



**HAL**  
open science

# Modélisation d'éléments traces (T, $^3\text{He}$ , Nd, $^{14}\text{C}$ ) en mer Méditerranée pour l'étude des cycles biogéochimiques et de la circulation océanique

Mohamed Ayache

► **To cite this version:**

Mohamed Ayache. Modélisation d'éléments traces (T,  $^3\text{He}$ , Nd,  $^{14}\text{C}$ ) en mer Méditerranée pour l'étude des cycles biogéochimiques et de la circulation océanique. Océan, Atmosphère. Université Paris Saclay (COMUE), 2016. Français. NNT : 2016SACLIV138 . tel-01537915

**HAL Id: tel-01537915**

**<https://theses.hal.science/tel-01537915>**

Submitted on 13 Jun 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 : 2016SACLV138

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

Ecole doctorale n°129

Ecole Doctorale des sciences de l'environnement d'Ile de France  
Spécialité de doctorat : Météorologie, Océanographie Physique et Physique de  
l'Environnement

par

**M. AYACHE MOHAMED**

Modélisation d'éléments traces ( $^3\text{H}$ , He, Nd,  $^{14}\text{C}$ ) en  
mer Méditerranée pour l'étude des cycles  
biogéochimiques et de la circulation océanique

Thèse présentée et soutenue à "Gif sur Yvette", le 15 décembre 2016.

Composition du Jury :

M.	MATTHIEU ROY-BARMAN	Professeur LSCE/UVSQ	(Président du jury)
Mme	MÉLIKA BAKLOUTI	Maître de conférences MIO	(Rapporteur)
Mme	KAZUYO TACHIKAWA	Directeur de Recherche CEREGE	(Rapporteur)
Mme	KARINE BÉRANGER	Chercheuse LTHE-HMCI	(Examinatrice)
M.	PAOLO MONTAGNA	Chercheur ISMAR-CNR	(Examinateur)
M.	JEAN-CLAUDE DUTAY	Directeur de Recherche LSCE-CEA	(Directeur de thèse)
M.	PHILIPPE JEAN-BAPTISTE	Chercheur LSCE-CEA	(Directeur de thèse)

---

université  
PARIS-SACLAY

UNIVERSITÉ DE  
VERSAILLES  
ST-QUENTIN-EN-YVELINES  
université PARIS-SACLAY



**UVSQ** : Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines

**UPSac** : Université Paris-Saclay

**CEA** : Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives

**LSCE** : Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement

**IPSL** : Institut Pierre-Simon-Laplace

**Mistrals** : Mediterranean Integrated Studies at Regional And Local Scales

**GEOTRACES** : GEOTRACES programme (<http://www.geotraces.org/>)

---

---

*"When the last river and the last forest have been destroyed...  
man will discover that he cannot eat money"*

Black Elk (Sioux Ollala), 1856

*"Wonder and knowledge are both to be cherished"*

Stephen Jay Gould

*À mes Parents.  
À ma femme*

---

## Remerciements.

Avant de poser un point final à ce manuscrit, et à cette période de trois années passées au Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE), j'aimerais remercier toutes les personnes qui m'ont accompagné et qui ont fait de cette thèse une belle aventure humaine.

En tout premier lieu, je tiens à remercier très chaleureusement mes deux directeurs de thèse, Jean-Claude Dutay et Philippe Jean-Baptiste pour la confiance qu'ils m'ont accordée, pour leurs multiples conseils, d'avoir été toujours disponibles pour répondre à mes questions, qui ont eu la patience de relire mon travail et de m'aider à l'améliorer et l'enrichir. C'est grâce à leurs qualités humaines autant qu'à leurs compétences scientifiques que j'ai pu mener à bien ma thèse.

J'aimerais également souligner la contribution importante réalisée par Thomas Arsouze qui par son expertise dans le domaine des traceurs transitoires et les processus de la ventilation océanique m'a été d'un précieux recours tout au long de ces trois ans de thèse. Je tiens à lui exprimer mon entière gratitude. A ce titre, je tiens à souligner les travaux de Julien Palmieir et Jonathon Beuvier sur le modèle NEMO-MED12, qui m'ont permis d'avoir tous les outils nécessaires afin de mener à bien mon projet de thèse. Karine Béranger et Catherine Jeandel ont aussi été une aide très précieuse dans l'avancée de mes idées et m'ont soutenu tout au long de ces trois années.

Je souhaiterais exprimer ma profonde gratitude à l'ensemble de mon jury de thèse pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux, et pour leur lecture attentive du manuscrit. Ainsi je souhaite remercier Matthieu Roy-Barman d'avoir accepté de présider ce jury, à Melika Baklouti et Kazuyo Tachikawa d'avoir accepté la charge de rapporteurs, et à Karine Béranger et Paolo Montagna d'avoir accepté d'examiner mon travail. Je suis honoré que vous ayez accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je tiens à adresser mes remerciements également aux directeurs successifs du Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE), Cyril Moulin et Elsa Cortijo, pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire. Un grand merci aussi à tous ceux que j'ai eu le plaisir de côtoyer pendant ces années de thèse. Je tiens bien évidemment à remercier tous les doctorants et post-doctorants qui m'ont accompagné durant toutes ces années, avec qui j'ai passé de très bons moments.

Un grand merci à tous les informaticiens du labo, en particulier Gaelle et Jean-Yves pour leur disponibilité, leur patience et leur compétence, je remercie aussi Florence Gerry qui a toujours répondu le plus efficacement possible à mes demandes.

Cette thèse constitue la fin de mes études scientifiques et une étape majeure dans ma vocation pour la recherche. Je profite de cette occasion pour remercier tous les professeurs ayant participé à mon apprentissage, en particulier mes enseignants à l'ENSSMAL à Alger, et au MIO à Marseille qui m'ont marqué durablement, par la qualité de leurs cours, par leur encadrement scientifique de haut niveau, leur professionnalisme, par leur compétence, mais aussi leurs qualités humaines.

\*\*\*

Enfin, j'adresse de très sincères remerciements à ma famille, et en particulier à mes parents, qui m'ont permis de quitter le nid familial pour m'envoler vers l'Hexagone. Ils n'ont jamais cessé de m'encourager pour que j'aille au bout de mon parcours malgré leur peine à me voir installé si loin de chez eux. Merci à eux, ainsi qu'à mon frère et mes trois sœurs pour leurs soutien inconditionnel. Et je n'oublie pas mes beaux-parents pour leur soutien permanent et encouragement incessants.

Et bien sûr, à ma Femme, avec qui j'ai partagé les satisfactions et déceptions qui ponctuent une thèse!! Merci pour tout, ton soutien, ton encouragement, ta patience aussi, surtout pour les derniers mois, qui ont été particulièrement longs.

Encore Merci à Tous!!  
Et... Bonne Lecture,

**Titre : Modélisation d'éléments traces ( $^3\text{H}$ , He, Nd,  $^{14}\text{C}$ ) en mer Méditerranée pour l'étude des cycles biogéochimiques et de la circulation océanique**

**Keywords :** Méditerranée, Éléments-traces, modélisation océanique régionale, Tritium, Hé-  
lium, Néodyme, Carbone-14

**Résumé :** Dans cette thèse nous avons simulé la distribution d'éléments traces en Méditerranée, dans le but de mieux contraindre la circulation thermohaline et les cycles biogéochimiques. Pour cela, nous avons utilisé le modèle dynamique à haute résolution NEMO-MED12 couplé avec le modèle de biogéochimie marine PISCES.

La Méditerranée offre un cadre particulièrement attrayant pour l'étude des traceurs géochimiques. Il s'agit d'une mer semi-fermée, ce qui permet de mieux contraindre les différentes sources et puits des éléments (poussières atmosphériques, fleuves). Plus particulièrement, nous avons modélisé le tritium ( $^3\text{H}$ ), traceur transitoire couramment utilisé pour l'étude de la variabilité interannuelle de la circulation thermohaline. Nous avons aussi simulé les isotopes de l'hélium ( $^3\text{He}$ ,  $^4\text{He}$ ), traceurs conservatifs injectés par l'activité volcanique sous-marine et les sédiments, pour contraindre la circulation profonde. Nous nous sommes intéressés également à la composition isotopique du Néodyme ( $\text{Nd}$ ), traceur permettant d'étudier les échanges de matière avec les marges continentales, ainsi qu'à la modélisation du radiocarbone ( $^{14}\text{C}$ ), qui permet d'avoir des informations uniques sur les variations de la circulation thermohaline et des processus de mélange sur les périodes récentes et passées.

Cet ensemble de simulations nouvelles et la confrontation avec des observations récentes d'éléments traces issues de différents programmes d'observation (GEOTRACES, METEOR, PALEOMEX), a apporté une expertise nouvelle et supplémentaire sur la dynamique et les cycles biogéochimique en mer Méditerranée.

Ce travail contribue à améliorer le modèle régional NEMO/MED12/PISCES développé pour ce bassin, et apporte une expertise essentielle pour développer notre aptitude à prévoir l'évolution future de ce bassin sous la pression du changement anthropique .





**Title :** Trace element modeling ( $^3\text{H}$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $^{14}\text{C}$ ) to the study the biogeochemical cycles and thermohaline circulation in the Mediterranean Sea

**Keywords :** Mediterranean Sea, trace element, Regional oceanic modelling, Tritium, Helium, Neodymium, Carbon-14

**Abstract :** Useful diagnostics of the ventilation of the ocean's interior are derived from geochemical tracers characterized by simple boundary conditions at the ocean's surface, and a conservative behavior in marine waters. In this thesis, we simulated explicitly some trace elements distribution in the Mediterranean to better constrain the thermohaline circulation and biogeochemical cycles. We used a high resolution physical/biogeochemical model NEMO-MED12-PISCES.

The Mediterranean offers a particularly attractive setting for studying geochemical tracers. It's a semi-enclosed basin, which makes it easier to quantify the various sources and sinks of the elements (atmospheric dust, rivers ...). In particular, we modeled tritium ( $^3\text{H}$ ), a transient tracer currently used for the study of the interannual variability of the thermohaline circulation. We also simulated helium isotopes ( $^3\text{He}$ ,  $^4\text{He}$ ), useful tracers for investigating the deep ocean circulation.

We simulated the isotopic composition of neodymium ( $\text{Nd}$ ), a tracer adapted to investigate the exchanges between dissolved/particulate phases, with the continental margins, and to constrain the modern and paleo thermohaline circulation, as well as radiocarbon ( $^{14}\text{C}$ ), an ideal tracer for studying air-sea gas exchange and for assessing the ventilation rate of the deep water masses over very long timescales.

This study is part of the work carried out to assess the robustness of the NEMO-MED12 model, which will be used to study the evolution of the climate and its effect on the biogeochemical cycles in the Mediterranean Sea, and to improve our ability to predict the future evolution of the Mediterranean Sea under the increasing anthropogenic pressure.



# Table des matières

<b>1</b>	<b>La Mer Méditerranée</b>	<b>1</b>
1.1	Présentation de la mer Méditerranée	2
1.2	Les observations in-situ.	3
1.3	Masses d'eau et circulation thermohaline.	5
1.3.1	Circulation de l'eau atlantique "AW".	6
1.3.2	Circulation des eaux intermédiaires.	7
1.3.3	Circulation des eaux profondes.	9
1.4	Variabilité interannuelle de la circulation thermohaline.	10
1.4.1	Eastern Mediterranean Transient (EMT).	10
1.4.2	Western Mediterranean Transition (WMT).	11
1.5	Les traceurs géochimiques.	12
1.5.1	Traceurs conservatifs.	13
1.5.2	Traceurs non conservatifs.	14
1.5.3	Proxy paléo.	14
1.6	Vers la modélisation.	14
1.6.1	Besoin des modèles numériques.	14
1.6.2	La modélisation numérique en Méditerranée.	15
1.6.3	Modélisation d'éléments traces.	16
1.7	Plan et objectifs de la thèse.	17
<b>2</b>	<b>Le modèle NEMO et sa configuration en mer Méditerranée (NEMO-MED12).</b>	<b>19</b>
2.1	Présentation générale du modèle NEMO.	20
2.2	NEMO-MED12 : Configuration Méditerranéenne	21
2.3	Les conditions aux limites du modèle dynamique.	22
2.3.1	Les conditions aux limites.	22
2.3.2	Les fleuves et la Mer Noire.	23
2.3.3	Les conditions initiales.	23
2.3.4	Le forçage atmosphérique.	23
<b>3</b>	<b>Etude de la variabilité interannuelle de la circulation thermohaline avec le modèle NEMO-MED12.</b>	<b>25</b>
3.1	Introduction.	26
3.2	Modélisation de l'invasion du tritium anthropique en mer Méditerranée	27
3.2.1	Résumé de l'article.	27
3.2.2	<i>Modelling of the anthropogenic tritium transient and its decay product helium-3 in the Mediterranean Sea using a high-resolution regional model</i>	28
3.3	Suivi de l'évolution de la dynamique du modèle NEMO-MED12 par des simulations de tritium	49
<b>4</b>	<b>Simulation de la signature isotopique de l'hélium terrigène (mantellique et crustal) en Méditerranée</b>	<b>51</b>
4.1	Introduction.	52
4.2	Résumé de l'article.	53
4.3	<i>Simulation of the mantle and crustal helium isotope signature in the Mediterranean Sea using a high-resolution regional circulation model</i>	54

## TABLE DES MATIÈRES

---

<b>5</b>	<b>Modélisation de la distribution du radiocarbone naturel et anthropique en mer Méditerranée</b>	<b>71</b>
5.1	Introduction . . . . .	72
5.2	Résumé de l'article . . . . .	72
5.3	<i>High resolution regional modeling of natural and anthropogenic radiocarbon in the Mediterranean Sea</i> . . . . .	74
<b>6</b>	<b>Modélisation du cycle océanique du néodyme</b>	<b>107</b>
6.1	Le néodyme : Présentation . . . . .	108
6.1.1	Distribution de Nd à l'échelle globale . . . . .	108
6.2	Les propriétés du traceur $\epsilon\text{Nd}$ . . . . .	110
6.2.1	$\epsilon\text{Nd}$ comme traceur des trajectoires et des mélanges de masses d'eau . . . . .	110
6.2.2	$\epsilon\text{Nd}$ comme traceur de flux de matière . . . . .	111
6.2.3	$\epsilon\text{Nd}$ comme traceur paléo . . . . .	111
6.2.4	Le cycle océanique de Nd . . . . .	112
6.3	<i>High-resolution neodymium characterization along the Mediterranean margins and modeling of <math>\epsilon\text{Nd}</math> distribution in the Mediterranean basins</i> . . . . .	114
6.3.1	Résumé de l'article. . . . .	114
6.4	Modélisation couplée de la composition isotopique du Nd et de sa concentration . . . . .	134
6.4.1	Le modèle couplé NEMO-PISCES . . . . .	134
6.4.2	Description des sources et puits de Nd . . . . .	137
6.4.3	Les expériences . . . . .	139
6.4.4	Résultats . . . . .	139
6.4.5	Discussion . . . . .	141
6.4.6	Conclusion . . . . .	144
<b>7</b>	<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>145</b>
7.1	Principaux résultats . . . . .	146
7.2	Perspectives . . . . .	148
7.3	Approche Multi-traceurs . . . . .	150

# Chapitre 1

## La Mer Méditerranée

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Présentation de la mer Méditerranée</b>	<b>2</b>
<b>1.2</b>	<b>Les observations in-situ.</b>	<b>3</b>
<b>1.3</b>	<b>Masses d'eau et circulation thermohaline.</b>	<b>5</b>
1.3.1	Circulation de l'eau atlantique "AW".	6
1.3.2	Circulation des eaux intermédiaires.	7
1.3.3	Circulation des eaux profondes.	9
<b>1.4</b>	<b>Variabilité interannuelle de la circulation thermohaline.</b>	<b>10</b>
1.4.1	Eastern Mediterranean Transient (EMT).	10
1.4.2	Western Mediterranean Transition (WMT).	11
<b>1.5</b>	<b>Les traceurs géochimiques.</b>	<b>12</b>
1.5.1	Traceurs conservatifs.	13
1.5.2	Traceurs non conservatifs.	14
1.5.3	Proxy paléo.	14
<b>1.6</b>	<b>Vers la modélisation.</b>	<b>14</b>
1.6.1	Besoin des modèles numériques.	14
1.6.2	La modélisation numérique en Méditerranée.	15
1.6.3	Modélisation d'éléments traces.	16
<b>1.7</b>	<b>Plan et objectifs de la thèse.</b>	<b>17</b>

---

## 1.1 Présentation de la mer Méditerranée

Trois-mille ans d'histoire ont construit le mystère de la grande "*Mare Nostrum*" antique, lieu d'échanges et berceau de nombreuses civilisations urbaines telles que les civilisations grecque, romaine et égyptienne. Située au carrefour de l'Afrique, de l'Europe et de l'Asie la mer Méditerranée se présente comme une mer marginale (entourée de terre) qui s'étend d'Ouest en Est sur environ 4000 km entre 5.5°W et 36°E en longitude et entre 30°N et 46°N en latitude. Elle est reliée à l'Océan Atlantique par le détroit de Gibraltar, et à la mer Noire par le détroit des Dardanelles (Figure 1.1). Elle est constituée de 2 principaux bassins, les bassins Est et Ouest séparés par le canal de Sicile. Ces bassins sont eux même divisés en de nombreux sous-bassins, marqués par la présence de nombreux détroits (Milot and Taupier-Letage, 2005) : sous-bassin Alboran, Algérien, Liguro-Provençal et Tyrrhénien pour le bassin Ouest, et les sous-bassins Adriatique, Égée, Levantin, et Ionien pour le bassin Est. Autour de la Mer Méditerranée, on distingue différentes chaînes de montagnes (Figure 1.1) qui canalisent les vents issus de la descente des masses d'air froid et sec du nord ou la remontée d'air chaud du sud qui se charge en humidité. Sur la mer, ces vents sont le Mistral, la Tramontane, la Bora, les Etésiens, et les Vents du Sud (Sirocco).



**FIGURE 1.1** – Carte de la mer Méditerranée. Sur la carte sont nommés les sous-bassins, et les principaux passages et détroits de la Méditerranée, les principales chaînes de montagne ou zones de relief entourant la Méditerranée.

La mer Méditerranée s'étend sur une superficie d'approximativement 2.5 millions de kilomètres carrés avec une profondeur moyenne de 1500 m et représente seulement 0.7% de la surface totale des océans et 0.3% de leur volume. Pourtant, elle tient une place primordiale dans les études climatiques et océanographiques d'hier et d'aujourd'hui. La mer Méditerranée constitue l'une des premières zones étudiées par les océanographes et l'une des mieux échantillonnées. Elle a eu une grande importance durant l'Antiquité facilitant les échanges commerciaux maritimes mais également les échanges culturels. A ce titre, les premières études à caractère scientifique sur la mer Méditerranée remontent à l'antiquité avec l'établissement des premières cartes des courants et les principaux vents, établies par les grecs pour le commerce et la pêche.

Malgré le développement continu des outils modernes dont nous disposons actuellement (satellites, flotteurs, CTD . . . etc.), les enjeux scientifiques de la connaissance de ce système, au carrefour de nombreuses disciplines (océanographie, biologie, chimie, géologie, climatologie, météorologie, sédimentologie...), sont toujours très importants. Il y a plusieurs intérêts à étudier la Méditerranée :

- La Méditerranée est entourée au nord par des pays très industrialisés et au Sud par des pays avec une forte croissance démographique avec une population estimée à 450 millions d'habitants. La pression anthropique en Méditerranée est par conséquent extrêmement forte sur ce bassin : pollution, surpêche, eutrophisation, un trafic maritime important, ainsi qu'un tourisme très développé. La pression humaine sur ses écosystèmes se fait de plus en plus forte. Sur les côtes comme au large, son équilibre est mis à rude épreuve.
- Dans le contexte climatique la Méditerranée apparaît comme particulièrement vulnérable aux variations climatiques (Turley, 1999), elle est considérée comme un point chaud du changement climatique (Diffenbaugh and Giorgi, 2012; MerMex-Group, 2011; Giorgi, 2006) avec en particulier une augmentation de l'intensité et de la durée des épisodes de sécheresses et de canicules. Les travaux de modélisation (Somot et al., 2006; Bozec, 2006) ont confirmé que le changement climatique pourrait provoquer une augmentation de la température et de la salinité des masses d'eaux méditerranéennes, un renforcement de la stratification de la colonne d'eau et un affaiblissement de la circulation thermohaline et de la convection profonde. D'autres simulations (Le-vu et al., in prep, projet FP7 Medsea) prévoit une acidification des eaux profondes deux fois plus intense pour les prochaines 40 ans par rapport aux derniers 150 ans, et donc de nouvelles conditions de vie pour les organismes marins, et de lourds impacts sur les écosystèmes océaniques, en particulier sur les coraux, éléments clés de la biodiversité marine.
- Par ailleurs, il a été montré que la mer Méditerranée peut avoir une influence sur la circulation thermohaline globale en tant que source d'eau dense, chaude et salée en sub-surface, favorisant la convection profonde en hiver aux hautes latitudes de l'Atlantique Nord. De plus la Méditerranée peut impacter le climat régional (i.e. l'hémisphère nord) en étant une source de chaleur et d'eau pour l'atmosphère (Somot et al., 2006).
- Une motivation supplémentaire pour étudier la Méditerranée est qu'elle est une des régions océaniques les plus oligotrophes du monde, avec des régimes trophiques très marqués, tant temporellement que spatialement par un gradient ouest/est plus ou moins important suivant la période de l'année. De nombreuses questions scientifiques sur la limitation (co-limitation) de la production primaire en Méditerranée restent sans réponse définitive, et font l'objet de plusieurs études afin de mieux contraindre les sources externes de matières (i.e. échange continent-océan).
- Une autre raison est que la mer Méditerranée peut être considérée comme un "océan miniature", (Bethoux and Gentili, 1999), une sorte de laboratoire qui permet de tester les différents processus à plus petite échelle. En effet la plupart des mécanismes dynamiques de l'océan global (i.e. circulation thermohaline, convection profonde, et les différents processus de mélanges), ainsi que les régimes trophiques (i.e. les régimes trophiques, le "bloom" printanier, l'oligotrophie ... etc.) se reproduisent en Méditerranée, mais avec des fréquences spatio-temporelles beaucoup plus courtes (temps de renouvellement des eaux profondes estimé à 100 ans au lieu de 1000 ans à l'échelle globale).
- la « Méditerranée » rassemble diverses entités géopolitiques (Proche-Orient, Maghreb ...). L'étude scientifique de cette mer est un objectif aux retombées économiques, sociales, militaires, environnementales et politiques importantes, pour tous les pays qui possèdent une façade maritime en Méditerranée.

## 1.2 Les observations in-situ.

Les premières études à caractère scientifique sur la mer Méditerranée remontent à l'antiquité, avec ces premières cartes des courants marins et des principaux vents, établies par les grecs pour le commerce et la pêche. Les premières expéditions océanographiques ont été faites par la France en 1725 dans le Golfe du Lion, par l'Angleterre en 1841-42 dans la mer Egée, et par l'Autriche dans la mer Adriatique en 1866-69. Ces premières campagnes en mer ont fourni une description générale du milieu marin, avec des mesures de la température, de la salinité et des teneurs en oxygène de l'eau de mer, avec une première

cartographie de la distribution générale de ces paramètres.

TABLE 1.1 – Tableau récapitulatif des données utilisées dans cette étude.

Références	Campagnes/projet	Date	Zone	Traceurs
Östlund (1969)	Exped. Odysseus 65	Aug + Oct 1965	WMed, EMed	T
unpubl. data	Origny 1971 + 1972	Jul 1971/Jul 1972	WMed	T, He
Roether et al. (1992)	Meteor 33	Feb. 1974	WMed	T, He
Cortecci et al. (1979)	Maria Paolina G.b	Feb–Mar 1974	EMed	T
unpubl. data	Chain 121	May 1975	WMed	T, He
Roether et al. (1992)	Knorr 54/5	Apr 1976	WMed	He
Roether and Weiss (1980)	Bohra-2	Mar–April 1977	WMed	T, He
Roether et al. (1992)	Meteor 50/3	Nov–Dec 1978	WMed, EMed	T
Andrie and Merlivat (1988)	Phycemed 1981	Apr 1981	WMed	T
unpubl. data	Phycemed 1983	30590	WMed	He
Roether et al. (2007)	Meteor 5/6	Aug–Sep 1987	WMed, EMed	T, He
Roether et al. (2007)	Meteor 31/1	Jan–Feb 1995	EMed	T, He
Rhein et al. (1999)	Poseidon 234	Oct–Nov 1997	WMed, Tyr	T, He
Roether et al. (2007)	Meteor 44/4	Apr–May 1999	EMed	T, He
Roether et al. (2007)	Meteor 51/2	Oct–Nov 2001	EMed	T, He
Roether et al. (2013)	Meteor 84/3	Apr 2011	WMed, EMed	T, He
Tachikawa et al. (2004)	different cruises	1995–1998	EMed, Alboran	Nd
Henry et al. (1994)	different cruises	1992	WMed	Nd
Vance et al. (2004)		February 2002	Emed	Nd
Roether et al. (1998)			EMed	He
Tisnérat-Laborde et al. (2013).			Ligurian s-b	$^{14}C$
Reimer and McCormac (2002).			EMed	$^{14}C$ -age
Siani et al. (2000)			EMed, WMed	$^{14}C$ -age
Broecker and Gerard (1969)		March 1956	EMed, WMed	$^{14}C$
Stuiver et al. (1983)		March 1977	EMed, WMed	$^{14}C$
Tanhua et al. (2013)	Meteor 84/3	Apr 2011	WMed, EMed	$^{14}C$
Montagne et al, in prep	Meteor 84/3	Apr 2011	WMed, EMed	Nd

De nos jours, et grâce au développement des outils modernes (satellites, techniques d'échantillonnages ultra-propre, flotteurs, les profileurs XBT, capteurs CTD,...), la mer Méditerranée est beaucoup mieux connue qu'à l'époque de ces premières cartes. Au cours de la période d'après-guerre, de vastes études océanographiques ont été mises en œuvre à une échelle plus large. Avec des dizaines des campagnes en mer fait principalement dans l'Ouest du bassin, l'Adriatique, la Mer Egée et la zone de Gibraltar par la France, l'Espagne, l'Italie, la Yougoslavie. Ces études ont fourni une description détaillée des conditions hydrologiques et chimiques de la colonne d'eau dans sa structure verticale, des courants et des processus de transport, avec l'établissement des premiers cartes saisonnières de pH, d'oxygène, nutriment (Arago F. France, 1838 ; Aime G. France, 1845 ; Forchhammer G. Autriche, 1866, et K. Natterer. Autriche, 1892-1894).

La mer Méditerranée présente l'avantage d'être d'une accès facile, ce qui a permis de nombreuses campagnes d'observation in-situ en continue dans le temps, avec quelques campagnes qui ont marqué l'histoire des investigations scientifiques en mer Méditerranée, comme par exemple ELISA, dans le bassin Algérien en 1997-98, POEM programme dans les année 1980, EGYPT entre 2005 et 2007, et la récente campagne BOUM en 2008, le long d'une section traversant la Méditerranée avec de nombreuses mesures effectuées tout au long de cette section Est-Ouest.

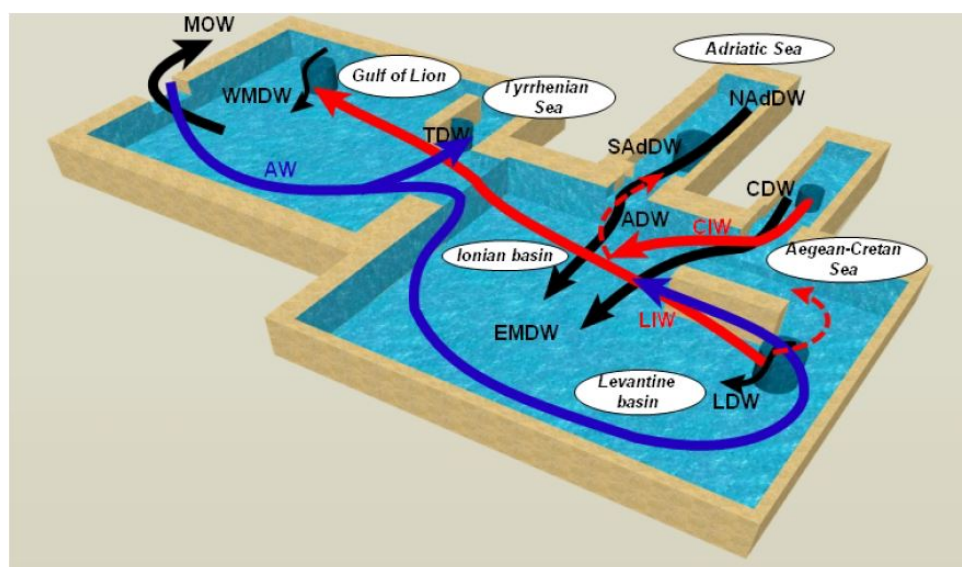
En terme de mesure d'espèces chimiques (éléments traces) qui nécessitent des moyens d'échantillonnage et d'analyse ultra-propres (concentration à l'état de trace dans l'eau de mer), de nombreuses campagnes ont fourni des mesures in-situ de qualité dès 1969 avec l'expédition de Odysseus 65a, mais le vaste programme d'observation Meteor entre 1974 et 2011 et maintenant les programmes GEOTRACES (<http://www.geotraces.org/>) et MedBlack ont donné une description à grande échelle de leur distribu-

tion. Les données in-situ utilisées dans cette étude sont résumées dans le tableau 1.1 avec la localisation de ces données entre les bassins Ouest et Est.

### 1.3 Masses d'eau et circulation thermohaline.

La Méditerranée est exposée à des vents particulièrement puissants avec des régimes assez réguliers (Mistral, Tramontane, Bora ...) canalisés et accélérés par les reliefs accidentés de la rive nord de la Méditerranée (Alpes, Massif Central, Pyrénées ...). Ces vents du nord, amenant des masses d'air continentales froides et sèches, participent aux pertes de chaleur et d'eau ( estimées entre 0.6 et 1 m d'eau par an [Béthoux \(1979\)](#)) par évaporation et transfert de chaleur latente [Bethoux and Gentili \(1994\)](#); [Sanchez-Gomez et al. \(2011\)](#). Ces pertes sont compensées par un apport d'eau Atlantique à Gibraltar estimé entre 0.5 et 1 Sv ( $1 \text{ Sv} = 10^6 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ), ([Millot and Taupier-Letage, 2005](#); [Huertas et al., 2009](#)), et celui de la mer Noire de l'ordre de  $8036 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  ([Stanev and Peneva, 2002](#); [Tixeront, 1970](#)), et d'eau douce provenant des fleuves ( $11557 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ; [Ludwig et al. \(2009\)](#)).

Les échanges entre l'Atlantique et la Méditerranée, sont schématisés de façon simpliste par un système à deux couches à circulation anti-estuarine (Figure 1.2). L'eau Atlantique AW (Atlantic Water) entre en surface : une eau chaude ( $15^\circ\text{C}$  en moyenne annuelle) avec une salinité de 36, et sur le fond du détroit l'eau Méditerranéenne MOW (Mediterranean Outflow Water) sort de la Méditerranée avec une température moyenne de  $13^\circ\text{C}$  (relativement froide) et une salinité plus élevée qui dépasse 38.



**FIGURE 1.2** – Schéma de principe de la circulation générale en Mer Méditerranée, d'après [Béranger et al. \(2010\)](#). En bleu sont représentées les eaux de surface, en rouge les eaux intermédiaires et en noir les eaux profondes.

La Méditerranée est considérée donc comme un bassin de concentration ou une machine qui transforme l'eau atlantique AW en eau méditerranéenne plus froide et plus salée, ce qui induit une circulation dans le plan vertical forcée par les différences de salinité et de température, c'est la circulation thermohaline et une circulation cyclonique horizontale fortement contrainte par les échanges au niveau de Gibraltar (Figure 1.2).

La circulation en mer Méditerranée et ses masses d'eau ont donc été étudiées et décrites depuis longtemps ([Nielsen, 1912](#); [Wust, 1961](#)). Des schémas de sa circulation de surface et thermohaline ont déjà été décrits en détail ([Millot and Taupier-Letage, 2005](#); [Lacombe, 1990](#); [Robinson et al., 2001](#)), et mise à jour au fur et à mesure de disponibilité des nouvelles observations (Satellites).

Traditionnellement, la circulation méditerranéenne se décrit à partir de trois grandes catégories : les eaux de surface, intermédiaires, et profondes suivant les schémas proposés par [Millot and Taupier-Letage](#)



TABLE 1.2 – *La liste des abréviations.*

Abréviations	Définition du terme
AW	Atlantic Water (Surface water of Atlantic origin)
LIW	Levantine Intermediate Water
WMDW	Western Mediterranean Deep Water
TDW	Tyrrhenian Deep Water.
NAdDW or NADDW	North Adriatic Deep Water (Formerly NADW)
AddW	Adriatic Deep Water (Formed in the southern Adriatic, main component of the EMDW and sometimes called SADW)
CDW	Cretan Deep Water
LDW	Levantine Deep Water (Formed in NW Levantine Basin)
EMDW	Eastern Mediterranean Deep Water (Kept for historical reasons)
EOW	Eastern Mediterranean Overflow Water (Sometimes called AIW or tEMDW at the Strait of Sicily)
MOW	Mediterranean Outflow Water (At the Strait of Gibraltar) (MW in the Atlantic)
tEMDW	transitional Eastern Mediterranean Deep Water
EMT	Eastern Mediterranean Transient
WMT	Western Mediterranean Transition
EMed	Eastern Mediterranean Basin
WMed	Western Mediterranean Basin
NWMed	North Western Mediterranean

(2005) largement acceptés par la communauté scientifique (Figure 1.3).

### 1.3.1 Circulation de l'eau atlantique "AW".

En surface, l'AW entre en Méditerranée par le détroit de Gibraltar et circule en étant déviée par la force de Coriolis de manière cyclonique avec des courants de bord plus ou moins stables divisés en deux circuits principaux, un pour chaque bassin (WMed et EMed), qui peuvent bifurquer dans des veines ou former des branches fortement contraintes par le vent et la bathymétrie complexe (Testor et al., 2005).

#### **l'AW dans le bassin occidental.**

Juste après son passage par le détroit de Gibraltar, l'AW peut se retrouver prise par un ou deux tourbillons anticycloniques plus ou moins stables dans le temps selon la saison. Puis l'AW longe le sud du bassin occidental avec le courant Algérien, courant de bord instable qui méandre et forme des tourbillons anticycloniques qui peuvent atteindre des diamètres de 250 km (généralement entre 50 et 200 km) (Puillat et al., 2002; Testor et al., 2003). Ces structures se propagent généralement vers l'est, avec une vitesse de quelques km par jour. Elles peuvent également rester stationnaires pendant des semaines ou des mois (Millot and Taupier-Letage, 2005).

Au niveau du canal de Sardaigne et avant le canal de Sicile, l'AW se sépare en deux branches : les structures les plus grandes et les plus profondes restent bloquées dans le sous-bassin Algérien par le plateau continental tuniso-sarde, guidées vers l'ouest en remontant le sous-bassin Tyrrhénien le long de la Sicile et de la péninsule italienne avant d'entrer dans le canal de Corse et de rejoindre la veine Ouest-Corse qui coule le long de la côte ouest de la Corse. Puis dans le sous-bassin Liguro-Provençal l'AW forme le Courant Nord et longe les côtes françaises et espagnoles avant de revenir dans l'Alboran.

La partie du flux d'AW qui a progressé à travers le canal de Sardaigne dans sa partie sud traverse le canal de Sicile et entre dans le bassin Est (EMed) et rejoint la côte libyenne, en une ou plusieurs branches selon la saison (Béranger et al., 2004b) en allant alimenter la gyre du bassin oriental.

