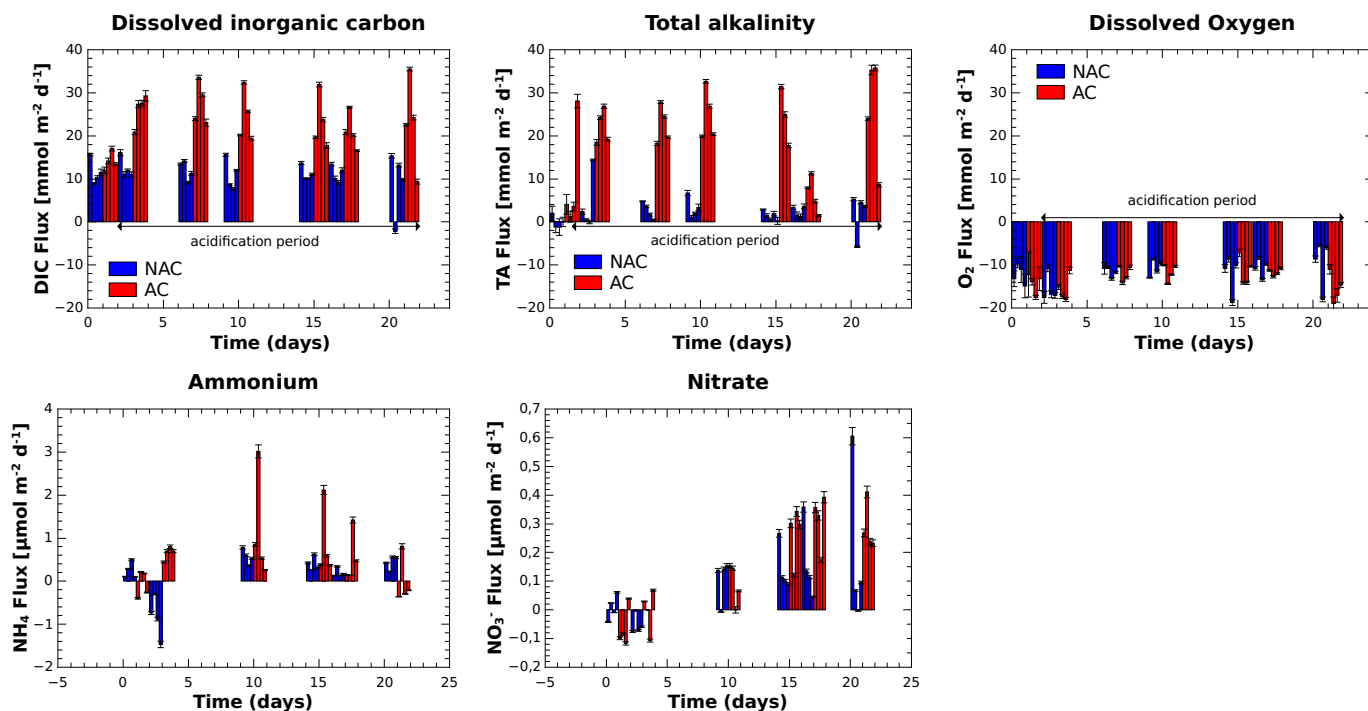


**Figure 6.7** – Calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) concentrations in porewaters at the start of the experiment ( $T_0$ ) and in the acidified (AC) and non-acidified (NAC) cores at the end of the experiment ( $T_f$ , 22 days). Error bars represent standard deviations

completion of the experiment. Concentrations of  $\text{Ca}^{2+}$  were not impacted by the acidification treatment and remained fairly constant in the first 20 cm of the sediment. If the observed porewater shifts of TA and DIC are attributed to carbonate dissolution,  $\text{Ca}^{2+}$  concentrations should have shifted by less than  $0.5 \text{ mmol L}^{-1}$ , a shift that was not visible due to the uncertainty of the measurements.

### 6.3.3 Sediment cores incubations and quantification of sediment-water fluxes

Figure 6.8 shows the fluxes measured during the experiment. The bars represent estimated fluxes for each core and error bars represent the uncertainty of the measurements. The first incubation was performed before the acidification treatment to ensure that cores initially behaved similarly. Indeed, DIC, TA and  $\text{O}_2$  fluxes in both sets were very similar at the start of the experiment. The  $\text{CO}_2$  enrichment of the overlying water strongly affected DIC and TA fluxes. TA fluxes increased twice as much as DIC fluxes, pointing towards carbonate dissolution. The sixth incubation is an exception to this general behavior, when TA fluxes in the acidified cores almost decreased to their initial value, but DIC fluxes remained elevated. As shown in Figure 6.8, TOU remained quite stable during the experiment and were similar between NAC and AC. On average, diffusive fluxes accounted for 35 to 55% of the total oxygen fluxes measured in the cores, indicating the importance of other transport mechanisms besides diffusion.

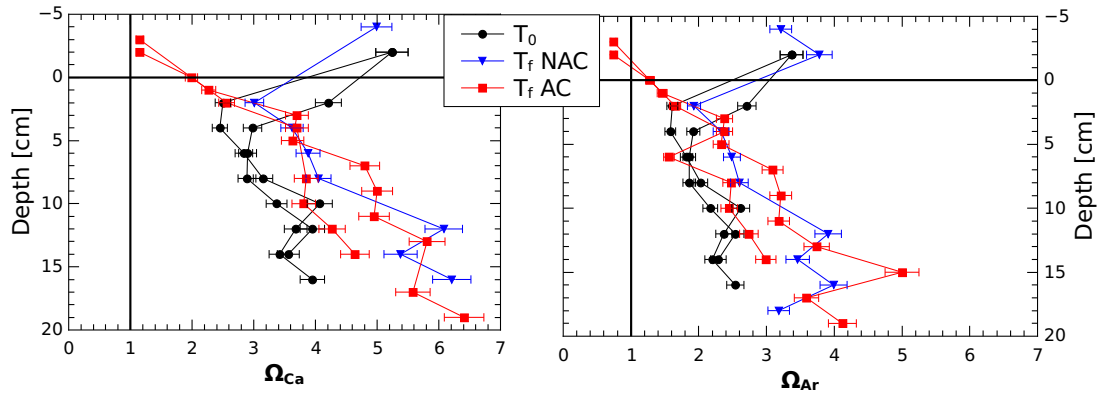


**Figure 6.8** – Sediment-water fluxes measured during 12 h incubations. Fluxes for non-acidified cores (NAC) are represented in blue and fluxes for acidified cores (AC) in red. Fluxes of dissolved inorganic carbon (DIC), total alkalinity (TA), dissolved oxygen ( $O_2$ ), ammonium ( $NH_4^+$ ), and nitrate ( $NO_3^-$ ) are presented. Error bars present the analytical uncertainties

Ammonium fluxes were 7 to 20 times smaller than TA fluxes and showed high temporal variability. Except for three outliers, acidification did not seem to affect ammonium fluxes (Figure 6.8). Fluxes of nitrate stabilized after 10 days around  $100 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  and displayed higher values in the acidified cores after 15 days. SRP fluxes (not shown) were one order of magnitude smaller than the measured ammonium fluxes. They did not stabilize during the incubation experiment and there was no noticeable response to acidification. All nutrient fluxes showed high variability resulting from the heterogeneity of coastal sediments, as reflected by the differences between individual cores. The temporal variability can probably be linked to variations of nutrient concentrations in the header tanks.

### 6.3.4 Calcium carbonates, Calcium carbonate saturation state and calculated pH

Calcium carbonate accounted for  $50 \text{ to } 60 \% \pm 5 \%$  of the  $<63 \mu\text{m}$  fraction of the sediment in the cores from the Villefranche Bay. Ten to  $30 \% \pm 5 \%$  of this calcium carbonate appeared to be aragonite. Magnesian calcite and dolomite phases were identified as well, but could not



**Figure 6.9** – Porewater saturation states with respect to calcite ( $\Omega_{Ca}$ ) and aragonite ( $\Omega_{Ar}$ ) of porewaters extracted at the start of the experiment ( $T_0$ ) as well as at the end of the experiment ( $T_f$ ) for non-acidified (NAC) and acidified (AC) cores. Error bars represent standard deviations and the vertical full line shows the saturation level  $\Omega = 1$ .

be quantified. The acidification experiment did not affect the solid phase on a scale that we were able to detect, neither the calcite, nor the aragonite phase of  $\text{CaCO}_3$ .

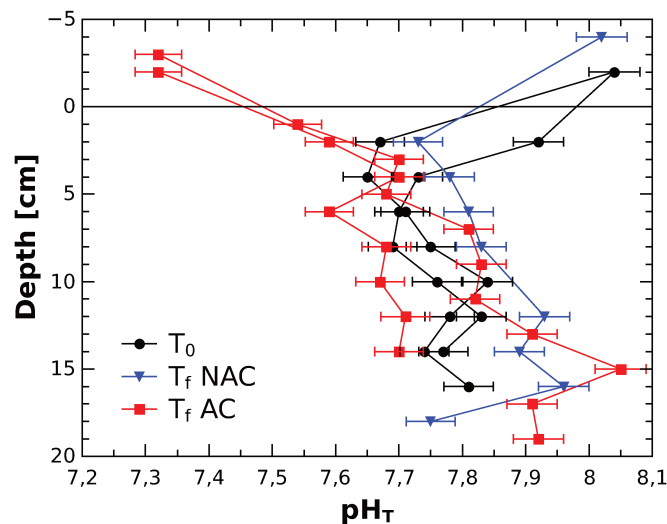
Figure 6.9 shows the porewater saturation states of calcite and aragonite calculated from TA, DIC and  $\text{Ca}^{2+}$  concentrations measured in the extracted porewaters. The overlying waters in the non-acidified cores were over saturated with respect to calcite and aragonite. In the overlying waters of the acidified cores, elevated DIC concentrations combined with stable TA led to decreased  $\Omega$  and caused under saturation with respect to aragonite (Fig. 6.9). Below the SWI, over saturations with respect to calcite and aragonite were reached in all cores and increased with depth to reach values ranging from 4 to 6 for calcite and from 2.5 to 5 for aragonite. We observed no noticeable differences with respect to the saturation state in the porewaters between the non-acidified and the acidified cores.

Figure 6.10 shows pH profiles calculated from porewater TA and DIC. In the  $T_0$  and NAC cores, pH decreased in the first cm of the sediment and then increased below. In AC, pH started to increase directly below the SWI and reached similar levels than in the NAC and  $T_0$  profiles below 3 cm of depth.

### 6.3.5 Meiofauna densities and taxonomic composition

A total of 27,509 meiobenthic organisms was counted in the 11 syringe cores. In the top 5 cm of the sediment, meiofauna density varied between 737 and 4288 ind.  $10\text{ cm}^{-2}$ . The lowest numbers were recorded in two of the samples taken from the NAC. The highest

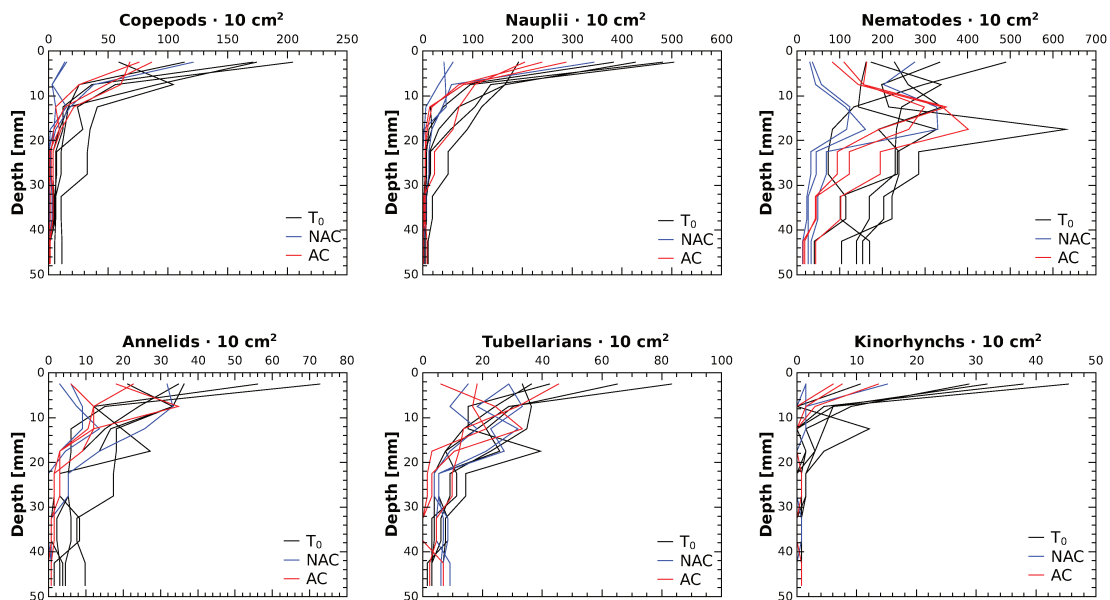




**Figure 6.10** – Calculated porewater pH profiles from the  $T_0$  cores and from the  $T_f$  cores of the non-acidified (NAC) and the acidified (AC) treatments. Error bars represent standard deviations.

densities were measured *in-situ* and in  $T_0$  cores (Table 6.2, Appendix B). Meiobenthic organisms belonged to 17 major taxa (see legend in Table 6.2, Appendix B). Nematodes (NEM) dominated in all cores and contributed, on the average, 60 % to total meiofauna abundance. Nauplii (NAU, mainly copepod offsprings) ranked second (20 %), and were followed by copepod adults and copepodites (COP) (8 %). The group «turbellarians, gastrotrichs and gnathostomulids» (TUR+) represented 5 % of the organisms, the annelids (ANN) 4 %, and the kinorhynchs (KIN) 1 %. All the other taxa/groups each represented less than 1 % of the total fauna and, except, for the group 'others' (OTH), they were not always present in the cores.

Compared to the average numbers at the start of the experiment ( $3413 \pm 634$  ind.  $10 \text{ cm}^{-2}$ ), after 22 days, mean total meiofauna abundance decreased in both the NAC ( $1366 \pm 949$  ind.  $10 \text{ cm}^{-2}$ ) and in the AC ( $2116 \pm 331$  ind.  $10 \text{ cm}^{-2}$ ) (Table 6.3, Appendix B). Nevertheless, the decline was more pronounced in the former (60 %) than in the latter (38 %). This was the case for most taxa/groups, at least those that contributed significantly (i.e.  $\geq 1$  %) to the population. ANN exhibited a comparable decline in both treatments (53 and 54 %), while TUR+ decreased more in the AC than in the NAC (by 38 % and 20 %, respectively). As noted above, two of the syringe cores taken from the NAC were notably poor in organisms (see Table 6.2, Appendix B). As a result, mean total meiofauna in the three non-acidified samples varied by as much as 69 %, whereas the variability did not exceed 19 % in the  $T_0$



**Figure 6.11** – Vertical distribution of the dominant meiofaunal taxa/groups in the top 5 cm of sediment at the start (black lines) and at the end of the experiment in the non-acidified (NAC, blue lines) and acidified (AC, red lines) cores. Abundances in 0.5-cm thick sediment layers are represented at the mid point of each depth interval. Below 2 cm, abundances measured in 1-cm thick layers were standardized to 0.5-cm.

and in the acidified samples (Table 6.3, Appendix B).

The vertical distribution of total meiofauna as well as that of the dominant meiofaunal taxa/groups followed a typical pattern, i.e. faunal concentration was generally high in the upper sediment and decreased along the sediment column (Figure 6.11). At the start of the experiment, 72 to 76 % COP, NAU and KIN, and more than half of ANN and TUR+ were confined to the top cm. On the other hand, only 28 % of the NEM were present in this layer, as they occurred in high numbers further down, i.e. 72 %, on average, were in the 0-3 cm sediment layer. For COP, NAU and KIN, the decrease in abundance with depth was generally smooth, while it was more erratic for the other taxa/groups (Figure 6.11). The presence of a sub-surface abundance peak within the top layers of one of the syringe cores (i.e. *in situ*-3, see above) for all the dominant taxa/groups except NAU, was unusual and probably resulted from physical disturbance in the environment that occurred prior to collection. After 22 days, meiofauna concentrations declined in both NAC and AC (Table 6.3, Appendix B). Compared to the T<sub>0</sub> samples, the reduction in organism numbers occurred in almost all core layers. The repeated PERMANOVA showed that there was a significant treatment core-layer interaction ( $p = 0.0002$ ), and confirmed that abundances of all the meiofaunal taxa/groups in the T<sub>0</sub>,

non-acidified and acidified core layers were highly different. The reduction in numbers was particularly high in the surface layers (see Figure 6.11). In the top 0.5-cm layer, the abundance of COP, NAU and KIN declined, on average by 65, 63 and 80 %, respectively in the NAC, and by 47, 39 and 71 %, respectively in the AC. In this layer, NEM, ANN and TUR+ declined by 59, 69 and 53 %, respectively in the NAC, and by 57, 65 and 55 %, respectively in the AC.

## 6.4 Discussion

With the aim to understand how acidification of bottom waters affects the biogeochemistry in the surface sediments of the Villefranche Bay, this study contrasts the current biogeochemical conditions with an acidified environment. Therefore, early diagenesis in the NAC will be discussed first and then contrasted with the diagenesis in the AC cores.

### 6.4.1 Early diagenesis in Villefranche Bay sediments

The analyses of the NAC provides an insight of current chemical diagenesis and benthic carbon cycling in the sediments of the Villefranche Bay.

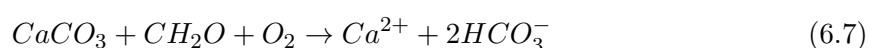
The oxygen penetration depth (OPD) of 2 to 5 mm indicates that oxic processes play an important role in early diagenesis of the investigated sediments. In marine sediments, oxygen is used by bacteria and fauna to mineralize OM and to reoxidize reduced species. The oxidation of reduced species diffusing from below happens at the bottom of the OPD and creates a local pH minimum. The recorded pH minimum of 7.25 to 7.45 at the depth of the OPD is typical for marine sediments (Cai et al., 1995; Wenzhöfer et al., 2001; Rassmann et al., 2016). The minimum pH value and the shape of the pH profiles are indicators of the dominant redox reactions and resulting acid/base couples in the sediment (Cai et al., 2000). As summarized in different model studies, oxic respiration, reoxidation of reduced species and sulfate reduction tend to reduce pH, whereas manganese and iron reduction as well as carbonate dissolution increase pH (Ben-Yaakov, 1973; Jourabchi et al., 2005; Soetaert et al., 2007; Krumins et al., 2013). These model studies predict pH minimum values between 6.9 and 7.5 as a function of OM fluxes, availability of electron acceptors, carbonate dissolution rate, transport and mixing processes. Our observations confirm these predictions.

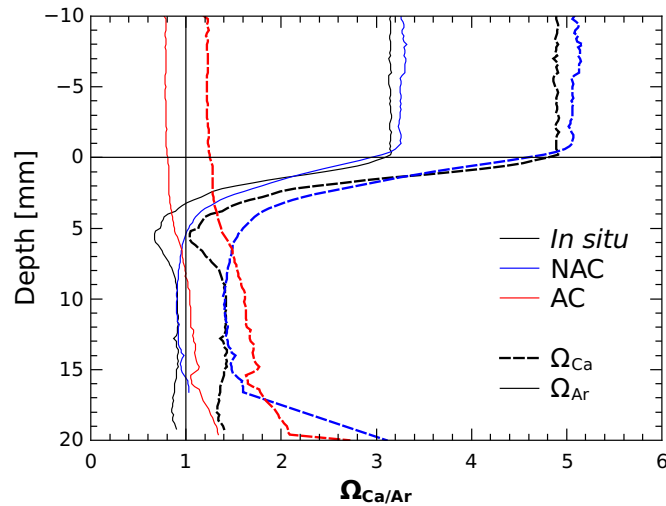
Besides lowering pH, reoxidation of reduced species consumes TA. Reduced species are products of anaerobic OM mineralization and are accompanied by DIC and TA production. We

observed that both DIC and TA increased with depth, following a 1 :1 ratio below the oxic layer. According to (Mucci et al., 2000; Burdige et al., 2010), a 1 :1 porewater ratio between changes in DIC and TA is typical of carbonate shelf sediments that are dominated by sulfate reduction. Conveniently, Gaillard et al. (1989) showed that sulfate reduction coupled with precipitation of sulfide minerals is the dominant anoxic mineralization process in the sediments of the Villefranche Bay. The concomitant increase in DIC and TA with depth increases the carbonate saturation state in the sediments leading to carbonate precipitation, as reported by Gaillard et al. (1989) at depths below 20 cm. The buildup of porewater DIC and TA drives diffusive fluxes towards the aerobic sediment layer. The observed DIC fluxes across the SWI were, however much larger than TA fluxes in the NAC cores (fig.6.8). This indicates that part of the anaerobically produced TA, that diffuses upwards, is consumed in the oxic layer by reoxidation of reduced species ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{HS}^-$ ). Gaillard et al. (1989) showed that a fraction of  $\text{HS}^-$ , a product of sulfate reduction, precipitates as  $\text{FeS}$  or  $\text{FeS}_2$ . Hence, less  $\text{HS}^-$  ions oxidize in the oxic layer and a part of the anaerobically produced TA flux towards the SWI is conserved. TA produced by denitrification is added to this TA flux, but the low nitrate concentrations in the header tanks (always below  $1 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) suggest, that the carbon turnover by denitrification is weak compared to the turnover by other diagenetic pathways (fig.6.8).

Oxic OM mineralization only produces DIC and the production of  $\text{H}^+$  ions drives the DIC speciation towards  $\text{CO}_2$  (Wolf-Gladrow et al., 2007), but does not produce significant amounts of TA (only minor parts by release of ammonium from organic nitrogen). The difference between DIC and TA fluxes measured across the SWI of the NAC can be explained by a high OM fraction that gets mineralized in the oxic sediment layer.

Another possible source for TA, that can be aerobic and anaerobic is carbonate dissolution. Hales and Emerson (1997) showed that metabolic  $\text{CO}_2$  produced within sediments plays a significant part in the dissolution of sedimentary calcite and stated that oxic  $\text{CO}_2$  production could lead to calcite dissolution. Burdige et al. (2008, 2010) summarized this coupling of aerobic respiration and carbonate dissolution by :





**Figure 6.12** – Calculated porewater saturation state with respect to calcite and aragonite in the oxic layer

where carbonate dissolution due to oxitic respiration is controlled by oxygen uptake to the sediments.