### l'AW dans le bassin oriental.

Au niveau du canal de Sicile, la circulation de l'AW est complexe en raison de brassage intense par la topographie et le vent, mais généralement on distingue deux branches principales, l'une s'écoule vers l'est (Tunisian vein), et l'autre entraîne l'AW vers le nord-est (Sicilian vein) avec une variabilité saisonnière ou occasionnelle observée, ce qui rend la séparation de ces deux branches particulièrement complexe, et plusieurs hypothèses sont toujours en débat (Béranger et al., 2004a; Herbaut et al., 1998; Sorgente et al., 2011; Gacic et al., 2010). Cependant, le parcours le plus couramment observé montre l'AW rejoindre la côte libyenne en suivant le bord du plateau tunisien, puis continuer vers l'Est. A noter que les nombreux tourbillons dans la région ont tendance à entraîner une partie de l'AW dans la partie centrale de la mer Ionienne (Taupier-Letage, 2008).

Dans le sous-bassin Levantin, l'AW continue le long de la côte libyenne avec un courant de bord appelé le Libyo-egyptian Current (Gerin et al., 2009), de la même manière que la gyre occidentale dans le bassin Algérien, l'AW se déstabilisant en formant des tourbillons anticycloniques bien structurés et dynamiques qui apparaissent très similaires à ceux dans le sous-bassin algérien (Millot and Gerin, 2010).

L'AW va ensuite remonter vers le Nord, le long des côtes du Proche-Orient, puis vers l'ouest, continuant son trajet le long des côtes sud de la Turquie. Ensuite, l'île de Rhodes divise l'AW en deux veines, une partie qui contourne le sud de la Crète, au Sud-Est de laquelle peut se former un tourbillon anticyclonique (Ierapetra Eddy), tandis que l'autre pénètre dans le sous-bassin d'Egée et en fait le tour le long des côtes de manière cyclonique.

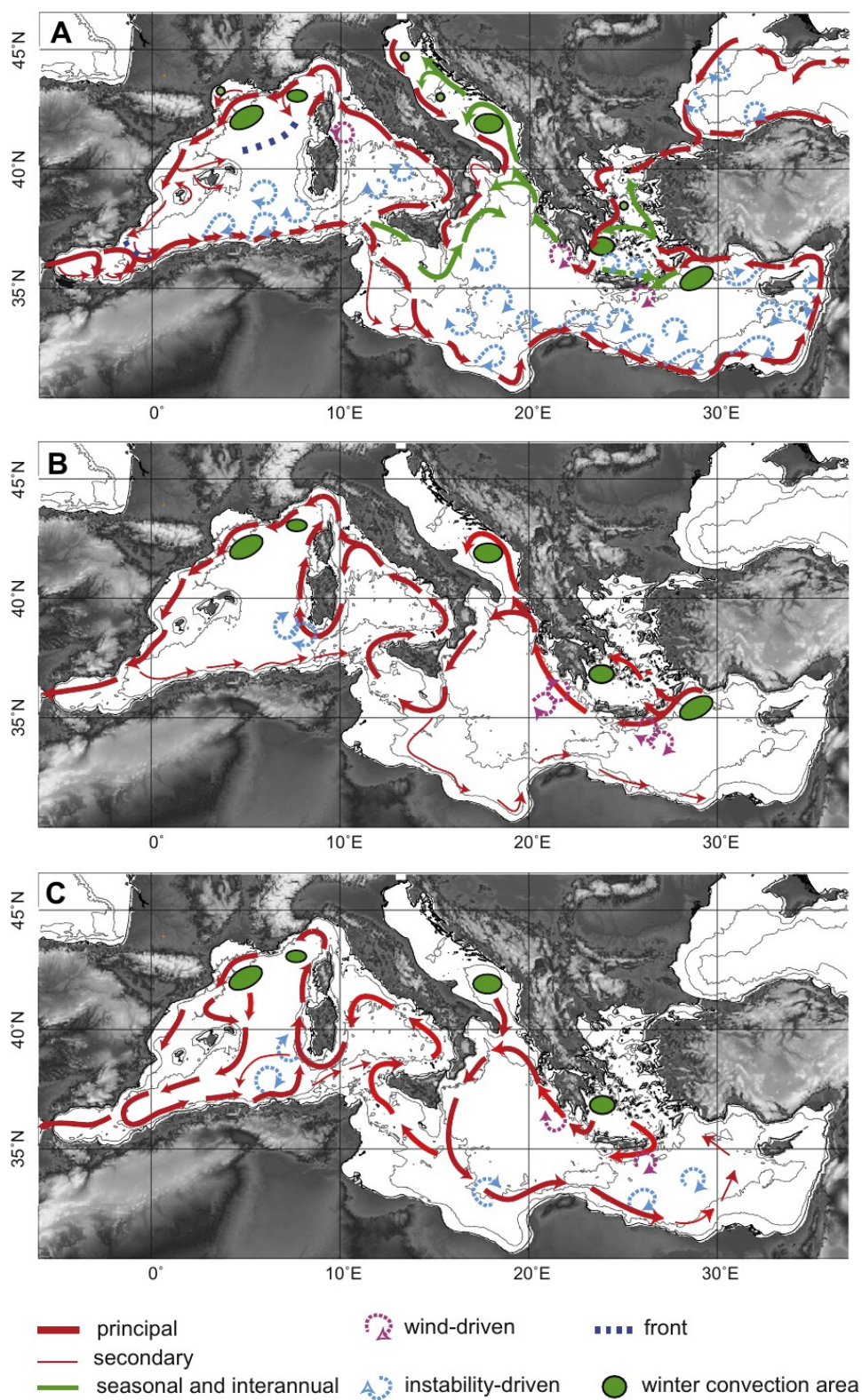
L'AW modifiée le long de son parcours ainsi que les conditions hivernales vont finir par la rendre suffisamment dense, et entraîner ainsi sa contribution à la formation de l'eau intermédiaire Levantine, LIW (Levantine Intermediate Water) au sud de Rhodes (voir ci-dessous). L'AW longe ensuite le Péloponnèse, et se trouve pris par le tourbillon Pélops généré par les vents Etésiens (Millot and Taupier-Letage, 2005). La branche de l'AW qui passe le détroit d'Otrante circule le long des côtes de l'Adriatique, et se dirige ensuite vers le canal de Sicile avec un trajet cyclonique le long des côtes Nord du sous-bassin Ionien pour boucler la gyre du bassin oriental.

### 1.3.2 Circulation des eaux intermédiaires.

L'eau Levantine Intermediate Water (LIW) est l'eau la plus produite en Méditerranée ( $\sim 10^6 m^3 s^{-1}$ , Roether et al. (2013)). Plusieurs sites ont été suggérés comme lieux de formation possible de cette eau (Wust, 1961; Theocharis et al., 1999), mais elle se forme principalement dans le nord du sous-bassin Levantin au sud-ouest de l'île de Rhodes (Lascaratos, 1993; Robinson et al., 1991). La LIW est facilement identifiable par son maximum de salinité (l'eau la plus salée de la Méditerranée) et elle est notamment la plus chaude des eaux intermédiaires méditerranéennes, elle occupe l'ensemble de la couche intermédiaire du bassin entre 200 et 800 m de profondeur (Millot, 2013; Roether et al., 2007).

La LIW quitte sa zone de formation sous l'effet de la force de Coriolis et parcourt le bassin Est le long du talus sud de l'arc de Crète, de Rhodes vers le Péloponnèse dans le sens cyclonique avec une profondeur comprise entre 100 et 500 m. Quand la bathymétrie le permet une partie de la LIW pénètre dans le sous-bassin d'Egée et participe à la formation de l'eau crétoise intermédiaire (Cretan Intermediate Water, CIW) ou profonde (Cretan Deep Water, CDW) (Schlitzer et al., 1991; Theocharis et al., 1999). De même, une partie de la LIW passe le détroit d'Otrante vers le sous-bassin Adriatique, où elle se mélange avec l'AW pour former l'AdDW (Adriatic Deep Water) qui plonge vers le fond du sous-bassin Ionien. La partie restante de la LIW descend vers le sud le long des côtes italiennes et siciliennes où la plupart réussit à franchir le seuil de 400 m (canal de Sicile) qui sépare les deux bassins (EMed et WMed) et entre dans le bassin Ouest.

Millot (2013) suggère que le nom correct pour les eaux intermédiaires s'écoulent du bassin oriental ne devrait pas être LIW, mais devrait être Eastern Intermediate Waters (EIW) considérées comme la signature d'un mélange d'eaux intermédiaires (i.e. LIW, CIW, tEMDW, après l'EMT, voir ci-dessous) combinées ensemble plutôt que l'évolution de la LIW seule. En plus les caractéristiques de la LIW ne sont plus les mêmes dans le bassin Ouest, par rapport à son lieu de formation.



**FIGURE 1.3** – Circulation de la mer Méditerranée, pour (A) les eaux de surface ; (B) les eaux intermédiaires et (C) les eaux profondes ; avec les lieux de convection/formation d’eaux intermédiaires et profondes. Tirée de *MerMex-Group (2011)*, d’après *Millot and Taupier-Letage (2005)*.

Dans le bassin Thyrrénien l'EIW circule majoritairement le long de la côte Est du sous-bassin à une profondeur entre 200 et 600 m dans le sens cyclonique. Une veine passe le détroit de Corse (400 m), tandis que la majorité continue vers le canal de Sardaigne et remonte jusqu'à rejoindre la partie des eaux intermédiaires qui était passée par la mer Ligure. La EIW continue sa course dans le sous-bassin Liguro-Provençal, où elle participe à la formation des eaux profondes du bassin Ouest (WMDW) dans le Golfe du Lion, principalement en période hivernale. A noter qu'à la sortie du passage de Sardaigne une partie des eaux intermédiaires peut être prise par les tourbillons algériens, et reste bloquée au large du sous-bassin algérien (Millot and Taupier-Letage, 2005), tandis que le reste continue le long de la pente de la Corse et rejoint dans le Ligure la veine du canal de Corse. Ensuite, l'EIW continue le long du talus espagnol et la plupart d'entre elle sort à Gibraltar à travers le seuil de 300 m tandis que ce qui reste (variable selon la saison) continue à tourner dans le bassin en sens contraire des aiguilles d'une montre le long du talus africain. L'eau méditerranéenne sortante à Gibraltar (Mediterranean Outflow Water, MOW) est principalement composée de LIW, de WMDW et de TDW (Millot et al., 2006).

Pour résumer, la LIW joue un rôle important dans la circulation du bassin Méditerranéen. Elle est la masse d'eau la plus chaude, la plus salée, produite en quantité très importante par rapport aux autres eaux produites dans le bassin, Son immersion (entre 200 et 600 m de profondeur) lui permet de dépasser tous les seuils et limites bathymétriques pour traverser tout le bassin d'Est en Ouest et de participer à la formation de toutes les autres eaux profondes (WMDW, AdDW, CDW).

D'autres eaux intermédiaires ont été identifiées en Méditerranée : par exemple la WIW (Winter Intermediate Water) observée initialement par Alberola et al. (1995) dans le sous-bassin Ligure à une profondeur d'environ 100 m et qui se dirige vers le sud dans le sous-bassin algérien le long de la Corse et de la Sardaigne puis entre par le Canal de Sardaigne dans le sous-bassin tyrrhénien. La CIW (Cretan Intermediate Water) a été aussi identifiée dans le sous-bassin d'Égée. Ces eaux crétoises ressortent parfois du sous-bassin d'Égée à travers les détroits de l'Arc Crétois et se retrouvent dans les sous-bassins Ionien et Levantin Theocharis et al. (1999). Il est très difficile de distinguer et suivre facilement les trajectoires de ces masses d'eaux en raison de leur petite quantité et de la dominance de la LIW en mer Méditerranée.

#### 1.3.3 Circulation des eaux profondes.

Les eaux profondes les plus connues en Méditerranée sont : AdDW (Adriatic Deep Water) et CDW (Cretan deep water), qui se forment quand les vents du nord froids et secs soufflent. Ils engendrent une perte de chaleur et un gain de sel de l'eau en surface, qui devient ainsi plus dense et plonge, se mélange avec la LIW en devenant encore plus dense et donc continue sa plongée jusqu'à une grande profondeur.

Le même mécanisme agit dans les mers Égée et Adriatique, mais il y a quelques différences entre les deux types d'eaux, car en mer Égée l'eau de surface est plus chaude et plus salée qu'en Adriatique, vu qu'elle est encore peu diluée par le débit de la Mer Noire et les vents sont moins froids (l'Adriatique est à plus haute latitude et entouré par les Alpes). En plus la LIW est aussi plus chaude et plus salée vu qu'elle est plus proche de son lieu de formation et donc n'a pas encore subi de mélange et de dilution. Le procédé est légèrement différent pour l'eau profonde de Méditerranée Occidentale WMDW (Western Mediterranean Deep Water), car lors des processus de convection (qui a lieu dans le golfe du Lion) les eaux intermédiaires rentrent en contact avec la couche de mélange.

Une fois formées, ces eaux s'accumulent au fond du bassin à des profondeurs qui correspondent à leur densité (entre 1000 et 1500 m), se mélangent avec les eaux denses ambiantes et parcourent le bassin le long de la topographie présente à leur profondeur, dans le sens opposé aux aiguilles d'une montre (cyclonique). Compte tenu des limites de bathymétrie entre les deux bassins (400 m pour le canal de Sicile, 300 pour le détroit de Gibraltar), les eaux profondes en mer Méditerranée restent bien définies dans leurs bassins respectifs, mais chaque année, la formation de nouvelles eaux profondes, va provoquer la remontée des eaux profondes plus vieilles, qui vont pouvoir s'évacuer du bassin par le détroit de Sicile.

Le taux global de la formation des eaux méditerranéenne intermédiaires et profondes (MW) est estimé à 90% de l'AW entrée à Gibraltar (10% évaporé), dont les trois-quarts et un quart sont formés dans les bassins Est et Ouest, respectivement. Ces valeurs conduisent à une durée de résidence moyenne de 50-100 ans (Millot and Taupier-Letage, 2005).

## 1.4 Variabilité interannuelle de la circulation thermohaline.

Le schéma classique de la circulation thermohaline en Méditerranée, tel qu'il a été présenté précédemment a récemment fait l'objet de modifications pour intégrer la variabilité de la formation de ses eaux profondes. Les deux exemples les plus connus sont l'EMT (Eastern Mediterranean Transient, (Roether et al., 1996) et la WMT (Western Mediterranean Transient, Schroeder et al. (2008) qui ont été mis en évidence grâce aux observations. Des hypothèses ont été émises pour expliquer ces événements et certaines pistes ont déjà été explorées concernant les causes du déclenchement de l'EMT et de la WMT. Cependant, comme les observations sont par définition discrètes dans le temps et dans l'espace, elles n'ont pas permis d'aboutir à une quantification en profondeur et à une compréhension complète de ces événements.

### 1.4.1 Eastern Mediterranean Transient (EMT).

Depuis le début du 20<sup>e</sup> siècle, lorsque les premières investigations de la Méditerranée ont eu lieu (Nielsen, 1912; Wust, 1961), jusqu'au milieu des années 1980, les eaux intermédiaires et profondes du bassin de l'Est ont présenté des caractéristiques assez constantes (Malanotte-Rizzoli et al., 1999) suggérant un cycle presque parfaitement répété dans les caractéristiques des masses d'eau et les taux de formation au cours de cette longue période. Au début des années 90, Roether et al. (1996) en comparant des données hydrographiques avant et après 1993 observe un changement de l'origine des EMDW qui passent de l'Adriatique (lieux de formation historique de l'ADW), en faveur de sous-bassin d'Égée. Ce changement est baptisé EMT (Eastern Mediterranean Transient).

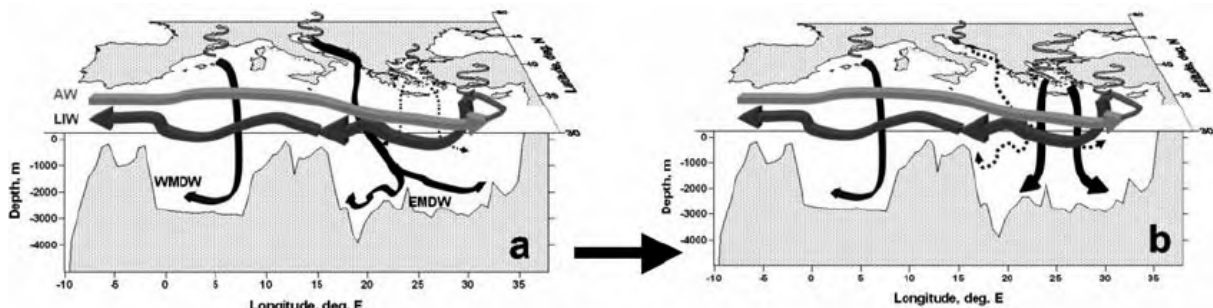


FIGURE 1.4 – Diagramme schématisant la circulation, sur la verticale, des principales masses d'eau Méditerranéenne a) avant ou après, et b) pendant l'EMT.

La nouvelle source a produit de grandes quantités d'eau très dense, appelé l'eau crétoise profonde (CDW) qui s'accumule pendant plusieurs années, jusqu'à littéralement déborder du sous-bassin par les détroits de l'arc Crétois (cf. Figure 1.1). L'EMT a été décrit et modélisé par de nombreuses études (Beuvier et al., 2010; Somot et al., 2006; Josey, 2003; Zervakis et al., 2000; Theocharis et al., 1999; Klein et al., 1999). Cette nouvelle EMDW (d'origine égéenne) a remplacé l'ancienne EMDW (d'origine Adriatique), créant une anomalie chaude, salée et dense en profondeur, et dans les couches intermédiaires une anomalie froide et moins salée (Theocharis et al., 2002).

Plusieurs hypothèses concernant le pré-conditionnement de l'EMT, les éléments déclencheurs, et la chronologie de son déroulement ont été proposées, principalement à partir des observations disponibles :

- La salinité des sous-bassins Levantin et Egée aurait augmenté suite à des changements de la circulation de surface du bassin oriental : soit par une modification du cheminement de l'AW (Malanotte-Rizzoli et al., 1999; Samuel et al., 1999), soit par la présence de tourbillons anticycloniques au sud de la Crète, redirigeant la LIW salée vers le sous-bassin Egéen (Malanotte-Rizzoli et al., 1999; Samuel et al., 1999) ;
- Des changements dans le bilan net d'évaporation à la surface du bassin oriental pourraient expliquer 10 à 40% de l'augmentation en sel observée dans les couches profondes à la fin des années 1980 (Josey, 2003) ;
- Deux hivers consécutifs (1992 et 1993) auraient vu se produire une convection intense dans le sous-bassin d'Égée, déclenchée par de fortes pertes de chaleur en surface (Josey, 2003) ;

- Un ralentissement de la circulation de surface dans le bassin Est, et une diminution de l'apport d'eau douce dans la Méditerranée orientale, conduisant à une augmentation de la salinité dans le sous-bassin Égéen (Beuvier et al., 2010).

La contribution de chacun des scénarios proposés ci-dessus, est toujours en débat, il n'y a toujours pas de théorie cohérente et quantitative de l'EMT. Les travaux de modélisation traitant des possibles causes de l'EMT sont principalement des études de processus, dont très peu utilisent des forçages réalistes de longue durée, et donc leurs résultats sont difficilement comparables directement et quantitativement aux observations.

A noter les travaux de Beuvier et al. (2010) avec le modèle NEMO-MED8, la première étude sur l'EMT réalisée avec des forçages atmosphériques et des flux d'eau douce réalistes, obtenus avec le modèle ARPERA. Les résultats de cette étude suggèrent que le pré-conditionnement de l'EMT se serait effectué en deux phases : une augmentation du taux de sel dans le sous-bassin égéen et la présence de plusieurs événements de convections dans le sous-bassin d'Égée durant plusieurs hivers particulièrement froids et secs.

### 1.4.2 Western Mediterranean Transition (WMT).

Le système de convection profonde dans le golfe du Lion a connu un événement particulièrement intense appelé WMT qui a été observé pendant l'hiver de 2005 (López-Jurado et al., 2005; Canals et al., 2006; Schroeder et al., 2008), où la convection s'est étendue sur une zone beaucoup plus vaste qu'habituellement avec une formation d'eau profonde anormalement chaude et salée qui induit un réchauffement rapide et une augmentation de la salinité de la WMDW (Schroeder et al., 2008). Principalement, deux hypothèses ont été suggérées pour expliquer ces caractéristiques atypiques de l' WMDW formée à ce moment-là :

- L'hiver de 2005 a été l'un de plus froid et plus sec des 40 dernières années, induisant une forte perte d'eau, de chaleurs et de flottabilité de la couche de surface (López-Jurado et al., 2005).
- López-Jurado et al. (2005) ont suggéré que les caractéristiques inhabituelles de l'évènement convectif de 2005 pourrait être dues à une modification des caractéristiques des masses d'eau advectées jusqu'à la zone de formation de WMDW. En plus Millot et al. (2006) ont observé un changement dans les caractéristiques des eaux profondes dans le WMed qui peut être dû à la présence des eaux en provenance de bassin oriental (EMed) modifiées par l'EMT.

\*\*\*

\*\*\*

## 1.5 Les traceurs géochimiques.

On appelle traceurs géochimiques tous les éléments chimiques ou isotopiques dont la concentration est inférieure à  $100 \mu\text{mol kg}^{-1}$  (Queguiner, 2011). Ces concentrations suffisamment petites ne modifient pas la densité de la parcelle d'eau contrairement aux principaux sels minéraux qui contrôlent la salinité de l'eau (Na, Cl, Mg,  $\text{SO}_4$ ,...), c'est la raison pour laquelle les océanographes utilisent communément les termes « éléments-traces » (Libes, 2009).

En océanographie, les éléments traces sont devenus ces dernières années des outils incontournables pour l'étude des cycles biogéochimiques et de la dynamique océanique. Ces études sont possibles grâce aux avancées majeures de la chimie analytique et des instruments d'analyse high-tech (Bruland and Lohan, 2003). Certains éléments traces jouent un rôle important dans le contrôle du cycle de carbone, comme le fer, qui peut limiter la production primaire dans de nombreuses régions océaniques. La circulation à grande échelle et la ventilation des eaux profondes sont difficiles à mesurer directement. Notre connaissance actuelle en océanographie provient, à l'origine, de la distribution des traceurs hydrographiques comme la température, salinité, oxygène et les sels nutritifs (Broecker and Peng, 1982; Sarmiento and Gruber, 2006). Les traceurs ont ensuite apporté leur contribution pour une meilleure compréhension de la circulation océanique.

Les éléments traces sont apportés dans l'océan via divers mécanismes, tels que :

- Les apports fluviaux,
- La diffusion des sédiments de surface.
- Les infiltrations d'eaux souterraines en zone côtière.
- Les dépôts atmosphériques, et les échanges de gaz à l'interface air-mer
- L'hydrothermalisme, les volcans sous-marins, la croûte terrestre.
- Les apports de particules cosmiques.
- Les apports d'origine anthropique (pollution, essais thermonucléaires)

La proportion de chaque source est différente selon les traceurs.

Le tableau périodique de Nozaki (1997), montre les profils verticaux de tous les éléments chimiques connus et détectés dans la colonne d'eau (Fig.1.5), avec des comportements/concentrations divers dans l'eau de mer. Mais on peut les séparer en trois catégories, i) les éléments avec des concentrations constantes et homogènes dans la colonne d'eau comme le Mg ou le K, ii) une autre catégorie avec des profils types « nutritif » ces types de distributions sont ceux des éléments traces affectés par le cycle de la matière particulaire biogénique, i.e. minimum en surface due à l'assimilation par le plancton et le scavenging<sup>1</sup> par les particules, et le maximum dans les eaux profondes après l'oxydation/re-minéralisation de ces composés, iii) et la troisième catégorie va concerner les éléments-traces qui existent sous plusieurs espèces chimiques caractérisées par des distributions mixtes, avec un maximum près des sources (Bruland and Lohan, 2003; Sarmiento and Gruber, 2006).

Le choix des traceurs pour une étude, repose sur plusieurs critères. Pour étudier la circulation océanique il est préférable qu'ils soient conservatifs avec un terme source-puits parfaitement connu, tel que la décroissance radioactive. Par contre si la distribution du traceur est fortement affectée par une source, un puit ou un processus chimique ou biologique, il peut être utilisé pour étudier et quantifier ce mécanisme dans l'océan. La composition isotopique de ce traceur dans l'océan peut alors aussi être dans ce cas très utile si elle permet de distinguer les apports externes ou si le processus fractionne les isotopes de cette espèce. Ils doivent aussi posséder une base de données océanographique suffisante pour permettre une couverture à grande échelle, et avoir une fonction d'entrée et un mode de transfert dans l'océan qui soit bien connu. Le choix des traceurs dépend aussi des objectifs de chaque étude. Il existe de nombreux traceurs dont les cycles répondent à des processus propres à chaque traceur, mais on peut les regrouper selon leurs comportement et/ou applications en trois catégories :

---

1. introduit par Goldberg (1954) pour désigner tout processus physico-chimique (sorption, complexation ou tout autre type de réactions de surface) liant à la matière particulaire, vivante ou détritique, des éléments provenant de la phase dissoute.

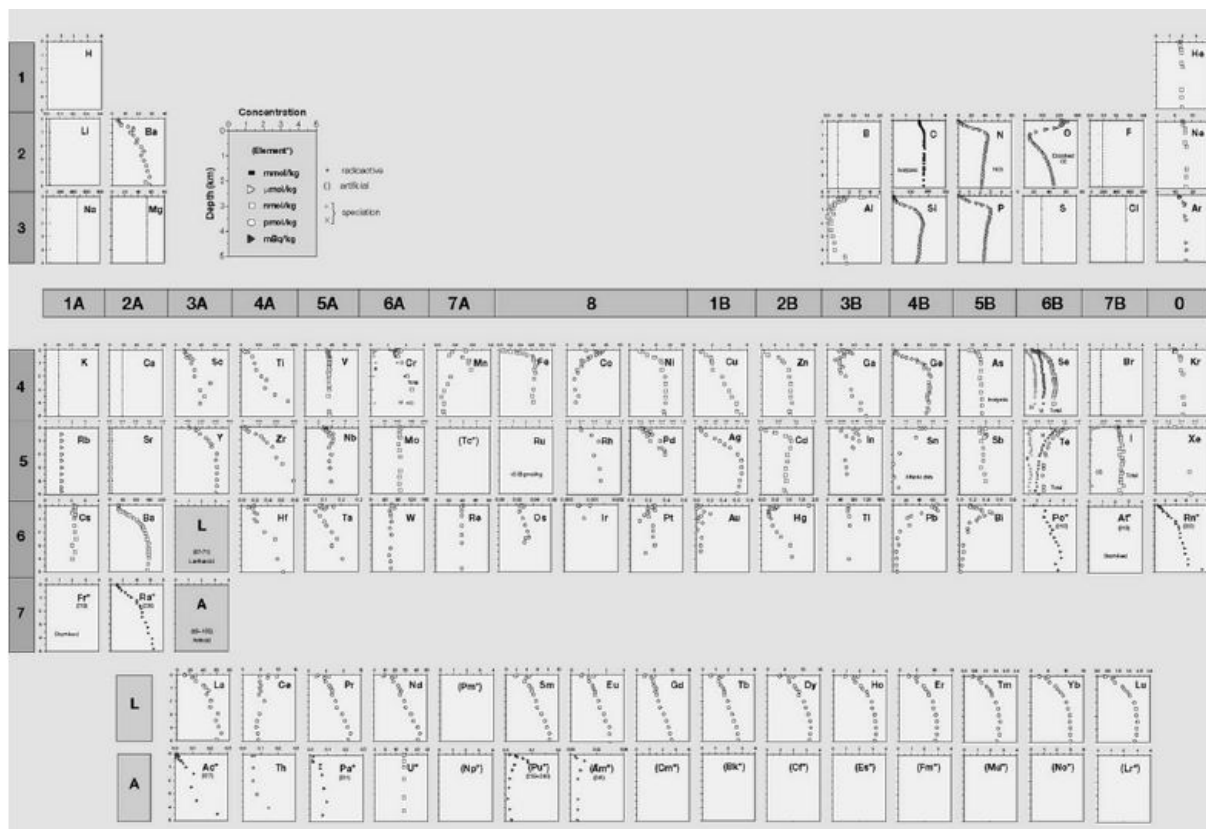


FIGURE 1.5 – Profils verticaux des éléments dans l’océan Pacifique nord (d’après Nozaki, 1997).

### 1.5.1 Traceurs conservatifs.

Les éléments-traces qui présentent des distributions conservatives stationnaires ou transitoires quasi-conservatives interagissent très peu avec leur environnement. Une fois éloignés de leurs sources/puits ces traceurs se comportent de manière conservative dans l’océan, leurs concentrations n’évoluent que par mélange entre différentes masses d’eau. En plus les distributions des traceurs transitoires sont impactées, aux échelles de temps annuelles et de façon non cyclique (Jenkins, 2003), sur des régions spécifiques ou à l’échelle globale, volontairement ou involontairement, par les activités humaines (essais nucléaires, émissions industrielles ... etc)

En conséquence, ces traceurs ont été largement utilisés en océanographie pour obtenir des informations sur la circulation/dynamique océanique. Notre connaissance actuelle de la circulation océanique a été acquise en grande partie grâce à l’utilisation des traceurs hydrologiques (i.e. température, salinité, macronutriments ... etc.), mais les traceurs géochimiques apportent une information supplémentaire et indépendante. Chaque traceur a un comportement différent en fonction des forçages physiques ou des processus biogéochimiques qui le contrôle.

Par exemple des traceurs transitoires d’origine anthropiques tels que les CFCs ou le tritium ont été injectés récemment par l’homme dans le système atmosphérique, surtout par l’activité industrielle, ou les essais thermonucléaires dans les années soixante. Cette catégorie de traceurs est plus adaptée pour des études des processus avec des constantes de temps de quelques décennies, tels que la formation des eaux intermédiaires (Warner and Weiss, 1992), et la ventilation des eaux profondes (Doney et al., 1994; Andrié et al., 2002). Ils ont aussi été largement utilisés pour étudier les variations récentes de la circulation thermohaline en mer Méditerranée (Roether et al., 2013). Un intérêt supplémentaire de ces traceurs est de pouvoir estimer un âge des masses d’eaux, défini comme le temps écoulé depuis le dernier contact avec la surface de l’océan (Jenkins, 1988). Cette information est obtenue soit grâce à leur décroissance radioactive et la mesure conjointe de l’élément produit par ce processus (eg. couple tritium/hélium3, Jenkins (1988), ou bien en exploitant l’aspect transitoire de leur fonction d’entrée (eg. rapport CFC11/CFC12



ou pression partielle de CFC12; (Bullister and Weiss, 1983; Warner and Weiss, 1992; Smethie, 1993; Doney et al., 1992), Ce diagnostic supplémentaire n'est pas accessible à partir des traceurs hydrologiques classiques (température et salinité), et apporte une nouvelle information de grande utilité pour étudier la ventilation de l'océan.

D'autres traceurs naturels tels que l'Hélium-3 et le Carbone-14 sont présents en quantité significative sur l'ensemble de la colonne d'eau et permettent d'étudier la circulation océanique profonde sur des échelles de temps beaucoup plus longues (Jean-Baptiste et al., 1991, 1992; Broecker and Peng, 1982; Broecker et al., 1985).

### 1.5.2 Traceurs non conservatifs.

Les traceurs géochimiques ne sont pas toujours conservatifs, et leur concentration peut être affectée par des sources et puits au sein de la colonne d'eau. Ces sources et puits peuvent par exemple être associés à des processus biologiques tels que l'assimilation par le plancton dans les eaux de surface, ce qui diminue fortement les concentrations de ces traceurs dans les eaux de surface en réponse à l'activité biologique. Ils peuvent aussi être adsorbés par des processus physiques et chimiques sur les particules marines et ensuite transportés vers les profondeurs par la chute gravitationnelle des particules (scavenging). Ainsi de nombreux traceurs voient leur concentration augmenter avec la profondeur tout au long du trajet des eaux et de leur vieillissement au sein de la circulation thermohaline globale (Broecker and Peng, 1982), comme conséquence de la reminéralisation/oxydation de ces composés dans les eaux profondes (Queguiner, 2011).

La mesure de ces traceurs apportent des informations supplémentaires sur les processus qui les affectent et fournissent des informations uniques sur la production primaire et son export (e.g. barytine BaSO<sub>4</sub>, Broecker and Peng (1982)) et les flux de matière solide et les vitesses de chute des particules (e.g. Pa, Th). Ces informations sont indispensables afin de mieux comprendre la pompe biologique et les flux de carbone exportés vers les eaux profondes.

### 1.5.3 Proxy paléo.

Les traceurs classiques utilisés en océanographie comme la salinité et la température ne sont pas accessibles pour les climats passés. Les informations disponibles pour étudier la circulation océanique dans les climats passés proviennent de la mesure de traceurs géochimiques, les « proxies ». Ces proxies procurent des informations sur les climats passés allant jusqu'à plusieurs millions d'années. Dans l'océan ces indicateurs sont généralement des éléments traces et/ou leurs isotopes enfouis dans les sédiments marins. L'utilisation des carottages permet d'accéder à ces archives enregistrées par les traceurs, telles que les changements de la circulation (Nd, <sup>230</sup>Th, <sup>14</sup>C, <sup>13</sup>C, <sup>18</sup>O), ou le taux de sédimentation (<sup>230</sup>Th, <sup>231</sup>Pa).

Toutefois ces traceurs sont généralement affectés par plusieurs processus, une difficulté importante réside dans l'interprétation du signal climatique qu'ils enregistrent, et la séparation des différents mécanismes physiques ou biogéochimiques qui les affectent. La modélisation représente un outil essentiel afin de déconvoluer l'influence des différents processus.

## 1.6 Vers la modélisation.

### 1.6.1 Besoin des modèles numériques.

De nombreux systèmes sont hors contrôle expérimental ou difficilement accessibles avec les moyens d'observations dont nous disposons. Dans ce contexte, la modélisation est un outil important qui permet des avancées majeures dans de nombreux domaines scientifiques.

Les modèles sont une représentation simplifiée d'une théorie (ou plusieurs théories à la fois). Il est également possible qu'il n'y ait pas de théorie disponible, ou une théorie incomplète. Dans ce cas, les modèles peuvent effectivement compléter les théories et décrire les phénomènes qui ne disposent pas d'une bonne description théorique (e.g., Frigg and Hartmann, 2012)).

L'océan est un vaste système (71% de la surface totale de la terre), d'une grande complexité, avec l'interaction de nombreux processus physiques, chimiques et biologiques. Afin de comprendre le rôle de l'océan dans le système climatique, l'utilisation des modèles s'est développée pour mieux interpréter, comprendre et prédire la dynamique océanique, et les cycles biogéochimiques dans l'océan pour les climats passés et présents, et leur évolution dans le futur.

Pendant longtemps, les modèles en boîtes ont été le principal outil de modélisation pour l'étude de la distribution des éléments géochimiques dans un milieu donné. Ces modèles ont permis de déterminer et quantifier l'impact de différents processus sur la distribution des éléments dans la colonne d'eau, mais leur simplicité a limité les domaines d'application de ces modèles. Cependant, depuis peu, l'amélioration des techniques analytiques modernes ainsi les techniques d'échantillonnages ultra-propres ont permis une couverture relativement importante des observations in-situ (e.g. dans l'Atlantique ou dans la Mer Méditerranée).

Parallèlement, et en bénéficiant de façon continue des progrès en matière d'outils de calcul numériques et s'appuyant sur les développements des supercalculateurs, la communauté scientifique a pu développer des moyens de modélisation propres et adaptés aux différentes problématiques (e.g., [Khatiwala et al., 2005](#); [Aumont et al., 1998](#)), permettant un essor de travaux de modélisation numérique. La modélisation intégrée (physique, biogéochimique) 4D (spatio-temporelle) avec des modèles de circulation générale basés pour la dynamique sur les équations primitives (cf. section 2) ont été développés.