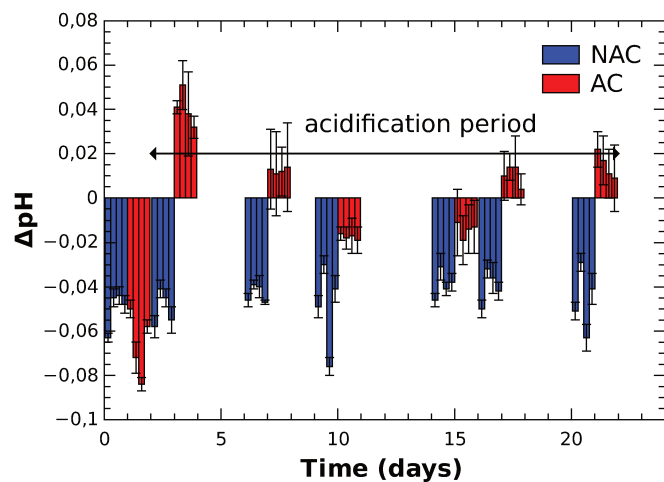
Porewaters of the NAC and T<sub>0</sub> cores were oversaturated with respect to both polymorphs of calcium carbonate as seen in Figure 6.9, but, the vertical resolution of our DIC and TA porewater profiles is too low to precisely estimate saturation states in the oxic layer and therefore on a possible link between dissolution and aerobic respiration. In the absence of a better direct estimate, a mean pH microprofile and a conservative DIC profile from the SWI down to 2 cm depth was used to compute carbonate saturation states in the oxic sediment layer. Following this assumption, the DIC profile is a linear interpolation between the concentration in the overlying water and the first porewater DIC concentration. The result of this calculation is shown in Figure 6.12. Comparable shapes of saturation profiles in aerobic sediments, calculated from pH and pCO<sub>2</sub> microelectrode measurements have been reported by (Cai et al., 1995; Wenzhöfer et al., 2001; Cai et al., 2010). Therefore, metabolic carbonate dissolution could occur in a very thin layer around the OPD, even in the NAC. In our study, bottom waters and porewaters of the T<sub>0</sub> and NAC were oversaturated with respect to calcium carbonates (Fig. 6.9) and thus the depth at which dissolution could occur is certainly limited to the surface. In addition, the presence of phosphate produced by OM decay can inhibit carbonate dissolution (Walter and Burton, 1986; Eyre et al., 2014), but, according to (Gaillard et al., 1989) and results of this study, phosphate concentrations are low in the sediments of the Villefranche Bay (0.1 to 0.5 μmol L<sup>-1</sup>) and fluxes of phosphate

were low at the SWI. Taking into account that the undersaturation is very weak, that the uncertainty on the saturation estimate is large and that inhibitors can interfere, it is not sure that carbonate dissolution currently occurs in sediments of the Villefranche Bay. Furthermore, the assumption of a linear DIC profile, from the bottom water to a depth below the oxygen penetration depth, likely results in an underestimation of the DIC gradient in the oxic layer. Cai et al. (2010) published high resolution DIC data from a lake sediment, where the DIC gradient in the oxic layer was much stronger than below. An underestimation of DIC at a fixed pH would lead to an underestimation of  $\Omega$ . Irrespective, carbonate dissolution should significantly increase TA fluxes, but such an increase was not observed in the NAC. Hence, we conclude that, carbonate dissolution is unlikely in today's sediments of the Villefranche Bay. If carbonates dissolve locally, its contribution to the metabolic DIC and TA fluxes is negligible.

#### 6.4.2 Impact of acidification on carbonate sediments

Compared to the global pH decrease of 0.06-0.32 pH unit projected for 2100 (Orr et al., 2005; IPCC, 2013), the imposed acidification of 0.67 pH units in the overlying water during our experiment was very strong. Nevertheless, taking into account that coastal areas may undergo greater acidification, the  $\Delta$  pH value of -0.67 pH unit may be reached in some nearshore bottom waters (Cai et al., 2011). In addition, seasonal effects can cause even more acidification, as when bottom waters of the coastal zone are affected by enhanced OM mineralization in stratified summer conditions which promote hypoxia and large acidification.

Oxygen profiles (Fig. 6.4) and oxygen uptake rates (Fig. 6.8) were similar for both treatments and remained rather constant throughout the experiment. Similarly, fluxes of ammonium and SRP were not affected by lowered pH levels in the overlying water. This would imply that the amount of OM mineralized per day was not impacted by the acidification treatment. Such a resilience of diagenetic activities to acidification of the overlying waters has been reported by Kitidis et al. (2011) and Gazeau et al. (2014). In these studies, the pH buffering capacity of the sediment was hypothesized to prevent alterations of mineralization processes in the sediments. In our experiment, the recorded pH microprofiles (Fig. 6.4) show that porewater pH levels are indeed buffered. Even in the AC, the buffer capacity of the sediments and the acid/base couples from early diagenetic reactions maintain porewater pH above 7.2. The dif-



**Figure 6.13** – Variations of pH in the overlying waters during the incubations

ference between NAC and AC was limited to the pH of the overlying waters. OM and electron acceptor availability did not change nor did the transport mechanisms of dissolved species in sediments. Therefore, carbonate dissolution (eq.6.4) is the most likely process to explain the merging of the pH profiles of both treatments at the pH minimum around 4 mm depth. Our calculations show aragonite undersaturation and calcite close to saturation in the oxic layer of the acidified cores (Fig. 6.12). Thus, carbonate dissolution may be enhanced in the oxic layer of the acidified sediments compared to the non-acidified ones. As shown by reaction 6.3 and 6.4, the dissolution of one mole of calcium carbonate increases TA by two moles and DIC by one mole. As a response to the acidification of the overlying water, DIC fluxes increased by about  $+10.1 \pm 5.0 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  whereas TA fluxes increased by twice as much ( $+20.9 \pm 6.2 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ). The TA/DIC 1 : 2 ratio is very close to the theoretical ratio of carbonate dissolution (6.3 and 6.4). In agreement with Gattuso et al. (2014), these changes in the DIC and TA fluxes are likely caused by carbonate dissolution. The resulting TA release would be added to the actual TA source from coastal carbonate sediments. As a consequence, the pH buffer capacity of the bottom waters would increase.

The additional TA release from the sediments stabilized the pH in the overlying waters of the AC compared to the NAC during the flux measurements, when the cores were isolated (fig.6.13). In the NAC, where the pH of the overlying water was higher, no carbonate dissolution and thus less pH buffering occurred. This buffering effect by enhanced TA release to the water column is an important feedback of carbonate sediments towards ocean acidification if the threshold value of pH is reached to trigger carbonate dissolution.

Other evidences for carbonate dissolution due to acidification were found in the variations of the DIC and TA gradients across the SWI (Fig. 6.5). Compared to the NAC porewater profiles, DIC concentrations rose by about  $200 \mu\text{mol L}^{-1}$  between the overlying water and the first porewater sample at 2 cm depth, whereas TA concentrations rose by  $400 \mu\text{mol L}^{-1}$  over the same depth interval.

Interestingly, TA and DIC concentrations in the first 10 cm of anoxic porewaters of the AC were larger than in the NAC by  $\Delta\text{TA} \approx 500$  to  $900 \mu\text{mol L}^{-1}$  and  $\Delta\text{DIC} \approx 600$  to  $850 \mu\text{mol L}^{-1}$ . We cannot fully exclude spatial variability but it would be very unlikely as all T<sub>0</sub> and NAC show lower DIC and TA concentrations in this depth range. Furthermore, these concentrations were similar to observations made by (Gaillard et al., 1989). The observed shift in DIC and TA may arise from carbonate dissolution or from enhanced anaerobic organic matter mineralization. We can rule out this second hypothesis as nutrient fluxes varied only marginally between AC and NAC and as sulfate reduction is supposed to happen below 20 cm in this area Gaillard et al. (1986). As for potential carbonate dissolution, porewaters are oversaturated with respect to aragonite and calcite (Fig. 6.9) in all cores, except in a very narrow band near the SWI. Thus, carbonate dissolution is very unlikely to happen at depths between 1 and 10 cm. Yet, the inventory of both TA and DIC increased in this depth interval during incubation under acidified conditions. In the AC, DIC was increased in the overlying water by about  $300 \mu\text{mol L}^{-1}$  compared to the ambient conditions, with no increase in TA. This constitutes a shift in DIC concentrations from the overlying water once this added DIC penetrates in the sediment by diffusion or irrigation. The  $\Delta\text{DIC}$  from internal core processes is thus around  $300\text{-}550 \mu\text{mol L}^{-1}$  and the  $\Delta\text{TA} \approx 500$  to  $900 \mu\text{mol L}^{-1}$ . As a result, the  $\Delta\text{TA}/\Delta\text{DIC}$  ratio falls close to 2, the theoretical ratio for carbonate dissolution (6.4), which indicates that carbonate dissolution could be the source. We thus hypothesize that a net transfer occurs from the dissolution zone in the first centimeters of the sediment to the deeper interstitial waters through advection processes (bioirrigation or bioturbation, mechanical transport in burrows) in a dynamic process. Meiofauna certainly contributed to these transport processes, as certain species (nematodes and annelids) are present from the surface down to 10 cm and more (Aller and Aller, 1992; Rysgaard et al., 2000). By calculating the total porewater volume from the surface down to 10 cm depth (taking into account the measured porosity), we quantified the increase in porewaters DIC and TA inventory. Dividing



this increase by time and surface area, we obtain an averaged downward flux of these two species that amounts to 10 % of the outward flux. If this presumed flux is sustained for long enough, this would increase the TA to DIC ratio in porewaters and thus porewater pH.

Assuming that the entire TA flux of  $24.2 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  is due to carbonate dissolution in the oxic sediment layer,  $12.1 \text{ mmol CaCO}_3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1} \approx 4.4 \text{ mol CaCO}_3 \text{ m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ ) would be dissolved. In our cores, we measured a carbonate content of about 50 % and an average porosity of 0.65. If we assume, that this is equal to the average carbonate content of the sediment that is deposited every year with the sedimentation rate of  $\omega = 1 \text{ mm yr}^{-1}$ , the annual carbonate supply is about  $4.8 \text{ mol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ . As the supply flux is of the same order of magnitude as the dissolution flux, the sediment carbonate buffer would withstand the acidification of 0.67 pH unit under this condition as long as the carbonate sedimentation rate stays constant. This assumption is questionable. The carbonates on site are a mixture of autochthonous and allochthonous carbonates. Due to ocean acidification, autochthonous calcifying organisms in the water column may suffer (Meyer et al., 2015). In the case of the Villefranche Bay, an important carbonate supply is provided by the surrounding karst formations and thus independent from ocean acidification. Even if this supply accounts only for one third of the deposited carbonates, it is still sufficient to maintain the carbonate buffer under ocean acidification scenarios.

The buffering capacity of the aerobic sediment layer prevents changes of biogeochemistry in the anoxic sediments. Therefore  $\Omega$  stayed similar in both sets of cores below the oxygen penetration depth. As a consequence, the  $\text{Ca}^{2+}$  concentration in the anoxic porewaters did not change beyond the uncertainty of our measurement during the 22 days of acidification. Due to the buffer effect, anaerobic OM mineralization remained nearly unchanged. In contrast, nitrate fluxes increased due to acidification after 12 days. As the fluxes are weak compared to the TA fluxes and respond only 12 days after acidification, it is hard to tell if this signal is a response to acidification. If nitrate fluxes are enhanced, a minor part of the TA fluxes can be attributed to enhanced nitrification.

A large part of the Villefranche Bay bay is covered by the seagrass *Posidonia oceanica*, pumping oxygen into the sediments and producing organic matter at the seafloor (Cox et al., 2016). Burdige et al. (2010) investigated the relationship between seagrass density and carbonate dissolution in surface sediments of the Bahamas Bank. The authors state that the presence

of seagrass enhances carbonate dissolution by providing more OM to the sediment and by increasing the oxygen penetration depth where carbonate dissolution takes place. It is therefore likely that dissolution rates are higher in areas with a dense seagrass cover. An *in situ* study and a laboratory study on the effect of ocean acidification on *Posidonia* reported that CO<sub>2</sub>-related fertilization effect on these plants in the Villefranche Bay following an acidification scenario of -0.3 pH unit led to limited production stimulation (Cox et al., 2015, 2016). In this case, ocean acidification would slightly increase through increased production, burial and OM mineralization rates in the sediment. Increased (aerobic) mineralization rates would enhance carbonate dissolution and alkalinity fluxes from the sediment into the water column, as suggested by our study. The additional TA released to the water column would buffer the system for pH and drive the DIC speciation away from CO<sub>2</sub>, lowering the pCO<sub>2</sub> in the bottom waters and thus increase the capacity of the bay to take up atmospheric CO<sub>2</sub>.

As our experiment was carried out in the dark, benthic primary production and diurnal pH variations were excluded from our observations to estimate the pure response of diagenetic processes in the sediment to ocean acidification. Nevertheless, these processes are linked to benthic primary production and resulting OM delivery. Primary production and benthic respiration influence bottom water pH that displays important diurnal variations in shallow water systems. Cox et al. (2016) reported diurnal pH variations in bottom waters of the Villefranche Bay up to 0.24 pH unit and up to 0.1 pH unit annually. Acidification seemed to enhance diurnal pH variations as the buffer capacity of seawater decreases with at pH. Nonetheless, results of our study suggests rather stable pH conditions in the sediments, as a huge carbonate buffer is available.

#### 6.4.3 Impact of acidification on meiofauna

Meiofauna densities and taxonomic composition together with vertical distribution at the start of the experiment were typical of coarse, sandy coastal environments where nematodes dominate the community.

In sediments, the vertical distribution patterns in organism abundance are largely driven by the balance between the organic matter supply and oxygen depletion on one hand, and the trophic preferences of the different taxa/groups, and their tolerance to oxygen depletion, on the other hand (Giere, 2009). Benthic copepods (along with their nauplii) generally feed on

phytobenthos and/or on sedimented phytodetritus from the water column and are very sensitive to oxygen depletion. They are therefore generally most abundant near the SWI where the food and oxygen supply are the greatest. Although kinorhynchs have similar trophic preferences, they are much more tolerant to hypoxia and some representatives have been reported in permanently anoxic bottoms. Many nematodes on the other hand, are linked to a short, detrital/bacterial-based food chain, and particular groups are perfectly adapted to suboxic and reduced sediments. Upon organic enrichment, their number will increase rapidly, even in the deeper sediment layers, leading to erratic vertical distribution patterns comparable to those shown in Figure 6.11. Turbellarians, gastrotrichs and gnathostomulids (i.e. TUR+) have similar preferences to nematodes. Annelids are often tube builders. This enables them to obtain oxygen in the surface sediment, and facilitates forays below the oxic zone.

The spatial distribution of meiofauna is notoriously patchy and unpredictably variable (Giere, 2009). The samples collected in the Villefranche Bay exhibited some variability, which was moderate (< 20 % of the means) for the  $T_0$  and acidified samples, but quite high in the samples from the non-acidified treatment (69 % of the mean) as 2 out of 3 syringe cores with unusually low abundances. This disparity combined with very low numbers of replicates did not permit expected comparisons between non-acidified and acidified data to test for a possible effect of acidification on the meiofauna. As noted above, a portion of the meiofauna community comprises organisms that are sensitive to oxygen depletion. The oxygen microprofiles were, however, similar in the  $T_0$ , non-acidified and acidified samples, so this factor was certainly not influential. The pH profiles in the acidified cores showed the imposed pH decrease from 8.02 to 7.37 in the overlying water and in the top 5 mm of sediment. This decrease may have had some effect on the meiofauna, especially since the reduction in numbers of the dominant taxa/groups was particularly high in the top layer of the non-acidified cores. Nevertheless, in the absence of a feasible comparison with the non-acidified cores, it is impossible to conclude. In particular, it is impossible to discriminate between a potential effect of «incubation in the dark for 22 days» and acidification. Many of the meiofauna that inhabits the top layers of the sediment feed on phytobenthos and/or on sedimented phytodetritus from the water column. Our experimental conditions, namely the absence of light to sustain the phytobenthos in the surface sediment for 22 days (and to a lesser extent, the absence of phytodetritus sedimentation from the water column), probably modified the

trophic structure of the community by depleting the diatom feeders in the surface sediment of both the non-acidified and acidified cores.

From bottom waters to anoxic porewaters, meiofauna experiences a strong pH gradient of 0.6 pH units in the first mm of the sediment when moving in vertical direction. Combined with diurnal pH variations in the bottom water due to photosynthesis and respiration processes, the present communities at the surface of coastal sediment should already have been very well adapted to strong pH gradients and daily variations. As the pH in the porewaters was buffered by carbonate dissolution, it is likely that the life conditions for the benthic meiofauna was similar in the cores of both treatments, except for the top 5 mm. This may explain why the differences between the meiofaunal densities and taxonomic composition were rather small between NAC and AC.

## 6.5 Conclusions

The incubation of sediment cores with acidified and untreated seawater demonstrated potential impacts of ocean acidification on the biogeochemistry of sediments. Our results showed that acidification did not strongly influence nutrient cycling or meiofaunal density, but modified DIC and TA fluxes across the sediment-water interface by carbonate dissolution. These additional TA fluxes to the water column would enhance the CO<sub>2</sub> storage capacity of the local seawater. In agreement with the works of Kitidis et al. (2011); Gazeau et al. (2011), carbonate buffering could shield sedimentary respiration processes against pH variations. Only nitrification seemed to be slightly enhanced after two weeks of acidification, but these changes are minor compared to the analytical uncertainties. Compared to strength of the other fluxes, nitrification plays only a minor role in the investigated sediments. In our study, we could point out, that carbonate dissolution was restricted to the oxic sediments and buffered porewater pH changes below. During the acidification period of 22 days, acidification did not affect the calcium carbonate saturation state  $\Omega$  in anoxic porewaters. Nonetheless, ocean acidification affects the sediments by carbonate dissolution in the surface layer. In the special case of the Villefranche Bay, the carbonate buffer is probably renewed faster by weathering than it is consumed due to acidification. The impact of ocean acidification on carbonate dissolution would be far more important than the metabolic dissolution in these sediments today.

Meiofauna decreased in both non-acidified and acidified cores. High spatial variability in or-

ganism abundance combined to low numbers of replicates did not permit to discriminate between effects of experimental conditions and acidification. With regards to ecosystem impacts, one has to be careful to conclude from a single stressor study as this one. Several studies showed that the combination of ocean acidification, ocean warming, hypoxia, pollution and other stressors need to be taken into account together (Doney, 2010) and that the adaptation time of a whole ecosystem to a perturbation can be much longer than the time of this study (Godbold and Solan, 2013).

The objective of this study was to give an insight in the biogeochemical response of coastal sediment to ocean acidification. We can conclude, that carbonate dissolution at the sediment surface prevented changes in pathways of OM mineralization on the timescale of 22 days. In the case of the Villefranche Bay, this carbonate buffer could be renewed fast enough to maintain this carbonate buffer under current acidification projections to the end of the century.

### **Authors contribution**

Jens Rassmann, Bruno Lansard, Frédéric Gazeau, Lara Pozzato, Samir Alliouane, Bruno Bombled and Christian Grenz were implied to set up the experiment and in sampling and analyzing the  $T_0$  samples. The incubation and the current sample analyses of DIC, TA,  $O_2$  and pH were conducted by Jens Rassmann, Frédéric Gazeau and Samir Alliouane. Frank Petit contributed to collect the water samples for the flux measurements. Bruno Lansard helped for the final porewater extraction and analyses. Laurence Guidi-Guilvard processed the meiofauna samples and interpreted the corresponding data. Jens Rassmann, Bruno Lansard, Frédéric Gazeau, Christophe Rabouille, Christian Grenz and Laurence Guidi-Guilvard contributed significantly to the manuscript of the article.

## **6.6 Acknowledgements**

We would like to thank Jean-Pascal Dumoulin and Nathalie Vigier for their technical help with the experimental setup, sampling and analyses. We also thank the captain of the *Sagitta 2* and the divers for sediment core sampling and the deployment of the *in situ* benthic lander. We thank Patrick Raimbault for the nutrient analyses and Céline Liourzou and Marie-Laure Rouget for the ICP-AES analyses. We also like to thank Serge Miska for his help with the

DRX analyses and Stéphanie Duchamp-Alphonse who let us use her manocalcimeter. We gratefully acknowledge Stéphane Gasparini for his assistance with the statistical analyses of the meiofauna data. This work was financed by the Institut Pierre Simon Laplace (IPSL) through the ACIBIOS project.

## 6.7 Appendix

### 6.7.1 Meiofauna taxa and densities

**Table 6.2** – Densities of the different meiobenthic taxa/groups (and total) enumerated in the 11 syringe cores (2.9-cm inner diameter and 5-cm deep) collected at the start (*in situ* and  $T_0$ ), and at the end of the experiment in the non-acidified ( $T_f$ -NAC) and the acidified ( $T_f$ -AC) cores. Mean densities and standard deviations (s.d.) were calculated for each treatment ( $T_0$ , non-acidified and acidified). Individual taxa are copepods (COP) and their nauplii (NAU), nematodes (NEM), annelids (ANN), ostracods (OST), tanaiids (TAN), cumaceans (CUM), bivalves (BIV), tardigrades (TAR), kinorhynchans (KIN). Turbellarians were pooled with gastrotrichs and gnathostomulids (TUR+), and others (OTH) include halacarid mites, sipunculids, priapulids, rotifers and nemertines.

Syringe core	Metazoan meiofauna numbers (individuals $\cdot$ 10 cm <sup>-2</sup> )												
	ID	COP	NAU	NEM	ANN	OST	TAN	CUM	BIV	TUR+	TAR	KIN	OTH
<i>in situ</i> -1	259	665	1791	95	5	36	6	0	170	3	48	3	3087
<i>in situ</i> -2	339	746	2151	132	11	0	2	2	117	2	42	18	3561
<i>in situ</i> -3	348	725	2068	160	11	3	5	0	164	2	30	35	3550
$T_0$ -1	338	840	3145	141	23	0	2	0	159	0	61	62	4288
$T_0$ -2	182	513	1459	121	35	0	0	3	173	17	45	30	2578
$T_f$ -NAC1-1	29	101	474	35	0	0	0	0	89	2	3	5	737
$T_f$ -NAC2-2	36	136	545	30	2	0	0	0	138	0	3	12	902
$T_f$ -NAC3-3	192	500	1438	118	9	0	2	0	148	3	18	29	2457
$T_f$ -AC1-6	121	357	1191	58	2	2	0	2	136	2	17	26	1912
$T_f$ -AC2-7	179	495	1653	39	9	3	0	0	94	2	11	14	2498
$T_f$ -AC3-8	167	424	1173	82	11	0	0	0	62	0	8	12	1938

**Table 6.3** – Mean densities per 10 cm<sup>-2</sup> ± standard deviation (% variation to the mean) of total meiofauna and the dominant meiobenthic taxa/groups in the top 5 cm of sediment, at the start (*in situ* and T<sub>0</sub>), and at the end of the experiment in the non-acidified and the acidified cores. The reduction in numbers of individuals (% loss) in the non-acidified and acidified cores compared to the start, is indicated in italics. See legend of Table 6.2 for abbreviations.