Encore aujourd'hui, le faible coût de calcul numérique, la facilité d'implémentation et la possibilité d'effectuer plusieurs tests de sensibilité sur les différents paramètres, conditionnent l'utilisation de ces modèles. Ils fournissent un cadre d'étude unique pour l'interprétation des observations avec une couverture en 4 dimensions à haute résolution ce qui rend ces modèles des outils privilégiés pour séparer et quantifier les différents processus qui contrôlent la distribution des traceurs : processus physiques (transport), biogéochimiques (interactions dissous-particulaires et cycle vertical), flux de sources-puits. Par exemple, la modélisation de traceurs tels que les isotopes du carbone, le tritium, l'oxygène, l'hélium, l'argon ou encore les CFCs peut contraindre la circulation océanique (e.g., [Palmiéri et al., 2015](#); [Ayache et al., 2015a,b](#); [Matsumoto et al., 2004](#); [England and Rahmstorf, 1999](#); [Sarmiento, 1983](#)) ou reconstituer une circulation passée dans le cas des modèles pronostiques (e.g., [Arsouze et al., 2008](#)).

A terme, ces modèles vont devenir essentiels pour aider à remonter aux informations (origine et quantification) des sources, puits, transport et flux verticaux des éléments traces.

### 1.6.2 La modélisation numérique en Méditerranée.

Avant l'arrivée des modèles 3D aux équations primitives (début des années 1990), plusieurs modèles dit « simplifiés » ont été développés et testés en mer Méditerranée, comme par exemple les modèles en boîte, les modèles en 1D qui ont permis une première modélisation simplifiée des échanges à Gibraltar, entre les couches de surface, intermédiaire et profonde, afin de prendre en compte l'évolution des différentes couches, ou pour étudier l'impact des forçages atmosphériques sur le transport d'eau (e.g., [Bethoux and Gentili, 1996](#); [Lascazatos, 1993](#); [Bethoux and Gentili, 1999](#)).

Avec l'augmentation des moyens de calcul, les modèles numériques sont devenus de plus en plus sophistiqués avec des bathymétries réalistes, des résolutions croissantes qui permettent de résoudre l'activité tourbillonnaire du bassin. [Somot \(2005\)](#) et [Beuvier \(2011\)](#) fournissent un historique complet et détaillé sur de la modélisation numérique en Méditerranée.

La modélisation de la circulation côtière et thermohaline dans ce bassin semi-fermé implique de prendre en compte quelques particularités :

- Les nombreux seuils et passages de 200 à 4000 mètres de profondeur séparant les différents sous-bassins et des talus très abrupts qui génèrent des écoulements, sont généralement très difficiles à reproduire correctement avec les modèles
- La bonne représentation des échanges à l'interface air-mer, notamment la canalisation des vents, et la précision sur les flux atmosphériques. Cela est un facteur très limitant sur la bonne représentation des différentes zones de formation d'eaux profondes à différentes profondeurs dans une mer Méditerranée peu stratifiée, et ainsi sur la bonne simulation des différentes branches de la circulation thermohaline.

- La mer Méditerranée est une région où la (sub)méso-échelle est active (Gaillard et al., 2000) et joue un rôle clé dans son fonctionnement général (Spall and Spall, 2004; Herrmann and Somot, 2008). Ces structures sont plus petites en Méditerranée par rapport à l’océan global (définies par le rayon interne de Rossby qui est de l’ordre de 10 km (Testor and Gascard, 2006)). Donc pour étudier la mer Méditerranée, il faut se placer à une échelle de l’ordre de 50 km dans l’atmosphère et de 10 km dans l’océan au maximum. L’augmentation de la résolution des modèles océaniques et atmosphériques a permis de nombreux progrès ces dernières années sur le réalisme des simulations.

Les modèles dynamiques sont maintenant aussi couplés à des modèles de biogéochimie marine. Par exemple le modèle NEMO est maintenant couplé en mer Méditerranée avec différents modèles de biogéochimie marine, BFM Lazzari et al. (2012), ECO3M Guyennon et al. (2015), PISCES Palmiéri et al. (2015); Palmiéri (2014).

### 1.6.3 Modélisation d’éléments traces.

Avec la quantité relativement importante des données in-situ disponibles en mer Méditerranée, les océanographes ont commencé à développer et calibrer des modèles en boîtes représentant les principales couches des masses d’eaux, dans le but d’avoir une vision plus générale de la distribution, et pour quantifier les flux et les échanges entre les principaux réservoirs.

Des modèles en boîtes ont été utilisés pour modéliser les éléments traces en mer Méditerranée, comme par exemple le modèle en boîtes de Broecker and Li (1970) pour représenter la distribution du radiocarbone pour la période pré-bombes, ou bien le modèle multi-box dans lequel la circulation thermohaline de la Méditerranée orientale est représentée par un réservoir profond (> 1000 m de profondeur) et deux cellules d’eau intermédiaires (Roether et al., 1994), utilisé pour quantifier les flux de hélium terrigène, et aussi pour séparer le signal des deux principaux isotopes de l’hélium, ainsi que pour corriger le signal anthropique (Roether et al., 1998). Également le modèle très simplifié de Tachikawa et al. (2004), utilisé pour mieux contraindre les différentes sources de Nd en Méditerranée, ainsi que la contribution du Nil dans le bassin Est.

À l’échelle globale, la simulation des traceurs dans les modèles 3D est maintenant largement utilisée pour évaluer les modèles numériques. Par exemple, Toggweiler et al. (1989a,b), ont initié une longue série des travaux de modélisation du radiocarbone naturel et anthropique (e.g., Mouchet, 2013; Muller et al., 2008; Butzin et al., 2005; Orr et al., 2001; England and Rahmstorf, 1999; Maier-Reimer et al., 1993) à partir des premières données du programme GEOSECS. Par la suite l’émergence de données nouvelles de CFC a permis d’apporter une nouvelle contrainte pour les modèles (England, 1995).

Ces travaux se sont ensuite largement répandus notamment avec le programme WOCE qui a procuré une large base de données de traceurs conservatifs à haute résolution couvrant les différents bassins océaniques, mais aussi avec le programme international d’Inter-comparaison de Modèle Océanique du Carbone OCMIP dédié à la comparaison des modèles élaborés pour étudier le cycle du carbone (Orr et al., 2001; Watson and Orr, 2003; Dutay et al., 2002; Matsumoto et al., 2004; Dutay et al., 2004).

Plus récemment le programme international GEOTRACES a été élaboré pour étudier le cycle des éléments traces non-conservatifs. Dans ce cadre de nouveaux traceurs ont été implémentés dans les modèles, tels que le néodyme (Arsouze et al., 2007; Siddall et al., 2008; Arsouze et al., 2009; Rempfer et al., 2011), protactinium et thorium (Marchal et al., 2007; Roy-Barman, 2009; Siddall et al., 2005; Dutay et al., 2009), l’Aluminium (Gehlen et al., 2003; van Hulst et al., 2013) et le fer (Tagliabue et al., 2010). Ces études de modélisation ont apporté des avancées importantes dans la compréhension du cycle de ces éléments traces, aussi bien pour la quantification de leur apports externes (rivières, dépôt atmosphérique, hydrothermalisme, sédiment,...), que pour leur cycle interne dans l’océan et le transfert de matière particulaire, leur éventuel impact sur la biogéochimie marine, ou encore leur potentiel à informer sur les changements climatiques passés (proxy).

Les simulations de traceurs avec les modèles 3D dans le bassin méditerranéen sont encore peu nombreuses, malgré la disponibilité d’observations tels que le projet METEOR (tritium, hélium) ou plus récemment le projet MED-GEOTRACES. Les CFC ont été modélisés pour la première fois en mer Mé-

diterranée avec un modèle à haute résolution (Palmiéri et al., 2015).

## 1.7 Plan et objectifs de la thèse.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du programme MERMEX (Mediterranean Ecosystems' Response in the Mediterranean Experiment) dont l'objectif est d'étudier et comprendre l'impact du changement climatique sur les écosystèmes. Elle fait aussi partie du projet SiMED (Modelling of circulation and marine ecosystems of the Mediterranean Sea with NEMO-MED12) fédérant les travaux français de modélisation couplée océan/atmosphère à l'échelle du bassin méditerranéen. Durant cette thèse j'ai travaillé en étroite collaboration avec les chercheurs qui travaillent dans le cadre de programme GEOTRACES, MedBlack, et en paleo-océanographie dans le cadre de programme PaleoMex.

Dans ce contexte, une approche multi-traceurs a été conduite avec pour objectif d'utiliser au mieux la confrontation entre modélisation et observations d'éléments traces pour apporter de nouvelles informations sur le fonctionnement physique et biogéochimique du bassin méditerranéen. Les principaux objectifs ont été d'apporter des contraintes supplémentaires pour l'évaluation de la circulation des modèles de la mer Méditerranée, d'apporter une nouvelle expertise sur les éléments traces en évaluant leur sources et les mécanismes assurant leur redistribution, et d'évaluer le potentiel de certains traceurs à pouvoir nous donner des informations sur des changements climatiques passés.

Plus en détails, nous avons sélectionné quatre traceurs qui présentent des sources et des comportements différents en fonction des processus géochimiques ou des forçages physiques, ce qui permet d'apporter des informations complémentaires sur les thématiques étudiées dans cette thèse.

Après ce chapitre introductif, je présenterai les travaux de cette thèse selon leur progression chronologique, qui correspond à une réflexion logique dans l'approche adoptée dans cette étude. Après la présentation du modèle NEMO (chapitre 2), je présenterai dans le chapitre 3 la première simulation du tritium anthropique en mer Méditerranée entre 1950 et 2011 couvrant la période des tests nucléaires dans les années 60. La comparaison entre les sorties de modèle et les nombreuses données de tritium disponibles en Méditerranée constitue un test indépendant et supplémentaire pour évaluer la capacité du modèle NEMO-MED12 à reproduire les principales caractéristiques de la circulation thermohaline et les processus de mélange dans ce bassin, avec un focus sur les deux événements de variabilité exceptionnels observés dans la formation et la ventilation des eaux profondes ( l'EMT dans le bassin Est, et le WMT dans le bassin Ouest).

Dans le chapitre 4, je présenterai mon travail sur l'hélium naturel (terrigène), ce gaz inerte injecté dans les grandes profondeurs par les sédiments profonds et par les flux hydrothermaux. Les signatures isotopiques très différentes nous offre la possibilité d'étudier la circulation profonde, et de contraindre et quantifier la contribution des sources hydrothermales.

Dans le chapitre 5 je présenterai mes travaux sur le radiocarbone ( $^{14}\text{C}$ ) qui permet d'étudier la variabilité de la circulation thermohaline sur des périodes passées et récentes. J'ai étudié en particulier l'impact des deux événements majeurs, l'effet de Suess, et le pic des bombes sur la distribution de  $^{14}\text{C}$  en mer Méditerranée.

Enfin, le cycle du néodyme dans l'océan global est maintenant mieux connu grâce aux observations (Tachikawa, 2003; Jeandel et al., 1998; Lacan and Jeandel, 2005) et aux études de modélisation qui lui ont été associées (Arsouze et al., 2007, 2009, 2010; Siddall et al., 2008; Rempfer et al., 2011). Elles ont notamment mis en évidence le rôle prépondérant des échanges avec les marges (boundary exchange, BE) devant l'apport des rivières et le dépôt atmosphérique, dans le cycle de cet élément. Dans le chapitre 6, j'étudierai si cette hypothèse est toujours valide pour le bassin méditerranéen, qui est sujet à des apports conséquents de poussières atmosphériques et explorerai le potentiel de ce traceur à pouvoir nous informer sur de possibles changements de circulation du type « EMT » dans le passé.

Pour finir, je récapitulerai les principaux résultats obtenus lors de cette étude et je définirai les perspectives de travail à venir.

\*\*\*

## Chapitre 2

# Le modèle NEMO et sa configuration en mer Méditerranée (NEMO-MED12).

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Présentation générale du modèle NEMO.</b>	<b>20</b>
<b>2.2</b>	<b>NEMO–MED12 : Configuration Méditerranéenne</b>	<b>21</b>
<b>2.3</b>	<b>Les conditions aux limites du modèle dynamique.</b>	<b>22</b>
2.3.1	Les conditions aux limites.	22
2.3.2	Les fleuves et la Mer Noire.	23
2.3.3	Les conditions initiales.	23
2.3.4	Le forçage atmosphérique.	23

---

Nous avons utilisé dans nos études une version régionale du modèle NEMO développée pour le bassin méditerranéen NEMO-MED12. Ce modèle est une plateforme commune partagée par de nombreux centres de recherche travaillant sur la modélisation du climat méditerranéen (IPSL, METEO France, ENSTA,...). Dans un premier temps nous rappellerons brièvement les caractéristiques générales ce modèle pour ensuite présenter les spécificités de la version méditerranéenne.

## 2.1 Présentation générale du modèle NEMO.

NEMO "*Nucleus for European Modelling of the Ocean*" (Madec and NEMO-Team., 2008), est un modèle de circulation générale océanique (Ocean General Circulation Model, OGCM), développé à l'origine pour l'océan global. Il est composé de plusieurs modules : **OPA** (Ocean parallel) pour la dynamique de l'océan ; **TOP** (Tracers in the Ocean Paradygm) qui gère le couplage avec les modèles biogéochimiques **PISCES** ou **LOBSTER**, et le module **TRIP** pour les traceurs passifs.

Le modèle NEMO résout les équations primitives de Navier-Stokes, avec une équation d'état non-linéaire qui relie les deux traceurs actifs (salinité et température) aux vitesses horizontales ( $U$ ,  $V$ ) et verticale ( $W$ ) du fluide :

— *l'équation de Navier-Stokes* qui décrit la conservation de quantité de mouvement :

$$\frac{D\vec{U}}{Dt} = -\frac{\vec{\nabla}P}{\rho} + \vec{g} - 2\vec{\Omega} \times \vec{U} + \vec{D}^U \quad (2.1)$$

avec  $\frac{D}{Dt}$  la dérivée particulaire,  $\vec{\nabla}$  l'opérateur *nabla* désignant les dérivées vectorielles suivant les 3 dimensions,  $t$  représente le temps,  $P$  la pression,  $\vec{g}$  l'accélération de la gravité terrestre,  $\vec{\Omega}$  le vecteur vitesse de la rotation terrestre, et enfin  $\vec{D}^U$  est lié à la paramétrisation des processus *sous maille* non résolus.

— *l'équation de continuité* qui décrit la conservation de la masse :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{U}) = 0 \quad (2.2)$$

— *les équations de conservation de sel, et de chaleur* :

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot (S \vec{U}) + D^S \quad (2.3)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot (\theta \vec{U}) + D^\theta \quad (2.4)$$

où  $S$  représente la salinité,  $\theta$  la température potentielle,  $D^S$  et  $D^\theta$  les termes de paramétrisation sous-maille de la salinité et de la température potentielle.

— *l'équation d'état* de l'eau de mer :

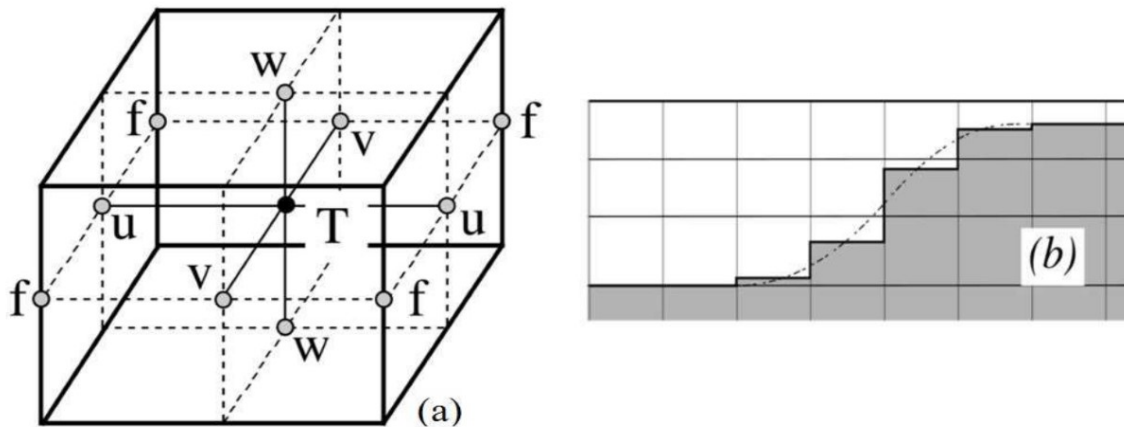
$$\rho = \rho(\theta, S, P) \quad (2.5)$$

Ces équations sont soumises à des hypothèses simplificatrices relatives aux échelles caractéristiques de l'océan :

- *Approximation de couche mince* : on suppose que la profondeur de l'océan est négligeable devant le rayon terrestre. Ce qui permet de négliger les effets de la courbure de la terre dans les équations.
- *Approximation de la Terre sphérique* : les surfaces géopotentiels sont supposées sphériques de telle sorte que la gravité ( $g$ ) est parallèle au rayon de la Terre.

- *Hypothèse de fermeture turbulente* : les flux turbulents sont considérés comme des processus sous-maille (inférieurs à la taille d’une maille). Ces effets de petite échelle doivent être paramétrisés à grande échelle pour fermer les bilans des variables pronostiques.
- *Approximation hydrostatique* : l’équation de conservation de la quantité de mouvement est réduite à l’équilibre entre le gradient vertical de pression et la force de flottabilité. Les processus convectifs des équations de Navier-Stokes sont donc supprimés, et devront être paramétrés.
- *Hypothèse d’incompressibilité* : la divergence du vecteur vitesse tridimensionnel du fluide est nulle.
- *Approximation de Boussinesq* : les variations de la densité sont négligées dans les équations, sauf dans leur contribution à la force de flottabilité.
- *Schéma de fermeture turbulente* : le schéma de fermeture utilisé dans les équations pour la diffusion turbulente est le modèle d’énergie cinétique turbulente (TKE) d’ordre 1.5.

Les équations primitives sont discrétisées sur une grille de type Arakawa C (Arakawa, 1972), en coordonnée  $z$  avec configuration partial-step (l’épaisseur du niveau le plus profond peut varier pour s’adapter aux profondeurs réelles qui diffèrent donc par rapport aux épaisseurs standards de la grille verticale), voir Figure 2.1)



**FIGURE 2.1** – Présentation de la disposition des variables dans une grille de type ARAKAWA C.  $T$  représente le positionnement des variables scalaires  $T, S, \rho, P$  et la divergence horizontale.  $u, v$  et  $w$  représentent la position des vitesses horizontales et verticale, et  $f$  le positionnement des vorticités (relative et planétaire). Tiré du guide de NEMO (version 3.2; Madec and NEMO-Team. (2008)).

## 2.2 NEMO–MED12 : Configuration Méditerranéenne

Les premiers modèles de la famille NEMO-Méditerranée, sont OPAMED16 (Béranger et al., 2005) développés entre l’ENSTA, MERCATOR et LOCEAN, pour étudier la méso-échelle en Méditerranée avec une résolution horizontale de  $1/16^\circ$  ( $\sim 5$  à  $7$  Km), puis une version moins couteuse avec une résolution dégradée ( $1/8^\circ \sim 10$  Km) appelé OPAMED8 développée au LOCEAN et CNRM pour des études climatiques (Somot, 2005; Somot et al., 2006; Bozec, 2006)

Une version commune a été développée en se basant sur le modèle opérationnel de Mercator-Océan MNATL12 au  $1/12^\circ$  (6 à 8 km de résolution horizontale) suffisamment fine pour commencer à reproduire l’activité méso-échelle, avec une bathymétrie à haute résolution basée sur la 10<sup>ème</sup> version de « Mercator-LEGOS bathymetry » et une carte de résolution  $30'' \times 30''$  ( $\sim 1/120^\circ$ , dégradée au  $1/12^\circ$ ), et retravaillée pour corriger certains problèmes liés à la dégradation.



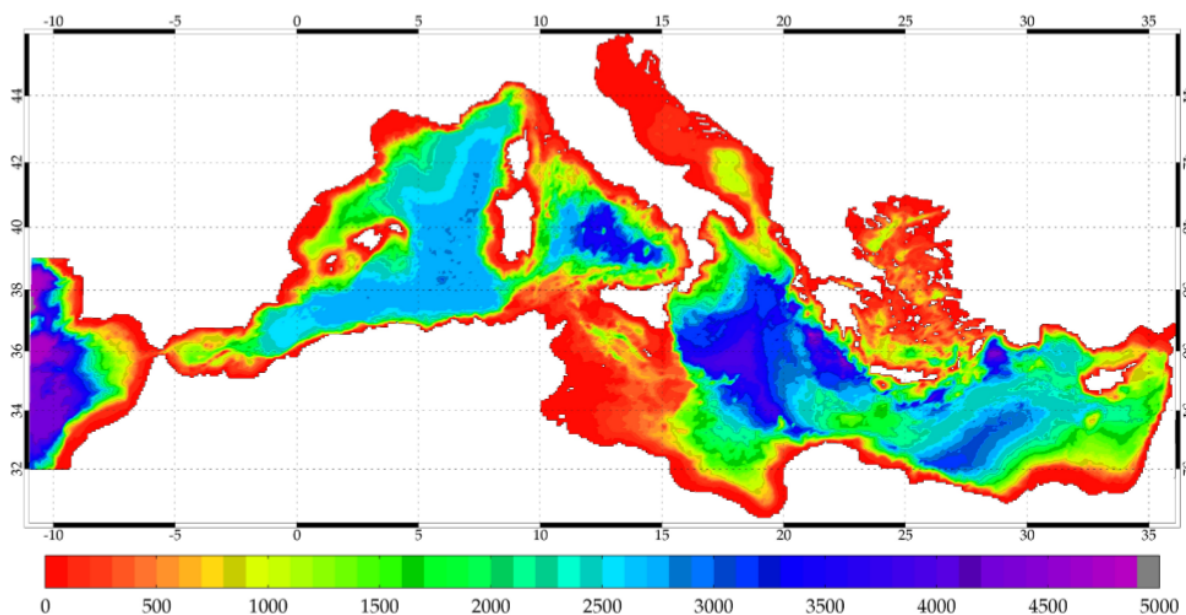


FIGURE 2.2 – Carte de la bathymétrie de modèle NEMO-MED12 (en mètres) . Tiré de [Beuvier et al. \(2012a\)](#).

Le modèle NEMO-MED12 est la version la plus utilisée par la communauté des modélisateurs en Méditerranée pour les différentes applications. Il est intégré à la plateforme de modélisation régionale sur la Méditerranée : MORCEMED ([Drobinski et al., 2012](#)). Une présentation complète de ces différentes versions est bien détaillée dans [Beuvier et al. \(2012a,b, 2010\)](#); [Beuvier \(2011\)](#)

Une version à plus haute résolution (NEMO-MED36, au  $1/36^\circ$ , 75 niveaux verticaux) est aussi disponible afin d'étudier les processus à plus fine échelle ([Arsouze et al., in Prep](#)). Mais cette version reste actuellement trop coûteuse pour être utilisée par des simulations de plusieurs décennies.

Dans mes différentes simulations des traceurs en mer Méditerranée, j'ai utilisé la dynamique de NEMO-MED12 issue des travaux de thèse de [Beuvier \(2011\)](#), en mode de couplage offline, c'est-à-dire en transportant les variables des différents traceurs à l'aide des sorties pré-calculées du modèle physique. Le principal avantage de cette méthode est de permettre de réaliser des simulations à moindre coût : le modèle dynamique est intégré une seule fois et peut être utilisé pour différentes simulations de traceurs. Ainsi ce mode de couplage permet de réaliser facilement plusieurs tests de sensibilité.

## 2.3 Les conditions aux limites du modèle dynamique.

### 2.3.1 Les conditions aux limites.

L'extrémité Ouest du modèle à  $11^\circ\text{W}$  (Gibraltar) est une frontière fermée. Les échanges entre la Méditerranée et l'Atlantique sont assurés par une zone tampon (appelé buffer zone), située entre  $11^\circ\text{W}$  et  $6^\circ\text{W}$  dans laquelle certains paramètres sont fortement contraints. Ainsi, la température et la salinité sont rappelées sur l'ensemble de la colonne d'eaux vers les climatologies mensuelles de World Ocean Atlas de [Locarnini et al. \(2006\)](#) et [Antonov et al. \(2006\)](#), ou inter-annuelles basées sur le travail de [Daget et al. \(2009\)](#), afin de simuler l'évolution historique (sur la période 1960-2009) de l'eau Atlantique.

Pour conserver la quantité d'eau en Méditerranée (bassin d'évaporation), un rappel en surface de la SSH (Sea Surface High) est effectué dans la zone tampon vers une climatologie, afin de maintenir les échanges d'eau à Gibraltar et pour préserver la quantité totale d'eau du modèle (voir [Beuvier \(2011\)](#) pour plus de détails).

### 2.3.2 Les fleuves et la Mer Noire.

Les apports fluviaux sont modélisés dans NEMO-MED12 par un flux d'eau douce en surface au niveau de l'embouchure des fleuves, issus des travaux de [Ludwig et al. \(2009\)](#), mais regroupés par sous-bassins afin de garder les 29 principaux fleuves méditerranéens de la base RivDis de l'UNESCO ([Vörösmarty et al., 1996](#)). Le débit des fleuves est interannuel sur la période entre 1960 et 2000, avec prise en compte des anomalies saisonnières pour les plus gros fleuves.

La mer Noire n'est pas explicitement représentée dans la configuration de NEMO-MED12, mais elle est considérée comme un 30<sup>ème</sup> fleuve dans le modèle. Ses échanges d'eau avec la Méditerranée au niveau des Dardanelles sont prescrits comme flux d'eau peu salée qui entre en surface et une veine d'eau plus salée sortant en subsurface ([Stanev and Peneva, 2002](#)).

### 2.3.3 Les conditions initiales.

Les conditions initiales, pour les simulations dynamiques, sont différentes entre la partie Atlantique, et dans la Méditerranée :

- Atlantique (buffer zone) : les conditions initiales de température et salinité proviennent des données de WOA de [Locarnini et al. \(2006\)](#) et de [Antonov et al. \(2006\)](#) successivement.
- Pour la partie méditerranéenne les données utilisées proviennent des climatologies mensuelles de [MEDAR-MedAtlas-group \(2002\)](#).

### 2.3.4 Le forçage atmosphérique.

Le modèle NEMO-MED12 est forcé par des flux atmosphériques. Il reçoit alors les flux de chaleur sensible, latente, flux infrarouge, flux solaire, bilan évaporation-précipitation, et flux de quantité de mouvement. La SST, calculée par un modèle atmosphérique issu du modèle ARPERA ([Herrmann and Somot, 2008](#)), disponible pour la période 1958-2013. ARPERA consiste en un "downscaling" en "spectral nudging" opéré par Arpège-Climat ([Déqué and Piedelievre, 1995](#)) aux champs atmosphériques issus de l'ECMWF (European Centre for Medium-range Weather Forecast), calculé sur une grille de 50 km de résolution. ARPERA possède une chronologie réaliste, et prend en compte le relief particulier de la région Méditerranéenne (Figure 2.3) avec une bonne représentation des principaux vents présents en Méditerranée (Mistral, Bora, Tramontane...), qui jouent un rôle très important pour la bonne simulation de la formation des eaux profondes et intermédiaires ([Lebeaupin Brossier et al., 2011](#)).

\*\*\*

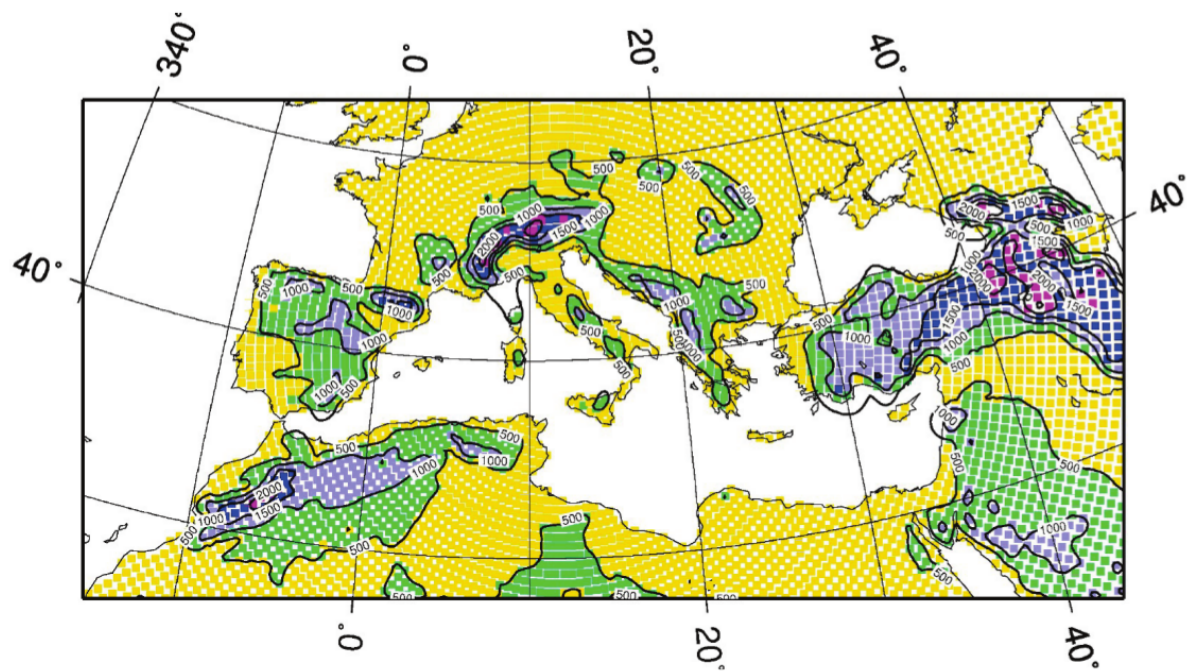


FIGURE 2.3 – Grille horizontale et relief (en mètres) du modèle ARPERA, chaque point correspond à un point de grille. Tiré de *Beuvier (2011)*.

## Chapitre 3

# Etude de la variabilité interannuelle de la circulation thermohaline avec le modèle NEMO-MED12.

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Introduction.</b>	<b>26</b>
<b>3.2</b>	<b>Modélisation de l'invasion du tritium anthropique en mer Méditerranée .</b>	<b>27</b>
3.2.1	Résumé de l'article.	27
3.2.2	<i>Modelling of the anthropogenic tritium transient and its decay product helium-3 in the Mediterranean Sea using a high-resolution regional model</i>	28
<b>3.3</b>	<b>Suivi de l'évolution de la dynamique du modèle NEMO-MED12 par des simulations de tritium.</b>	<b>49</b>

---

### 3.1 Introduction.

Comme on a déjà pu le mentionner dans le chapitre 1, la circulation thermohaline en mer Méditerranée est relativement complexe de par la morphologie du bassin, divisé en plusieurs sous-bassins, avec des profondeurs hétérogènes (jusqu'à -5121m dans la mer Ionienne), séparés par de nombreux seuils (Gibraltar, Sicile, Dardanelles, Bosphore). De plus, la circulation générale en mer Méditerranée se caractérise aussi par une variabilité interannuelle (voir décennale) qui découle d'événements atmosphériques intenses localisés dans le temps et dans l'espace comme l'EMT ou leWMT (cf. section 1).

De nombreux aspects de nos connaissances actuelles sur la dynamique océanique ont été initialement déduits de l'utilisation des traceurs hydrographiques telle que la salinité, la température et des macronutriments (Broecker and Peng, 1982; Sarmiento and Gruber, 2006). Dans ce contexte le traceur transitoire que constitue le tritium est devenu l'un des outils de choix dans l'étude des phénomènes de ventilation. De plus le tritium correspond parfaitement au temps de mélange des eaux méditerranéennes de quelques décennies, ce qui permet d'étudier la réponse de ce bassin à la pression anthropique et prévoir sa capacité à absorber une partie de carbone anthropique.

Le tritium (T ou  $^3H$ ) est l'un des isotopes de l'hydrogène. Il possède 1 proton et 2 neutrons. Il a été mis en évidence en 1934, par Ernest Rutherford. Le tritium est radioactif. Il se désintègre en hélium-3 par émission  $\beta$  et son temps de demi-vie est de 12,44 ans (Lucas and Unterweger, 2000). Il est produit naturellement par spallation de rayons cosmiques dans la haute atmosphère, avec un taux de production de l'ordre de 0,25 atomes/cm<sup>2</sup>/sec (Craig and Lal, 1961). Mais ces teneurs sont négligeables comparées au considérable apport injecté dans l'atmosphère durant les essais nucléaires dans les années soixante.

Le tritium entre dans l'océan par le cycle de l'eau, les précipitations, les échanges de vapeur d'eau à l'interface air-mer et le ruissellement des rivières. Les concentrations du tritium dans les eaux méditerranéenne de surface étaient autour de 25-30 TU<sup>1</sup> dans les années 60 (essais nucléaires), ce qui est 100 fois plus élevée que les concentrations naturelles. Actuellement les concentrations ont diminuée d'un facteur de 30 en 2011 (Roether et al., 2013), ce qui est largement due à la décroissance radioactive du tritium, et sa demi-vie courte (12,4 ans).

En Méditerranée les concentrations sont relativement élevées à cause de sa situation intracontinentale. En effet les concentrations du tritium sur les continents sont supérieures aux concentrations océaniques de surface pour lesquelles existe un effet de dilution. Les concentrations dans EMed sont toujours supérieures à celles dans WMed (cf. Ayache et al. (2015a)) car l'influence de l'AW est réduite, et elle est entourée de continent.

L'utilisation simultanée du tritium et de son descendant par voie radioactive l'hélium-3 ajoute des diagnostics supplémentaires sur la circulation océanique. En effet, sous la surface l' $^3He$  formé ne peut pas échapper, donc sa combinaison avec le tritium permet de calculer l'âge des masses d'eaux qui est définie comme le temps écoulé depuis le dernier contact avec la surface de l'océan (Jenkins, 1988). L'âge tritium-hélium d'une masse d'eau ( $\tau$ ) peut donc se définir de la manière suivante :

$$^3H_{(t)} = ^3H_0 \cdot e^{-\lambda t}, \quad (3.1)$$

$$^3He_{(t)} = ^3H_0(1 - e^{-\lambda t}), \quad (3.2)$$

$$\tau = \lambda^{-1} \cdot \ln(([^3H] + [^3He])/[^3H]), \quad (3.3)$$

L'âge du couple T- $^3He$  (exprimé par l'équation 3.3) ne dépend pas de la quantité initiale de tritium à la surface  $H_0$ , donc moins dépendant des incertitudes dans les conditions aux limites qu'à la distribution de tritium elle-même. La définition de l'âge est non linéaire, cette quantité sera affectée par des processus de mélange au sein de l'océan. Jenkins (1988) a montré que pour un écoulement représentatif de l'intérieur des gyres subtropicales, la différence entre l'âge réel et l'âge traceur reste cependant inférieur à 10 % pour les échelles de temps relativement courtes (moins d'une décennie) en dehors des régions de fort mélange océanique.

---

1. 1 TU correspond à un atome de tritium pour 10<sup>18</sup> atomes d'hydrogène

## 3.2 Modélisation de l'invasion du tritium anthropique en mer Méditerranée

Cette section est constituée de l'article Ayache et al. (2015a) publié dans le journal Ocean Science (OS) :

**Ayache, M.**, Dutay, J.-C., Jean-Baptiste, P., Beranger, K., Arsouze, T., Beuvier, J., Palmieri, J., Levu, B., and Roether, W. : *Modelling of the anthropogenic tritium transient and its decay product helium-3 in the Mediterranean Sea using a high-resolution regional model*, Ocean Sci., 11, 323-342, doi :10.5194/os-11-323-2015, 2015.

### 3.2.1 Résumé de l'article.

Cette étude numérique présente la première simulation du tritium anthropique et de son descendant par voie radioactive l'hélium-3, ainsi de leur âge dérivé en mer Méditerranée, avec un modèle régionale à haute résolution (NEMO-MED12). La simulation couvre une période de 60 ans depuis le pic du tritium anthropique produit par les essais nucléaires atmosphériques dans les années 1960 jusqu'au 2011. Ces simulations nous offrent une contrainte supplémentaire sur la circulation en sub-surface et sur les processus de mélange océanique, pour évaluer les performances du modèle dynamique NEMO-MED12. Ceci constitue un test supplémentaire et indépendant des études habituelles faites en comparant la température et la salinité, et complémentaire aux simulations des CFC le plus souvent utilisés dans la configuration de NEMO.

La principale difficulté rencontrée dans l'utilisation du tritium est la mauvaise connaissance de ses conditions aux limites (Mémary and Wunsch, 1990). Les incertitudes dans la fonction d'entrée de tritium nous obligera à interpréter les simulation de tritium en s'attachant moins à la teneur en tritium elle-même, qu'à la distribution relative de ce traceur dont les gradients marquent toujours nettement la frontière entre deux masses d'eaux d'origine différente ou ventilées par des mécanismes différents. Dans ce travail, nous avons néanmoins développé une nouvelle fonction d'entrée qui permet de prescrire dans le modèle les teneurs de surface en tritium, à partir des données historiques du tritium dans les eaux méditerranéennes de surface compilées par Roether et al. (2013).

Les distributions simulées des deux traceurs transitoires sont comparées avec des observations sur l'ensemble du bassin issues de campagnes de mesures réalisées en mer Méditerranée durant les dernières décennies surtout dans le cadre du programme METEOR entre 1987 et 2011 (M5/6, 1987 ; M31/1, 1995 ; M44/4, 1999 ; M51/2, 2001 et M84/3, 2011). Cette base de données permet une bonne interprétation des sorties de modèle. En plus l'âge tritium-hélium représente un diagnostic supplémentaire, non disponible pour la température et la salinité.

Le modèle reproduit de manière satisfaisante les principales caractéristiques de la circulation thermohaline en Méditerranée, avec des mécanismes ayant une échelle de temps réaliste par rapport aux observations in-situ. L'évènement de l'EMT est bien reproduit dans le modèle au début des années 1990 : la quantité importante d'eau dense formée pendant l'EMT dans la mer d'Égée (l'AeDW, Aegean Deep Water), et ensuite le débordement et la propagation de cette eau dans le bassin oriental correspondent bien aux observations (Roether et al., 2013). L'évènement de convection exceptionnel dans le Golfe du Lion durant l'hiver de 2005 est également bien reproduit par le modèle. L'âge traceur montre que le modèle reproduit correctement la restructuration des masses d'eaux dans le bassin oriental après l'EMT. Ainsi la propagation des eaux intermédiaires et la connexion entre les deux bassins Est et Ouest sont simulées avec des constantes de temps en accord avec les observations.

Cependant cette évaluation par le tritium a révélé quelques différences notables par rapport aux observations in-situ, notamment le signal de l'AdDW (Adriatic Deep Water) qui est trop superficiel dans le modèle. Le modèle surestime aussi la formation des eaux intermédiaires dans le sous-bassin Levantin. Dans le bassin occidental, la WMDW dont la formation est bien reproduite par le modèle (Beuvier et al., 2012b), a du mal à se propager dans le sud du bassin.

3.2.2 *Modelling of the anthropogenic tritium transient and its decay product helium-3 in the Mediterranean Sea using a high-resolution regional model*



# Modelling of the anthropogenic tritium transient and its decay product helium-3 in the Mediterranean Sea using a high-resolution regional model

M. Ayache<sup>1</sup>, J.-C. Dutay<sup>1</sup>, P. Jean-Baptiste<sup>1</sup>, K. Beranger<sup>2</sup>, T. Arsouze<sup>2</sup>, J. Beuvier<sup>3,4</sup>, J. Palmieri<sup>1</sup>, B. Le-vu<sup>1</sup>, and W. Roether<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE), IPSL, CEA/UVSQ/CNRS, Orme des Merisiers, Gif-Sur-Yvette, France

<sup>2</sup>ENSTA ParisTech, Palaiseau, France

<sup>3</sup>Mercator-Océan, Ramonville Saint-Agne, France

<sup>4</sup>CNRM-GAME (Météo-France, CNRS), Toulouse, France

<sup>5</sup>Institut für Umweltpophysik, University of Bremen, Bremen, Germany

Correspondence to: M. Ayache (mohamed.ayache@lsce.ipsl.fr)

Received: 23 October 2014 – Published in Ocean Sci. Discuss.: 5 December 2014

Revised: 1 April 2015 – Accepted: 2 April 2015 – Published: 12 May 2015

**Abstract.** This numerical study provides the first simulation of the anthropogenic tritium invasion and its decay product helium-3 (<sup>3</sup>He) in the Mediterranean Sea. The simulation covers the entire tritium (<sup>3</sup>H) transient generated by the atmospheric nuclear weapons tests performed in the 1950s and early 1960s and is run till 2011. Tritium, helium-3 and their derived age estimates are particularly suitable for studying intermediate and deep-water ventilation and spreading of water masses at intermediate/deep levels. The simulation is made using a high-resolution regional model NEMO (Nucleus for European Modelling of the Ocean), in a regional configuration for the Mediterranean Sea called MED12, forced at the surface with prescribed tritium evolution derived from observations.

The simulation is compared to measurements of tritium and helium-3 performed along large-scale transects in the Mediterranean Sea during the last few decades on cruises of R/V *Meteor*: M5/6, M31/1, M44/4, M51/2, M84/3, and R/V *Poseidon*: 234. The results show that the input function used for the tritium generates a realistic distribution of the main hydrographic features of the Mediterranean Sea circulation. In the eastern basin, the results highlight the weak formation of Adriatic Deep Water in the model, which explains its weak contribution to the Eastern Mediterranean Deep Water (EMDW) in the Ionian sub-basin. It produces a realistic rep-

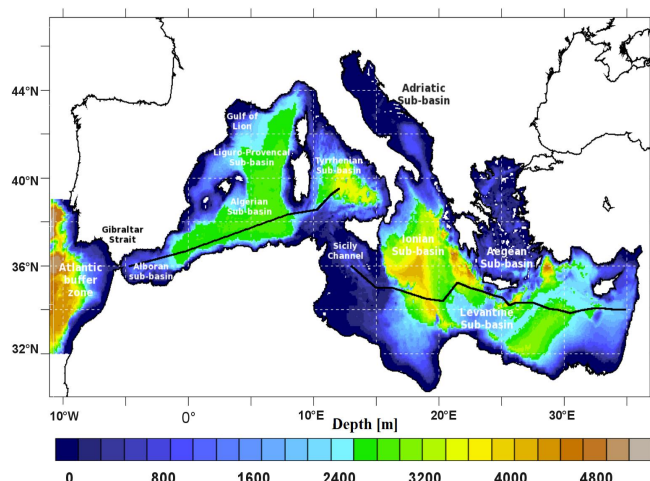
resentation of the Eastern Mediterranean Transient (EMT) signal, simulating a deep-water formation in the Aegean sub-basin at the beginning of 1993, with a realistic timing of deep-water renewal in the eastern basin.

## 1 Introduction

Several recent studies show that the Mediterranean Sea will be particularly sensitive to climate change impacts (Giorgi, 2006; Diffenbaugh and Giorgi, 2012). This basin is surrounded to the north by highly industrialized countries and to the south by countries with high population growth; these factors amplify the existing environmental and water resource problems, and intensify anthropogenic pressure on the basin (Attané, I. and Courbage, 2004; MerMex-Groue, 2011; Gualdi et al., 2013).

Although relatively small, the Mediterranean Sea (Fig. 1) is of sufficient size for its circulation to be governed by large-scale ocean dynamics. It is among the most interesting of our planet's semi-enclosed seas because of the great range of processes and interactions which occur within it (Malanotte-Rizzoli and Robinson, 1988); most physical processes which characterize the global general ocean circulation occur directly or analogously in the Mediterranean Sea. All major





**Figure 1.** Map of the NEMO-MED12 model domain and bathymetry with location of the main Mediterranean sub-basins. The solid lines represent the trans-Mediterranean sections of the R/V *Meteor* cruises in 1987, 1995, 1999, 2001 and 2011 for the eastern basin (used in Fig. 7) and of the R/V *Poseidon* cruises 234, 1997, and *Meteor* 84/3, 2011, for the western basin (used in Fig. 10).

forcing mechanisms, including air–sea interaction, buoyancy fluxes and lateral mass exchange, are present, as well as intermediate and deep water masses formation (POEM-group, 1992). It thus makes an excellent laboratory test basin for studying processes that affect the global thermohaline circulation.

The circulation of the Mediterranean Sea is usually described in a schematic way as an open thermohaline cell with two closed secondary cells, one for each sub-basin (Lascaratos et al., 1999). In the principal cell, incoming Atlantic Water (AW) is transformed at the surface to the outflowing Levantine Intermediate Water (LIW), which is the main contributor of the Mediterranean Outflow Water (MOW) into the Atlantic. The two secondary cells describe the development of Western Mediterranean Deep Water (WMDW) and Eastern Mediterranean Deep Water (EMDW) (Lascaratos et al., 1999). Deep-water source areas are classically the Adriatic sub-basin for the eastern Mediterranean Basin (EMed) and the Gulf of Lions (Liguro–Provencal sub-basin) for the western Mediterranean Basin (WMed) (Millot and Taupier-Letage, 2005). The main product of intermediate waters is the LIW formed in the eastern Levantine sub-basin, at between 200 and 500 m depth and spreading out across the entire Mediterranean Basin. The Aegean sub-basin is also considered as a source of deep (Cretan Deep Water, CDW) and intermediate waters (Cretan Intermediate Water, CIW) for the EMed. The CIW was found in the layer below the LIW between about 500 and 1200 m depth (Theocharis et al., 2002; Schlitzer et al., 1991). The out-flowing CDW is no longer dense enough to reach the bottom of the adjacent basins, but ventilates from layers between 1500 and 2500 m

(Theocharis et al., 2002). All abbreviations and acronyms used in the paper are given in Table A1 (CIESM, 2001).

Millot (2013) suggests that the correct name for the intermediate waters outflowing from the eastern basin should not be LIW, but should be the Eastern Intermediate Water (EIW) considered as an evolution of the CIW and LIW signature (and the tEMDW, after the Eastern Mediterranean Transient, EMT, event) combined together rather than an evolution of the LIW alone. The overall formation rate of intermediate and deep Mediterranean Waters (MWs) is estimated to be 90 % of the AW inflow at Gibraltar (10 % being evaporated), of which three-fourths and one-fourth are formed in the eastern and western basins, respectively. These values lead to an average residence time of 50–100 years (Millot and Taupier-Letage, 2005).

The circulation of the various waters from/to Gibraltar to/from the zones of deep convective sinking is reasonably well understood, although finer-scale structures are still debated. The formation of the deep waters is also characterized by a decadal variability (e.g. Schroeder et al., 2012; Pinardi et al., 2013). The two most recent examples being the EMT (Roether et al., 2007) and the Western Mediterranean Transient (WMT) (Schroeder et al., 2008).

The EMT was the major climatic event in the circulation and water mass properties of the Mediterranean in the last century. The Adriatic has been historically considered as the main contributor to the deep and bottom waters of the Ionian and Levantine basins. However, the Aegean has also been reported as a possible secondary source of dense waters, lower intermediate and/or deep (Nielsen, 1992; Miller, 1963; Schlitzer et al., 1991), that affected mainly the area adjacent to the Cretan Arc in the eastern Mediterranean. From 1988 onwards, the most important changes ever detected in the thermohaline circulation and water properties started basin-wide. A shift in the formation site of the deep and bottom waters from the Adriatic to the Aegean Sea occurred (Roether et al., 1996, 2007; Malanotte-Rizzoli et al., 1999; Lascaratos et al., 1999; Theocharis et al., 1992, 1999). The Aegean Sea has produced large quantities of a very dense water mass, namely the CDW that next overflowed through the Cretan Arc Straits, producing denser water than the previously existing deep and bottom water masses (EMDW).

Different hypotheses concerning the preconditioning of the EMT and its timing have been proposed in the literature, mainly based on the available observations, such as (i) changes in circulation patterns leading to blocking situations concerning the Modified Atlantic Water (MAW) and the LIW (Samuel et al., 1999; Theocharis and Kontoyiannis, 1999; Malanotte-Rizzoli et al., 1999); (ii) changes in the local atmospheric forcing over the Aegean combined with long-term salinity change (Theocharis et al., 1999; Lascaratos et al., 1999); (iii) a decrease in the Black Sea freshwater input due to a reduction of the river runoff which flow into it (Zervakis et al., 2000; Stanev and Peneva, 2002); (iv) internal redistribution of salt (Klein et al., 1999); (v) the start of the intense

winter convection in 1987 in the northern Aegean Sea (Zervakis et al., 2000; Gertman et al., 2006); and (vi) the occurrence of two successive winters (1991–1992 and 1992–1993) with strong and deep convection in all the Aegean Sea; these convection events are triggered by strong surface heat losses during these winters (Josey, 2003). All these preconditioning factors (or at least some of them) could have changed the Aegean Sea stratification, leading to a less stable water column that was then easily mixed during the very cold 1992 and 1993 winters.

The WMT started during the mid-2000s (winter 2005) in the Gulf of Lions, during which a huge volume of Western Mediterranean Deep Water (WMDW) was formed with unusually high temperature and salinity. Winter 2005 was one of the coldest and driest winters in the last 40 years; the strong surface cooling and evaporation with highly favourable preconditioning triggered deep convection. López-Jurado et al. (2005) suggested that the unusual characteristics of the 2005 convection event could be due to a change in the characteristics of the water masses advected until forming the zone of WMDWs after EMT. Herrmann et al. (2010) rather suggest that the higher temperature and salinity of the new WMDW formed in 2005 are due to the absence of an intense convective winter in the 1990s and early 2000s in the NWMed, leading to an accumulation of heat and salt in the intermediate and deep layers of this area.

These two events (EMT and WMT) give a good illustration of the impact of decadal variability in the Mediterranean Sea and have been observed and confirmed by observation. However, as the observations are discrete in time and space, they have not led to quantification and a complete understanding of these events.

The large-scale circulation patterns and the deep-water ventilation are difficult to measure directly. Various concepts of our present knowledge of ocean ventilation were originally deduced from the distributions of hydrographic tracers such as salinity, oxygen and nutrients (Broecker and Peng, 1982; Sarmiento and Gruber, 2006). Hydrographic tracers, however, tell us little about the time rates of the processes that are involved in ocean ventilation (Doney et al., 1992). With the development of in situ measurement techniques, oceanographers have increasingly turned to transient tracer species, in particular radiocarbon, tritium and the chlorofluorocarbons (Broecker and Peng, 1982; Sarmiento and Gruber, 2006). These geochemical transient tracers provide additional information that allows us to constrain timescales of ocean ventilation. In this paper, we use tritium ( $^3\text{H}$ ) and its decay product helium-3 ( $^3\text{He}$ ) to evaluate the circulation simulated by a high-resolution model of the Mediterranean Sea.

An ocean general circulation model is an excellent tool for investigating the mechanisms that control the present ocean circulation, such as the inter-basin exchange of the thermohaline circulation (Béranger et al., 2004; Gasparini et al., 2005), and allows us to assess different hypotheses proposed

to explain exceptional events. It also provides an opportunity for investigating the future evolution of the Mediterranean Sea circulation and its effect on the climate of that region (Drobinski et al., 2012; Beuvier et al., 2010; Herrmann et al., 2010; Somot et al., 2006). However, these increasingly used models should be validated to test their realism against in situ observations. Passive tracers such as anthropogenic tritium and helium-3 are particularly suitable for evaluating the large-scale dynamics simulated by these models on decadal timescales. The potential of using tritium and  $^3\text{He}$  data jointly is based on the fact that these two tracers form a radioactive mother–daughter pair, which allows one to deduce tracer-age estimations. The  $^3\text{H}$ – $^3\text{He}$  age provides constraints on sub-surface water transport and mixing for processes with timescales of the order of decades such as thermocline ventilation or deep water formation and propagation.

The present study provides the first simulation of the  $^3\text{H}$ – $^3\text{He}$  distribution, and its age-related tracer distribution, using a high-resolution regional model of the entire Mediterranean Sea. The simulations run between 1950 and 2011, which cover the period of nuclear bomb tests in the atmosphere in the late 1950s and early 1960s. Simulated  $^3\text{H}$ – $^3\text{He}$  concentrations in the water column are compared with observations from R/V *Meteor* cruises: M5/6-1987, M31/1-1995, M44/4-1999, M51/2-2001, M84/3-2011, and Poseidon 232-1997. These data allow us to critically examine the dynamics of the NEMO-MED12 ocean model (Nucleus for European Modelling of the Ocean, in a regional configuration for the Mediterranean Sea called MED12) (Lebeaupin Brossier et al., 2011; Beuvier et al., 2012a; Palmiéri et al., 2015) and to evaluate the ability of this model to reproduce the main features of the circulation and mixing of the Mediterranean Sea water masses and their interannual variability, including the exceptional events observed in the ventilation of the deep waters.

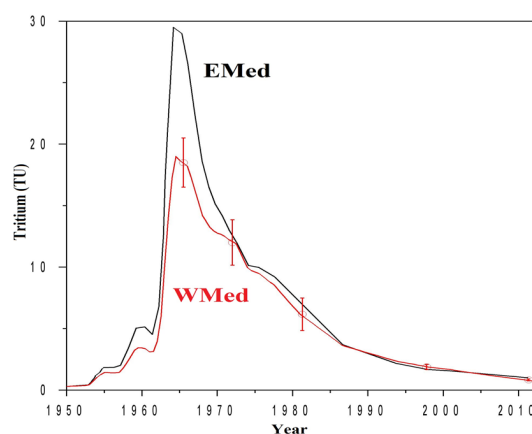
## 2 Presentation of tracers

Tritium was almost the first transient tracer to be used extensively in oceanography (e.g. Östlund, 1969; Clarke et al., 1976). It is a powerful tracer for studying thermocline ventilation just like chlorofluorocarbons (Sarmiento and Gruber, 2006). Tritium is the only radioactive isotope of hydrogen that decays by beta emission to  $^3\text{He}$  (which is the stable isotope of helium) with a half-life of 12.32 years (Lucas and Unterweger, 2000). It is produced in the upper atmosphere by cosmic ray spallation and fast neutron interactions with  $^{14}\text{N}$  to form one  $^3\text{H}$  atom and  $^{12}\text{C}$ ; after oxidation to tritiated water it takes part in the hydrological cycle. The anthropogenic tritium (mainly from atmospheric nuclear weapons tests) was added to the atmosphere in significant amounts in the 1950s and early 1960s. This completely masked the natural background of tritium (Weiss et al., 1979). The input

of tritiated water from the atmosphere to the ocean involves several factors, such as precipitation, evaporation and runoff (Weiss et al., 1979). The tritium signal that entered the surface of the ocean provides an interesting tracer of ocean circulation on timescales from a few years up to a few decades (Jenkins, 1987). Tritium is reported in conventional Tritium Units (TU), in which 1 TU is a tritium to hydrogen ( $^3\text{H}/\text{H}$ ) ratio of  $10^{-18}$ . This unit is named TU81 when concentrations are decay corrected to a common date of 1 January 1981 (Mann et al., 1982).

The tritium ratio in the Mediterranean surface waters rose to 25–30 TU in 1964 at the peak time of atmospheric nuclear weapons tests, a factor of about 100 above the natural level (Fig. 2), and thereafter declined 30-fold up to 2011 (Roether et al., 2013). This decline was due to a combination of cessation of new bomb tritium from the atmosphere and its radioactive decay (half-life of 12.32), which produced significant quantities of helium-3 and mixed with the deeper water masses (Roether et al., 2013). Limitations in the use of tritium alone, as a water mass tracer, arise from its radioactive nature and from dispersion of the bomb signal in the ocean, leading to difficulties in interpreting the tritium distribution. These limitations can be partially overcome by using tritium in combination with its decay product helium-3. This isotope is a useful tracer for investigating the deep ocean circulation and for evaluating ocean general circulation models, because it is a stable and conservative nuclide that does not take part in any chemical or biological processes. Helium-3 is a rare isotope of helium, found essentially in solubility equilibrium with its atmospheric concentration at the surface, with a slightly lower  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ratio in sea water than in the atmosphere ( $\delta^3\text{He}_{\text{sw}} = -1.8\%$ , where  $\delta^3\text{He}_{\text{sw}}(\%) = 100(R_{\text{sw}}/R_{\text{air}} - 1)$ , where  $R = ^3\text{He}/^4\text{He}$  and  $R_{\text{air}} = 1.384 \times 10^{-6}$ ) (Clarke et al., 1976; Farley et al., 1995). Helium-3 in the ocean originates from three different sources: (i) gas dissolution in equilibrium with atmospheric helium; (ii) addition by radioactive decay of tritium (called tritiogenic helium-3); and (iii) by injection of helium-3 into the oceans by the hydrothermal activity at deep sea spreading ridges, and also from the sediment above crusts by  $\alpha$ -decay of heavy elements (called terrigenous helium-3). The most commonly used method of isolating the tritiogenic portion of helium-3 is the two-step procedure of Roether et al. (1998) and Roether and Well (2001), using concurrent values of He,  $\delta^3\text{He}$  and neon (Ne) concentration, because the Ne generates a similar excess as the  $^3\text{He}$ , but has no sources in the ocean interior. This methodology has already been applied on tritium data by Roether et al. (1998, 2013).

Transient tracers such as tritium  $^3\text{H}$ ,  $^3\text{He}$  and chlorofluorocarbon (CFC) can potentially give us valuable information on the timescales on which the ocean is ventilated. Jenkins and Clarke (1976) combined measurements of  $^3\text{H}$  and  $^3\text{He}$  to estimate the elapsed time since the water parcel has been isolated from exchange with the atmosphere, when the  $^3\text{H}$ – $^3\text{He}$  clock is set to zero (called the  $^3\text{H}$ – $^3\text{He}$  age). This method has



**Figure 2.** History of tritium concentrations in Mediterranean surface waters. The curve for the eastern basin (in black) is taken from Roether et al. (2013). For the western basin (in red), the curve is homothetic of that of the eastern basin, with ratios constrained by available tritium surface data: ODYSSEUS-1965 (Ostlund, 1969); PHYCEMED-1981 (Andrié and Merlivat, 1988); ORIGNY-1972, POSEIDON 232-1997 and METEOR 84-2011 (Roether et al., 2013); DEWEX-2013 (S. Charmasson, personal communication, 2013).

been employed in various fields in addition to oceanography (Jenkins, 1982, 1987).

The  $^3\text{H}$ – $^3\text{He}$  age is set for an isolated parcel of water that does not contain an excess of helium-3 at the initial time at the surface. It is defined as

$$^3\text{H}_{(t)} = ^3\text{H}_0 \cdot e^{-\lambda t}, \quad (1)$$

$$^3\text{He}_{(t)} = ^3\text{H}_0(1 - e^{-\lambda t}), \quad (2)$$

$$\tau = \lambda^{-1} \cdot \ln(([^3\text{H}] + [^3\text{He}])/[^3\text{H}]), \quad (3)$$

where  $\tau$  in years is the  $^3\text{H}$ – $^3\text{He}$  age,  $^3\text{H}_0$  is the initial concentration of  $^3\text{H}$ ,  $\lambda$  is the decay constant  $(\ln(2)/T_{1/2})$  when  $T_{1/2}$  is the half-life for  $^3\text{H}$ .

This age,  $\tau$ , combines the information implicit in the two tracers, while at the same time largely eliminating the dependence on initial conditions, and gives us an estimate of renewal rates and residence times in years; however, the  $^3\text{H}$ – $^3\text{He}$  age is not conservative with respect to mixing and are typically biased towards younger values (Jenkins and Clarke, 1976). Timescales or rates deduced from tracers do not represent an intrinsic property of the flow; they indeed reflect the age of the tracer not of the water (Haine and Hall, 2002; Delhez et al., 2003). Mixing tends to reduce the value of the tracer age compared to the true ventilation age (e.g. Thiele and Sarmiento, 1990). This was quantified by (Jenkins, 1987) in terms of an advection–diffusion relationship for the  $^3\text{H}$ – $^3\text{He}$  age. He showed that for areas away from the turbulent boundary regions, such as subtropical gyre, the  $^3\text{H}$ – $^3\text{He}$  age is accurate to within 10% for timescales less than a decade, and for timescales of a few decades, the bias is of the order

of 20–30%. Moreover, in frontal regions and where mixing is more important, the interpretation is more complex. Even though Eq. (3) is non-linear, its use offers many advantages in analyzing tracer data, because the boundary condition for the age is well known at the surface, which reduces the uncertainty associated with the tracer input function.

### 3 Method

#### 3.1 Description of the model

The model used in this work is a free surface ocean general circulation model NEMO (Madec and NEMO-Team., 2008) in a regional configuration called NEMO-MED12 (Beuquier et al., 2012a). NEMO-MED12 covers the whole Mediterranean Sea and also extends into the Atlantic Ocean to 11° W (buffer zone). The horizontal resolution of the NEMO-MED12 grid is  $1/12^\circ$  thus varying between 6.5 and 8 km from 46 to 30° N in latitude, and between 5.5 and 7.5 km in longitude. This scale permits representation of mesoscale features (see a comparison with the first Rossby deformation radius in the Mediterranean Sea in Beuquier et al. (2012a)). The vertical resolution (50 levels) ranges from 1 m in the upper layer, to 450 m at bottom. We use partial steps to adjust the last numerical level with the bathymetry. NEMO-MED12 is the result of a suite of Mediterranean regional versions of OPA and NEMO: OPAMED16 (Béranger et al., 2005), OPA-MED8 (Somot et al., 2006), NEMO-MED8 (Beuquier et al., 2010), NEMO-MED12 has been used to study the anthropogenic carbon uptake (Palmiéri et al., 2015), the mixed layer response under high-resolution air-sea forcings (Lebeaupin Brossier et al., 2011), the WMDW formation (Beuquier et al., 2012a) and the transport through the Strait of Gibraltar (Soto-Navarro et al., 2014). Full details of the model and its parameterizations are given by Beuquier et al. (2012a) and Palmiéri et al. (2015).

The initial conditions (temperature, salinity) for the Mediterranean Sea come from the MedAtlas-II (MEDAR-MedAtlas-group, 2002; Rixen et al., 2005) climatology weighted by a low-pass filter with a time window of 10 years using the MedAtlas data covering the 1955–1965 period following Beuquier et al. (2012a). The simulation then starts with the initial conditions of an ocean at rest, close to the state of the Mediterranean Sea in October 1958. For the Atlantic buffer zone, the initial state comes from the 2005 World Ocean Atlas for temperature (Locarnini et al., 2006), and salinity (Antonov et al., 2006). River runoff is taken from the interannual data set of Ludwig et al. (2009) and Vörösmarty et al. (1996). The Black Sea is not explicitly represented in the NEMO-MED12 model. Instead, in the model the water exchange between the Black Sea and the Mediterranean Sea is treated, as a river (surface freshwater input) located at the Dardanelles strait, with a flux corresponding

to Dardanelles' net budget estimates of (Stanev and Peneva, 2002).

This simulation was forced by the atmospheric fluxes from the high-resolution (50 km) ARPERA data set (Herrmann and Somot, 2008; Herrmann et al., 2010). NEMO-MED12 is forced by ARPERA daily fields of the momentum, evaporation and heat fluxes over the period 1958–2013. For the surface temperature condition, a relaxation term toward ERA40 sea surface temperature (SST) is applied for the heat flux (Beuquier et al., 2012a). This term plays the role of a first-order coupling between the SST of the ocean model and the atmospheric heat flux (Barnier et al., 1995), ensuring the consistency between those two terms. The value of the relaxation coefficient is spatially constant and taken equal to  $-40 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ , following the CLIPPER Project Team (1999). It is equivalent to a 1.2-day restoring timescales for a surface layer of 1 m thickness (Beuquier et al., 2012a).

The exchanges with the Atlantic Ocean are performed through a buffer zone between 11° W and the Strait of Gibraltar, where 3-D temperature and salinity model fields are relaxed to the observed climatology (Beuquier et al., 2012a). To conserve the Mediterranean Sea water volume, the total sea surface height (SSH) is restored in the Atlantic buffer zone from the GLORYS1 reanalysis (Ferry et al., 2010). A 1.5 turbulent closure scheme (Turbulent Kinetic Energy, TKE) is used for the vertical eddy diffusivity (Blanke and Delecluse, 1993) with an enhancement of the vertical diffusivity coefficient (Beuquier et al., 2012a).

The atmospheric forcing used by Beuquier et al. (2012a) includes some modifications to improve dense water fluxes through the Cretan Arc during the EMT (Beuquier et al., 2010) showed that the previous version of NEMO-MED at  $1/8^\circ$  resolution (NEMO-MED8) was able to reproduce a transient in deep-water formation as observed for the EMT, but the simulated transient produced less EMDW. Beuquier et al. (2012b) later performed a simulation with NEMO-MED12 with comparable forcing between October 1958 and December 2012. To improve the characteristics of the simulated EMT, namely the density of newly formed EMDW during 1992–1993, its weak formation rate, as well as its shallow spreading at 1200 m, made a sensitivity test with modified forcing. The ARPERA forcings were modified over the Aegean sub-basin, by increasing mean values as done by (Herrmann et al., 2008) to study the Gulf of Lions. More specifically, during November to March in the winters of 1991–1992 and 1992–1993, they increased daily surface heat loss by  $40 \text{ W m}^2$ , daily water loss by  $1.5 \text{ mm d}^{-1}$ , and the daily wind stress modulus by  $0.02 \text{ N m}^{-2}$ . That resulted in average winter time increases in heat loss (+18%), water loss (+41%) and wind intensity (+17%) over the Aegean sub-basin. The increased heat and water losses allow NEMO-MED12 to form denser water masses in the Aegean Sea during the most intense winters of the EMT, while increased wind stress drives more intense mixing via winter convection; it produces enhanced convection that accelerates the

transfer of surface temperature and salinity perturbations into intermediate and deep layers of the Aegean Sea.

$^3\text{H}$ – $^3\text{He}$  are passive tracers which do not affect the ocean circulation (as opposed to active tracers such as temperature and salinity). They can be run in an off line mode. It means that circulation fields (velocity, temperature, salinity) are calculated first with a dynamical model and later used to simulate the transport of passive tracers such as tritium. Offline simulations are done for computational efficiency. They allow us to run simulation of different passive tracers in pre-computed transport fields instead of re-computing them, which is very costly. The same approach was used by (Palmiéri et al., 2015) for simulating CFC and anthropogenic  $\text{CO}_2$  in the Mediterranean Sea. This choice is justified by the fact that these tracers are passive. Their injection does not alter the dynamics of the ocean, and they have no influence on the physical properties of water, unlike hydrographic tracers such as temperature or salinity. The  $^3\text{H}$ – $^3\text{He}$  simulation used a circulation from NEMO-MED12 dynamical model (Beuvier et al., 2012a). The transports of passive tracers are driven by NEMO-MED12 physical fields using an advection–diffusion equation, plus the sources minus the sinks (4). Physical forcing fields are read daily and interpolated each time step of 20 min. The rate of change of each specific passive tracer  $C$  is:

$$\frac{\delta C}{\delta t} = S(C) - U \cdot \nabla C + \nabla \cdot (K \nabla C), \quad (4)$$

where  $S(C)$  is the source to sink of the tracer; in our case this term represents the radioactive decay of tritium to helium3.  $U \cdot \nabla C$  is advection of the tracer in the three directions.  $\nabla \cdot (K \nabla C)$  is lateral and vertical diffusion, with the same parameterization as for the hydrographic tracers. For the turbulent diffusion (horizontally and vertically), we use the same parameterization than Beuvier et al. (2012a).

The dynamical model was forced with the ARPERA forcing during the 1958–2013 period. The first 7 years (1958–1964) are considered as a spin-up and are not used in the offline simulations of passive tracers. Rather, the next 10 years (ARPERA forcing during 1965–1974) are continuously repeated until 1975 to drive our offline simulations of both passive tracers from 1951 (beginning of the simulation) until 1975. That forcing period was selected because it does not include intense events like the EMT or the WMT (Schroeder et al., 2008); we thus considered this period as best suited to produce reasonable circulation fields for the Mediterranean Sea (Beuvier et al., 2010, 2012b; Beuvier, 2011). Then to complete the offline  $^3\text{H}$ – $^3\text{He}$  simulations, we applied the NEMO-MED12 circulation fields corresponding to the remaining 1975–2011 period forcing.

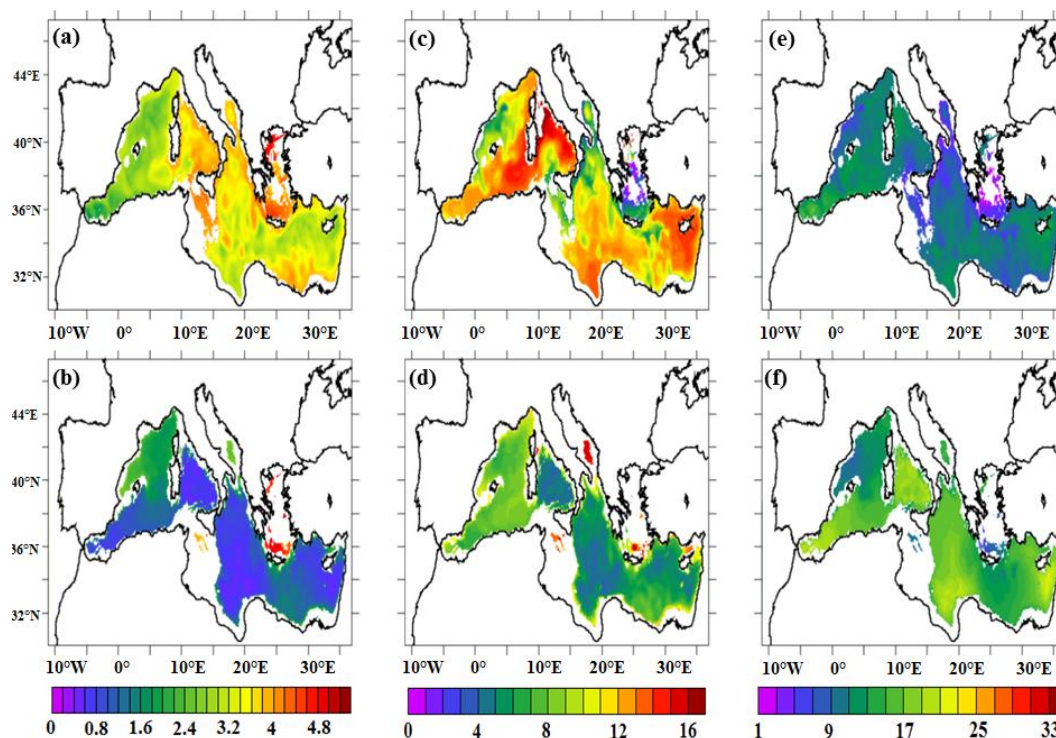
### 3.2 Tracer boundary conditions

The usefulness of anthropogenic  $^3\text{H}$  as a tracer of oceanic processes is strongly limited by our knowledge of the tritium

boundary condition at the air–sea interface. Generally, there are two methods of determining the boundary conditions for oceanic tritium simulations. The first method consists of prescribing the temporal evolution of the tritium concentration over the entire surface of the ocean from the available observations (Jia and Richards, 1996). This method can be applied only in those basins where the observations are sufficient to accurately constrain the tritium concentration in surface water (such as the North Atlantic and the Mediterranean Sea). The second method is to calculate the net flux of tritium from the atmosphere to the ocean, as a function of the hydrological variables (precipitation, evaporation, relative humidity and river runoff), available in climatological databases (Sarmiento, 1983).