Taxon/ group	Treatment		
	Start ( <i>in situ</i> and T <sub>0</sub> )	Non acidified cores (NAC)	Acidified cores(AC)
TOTAL	3413 ± 634 (19%)	1366 ± 949 (69%)	2116 ± 331 (16%)
% loss	-	60	38
COP	293 ± 72 (25%)	86 ± 92 (108%)	155 ± 30 (20%)
% loss	-	71	47
NAU	698 ± 121 (17%)	246 ± 221 (90%)	425 ± 69 (16%)
% loss	-	65	39
NEM	2028 ± 446 (22%)	819 ± 537 (66%)	1339 ± 272 (20%)
% loss	-	60	34
ANN	130 ± 24 (19%)	61 ± 49 (81%)	60 ± 21 (36%)
% loss	-	53	54
TUR+	156 ± 23 (15%)	125 ± 31 (25%)	97 ± 37 (38%)
% loss	-	20	38
KIN	45 ± 11 (24%)	8 ± 9 (108%)	12 ± 5 (40%)
% loss	-	82	74

## Chapitre 7

### Synthèse et perspectives

#### 7.1 Influence de la diagenèse précoce sur le système des carbonates à l'interface eau-sédiment

L'objectif principal de cette thèse était d'analyser l'impact des différentes voies de minéralisation de la matière organique (MO) sur la chimie des carbonates dans les sédiments côtiers. La minéralisation de la MO produit du  $\text{CO}_2$ , qui libère des ions  $\text{H}^+$ , et fait ainsi baisser le pH et affecte l'état de saturation des eaux par rapport aux carbonates de calcium ( $\Omega$ ). Pour cette raison, la minéralisation de la MO dans les sédiments cause une acidification des eaux de fond et transforme des environnements avec des forts taux de minéralisation benthique, comme les deltas, en source de  $\text{CO}_2$  pour l'atmosphère. En contrepartie, de nombreuses réactions diagénétiques produisent également de TA, ce qui contrebalance les effets de la production du DIC métabolique et augmente la capacité de l'eau de mer à stocker du  $\text{CO}_2$ . En conséquence, une question traitée dans cette thèse était de savoir si les sédiments du prodelta du Rhône sont des sources de TA pour l'eau de fond.

##### 7.1.1 Les sédiments du prodelta du Rhône : un fort gradient biogéochimique de l'embouchure vers le large

Les sédiments du prodelta du Rhône sont caractérisés par de forts gradients biogéochimiques à des échelles spatiales différentes. Got and Aloisi (1990) ont défini trois zones différenciées par leur proximité à l'embouchure du Rhône, la vitesse de sédimentation et par leur pente bathymétrique : Le domaine proximal, le domaine prodeltaïque et le domaine distal. Proche de l'embouchure, la vitesse de sédimentation est la plus élevée ainsi que l'apport de matière



organique au sédiment. Par conséquent, la minéralisation y est la plus intense. Vers le large, la fraction organique dans le sédiment diminue et, avec elle, l'intensité de la minéralisation. Au sein d'un même domaine, les gradients biogéochimiques dans les sédiments se ressemblent (e.g. les gradients de DIC), mais peuvent montrer des fortes hétérogénéités à l'échelle de quelques mètres.

### 7.1.2 La diagenèse oxique

La respiration aérobie et la réoxydation des espèces réduites diminuent le pH de 0.6 à 0.8 unités. Ainsi, ces processus diminuent  $\Omega$  et peuvent mener à la dissolution des carbonates de calcium (Burdige et al., 2010). Par la forte production d'ions  $H^+$ , la réoxydation d'espèces réduites baisse TA. En même temps, la minéralisation oxique de la MO produit du DIC. En conséquence, la diagenèse aérobie contribue à une acidification locale des eaux de fond (Cai, 2011).

### 7.1.3 La pompe anaérobie dans le prodelta du Rhône

Les sédiments du prodelta du Rhône sont une source d'alcalinité pour les eaux de fond comme le démontrent les profils de TA et surtout les mesures *in situ*. En effet, l'intensité des flux de DIC et de TA dépasse les flux d'oxygène à travers l'interface eau-sédiment. Cette différence indique que les processus anaérobiques sont très intenses dans cette zone. Ces processus sont à l'origine de la pompe anaérobie qui caractérise ces sédiments et seront discutés par la suite.

### La dissolution et la précipitation des carbonates

Pour chaque mole de carbonate dissous, une mole de DIC et deux moles de TA sont produites. En conséquence, le pH augmente et pousse la spéciation du DIC vers les ions carbonates ce qui augmente  $\Omega$  et la capacité tampon de manière importante. A l'inverse, la précipitation des carbonates consomme deux moles de TA une mole de DIC, et par conséquent, le pH,  $\Omega$  et le facteur de Revelle baissent.

### Nitrification et dénitrification

La dénitrification est connue pour être une source d'alcalinité anaérobie. En effet, la minéralisation de la MO par dénitrification produit du DIC et de TA dans un rapport 1/0.8, alors que ce rapport est de 1/0 pour la minéralisation aérobie (Krumins et al., 2013). Les produits de cette voie diagénétique sont  $N_2$  et  $CO_2$  qui n'interagissent plus avec l'oxygène, donc la quantité de TA produite par la dénitrification contribue à 100 % au flux net de TA à travers la SWI. Dans le cas où la dénitrification est couplée à la nitrification, le bilan change de manière importante : Pour chaque mole de  $NO_3^-$  produite à partir de  $NH_4^+$ , TA est réduite de deux moles. Ainsi le bilan d'un couplage nitrification - dénitrification devient négatif concernant la production de TA. Pastor et al. (2011a) a estimé l'importance de la dénitrification dans les sédiments du prodelta du Rhône. Proche de l'embouchure,  $4.0 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  sont minéralisées par dénitrification et  $134.0 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  par les autres processus anaérobiques. Ce rapport augmente vers le large pour atteindre 0.5 :  $2 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  à la station F. Par conséquent, la dénitrification contribue très peu aux flux de TA au large de l'embouchure.

### Réduction du manganèse et du fer

La réduction du manganèse et la réduction du fer produisent beaucoup de TA, mais leur réoxydation dans la couche oxiqne consomme l'équivalent de ce qui a été produit au moment de leur réduction (Burdige, 2011). Néanmoins, ces réactions peuvent avoir un impact non négligeable sur le bilan de TA si le fer et le manganèse réduits réagissent avec d'autres espèces réduites, par exemple pour former des sulfures de fer (Mucci et al., 2000).

Les microprofils de pH suggèrent que la dénitrification et la réduction du fer et du manganèse dominant seulement dans une très fine couche entre la couche oxiqne et la couche sulfidique dans les sédiments du prodelta du Rhône. Mais des mesures montrent que du fer réactif est présent au moins jusqu'à 30 cm de profondeur dans les sédiments (Pastor et al., 2011a) et qu'il continue de jouer un rôle dans la minéralisation de la MO. La disponibilité du fer réactif est nécessaire pour précipiter des espèces réduites dans les couches anaérobiques du sédiment.

### Sulfato-réduction et AOM

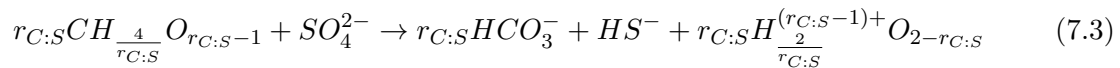
Le rapport de production de DIC et TA par sulfato-réduction dépend de l'état d'oxydation de la MO qui est minéralisée. Burdige and Komada (2011) ont défini un paramètre  $r_{C:S}$  comme étant le rapport entre DIC produit et sulfate consommé par la réaction :

$$r_{C:S} = -\frac{\Delta DIC}{\Delta SO_4^{2-}} \cdot \frac{D_C}{D_S} \quad (7.1)$$

$r_{C:S}$  est également dépendant de l'état d'oxydation de la MO :

$$r_{C:S} = \frac{8}{4 - ox} \quad (7.2)$$

ou  $ox$  peut prendre des valeurs entre 0 (MO labile) et -4 (MO totalement réduite) et ainsi  $r_{C:S}$  peut prendre des valeurs entre 1 et 2. Plus la MO est réduite, plus les sulfates sont nécessaires pour la minéralisation de la MO. Dans le cas extrême où  $r_{C:S} = 1$ , la réaction est l'oxydation anaérobie du méthane (AOM). En prenant ceci en compte, on peut formuler la sulfato-réduction en fonction de  $r_{C:S}$  :



et en déduire le rapport entre DIC et TA produit par unité de MO minéralisée :

$$\frac{\Delta TA}{\Delta DIC} = \frac{3 - r_{C:S}}{1} \quad (7.4)$$

Dans les sédiments proches de l'embouchure du Rhône, la sulfato-réduction est la voie dominante de la minéralisation anaérobie et responsable de la majorité des flux de TA (chapters 3 et 4). Le fait de produire plus de TA que de DIC augmente  $\Omega$  et provoque la précipitation de carbonates, ce qui consomme du DIC et de TA dans un rapport de 1/2 et réduit ainsi les flux vers la surface.

Un produit de la sulfato-réduction est l'ion  $HS^-$  dont la réoxydation dans la couche oxicque consomme de la TA et baisse le pH. Dans le cas de la minéralisation de MO fraîche par sulfato-réduction, la réoxydation de  $HS^-$  consomme autant de TA que la quantité produite par la réaction de minéralisation. La précipitation de sulfures est donc une condition nécessaire pour

produire un flux de TA à travers l'interface eau-sédiment à partir de la sulfato-réduction. A cause de la forte production de TA, l'AOM est souvent accompagnée par des précipitations de carbonate de calcium. La précipitation des carbonates consomme TA et DIC dans un rapport 2 :1. La précipitation de carbonates est limitée par la concentration de calcium dissous dans les eaux interstitielles. Dans les sédiments proche de l'embouchure du Rhône, on observe des concentrations de DIC et de TA très élevées dans la zone de transition entre sulfate et méthane et la majorité du  $\text{Ca}^{2+}$  disponible est déjà consommée. Néanmoins, certains profils montrent des diminutions de DIC et de TA au fond des carottes. Malgré cela, il est difficile d'estimer si cette diminution est due à la précipitation des carbonates ou juste à la dynamique du système.

### Précipitation de FeS et FeS<sub>2</sub>

Le Rhône est une source majeure de fer pour la Méditerranée. En conséquence, les sédiments proche de l'embouchure sont riches en fer. Les ions  $\text{HS}^-$  peuvent réagir avec du fer réduit ou avec des phases de Fe(III) réfractaires qui auraient été préservés lors de la réduction des minéraux réactifs ferriques, pour former du FeS et FeS<sub>2</sub> solides. Cette précipitation empêche les ions  $\text{HS}^-$  de s'accumuler dans les eaux interstitielles et de diffuser vers la zone oxygène où ils seraient oxydés en consommant du TA. Ainsi la précipitation des sulfures de fer est un processus influençant les flux de TA de manière significative. En fonction du minéral formé, de l'alcalinité supplémentaire peut être produite ou consommée. La formation de FeS consomme de TA. Si les sulfures réagissent avec du  $\text{Fe}^{2+}$ , TA est réduite de deux moles pour une mole de FeS produite (R14). Si le fer qui réagit a été réduit par une réaction avec de la MO, deux moles de TA ont été produites pour une mole de fer réduite (R10). Ainsi le bilan de TA et DIC produit par ce couplage anaérobie est 2 :2.25 :

		Δ TA	Δ DIC
R11	$2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2\text{HCO}_3^- + \text{HS}^- + \text{H}^+$	+2	+2
R10	$\frac{1}{4}\text{CH}_2\text{O} + \text{Fe}(\text{OH})_3 + \frac{7}{4}\text{H}^+ \rightarrow \frac{1}{4}\text{HCO}_3^- + \text{Fe}^{2+} + \frac{10}{4}\text{H}_2\text{O}$	+2	+ $\frac{1}{4}$
R14	$\text{Fe}^{2+} + \text{HS}^- \rightarrow \text{FeS} + \text{H}^+$	-2	0
	$\frac{9}{4}\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} + \text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \frac{9}{4}\text{HCO}_3^- + \frac{1}{4}\text{H}^+ + \text{FeS} + \frac{10}{4}\text{H}_2\text{O}$	+2	+ $\frac{9}{4}$

Dans le cas de la formation de FeS à partir d'hydroxides de fer, la consommation de TA par mole de FeS produite est moins importante, mais au final le bilan est le même :

		Δ TA	Δ DIC
R11	$2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2\text{HCO}_3^- + \text{HS}^- + \text{H}^+$	+2	+2
R15	$\frac{8}{9}\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{HS}^- + \frac{7}{9}\text{H}^+ \rightarrow \frac{8}{9}\text{FeS} + \frac{1}{9}\text{SO}_4^{2-} + \frac{20}{9}\text{H}_2\text{O}$	$-\frac{2}{9}$	0
	$2\text{CH}_2\text{O} + \frac{8}{9}\text{SO}_4^{2-} + \frac{8}{9}\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow 2\text{HCO}_3^- + \frac{2}{9}\text{H}^+ + \text{FeS} + \frac{20}{9}\text{H}_2\text{O}$	$+\frac{16}{9}$	+2

Seulement si la réaction mène à la précipitation de pyrite, un léger excès de TA est créé par le couplage :

		Δ TA	Δ DIC
R11	$2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2\text{HCO}_3^- + \text{HS}^- + \text{H}^+$	+2	+2
R16	$\frac{8}{15}\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{HS}^- + \frac{1}{15}\text{SO}_4^{2-} + \frac{17}{15}\text{H}^+ \rightarrow \frac{8}{15}\text{FeS}_2 + \frac{28}{15}\text{H}_2\text{O}$	$+\frac{2}{15}$	0
	$2\text{CH}_2\text{O} + \frac{16}{15}\text{SO}_4^{2-} + \frac{8}{15}\text{Fe}(\text{OH})_3 + \frac{2}{15}\text{H}^+ \rightarrow 2\text{HCO}_3^- + \frac{8}{15}\text{FeS}_2 + \frac{28}{15}\text{H}_2\text{O}$	$+\frac{32}{15}$	+2

La réaction des sulfures de fer avec des sulfures pour former de la pyrite mais n'impacte pas le bilan TA/DIC.

a figure 7.1 représente une partie des cycles du fer et des sulfates. Leur utilisation anaérobie pour minéraliser de la matière organique produit des grandes quantités de TA qui diffusent vers les sédiments oxygènes en même temps que le  $\text{Fe}^{2+}$  et les  $\text{HS}^-$ . Dans la couche oxygène, ces espèces réduites réagissent avec l'oxygène en consommant de l'alcalinité. En revanche, les flux de TA sortant du sédiment sont faibles. La figure 7.2 représente une situation où les cycles du fer et des sulfates se combinent par la précipitation de sulfures de fer. Dans cette situation,  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{HS}^-$  restent dans les sédiments anoxiques et l'alcalinité produite par cette interaction peut être exportée vers l'eau de fond.

Le rapport entre DIC sortant du sédiment et  $\text{O}_2$  consommé est un indice pour estimer le pourcentage d'espèces réduites qui ont précipité (Glud, 2008; Lansard et al., 2009). Les flux benthiques totaux et les flux diffusifs d' $\text{O}_2$  sont dans un rapport de 3 à 10 dans le

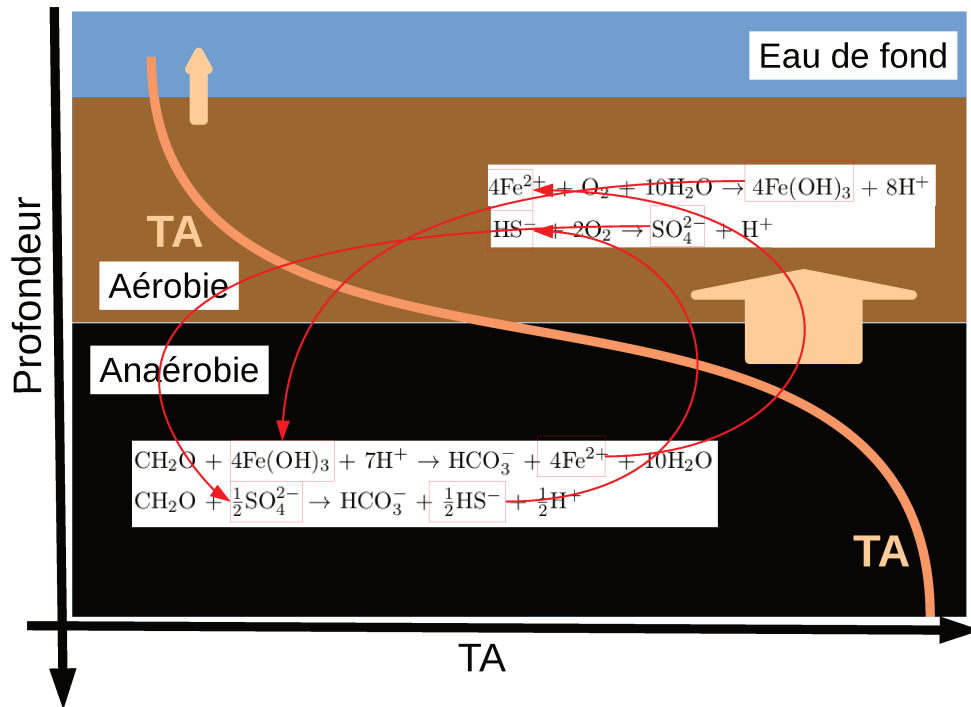


Figure 7.1 – Couplage du cycle de fer et de sulfate sans précipitation. Les flux de TA sont faibles.

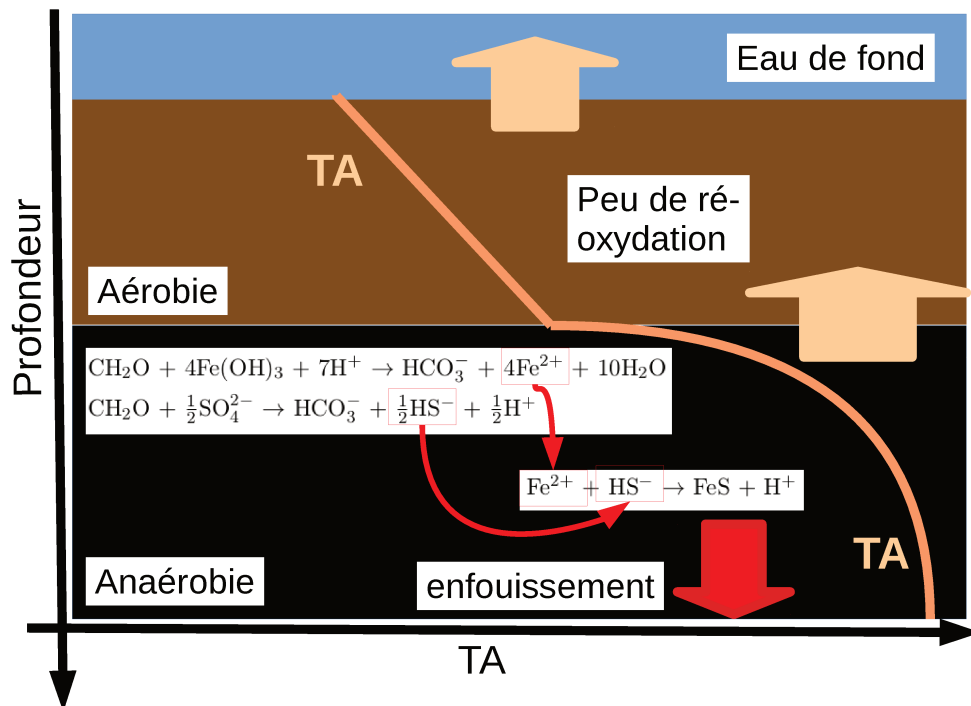


Figure 7.2 – Couplage du cycle de fer et de sulfate avec précipitation. Les flux de TA sont forts.

domaine proximal et décroissent vers 1 à 2 dans le domaine distal. Ce rapport indique que la minéralisation anaérobie est majoritaire par rapport à la minéralisation aérobie dans le prodelta du Rhône et que la majorité des espèces réduites précipitent dans les couches anoxiques. Comme la sulfato-réduction est le processus de respiration anaérobie dominant, la précipitation s'effectue principalement sous la forme de sulfures de fer.

#### 7.1.4 Bilan de DIC et de TA

La figure 7.3 schématise les voies diagénétiques principales de la minéralisation de la MO dans le sédiment avec leur effet de production ou de consommation de DIC et TA. La minéralisation anaérobie produit des espèces chimiques réduites. Ces espèces peuvent précipiter dans le sédiment ou migrer vers la couche oxygène du sédiment, où ils vont se réoxyder sauf pour la dénitrification. La réoxydation des espèces réduites consomme beaucoup de TA et baisse le pH de manière significative.

De manière simplifiée, on peut écrire pour la production de DIC :

$$\text{Prod. (DIC)} = \sum (\text{OM minéralisation}) + \text{AOM} + \text{CaCO}_3 \text{dissol.} - \text{CaCO}_3 \text{precip.} \quad (7.5)$$

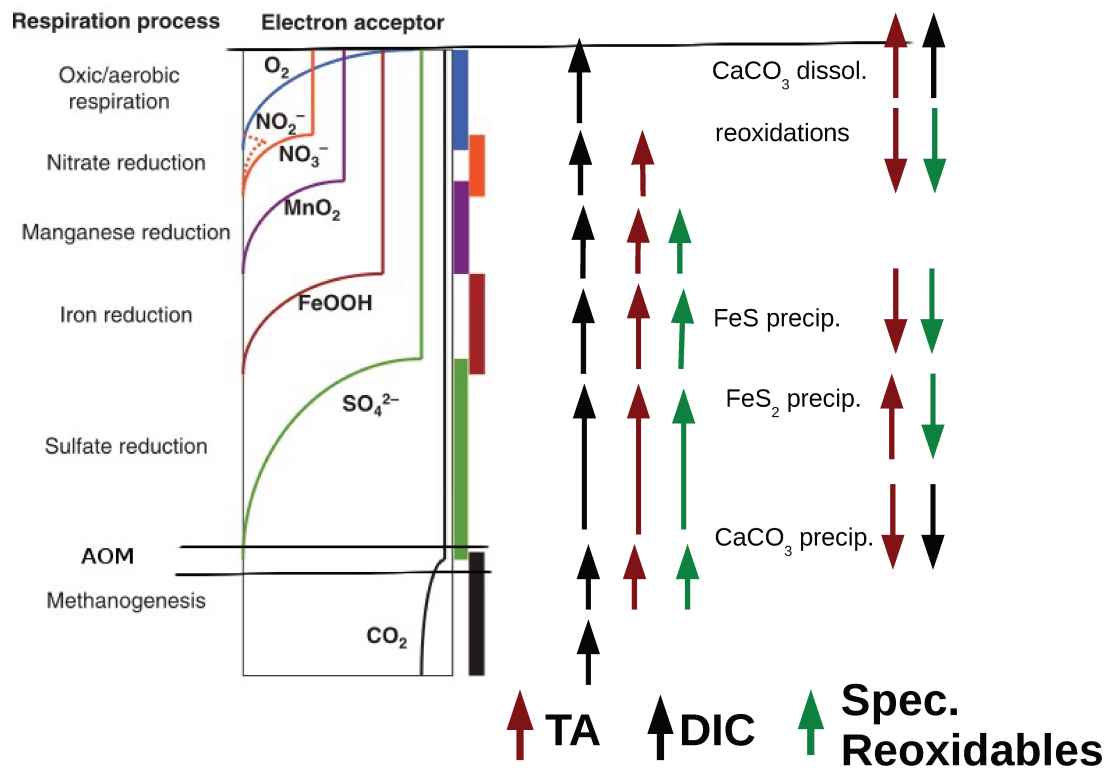
et pour la production de TA en fonction de l'accepteur d'électron utilisé pour la minéralisation d'une mole de MO :

$$\begin{aligned} \text{Prod. (TA)} = & + 0.8\text{NO}_3^- + 2\text{MnO}_2\text{-red.} + 2\text{Fe(OH)}_3\text{-red.} + 2\text{SO}_4^{2-}\text{-red.} + 2\text{AOM} \\ & - 2\text{Mn}^{2+}\text{reox} - 2\text{Fe}^{2+}\text{reox} - 2\text{HS}^-\text{reox} - 2\text{NH}_4^+\text{reox} \\ & + 2\text{CaCO}_3\text{dissol.} + \frac{2}{8}\text{FeS}_2\text{precip.} \\ & - 2\text{CaCO}_3\text{precip.} - \frac{2}{8}\text{FeS precip.} \end{aligned} \quad (7.6)$$

De fait, il y a trois possibilités qui peuvent générer une source de TA par des sédiments :

1. La dissolution de carbonates de calcium.
2. La dénitrification.
3. La minéralisation anaérobie couplée à la précipitation des produits réduits.