Levels of tritium in precipitation are relatively well documented, the data are held centrally by the Global Network of Isotopes in Precipitation (GNIP) of the International Atomic Energy Agency and the World Meteorological Organization (Doney et al., 1992). Mathematical formulations have been developed from the GNIP measurement network to represent the spatio-temporal variations of tritium concentrations with rainfall, such as the formulation of Weiss and Roether (1980) and Doney et al. (1992). The tritium levels in water vapour are much less well documented compared to those in precipitation, which has prevented appropriate formulations from being developed. Determinations of tritium content in water vapour are generally based on the content of tritiated water ( $^3\text{H}_2\text{O}$ ) in precipitation. Weiss and Roether (1980) assumed tritium equilibrium (ratio about 0.85) between precipitation and marine water vapour. This approach represents a significant source of uncertainty in the input function, and it is difficult to verify this hypothesis because of the transient nature of the tritium in the water vapour. The levels of tritium in rivers are also very poorly documented. However, except for the Adriatic sub-basin, rivers make a small contribution to the Mediterranean Sea (Weiss and Roether, 1980). The levels of tritium in Black Sea are also very poorly documented, so that its flux to the Mediterranean Sea cannot be estimated; therefore, we do not prescribe any flux of tracer from the Black Sea in our simulation.

For this study, we used two time series of the tritium concentration in the Mediterranean surface waters (between 1950 and 2011; Fig. 2) developed for the eastern basin by Roether et al. (2013), and for the western basin the curve is homothetic to that of the east, with ratios constrained by available tritium surface data from Odysseus-1965 (Östlund, 1969); Phycemed-1981 (Andrie and Merlivat, 1988); Origny-1972, Poseidon 232-1997 and Meteor 84-2011 (Roether et al., 2013); and Dewex-2013 (S. Charmaison, personal communication, 2013). In the Mediterranean Sea, the tritium concentrations at the surface are relatively high compared to the global ocean, because of the intra-continental situation of the basin. Indeed, levels of tritium on the continent are generally higher compared to those in the oceans because on land, rainwater re-evaporates without



**Figure 3.** Output of model for March 1987, (a) and (b) concentrations of tritium (in TU) in the LIW layer (average depth between 380 and 540 m) and for the deep-water layer between 1000 and 1600 m, (c) and (d) same for helium-3 (in %), (e) and (f) idem for the  $^3\text{H}$ - $^3\text{He}$  age (in years).

significant dilution. Note that the EMed surface-water tritium concentrations have always exceeded those in the WMed due to reduced influence of the Atlantic, for which the tritium surface water concentrations have generally been lower (Dreisigacker and Roether, 1978).

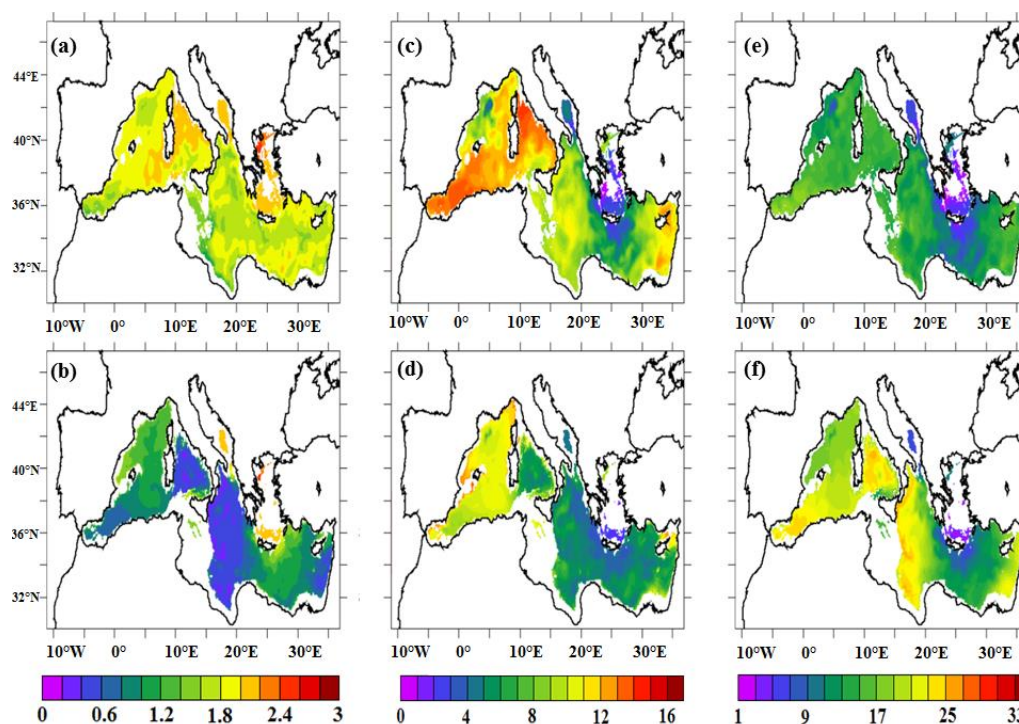
In our simulations, we therefore used the first method, as we directly prescribe the tritium concentrations for each basin with a transition zone between the two basins created by a linear interpolation of these two time series in the Strait of Sicily. In addition to prescribing the surface tritium concentrations (for each year), we impose a zero concentration of tritiogenic helium-3 (produced only by the radioactive decay of tritium) in the surface layer. Over time, the radioactive decay of tritium produces helium-3, following the law of radioactive decay, which generates the concentration of the tritiogenic helium-3 in the water column. In this study, we simulate only the tritiogenic helium-3 (anthropogenic source), without representing the terrigenous helium-3 component (natural source). To isolate this tritiogenic helium-3 component in the observations, we apply the procedure of Roether et al. (1998) and Roether and Well (2001).

## 4 Results

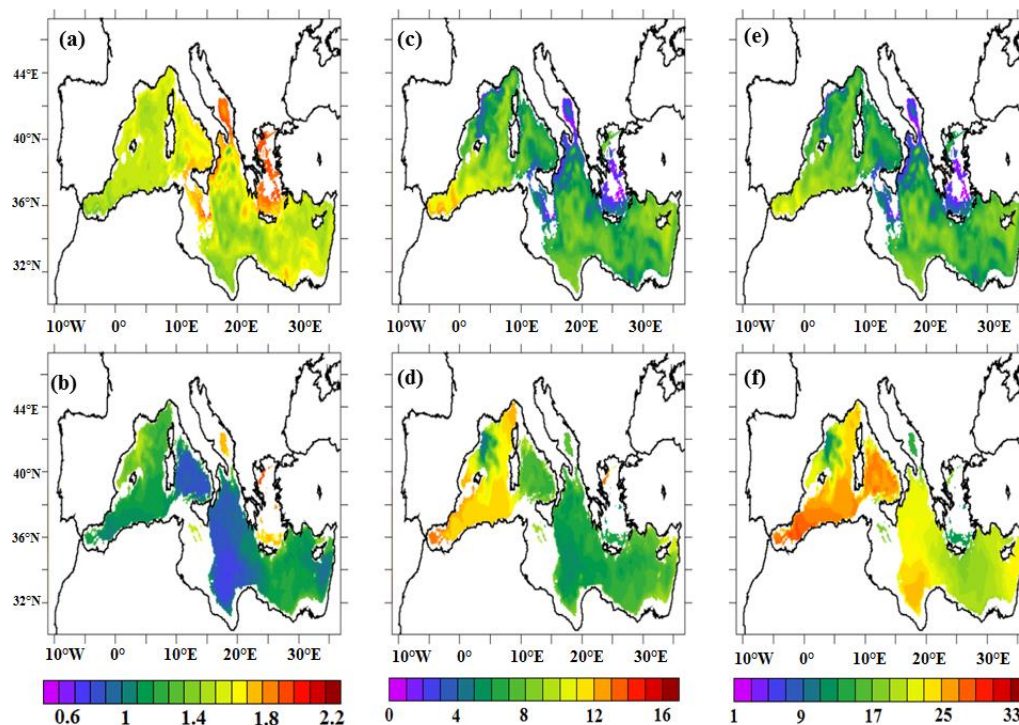
### 4.1 Basin-wide distributions

We begin our analysis by providing a descriptive overview of the global horizontal distribution of the two modelled tracers (tritium and helium-3), and of the derived tracer age. We average between depths of 380 and 540 m, as representative of the intermediate waters, including the LIW layer, and between 1000 and 1600 m depths (below the permanent thermocline) for the deep waters. Figures 3, 4, 5 and 6 present the model results for 1987, 1995, 1999 and 2011, respectively. These horizontal figures show the distributions of tracers, for the intermediate waters in upper panels (a, c and e) and in lower panels (b, d and f) for deep water. The analysis at these two levels provides a good visualization of the source of ventilation for the interior of the Mediterranean Sea, and the connection between the surface, intermediate and deep water.

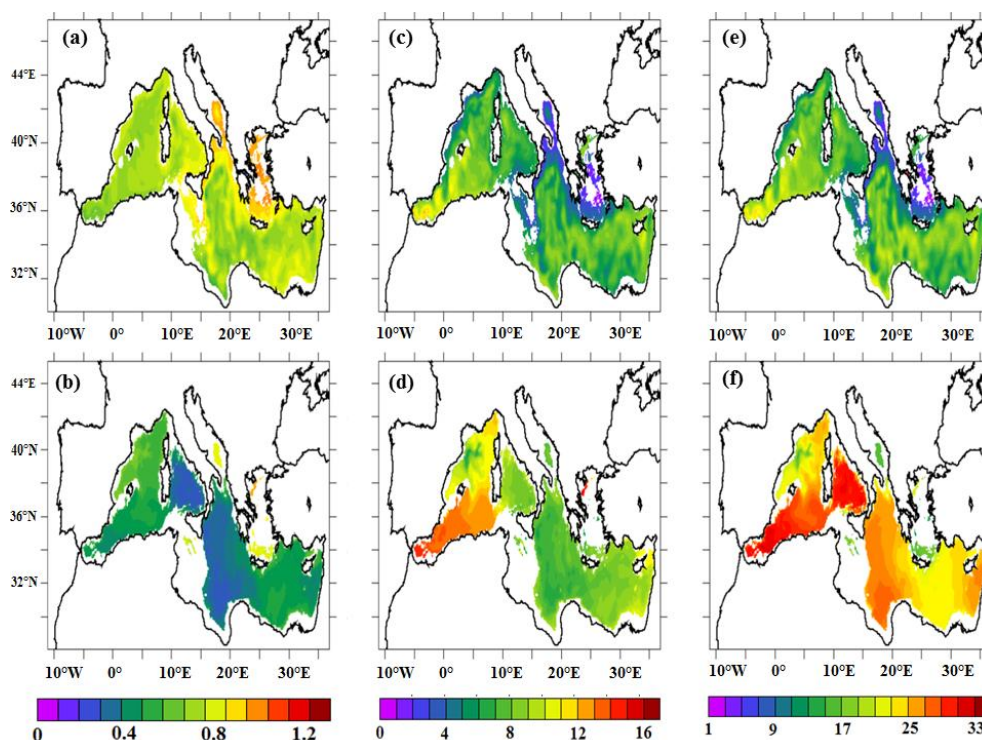
The tracer distributions in 1987 (pre-EMT) display a classical situation for the Mediterranean Sea circulation. Relatively high tritium concentrations are simulated in the intermediate waters over the whole EMed, except in the northern Levantine Basin considered as the main source of LIW, and south of France in the Gulf of Lions where the source of WMDWs is located. Consequently, the tritium penetra-



**Figure 4.** Output of model for March 1995, (a) and (b) concentrations of tritium (in TU) in the LIW layer (average depth between 380 and 540 m) and for the deep-water layer between 1000 and 1600 m, (c) and (d) same for helium-3 (in %), (e) and (f) idem for the  $^3\text{H}$ - $^3\text{He}$  age (in years).



**Figure 5.** Output of model for March 2005, (a) and (b) concentrations of tritium (in TU) in the LIW layer (average depth between 380 and 540 m) and for the deep-water layer between 1000 and 1600 m, (c) and (d) same for helium-3 (in %), (e) and (f) idem for the  $^3\text{H}$ - $^3\text{He}$  age (in years).



**Figure 6.** Output of model for March 2011, (a) and (b) concentrations of tritium (in TU) in the LIW layer (average depth between 380 and 540 m) and for the deep-water layer between 1000 and 1600 m, (c) and (d) same for helium-3 (in %), (e) and (f) idem for the  $^3\text{H}$ – $^3\text{He}$  age (in years).

tion is more important in these regions, where higher tritium concentrations are simulated in the deep waters compared to the surrounding waters. The lowest helium-3 concentrations in intermediate waters of EMed are located in the southern Adriatic sub-basin (Fig. 3c) as a result of sub-surface mixing caused by significant intermediate water formation. The tracer-age distribution in 1987 (Fig. 3e and f) highlights the region with recent water mass ventilation. It shows a good consistency between the youngest water, with a tracer age under 7 years, and the area characterized by low levels of  $^3\text{He}$  and with a high  $^3\text{H}$  concentration, especially in the Levantine sub-basin, off the south of France, and the Adriatic sub-basin.

In 1995 gradients throughout the Mediterranean become more pronounced for the spatial tritium distribution in both intermediate and deep waters. The contrast is particularly pronounced in the deep waters between the Ionian and the Levantine sub-basin. The same evolution is observed in the Gulf of Lions (in the western basin), with tritium levels being relatively uniform in the deep water. The evolution of the spatial distribution of helium-3 is complementary and related to the penetration of tritium (Fig. 4c and d). The lower concentrations (between 1.5 and 5 %) marked in the Aegean sub-basin, are mostly due to vertical ocean mixing in this region, and an input of surface water depleted in helium-3. The outflow of water through the Straits of the Cretan Arc

related with the EMT is characterized with a deep penetration of water enriched with tritium, and depleted in helium-3 (Fig. 4d), which has been uniquely strengthened during the EMT event occurring in the early 1990s (EMT, Roether et al., 1996, 2007).

The tracer ages calculated in March 1995 confirmed the origin of the formation of the deep water and provided an additional estimate for the duration of the mechanism of ventilation. The model produces significant ventilation around the Cretan Arc, illustrated by the very young ages (under 5 years) that are a result of the abrupt change in the EMed during the EMT. That event generates massive penetration of dense water rich in tritium and depleted in helium-3 in the deep Aegean sub-basin. The EMT also causes a remarkable rejuvenation over the Levantine sub-basin with  $^3\text{H}$ – $^3\text{He}$  age under 10 years. Outside of this region, water is becoming older, with a maximum of 25 years at Gibraltar.

Parallel to Figs. 3 and 4, Fig. 5 presents the results in 2005. The tracer distribution in the eastern basin has again become more similar to the classical helium-3 distribution observed in 1987. The tritium distribution between the intermediate and deep waters is similar but is more uniform in the deep water. The maximum tritium concentration in the deep water near the Cretan Arc (Fig. 5b) has disappeared when compared to the situation in 1995. The helium-3 distribution also varies rather little across the deep water in the EMed (5d).



The main difference simulated in 1995 is a reversal of the areas of intense deep convection between the eastern and western basin. The reduction of the vertical mixing around the Cretan Arc after the EMT generates an increase of helium-3 concentration in the deep water in this region (9% in 2005 compared to 5% in 1995). On the other hand, a significant amplification of mixing in the WMed especially in the Gulf of Lions (displayed in Fig. 5d) is characterized by the presence of water very depleted in helium-3 (about 7%) in the deep waters.

The  $^3\text{H}$ - $^3\text{He}$  age distribution in 2005 (Fig. 5e and f) confirms the deep convection event being unusually intense in the Gulf of Lions during winter 2004–2005 (Beuvier et al., 2012a). This event is clearly visualized south of France, with the spread of relatively young, deep water masses (15 years compared to the surrounding water that exceeds 25 years). In the eastern basin, and unlike in 1995, the tracer age is higher south of the Cretan Arc (almost double compared to 1995), and the minimum age for the intermediate waters is more pronounced in the Adriatic sub-basin returning towards the pre-EMT situation.

The tracer distribution in 2011 (Fig. 6) is similar to 1987 when no anomalous rate of deep-water formation occurs. The age is increasing in the deep waters of the two basins. After the EMT event, the Aegean Deep Water (AeDW) is less dense, and cannot penetrate at great depths, leaving space for the older Adriatic Deep Water (AdDW). Similarly, in the western basin after the WMT event, the waters become increasingly older, with ages reaching 35 years in the Algerian sub-basin.

#### 4.2 Model evaluation against observation data

In the following we evaluate and analyze the simulated temporal evolution of tritium and helium-3 in the Mediterranean Sea against in situ observations from the R/V *Meteor* (cruises M5/6-1987; M31/1-1995; M44/4-1999; M51/2-2001; M84/3-2011), and Poseidon 234-1997, along the actual cruise sections in the E–W main axis of the Mediterranean Sea (Fig. 1).

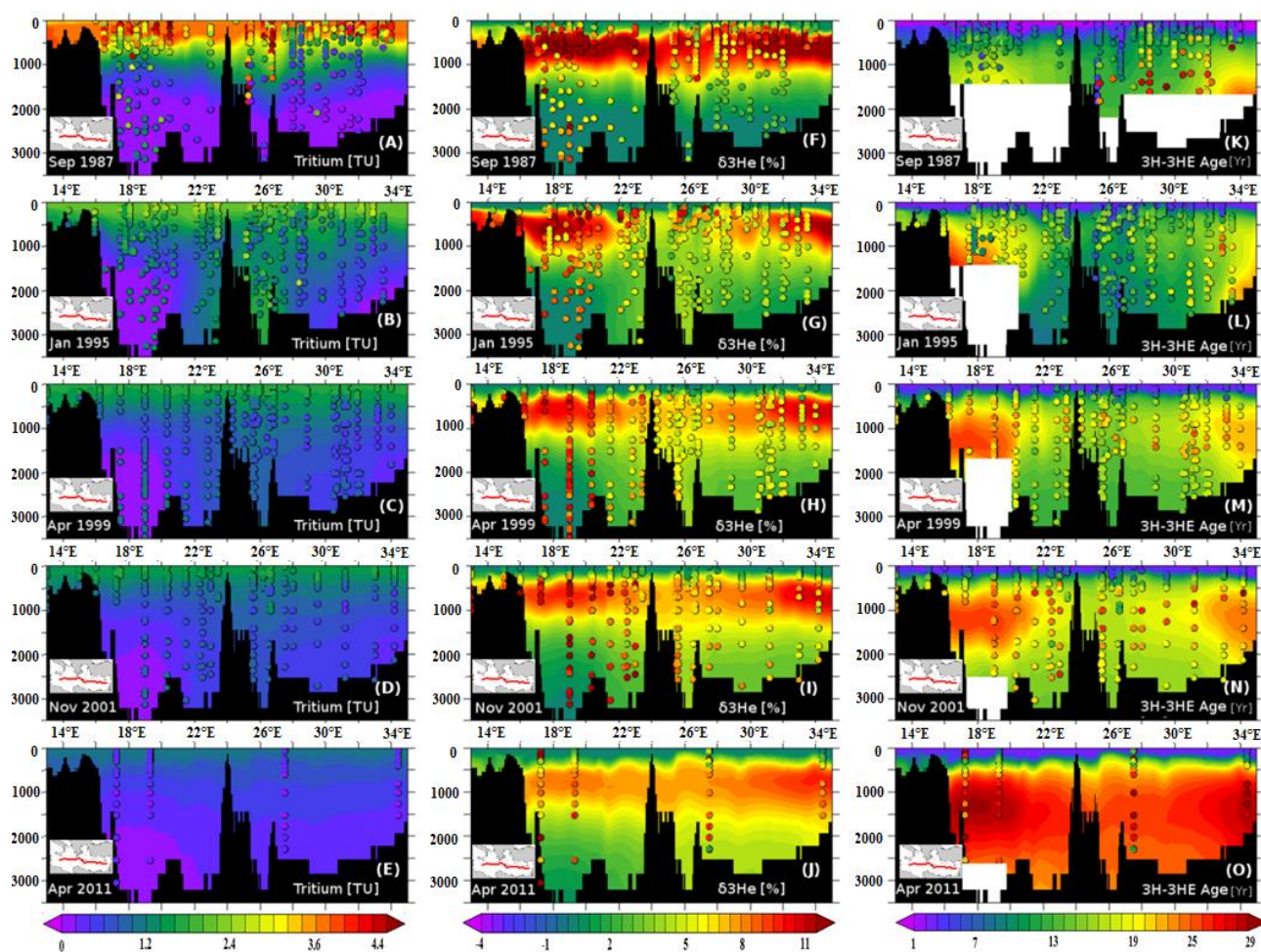
The left column of Fig. 7 (panels a, b, c, d and e) represents the evolution of the tritium distribution in the eastern basin between 1987 and 2011. In 1987 (Fig. 7a), observations are characterized by relatively high tritium concentration (> 3.6 TU) in the upper water masses (< 500 m depth) for all the section except the Levantine sub-basin before passing Crete at 28° E, where the maximum has a lower value in this LIW source area. The tritium concentration decreases rapidly with depth, marking a significant vertical gradient. The model correctly simulates the tritium concentration in the first 500 m of the water column, with maximum values of tritium (more than 4.4 TU) in agreement with observations. Deeper the analyses reveal a more pronounced disagreement between model and observation. In the eastern part of the section the model overestimates the penetration of tritium

into the intermediate waters. It also tends to underestimate the tritium penetration in the deep Ionian sub-basin, where it fails to produce the maximum concentration associated with EMDW formation (Fig. 7a).

In 1995 (Fig. 7b) we observed a reduction of tritium concentration in the surface layer as a result of mixing with the deeper water masses more depleted in tritium, and the ventilation of LIW, and also as a result of radioactive tritium decay. In 1995 we observed an important penetration of tritium into the deep waters near the Cretan Arc as a consequence of the EMT that enriched bottom tritium concentration giving it a value close to the surface value. The model satisfyingly simulates the evolution of the tritium distribution between the dilution in the surface layer, and the downward penetration of these tritium rich waters to great depths (about 2400 m depth) between 22 and 26° E (Fig. 7b). The simulated values are roughly in agreement with the observation for the first 500 m (Fig. 8a). However, there is still a disagreement between model and observations in the western part of this section, where simulated tritium values are between 30 and 50% lower than observation (Fig. 8), since the AdDW signal was not sufficiently ventilated before EMT (see Figs. 7a and 8a). The penetration of tritium at the bottom is progressing throughout the basin between 1995 and 2001, especially with the propagation of the signal of recent ventilation from the Cretan Arc (Fig. 7c). The dilution of the tritium concentration in the sub-surface water is still correctly simulated between 1999 and 2001. However, at the bottom the model still underestimates the tritium concentration at the two borders east and west of these sections, as for the previous years. In 2011 the tritium concentration is reduced throughout the basin due to mixing and radioactive decay.

The same sections presented for tritium were also performed for helium-3, which enables one to investigate the LIW ventilation in more detail. Along the transect performed in 1987 (Fig. 7f), surface values are close to the solubility equilibrium of  $^3\text{He}$ , and the maximum of  $^3\text{He}$  clearly marked the LIW layer between 330 and 600 m depth. The lowest values are observed near the LIW source areas, and the highest towards the two ends of this section with a maximum value near the Strait of Sicily (about 11%, see Fig. 7f) associated with the higher tritium concentrations observed there. Further down there is a strong decrease of  $^3\text{He}$  concentration for the entire section, with a maximum concentration associated with EMDW in the Ionian Basin. The model currently reproduces the maximum of helium-3 concentration in the intermediate waters, with values similar to observations, except in the eastern part of the section where it tends to be overestimated. Deeper, we again clearly note the shortfall associated with the too weak EMDW formation in the Adriatic sub-basin, with too low simulated helium-3 values.

In 1995, the helium-3 maximum is still clearly seen in the LIW layer (Fig. 8b), but a significant reduction is observed near the Cretan Arc with a value between 4 and 5%. An important penetration of  $^3\text{He}$  is observed in deep water at 26° E



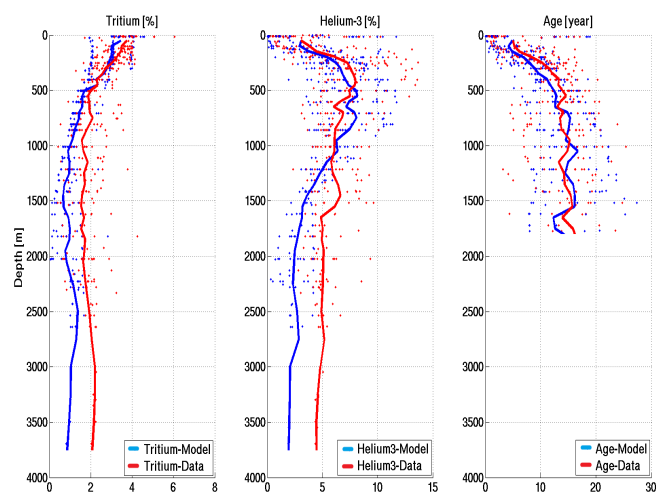
**Figure 7.** Colour filled contours represents simulated tracer concentration in the EMed, in September 1987, January 1995, April 1999, November 2001 and April 2011. The left column shows tritium concentration in TU, helium-3 in the middle (in %), and tracer ages (in years) are shown in the right column, whereas colour-filled dots represents in situ observations (Roether et al., 2013). Both use the same colour scale and are taken at the same period. In our simulation we do not calculate the age tracers for the tritium concentration below detection limit (i.e. tritium concentration  $< 0.1$  TU).

(Fig. 7g) following the amplification of the ocean mixing by the EMT. The model correctly simulates this evolution of the helium-3 distribution during this event, representing realistic helium-3 values for the surface and intermediate waters; however, it tends to underestimate the helium-3 levels in the deep water by 40% compared to observations (Fig. 8b). In 1999 the concentration in the LIW layer is more uniform in both the model and in situ observations; the deep maximum associated with EMT ventilation is less pronounced compared to the 1995 situation. Comparison with the observed helium-3 suggests a good agreement between simulated helium-3 and data for the LIW layer within the first 500 m (see Fig. 9b), but as already analyzed for tritium, the model underestimates the helium-3 signal associated with AdDW formation in the deep water.

The right column of Fig. 7 presents the tracer-age estimation, along the sections in the eastern basin. In 1987, the first

500 m of the surface layer had a low age, characterized by a high tritium concentration across all the EMed except near the LIW formation area (between 28 and 30 °E) where the mixing with older deep waters depleted in tritium increases the tracer age in this region. Deeper the  $^3\text{H}$ - $^3\text{He}$  age increases gradually with a maximum at the two borders of the section in the Levantine and Ionian sub-basins (near the Strait of Sicily).

In 1995, the minimum age layer is shallower, and the values are lower in the centre of the section between 26 and 28 °E, with the outflow of waters from the Cretan Arc, which brings young waters (10 years) up to 2400 m depth in the Levantine sub-basin. Old waters are observed at the bottom in the eastern part of the section (32° E); the maximum age before the Strait of Sicily is even more pronounced compared to 1987. The waters become generally older all over the section in 1999. The youngest waters are still located in the cen-

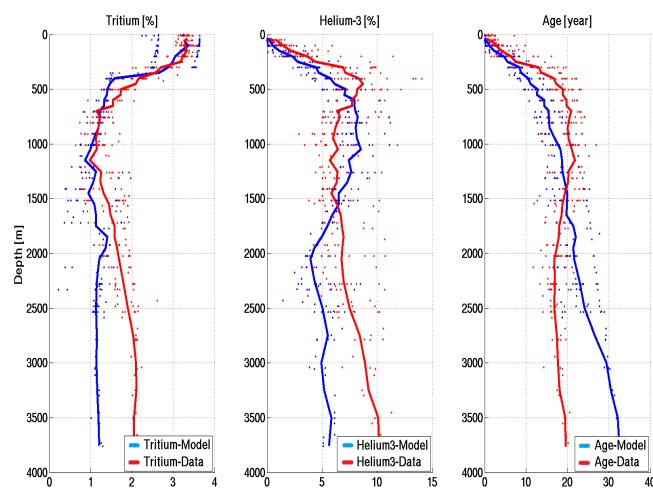


**Figure 8.** Comparison of average vertical profiles along the ME-TEOR M31/1-1995 section for (left) tritium (TU), (middle) helium-3 (%) and (right) the tracer age (in years). Model results are in blue, while red indicates the in situ data. In our simulation we do not calculate the age tracers for the tritium concentration below detection limit (i.e. tritium concentration < 0.1 TU).

tre of the EMed and the maximum age at the western end. In addition to that we have a significant evolution of the tracer-age distribution in the deep waters in the eastern Levantine Basin. Younger water propagation at the bottom generates a transfer of the oldest water between 1000 and 1500 m depth (26–34° E). In 2001 the water column structure is very similar to the situation in 1999 with a progressive propagation of old water from the two borders of the EMed. In 2011, the age of the water masses has increased in the whole eastern basin, but still with pronounced maxima at depths between 1000 and 2000 m near the two ends of the section.

The model correctly simulates the observed evolution of the tracer-age distribution, with values comparable to the estimation from observations (Fig. 8c). It does particularly well at reproducing the evolution associated with the amplification of deep-water formation around the Cretan Arc during the EMT. The propagation of younger water into the bottom of the Levantine sub-basin creates a maximum age at between 1000 and 2000 m depth, simulated at a realistic timescale by the model. The deep-water accumulation before the Strait of Sicily is also successfully simulated with a tracer age close to that estimated from observation. However, the analysis in the deep water (Figs. 8c and 9c) reveals a more pronounced divergence between the model and the in situ observations. The model generates tracer ages more than 10 years old in 1999 because the model tends to underestimate the tracer penetration in the deep water, due to a lower ventilation of the deep ocean in the simulation.

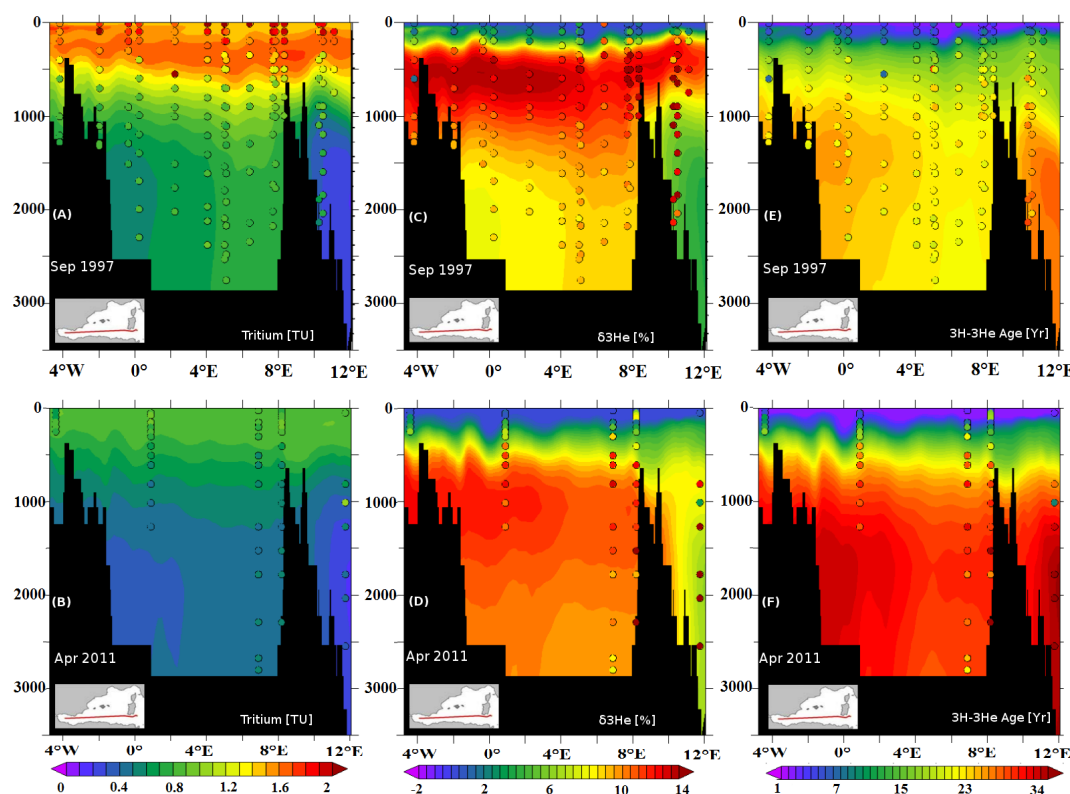
The results in the WMed (the Alboran, Algerian and Tyrrhenian sub-basins), together with observations made during the Poseidon 234 and Meteor 84/3 cruises in 1997



**Figure 9.** Comparison of average vertical profiles along the ME-TEOR M44/4-1999 section for (left) tritium (TU), (middle) helium-3 (%) and (right) the tracer age (in years). Model results are in blue, while red indicates the in situ data.

and 2011, respectively (presented by circles in our sections) are shown in Fig. 10. The observations on the section made from R/V *Poseidon* (1997) show a steady decline of  $^3\text{H}$  concentration from 2 TU at the surface to a minimum of 0.6 TU near 2000 m depth. In particular, lower tritium concentration is observed in the Tyrrhenian sub-basin, a basin with no deep-water formation and where WMDW mixes with the intermediate water outflows (mainly the LIW and CIW) from the Strait of Sicily. In 2011 (Fig. 10b) the tritium gradient was basically the same as in 1997, but with a lower value in the intermediate water, with concentration decreasing from 0.85 TU at the surface to 0.2 TU at 2000 m depth. In the bottom of the Algerian sub-basin a relatively higher value of tritium concentration is observed, compared to the Alboran sub-basin.

In 1997 the maximum value of helium-3 is centred near 500 m depth, a layer occupied by the LIW (Fig. 10c). Above the LIW, the values decrease gradually into the surface layer, which has a helium-3 concentration in equilibrium with the atmosphere. Below the LIW, the decrease of helium-3 is more moderate, leading to 9.5 % near to 2000 m. In 2011 the helium-3 maximum is shallower (appears between 700 and 1500 m) with a higher concentration over the entire water column. The lower values of helium-3 in the bottom of the Algerian sub-basin (10 % compared to 12 % in the surrounding waters) are related to the WMDW ventilation signal. The  $^3\text{H}$ - $^3\text{He}$  age distributions highlight differences in deep water mass ventilation along these sections (Fig. 10). In 1997 the intermediate waters have basically the same tracer age, but in the deep waters the young ages are noticeable in the Algerian sub-basin at 6° E, with the maximum in the Tyrrhenian sub-basin. In 2011 the age distribution presents similar gradients, but with older ages throughout the entire water column.



**Figure 10.** Colour filled contours represents simulated tracer concentration in the WMed, in September 1997 and April 2011. The left column shows tritium concentration in TU, helium-3 in the middle (in %), and the tracer age (in years) are shown in the right column, whereas colour-filled dots represents in situ observations (Roether et al., 2013). Both use the same colour scale and are taken at the same period. In our simulation we do not calculate the age tracers for the tritium concentration below detection limit (i.e. tritium concentration  $< 0.1$  TU).

After the particularly intense deep convection event during the winter of 2005, the largest volume of dense water was formed in the WMed compared to the 1997 situation. The spreading of WMDW formed in winter 2005 southwards into the Algerian sub-basin was detected with a noticeable signature in helium-3 concentration, where a minimum is observed at the bottom of the southern part of the Algero–Provencal sub-basin. The model correctly simulates the main features of the tracer distributions and their evolution with time between the two cruises (Fig. 10). The pronounced LIW signal in helium-3 in 1997 is particularly well simulated as well as its penetration in depth with time. The contrast in deep water mass ventilation between these two sub-basins is well simulated. The model produces older bottom water masses in Tyrrhenian sub-basin, and the signal related to the propagation of deep water masses formed in the Gulf of Lions is simulated. However, the penetration of new WMDW is weaker in the simulation compared to what was deduced from in situ observations. We simulate the presence of a low helium-3 concentration at the bottom of the Algero–Provencal sub-basin, but this signal is still lower than in situ observations.

## 5 Discussion

The  $^3\text{H}$ – $^3\text{He}$  simulation provides an independent and additional constraint for modelled water masses ventilation. The evolution of mixing in convection areas and spreading of recently ventilated water at intermediate/deep levels was evaluated by comparison with the observations. Several available observations along large-scale sections allowed a useful evaluation of model performance in the Mediterranean Sea on a long timescale. The tritium input function based on data from the historical tritium time series was tested for the first time in this work. Severe mismatches between model and observations are clearly associated with shortcomings in model physics, otherwise this parameterization led to realistic values of the tracer distribution in the water column. These results suggest that this approach is appropriate for generating a tritium simulation sufficiently valid to evaluate model performance on decadal timescales in the Mediterranean Sea.