La part de DIC et TA qui peut s'échapper du sédiment vers la colonne d'eau dépend notamment des dynamiques de transport dominants dans le sédiment. Dans des sédiments cohésifs, comme dans le prodelta du Rhône, les mécanismes de transport dominants sont la



**Figure 7.3** – Succession des réactions diagenétiques d’après Canfield and Thamdrup (2009) avec leur effet sur TA (rouge) et DIC (noir) dans les eaux interstitielles. La respiration anaérobie produit des espèces chimiques réoxydables (sauf la dénitrification) qui sont représentées en vert.



diffusion moléculaire et l'advection verticale due à l'accumulation du sédiment.

Pour expliquer les forts flux de TA et DIC observés à travers l'interface eau-sédiment dans le prodelta du Rhône, il est possible qu'il y ait soit de la dissolution massive de carbonates, soit une forte minéralisation anaérobie couplée avec de la précipitation d'espèces réduites. L'état de saturation ( $\Omega \gg 1$ ) des eaux porales et des eaux de fond par rapport aux carbonates de calcium et la diminution des concentrations de  $\text{Ca}^{2+}$  dans les sédiments indiquent que la dissolution de carbonates peut être exclue. Sans la précipitation des espèces réduites dans les couches anaérobiques du sédiment, la consommation d'oxygène augmenterait au même niveau que les flux de DIC et l'alcalinité seraient consommées par la réoxydation des espèces réduites ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{HS}^-$ ...). La dénitrification contribue aux flux de TA dans cette zone, mais seulement de manière mineure (Pastor et al., 2011a). Comme l'a montré le rapport entre DIC produit et sulfates consommés dans les sédiments du prodelta du Rhône, la grande majorité de DIC et TA est produite par la sulfato-réduction et par l'oxydation anaérobie de méthane.

### Conséquences des flux de TA et de DIC

L'ensemble des réactions anaérobiques produit des quantités importantes de TA et de DIC et génère des flux de TA et DIC vers l'interface eau-sédiment. Les processus dans la couche oxiqne peuvent diminuer les flux de TA de manière significative si les espèces réduites restent mobiles. Comme la respiration oxiqne ajoute du DIC, les flux de DIC nets sont plus forts que les flux de TA. En conséquence, le pH dans les eaux surnageantes diminue, et le facteur de Revelle augmente. Avec un facteur de Revelle plus élevé, la capacité tampon des eaux de fond envers une augmentation du  $\text{CO}_2$  atmosphérique diminue. L'effet des flux de TA est d'atténuer ces effets par rapport à une situation où seulement du DIC sort du sédiment. Un autre effet de cette forte production de TA est que les eaux interstitielles sont sursaturées par rapport aux carbonates de calcium dans toute la zone malgré la forte production de DIC et l'acidification associée.

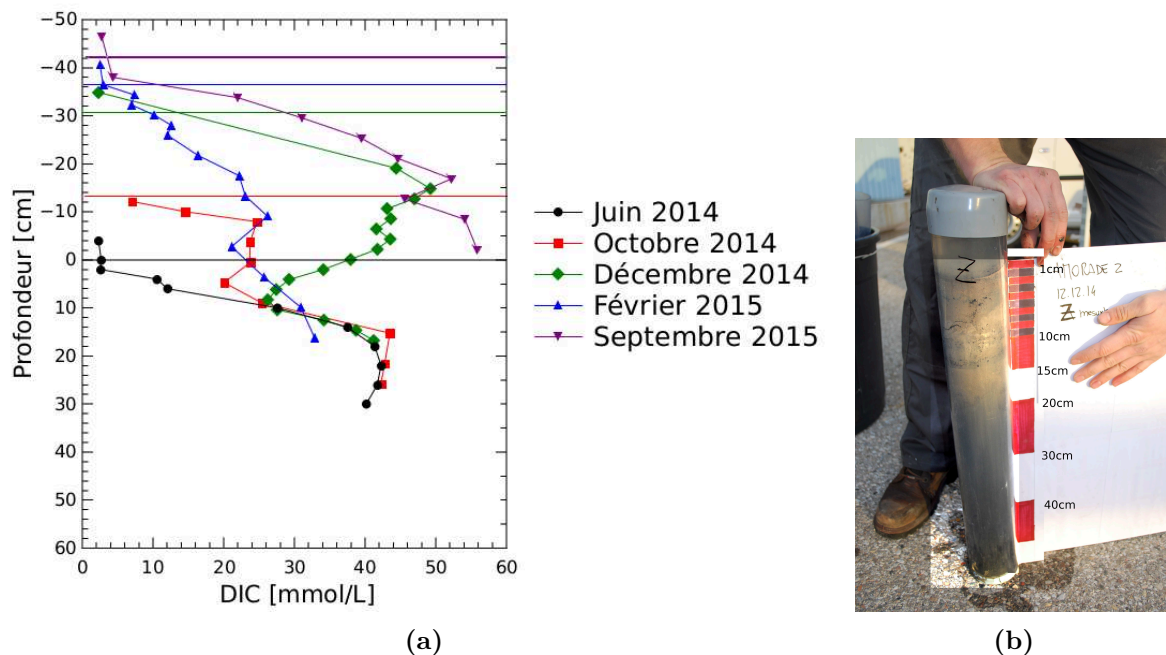
## 7.2 L'importance de la production primaire fluviale dans le cycle du carbone

L'analyse du ratio C :N et de la signature en  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\Delta^{14}\text{C}$  du DIC dans les eaux interstitielles donne des informations sur l'origine de la matière organique qui est minéralisée dans les sédiments. Le chapitre 5 a montré que la MO minéralisée proche de l'embouchure est un mélange de MO d'origine terrestre, de la production primaire fluviale et de la MO marine autochtone. La proportion de MO importée par le Rhône est élevée proche de l'embouchure et diminue vers le large. La signature isotopique du DIC est en contraste avec la signature du carbone particulaire, ce qui indique que la minéralisation est très sélective. La MO «jeune» et réactive est minéralisée d'abord, surtout celle d'origine fluviale proche de l'embouchure très appauvrie en  $^{13}\text{C}$  ( $\delta^{13}\text{C} = -25$  à  $-27\text{‰}$ ) enrichie en  $^{14}\text{C}$  ( $\Delta^{14}\text{C} = 400$  à  $500 \text{‰}$ ) et plutôt d'origine marine au large avec des valeurs de  $\delta^{13}\text{C}$  proche de  $-22 \text{‰}$ . Dans le sédiment, les signatures en  $\delta^{13}\text{C}$  sont proches, mais significativement plus basse en  $\Delta^{14}\text{C}$ . Les sols du bassin versant du Rhône sont également plutôt appauvris en  $\Delta^{14}\text{C}$ . La MO minéralisée dans le prodelta du Rhône est donc probablement fortement influencée par la production primaire fluviale comme l'ont proposé Bourgeois et al. (2011), Higuera et al. (2014), Galeron et al. (2015) et Harmelin-Vivien et al. (2010). Les crues peuvent apporter des grandes quantités de MO terrestre, mais cette matière est souvent moins réactive et elle est préservée comme fraction refractaire dans les sédiments et sera sans doute en grande partie enfouie.

## 7.3 Les sédiments du prodelta du Rhône - constamment en état non stationnaire ?

### 7.3.1 Variations temporelles

Le chapitre quatre a démontré que les sédiments proche de l'embouchure du Rhône se trouvent constamment hors de l'état d'équilibre. La fréquence des perturbations (événements de résuspension, crues etc.) est trop élevée pour que leurs effets soient 'effacés' par la diffusion et les réactions dans le sédiment. De plus, cette zone est soumise à des variations saisonnières de température et de l'apport de matériel fluvial. La figure 7.4a montre la situation à la station Z entre Juin 2014 et Septembre 2015 pour les concentrations de DIC dans les eaux



**Figure 7.4** – (a) Profils de concentrations de DIC dans les sédiments de la station Z entre Juin 2014 et Septembre 2015; (b) Photo de la carotte prise en Décembre 2014. Les niveaux de l'interface eau-sédiment sont marqués par des lignes horizontales. La graduation verticale correspond à l'interface eau-sédiment initiale.

porales. Après deux mois avec un faible débit du Rhône (débit moyen de  $960 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ ), nous avons échantillonné la première carotte en Juin 2014. Le gradient apparaît lisse et montre une forte croissance avec la profondeur. La situation a drastiquement changée en Octobre 2014 après une crue importante du Rhône (débit jusqu'à  $5360 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ ). Antonelli et al. (2008); Cathalot et al. (2010) ont montré qu'une couche de sédiment de plus que 10 cm peut être déposée durant une seule crue. Le dépôt de sédiment a provoqué la rupture du profil de DIC. L'ancien gradient est toujours bien visible en bas du profil, mais pas dans la couche de surface où un nouveau gradient est en train de se former. En Novembre, deux autres crues ont eu lieu avec des pointes de débits jusqu'à  $7120 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ . Nous avons pu obtenir un profil de DIC en Décembre 2014 qui montre des fortes variations de concentrations. En haut, les concentrations sont fortes, mais elles montrent un minimum vers 40 cm de profondeur pour ré-augmenter en dessous. Sur la photo de la carotte prise en Décembre 2014 après la crûe à la station Z, on peut reconnaître les différents dépôts grâce à une différence de couleur entre l'ancien sédiment et le nouveau dépôt (fig.7.4a). Apparemment, la dernière crue aurait déposé plus de 20 cm de sédiment. Il est possible que le matériel organique transporté par la crue d'Octobre soit moins réactif que le matériel transporté en Novembre. En Février 2015,

le profil de DIC est revenu à un aspect 'classique', mais avec des concentrations plus faibles qu'au début de l'été. Le profil mesuré en Septembre 2015 montre le plus fort gradient de DIC, qui résulte probablement de l'accumulation de MO réactive (= du phytoplancton) pendant tout l'été. Sur l'année, on peut en retenir que des larges apports de sédiment ont eu lieu pendant la période hivernale. Pendant l'été, les apports étaient plus limités, mais sans doute plus réactifs.

Par diffusion, le DIC peut migrer en une année sur une distance d'environ 18 cm dans le sédiment :

$$l = \sqrt{2 \cdot D_s \cdot t} = \sqrt{2 \cdot 5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s} \cdot 365 \cdot 24 \cdot 3600 \text{ s}} \approx 18 \text{ cm} \quad (7.7)$$

$D_s$  : coefficients de diffusion corrigé par rapport à la tortuosité

Avec des vitesses de sédimentation supérieures à 40 cm yr<sup>-1</sup>, le DIC produit à plus de 20 cm de profondeur ne peut pas diffuser jusqu'à la surface (il peut seulement y arriver en cas de bioirrigation ou d'événement d'érosion majeur). Cela veut dire que le stock de carbone dans ces sédiments n'est pas seulement sous forme solide (POC, PIC), mais probablement en grande partie en solution (DIC, DOC). Néanmoins, la contribution de la phase dissoute demeure négligeable par rapport à la phase solide.

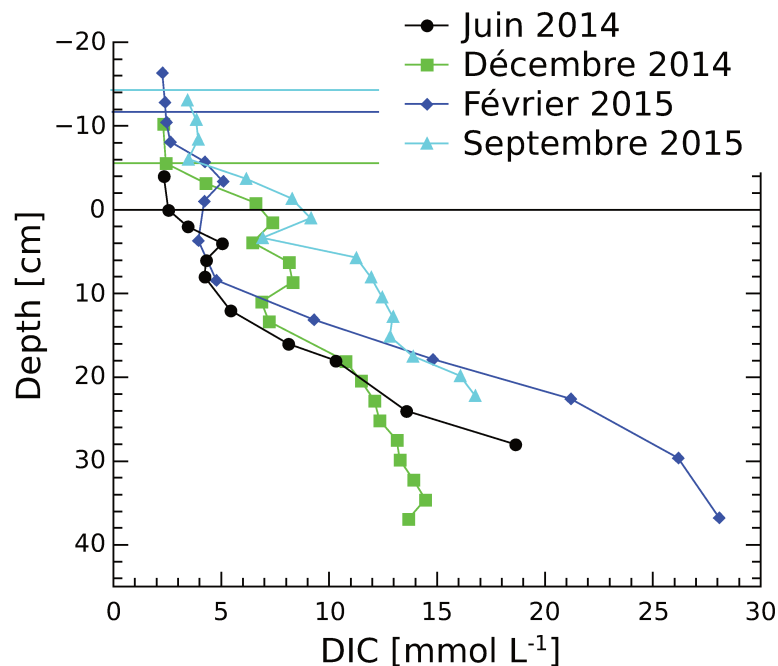
Malgré tous ces effets, l'ordre de grandeur des flux diffusifs calculés avec la loi de Fick à partir des profils d'eaux interstitielles dans le chapitre 4 correspond aux flux mesurés directement *in situ* par la chambre benthique (Tableau 7.1).

Vers le large, la vitesse de sédimentation diminue ainsi que l'intensité des perturbations, à la fois les dépôts des crûes et l'influence des tempêtes. La même série temporelle de profils de DIC à la station AK montre beaucoup moins de variabilité temporelle qu'à la station Z (Figure 7.5).

### 7.3.2 Caractéristiques biogéochimiques permanentes

Malgré les fortes variations saisonnières et intra-annuelles, les résultats des campagnes Carbodelta-II, DICASE et AMOR-B-Flux montrent les mêmes tendances générales.

Par exemple, le rapport TA/DIC mesuré dans les eaux interstitielles pendant les trois campagnes de terrain au prodelta du Rhône reste toujours proche de 1 avec de très bonnes corrélations ( $r^2 > 0.99$ , Figure 7.6). Il est donc probable qu'il n'y a pas de changement quali-



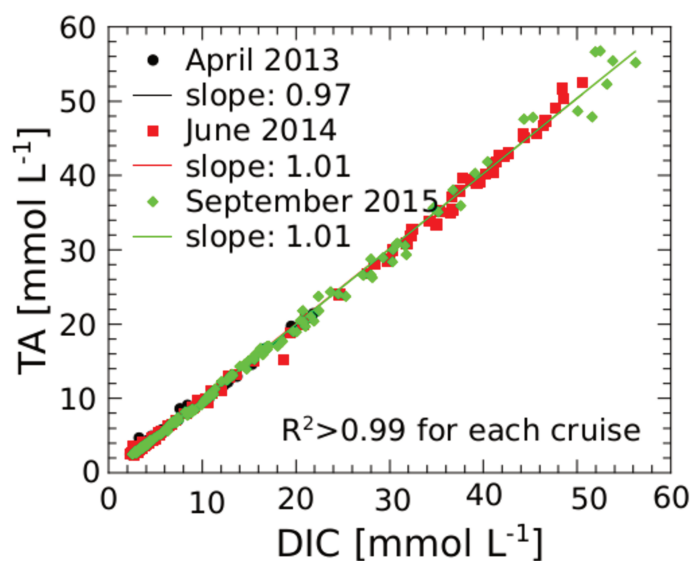
**Figure 7.5** – Profils de concentrations de DIC dans les sédiments de la station AK entre Juin 2014 et Septembre 2015

tatif des processus diagénétiques dans ces sédiments. En effet, le ratio  $\frac{\Delta DIC}{\Delta SO_4^{2-}}$  mesuré dans les eaux interstitielles pendant les campagnes DICASE (Juin 2014) et AMOR-B-Flux (Septembre 2015) restent entre -1.5 et -1.65 et indiquent la dominance de la sulfato-réduction dans la production du DIC.

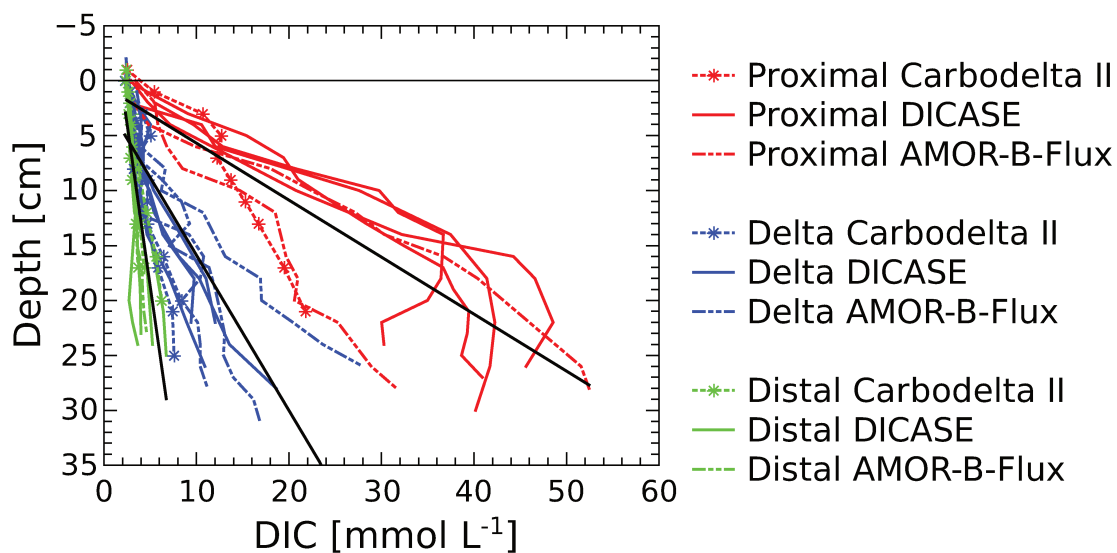
Malgré de fortes hétérogénéités dans le sédiment, les gradients de DIC mesurés dans les trois zones définies par Got and Aloisi (1990) restent toujours groupés. (Figure 7.7). Si on utilise les gradients moyens de DIC (fig.7.7) pour chaque domaine, on peut estimer des flux diffusifs de DIC vers la surface du sédiment pour chacun des trois domaines en utilisant la loi de Fick (Tableau 7.1). Cette estimation est affectée par de fortes incertitudes due à l'hétérogénéité du système.

En prenant en compte la bonne correspondance entre les concentrations de DIC et de TA dans les eaux interstitielles, les flux anaérobiques de DIC et de TA sont égaux (chapitre quatre). Contrairement aux flux de DIC, le flux de TA va être réduit dans la couche oxiqne par la réoxydation des espèces réduites, dont l'intensité est plus difficile à estimer. Néanmoins, les mesures de flux *in situ* du chapitre quatre ont montré qu'à proximité de l'embouchure, les flux de TA sont comparables aux flux de DIC.

Ces estimations sont du même ordre de grandeur mais dans l'absolu plus faibles que les



**Figure 7.6** – Corrélation entre DIC et TA mesurées dans les eaux interstitielles extraites pendant les trois campagnes Carbodelta II, DICASE et AMOR-B-Flux.



**Figure 7.7** – Profils de DIC dans les eaux interstitielles mesurés en Avril 2013 (Carbodelta II), Juin 2014 (DICASE) et Septembre 2015 (AMOR-B-Flux). Les coefficients de détermination des regressions linéaires sont : 0.7641 dans le domaine proximal, 0.6757 dans le domaine prodeltaïque et 0.6140 dans le domaine distal.

**Table 7.1** – Estimation des flux diffusifs de DIC anaérobiques (FDDICa) pour les trois campagnes Carbodelta-II, DICASE et AMOR-B-Flux, des flux totaux de la campagne AMOR-B-Flux (FDICt) et des estimations de taux d’oxydation de POC par Lansard et al. (2009), se basant sur des flux d’O<sub>2</sub>, Pastor et al. (2011a), se basant sur une étude de modélisation et Toussaint (2013), se basant sur des flux d’O<sub>2</sub>. Tous les flux sont exprimés en mmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>.

Type de flux	Domaine proximal	Domaine deltaïque	Domaine distal
FDDICa	42.3±28.7	13.7±5.7	3.0±0.9
FDICt	54.9±37.6		10±1.0
Lansard et al. (2009)	39.2±3.2	20.7±4.3	17.4±4.2
Pastor et al. (2011a)	150	20	7.3
Toussaint (2013)	88.0±14.1	32.5±16	

estimations de flux de carbone minéralisé faites par Lansard et al. (2009); Toussaint (2013); Pastor et al. (2011a). Alors que les estimations de Lansard et al. (2009); Toussaint (2013) se basent sur des flux d’oxygène multipliés par un facteur de DIC :O<sub>2</sub> de la littérature, l’étude de Pastor et al. (2011a) prend explicitement la respiration anaérobique en compte.

Cette comparaison est affectée par des techniques utilisées différentes (mesures *in situ* de FDIC, de DOU ou de TOU, calcul à partir de gradients dans les eaux interstitielles, modélisation) et montre également la forte variabilité du système dans le temps. Par exemple, les mesures de DOU sur dix ans montrent que des variations d’un facteur 3 entre les années sont tout à fait possibles (Toussaint, 2013). Dans les sédiments proches de l’embouchure, le système diagénétique se trouve constamment en état de transition entre une perturbation et l’état stationnaire.

#### 7.4 La réponse des sédiments carbonatés à l’acidification des océans

La diagenèse précoce influence le pH dans les eaux interstitielles et dans l’eau de fond, mais il pourrait également être sensible aux changements de pH dans l’eau surnageante causés par l’acidification des océans. Les scénarios actuels prévoient une baisse de pH de 0.06 à 0.32 unités dans l’océan de surface d’ici la fin du XXI<sup>ème</sup> siècle (Orr et al., 2005; IPCC, 2013). Dans l’océan côtier, cette baisse de pH peut être accentuée à cause des eaux peu profondes, et par l’euthrophisation et l’hypoxie (Cai et al., 2011; Hagens et al., 2015).