The variations of the thermohaline circulation on decadal timescales are well documented by the available  $^3\text{H}$ – $^3\text{He}$  observations. The simulation of these tracers has shown that the main feature of the ventilation and variability of the thermohaline circulation is well captured by the NEMO-MED12

model. First, the realistic dilution and penetration of the tritium signal from the surface waters indicates that the model generates a realistic mixing with sub-surface water masses over the whole basin. This result indicates that the vertical mixing parameterization used in our model, the TKE closure at an order of 1.5, is capable of generating a satisfying connection between the surface and sub-surface waters.

Before the EMT (represented here by the 1987 situation), the distribution of the tracer is well structured (Fig. 7a) and reflects a classical distribution of the water masses. The LIW layer is especially characterized by a maximum of helium-3 concentration between 300 and 700 m, and with lower values closest to the LIW formation area east of Rhodes Island. The model simulates correctly the main features of the formation and ventilation of the LIW, producing a vertical distribution of the tracer in agreement with the observations in the intermediate waters. The model particularly demonstrates realistic performance in the Ionian sub-basin upstream of the Strait of Sicily. It produces a strong accumulation of the tracers in the intermediate waters (Fig. 7a and f), which is observed and associated with the presence of the CIW, which joins the LIW (Schlitzer et al., 1991; Roether et al., 1999). Evidence for its presence is provided by the enhanced concentrations of the tracer in the intermediate waters of this area. However, in the eastern part of the Levantine sub-basin, the model tends to overestimate the ventilation of LIW and to generate too high a helium-3 concentration compared to observations. Generation of tritiogenic  $^3\text{He}$  has now become small relative to the situation in the previous decades (Fig. 2). Therefore, the signature of tracers in the LIW layer has decreased significantly between 1987 and 2011. This evolution in the tracer distribution is also noticeable in our simulations. Indeed the tritium distribution in 2011 was far smoother compared to previous years; on the other hand, helium-3 in this year presents a similar distribution compared to those found earlier, but with a gradual decline. This depletion of helium-3 is evidence of a displacement by upwelling that feeds into the westward return flow, to be eventually transferred into the WMed. The model correctly simulates the aging of the water masses observed in 2011.

The LIW represents the principal movement of water mass from the EMed into the WMed. The tracer age (calculated from the modelled tracer distribution) of the LIW, during the spreading from the Levantine sub-basin (LIW source zone) to the Strait of Sicily, is estimated in our simulation at between 9 and 12 years, and more than  $22 \pm 4$  years in the WMed before Gibraltar (Fig. 3). These transit times are in good agreement with the estimates of Roether et al. (2013), which calculate a transit time of  $12 \pm 2$  years at the entrance into the Strait of Sicily and  $22 \pm 4$  years in the WMed, directly estimated from the repeated observation during different Meteor cruises. Our estimation is also comparable with values obtained by (Gačić et al., 2013) based on salinity anomalies. Exchange processes between EMed and WMed is a fundamental mechanism for the thermohaline circula-

tion in the Mediterranean Sea. This result demonstrates that the model simulates this mechanism with the same timescale as in situ observations. Moreover, the model then simulates a satisfying propagation of the LIW into the western basin, demonstrated by the realistic lateral propagation of the associated helium-3 maximum signal at intermediate depth and its downward penetration with time between 1997 and 2011 (Fig. 10).

The tracer simulation has also enabled us to evaluate the formation of deep water and its associated temporal and spatial variability, and to study its impact on the deep water mass renewal over the basin. In the eastern basin, before the EMT (1987; Fig. 7), the signal of deep-water ventilation from the Adriatic sub-basin is too shallow in the simulation compared to observations. This shortcoming was also found in a CFC simulation with the same model NEMO-MED12 (Palmiéri et al., 2015). In the Adriatic sub-basin, the contribution of rivers is very important; however, the atmospheric forcing ARPERA combined with the river runoff data set overestimate the freshwater flux, and provide too much freshwater on this domain. This results in unusually low-salinity water compared to observations, and further prevents winter convection, and therefore the AdDW formed is too light and not dense enough to propagate to the bottom of the Ionian sub-basin.

The sequence of the EMT events occurring in the eastern basin at the beginning of the 1990s has completely changed the deep water mass structure. The evolution of the tritium distribution between 1995 and 2001 demonstrates that the water mass structure was very different from the pre-EMT picture (see Fig. 7). These sections demonstrate a considerable dilution of tracer concentrations in the surface water, following a significant amplification of mixing in the EMed, when surface water rich in tritium are transferred to the bottom. The model has successfully simulated this amplification of mixing caused by the EMT and generated an appropriate EMDW ventilation with realistic values of tritium concentration at the bottom. The section in 1995 emphasizes the severe impact of the EMT on water mass distribution, which transfers massive volumes of tritium-rich near-surface waters into the deep layers, with the highest contributions toward the bottom and south of Crete (Fig. 7b), causing a temporary change in the EMDW origin, from the Adriatic to Aegean sub-basin in 1992–1993. Different hypotheses concerning the preconditioning of the EMT and its timing have been proposed in the literature (see Sect. 1). The in situ observations were essential to discover the EMT, but they cannot give a clear description of the ocean evolution between the past and the actual situation, which does not give us a clear choice between the various proposed hypotheses leading to the EMT. On the other hand, numerical modelling gives us a clear 4-D description, which provides an additional opportunity to test these different hypotheses proposed by in situ data at larger spatial and temporal scales. The new configuration of NEMO-MED12 at  $1/12^\circ$  degree resolution, allows for a better simu-

lation of the EMT (Beuvier, 2011). The outflow of this new very dense water, rich in tritium and depleted in helium-3, from the Cretan Arc straits is clearly observed and correctly simulated in 1995 (Fig. 4) compared to the situation in the other years (Figs. 3, 5 and 6), which gives clear evidence that during the EMT, the EMDW was not formed in the Adriatic sub-basin but in the Aegean sub-basin. The  $^3\text{H}$ - $^3\text{He}$  age confirms this conclusion considering the pronounced overflow of recently ventilated waters from the Cretan Arc straits in 1995 (Fig. 4e and f) vs. the other years when the EMDW was formed mainly in the Adriatic sub-basin. Among the preconditioning and triggering elements of the EMT suggested in the literature, (Beuvier et al., 2010) suggested that the main factors are the intense winter fluxes over the Aegean sub-basin during winters 1992 and 1993.

The transient evolution of the tracer age, between 1987 and 2001, in the eastern basin clearly shows a renewal of the deep water masses and provides an additional diagnostic to assess the timescales of this mechanism. The increased deep convection caused by the EMT, enhanced the propagation of the relatively young waters (recently ventilated) at the bottom of the Levantine sub-basin, which displaced the preceding bottom waters (Fig. 7k) up to 1000 m depth in 2001 (Fig. 7n). The model succeeds in simulating this observed renewal of the bottom waters, and reorganization of the deep waters in the eastern basin; the tracer age shows that this mechanism is simulated with a realistic timescale. The  $^3\text{H}$ - $^3\text{He}$  age can hardly be older than the time between the tritium peak and the time of observation. For example the deep waters of the Levantine Sea have a  $^3\text{H}$ - $^3\text{He}$  age of no more than about 30 years, while a box-model evaluation (Roether and Schlitzer, 1991) estimates a renewal rate of the order of 150 years. The reason is the most pronounced tritium peak in the 1960s, which has the consequence that the pre-peak years have little influence on the tracer-age estimation. Only when the bulk of the water leaves the surface at a time when the tritium concentration has decreased sufficiently, does this effect become small. In the LIW layer the effect is small because the water is younger and the LIW is largely an advective system, whereas in the deep-waters mixing predominates.

The gradual decline of tritium concentrations in the EMed after 1987 is mainly not only due to a westward drift of intermediate waters, which renews the waters in the eastern basin but also due to the cessation of atmospheric nuclear weapons testing, which reduced the transfer of anthropogenic tritium in the mixed layer to as little as about twice the natural background level (Roether et al., 2013).

In the western basin the thermohaline circulation cell is driven by deep-water formation in the Gulf of Lions, and it spreads from there, with intense mesoscale phenomena along the coastal current. The system of deep convection in the Gulf of Lions had a particularly intense event observed during winter of 2005 (López-Jurado et al., 2005; Canals et al., 2006; Schroeder et al., 2008) and to a lesser extent during the following years, when the convection occurred over a much

larger and deeper area than usual. This intense formation of dense water in the Gulf of Lions has already been simulated by (Beuvier et al., 2012a) et al. (2012a) with the model used in this study. This transition is well represented in our tracer simulation for March 2005 (Fig. 5d), with a pronounced invasion of the helium-3 in the Liguro-Provencal sub-basin.

In the Algerian sub-basin (Fig. 10a), relatively higher tritium concentrations are found and lower values of helium-3 compared to those marked in the Alboran sub-basin, indicating the impact of the newly formed WMDW. However, the southern propagation of this recently ventilated water in the deep sea is too slow, as the deep flow is strongly constrained by the interaction between the bathymetry and the eddy activity. In addition, the new WMDW formed in the model is not salty enough with respect to these observations (Beuvier et al., 2012a) with the model used in this study. Its southwards propagation is also too slow compared to in situ and satellite observation (Beuvier, et al., 2012a) of the model used in this study. The same vertical gradient of tritium observed in 1997 is marked in 2011 in the WMed, with lower concentrations in the water column following the drastic reduction of tritium in the atmosphere after the stopping of the atmospheric nuclear weapons testing. Helium-3 maximum in LIW is deeper (about 1000 m) in 2011, with a significant accumulation of helium-3 in the deep water compared to 1997, which is due to continued tritium decay on the way. This evolution of the tracer signals was successfully simulated by the model indicating that the conversion of LIW in the western basin is well simulated.

## 6 Conclusions

The anthropogenic tritium invasion and its decay product helium-3 was simulated for the first time in the Mediterranean Sea, using a high-resolution regional model (NEMO-MED12) at  $1/12^\circ$  of horizontal resolution (6–8 km). The formulation used for the tritium boundary conditions led to results of sufficient quality to allow them to be used for evaluating the circulation of the model.  $^3\text{H}$ - $^3\text{He}$  observations available along a number of cruises have enabled us to evaluate the decadal variability of the thermohaline circulation in the Mediterranean Sea. The model correctly simulates the main features of the thermohaline circulation of the Mediterranean Sea, with mechanisms having a realistic timescale compared to estimations from observations. The Eastern Mediterranean Transient (EMT) signal from the Aegean sub-basin was simulated, with its corresponding penetration of tracers into the deep water in early 1995. The strong convection event of winter 2005 and the following years in the Gulf of Lions was also simulated. The tracer-age diagnostic provided an interesting tool to assess the ventilation and propagation of intermediate and deep water. We show that some main features of decadal evolution of water masses are well simulated by the model. Especially the transient evolution of the tracer age

in the eastern basin revealed that the renewal of the bottom water masses is correctly simulated after the EMT. The connection between the eastern basin towards the western basin, undertaken by the spreading of the Levantine Intermediate Water (LIW) is realistically simulated with transit times (between 17 and 26 years), comparable with other estimates.

However, some aspects in the simulation still need to be improved. In the eastern basin, the tracer simulation results highlight the too weak formation of Adriatic Deep Water (AdDW), followed by a weak contribution to the EMDW in the Ionian sub-basin. The production of WMDW is correct but the spreading of the recently ventilated deep water to the South of the western basin is too weak. Also the LIW is well represented by the helium-3 signal, but shows too high values in the eastern end of EMed, due to overestimation of the formation of LIW in this region.

Our work proposes additional constraints on the sub-surface circulation and ocean mixing processes in the Mediterranean Sea. These new tracer simulations and their comparison with recent in situ observations and with other tracer elements (e.g. CFC or carbon-14) provide a new and additional expertise to assess and improve the dynamical regional model NEMO-MED12. This evaluation was fundamental before using NEMO-MED12 as dynamical components in coupled models for studying the evolution of the climate and its effect on the biogeochemical cycles in the Mediterranean Sea, and is essential to improve our ability to predict the future evolution of the Mediterranean Sea under the increasing anthropogenic pressure.

## Appendix A

**Table A1.** List of acronyms used in the paper.

Acronyms	Meaning
AW	Atlantic Water (Surface water of Atlantic origin)
LIW	Levantine Intermediate Water
WMDW	Western Mediterranean Deep Water
TDW	Tyrrhenian Deep Water.
NADDW or NADDW	North Adriatic Deep Water (Formerly NADW)
AdDW	Adriatic Deep Water (Formed in the southern Adriatic, main component of the EMDW and sometimes called SADW)
CDW	Cretan Deep Water
LDW	Levantine Deep Water (Formed in NW Levantine Basin)
EMDW	Eastern Mediterranean Deep Water (Kept for historical reasons)
EOW	Eastern Mediterranean Overflow Water (Sometimes called AIW or tEMDW at the Strait of Sicily)
MOW	Mediterranean Outflow Water (At the Strait of Gibraltar) (MW in the Atlantic)
tEMDW	transitional Eastern Mediterranean Deep Water
EMT	Eastern Mediterranean Transient
WMT	Western Mediterranean Transition
EMed	Eastern Mediterranean Basin
WMed	Western Mediterranean Basin
NWMed	North Western Mediterranean



*Acknowledgements.* We would like to thank M. Hoppema and anonymous reviewer for their careful reading of the manuscript and helpful remarks.

Edited by: M. Hoppema

## References

- Andrie, C. and Merlivat, L.: Tritium in the western Mediterranean Sea during 1981 Phyceméd cruise, *Deep-Sea Res. Pt. I*, 35, 247–267, doi:10.1016/0198-0149(88)90039-8, 1988.
- Antonov, J. I., Locarnini, R. A., Boyer, T. P., Mishonov, A. V., and Garcia, H. E.: *World Ocean Atlas 2005, Vol. 2 Salinity*, edited by: Levitus, S., NOAA Atlas NESDIS 62, US Government Printing Office, Washington, DC, 182 pp., 2006.
- Attané, I. and Courbage, Y.: *Demography in the Mediterranean region: situation and projections*, Plan Bleu, Paris, Economica, available at: [http://ersilia.net/ET2050\\_library/docs/med/demo\\_plan\\_bleu.pdf](http://ersilia.net/ET2050_library/docs/med/demo_plan_bleu.pdf), 2004.
- Barnier, B., Siefridt, L., and Marchesiello, P.: Thermal forcing for a global ocean circulation model using a three-year climatology of ECMWF analyses, *J. Marine Syst.*, 6, 363–380, doi:10.1016/0924-7963(94)00034-9, 1995.
- Béranger, K., Mortier, L., Gasparini, G.-P., Gervasio, L., Astraldi, M., and Crépon, M.: The dynamics of the Sicily Strait: a comprehensive study from observations and models, *Deep-Sea Res. Pt. II*, 51, 411–440, doi:10.1016/j.dsr2.2003.08.004, 2004.
- Béranger, K., Mortier, L., and Crépon, M.: Seasonal variability of water transport through the Straits of Gibraltar, Sicily and Corsica, derived from a high-resolution model of the Mediterranean circulation, *Prog. Oceanogr.*, 66, 341–364, doi:10.1016/j.pocean.2004.07.013, 2005.
- Beuvier, J.: *Modélisation de la variabilité climatique et des masses d'eau en mer Méditerranée: Impact des échanges océan-atmosphère*, PhD thesis, Ecole Polytechnique, Palaiseau, France, 2011.
- Beuvier, J., Sevault, F., Herrmann, M., Kontoyiannis, H., Ludwig, W., Rixen, M., Stanev, E., Béranger, K., and Somot, S.: Modeling the Mediterranean Sea interannual variability during 1961–2000: Focus on the Eastern Mediterranean Transient, *J. Geophys. Res.*, 115, C08017, doi:10.1029/2009JC005950, 2010.
- Beuvier, J., Béranger, K., Lebeaupin Brossier, C., Somot, S., Sevault, F., Drillet, Y., Bourdallé-Badie, R., Ferry, N., and Lyard, F.: Spreading of the Western Mediterranean Deep Water after winter 2005: Time scales and deep cyclone transport, *J. Geophys. Res.*, 117, C07022, doi:10.1029/2011JC007679, 2012a.
- Beuvier, J., Lebeaupin Brossier, C., Béranger, K., Arsouze, T., Bourdallé-Badie, R., Deltel, C., Drillet, Y., Drobinski, P., Lyard, F., Ferry, N., Sevault, F., and Somot, S.: MED12, Oceanic component for the modelling of the regional Mediterranean Earth System, *Mercator Ocean Quarterly Newsletter*, 46, 60–66, 2012b.
- Blanne, B. and Delecluse, P.: Low frequency variability of the tropical Atlantic Ocean simulated by a general circulation model with mixed layer physics, *J. Phys. Oceanogr.*, 23, 1363–1388, 1993.
- Broecker, W. and Peng, T.-H.: *Tracers in the Sea: Palisades, NY (Lamont-Doherty Geol. Observ.)*, 1982.
- Canals, M., Puig, P., de Madron, X. D., Heussner, S., Palanques, A., and Fabres, J.: Flushing submarine canyons., *Nature*, 444, 354–357, doi:10.1038/nature05271, 2006.
- CIESM: Workshop CIESM Monograph no. 38 on Dynamics of Mediterranean deep waters, edited by: Briand, F., Monaco, 2001.
- Clarke, W., Jenkins, W., and Top, Z.: Determination of tritium by mass spectrometric measurement of  $^3\text{He}$ , *The International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, 27, 515–522, doi:10.1016/0020-708X(76)90082-X, 1976.
- CLIPPER Project Team: *Modélisation à haute résolution de la circulation dans l'océan Atlantique forcée et couplée océan-atmosphère*, Sci. Tech. Rep. CLIPPER-R3-99, Ifremer, Brest, France, 1999.
- Delhez, E., Deleersnijder, E., Mouchet, A., and Beckers, J.-M.: A note on the age of radioactive tracers, *J. Marine Syst.*, available at: <http://www.jpi-oceans.eu/imis?module=ref&refid=62419>, 2003.
- Diffenbaugh, N. S. and Giorgi, F.: Climate change hotspots in the CMIP5 global climate model ensemble, *Climatic change*, 114, 813–822, doi:10.1007/s10584-012-0570-x, 2012.
- Doney, S. C., Glover, D. M., and Jenkins, W. J.: A model function of the global bomb tritium distribution in precipitation, 1960–1986, *J. Geophys. Res.*, 97, 5481, doi:10.1029/92JC00015, 1992.
- Dreisigacker, E. and Roether, W.: Tritium and 90-strontium in North Atlantic surface water, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 38, 301–312, 1978.
- Drobinski, P., Anav, A., Lebeaupin Brossier, C., Samson, G., Stefanon, M., Bastin, S., Baklouti, M., Béranger, K., Beuvier, J., Bourdallé-Badie, R., Coquart, L., D'Andrea, F., de Noblet-Ducoudré, N., Diaz, F., Dutay, J.-C., Ette, C., Foujols, M.-A., Khvorostyanov, D., Madec, G., Mancip, M., Masson, S., Menut, L., Palmieri, J., Polcher, J., Turquety, S., Valcke, S., and Viovy, N.: Model of the Regional Coupled Earth system (MORCE): Application to process and climate studies in vulnerable regions, 35, 1–18, doi:10.1016/j.envsoft.2012.01.017, 2012.
- Farley, K. A., Maier-Reimer, E., Schlosser, P., and Broecker, W. S.: Constraints on mantle  $^3\text{He}$  fluxes and deep-sea circulation from an oceanic general circulation model, *J. Geophys. Res.*, 100, 3829, doi:10.1029/94JB02913, 1995.
- Ferry, N., Parent, L., Garric, G., Barnier, B., and Jourdain, N. C.: Mercator Global Eddy Permitting Ocean Reanalysis GLO-RYS1V1: Description and Results, *Mercator Ocean Q. Newslett.*, 36, 15–28, 2010.
- Gasparini, G., Ortona, A., Budillon, G., Astraldi, M., and Sansone, E.: The effect of the Eastern Mediterranean Transient on the hydrographic characteristics in the Strait of Sicily and in the Tyrrhenian Sea, *Deep-Sea Res. Pt. I*, 52, 915–935, doi:10.1016/j.dsr.2005.01.001, 2005.
- Gacčić, M., Schroeder, K., Civitarese, G., Cosoli, S., Vetrano, A., and Eusebi Borzelli, G. L.: Salinity in the Sicily Channel corroborates the role of the Adriatic-Ionian Bimodal Oscillating System (BiOS) in shaping the decadal variability of the Mediterranean overturning circulation, *Ocean Sci.*, 9, 83–90, doi:10.5194/os-9-83-2013, 2013.
- Gertman, I., Pinardi, N., Popov, Y., and Hecht, A.: Aegean Sea Water Masses during the Early Stages of the Eastern Mediterranean Climatic Transient (1988–90), *J. Phys. Oceanogr.*, 36, 1841–1859, doi:10.1175/JPO2940.1, 2006.

- Giorgi, F.: Climate change hot-spots, *Geophys. Res. Lett.*, 33, L08707, doi:10.1029/2006GL025734, 2006.
- Gualdi, S., Somot, S., Li, L., Artale, V., Adani, M., Bellucci, A., Braun, A., Calmanti, S., Carillo, A., Dell'Aquila, A., Déqué, M., Dubois, C., Elizalde, A., Harzallah, A., Jacob, D., L'Hévéder, B., May, W., Oddo, P., Ruti, P., Sanna, A., Sannino, G., Scoccimarro, E., Sevault, F., and Navarra, A.: The circe simulations: Regional climate change projections with realistic representation of the mediterranean sea, *B. Am. Meteorol. Soc.*, 94, 65–81, doi:10.1175/BAMS-D-11-00136.1, 2013.
- Haine, T. W. N. and Hall, T. M.: No TitleA generalized transport theory: water-mass composition and age, *J. Phys. Oceanogr.*, 32, 1932–1946, 2002.
- Herrmann, M., Somot, S., Sevault, F., Estournel, C., and Déqué, M.: Modeling the deep convection in the northwestern Mediterranean Sea using an eddy-permitting and an eddy-resolving model: Case study of winter 1986–1987, *J. Geophys. Res.*, 113, C04011, doi:10.1029/2006JC003991, 2008.
- Herrmann, M., Sevault, F., Beuvier, J., and Somot, S.: What induced the exceptional 2005 convection event in the northwestern Mediterranean basin? Answers from a modeling study, *J. Geophys. Res.*, 115, C12051, doi:10.1029/2010JC006162, 2010.
- Herrmann, M. J. and Somot, S.: Relevance of ERA40 dynamical downscaling for modeling deep convection in the Mediterranean Sea, *Geophys. Res. Lett.*, 35, L04607, doi:10.1029/2007GL032442, 2008.
- Jenkins, W. and Clarke, W.: The distribution of  $^3\text{He}$  in the western Atlantic ocean, *Deep-Sea Research and Oceanographic Abstracts*, 23, 481–494, doi:10.1016/0011-7471(76)90860-3, 1976.
- Jenkins, W. J.: On the climate of a subtropical ocean gyre: decade timescale variations in water mass renewal in the Sargasso Sea, *J. Mar. Res.*, 40, 265–290, 1982.
- Jenkins, W. J.:  $^3\text{H}$  and  $^3\text{He}$  in the Beta triangle; observation of gyre ventilation and oxygen utilization rates, *J. Phys. Oceanogr.*, 17, 763–783, 1987.
- Jia, Y. and Richards, K. J.: Tritium distributions in an isopycnic model of the North Atlantic, *J. Geophys. Res.*, 101, 11883, doi:10.1029/95JC03674, 1996.
- Josey, S. A.: Changes in the heat and freshwater forcing of the eastern Mediterranean and their influence on deep water formation, *J. Geophys. Res.*, 108, 3237, doi:10.1029/2003JC001778, 2003.
- Klein, B., Roether, W., Manca, B., Bregant, D., Beitzel, V., Kovacevic, V., and Luchetta, A.: The large deep water transient in the Eastern Mediterranean, *Deep-Sea Res.*, 46, 371–414, 1999.
- Lascaratos, A., Roether, W., Nittis, K., and Klein, B.: Recent changes in deep water formation and spreading in the eastern Mediterranean Sea: a review, *Prog. Oceanogr.*, 44, 5–36, doi:10.1016/S0079-6611(99)00019-1, 1999.
- Lebeauvin Brossier, C., Béranger, K., Deltel, C., and Drobiniski, P.: The Mediterranean response to different space-time resolution atmospheric forcings using perpetual mode sensitivity simulations, *Ocean Model.*, 36, 1–25, doi:10.1016/j.ocemod.2010.10.008, 2011.
- Locarnini, R. A., Mishonov, A. V., Antonov, J. I., Boyer, T. P., and Garcia, H. E.: World Ocean Atlas 2005, Volume 1: Temperature, S. Levitus, Ed. NOAA Atlas NESDIS 61, US Government Printing Office, Washington, DC, 182 pp., 2006.
- López-Jurado, J.-L., González-Pola, C., and Vélez-Belchí, P.: Observation of an abrupt disruption of the long-term warming trend at the Balearic Sea, western Mediterranean Sea, in summer 2005, *Geophys. Res. Lett.*, 32, L24606, doi:10.1029/2005GL024430, 2005.
- Lucas, L. L. and Unterweger, M. P.: Comprehensive review and critical evaluation of the half-life of tritium, *J. Res. Natl. Inst. Stan.*, 105, 541–549, doi:10.1021/ja0048230, 2000.
- Ludwig, W., Dumont, E., Meybeck, M., and Heussner, S.: River discharges of water and nutrients to the Mediterranean and Black Sea: Major drivers for ecosystem changes during past and future decades?, *Prog. Oceanogr.*, 80, 199–217, doi:10.1016/j.pocean.2009.02.001, 2009.
- Madec, G. and NEMO-Team.: Note du Pôle de modélisation, Institut Pierre-Simon Laplace (IPSL), France, NEMO ocean engine, 27, ISSN N1288-1619, 2008.
- Malanotte-Rizzoli, P. and Robinson, A. R.: POEM: Physical Oceanography of the Eastern Mediterranean, *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 69, 194, doi:10.1029/88EO00125, 1988.
- Malanotte-Rizzoli, P., Manca, B. B., D'Alcala, M. R., Theocharis, A., Brenner, S., Budillon, G., and Ozsoy, E.: The Eastern Mediterranean in the 80s and in the 90s: the big transition in the intermediate and deep circulations, *Dynam. Atmos. Oceans*, 29, 365–395, doi:10.1016/S0377-0265(99)00011-1, 1999.
- Mann, W., Unterweger, M., and Coursey, B.: Comments on the NBS tritiated-water standards and their use, *The International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, 33, 383–386, doi:10.1016/0020-708X(82)90153-3, 1982.
- MEDAR-MedAtlas-group: Medar-Medatlas Protocol (Version 3) Part I: Exchange Format and Quality Checks for Observed Profiles, *P. Rap. Int. IFREMER/TMSI/IDM/SIS002-006*, 50, 2002.
- MerMex-Groue: Marine ecosystems' responses to climatic and anthropogenic forcings in the Mediterranean, *Prog. Oceanogr.*, 91, 97–166, doi:10.1016/j.pocean.2011.02.003, 2011.
- Miller, A. R.: Physical Oceanography of the Mediterranean Sea: a discourse, 17, 857–871, 1963.
- Millot, C.: Levantine Intermediate Water characteristics: an astounding general misunderstanding!, *Sci. Mar.*, 77, 217–232, doi:10.3989/scimar.03518.13A, 2013.
- Millot, C. and Taupier-Letage, I.: Circulation in the Mediterranean Sea, *The Handbook of Environmental Chemistry*, 5, 29–66, doi:10.1007/b107143, 2005.
- Nielsen, J.: Hydrography of the Mediterranean and adjacent waters. J. Schmidt, editor, in: Report on the Danish Oceanographic expeditions 1908–1910 to the Mediterranean and adjacent seas, edited by: Host, A. F. and son, Copenhagen, 1, 77–191, 1992.
- Östlund, H. G.: Expedition Odysseus.: Tritium and Radiocarbon in the Mediterranean and Black Seas. Report ML 69167, Inst. of Marine and Atmosph. Sciences, Univ. of Miami, 1969.
- Palmiéri, J., Orr, J. C., Dutay, J.-C., Béranger, K., Schneider, A., Beuvier, J., and Somot, S.: Simulated anthropogenic CO<sub>2</sub> storage and acidification of the Mediterranean Sea, *Biogeosciences*, 12, 781–802, doi:10.5194/bg-12-781-2015, 2015.
- Pinardi, N., Zavatarelli, M., Adani, M., Coppini, G., Fratianni, C., Oddo, P., Simoncelli, S., Tonani, M., Lyubartsev, V., Dobricic, S., and Bonaduce, A.: Mediterranean Sea large-scale low-frequency ocean variability and water mass formation rates from 1987 to 2007: A retrospective analysis, *Prog. Oceanogr.*, 132, 318–332, doi:10.1016/j.pocean.2013.11.003, 2013.

- POEM-group: General circulation of the Eastern Mediterranean, *Earth-Sci. Rev.*, 32, 285–309, doi:10.1016/0012-8252(92)90002-B, 1992.
- Rixen, M., Beckers, J. M., Levitus, S., Antonov, J., Boyer, T., Mailard, C., Fichaut, M., Balopoulos, E., Iona, S., Dooley, H., Garcia, M. J., Manca, B., Giorgetti, A., Manzella, G., Mikhailov, N., Pinardi, N., and Zavatarelli, M.: The Western Mediterranean Deep Water: A proxy for climate change, *Geophys. Res. Lett.*, 32, 1–4, doi:10.1029/2005GL022702, 2005.
- Roether, W. and Well, R.: Oxygen consumption in the Eastern Mediterranean, *Deep-Sea Res. Pt. I*, 48, 1535–1551, doi:10.1016/S0967-0637(00)00102-3, 2001.
- Roether, W. and Schlitzer, R.: Eastern Mediterranean deep water renewal on the basis of chlorofluoromethane and tritium data, *Dyn. Atmos. Oceans*, 15, 333–354, 1991.
- Roether, W., Manca, B. B., Klein, B., Bregant, D., Georgopoulos, D., Beitzel, V., Kovacevic, V., and Luchetta, A.: Recent Changes in Eastern Mediterranean Deep Waters, *Science*, 271, 333–335, doi:10.1126/science.271.5247.333, 1996.
- Roether, W., Well, R., Putzka, A., and R uth, C.: Component separation of oceanic helium, *J. Geophys. Res.*, 103, 27931, doi:10.1029/98JC02234, 1998.
- Roether, W., Beitzel, V., Sültenfuß, J., and Putzka, A.: The Eastern Mediterranean tritium distribution in 1987, *J. Marine Syst.*, 20, 49–61, doi:10.1016/S0924-7963(98)00070-0, 1999.
- Roether, W., Klein, B., Manca, B. B., Theocharis, A., and Kioroglou, S.: Transient Eastern Mediterranean deep waters in response to the massive dense-water output of the Aegean Sea in the 1990s, *Prog. Oceanogr.*, 74, 540–571, doi:10.1016/j.pocean.2007.03.001, 2007.
- Roether, W., Jean-Baptiste, P., Fourré, E., and Sültenfuß, J.: The transient distributions of nuclear weapon-generated tritium and its decay product  $^3\text{He}$  in the Mediterranean Sea, 1952–2011, and their oceanographic potential, *Ocean Sci.*, 9, 837–854, doi:10.5194/os-9-837-2013, 2013.
- Samuel, S., Haines, K., Josey, S., and Myers, P. G.: Response of the Mediterranean Sea thermohaline circulation to observed changes in the winter wind stress field in the period 1980–1993, *J. Geophys. Res.*, 104, 7771, doi:10.1029/1998JC900130, 1999.
- Sarmiento, J. L.: A Simulation of Bomb Tritium Entry into the Atlantic Ocean. *J. Phys. Oceanogr.*, 13, 1924–1939, doi:10.1175/1520-0485(1983)013<1924:ASOBTE>2.0.CO;2, 1983.
- Sarmiento, J. L. and Gruber, N.: *Ocean Biogeochemical Dynamics*, 2006.
- Schlitzer, R., Roether, W., Oster, H., Junghans, H.-G., Hausmann, M., Johannsen, H., and Michelato, A.: Chlorofluoromethane and oxygen in the Eastern Mediterranean, *Deep-Sea Res. Pt. A*, 38, 1531–1551, doi:10.1016/0198-0149(91)90088-W, 1991.
- Schroeder, K., Ribotti, A., Borghini, M., Sorgente, R., Perilli, a., and Gasparini, G. P.: An extensive western Mediterranean deep water renewal between 2004 and 2006, *Geophys. Res. Lett.*, 35, 1–7, doi:10.1029/2008GL035146, 2008.
- Schroeder, K., García-Lafuente, J., Josey, S., Artale, V., Nardelli, B. B., Gacic, M., Gasparini, G., Herrmann, M., Lionello, P., Ludwig, W., Millot, C.,  zsoy, E., Pisacane, G., Sánchez-Garrido, J., Sannino, G., Santoleri, R., Somot, S., Struglia, M., Stanev, E., Taupier-Letage, I., Tsimplis, M., Vargas-Y n ez, M., Zervakis, V., and Zodiatis, G.: Circulation of the Mediterranean Sea and its variability, in: *The climate of the Mediterranean region*, edited by: Lionello, P., Elsevier, 187–256, 2012.
- Somot, S., Sevault, F., and D qu , M.: Transient climate change scenario simulation of the Mediterranean Sea for the twenty-first century using a high-resolution ocean circulation model, *Clim. Dynam.*, 27, 851–879, doi:10.1007/s00382-006-0167-z, 2006.
- Soto-Navarro, J., Somot, S., Sevault, F., Beuvier, J., Béranger, K., Criado-Aldeanueva, F., and García-Lafuente, J.: Evaluation of regional ocean circulation models for the Mediterranean Sea at the Strait of Gibraltar: volume transport and thermohaline properties of the outflow, *Clim. Dynam.*, 44, 1277–1292, doi:10.1007/s00382-014-2179-4, 2014.
- Stanev, E. V. and Peneva, E. L.: Regional sea level response to global climatic change: Black Sea examples, *Europe*, 32, 33–47, 2002.
- Theocharis, A., and Kontoyiannis, H.: Interannual variability of the circulation and hydrography in the eastern Mediterranean (1986–1995), in *The Eastern Mediterranean as a Laboratory Basin for the Assessment of Contrasting Ecosystems*, NATO Sci. Ser.: 2. Environ. Security, Vol. 51, edited by: P. Malanotte-Rizzoli, and V. N. Eremeev, 453–464, Kluwer Acad., Dordrecht, Netherlands, 1999.
- Theocharis, A., Georgopoulos, D., Karagevrekis, P., Iona, A., Perivoliotis, L., and Charalambidis, N.: Aegean influence in the deep layers of the Eastern Ionian Sea, *Rapport de la Commission internationale pour l’Exploration Scientifique de la Mer Méditerranée*, 33, 235, 1992.
- Theocharis, A., Nittis, K., Kontoyiannis, H., Papageorgiou, E., and Balopoulos, E.: Climatic changes in the Aegean Sea influence the Eastern Mediterranean thermohaline circulation (1986–1997), *Geophys. Res. Lett.*, 26, 1617–1620, 1999.
- Theocharis, A., Klein, B., Nittis, K., and Roether, W.: Evolution and status of the Eastern Mediterranean Transient (1997–1999), *J. Marine Syst.*, 33–34, 91–116, doi:10.1016/S0924-7963(02)00054-4, 2002.
- Thiele, G. and Sarmiento, J. L.: Tracer dating and ocean ventilation, *J. Geophys. Res.*, 95, doi:10.1029/JC095iC06p09377, 9377–9391, 1990.
- Vörösmarty, C. J., Fekete, B. M., and Tucker, B. A.: *Global River Discharge Database (RivDIS V1.0)*, International Hydrological Program, Global Hydrological Archive and Analysis Systems, UNESCO, Paris, 1996.
- Weiss, W. and Roether, W.: The rates of tritium input to the world oceans, *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 49, 435–446, doi:10.1016/0012-821X(80)90084-9, 1980.
- Weiss, W., Bullacher, J., and Roether, W.: Evidence of pulsed discharges of tritium from nuclear energy installations in central European precipitation, In *Behaviour of Tritium in the Environment*, 17–30, IAEA-SM-232/18, IAEA, Vienna, 1979.
- Zervakis, V., Georgopoulos, D., and Drakopoulos, P. G.: The role of the North Aegean in triggering the recent Eastern Mediterranean climatic changes, *J. Geophys. Res.*, 105, 26103–26116, 2000.