Cette problématique très importante au regard de l’augmentation du CO<sub>2</sub> atmosphérique et son transfert vers l’océan a pu être abordée par une expérience effectuée au LOV. Cette expérience se place dans le cadre du projet ACIBIOS qui a eu lieu dans la rade de Ville-

franche sur Mer et consistait en une incubation de sédiments avec de l'eau de mer acidifiée. Ces sédiments sont carbonatés, riches en matière organique et soumis à une vitesse de sédimentation de  $1 \text{ mm yr}^{-1}$ .

Dans les sédiments, les gradients de pH causés par la diagenèse précoce peuvent atteindre plus que 0.6 unité sur quelques millimètres (voir chapitres trois et cinq). L'acidification accroît le phénomène de baisse de pH déjà présent à la surface du sédiment. L'expérience a montré que la dissolution de carbonates à la surface du sédiment tamponne le pH du système diagénétique de manière quasi instantanée. Cette dissolution génère également des flux de TA importants vers la colonne d'eau. Si le pouvoir tampon peut être maintenu sur une longue durée, cela dépend surtout du contenu et de l'apport de carbonates de calcium à la surface du sédiment.

Dans un système comme le prodelta du Rhône, où la majorité des carbonates proviennent des sources terrestres, il est fort probable que l'apport de carbonates soit suffisamment élevé pour maintenir une forte concentration dans les sédiments de surface, même si le pH de l'eau de fond baisse. Aux stations proches de l'embouchure, l'acidification aurait comme conséquence probable de renforcer les flux d'alcalinité naturellement forts par dissolution de carbonates. La situation change quand on s'éloigne de l'embouchure et de la source de carbonates allochtones (Rhône). Dans ce cas, l'acidification des eaux de fond sera atténuée du moins pendant tout le temps nécessaire pour dissoudre les carbonates disponibles.

## 7.5 Perspectives

Cette thèse répond à un certain nombre de questions :

- La diagenèse anaérobie dans un environnement riche en fer réactif produit des forts flux de TA, ce qui mène à une forte sursaturation des eaux interstitielles par rapport aux carbonates de calcium.
- Ces flux de TA jouent également un rôle important dans le cycle du carbone en tant que pompe anaérobie.
- Dans le prodelta du Rhône, les processus anaérobiques dominants de minéralisation de la MO sont la sulfato-réduction et l'AOM.
- Le phytoplancton fluvial est la source préférentielle de MO minéralisée par les microorganismes vivants dans le sédiment.



- L'effet de l'acidification des océans cause ou renforce la dissolution de carbonates à la surface des sédiments, ce qui tamponne le reste du système sédimentaire.

### 7.5.1 Variabilité temporelle

Ma thèse et les travaux précédents ont été montrés que le système diagénétique dans le prodelta du Rhône est très variable dans le temps. Pour mieux comprendre les dynamiques du système et si on souhaite quantifier son rôle dans le cycle du carbone, il faudrait effectuer un programme de monitoring. Ce programme peut consister en l'utilisation de la station benthique qui mesure des profils d'oxygène pendant plusieurs mois et pourra être complétée par des séries temporelles de carottage à une même station.

### 7.5.2 FeS ou FeS<sub>2</sub>

L'intensité de la pompe anaérobie est dépendante de la non-réoxydation des espèces réduites dans la couche oxic et elle fonctionne si ces espèces précipitent dans les couches anaérobiques. Néanmoins, certaines réactions de précipitation peuvent consommer du TA alors que d'autres peuvent en produire. Alors que la précipitation de FeS consomme du TA, la formation de FeS<sub>2</sub> en produit. L'intensité de ces précipitations et leur relation peuvent jouer un rôle dans la production ou consommation de TA dans les sédiments anaérobiques et modifier le rapport TA/DIC. Il faudrait donc estimer la stoechiométrie et la suite de ces réactions pour compléter la compréhension sur les origines des flux de TA et de DIC.

### 7.5.3 ACIBIOS-II combinaison de paramètres et du cycle journalier

L'expérience ACIBIOS fut conçue comme une expérience d'exploration pour estimer la réponse des sédiments côtiers à l'acidification des eaux surnageantes. Les moyens et le temps disponibles pour cette expérience étaient malheureusement limités, mais les résultats sont très explicites.

Pour mieux contraindre la réponse des sédiments à l'acidification, il serait souhaitable de répéter l'expérience sur une durée plus longue (plusieurs mois) avec plusieurs niveaux de pH différents, de préférence en faisant varier également la température dont l'augmentation accompagne l'acidification (à cause de l'effet de serre). Il a été démontré que des organismes réagissent de manière différente au changement d'un stresser ou à des changements multiples

de plusieurs stressseurs.

Concernant la réponse de la faune, il serait important de maintenir un cycle jour-nuit. A 20 m de profondeur, la lumière pénètre jusqu'au fond et rend la photosynthèse possible. En fonction de la disponibilité de lumière, ces eaux sont dominées par la respiration ou par la photosynthèse. Cox et al. (2016) a mis en évidence que les variations journalières de pH dans l'eau autour les herbiers Posidonies peuvent atteindre 0.2 unité de pH, ce qui s'approche de l'acidification moyenne des océans projetée d'ici la fin du siècle.

#### 7.5.4 Un piégage de CO<sub>2</sub> dynamique ?

Dans les sédiments du prodelta du Rhône, le DIC peut migrer par diffusion moléculaire sur environ 18 cm ( $\pm 2$  cm en fonction de la température) par année. A l'embouchure, les taux d'accumulation de sédiment peuvent atteindre jusqu'à 40 cm yr<sup>-1</sup>. Par conséquent, le DIC produit en dessous de 20 cm ne pourra jamais s'échapper de ce sédiment tant que le taux de sédimentation reste aussi élevée et en absence de resuspension majeure. La vitesse de migration du DIC peut être augmentée de manière significative, si le sédiment est irrigué par l'activité de la macrofaune et temporairement par du mélange induit par des vagues, des événements d'érosion lors des tempêtes et par le chalutage. A l'heure actuelle, il existe peu de données sur les mécanismes de transport dans les sédiments du Rhône, mais il est fort probable que l'approche 'classique' de réduire les mécanismes de transport à la diffusion moléculaire et à la biodiffusion près de la surface est insuffisante pour décrire ce système particulier.

Le mélange du sédiment et de l'eau interstitielle peut aussi avoir un impact important sur la réoxydation des espèces réduites et le recyclage du fer et du soufre dans les sédiments (van Velde and Meysman, 2016).

Il faudrait donc réussir à mesurer les flux de DIC et de TA *in situ* pendant un événement de mélange ou d'érosion.

#### 7.5.5 Modélisation de la diagenèse précoce avec le modèle BRNS

Nos données sur la diagenèse précoce dans les sédiments du prodelta du Rhône sont assez conséquentes, mais il y a certains paramètres qui restent difficiles à estimer. D'un côté, les incertitudes sur les flux de DIC et de TA restent élevées et de l'autre côté, le flux de matière

organique reste assez incertain. Une possibilité pour estimer ces paramètres est d'utiliser l'outil de la modélisation. Il est également nécessaire d'avoir recours aux modèles pour obtenir des projections sur l'évolution du système dans le futur.

La diagenèse précoce du prodelta du Rhône a été l'objet de modélisation avec le modèle OMEXDIA (Pastor et al., 2011a) initié par Soetaert et al. (1996). Ce modèle se focalise sur la minéralisation de la matière organique de manière générale, mais regroupe les processus anaérobiques et leurs produits réduits comme consommateurs d'oxygène (oxygen demand units, ODU) et n'est pas bien adapté pour l'estimation des flux de TA.

Avec l'aide de Sandra Arndt et Valdis Krumins, j'ai commencé à utiliser le «Biogeochemical Reaction Network Simulator» (BRNS) présenté dans (Krumins et al., 2013). La force de ce modèle diagénétique en 1D est d'être capable d'estimer les flux de TA et de DIC à travers l'interface eau-sédiment. Sa performance a été démontrée et testée dans une étude sur la sensibilité des flux de TA et DIC aux changements globaux. Par rapport aux particularités du prodelta du Rhône, il est possible dans ce modèle d'imposer une sédimentation discontinue et d'augmenter la résolution temporelle pour s'approcher de l'état non-stationnaire permanent observé dans cette région. A l'aide de ce modèle, on pourra quantifier les flux de DIC et TA à travers l'interface eau-sédiment pour certaines stations. Vu que nous avons mesuré ces flux durant la campagne AMOR-B-Flux, le modèle peut être bien contraint. En même temps, la modélisation permet de quantifier des flux et réactivités du POC incorporé dans les sédiments et d'estimer la quantité de POC enfoui. Faire une telle étude avec des pièges à particules sera très difficile dans un tel environnement.

Finalement, le modèle permet également d'étudier les impacts de l'acidification des océans sur les sédiments côtiers en variant les conditions aux limites et en confrontant les résultats aux mesures de l'expérience ACIBIOS.

### **7.5.6 Les pressions anthropiques sur les systèmes estuariens**

Les régions estuariennes se trouvent exposées à de multiple stressseurs anthropiques : Le réchauffement climatique, l'acidification des océans, l'eutrophisation, l'augmentation de l'apport de matière organique, l'hypoxie etc. Ces stressseurs peuvent interagir et se renforcer ou s'affaiblir mutuellement en changeant les écosystèmes côtiers. Il est donc important d'inclure ces interactions dans les recherches sur le futur des écosystèmes marins côtiers et de mener

des comparaisons entre des systèmes contrastés comme le prodelta du Rhône (environnement bien oxygéné) et d'autres régions estuariennes comme le delta du Mississippi (environnement avec hypoxie saisonnière). A cause du fort couplage pélagique benthique, les flux d'échange entre les sédiments et la colonne d'eau peuvent potentiellement renforcer ou contrebalancer ces pressions anthropiques. Mais à l'heure actuelle, la réponse des sédiments à ces stressseurs multiples est mal connue. L'élaboration d'un projet focalisé sur le rôle des sédiments dans un contexte d'hypoxie et d'acidification pourrait faire progresser les connaissances dans ce domaine.



## Annexes

### 7.6 Relations entre DIC, TA et S à l'embouchure du Rhône

La figure 7.8 montre la variation des concentrations de DIC et TA en fonction de la salinité. On observe clairement l'influence de l'eau du Rhône, avec des faibles salinités et chargé en DIC et TA. Les deux paramètres montrent une corrélation avec la salinité.

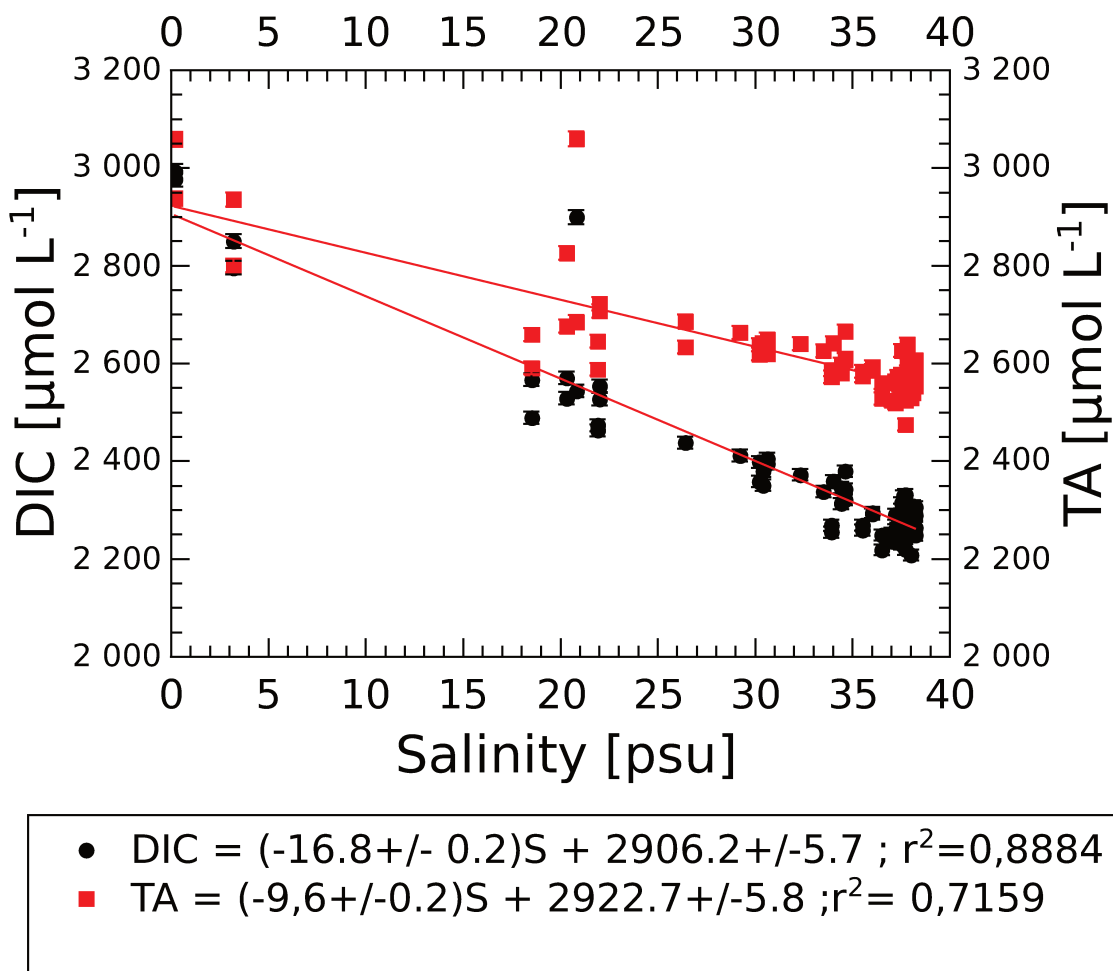


Figure 7.8 – Linear relationship between DIC, TA and salinity in the Rhône River estuary

## 7.7 Pression partielle de CO<sub>2</sub> dans les eaux du Rhône vers le large

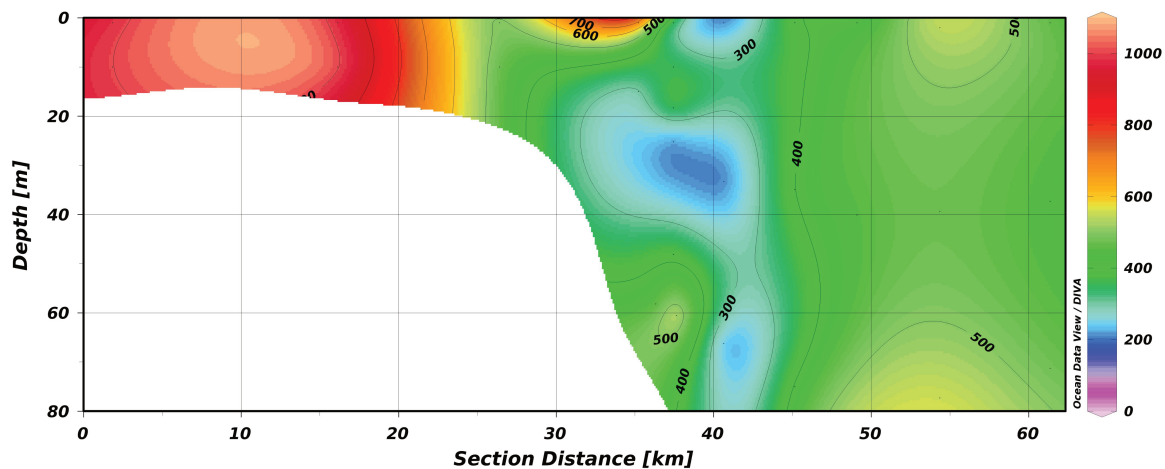


Figure 7.9 – Seawater pCO<sub>2</sub> calculated from TA and DIC measurements from the river mouth to the shelf

## 7.8 Consequences of DIC and TA fluxes for bottom water carbonate chemistry

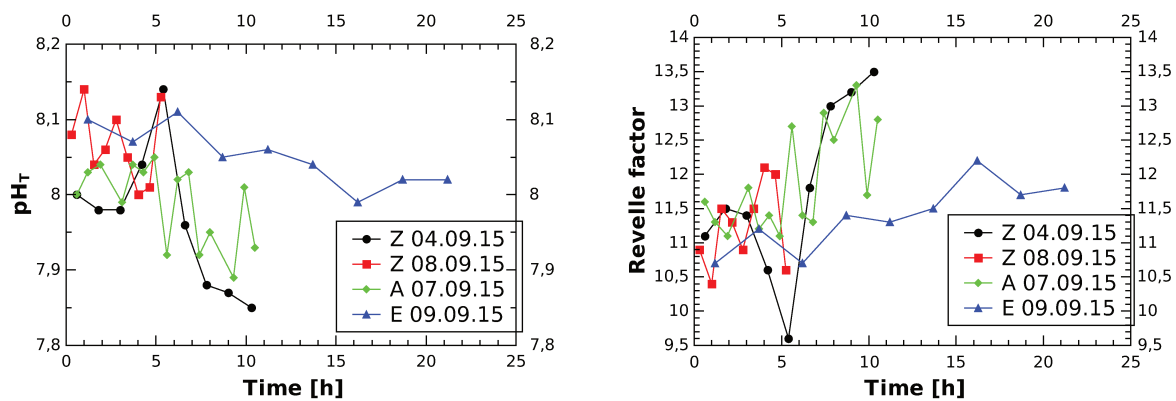
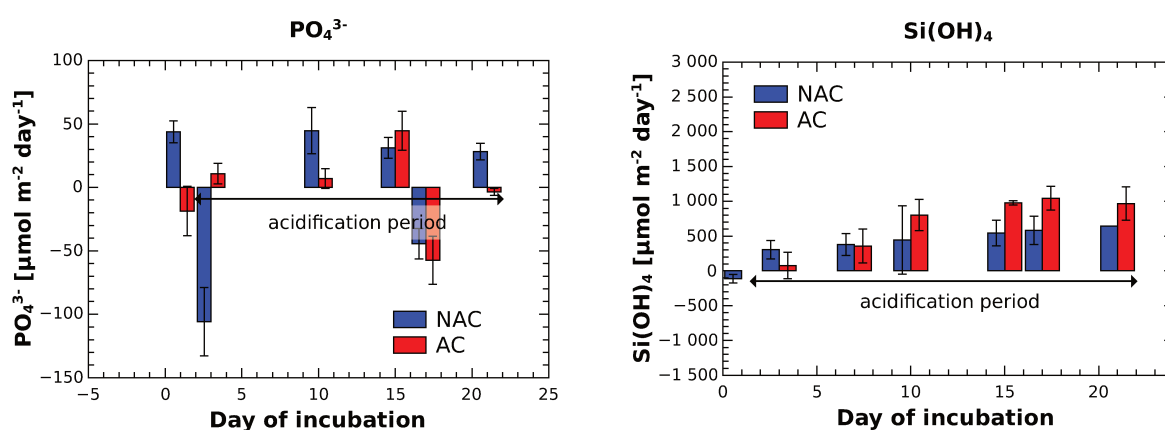


Figure 7.10 – Temporal evolution of pH and Revelle factor in the benthic chamber calculated from TA and DIC concentrations

## 7.9 Influence de l'acidification des océans sur des flux de silicates et phosphates



**Figure 7.11** – Variation des flux de SRP et  $Si(OH)_4$  à travers l'interface eau-sédiment causé par l'acidification

La figure 7.11 montre les variations des flux de SRP et  $Si(OH)_4$  dans les carottes acidifiées (AC) et non-acidifiées (NAC) pendant l'expérience ACIBIOS. Les flux de  $Si(OH)_4$  augmentent légèrement à cause de l'acidification. La dissolution des silicates peut donc contribuer aux flux de TA. Néanmoins, l'intensité de ces flux est très petite comparé à la variation des flux de TA. On peut donc conclure que l'essentiel des flux de TA est due à la dissolution des carbonates.

Les flux de SRP montrent des réponses plutôt chaotiques dans les deux sets de carottes incubées et pas de réponse particulière à l'acidification.



### 7.10 Les paramètres du titrateur d'alcalinité (TIM) pour 3 ml

mode :	IP dynamique
température :	saisie
mode :	IP dynamique
température :	saisie
nombre d'essais :	1
mise à terre :	référence
blanc :	non

electrode :	pHC3359-8
réactif :	Hcl 0,01M
mode précoulé :	pH/mV
précoulé jusqu'à :	0,0mV
Tempo. de départ :	00min30s
Volume max :	30,000ml
sens titrage :	mV croissant
point d'arrêt :	210mV
titrage en retour :	non
dose dynamique :	10
dose max :	0,10ml
Filtre incrémentiel :	0
Rejet d'inflexion :	10
vitesse :	0,50ml/min
stabilité :	18,0mV/min
acceptation :	0min30s
nombre P.I. :	1
arrêt après dernier P.I. :	non
sortie auxiliaire :	non

coordonnées du point d'inflexion

min :	80mV
max :	200mV

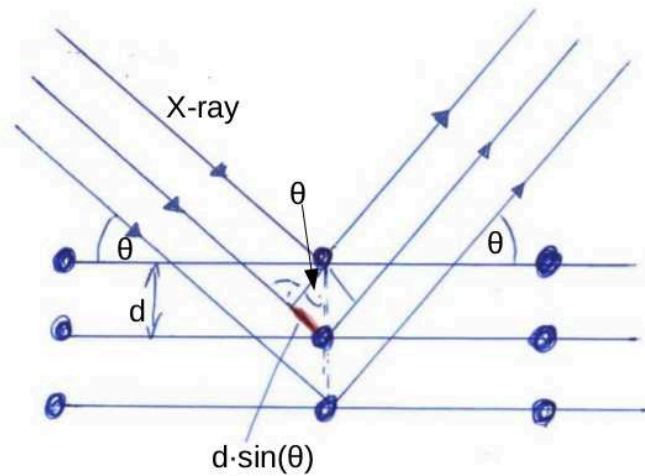


Figure 7.12 – Interférence de rayons-X sur un réseau cristallin

### 7.11 Interférences de rayons-X sur un réseau cristallin

Un cristal est un arrangement régulier d'atomes, molécules ou d'ions. Sous arrangement régulier, on comprend la répétition d'un motif (maille). Chaque maille est définie par trois vecteurs de base qui définissent trois séries de plans cristallins. Ces plans sont nommés selon les indices de Miller ( $hkl$ ). La distance entre ces plans est de l'ordre de quelques Å. On peut donc voir un cristal comme une grille d'interférences pour des longueurs d'ondes inférieures à  $10^{-10}$  m. La distance entre les plans cristallins  $d$  peut être considérée comme la constante de réseau. Les rayons-X ont une longueur d'onde de l'ordre  $10^{-12}$  m et sont donc appropriés pour analyser des réseaux cristallins. En fonction de l'angle  $\theta$  avec lequel un rayon-X rencontre une série de plans cristallins, il peut y avoir des interférences constructives ou destructives. La figure 7.12 schématise la diffraction de rayons-X cohérentes et monochromatiques de longueur d'onde  $\lambda$  à l'encontre d'un réseau cristallin dont les plans sont espacés de la distance  $d$ . La différence de marche entre les rayons qui rencontrent des plans différents est égale à  $2 \cdot d \cdot \sin(\theta)$ . Les maxima d'interférence sont obtenues à l'angle de réflexion de Bragg  $\theta_B$  :

$$2 \cdot d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda \quad (7.8)$$

Pour obtenir un diffractogramme, il faut donc enregistrer l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de l'angle  $\theta$  et identifier les maxima. En connaissant la longueur d'onde et l'angle incident, on peut calculer la distance  $d$ . Chaque minéral possède des distances de plans cristallins caractéristiques et ainsi des angles de Bragg caractéristiques. En com-

parant la position des pics de Bragg avec une base de données, on peut identifier le minéral en question. Ceci est le principe de l'analyse de structure des rayons-X sur un monocristal idéal. Si l'échantillon est une poudre, dont les cristaux sont orientés de manière arbitraire, on observe tous les angles caractéristiques de diffraction en même temps. Il est à noter que les maxima peuvent se trouver en dehors du plan source-échantillon-détecteur car ils se forment des «cones de diffraction». Ainsi la rotation d'un échantillon de poudre peut changer l'image obtenue au détecteur. Pour pallier ce problème, on peut mettre la poudre en rotation et mesurer sur une période assez longue. Ainsi, on obtient une sorte d'intégration sur tous les maxima se trouvant sur le même «cercle de diffraction».

## 7.12 Préparation d'un échantillon de poudre pour l'analyse DRX

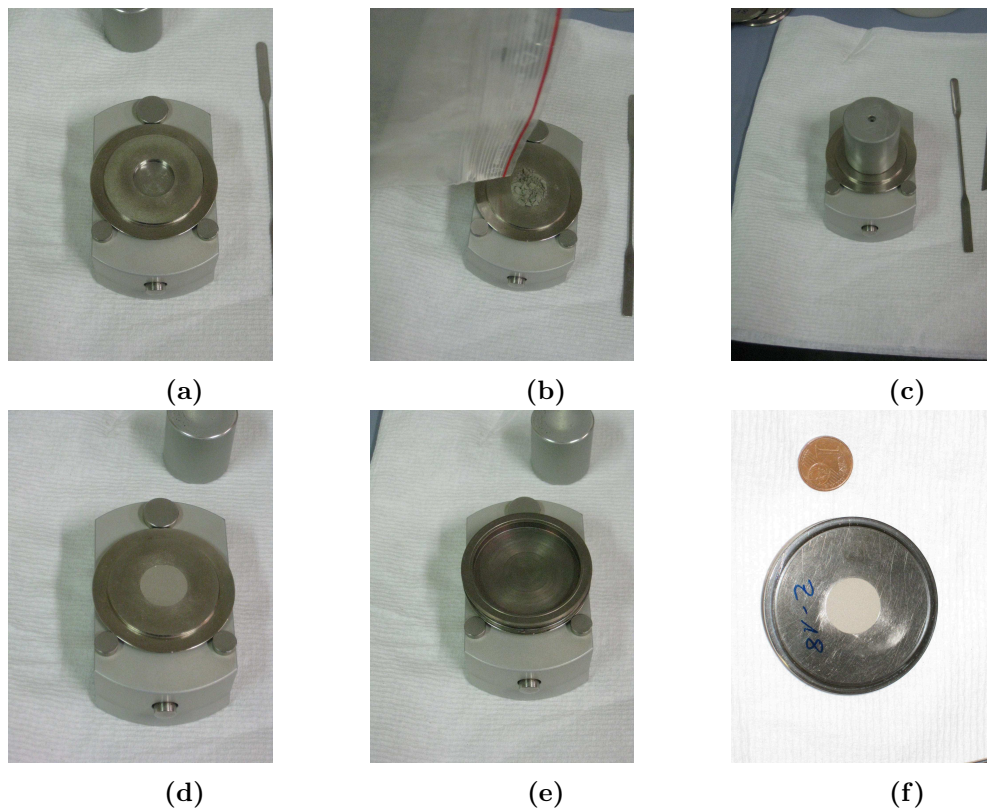
La résolution d'un diffractogramme de rayons-X dépend du temps d'acquisition, de la taille et de la qualité des cristaux. Plus les cristaux sont petits et mieux ils sont cristallisés, plus les pics sont fins. Pour diminuer la taille des cristaux, les sédiments ont été broyés à une taille de grain inférieure à  $20\mu$  sous éthanol et avec peu de pression pour éviter de transformer des éventuels cristaux d'aragonite en calcite.

Si on dispose de suffisamment de poudre de l'échantillon, on peut préparer un volume de poudre qui va ensuite être analysé en DRX. Il est important que la surface de l'échantillon soit plane et que les échantillons soient tassés de la même manière ce qui influence la profondeur de pénétration du rayon-X dans la poudre. Sur la figure 7.13, on voit le matériel utilisé pour la préparation d'un échantillon de poudre et la suite des photos sur la figure 7.14 montre les étapes de préparation.

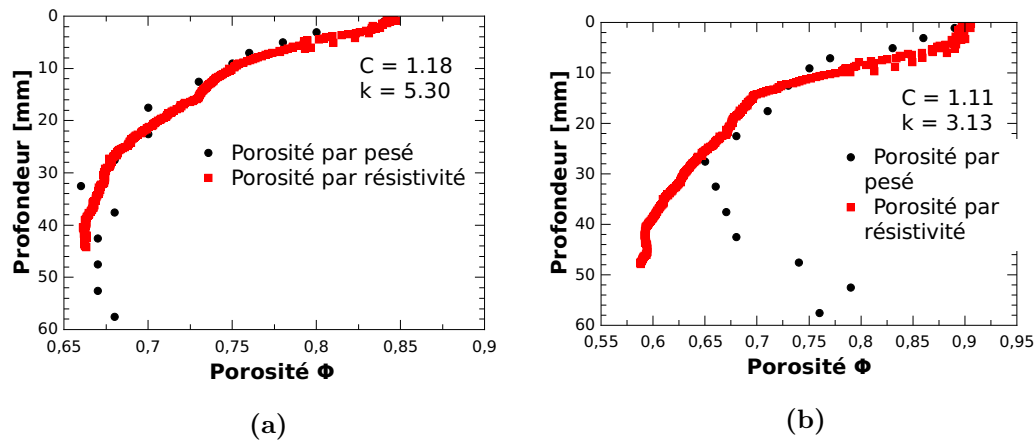
La plaque de surface est posée à l'envers sur l'appui de portoir (7.14a). La surface de l'appui doit être plane et propre, car elle va former la surface de l'échantillon à la fin. Le trou de la plaque de surface est ensuite rempli avec l'échantillon (7.14b) et le tout est tassé avec le piston (7.14c). On peut s'aider d'une spatule ou d'une lame de rasoir pour placer la poudre au bon endroit. S'il y a des vides trop importants dans le bulk, l'échantillon pourrait s'effondrer pendant l'analyse et changer l'orientation des cristaux. Une fois tassé (7.14d), on fixe le portoir de l'échantillon sur la plaque de surface (7.14e) et retourne l'emble à l'orientation horizontale (7.14f).



**Figure 7.13** – Matériel pour préparer un échantillon de poudre à l'analyse DRX : Portoir de l'échantillon (a) ; plaque de surface (b) ; appui pour le portoir (c) ; piston (d) ; spatule et lame de rasoir (e)



**Figure 7.14** – Préparation d'un échantillon de poudre pour une analyse DRX



**Figure 7.15** – Comparaison des porosités mesurées par pesée de sédiment humide et sec et par calcul à partir des profils de résistivité. A la station K, les deux techniques montrent un bon accord, mais à la station AK, les profils divergent en dessous de 3 cm.

### 7.13 Comparaison de la mesure de porosité par pesée et par résistivité

Nous avons systématiquement mesuré la porosité avec les deux techniques, par pesée et par résistivité, lors de nos campagnes au prodelta du Rhône. La difficulté avec le calcul à partir des mesures de résistivité et du facteur de formation est la détermination des deux constantes numériques  $C$  et  $k$  qui dépendent beaucoup de la nature locale du sédiment. Pour les déterminer, nous avons ajusté la courbe de porosité calculée au profil de porosité obtenu par pesée, donc les deux techniques ne sont pas vraiment indépendantes dans ce cas. La figure 7.15 montre les profils de porosité obtenues par pesée et par calcul à partir des mesures de résistivité pour deux stations au prodelta du Rhône. A la station K, on réussit bien d'accorder les deux profils (fig.7.15a), mais à la station AK, les profils divergent en profondeur (figure 7.15b). Cette divergence peut être liée à l'hétérogénéité et à la dynamique du sédiment. La diminution de porosité en profondeur peut signifier la présence d'un terrier, ou potentiellement un dépôt de crûe différent. On observe également que  $C$  et  $k$  varient beaucoup.

### 7.14 Mesures de calcium dissout et de $p\text{CO}_2$ dans la couche oxisque

Une des grandes difficultés à l'interprétation des résultats de l'expérience ACIBIOS était le fait que les flux de DIC et TA ont augmentés dans les carottes acidifiées, sans que nous soyons capables de mettre une variation des concentrations de calcium dissout en évidence. En plus nos calculs montrent une sursaturation des eaux interstitielles par rapport aux carbonates de calcium. La seule explication à ce phénomène était une dissolution de carbonates dans la

couche oxygène du sédiment. Des mesures de  $\text{Ca}^{2+}$  et de  $\text{pCO}_2$  dans la couche oxygène auront pu confirmer (ou casser) cette hypothèse.

Pendant une visite dans le groupe de travail de Dirk de Beer au Max Planck Institut à Bremen, j'ai pu voir des microsensors de type Liquid Ion Exchange (LIX) pour mesurer des concentrations de  $\text{Ca}^{2+}$  à l'échelle sub-millimétrique. Le fonctionnement de ces capteurs se base sur l'échange d'ions à travers un liquide hydrophile situé dans une capillaire en verre dont la pointe mesure que quelques  $\mu\text{m}$  (Amman, 1986).

Il existent également des microcapteurs de  $\text{pCO}_2$ , mais ils sont compliqués à l'application (de Beer et al., 1997; Boudreau and Jorgensen, 2001). Un grand désavantage de ce type de capteurs est leur courte durée de vie de seulement quelques jours. En revanche, il y a encore beaucoup de développement en cours dans le domaine des microcapteurs, notamment dans les développements des micro-optodes, on observe parfois des démonstrations de performances prometteuses.

### 7.15 FTIR - une méthode rapide pour déterminer la minéralogie du sédiment

Une méthode très élégante pour identifier et quantifier des composantes solides est la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (Fourier Transform InfraRed spectroscopy, FTIR). Cette analyse se base sur le principe de la spectroscopie de Raman. Avec du rayonnement infrarouge monochromatique, on excite des liaisons moléculaires dans l'échantillon et mesure la réponse d'une molécule (nommé rayonnement de Raman). Une liaison moléculaire a plusieurs degrés de liberté, décrit par son Hamiltonien moléculaire, dans lequel elle peut être excitée. Ainsi chaque molécule a un spectre de résonance caractéristique. La différence de chemin entre le rayonnement émis et reçu est mesuré dans une configuration qu'on appelle Michelson interféromètre. Il s'agit de couper le rayon émis avec un miroir semi-transparent. Puis les deux parties du rayon sont réfléchies avec des miroirs pour revenir au point de départ. Un des deux rayons va traverser l'échantillon, ce qui le retarde par rapport à l'autre. On enregistre cette différence de temps et applique une transformation de Fourier au signal. Ainsi, on obtiens les modes de résonance de la molécule. Pour l'analyse, on ne se restreint pas à une longueur d'onde, mais balaye l'échantillon avec du rayonnement infrarouge et enregistre la réponse pour chaque longueur d'onde. Le temps d'analyse par échantillon est inférieur à 5 minutes. La rapidité est un grand avantage de cette technique d'analyse qui est non de-

structive et ne nécessite pas des grandes volumes d'échantillon. En plus, elle est applicable à tout état de matière.

Avec l'aide de Julius Nouet, j'ai effectué une série de tests sur des échantillons de sédiment de la campagne DICASE au laboratoire des Geosciences à l'université de Paris Sud (Geops). Les spectres étaient bien définis, mais le Geops ne possède pas le logiciel (très couteuse) nécessaire pour déconvuluer les spectres pour la calcite et l'aragonite, donc je n'ai pas poursuivie cette technique d'analyse très prometteuse.

## Bibliographie

- Aguilera, D. R., Jourabchi, P., Spiteri, C., and Regnier, P. (2005). A knowledge-based reactive transport approach for the simulation of biogeochemical dynamics in Earth systems : Earth System Dynamics. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 6(7) :1–18.
- Ahn, J.-W., Kim, J.-H., Park, H.-S., Kim, J.-A., Han, C., and Kim, H. (2005). Synthesis of Single Phase Aragonit Precipitated Calcium Carbonate in  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaOH}$  Reaction System. *Korean Journal of Chemistry*, 22(6) :852–856.
- Aller, R. and Aller, J. (1992). Meiofauna and solute transport in marine muds. *Limnology and Oceanography*, 37(5) :1018–1033.
- Aller, R. C. (1998). Mobile deltaic and continental shelf muds as suboxic fluidized bed reactors. *Marine Chemistry*, 61 :143–155.
- Aller, R. C. and Blair, N. E. (2006). Carbon remineralization in the Amazon-Guianas tropical mobile mudbelt : A sedimentary incinerator. *Continental Shelf Research*, 26 :2241–2259.
- Aller, R. C., Blair, N. E., and Brunskill, G. J. (2008). Early diagenetic cycling, incineration, and burial of sedimentary organic carbon in the central Gulf of Papua (Papua New Guinea). *Journal of Geophysical Research*, 113 :1–22.
- Alperin, M. J., Blair, N. E., Albert, D. B., Hoehler, T. M., and Martens, C. S. (1992). Factors that control the stable carbon isotopic composition of methane produced in an anoxic marine sediment. *Global Biogeochemical Cycles*, 6 :271–291.
- Aminot, A. and K erouel, R. (2007). Dosage automatique des nutriments dans les eaux marines. M ethodes en flux continu. *Ed Ifremer-Quae*.
- Amman, D. (1986). *Ion-selective Microelectrodes : Principles, Design and Applications*. Springer Verlag, Heidelberg.



- Andersson, A. and Mackenzie, F. (2012). Revisiting four scientific debates in ocean acidification research. *Biogeosciences*, 9 :893–905.
- Andersson, A. J., Mackenzie, F. T., and Lerman, A. (2005). Coastal ocean and carbonate systems in the high CO<sub>2</sub> world of the anthropocene. *American Journal of Science*, 305 :875–918.
- Andersson, A. J., Mackenzie, F. T., and Lerman, A. (2006). Coastal ocean CO<sub>2</sub>-carbonic acid-carbonate sediment system of the Anthropocene. *Global Biogeochemical Cycles*, 20 :1–13.
- Andrews, D. and Bennet, A. (1981). Measurements of diffusivity near the sediment-water interface with a fine-scale resistivity probe. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45 :2169–2175.
- Antler, G., Turchyn, A. V., Herut, B., Davies, A., and Rennie, V. C. F. (2014). Sulfur and oxygen isotope tracing of sulfate driven anaerobic methane oxidation in estuarine sediments. *Estuarine Coastal Shelf Science*, 142 :4–11.
- Antonelli, C., Eyrolle, F., Rolland, B., Provansal, M., and Sabatier, F. (2008). Suspended sediment and <sup>137</sup>Cs fluxes during the exceptional December 2003 flood in the Rhone River, southeast France. *Geomorphology*, 95 :350–360.
- Archer, D. and Devol, A. (1992). Benthic oxygen fluxes on the Washington shelf and slope : A comparison of in situ microelectrode and chamber flux measurements. *Limnology and Oceanography*, 37(3) :614–629.
- Arndt, S., Jørgensen, B., LaRowe, D., Middelburg, J., Pancost, R., and Regnier, P. (2013). Quantifying the degradation of organic matter in marine sediments : A review and synthesis. *Earth-Science Reviews*, 123 :53–86.
- Arrhenius, S. (1896). On the Influence of Carbonic Acid in the Air upon the Temperature of the Ground. *Philosophical Magazine and Journal of Science*, 41 :237–276.
- Barry, J. P., Buck, K. P., Lovera, C. F., Kuhn, L., Whaling, P. J., Peltzer, E. T., Walz, P., and Brewer, P. G. (2004). Effects of Direct Ocean CO<sub>2</sub> Injection on Deep-Sea Meiofauna. *Journal of Oceanography*, 60 :759–766.

- Bates, N. R. (2007). Interannual variability of the oceanic CO<sub>2</sub> sink in the subtropical gyre of the North Atlantic Ocean over the last 2 decades. *Journal of Geophysical Research*, 112 :1–26.
- Bauer, J. E., Cai, W.-J., Raymond, P. A., Bianchi, T. S., Hopkinson, C. S., and Regnier, P. A. G. (2013). The changing carbon cycle of the coastal ocean. *Nature*, 504(7478) :61–70.
- Bauer, J. E. and Druffel, E. R. M. (1998). Ocean margins as a significant source of organic matter to the deep ocean. *Nature*, 392 :482–485.
- Beckler, J. S., Kiriazis, N., Rabouille, C., Stewart, F. J., and Taillefert, M. (2016). Importance of microbial iron reduction in deep sediments of river-dominated continental-margins. *Marine Chemistry*, 178 :22–34.
- Behrenfeld, M. J., Boss, E., Siegel, D. A., and Shea, D. M. (2005). Carbon-based ocean productivity and phytoplankton physiology from space. *Global Biogeochemical Cycles*, 19 :1–14.
- Ben-Yaakov, S. (1973). pH Buffering of Pore Water of Recent Anoxic Marine Sediments. *Limnology and Oceanography*, 18(1) :86–94.
- Berner, R. A. (1980). *Early Diagenesis : A Theoretical Approach*. Princeton University Press.
- Bickert, T. (2000). *Influence of geochemical processes on stable isotope distribution in marine sediments*, pages 309–334. H. D. Schultz and E. Zabel (eds), Berlin.
- Boehme, S. E., Blair, N. E., Chanton, J. P., and Martens, C. S. (1996). A mass balance of <sup>13</sup>C and <sup>12</sup>C in an organic-rich methane-producing marine sediment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(20) :3855–3848.
- Bonifacio, P., Bourgeois, S., Labrune, C., Amouroux, J.-M., Escoubeyrou, K., Buscail, R., Romero-Ramirez, A., Lantoiné, F., Vention, G., Bichon, S., Desmalades, M., Riviere, M., Deflandre, B., and Gremare, A. (2014). Spatiotemporal changes in surface sediment characteristics and benthic macrofauna composition off the Rhône River in relation to its hydrological regime. *Estuarine and Coastal Shelf Science*, 151 :196–209.
- Borowski, W. S., Pau, C. K., and Ussler, W. (1996). Marine pore-water sulfate profiles indicate in situ methane flux from underlying gas hydrate. *Geology*, 24(7) :655–658.

- Boudreau, B. P. (1996). *Diagenetic Models and Their Implementation*. Springer Verlag.
- Boudreau, B. P., Canfield, D. E., and Mucci, A. (1992). Early diagenesis in a marine sapropel, Mangrove Lake, Bermuda. *Limnology and Oceanography*, 37(8) :1738–1753.
- Boudreau, B. P. and Jorgensen, B. B. (2001). *The Benthic Boundary Layer Transport Processes and Biogeochemistry*. Oxford University Press, 198 Madison Avenue, New York.
- Bourgeois, S., Pruski, A. M., Sun, M.-Y., Buscail, R., Lantoiné, F., Kerhervé, P., G.Vétion, B., Rivière, and F. Charles (2011). Distribution and lability of land-derived organic matter in the surface sediments of the Rhône prodelta and the adjacent shelf (Mediterranean Sea, Franc) : a multi proxy study. *Biogeosciences*, 8 :3107–3125.
- Brenner, H., Braeckman, U., Le Guitton, M., and Meysman, F. J. R. (2016). The impact of sedimentary alkalinity release on the water column CO<sub>2</sub> system in the North Sea. *Biogeosciences*, 13(3) :841–863.
- Broecker, W. S. and Peng, T.-H. (1974). Gas exchange rates between air and sea. *Tellus*, 26 :21–35.
- Bucholtz-ten Brink, M. R., Gust, G., and Chavis, D. (1989). Calibration and performance of a stirred benthic chamber. *Deep Sea Research*, 36(7) :1083–1101.
- Burdige, D. (2011). Estuarine and Coastal Sediments - Coupled Biogeochemical Cycling. *Treatise on Estuarine and Coastal Science*, 5 :279–316.
- Burdige, D. J. (2006). *Geochemistry of Marine Sediments*. Princeton University Press, 41 William street, Princeton, New Jersey 08540.
- Burdige, D. J., Hu, X., and Zimmerman, R. C. (2010). The widespread occurrence of coupled carbonate dissolution/precipitation in surface sediments on the Bahamas Bank. *American Journal of Science*, 310 :492–521.
- Burdige, D. J. and Komada, T. (2011). Anaerobic oxidation of methane and the stoichiometry of remineralization processes in continental margin sediments. *Limnology and Oceanography*, 56(5) :1781–1796.

- Burdige, D. J., Zimmerman, R. C., and Hu, X. (2008). Rates of carbonate dissolution in permeable sediments estimated from pore-water profiles : The role of sea grasses. *Limnology and Oceanography*, 53(2) :549–565.
- Byrne, R. H. (2014). Measuring Ocean Acidification : New Technology for a New Era of Ocean Chemistry. *Environmental Science & Technology*, 48 :5352–5360.
- Cai, W.-J. (2011). Estuarine and Coastal Ocean Carbon Paradox : CO<sub>2</sub> Sinks or Sites of Terrestrial Carbon Incineration? *Annual Review of Marine Science*, 3(1) :123–145.
- Cai, W.-J., Hu, X., Huang, W.-J., Murrell, M. C., Lehrter, J. C., Lohrenz, S. E., Chou, W.-C., Zhai, W., Hollibaugh, J. T., Wang, Y., Zhao, P., Guo, X., Gundersen, K., Dai, M., and Gong, G.-C. (2011). Acidification of subsurface coastal waters enhanced by eutrophication. *Nature Geoscience*, 4(11) :766–770.
- Cai, W.-J., Luther, G. W., Cornwell, J. C., and Giblin, A. E. (2010). Carbon Cycling and the Coupling Between Proton and Electron Transfer Reactions in Aquatic Sediments in Lake Champlain. *Aquatic Geochemistry*, 16 :421–446.
- Cai, W.-J. and Reimers, C. E. (1993). The development of pH and pCO<sub>2</sub> microelectrodes for studying the carbonate chemistry of pore waters near the sediment-water interface. *Limnology and Oceanography*, 38 :1762–1773.
- Cai, W.-J., Reimers, C. E., and Shaw, T. (1995). Microelectrode studies of organic carbon degradation and calcite dissolution at a California Continental rise site. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(3) :497–511.
- Cai, W.-J. and Sayles, F. L. (1996). Oxygen penetration depth and fluxes in marine sediments. *Marine Chemistry*, 52 :123–131.
- Cai, W.-J. and Wang, Y. (1998). The chemistry, fluxes and sources of carbon dioxide in the estuarine waters of the Satilla and Altamaha Rivers, Georgia. *Limnology and Oceanography*, 43(4) :657–668.
- Cai, W.-J., Zhao, P., and Wang, Y. (2000). pH and pCO<sub>2</sub> microelectrode measurements and the diffusive behavior of carbon dioxide species in coastal marine sediments. *Marine Chemistry*, 70 :133–148.