### 3.3 Suivi de l'évolution de la dynamique du modèle NEMO-MED12 par des simulations de tritium

Durant cette thèse, j'ai implémenté le module de tritium, dans la plate-forme de modélisation régionale de NEMO-MED12, développé pour l'étude de la dynamique et les cycles biogéochimiques en mer méditerranéenne.

En plus des CFC (Chlorofluoro-méthane) couramment utilisés en modélisation (England, 1995; Dutay et al., 2002), le module de tritium avec sa base de données relativement conséquente (parmi les premiers traceurs utilisés en océanologie) offre un diagnostic supplémentaire de la dynamique et des processus de mélanges, indépendant des traceurs hydrologiques classiques (i.e. T, S,  $O_2$ ).

Ce module est accessible pour évaluer les différentes simulations dynamiques produites avec le modèle NEMO-MED12. Nous présentons ici, l'intérêt de ce traceur pour suivre et évaluer l'évolution du modèle dynamique.

Les précédentes simulations de tritium que j'ai effectuées, ont été réalisées en mode offline, forcées par la dynamique (MED12-EGEE) calculée en amont, à l'ENSTA durant les travaux de thèse de J. Beuvier (Beuvier, 2011). Mais récemment une collaboration entre différents laboratoires (MERCATOR-Océan, le CNRM, l'ENSTA et le LMD) a permis la réalisation d'une nouvelle dynamique appelée « Run-Libre ». Le nouveau forçage atmosphérique ALADIN-Climat, avec sa résolution (de 12 km) supérieure à celle utilisée pour forcer l'ancienne simulation (50 km), est piloté par les réanalyses ERA-Interim avec une amélioration considérable de la fréquence temporelle du forçage atmosphérique de modèle océanique (flux toutes les 3h). Plus de détails sur cette nouvelle dynamique sont proposés dans Hamon et al. (2016). J'ai donc réalisé une nouvelle simulation de tritium avec exactement les mêmes forçages et conditions aux limites utilisés dans la simulation décrite dans la section 3.2.2 dans le but de comparer les deux dynamiques.

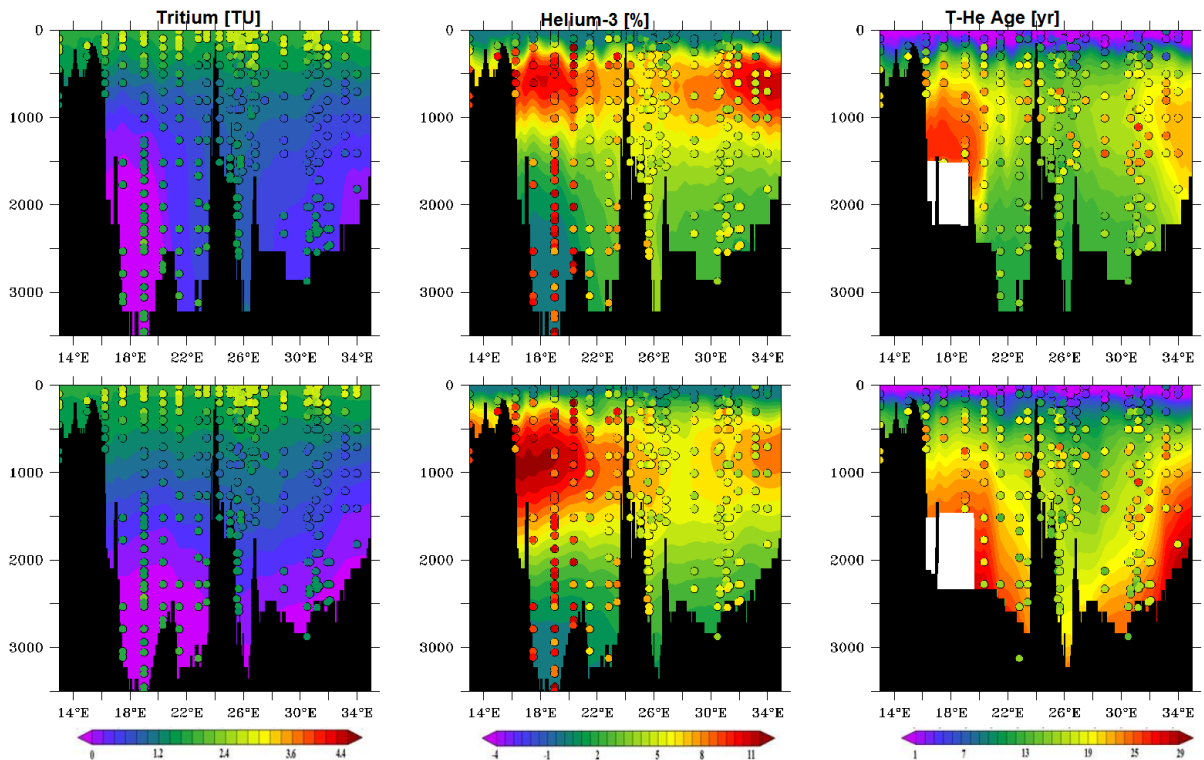
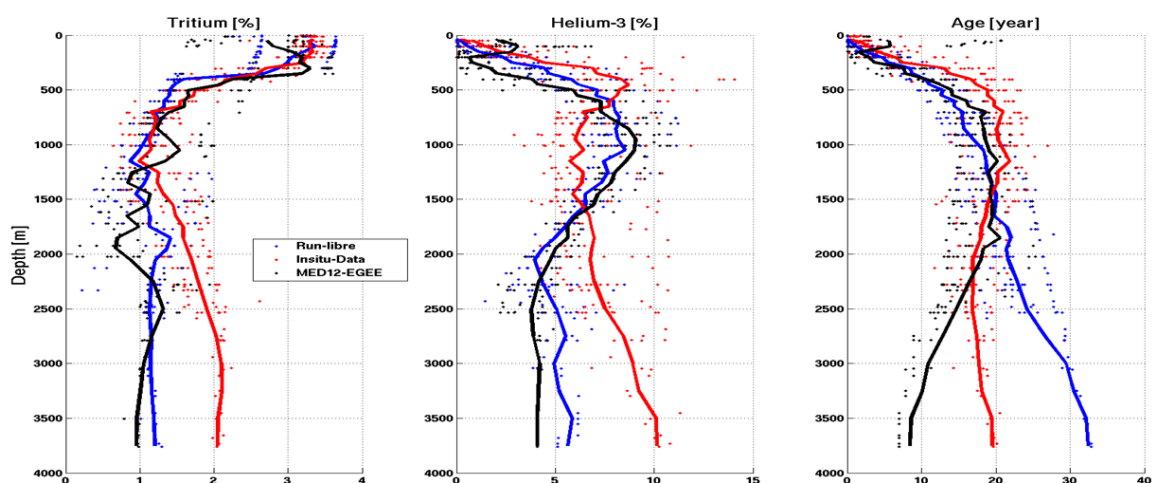


FIGURE 3.1 – Comparaison de la distribution verticale de tritium,  $^3\text{He}$  et de l'âge traceur, dans les deux simulations : MED12-EGEE (ligne du haut) et le Run-libre (ligne du bas), et dans les données in-situ de la campagne METEOR M 44/4 en 1999 (points colorés), le long de la section de M44.

Sur la figure 3.1, on remarque que les deux simulations (MED12-EGEE et Run-libre) reproduisent bien la pénétration de tritium dans les eaux profondes (colonne de gauche), et que le signal de la LIW est

bien marqué dans les deux simulations. On constate aussi que la ventilation de la LIW a été améliorée notamment dans l'est du bassin Levantin ou la ventilation est réduite (surestimée dans MED12-EGEE).



**FIGURE 3.2** – Profils moyens du tritium (TU),  $d^3He$  et l'âge traceur (années) ; dans les deux simulations : MED12-EGEE (noir) et le Run-libre (bleu), et dans les données in-situ de la compagnie METEOR M 44/4 en 1999 (rouge).

Mais malgré l'amélioration des performances du modèle dans les eaux intermédiaires (Fig.3.2), la comparaison avec les observations in-situ montre toujours une forte sous-estimation des concentrations des traceurs dans les eaux profondes du bassin Ionien (cf. Ayache et al. (2016a); Palmiéri et al. (2015)), due au signal de l'AdDW très superficiel dans la simulation en raison des mauvaises estimations des apports fluviaux et du bilan précipitation/évaporation, ce qui donnent des faibles salinités. En conséquence la masse d'eau n'est pas assez dense pour plonger jusqu'au fond du sous-bassin Ionien. Par contre dans cette nouvelle simulation, on constate que l'évènement EMT n'est pas aussi bien reproduit, et que la pénétration en profondeur des eaux originaires de la mer Egée est moins bien simulée par rapport à notre simulation précédente.

Une nouvelle version du modèle dynamique, NEMO-MED36 est en cours de développement, avec une augmentation de la résolution horizontale (au  $1/36^\circ \sim 3$  km) et verticale (75 niveaux verticaux, entre 1 m et 120 m au fond au lieu de 450 m dans NEMO-MED12) pour tenter d'améliorer la propagation des masses d'eau profonde dans le bassin (Arsouze et al., in Prep). De plus, une meilleure estimation des échanges mer-terre, notamment l'apport d'eau douce des fleuves et les estimations des précipitations sur les bassins versant pourra sans doute améliorer la dynamique de modèle dans les prochaines versions. Des tests sont en cours de finalisation au MERCATOR-Océan pour tenter de corriger les biais détectés dans la dynamique actuelle, par la production d'une ré-analyse océanique sur la période récente (1991-présent), avec l'assimilation des données de Sea Level Anomaly le long des traces (données SALTO/DUACS), SST satellite AVHRR, profils T-S in-situ, dans le but de préparer la meilleure dynamique en mer Méditerranée sur les 30 dernières années.

Enfin, cette analyse illustre l'intérêt d'évaluer systématiquement les simulations dynamiques par des simulations de traceurs, avant de réaliser par exemple des simulations biogéochimiques. Cela permet de connaître les limites du modèle dynamique et pouvoir considérer leurs effets dans les conclusions scientifiques de l'étude réalisée.

\*\*\*

## Chapitre 4

# Simulation de la signature isotopique de l'hélium terrigène (mantellique et crustal) en Méditerranée

### Sommaire

---

4.1	Introduction. . . . .	52
4.2	Résumé de l'article. . . . .	53
4.3	<i>Simulation of the mantle and crustal helium isotope signature in the Mediterranean Sea using a high-resolution regional circulation model . . . . .</i>	54

---

## 4.1 Introduction.

A l'opposé du tritium anthropique qui pénètre dans l'océan par les échanges à l'interface air-mer, l'hélium terrigène océanique provient de l'activité volcanique sous-marine (dorsales médio-océaniques principalement) et des minéraux de la croûte continentale contenus dans les sédiments. Ces deux composantes, injectées dans les profondeurs océaniques, modifient sensiblement la composition isotopique de l'hélium, qui autrement serait la composition isotopique de l'hélium atmosphérique dissous. De ce fait, l'hélium offre des informations supplémentaires sur la circulation profonde difficilement accessibles avec les moyens d'observations in-situ classiques.

L'hélium est un gaz rare. Incolore, inodore et inerte chimiquement, il se comporte expérimentalement comme un gaz parfait. L'hélium-3 ( ${}^3\text{He}$ ) et l'hélium-4 ( ${}^4\text{He}$ ) sont stables, avec des origines différentes. L' ${}^3\text{He}$  a deux origines, terrigène et anthropique. L' ${}^3\text{He}$  tritiogénique est produit à partir de la décroissance radioactive de tritium anthropique injecté dans l'atmosphère pendant les essais thermonucléaires dans les années soixante (cf. chapitre 3). L' ${}^3\text{He}$  terrigène provient du dégazage du manteau terrestre au niveau des rides océaniques (hydrothermalisme et volcans sous-marins). Les fluides hydrothermaux contiennent des métaux tels que le cuivre, zinc, fer, manganèse, des gaz tels que l'He ( ${}^3\text{He}$  et  ${}^4\text{He}$ ) et le méthane, et des terres rares très recherchés par les industries high-tech (e.g., Kato et al., 2011).

L' ${}^4\text{He}$ , qui est l'isotope majoritaire de l'hélium, provient aussi, pour partie, du dégazage du manteau mais est également produit par la désintégration radioactive (radioactivité alpha) de l'Uranium, du Thorium et de leurs descendants, présents de manière notable dans les roches de la croûte continentale.

Comme les variations de la concentration en  ${}^3\text{He}$  sont très faibles, on exprime souvent les teneurs en hélium-3 par son rapport isotopique défini par  $\delta^3\text{He} = 100((R_{\text{ocean}}/R_{\text{atmosphère}})-1)$ , avec  $R = {}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ .

L'hélium injecté au fond de l'océan possède un rapport isotopique très différent de celui de l'atmosphère. Cette caractéristique permet de suivre la propagation du panache de l'hélium sur de longues distances, ce qui permet d'étudier (Lupton, 1998; Craig et al., 1975) et d'évaluer la circulation profonde des modèles (Farley et al., 1995; England and Maier-Reimer, 2001).

De plus la signature isotopique très différente des deux principales sources de l'hélium terrigènes (un rapport  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$  élevé de l'ordre de  $\sim 8 R_{\text{atmosphère}}$  pour la composante mantellique, et un rapport  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$  faible, inférieur à  $0.1 R_{\text{atmosphère}}$ , pour la composante crustale présente dans les sédiments). Ceci permet de mieux contraindre leur contribution respective à la composition isotopique de l'hélium océanique.

L'injection de l' ${}^4\text{He}$  crustal en provenance des sédiments est relativement élevée en mer Méditerranée par rapport aux autres régions océaniques (Roether et al., 1998) du fait des caractéristiques intracontinentales du bassin méditerranéen. Durant mes travaux de thèse, ces différentes composantes isotopiques de l'hélium ont été implémentées dans le modèle NEMO-MED12 dans le but de simuler la signature isotopique de l'hélium en Méditerranée et d'étudier ses caractéristiques en relation avec la circulation profonde. En outre, la comparaison des résultats des simulations aux données disponibles a permis de mieux contraindre les sources de l'hélium en mer Méditerranée. Contraindre l'intensité de la source hydrothermale a un grand intérêt, car elle peut être ensuite utilisée pour estimer les flux hydrothermaux d'autres composés non conservatifs à partir du rapport de leur concentration dans le panache (cf étude sur le fer océanique, Tagliabue et al. (2010), où le manganèse, van Hulst et al. (2016))

Les résultats de cette étude ont fait l'objet d'un article, publié dans le journal Ocean-Science, présenté dans la section suivante.

Ayache, M., Dutay, J.-C., Jean-Baptiste, P., and Fourré, E. : Simulation of the mantle and crustal helium isotope signature in the Mediterranean Sea using a high-resolution regional circulation model, Ocean Sci., 11, 965-978, doi :10.5194/os-11-965-2015, 2015.

## 4.2 Résumé de l'article.

Dans ce travail nous avons réalisé la première simulation de l'hélium terrigène en Méditerranée en utilisant un modèle océanique à haute résolution NEMO-MED12. Nous avons construit une fonction d'entrée de l'hélium mantellique avec une localisation précise de l'ensemble des sources d'hélium d'origine volcanique en se basant sur les travaux publiés dans la littérature. Après plusieurs tests de sensibilité nous avons estimé le flux global d'hélium-3 mantellique à  $3.5 \text{ mol/an}$ , avec un flux d'hélium-4 crustal de  $1.6 \times 10^{-7} \text{ mol m}^2/\text{an}$ . Ce dernier flux représente 10 % de la précédente estimation de [Roether et al. \(1998\)](#) pour le bassin oriental ( $1.6 \times 10^6 \text{ mol/m}^2/\text{an}$ ) en utilisant un modèle en boîtes de la Méditerranée. Notre estimation doit être considérée comme une limite inférieure, au vue de la faible ventilation des eaux profondes dans le modèle, comme nous l'avons déjà montré dans le chapitre 3 par la modélisation de tritium.

L'inventaire global de l'hélium en Méditerranée estimé par cette étude montre qu'en dehors de l'hélium atmosphérique considéré comme la source dominante des deux isotopes de l'hélium,  ${}^3\text{He}$  tritiugénique (avec 96 % l'inventaire total de  ${}^3\text{He}$ ) et  ${}^4\text{He}$  en provenance des sédiments profonds (avec 99 % l'inventaire total de  ${}^4\text{He}$ ) sont les principaux contributeurs à l'excès de l'hélium dans l'eau de mer au-dessus de l'équilibre de solubilité. Cependant et contrairement à l'océan global, la faible profondeur des émissions volcaniques dans l'ensemble du bassin fait que la contribution des sources hydrothermales est faible en mer Méditerranée avec seulement 0.8 % de l'inventaire total de  ${}^3\text{He}$  et 0.3% pour  ${}^4\text{He}$ .



4.3 *Simulation of the mantle and crustal helium isotope signature in the Mediterranean Sea using a high-resolution regional circulation model*



# Simulation of the mantle and crustal helium isotope signature in the Mediterranean Sea using a high-resolution regional circulation model

M. Ayache, J.-C. Dutay, P. Jean-Baptiste, and E. Fourré

Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement LSCE/IPSL, CEA-CNRS-UVSQ, Université Paris-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France

Correspondence to: M Ayache (mohamed.ayache@lsce.ipsl.fr)

Received: 29 July 2015 – Published in Ocean Sci. Discuss.: 25 August 2015

Revised: 20 November 2015 – Accepted: 9 December 2015 – Published: 21 December 2015

**Abstract.** Helium isotopes ( $^3\text{He}$ ,  $^4\text{He}$ ) are useful tracers for investigating the deep ocean circulation and for evaluating ocean general circulation models, because helium is a stable and conservative nuclide that does not take part in any chemical or biological process. Helium in the ocean originates from three different sources, namely, (i) gas dissolution in equilibrium with atmospheric helium, (ii) helium-3 addition by radioactive decay of tritium (called tritiogenic helium), and (iii) injection of terrigenous helium-3 and helium-4 by the submarine volcanic activity which occurs mainly at plate boundaries, and also addition of (mainly) helium-4 from the crust and sedimentary cover by  $\alpha$ -decay of uranium and thorium contained in various minerals.

We present the first simulation of the terrigenous helium isotope distribution in the whole Mediterranean Sea using a high-resolution model (NEMO-MED12). For this simulation we build a simple source function for terrigenous helium isotopes based on published estimates of terrestrial helium fluxes. We estimate a hydrothermal flux of  $3.5 \text{ mol}^3 \text{ He yr}^{-1}$  and a lower limit for the crustal flux at  $1.6 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ .

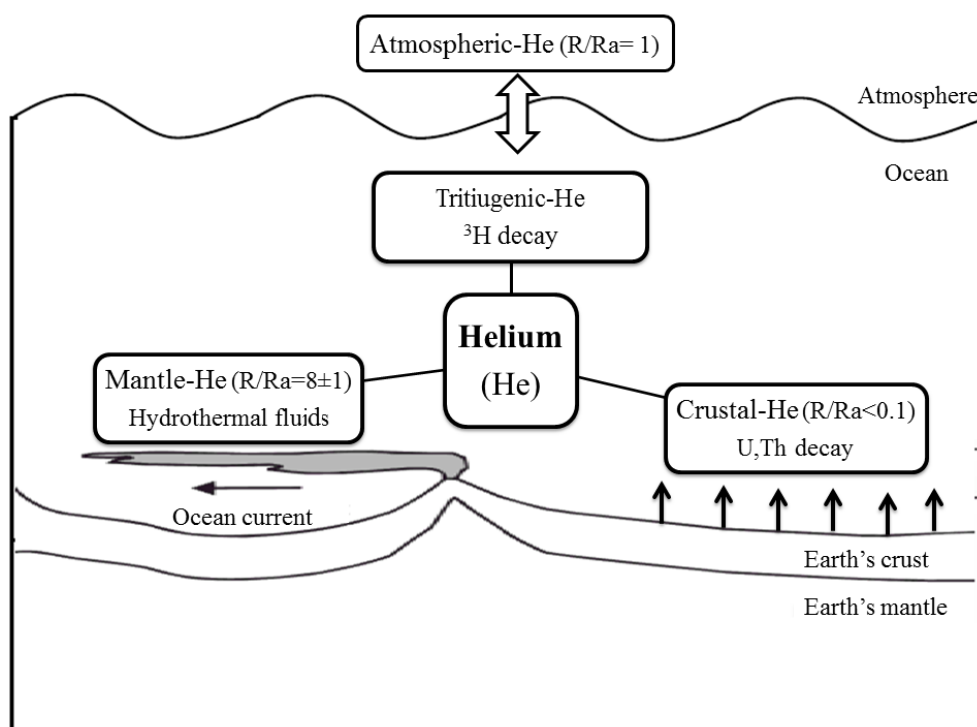
In addition to providing constraints on helium isotope degassing fluxes in the Mediterranean, our simulations provide information on the ventilation of the deep Mediterranean waters which is useful for assessing NEMO-MED12 performance. This study is part of the work carried out to assess the robustness of the NEMO-MED12 model, which will be used to study the evolution of the climate and its effect on the biogeochemical cycles in the Mediterranean Sea, and to improve our ability to predict the future evolution of the

Mediterranean Sea under the increasing anthropogenic pressure.

## 1 Introduction

Helium isotopes are a powerful tool in Earth sciences. The ratio of  $^3\text{He}$  to  $^4\text{He}$  varies by more than 3 orders of magnitude in terrestrial samples. This results from the distinct origins of  $^3\text{He}$  (essentially primordial) and  $^4\text{He}$  (produced by the radioactive decay of uranium and thorium series) and their contrasting proportions in the Earth's reservoirs (Fig. 1). The atmospheric ratio,  $R_{\text{air}} = ^3\text{He} / ^4\text{He} = 1.384 \times 10^{-6}$  (Clarke et al., 1976), can be considered constant due to the long residence time of helium, which is  $\sim 10^6$  times longer than the mixing time of the atmosphere (based on the total helium content of the atmosphere and the global helium degassing flux estimated by Torgersen, 1989). Relative to this atmospheric ratio, typical  $^3\text{He} / ^4\text{He}$  ratios vary from  $< 0.1 R_{\text{air}}$  in the Earth's crust to an average of  $8 \pm 1 R_{\text{air}}$  in the upper mantle, and up to some 40 to 50  $R_{\text{air}}$  in products of plume-related ocean islands, such as Hawaii and Iceland (Ballentine and Burnard, 2002; Graham, 2002; Hilton et al., 2002).

At the ocean surface, helium is essentially in solubility equilibrium with the atmosphere. However, at depth, several important processes alter the isotopic ratio (Fig. 1 – see Schlosser and Winckler, 2002, for a review). Firstly,  $^3\text{He}$  is produced by the radioactive decay of tritium (Jenkins and Clarke, 1976), and secondly, terrigenous helium is introduced not only by the release of helium from submarine volcanic activity at mid-ocean ridges and volcanic centres, with ele-



**Figure 1.** Schematic of helium components in the ocean. Note that the tritiogenic component consists of  $^3\text{He}$  only. At the ocean surface, helium is essentially in solubility equilibrium with atmospheric He.

vated  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ratios typical of their mantle source (Lupton et al., 1977a, b; Jenkins et al., 1978; Lupton, 1979; Craig and Lupton, 1981; Jean-Baptiste et al., 1991a, 1992), but also by the addition of helium with a low  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ratio from the crust and sedimentary cover, mostly due to  $\alpha$ -decay of uranium and thorium minerals (Craig and Weiss, 1971).

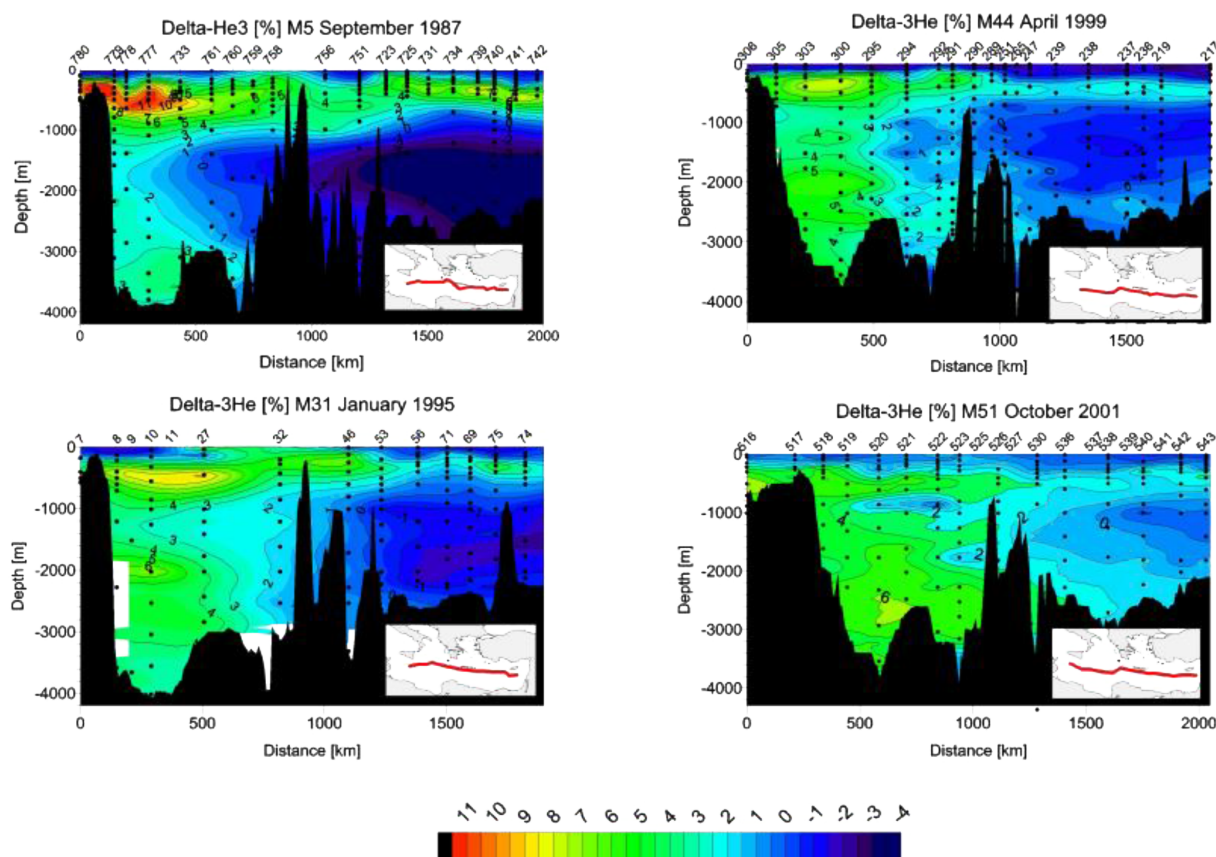
Oceanic  $^3\text{He}/^4\text{He}$  variations are usually expressed as  $\delta^3\text{He}$ , the percentage deviation from the atmospheric ratio, defined as  $(R_{\text{sample}}/R_{\text{air}} - 1) \times 100$ . Below the mixed layer, oceanic  $^3\text{He}/^4\text{He}$  values are usually significantly higher than the atmospheric ratio, with  $\delta^3\text{He}$  up to 40% in the Pacific Ocean (Craig and Lupton, 1981; Lupton, 1998). However, there are some exceptions. Intra-continental seas such as the Black Sea and the Mediterranean display deep-water  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ratios indicative of a preferential addition of  $^4\text{He}$ -rich crustal helium rather than  $^3\text{He}$ -rich mantle helium (Top and Clarke, 1983; Top et al., 1991; Roether et al., 1998, 2013).

Early investigations in the eastern Mediterranean (*Meteor* cruise M5/1987, Roether et al., 2013) have indeed revealed that deep waters have a crustal helium signature, with  $\delta^3\text{He}$  as low as  $-5\%$  (Fig. 2). Note that Fig. 2 shows that this deep core of crustal helium is being progressively erased by the addition of tritiogenic  $^3\text{He}$  produced by the bomb tritium transient and by the recent dramatic changes in the thermohaline circulation of the eastern basin (EMed), known as the Eastern Mediterranean Transient (EMT) (Roether et al.,

1996, 2007, 2014), during which dense waters of Aegean origin replaced the Adriatic source of the deep waters in the EMed.

Deconvolution of the various helium components using neon indicates that the mantle helium contribution is only  $\sim 5\%$  (Roether et al., 1998). In the Mediterranean Sea, tritiogenic helium is therefore largely of crustal origin due to the presence of a continental-type crust and a high sediment load of continental origin, but also because mantle helium, which is produced by the submarine volcanic activity in only a few places in the Mediterranean Sea (Aeolian Arc, Aegean Arc, and Pantelleria Rift in particular), is released at rather shallow depths (Dando et al., 1999) and is therefore quickly transferred to the atmosphere.

Mantle  $^3\text{He}$  was discovered in the deep ocean by Clarke et al. (1970). It is injected at mid-ocean ridges as part of the processes generating new oceanic crusts and advected by ocean currents. Since this discovery, helium isotopes have been used extensively to trace the deep ocean circulation (Jamous et al., 1992; Jean-Baptiste et al., 1991b, 1997, 2004; Lupton, 1996, 1998; Top et al., 1991; R uth et al., 2000; Well et al., 2001; Srinivasan et al., 2004) and in conjunction with tritium have been used to study ocean circulation, ventilation and mixing processes (Andrie and Merlivat, 1988; Jenkins, 1977, 1988; Schlosser et al., 1991; Roether et al., 2013). Ventilation is defined as the process of moving a parcel of water from the surface to a given subsurface location. It can oc-



**Figure 2.**  $\delta^3\text{He}$  sections of the *Meteor* cruises in 1987, 1995, 1999 and 2001. Numbers on top are station numbers, observations are indicated by dots, and the actual sections are shown in the inset maps. Isolines are by objective mapping (reproduced from Roether et al., 2013).

cur through convection, subduction, advection, and diffusion (Goodman, 1998; England, 1995).

The helium isotope distribution in the deep oceans has also been simulated by various ocean circulation models to constrain global helium degassing fluxes and evaluate the degree to which models can correctly reproduce the main features of the world's ocean circulation (Farley et al., 1995; Dutay et al., 2002, 2010; Bianchi et al., 2010).

In this study we build a source function for the release of terrigenous helium components (crust and mantle) into the deep Mediterranean and apply it to a high-resolution oceanic model of the Mediterranean Sea. The simulated helium-isotope distribution is then compared with available data to constrain terrigenous helium fluxes. In addition to providing constraints on the degassing flux, our work is the first attempt to simulate natural helium-3 in a high-resolution regional model of the Mediterranean Sea, and provides new information on the model's capacity to represent the ventilation of deep waters.

## 2 Description of the model

The model used in this work is the NEMO (Nucleus for European Modelling of the Ocean) free surface ocean general circulation model (Madec and NEMO-Team., 2008) in a regional configuration called NEMO-MED12 (Beuvier et al., 2012a).

This model of the Mediterranean Sea has been used previously to study anthropogenic tritium and its decay product helium-3 (Ayache et al., 2015), the anthropogenic carbon uptake (Palmiéri et al., 2015), the transport through the Strait of Gibraltar (Soto-Navarro et al., 2014), as well as the Western Mediterranean Deep Water (WMDW) formation (Beuvier et al., 2012a) and the mixed-layer response under high-resolution air–sea forcings (Lebeaupin Brossier et al., 2011). This model satisfactorily simulates the main structures of the thermohaline circulation of the Mediterranean Sea, with mechanisms having a realistic timescale compared to observations. In particular, tritium/helium-3 simulations (Ayache et al., 2015) have shown that the EMT signal from the Aegean sub-basin is realistically simulated, with its corresponding penetration of tracers into the deep water in early 1995. The strong convection event of winter 2005 and the

following years in the Gulf of Lion was satisfactorily captured as well. However, some aspects of the model still need to be improved: in the eastern basin, tritium/helium-3 simulations have highlighted the too-weak formation of Adriatic Deep Water (AdDW), followed by a weak contribution to the Eastern Mediterranean Deep Water (EMDW) in the Ionian sub-basin. In the western basin, the production of WMDW is correct, but the spreading of the recently ventilated deep water to the south of the basin is too weak. The consequences of these weaknesses in the model's skill in simulating some important aspects of the dynamics of the deep ventilation of the Mediterranean will have to be kept in mind when analysing these helium simulations.

NEMO-MED12 covers the whole Mediterranean Sea, but also extends into the Atlantic Ocean. Horizontal resolution is one-twelfth of a degree, thus varying with latitude between 8 and 6.5 and 8 km from 30 to 46° N, respectively, and between 5.5 and 7.5 km in longitude. Vertical resolution varies with depth, from 1 m at the surface to 450 m at the bottom (50 levels in total). We use partial steps to adjust the last numerical level with the bathymetry. The exchanges with the Atlantic Ocean are performed through a buffer zone from 11 to 7.5° W, where 3-D temperature and salinity model fields are relaxed to the observed climatology (Beuvier et al., 2012a).

NEMO-MED12 is forced at the surface by ARPERA (Herrmann and Somot, 2008; Herrmann et al., 2010) daily fields of the momentum, evaporation and heat fluxes over the period 1958–2013. For the sea-surface temperature (SST), a relaxation term is applied to the heat flux (Beuvier et al., 2012a). The total volume of water in the Mediterranean Sea is conserved by restoring the sea-surface height (SSH) in the Atlantic buffer zone toward the GLORYS1 reanalysis (Ferry et al., 2010).

The initial conditions (temperature, salinity) for the Mediterranean Sea are prescribed from the MedAtlas-II (MEDAR-MedAtlas-group, 2002; Rixen et al., 2005) climatology weighted by a low-pass filter with a time window of 10 years using the MedAtlas data covering the 1955–1965 period, following Beuvier et al. (2012a). For the Atlantic buffer zone, the initial state is set from the 2005 World Ocean Atlas for temperature (Locarnini et al., 2006) and salinity (Antonov et al., 2006). River runoff is prescribed from the interannual data set of Ludwig et al. (2009) and Vörösmarty et al. (1996).

Full details of the model and its parameterizations are described by Beuvier et al. (2012a, b), Palmiéri et al. (2015) and Ayache et al. (2015).

### 3 The tracer model

Helium is implemented in the model as a passive conservative tracer which does not affect ocean circulation. It is transported in the Mediterranean Sea by NEMO-MED12 physical fields using an advection–diffusion equation (Eq. 1). The rate

of change of the concentration of each specific passive tracer  $C$  is

$$\frac{\delta C}{\delta t} = S(C) - U \cdot \nabla C + \nabla \cdot (K \nabla C), \quad (1)$$

where  $S(C)$  is the tracer source (at the seafloor) and sink (at the air–sea interface);  $U \cdot \nabla C$  is advection of the tracer along the three perpendicular axes and  $\nabla \cdot (K \nabla C)$  is the lateral and vertical diffusion, with the same parameterization as for the hydrographic tracers.

Because  $^3\text{He}$  and  $^4\text{He}$  are passive tracers, simulations could be run in a computationally efficient off-line mode. This method relies on previously computed circulation fields ( $U, V, W$ ) from the NEMO-MED12 dynamical model (Beuvier et al., 2012a). Physical forcing fields are read daily and interpolated to give values for each 20 min time step. The same approach was used by Ayache et al. (2015) to model the anthropogenic tritium invasion and by Palmiéri et al. (2015) to simulate CFCs and anthropogenic carbon. This choice is justified by the fact that these tracers are passive. Their injection does not alter the dynamics of the ocean, and they have no influence on the physical properties of water, unlike hydrographic tracers such as temperature or salinity.