- Caldeira, K. and Wickett, M. E. (2003). Anthropogenic carbon and ocean pH. *Nature*, 425 :365.
- Canfield, D. E. (1993). *Organic matter oxidation in marine sediments*, pages 333–363. Springer Verlag.
- Canfield, D. E., Jorgensen, B. B., Fossing, H., Glud, R., Gundersen, J., Ramsing, N., Thamdrup, B., Hansen, J. W., Nielsen, L. P., and Hall, P. (1993). Pathways of organic carbon oxidation in three continental margin sediments. *Marine Geology*, 113 :27–40.
- Canfield, D. E. and Thamdrup, B. (2009). Towards a consistent classification scheme for geochemical environments, or, why we wish the term ‘suboxic’ would go away. *Geobiology*, 7(4) :385–392.
- Cappellen, P. V. and Wang, Y. (1996). Cycling of iron and manganese in surface sediments : A general theory for the coupled transport and reaction of carbon, oxygen, nitrogen, sulfur, iron and manganese. *American Journal of Science*, 296 :197–243.
- Cathalot, C., Rabouille, C., Pastor, L., Deflandre, B., Viollier, E., Buscail, R., Grémare, A., Treignier, C., and Pruski, A. (2010). Temporal variability of carbon recycling in coastal sediments influenced by rivers : assessing the impact of flood inputs in the Rhône River prodelta. *Biogeosciences*, 7 :1187–1205.
- Cathalot, C., Rabouille, C., Tisnérat-Laborde, N., Toussaint, F., Kerhervé, P., Buscail, R., Loftis, K., Sun, M.-Y., Tronczynski, J., Azoury, S., Lansard, B., Treignier, C., Pastor, L., and Tesi, T. (2013). The fate of river organic carbon in coastal areas : A study in the Rhône River delta using multiple isotopic ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\Delta^{14}\text{C}$ ) and organic tracers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 118 :33–55.
- Chanson, M. and Millero, F. J. (2007). Effect of filtration on the total alkalinity of open-ocean seawater. *Limnology and oceanography : Methods*, 5 :293–295.
- Charles, F., Coston-Guarini, J., Lantoiné, F., Guarini, J.-M., and Yücel, M. (2014). Eco-geochemical fate of coarse organic particles in sediments of the Rhône River prodelta. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 141 :97–103.

- Charmasson, S., Radakovitch, O., Arnaud, M., Bouisset, P., and Pruchon, A.-S. (1998). Long-core profiles of  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{60}\text{Co}$  and  $^{210}\text{Pb}$  in sediment near the Rhône River (Northwestern Mediterranean Sea). *Estuaries*, 21(3) :367–378.
- Chen, C.-T. A. and Borgès, A. V. (2009). Reconciling opposing views on carbon cycling in the coastal ocean : Continental shelves as sinks and near-shore ecosystems as sources of atmospheric  $\text{CO}_2$ . *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, (8) :578–590.
- Chen, C.-T. A., Huang, T.-H., Fu, Y.-H., Bai, Y., and He, X. (2012). Strong sources of  $\text{CO}_2$  in upper estuaries become sinks of  $\text{CO}_2$  in large river plumes. *Environmental Sustainability*, 4 :179–185.
- Chen, Y., Zhang, L., Xu, C., and Vaidyanathan, S. (2016). Dissolved inorganic carbon speciation in aquatic environments and its application to monitor algal carbon uptake. *Science of the Total Environment*, (541) :1282–1295.
- Chierici, M., Fransson, A., and Anderson, L. G. (1999). Influence of *m*-cresol purple indicator additions on the pH of seawater samples : correction factors evaluated from a chemical speciation model. *Marine Chemistry*, 65 :281–290.
- Clayton, T. D. and Byrne, R. H. (1993). Spectrophotometric seawater pH measurements : total hydrogen ion concentration scale calibration of *m*-cresol purple and at-sea results. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, 40(10) :2115–2129.
- Cossarini, G., Lazzari, P., and Solidoro, C. (2015). Spatiotemporal variability of alkalinity in the Mediterranean Sea. *Biogeosciences*, 12 :1647–1658.
- Cox, T. E., Gazeau, F., Alliouane, S., Hendriks, I. E., Mahacek, P., Fur, A. L., and Gattuso, J.-P. (2016). Effects of in situ  $\text{CO}_2$  enrichment on structural characteristics, photosynthesis, and growth of the Mediterranean seagrass *Posidonia oceanica*. *Biogeosciences*, 13 :2179–2194.
- Cox, T. E., Schenone, S., Delille, J., Diaz-Castaneda, V., Alliouane, S., Gattuso, J.-P., and Gazeau, F. (2015). Effects of ocean acidification on *Posidonia oceanica* epiphytic community and shoot productivity. *Journal of Ecology*, 103 :1594–1609.

- Dai, M., Yin, Z., Meng, F., Liu, Q., and Cai, W.-J. (2012). Spatial distribution of riverine DOC inputs to the ocean : an updated global synthesis. *Current Opinion Environmental Sustainability*, 4 :170–178.
- Dale, A. W., Bertics, V. J., Treude, T., Sommer, S., and Wallmann, K. (2013). Modeling benthic-pelagic nutrient exchange processes and porewater distributions in a seasonally hypoxic sediment : evidence for massive phosphate release by *Beggiatoa*? *Biogeosciences*, 10 :629–651.
- Dale, A. W., Cappellen, P. V., Aguilera, D. R., and Regnier, P. (2008). Methane efflux from marine sediments in passive and active margins : Estimations from bioenergetic reaction-transport simulations. *Earth and Planetary Science Letters*, 265 :329–344.
- de Beer, D., Glud, A., Epping, E., and Kuhl, M. (1997). A fast-responding CO<sub>2</sub> microelectrode for profiling sediments, microbial mats, and biofilms. *Limnology and Oceanography*, 42(7) :1590–1600.
- Denis, L. and Grenz, C. (2003). Spatial variability in oxygen and nutrient fluxes at the sediment-water interface on the continental shelf in the Gulf of Lions (NW Mediterranean). *Oceanologica Acta*, 26(4) :373–389.
- Dickson, A. G. (1981). An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data. *Deep Sea Research*, 28A(6) :609–623.
- Dickson, A. G. (1992). The development of the alkalinity concept in marine chemistry. *Marine Chemistry*, 40 :49–63.
- Dickson, A. G. (1993). The measurement of sea water pH. *Marine Chemistry*, 44 :131–142.
- Dickson, A. G. and Goyet, C. (1994). *Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water*. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory.
- Dickson, A. G., Sabine, C. L., and Christian, J. R. (2007). *Guide to Best Practices for Ocean CO<sub>2</sub> Measurements.*, volume 3. PISCES Special Publication.

- Doney, S. C. (2010). The Growing Human Footprint on Coastal and Open-Ocean Biogeochemistry. *Science*, 328 :1512–1516.
- Duarte, C., Middelburg, J., and Caraco, N. (2005). Major role of marine vegetation on the oceanic carbon cycle. *Biogeosciences*, 2(1) :1–8.
- Durrieu de Madron, X., Abassi, A., Heussner, S., Monaco, A., Aloisi, J. C., Radakovitch, O., Giresse, P., Buscail, R., and Kerherve, P. (2000). Particulate matter and organic carbon budgets for the Gulf of Lions (NW Mediterranean). *Oceanologica Acta*, 23(6) :717–730.
- Durrieu de Madron, X., Denis, L., Diaz, F., Garzia, N., Guieu, C., Grenz, C., Loe-Pilot, M.-D., Ludwig, W., Moutin, T., Raimbault, P., and Ridame, C. (2003). Nutrients and carbon budgets for the Gulf of Lion during the Moogli cruises. *Oceanologica Acta*, pages 421–433.
- Edmond, J. M. (1974). High precision determination of titration alkalinity and total carbon content of seawater by potentiometric titration. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, 17 :737–750.
- Egleston, E. S., Sabine, C. L., and Morel, F. M. M. (2010). Revelle revisited : Buffer factors that quantify the response of ocean chemistry to changes in DIC and alkalinity. *Global Biogeochemical Cycles*, 24(1) :1–9.
- Ekholm, N. (1901). On the variations of the climate of the geological and historical past and their causes. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 27(117) :1–62.
- Emerson, S. R. and Hedges, J. I. (2008). *Chemical Oceanography and the Marine Carbon Cycle*. Cambridge University Press.
- Epping, E. H. G. and Helder, W. (1997). Oxygen budgets calculated from *in situ* oxygen microprofiles for Northern Adriatic sediments. *Continental Shelf Research*, 17(14) :1737–1764.
- Estournel, C., Kondrachoff, V., Marsaleix, P., and Vehil, R. (1997). The Plume of the Rhone : numerical simulation and remote sensing. *Continental Shelf Research*, 17(8) :899–924.
- Etheridge, D., Steele, L., Langenfelds, R., Francey, R., Barnola, J.-M., and Morgan, V. (1996). Natural and anthropogenic changes in atmospheric CO<sub>2</sub> over the last 1000 years from air in Antarctic ice and firn. *Journal of Geophysical Research*, 101(D2) :4115–4128.



- Eyre, B. D., Andersson, A. J., and Cyronak, T. (2014). Benthic coral reef calcium carbonate dissolution in an acidifying ocean. *Nature climate change*, 4 :969–976.
- Fenschel, T., King, G., and Blackburn, T. (2012). *Bacterial Biogeochemistry : The Ecophysiology of Mineral Cycling*. Academic Press (Elsevier), 3rd edition.
- Fleeger, J. W., Carman, K. R., Weisenhorn, P. B., Sofranko, H., Marshall, T., Thistle, D., and Barry, J. B. (2006). Simulated sequestration of anthropogenic carbon dioxide at a deep sea site : Effects on nematode abundance and biovolume. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, 53 :1135–1147.
- Fontugne, M., Sadouni, N., Saliot, A., Siclet, F., and Bouloubassi, I. (2002). La distribution des activités en  $^{14}\text{C}$  des eaux, du bouchon vaseux et des sédiments dans l'estuaire de la Loire. *Radioprotection - Colloques*, 37 :1–8.
- Fourier, J. (1824). Les températures du globe terrestre et des espaces planétaires. *Annales de Chimie et de Physique*, 277 :136–167.
- Froelich, P., Klinkhammer, G. P., and Bender, M., Luedtke, N. A., Heath, G. R., Cullen, D., Dauphin, P., Hammond, D., Hartman, B., and Maynard, V. (1979). Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic : suboxic diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43(7) :1075–1090.
- Gaillard, J.-F., Jeandel, C., Michard, G., Nicolas, E., and Renard, D. (1986). Interstitial Water Chemistry of Villefranche Bay sediments : Trace metal diagenesis. *Marine Chemistry*, 18 :233–247.
- Gaillard, J.-F., Pauwels, H., and Michard, G. (1989). Chemical diagenesis in coastal marine sediments. *Oceanologica Acta*, 12(3) :173–187.
- Galeron, M. A., Amiraux, R., Charriere, B., Radakovitch, O., Raimbault, P., Garcia, N., Lagadec, V., Vaultier, F., and Rontani, J. F. (2015). Seasonal survey of the composition and degradation state of particulate organic matter in the Rhone River using lipid tracers. *Biogeosciences*, 12(5) :1431–1446.
- García-García, A., Orange, D., Lorenson, T., Radakovitch, O., Tesi, T., Misericocchi, S., Berné,

- S., Friend, P., Nittrouer, C., and Normand, A. (2006). Shallow gas off the Rhône prodelta, Gulf of Lions. *Marine Geology*, 234(1-4) :215–231.
- Gattuso, J.-P., Epitalon, J.-M., Lavigne, H., Orr, J. C., Gentili, B., Hofmann, A. F., Proye, A., Soetaert, K., and Rae, J. (2016). *Pacage 'seacarb'*. <http://CRAN.R-project.org/package=seacarb>.
- Gattuso, J.-P., Kirkwood, W. J., Barry, J., Cox, E., Gazeau, F., Hansson, L., Hendriks, I., Kline, D. I., Mahacek, P., Martin, S., McElhany, P., Peltzer, E. T., Reeve, J., Roberts, D., Saderne, V., Tait, K., Widdicombe, S., and Brewer, P. G. (2014). Free-ocean CO<sub>2</sub> enrichment (FOCE) systems : present status and future developments. *Biogeosciences*, 110 :4057–4075.
- Gattuso, J.-P. and Lavigne, H. (2009). Technical Note : Approaches and software tools to investigate the impact of ocean acidification. *Biogeosciences*, 6 :2121–2133.
- Gattuso, J.-P., Magnan, A., Billé, R., Cheung, W. W. L., Howes, E. L., Joos, F., Allemand, D., Bopp, L., Cooley, S. R., Eakin, C. M., Hoegh-Guldberg, O., Kelly, R. P., Pörtner, H.-O., Rogers, A. D., Baxter, J. M., Laffoley, D., Osborn, D., Rankovic, A., Rochette, J., Sumaila, U. R., Treyer, S., and Turley, C. (2015). Contrasting futures for ocean and society from different anthropogenic CO<sub>2</sub> emissions scenarios. *Science*, 349(6243).
- Gazeau, F., Gattuso, J.-P., Greaves, M., Elderfield, H., Peene, J., Heip, C. H., and Middelburg, J. J. (2011). Effect of Carbonate Chemistry Alteration on the Early Embryonic Development of the Pacific Oyster (*Crassostrea gigas*). *Plos ONE*, 6(8) :1–8.
- Gazeau, F., Parker, L. M., Comeau, S., Gattuso, J.-P., O'Connor, W. A., Martin, S., Pörtner, H.-O., and Ross, P. M. (2013). Impacts of ocean acidification on marine shelled molluscs. *Marine Biology*, 160(8) :2207–2245.
- Gazeau, F., van Rijswijk, P., Pozzato, L., and Middelburg, J. J. (2014). Impacts of Ocean Acidification on Sediment Processes in Shallow Waters of the Arctic Ocean. *Plos ONE*, 9(4) :1–11.
- Giere, O. (2009). *The microscopic fauna in aquatic sediments*. Springer Verlag, Berlin.

- Glud, R. N. (2008). Oxygen dynamics of marine sediments. *Marine Biology Research*, 4(4) :243–289.
- Glud, R. N., Gundersen, J. K., Jorgensen, B. B., Revsbech, N. P., and Schulz, H. D. (1994). Diffusive and total oxygen uptake of deep-sea sediments in the eastern South Atlantic Ocean : In situ and laboratory measurements. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, 41 :1767–1788.
- Godbold, J. A. and Solan, M. (2013). Long-term effects of warming and ocean acidification are modified by seasonal variation in species responses and environmental conditions. *Philosophical Transactions of the Royal Society Biological Sciences*, 368.
- Goñi, M. A., Ruttenberg, K. C., and Ellington, T. I. (1998). A reassessment of the sources and importance of land-derived organic matter in surface sediments from the Gulf of Mexico. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62 :3055–3075.
- Got, H. and Aloisi, J. C. (1990). The Holocene sedimentation on the Gulf of Lions margin : a quantitative approach. *Continental Shelf Research*, 10(9-11) :841–855.
- Gran, G. (1952). Determination of the Equivalence Point in Potentiometric Titrations. 2. *Analytical Chemistry*, 77(920) :661–671.
- Grasshof, K., Ehrhardt, M., and Kremling, K. (1983). *Methods of Seawater Analysis, second revised and extended edition*. Verlag Chemie GmbH.
- Grenz, C., Denis, L., Boucher, G., Chauvaud, L., Clavier, J., Fichez, R., and Pringault, O. (2003). Spatial variability in Sediment Oxygen Consumption under winter conditions in a lagoonal system in New Caledonia (South Pacific). *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, (285-286) :33–47.
- Guieu, C., Martin, J. M., Thomas, A. J., and Ebaz-Poulichet, F. (1991). Atmospheric versus River Inputs of Metals to the Gulf of Lions, Total Concentrations, Partitioning and Fluxes. *Marine Pollution Bulletin*, 22 :176–183.
- Hagens, M., Slomp, C. P., Meysman, F. J. R., Seitaj, D., Harlay, J., Borges, A. V., and Middelburg, J. J. (2015). Biogeochemical processes and buffering capacity concurrently affect acidification in a seasonally hypoxic coastal marine basin. *Biogeosciences*, 12(5) :1561–1583.

- Hales, B. and Emerson, S. (1997). Calcite dissolution in sediments of the Ceara Rise : In situ measurements of porewater O<sub>2</sub>, pH and CO<sub>2</sub>(aq). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(3) :501–514.
- Hall, P., Anderson, L., Vanderloeff, M., Sundby, B., and Westerlund, S. (1989). Oxygen-uptake kinetics in the benthic boundary-layer. *Limnology and Oceanography*, 34(4) :734–746.
- Hammond, D. E., McManus, J., Berelson, W. M., Kilgore, T. E., and Pope, R. H. (1996). Early diagenesis of organic material in equatorial Pacific sediments : stoichiometry and kinetics. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 43(4-6) :1365–1412.
- Hansson, I. and Jagner, D. (1973). Evaluation of the accuracy of Gran Plots by means of computer calculations - application to the potentiometric titration of the total alkalinity and carbonate content in sea water. *Analytica Chimica Acta*, 65 :363–373.
- Harmelin-Vivien, M., Dierking, J., Bănar, D., Fontaine, M. F., and Arlhac, D. (2010). Seasonal variation in stable C and N isotope ratios of the Rhone River inputs to the Mediterranean Sea (2004–2005). *Biogeochemistry*, 100(1-3) :139–150.
- Hassoun, A. E. R., Gemayel, E., Krasakopoulou, E., Goyet, C., Saab, M. A.-A., Ziveri, P., Touratier, F., Guglielmi, V., and Falco, C. (2015). Modeling of the Total Alkalinity and the Total Inorganic Carbon in the Mediterranean Sea. *Journal of Water Resources and Ocean Science*, 4(1) :24–32.
- Hedges, J. I. and Keil, R. G. (1995). Sedimentary organic matter preservation : an assessment and speculative synthesis. *Marine Chemistry*, 49 :81–115.
- Higgins, R. P. and Thiel, H. (1988). *Introduction to the study of meiofauna*. The Smithsonian Institution Press, Washington D.C.
- Higuera, M., Kerhervé, P., Sanchez-Vidal, A., Calafat, A., Ludwig, W., Verdoit-Jarraya, M., Heussner, S., and Canals, M. (2014). Biogeochemical characterization of the riverine particulate organic matter transferred to the NW Mediterranean Sea. *Biogeosciences*, 11 :157–172.

- Himmelblau, D. M. (1964). Diffusion of Dissolved Gases in Liquids. *Chemical Reviews*, 64(5) :527–550.
- Holmes, R. M., Aminot, A., K erouel, R., Hooker, B. A., and Peterson, B. J. (1999). A simple and precise method for measuring ammonium in marine and freshwater ecosystems. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 56 :1801–1808.
- Huang, W.-J., Wang, Y., and Cai, W.-J. (2012). Assessment of sample storage techniques for total alkalinity and dissolved inorganic carbon in seawater. *Limnology and oceanography : Methods*, 10 :711–717.
- 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 [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. pages 465–570, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. Cambridge University Press.
- Jahnke, R. A. (2010). A Global synthesis. In *Carbon and Nutrient Fluxes in Continental Margins*, pages 597–615. K.-K. Liu, L. Atkinson, R. Quinones, L. Talaue-McManus (eds), Berlin.
- Jahnke, R. A. and Christiansen, M. B. (1989). A free-vehicle benthic chamber instrument for sea floor studies. *Deep Sea Research*, 36(4) :625–637.
- Jahnke, R. A., Craven, D. B., McCorkle, D. C., and Reimers, C. E. (1997).  $\text{CaCO}_3$  dissolution in California continental margin sediments : The influence of organic matter remineralization. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(17) :3587–3604.
- Jahnke, R. A. and Jahnke, D. B. (2004). Calcium carbonate dissolution in deep sea sediments : reconciling microelectrode, pore water and benthic flux chamber results. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(1) :47–59.
- Jahnke, R. A., Nelson, J. R., Richards, M. E., Robertson, C. Y., Rao, A. M. F., and Jahnke, D. B. (2008). Benthic primary productivity on the Georgia midcontinental shelf : Benthic flux measurements and high-resolution, continuous in situ PAR records. *Journal of Geophysical Research*, 113 :1–13.

- Jørgensen, B. B. and Kasten, S. (2006). Sulfur cycling and methane oxidation. In *Marine Geochemistry*, pages 271–310. Schulz H.D. et al. (eds), Springer Verlag.
- Jourabchi, P., Van Cappellen, P., and Regnier, P. (2005). Quantitative interpretation of pH distributions in aquatic sediments : A reaction-transport modeling approach. *American Journal of Science*, 305(9) :919–956.
- Keeling, C. D. (1979). The Suess effect :  $^{13}\text{C}$ Carbon- $^{14}\text{C}$ Carbon interrelations. *Environment International*, 2(4) :229–300.
- Kerhervé, P., Minagawa, M., and Heussner, S. (2001). Stable isotopes (C-13/C-12 and N-15/N-14) in settling organic matter of the northwestern Mediterranean Sea : biogeochemical implications. *Oceanologica Acta*, 24 :77–85.
- Khalil, K., Raimonet, M., Laverman, A. M., Yan, C., Andrieux-Loyer, F., Viollier, E., Deflandre, B., Ragueneau, O., and Rabouille, C. (2013). Spatial and Temporal Variability of Sediment Organic Matter Recycling in Two Temperate Eutrophicated Estuaries. *Aquatic Geochemistry*, pages 517–542.
- Khatiwala, S., Tanhua, T., Fletscher, S. M., Gerber, M., Doney, S. C., Graven, H., Gruber, N., McKinley, G., Murata, A., Rios, A., and Sabine, C. (2013). Global ocean storage of anthropogenic carbon. *Biogeosciences*, 10 :2169–2191.
- Kindler, P., Reyss, J.-L., Cazala, C., and Plagnes, V. (2007). Discovery of a composite reefal terrace of middle and late Pleisocene age in Great Inagua Island, Bahamas. Implications for regional tectonics and sea-level history. *Sedimentary Geology*, 194 :141–147.
- Kinsman, D. J. J. and Holland, H. D. (1969). The co-precipitation of cations with  $\text{CaCO}_3$ -IV. The co-precipitation of  $\text{Sr}^{2+}$  with aragonite between  $16^\circ$  and  $96^\circ\text{C}$ . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 33 :1–17.
- Kitidis, V., Laverock, B., McNeill, L. C., Beesley, A., Cummings, D., Tait, K., Osborn, M. A., and Widdicombe, S. (2011). Impact of ocean acidification on benthic and water column ammonia oxidation. *Geophysical Research Letters*, 38 :1–5.
- Komada, T., Reimers, C. E., and Boehme, S. E. (1998). Dissolved inorganic carbon profiles

- and fluxes determined using pH and pCO<sub>2</sub> microelectrodes. *Limnology and Oceanography*, 43 :769–778.
- Koroleff, F. (1966). Direct spectrophotometric determination of ammonia in precipitation. *Tellus*, 18(2-3) :562–565.
- Krumins, V., Gehlen, M., Arndt, S., Van Cappellen, P., and Regnier, P. (2013). Dissolved inorganic carbon and alkalinity fluxes from coastal marine sediments : model estimates for different shelf environments and sensitivity to global change. *Biogeosciences*, 10(1) :371–398.
- Kurihara, H., Ishimatsu, A., and Shirayama, Y. (2007). Effects of elevated seawater CO<sub>2</sub> concentration on the meiofauna. *Journal of Marine Science and Technology-Taiwan*, 15 :17–22.
- Lansard, B., Rabouille, C., Denis, L., and Grenz, C. (2008). In situ oxygen uptake rates by coastal sediments under the influence of the Rhône River (NW Mediterranean Sea). *Continental Shelf Research*, 28(12) :1501–1510.
- Lansard, B., Rabouille, C., Denis, L., and Grenz, C. (2009). Benthic remineralization at the land–ocean interface : A case study of the Rhône River (NW Mediterranean Sea). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 81(4) :544–554.
- Laruelle, G. G., Dürr, H. H., Lauerwald, R., Hartmann, J., Slomp, C. P., Gossens, N., and Regnier, P. A. G. (2013). Global multi-scale segmentation of continental and coastal waters from the water-sheds to the continental margins. *Hydrological Earth System Science*, 17 :2029–2051.
- Lauerwald, R., Laruelle, G. G., Hartmann, J., Ciais, P., and Regnier, P. A. G. (2015). Spatial patterns in CO<sub>2</sub> evasion from the global river network. *Global Biogeochemical Cycles*, 29(5) :534–554.
- Le Quéré, C., Andres, R., Boden, T., et al. (2013). The global carbon budget 1959-2011. *Earth System Science Data*, 5 :165–185.
- Lewis, E. and Wallace, D. W. R. (1998). *Program developed for CO<sub>2</sub> system calculations*.

- ORNL/CDIAC-105, Carbon Dioxide Information Analysis Center, US Department of Energy, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- Li, Y.-H. and Gregory, S. (1974). Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38 :703–714.
- Liu, X., Patsavas, M. C., and Byrne, R. H. (2011). Purification and Characterization of meta-Cresol Purple for Spectrophotometric Seawater pH Measurements. *Environmental Science and Technology*, 45 :4862–4868.
- Longhurst, A. R. and Harrison, W. G. (1989). The biological pump : Profiles of plankton production and consumption in the upper ocean. *Progress in Oceanography*, 22(1) :47–123.
- Lueker, T. J., Dickson, A. G., and Keeling, C. D. (2000). Ocean pCO<sub>2</sub> calculated from dissolved inorganic carbon, alkalinity, and equations for K<sub>1</sub> and K<sub>2</sub> : validation based on laboratory measurements of CO<sub>2</sub> in gas and seawater at equilibrium. *Marine Chemistry*, 70 :105–119.
- Mackenzie, F. T., Andersson, A. J., Arvidson, R. S., Guidry, M. W., and Lerman, A. (2011). Land-sea carbon and nutrient fluxes and coastal ocean CO<sub>2</sub> exchange and acidification : Past, present and future. *Applied Geochemistry*, 26 :298–302.
- Mackenzie, F. T., Vink, S., Wollast, R., and Chou, L. (1995). *Comparative Geochemistry of Marine Saline Lakes, Physics and Chemistry of Lakes*. Springer-Verlag.
- Marion, G., Millero, F., Cames, M., Spitzer, P., Feistel, R., and Chen, C.-T. (2011). pH of seawater. *Marine Chemistry*, 126(1-4) :89–96.
- Marker, M., Kline, D. I., Kirkwood, W. J., Headley, K., Brewer, P. G., Peltzer, E. T., Miard, T., Chai, A., James, M., and Schneider, K. (2010). The coral proto-free ocean carbon enrichment system (CP-FOCE) : Engineering and development. In *Oceans 2010 IEEE-Sydney*, pages 1–10. IEEE.
- McIntyre, A. D. and Warwick, R. M. (1984). *Meiofauna techniques : Methods for the study of marine benthos*. Blackwell Scientific Publications, London.
- McKee, B. A., Aller, R. C., Allison, M. A., Bianchi, T. S., and Kineke, G. C. (2004). Transport and transformation of dissolved and particulate materials on continental margins influenced



- by major rivers : benthic boundary layer and seabed processes. *Continental Shelf Research*, 24 :899–926.
- Meier, K. J. S., Beaufort, L., Heussner, S., and Ziveri, P. (2014). The role of ocean acidification in *Emiliania huxleyi* coccolith thinning in the Mediterranean Sea. *Biogeosciences*, 11 :2857–2869.
- Meyer, F. W., Vogel, N., Teichberg, M., Uthicke, S., and Wild, C. (2015). The Physiological Response of Two Green Calcifying Algae from the Great Barrier Reef towards High Dissolved Inorganic and Organic Carbon (DIC and DOC) Availability. *Plos ONE*, 10(8) :1–23.
- Millero, F. (1979). Thermodynamics of the carbonate system in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43(10) :1651–1661.
- Millero, F. J. (1986). The Ph of estuarine waters. *Limnology and Oceanography*, 31(4) :839–847.
- Millero, F. J. (1995). Thermodynamics of the carbon dioxide system in the oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59 :661–677.
- Millero, F. J., DiTrollo, B., Suarez, A. F., and Lando, G. (2009). Spectroscopic measurements of the pH in NaCl brines. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(11) :3109–3114.
- Millero, F. J., Zhang, J.-Z., Fiol, S., Sotolongo, S., Roy, R. N., Lee, K., and Mane, S. (1993). The use of buffers to measure the pH of seawater. *Marine Chemistry*, 44 :143–152.
- Miralles, J., Radakovitch, O., and Aloisi, J.-C. (2005).  $^{210}\text{Pb}$  sedimentation rates from the Northwestern Mediterranean margin. *Marine Geology*, 216 :155–167.
- Mojtahid, M., Jorissen, F., Lansard, B., and Fontanier, C. (2010). Microhabitat selection of benthic foraminifera in sediments off the Rhône River mouth (NW Mediterranean). *The Journal of Foraminiferal Research*, 40(3) :231–246.
- Morse, J. W. and Mackenzie, F. T. (1990). *Geochemistry of Sedimentary Carbonates*. Elsevier, 1 edition.
- Mosley, L. M., Husheer, S. L. G., and Hunter, K. A. (2004). Spectrophotometric pH measurement in estuaries using thymol blue and *m*-cresol purple. *Marine Chemistry*, 91 :175–181.

- Mostofa, K. M. G., Liu, C.-Q., Zhai, W., Minella, M., Vione, D., Gao, K., Minakata, D., Arakaki, T., Yoshioka, T., Hayakawa, K., Konohira, E., Tanoue, E., Akhand, A., Chanda, A., Wang, B., and Sakugawa, H. (2016). Reviews and Synthesis : Ocean acidification and its potential impacts on marine ecosystems. *Biogeosciences*, 13 :1767–1786.
- Mucci, A. (1983). The solubility of calcite and aragonite in seawater at various salinities, temperatures, and one atmosphere total pressure. *American Journal of Science*, 283 :780–799.
- Mucci, A., Sundby, B., Gehlen, M., Arakaki, T., Zhong, S., and Silverberg, N. (2000). The fate of carbon in continental shelf sediments of eastern Canada : a case study. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 47 :733–760.
- Muller-Karger, F. E., Varela, R., Thunell, R., Luerssen, R., Hu, C., and Walsh, J. J. (2005). The importance of continental margins in the global carbon cycle. *Geophysical Research Letters*, 328 :1–4.
- Niewöhner, C., Hensen, C., Kasten, S., Zabel, M., and Schulz, H. D. (1998). Deep sulfate reduction completely mediated by anaerobic methane oxidation in sediments of the upwelling area off Namibia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(3) :455–464.
- Nouet, J. and Bassinot, F. (2007). Dissolution effects on the crystallography and Mg/Ca content of planktonic foraminifera *Gloerotalia tumida* (Rotaliina) revealed by X-ray diffraction. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 8 :1–8.
- Orr, J. C., Epitalon, J.-M., and Gattuso, J.-P. (2015). Comparison of ten packages that compute ocean carbonate chemistry. *Biogeosciences*, 12(5) :1483–1510.
- 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, I. J., Weirig, M.-F., Yamanaka, Y., and Yool, A. (2005). Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms. *Nature*, 437(7059) :681–686.
- Pastor, L., Cathalot, C., Deflandre, B., Viollier, E., Soetaert, K., Meysmann, F. J. R., Ulses, C., Metzger, E., and Rabouille, C. (2011a). Modeling biogeochemical processes in sediments

- from the Rhône River prodelta area (NW Mediterranean Sea). *Biogeosciences*, 8 :1351–1366.
- Pastor, L., Deflandre, B., Viollier, E., Cathalot, C., Metzger, E., Rabouille, C., Escoubeyrou, K., Lloret, E., Pruski, A. M., and Vétion, G. (2011b). Influence of the organic matter composition on benthic oxygen demand in the Rhône River prodelta (NW Mediterranean Sea). *Continental Shelf Research*, 31(9) :1008–1019.
- Picouet, C., Hingray, B., and Olivry, J. (2001). Empirical and conceptual modelling of the suspended sediment dynamics in a large tropical African river : the Upper Niger river basin. *Journal of Hydrology*, 250(1-4) :19–39.
- Pont, D. (1997). Les débits solides du Rhône à proximité de son embouchure : données récentes (1994-1995) / The discharge of suspended sediments near to the mouth of the Rhône recent statistics (1994-1995). *Revue de géographie de Lyon*, 72(1) :23–33.
- Pont, D., Simonnet, J., and Walter, A. (2002). Medium-term Changes in Suspended Sediment Delivery to the Ocean : Consequences of Catchment Heterogeneity and River Management (Rhône River, France). *Estuarine and Coastal Shelf Science*, 54(1) :1–18.
- Rabouille, C., Denis, L., Dedieu, K., Stora, G., Lansard, B., and Grenz, C. (2003). Oxygen demand in coastal marine sediments : comparing in situ microelectrodes and laboratory core incubations. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 285 :49–69.
- Rao, A. M., Malkin, S. Y., Hidalgo-Martinez, S., and Meysman, F. J. R. (2016). The impact of electrogenic sulfide oxidation on elemental cycling and solute fluxes in coastal sediment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 172 :265–286.
- Rassmann, J., Lansard, B., Pozzato, L., and Rabouille, C. (2016). Carbonate Chemistry in sediment pore waters of the Rhône River delta driven by early diagenesis (NW Mediterranean). *Biogeosciences*, 13(18) :5379–5394.
- Regnier, P., Friedlingstein, P., Ciais, P., Mackenzie, F. T., Gruber, N., Janssens, I. A., Laruelle, G. G., Lauerwald, R., Luyssaert, S., Andersson, A. J., Arndt, S., Arnosti, C., Borges, A. V., Dale, A. W., Gallego-Sala, A., Goddérís, Y., Goossens, N., Hartmann, J., Heinze, C., Ilyina, T., Joos, F., LaRowe, D. E., Leifeld, J., Meysman, F. J. R., Munhoven, G.,

- Raymond, P. A., Spahni, R., Suntharalingam, P., and Thullner, M. (2013). Anthropogenic perturbation of the carbon fluxes from land to ocean. *Nature Geoscience*, 6(8) :597–607.
- Revsbech, N. P. (1989). An oxygen microsensor with a guard cathode. *Limnology and Oceanography*, 34 :474–478.
- Riedinger, N., Kasten, S., Pfeiffer, K., Garming, J. F. L., Vogt, C., and Hensen, C. (2005). Diagenetic Alteration of Magnetic Signals by Anaerobic Oxidation of Methane Related to a Change in Sedimentation Rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(16) :4117–4126.
- Roussiez, V., Aloisi, J.-C., Monaco, A., and Ludwig, W. (2005). Early muddy deposits along the Gulf of Lions shoreline : A key for a better understanding of land-to-sea transfer of sediments and associated pollutant fluxes. *Marine Geology*, 222-223 :345–358.
- Roussiez, V., Ludwig, W., Monaco, A., Probst, J.-L., Bouloubassi, I., Buscail, R., and Saragoni, G. (2006). Sources and sinks of sediment-bound contaminants in the Gulf of Lions (NW Mediterranean Sea) : A multi-tracer approach. *Continental Shelf Research*, 26(16) :1843–1857.
- Rysgaard, S., Christensen, P., Sorensen, M., Funch, P., and Berg, P. (2000). Marine meiofauna, carbon and nitrogen mineralization in sandy and soft sediments of Disko Bay, West Greenland. *Aquatic Microbial Ecology*, 21(1) :59–71.
- Sabine, C. L., Feely, R. A., Gruber, N., Key, R. M., Lee, K., Bullister, J. L., Wanninkhof, R., Wong, C., Wallace, D. W., Tilbrook, B., Millero, F. J., Peng, T.-H., Kozyr, A., Ono, T., and Rios, A. F. (2004). The Oceanic Sink for Anthropogenic CO<sub>2</sub>. *Science*, 305(5682) :1–21.
- Schratzberger, M. (2012). On the relevance of meiobenthic research for policy-makers. *Marine Pollution Bulletin*, 64 :2639–2644.
- Schrum, H. N., Murray, R. W., and Gribsholt, B. (2012). Comparison of Rhizon Sampling and Whole Round Squeezing for Marine Porewater. *Scientific Drilling*, 13 :47–50.
- Seeberg-Elverfeldt, J., Schlüter, M., Feseker, T., and Kölling, M. (2005). Rhizon sampling of pore waters near the sediment/water interface of aquatic systems. *Limnology and oceanography : Methods*, 3 :361–371.

- Sempéré, R., Charrière, B., Wambeke, F. V., and Cauwet, G. (2000). Carbon inputs of the Rhône River to the Mediterranean Sea : Biogeochemical implications. *Global Biogeochemical Cycles*, 14(2) :669–681.
- Sepulcre, S., Durand, N., and Bard, E. (2009). Mineralogical determination of reef and periplatform carbonates : Calibration and implications for paleoceanography and radiochronology. *Global and Planetary Change*, 66 :1–9.
- Soetaert, K., Herman, P. M. J., and Middelburg, J. J. (1996). A model of early diagenetic processes from the shelf to abyssal depths. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(6) :1019–1040.
- Soetaert, K., Hofmann, A. F., Middelburg, J. J., Meysman, F. J. R., and Greenwood, J. (2007). The effect of biogeochemical processes on pH. *Marine Chemistry*, 105 :30–51.
- Tabatai, M. (1974). A rapid method for determination of sulfate in water samples. *Environmental Letters*, pages 237–243.
- Taylor, B. W., Keep, C. F., Hall, J. R. O., Koch, B. J., Tronstad, L. M., Flecker, A. S., and Ulseth, A. J. (2007). Improving the fluorometric ammonium method : matrix effects, background fluorescence, and standard additions. *The North American Benthological Society*, 26 :167–177.
- Tesi, T., Miserocchi, S., Goni, M. A., and Langone, L. (2007). Source, transport and fate of terrestrial organic carbon on the west Mediterranean Sea, Guld fo Lions, France. *Marine Chemistry*, 105 :101–107.
- Thistle, D., Carman, K. R., Sedlacek, L., Brewer, P. G., Fleeger, J. W., and Barry, J. B. (2005). Deep-ocean, sediment-dwelling animals are sensitive to sequestered carbon dioxide. *Marine Ecology Progress Series*, 289 :1–4.
- Thistle, D., Sedlacek, L., Carman, K. R., Fleeger, J. W., Brewer, P. G., and Barry, J. P. (2006). Simulated sequestration of industrial carbon dioxide at a deep-sea site : Effects on species of harpacticoid copepods. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 330 :151–158.

- Thomas, H., Schiettecatte, L.-S., Suykens, K., Koné, Y. J. M., Shadwick, E. H., Prowe, A. E. F., Bozec, Y., de Baar, H. J., and Borges, A. V. (2009). Enhanced ocean carbon storage from anaerobic alkalinity generation in coastal sediments. *Biogeosciences*, 6(2) :267–274.
- Thomas, R. C. (1978). Construction and Testing of recessed-tip pH-sensitive microelectrodes. *Journal of Physiology-London*, 277 :14–15.
- Toussaint, F. (2013). *Variabilité temporelle des processus biogéochimiques influençant le carbone organique terrigène dans les sédiments du prodelta du Rhône*. PhD thesis, Université de Versailles St-Quentin-en-Yvelines.
- Toussaint, F., Rabouille, C., Cathalot, C., Bombled, B., Abchiche, A., Aouji, O., Buchholtz, G., Clemençon, A., Geyskens, N., Répécaud, M., Pairaud, I., Verney, R., and Tisnérat-Laborde, N. (2014). A new device to follow temporal variations of oxygen demand in deltaic sediments : the LSCE benthic station. *Limnology and oceanography : Methods*, 12 :729–741.
- Urban-Malinga, B. (2014). *Meiobenthos in marine coastal sediments*, volume 388, pages 59–78. I.P. Martini and H.R. Wanless.
- van Velde, S. and Meysman, F. J. (2016). The Influence of bioturbation on iron and sulfur cycling in marine sediments : A model analysis. *Aquatic Geochemistry*.
- Waldbusser, G. G., Hales, B., Langdon, C. J., Haley, B. A., Schrader, P., L.Brunner, E., Gray, M. W., Miller, C. A., and Gimenez, I. (2015). Saturation-state sensitivity of marine bivalve larvae to ocean acidification. *Nature climate change*, 5 :273–280.
- Walter, L. M. and Burton, E. A. (1986). The effect of orthophosphate on carbonate mineral dissolution rates in seawater. *Chemical Geology*, 56 :313–323.
- Wang, X., Druffel, E., Griffin, S., Lee, C., and Kashgarian, M. (1998). Radiocarbon studies of organic compound classes in plankton and sediment of the northeastern Pacific Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(8) :1365–1378.
- Wanninkhof, R., Park, G. H., Takahashi, T., Sweeney, C., Feely, R., Nojiri, Y., Gruber, N., Doney, S. C., McKinley, G. A., Lenton, A., Quere, C. L., Heinze, C., Schwinger, J., Graven,

- H., and Khatiwala, S. (2013). Global ocean carbon uptake : magnitude, variability and trends. *Biogeosciences*, 10(3) :1983–2000.
- Wenzhöfer, F., Adler, M., Kohls, O., Hensen, C., Strotmann, B., Boehme, S., and Schulz, H. D. (2001). Calcite dissolution driven by benthic mineralization in the deep-sea : in situ measurements of  $\text{Ca}^{2+}$ , pH,  $\text{pCO}_2$  and  $\text{O}_2$ . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(16) :2677–2690.
- Wenzhöfer, F. and Glud, R. N. (2002). Benthic carbon mineralization in the Atlantic : a synthesis based on in situ data from the last decade. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, (49) :1255–1279.
- Whiticar, M. J. (1999). Carbon and hydrogen isotope systematics of bacteria formation and oxidation of methane. *Chemical Geology*, 161 :291–314.
- Wolf-Gladrow, D. A., Zeebe, R. E., Klaas, C., Körtzinger, A., and Dickson, A. G. (2007). Total alkalinity : The explicit conservative expression and its application to biogeochemical processes. *Marine Chemistry*, 106 :287–300.
- Wollast, R. (1998). *Evaluation and comparison of the global carbon cycle in the coastal zone and in the open ocean*, pages 213–252. Wiley & Sons.
- Zeppilli, D., Sarrazin, J., Leduc, D., et al. (2015). Is the meiofauna a good indicator for climate change and anthropogenic impacts? *Marine Biodiversity*, 45 :505–5535.

**Titre :** Le système des carbonates influencé par la diagenèse précoce dans les sédiments côtiers méditerranéens en lien avec l'acidification des océans

**Mots clefs :** système des carbonates, diagenèse précoce, minéralisation, flux pélagiques-benthiques, prodelta du Rhône, acidification des océans

**Résumé :** L'océan côtier occupe une position clé dans le cycle du carbone et est exposé à l'acidification des océans. Une grande partie de matière organique (MO) marine et continentale est minéralisée dans les sédiments estuariens par des voies aérobies ou anaérobies. Cette minéralisation produit du carbone inorganique dissous (DIC), mais aussi de l'alcalinité totale (TA) pour la partie anoxique, ce qui tamponne les variations de pH du système et augmente la capacité de l'eau de mer à absorber du CO<sub>2</sub>. Des mesures dans

les sédiments du prodelta du Rhône ont montré que la minéralisation anoxique, surtout la sulfato-réduction, y est dominante et produit des forts flux de TA et de DIC. Proche de l'embouchure, c'est surtout la MO continentale qui est minéralisée et la fraction marine augmente vers le large. Une expérience d'acidification de sédiments de la baie de Villefranche-sur-mer a montré que l'acidification des océans cause la dissolution des carbonates ce qui tamponne le pH dans les sédiments.

**Title :** The carbonate system driven by early diagenesis in Mediterranean coastal sediments in relation to ocean acidification

**Keywords :** carbonate system, early diagenesis, mineralization, pelagic-benthic fluxes, Rhône prodelta, ocean acidification

**Abstract :** Continental shelves are key regions for the global carbon cycle and particularly exposed to ocean acidification. A large part of organic matter (OM) of continental and marine origin is mineralized in estuarine sediments following oxic and anoxic pathways. This mineralization produces dissolved inorganic carbon (DIC) leading to acidification of the bottom waters. Anoxic mineralization can produce total alkalinity (TA) that can contribute to buffer bottom water pH and increase the CO<sub>2</sub> storage capacity of seawater. Mea-

surements in the sediments of the Rhône River prodelta showed that anoxic mineralization, especially sulfate reduction, are the major pathways of OM mineralization and create high DIC and TA fluxes. Land derived OM is mineralized close to the river mouth and marine OM takes over on the shelf. An acidification experiment with sediment cores from the bay of Villefranche evidenced that acidification causes carbonate dissolution at the sediment surface that buffers porewater pH.