The simulations were initialized with uniform  $^3\text{He}$  and  $^4\text{He}$  concentrations corresponding to those at solubility equilibrium with the partial pressures of these isotopes in the atmosphere, for seawater at  $T = 10^\circ\text{C}$  and  $S = 34$  (Weiss, 1971). Model simulations were integrated for 500 years until they reached a quasi-steady state; that is, the globally averaged drift was less than  $10^{-2} \delta^3\text{He} \%$  per 200 years of run.

#### 3.1 Parameterization of the helium injection

Terrigenous helium in the Mediterranean Sea has two components: (1) crustal helium, originating from the crust and overlying sediment cover, and (2) mantle helium, injected by submarine volcanic activity. For the injection of helium, we follow the protocol proposed by Dutay et al. (2002, 2004) and Farley et al. (1995). Each component has a characteristic  $^3\text{He}/^4\text{He}$  value. The anthropogenic  $^3\text{He}$  distribution due to the decay of bomb tritium has already been addressed by Ayache et al. (2015).

For this study, we ran two separate simulations, one for each helium component. Each simulation has two boundary conditions: a loss term at the surface, due to the sea-to-air gas exchange, and a source term at the seafloor, describing terrigenous tracer input. Each simulation thus represents the sum of the specified terrigenous component and the atmospheric component, with the distributions of  $^3\text{He}$  and  $^4\text{He}$  computed separately. We then calculate the isotopic ratio using the  $\delta^3\text{He}$  notation.

##### 3.1.1 Surface boundary condition

The only sink for oceanic helium is loss to the atmosphere. At the air–sea interface, the model will exchange  $^3\text{He}$  and

$^4\text{He}$  with the atmosphere using sea–air flux boundary conditions that are analogous to those developed for helium during the second phase of OCMIP <http://ocmip5.ipsl.jussieu.fr/OCMIP/phase2/simulations/Helium/HOWTO-Helium.html> (Dutay et al., 2002). Using the standard flux-gradient formulation for a passive gaseous tracer, the flux of helium  $F_{\text{He}}$  is given by

$$F_{\text{He}} = K_w(C_{\text{eq}} - C_{\text{surf}}), \quad (2)$$

where  $K_w$  is the gas transfer (piston) velocity ( $\text{m s}^{-1}$ ),  $C_{\text{surf}}$  is the modelled surface ocean concentration of  $^3\text{He}$  or  $^4\text{He}$  as appropriate, and  $C_{\text{eq}}$  is the atmospheric solubility equilibrium concentration (Weiss, 1971) at the local sea-surface temperature (SST) and salinity (SSS).

Here, we neglect spatio-temporal variations in atmospheric pressure and assume it remains at 1 atm. The gas transfer velocity is computed from surface-level wind speeds,  $u$  ( $\text{m s}^{-1}$ ), from the ARPERA forcing (Herrmann and Sotom, 2008; Herrmann et al., 2010) following the Wanninkhof (1992) (Eq. 3) formulation

$$K_w = au^2(Sc/660)^{1/2}, \quad (3)$$

where  $a = 0.31$  and  $Sc$  is the Schmidt number which is to be computed from the modelled SST, using the formulation for  $^4\text{He}$  given by Wanninkhof (1992), derived from Jähne et al. (1987a). For  $^3\text{He}$ , we reduce the Schmidt number (relative to  $^4\text{He}$ ) by 15% ( $Sc_{\text{He-3}} = Sc_{\text{He-4}}/1.15$ ) based on the ratio of the reduced masses, which is consistent with helium isotopic fractionation measurements by Jähne et al. (1987b). Therefore, in the following, the modelled atmospheric component is the helium distribution at equilibrium with surface air–sea boundary conditions, without any helium flux from the seafloor.

### 3.1.2 Crustal helium fluxes

Lake and groundwater studies have shown that radiogenic helium is continuously released from the underlying crustal bedrock (see Kipfer et al., 2002, for a review). Porewaters trapped in oceanic sediments are also enriched in radiogenic  $^4\text{He}$  from the underlying oceanic crust and in situ  $^4\text{He}$  production by uranium- and thorium-rich minerals, releasing their helium at the sea bottom (Sano and Wakita, 1985; Sano et al., 1987; Chaduteau et al., 2009). Deep waters of intra-continental seas such as the Mediterranean are more prone to exhibiting a radiogenic  $^4\text{He}$  signature than the open ocean because the continental upper crust is about 40 times more enriched in uranium and thorium than the oceanic crust (Taylor and McLennan, 1985; Torgersen, 1989).

In the deep eastern Mediterranean, southwest of Crete, extremely high radiogenic  $^4\text{He}$  concentrations have indeed been measured in deep brine pools created by the advection of deep buried fluids hosted by the sedimentary matrix beneath the Messinian evaporites (Winckler et al., 1997; Charlou et al., 2003). However, there are no data on the spatial

variability of the crustal helium injection into deep waters. Therefore, in the model, crustal helium is injected as a uniform flux (in mol of helium per square metre of seafloor  $> 1000$  m) with a  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ratio of  $0.06 R_{\text{air}}$  (Winckler et al., 1997; Charlou et al., 2003). The initial value of this flux is that estimated by Roether et al. (1998) (Table 2) using a multi-box model in which the thermohaline circulation of the eastern Mediterranean is represented by a deep reservoir ( $> 1000$  m depth) and two intermediate water cells (Roether et al., 1994) (see Table 2). Sensitivity tests were made to determine the flux which produces the best agreement with available data (Roether et al., 1998, 2013).

### 3.1.3 Mantle helium fluxes

The subduction of the African plate below Europe is responsible for the volcanic activity which takes place in the Mediterranean basin (Fig. 3). The main submarine activity is found in the Tyrrhenian and Aegean seas, and in the Sicily Channel (Dando et al., 1999).

Hydrothermal vents in the Tyrrhenian sub-basin are found all along the Aeolian volcanic arc (Fig. 3) from Palinuro in the north to Eolo and Enarete in the southwest (Lupton et al., 2011), as well as on the Marsili seamount (Lupton et al., 2011).

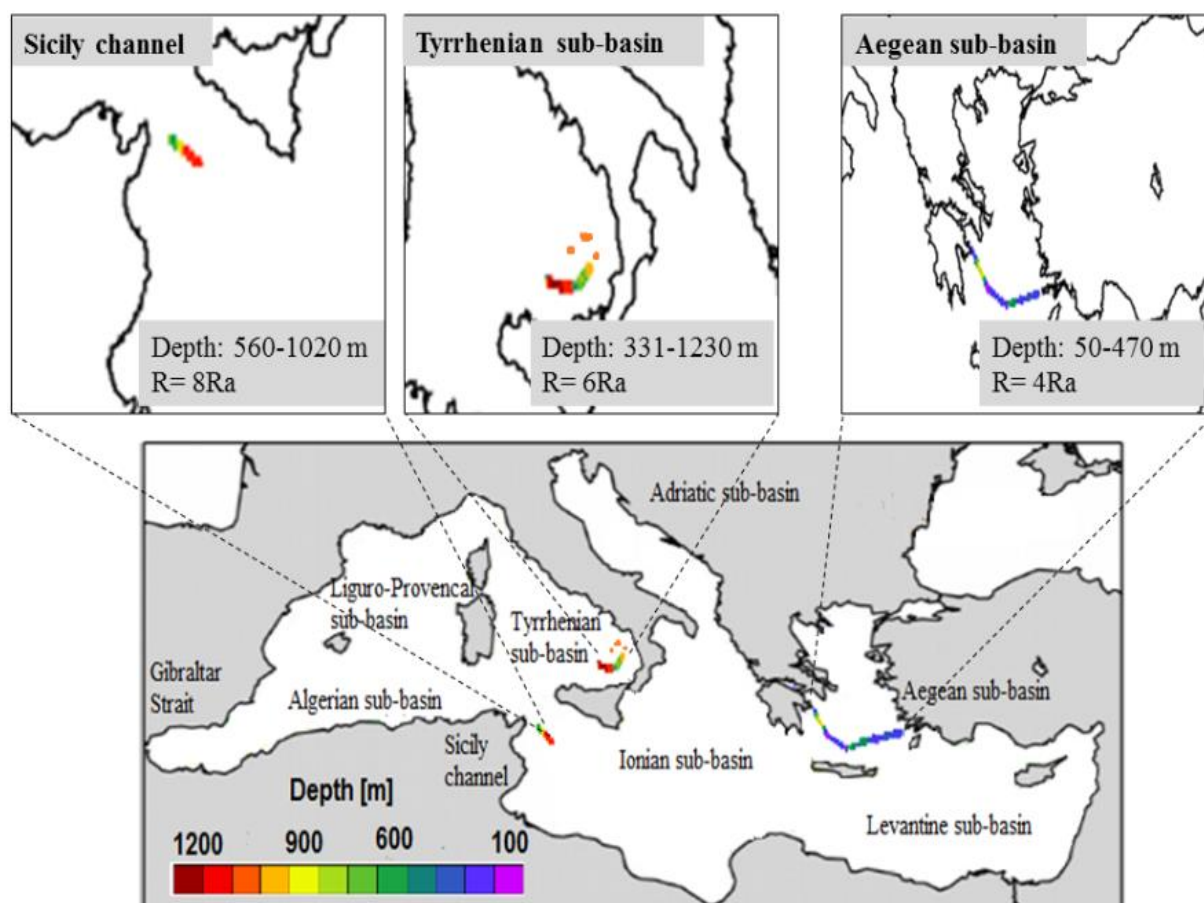
In the Aegean, hydrothermal systems occur along the southern Aegean volcanic arc from Sousaka and Methana in the west to Kos, Yali and Nisiros in the east (Dando et al., 1999).

Finally, a recent helium isotope survey across the Sicily Channel, which separates the Sicilian platform from Africa, also suggests hydrothermal helium input between 600 and 1000 m depth associated with the Pantelleria Rift (Fourré and Jean-Baptiste, unpublished results).

Location and depth of the active zones are shown in Fig. 3. Table 1 summarizes the  $^3\text{He}$  fluxes used for our simulations. For the Aeolian and Aegean volcanic arcs,  $^3\text{He}$  fluxes were determined by simple scaling to the global  $^3\text{He}$  flux from arc volcanism, which can be estimated (to within a factor of 2) to be  $\sim 4 \times 10^{-3}$  mol of  $^3\text{He}$  per kilometre of arc based on the assumption that the magma production rate of arcs is  $\sim 20\%$  of that of mid-ocean ridges (Torgersen, 1989; Hilton et al., 2002) and the total length of subduction zones. For the Marsili seamount, the  $^3\text{He}$  flux was estimated from  $^3\text{He}$  fluxes at nearby subaerial volcanoes (Allard, 1992a, b).  $^3\text{He}/^4\text{He}$  isotopic ratios were chosen according to available in situ data (when available) or to  $^3\text{He}/^4\text{He}$  data from nearby subaerial volcanoes.

## 4 Observations used for the comparison with model results

The tracer data in the Mediterranean which are relevant for comparison with model results are the *Meteor* cruises across



**Figure 3.** Depth (in metres) and localization of mantle helium injection in the Mediterranean Sea.

**Table 1.** Release rates of mantle helium in the Mediterranean Sea used in the model (see Sect. 3.1.3).

Region	Prescribed $^3\text{He}$ Flux	$^3\text{He} / ^4\text{He}$	References
Tyrrhenian basin:			
Aeolian Arc	0.8 ( $\text{mol yr}^{-1}$ )	6 Ra	Sano et al. (1989), Tedesco et al. (1995), Tedesco and Scarsi (1999), Capasso et al. (2005), Capaccioni et al. (2007), Martelli et al. (2008), Fourré et al. (2012)
Marsili seamount	0.4 ( $\text{mol yr}^{-1}$ )		
Aegean basin:			
South Aegean Arc	1.5 ( $\text{mol yr}^{-1}$ )	4 Ra	Fiebig et al. (2004), Shimizu et al. (2005), D'Alessandro et al. (1997)
Sicily Channel:			
Pantelleria Rift	0.8 ( $\text{mol yr}^{-1}$ )	8 Ra	Parello et al. (2000)

the eastern Mediterranean basin (Roether et al., 2013; see Fig. 2) and the helium isotope survey carried out by Lupton et al. (2011) in the Tyrrhenian Sea. Additional  $\delta^3\text{He}$  data (Fourré and Jean-Baptiste, unpublished data) from the November 2013 *Record* cruise in the Sicily Channel (Geotraces program) are also available. The 1987 *Meteor* sec-

tion is of particular interest since it is the less affected by tritiogenic  $^3\text{He}$  (Fig. 2) and therefore the deconvolution of the various helium components using neon is the most accurate. This deconvolution is carried out using the method proposed by Roether et al. (1998, 2001), which allows one to derive the atmospheric helium component from the neon dis-

**Table 2.** Release rate of crustal helium used in the model and comparison with crustal helium fluxes in various geological settings.

Region	$^3\text{He}$ (mol m $^{-2}$ yr $^{-1}$ )	$^4\text{He}$ (mol m $^{-2}$ yr $^{-1}$ )	References
Mediterranean Sea	$1.32 \times 10^{-14}$	$1.6 \times 10^{-7}$	This work
Continental crust	$4.7 \times 10^{-14}$	$1.4 \times 10^{-6}$	Torgersen (1989)
Continental crust	–	$2.2 \times 10^{-6}$	Torgersen (2010)
Eastern Med.	–	$1.6 \times 10^{-6}$	Roether et al. (1998)
Black Sea	$5.8 \times 10^{-13}$	$0.7 \times 10^{-6}$	Top and Clarke (1983)
Global Ocean floor	$(1.5\text{--}4.6) \times 10^{-15}$	$(0.2\text{--}1.4) \times 10^{-7}$	Torgersen (1989)
Pacific Ocean	–	$(0.01\text{--}0.2) \times 10^{-7}$	Sano et al. (1987)
Pacific Ocean	–	$0.75 \times 10^{-7}$	Well et al. (2001)

tribution and then to obtain the terrigenous  $^4\text{He}$  component by subtracting this atmospheric component from the total measured helium concentration. The atmospheric and terrigenous  $^3\text{He}$  components are then obtained using the  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ratios of dissolved atmospheric and terrigenous helium, respectively. For the Tyrrhenian Sea, the  $\delta^3\text{He}$  excess due to hydrothermal activity along the Aeolian arc is obtained by subtracting the background vertical  $\delta^3\text{He}$  profile of vertical cast V01 (see Lupton et al., 2011) from the measured  $\delta^3\text{He}$ . The same method was used for Sicily Channel data. Accuracy of the deconvoluted  $\delta^3\text{He}$  is in the range 1–1.5 %.

## 5 Results

### 5.1 Crustal helium distribution

We begin our analysis by providing an overview of the simulated crustal + atmospheric helium component. Figure 4a displays a section of modelled  $\delta^3\text{He}_{\text{crust+atm}}$  along a W–E transect across the EMed. As expected, the  $\delta^3\text{He}_{\text{crust+atm}}$  distribution exhibits negative values, predominately in the deep waters, hinting at the presence of crustal He highly enriched in radiogenic  $^4\text{He}$ . The model correctly simulates the crustal-He distribution in the Levantine sub-basin (Fig. 4c), where the simulated  $\delta^3\text{He}_{\text{crust+atm}}$  values agree reasonably well with observations from *Meteor* cruise M5. However, modelled  $\delta^3\text{He}_{\text{crust+atm}}$  values for the deep Ionian sub-basin are too low, with a mean value below 3500 m around  $-7\%$  compared to  $-4.5 \pm 0.7\%$  in the data (Fig. 4d). This too large an accumulation of crustal  $^4\text{He}$  is the expected consequence of the too low ventilation of the deep Ionian sub-basin in the model, as already diagnosed in the anthropogenic tritium/ $^3\text{He}$  simulations of (Ayache et al., 2015). The model generates too weak a formation of Adriatic Deep Water (AdDW) that prevents the model from reproducing the observed signal associated with injection at depth of surface water.

The simulated  $\delta^3\text{He}_{\text{crust+atm}}$  distribution in the western basin (Fig. 4b) shows the same gradient as in the Levantine basin, with negative values in the deep water (values around  $-5.5\%$ ) as a result of the homogenous crustal-He flux over

the whole basin (see Sect. 3). In the surface layer helium in solution is essentially in equilibrium with atmospheric helium ( $\delta^3\text{He}_{\text{crust+atm}}$  values around  $-1.6\%$ ) but decreasing steadily with depth down to a layer of minimum  $\delta^3\text{He}_{\text{crust+atm}}$  values in deep waters. Although the terrigenous component cannot be estimated quantitatively for the WMed because of the lack of a precise value for its  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ratio ( $R_{\text{ter}}$ ), the lower limit of  $\delta^3\text{He}_{\text{crust+atm}}$  (taking  $R_{\text{ter}}$  equal to zero) is in the range  $-3.5$  to  $-4.5\%$  for deep waters. This is less radiogenic than in the eastern basin, in agreement with the conclusions of Rhein et al. (1999) that the crustal component may be small in the WMed. Our model results ( $-5.5\%$  on average) are somewhat lower, suggesting that, as already observed in the eastern basin, the model probably underestimates the ventilation rate of deep waters in the western basin too.

### 5.2 Mantle helium distribution

As discussed above, the main active submarine volcanic systems are located in the Tyrrhenian and Aegean seas and in the Sicily Channel (Fig. 3).

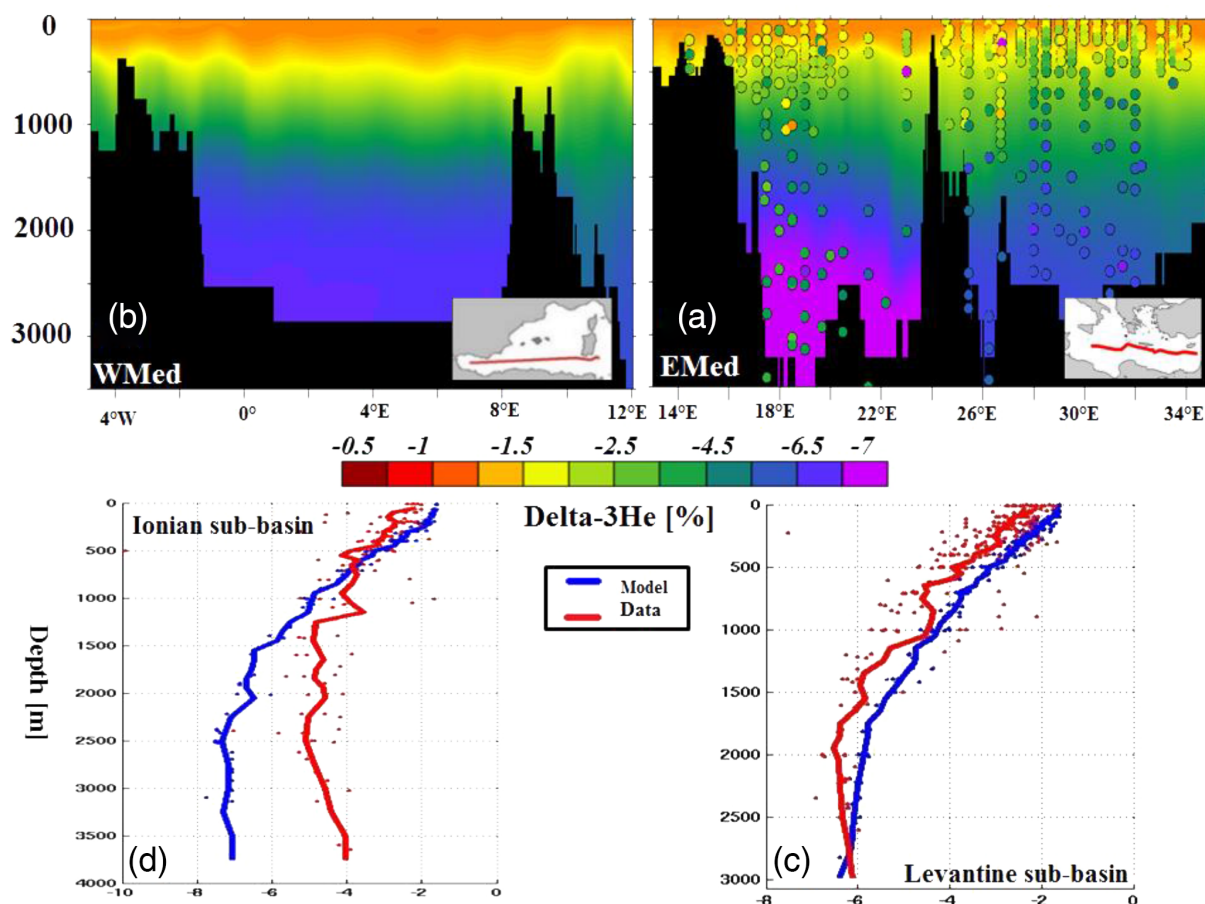
#### 5.2.1 Pantelleria Rift

In the Pantelleria Rift, a clearly visible plume of mantle helium is simulated between 500 and 1000 m depth (Fig. 5a). The modelled  $\delta^3\text{He}_{\text{mantle+atm}}$  plume anomaly at  $12.5^\circ\text{E}$  reaches a maximum value of  $2.5\%$  above the atmospheric background of  $-1.6\%$ . This value is in good agreement with in situ observations at the same location ( $2.3\%$  above background at 800 m, Fig. 5d; Fourré and Jean-Baptiste, unpublished data).

#### 5.2.2 Tyrrhenian Sea

The submarine volcanic activity in the Tyrrhenian is essentially confined to depths less than 1200 m. The corresponding mantle helium input creates a weak but well-defined  $\delta^3\text{He}_{\text{mantle+atm}}$  plume (Fig. 5b) centred around 1000 m depth, which propagates into the entire Tyrrhenian sub-basin (Fig. 6). Average simulated  $\delta^3\text{He}_{\text{mantle+atm}}$





**Figure 4.** Crustal+atmospheric  $\delta^3\text{He}$  (in %) model–data comparison along the *Meteor* M5 (September 1987) section: (a) Colour-filled contours indicate simulated  $\delta^3\text{He}$  (%), whereas colour-filled dots represent the crustal + atmospheric  $\delta^3\text{He}$  deduced from in situ observations using the component separation method of Roether et al. (1998) in the eastern basin (see Sect. 4 for details). (b): same as (a), but in the western basin (WMed). There are no quantitative data for comparison in the WMed. (c) and (d): comparison of average vertical profiles along the *Meteor* M5/9-1987 section for the Levantine and Ionian sub-basins, respectively; model results are in blue; red indicates the in situ data.

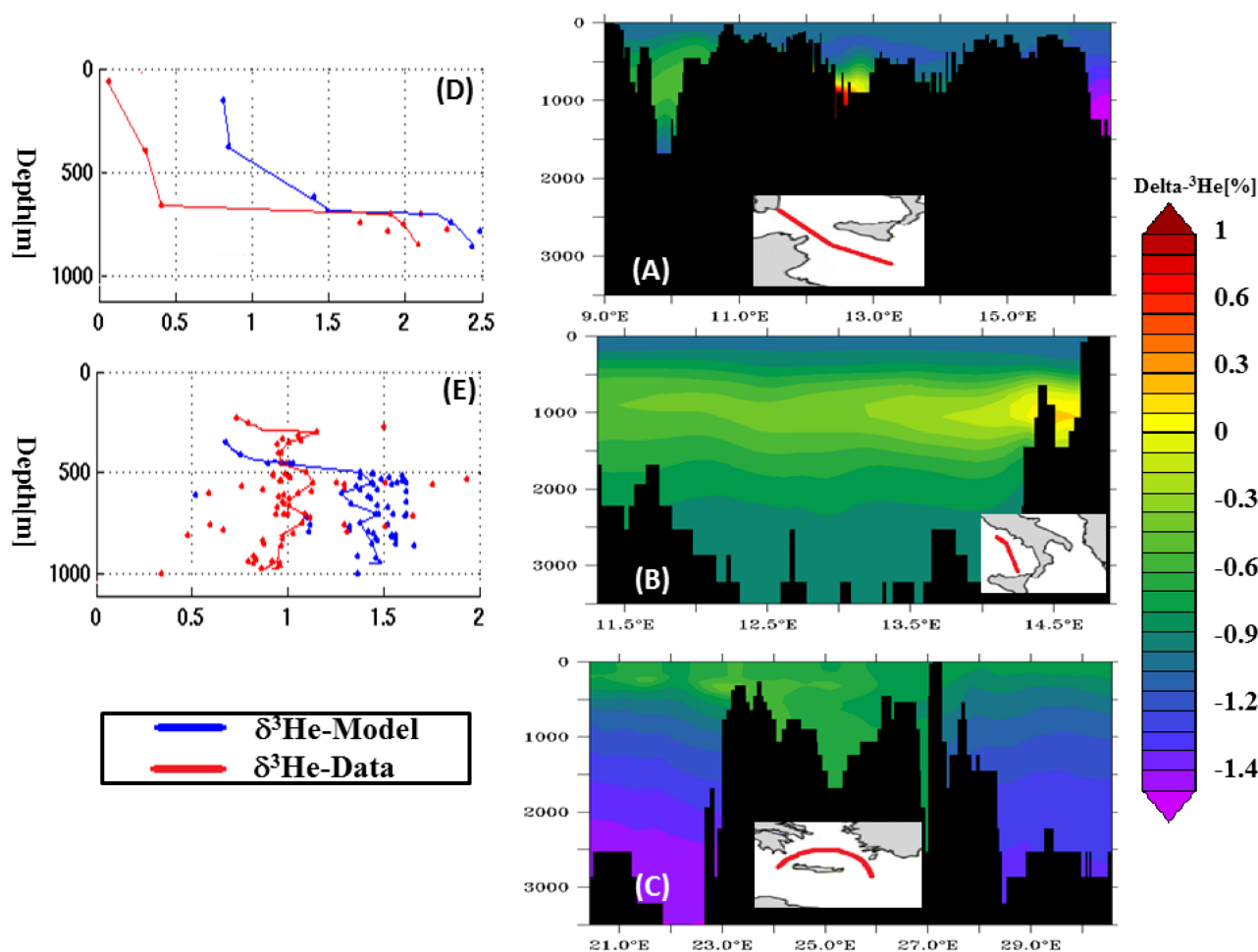
values above the atmospheric background ( $-1.6\%$ ) are within  $\delta^3\text{He}_{\text{mantle+atm}} = -0.5\%$  of the corresponding above-background  $\delta^3\text{He}$  measurements of Lupton et al. (2011) in the same area (Fig. 5b and e).

### 5.2.3 Aegean Sea

Hydrothermal venting in the Aegean sub-basin occurs at shallow depths (between 50 and 450 m depth) compared to the two other sites in the Mediterranean Sea; in consequence the simulated  $\delta^3\text{He}_{\text{mantle+atm}}$  anomaly is particularly weak in this area due to the rapid helium degassing into the atmosphere (Fig. 5c) and the signal does not propagate into the larger area around the Aegean Sea (Fig. 6). Note that no  $\delta^3\text{He}$  data are available for comparison in the Aegean basin.

Figure 6 provides a descriptive view of the global distribution of the modelled  $\delta^3\text{He}_{\text{mantle+atm}}$  signal over the Mediterranean Sea. The figure highlights the location of mantle-

He sources, and of their propagation through the interior of the Mediterranean Sea. The  $\delta^3\text{He}_{\text{mantle+atm}}$  anomaly is clearly visible over the three main areas of submarine volcanic activity. The mantle-He plume injected by the Aeolian Arc spreads over the entire Tyrrhenian sub-basin, then leaves through the Corsican Channel (1900 m) and extends into the Liguro-Provençal sub-basin associated with the Levantine Intermediate Water (LIW) trajectory, and into the Algerian sub-basin through the Sardinian Channel. The input from the Pantelleria Rift is topographically trapped in the Sicilian Channel. The Aegean sub-basin is also impacted by the mantle He: the He excess is localized in the western part of this sub-basin between mainland Greece and the island of Crete.



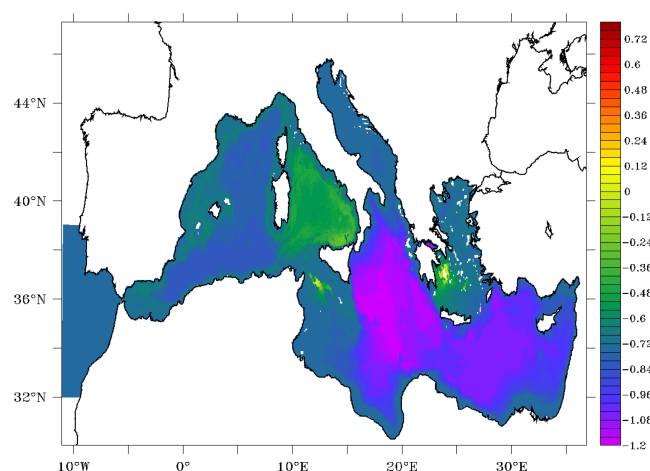
**Figure 5.** Mantle+atmospheric  $\delta^3\text{He}$  (%) model–data comparison in (a) the Sicily Channel, (b) Tyrrhenian sub-basin, and (c) Aegean sub-basin. (d) Vertical profiles of  $\delta^3\text{He}$  (above the atmospheric background of  $-1.6\%$ ) at  $12.5^\circ\text{E}$  in the Sicily Channel; model results are in blue; red indicates in situ data (Fourré and Jean-Baptiste, unpublished results). (e): same as (d) for the Tyrrhenian sub-basin. The data are from Lupton et al. (2011). The few stations located right above a plume in Lupton et al. (2011) have been discarded because they cannot be compared to model results which are averaged over the volume of the model cell ( $\sim 20\text{ km}^3$ ). There are no data for the Aegean basin.

### 5.3 Total helium-3 distribution

The Mediterranean Sea is characterized by coexisting terrigenous and tritiogenic helium throughout its subsurface waters. Figure 7 presents a model–data comparison of the simulated total  $\delta^3\text{He}$  (sum of terrigenous, tritiogenic and atmospheric helium) in 1987, along the W–E Emed transect corresponding to the *Meteor 5* cruise (1987). The tritiogenic component in 1987 is taken from (Ayache et al., 2015). Figure 7 exhibits a  $\delta^3\text{He}$  maximum at a few hundred metres depth, hinting at the presence of tritiogenic  $^3\text{He}$  produced by the radioactive decay of anthropogenic bomb tritium. Further down  $\delta^3\text{He}$  values decrease and, in the Levantine basin, even dropping below the value for solubility equilibrium with the atmosphere ( $\sim -1.6\%$ ). This represents the signature of crustal helium in the deep Mediterranean waters.

The model correctly reproduces the  $\delta^3\text{He}$  maximum of the intermediate waters, with values similar to observations, except in the eastern part of the section, where it tends to be overestimated. Deeper, we have a realistic simulation of the helium signal in the Levantine sub-basin (Fig. 7b) with  $\delta^3\text{He}$  around  $-5\%$ , which is in good agreement with observations made during *Meteor* cruise M5, with only 10% of difference between the simulated  $\delta^3\text{He}$  mean vertical profile and in situ data below 2000 m depth (Fig. 7b). Again, one can clearly see that the shortcoming associated with the too-weak EMDW formation in the Adriatic sub-basin leads to excessively negative  $\delta^3\text{He}$  values at depth: the model tends to underestimate the  $\delta^3\text{He}$  levels in the deep water by more than 60% compared to observations below 2000 m depth (Fig. 7c).

Comparison of the tritiogenic and mantle  $\delta^3\text{He}$  signatures, which occur at similar depths in the Mediterranean Sea, shows that tritiogenic  $^3\text{He}$  clearly dominates over mantle



**Figure 6.** Horizontal distribution of  $\delta^3\text{He}_{\text{mantle}}$  (%) (vertically averaged) across the Mediterranean Sea.

$^3\text{He}$ . This finding agrees with those of Roether and Lupton (2011) for the Tyrrhenean basin; they concluded that most of the helium-3 excess is tritiogenic.

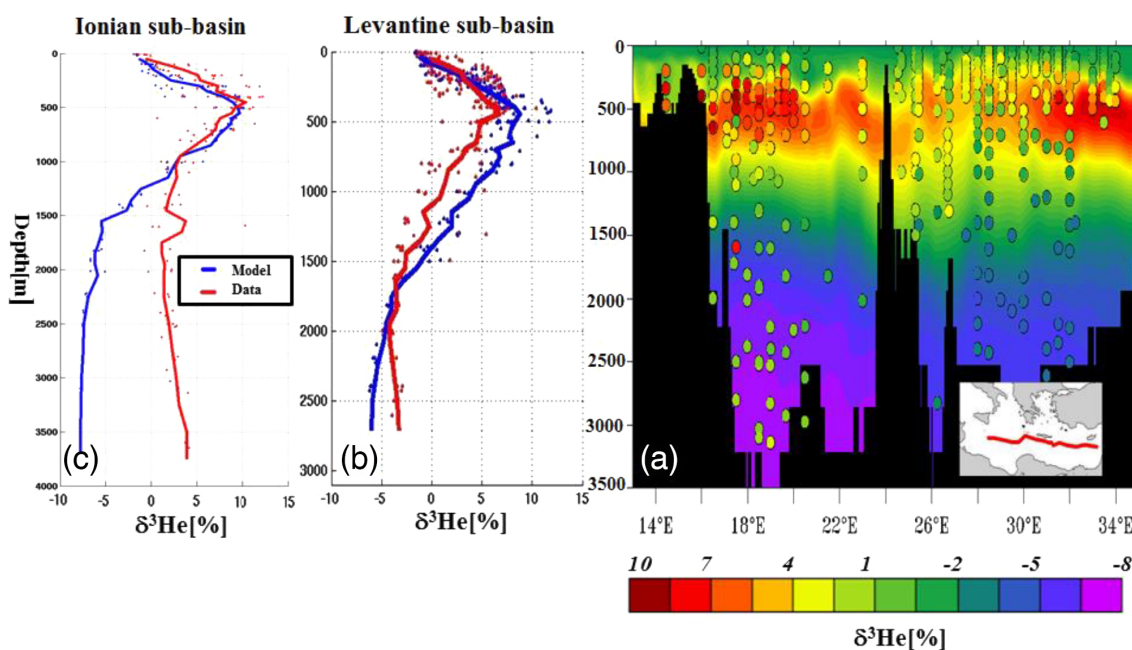
## 6 Discussion

We have presented the first simulation of the terrigenous helium isotope distribution in the Mediterranean Sea, using a high-resolution model (NEMO-MED12). For this simulation we built a source function for terrigenous (crustal and mantle) helium isotopes obtained by simple scaling of published flux estimates (Tables 1 and 2). For crustal helium, our helium flux equal to  $1.6 \times 10^{-7} \text{ } ^4\text{He mol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$  generates a satisfying agreement with the data in the Levantine basin, where the tritium/ $^3\text{He}$  simulations of Ayache et al. (2015) have shown that modelled ventilation of the deep waters is correct. This flux represents only 10% of the previous estimate by Roether et al. (1998) for the eastern Mediterranean ( $1.6 \times 10^{-6} \text{ } ^4\text{He mol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ ), based on a box model where the thermohaline circulation of the eastern Mediterranean is represented by a deep-water reservoir (> 1000 m depth) and two intermediate water cells.

The tritium/ $^3\text{He}$  (Ayache et al., 2015) and CFC (Palmiéri et al., 2015) simulations have shown that the model adequately represents ventilation of near-surface and intermediate waters but globally underestimates the ventilation rate of the Mediterranean deep waters, particularly in the Ionian sub-basin, where the deep-water ventilation associated with the Adriatic Deep Water (AddW) is too shallow in the simulations compared to observations. This mismatch is likely due to an overestimation of the freshwater flux (precipitation–evaporation and runoff) into the Adriatic sub-basin. Taking into account this model deficiency, our estimate must be considered as a lower limit of the crustal helium flux into the Mediterranean basin.

For mantle helium, our simple parameterization produces realistic simulated  $\delta^3\text{He}$  values that are in agreement with in situ measurements, thus supporting our scaling approach. This study provides a useful constraint on the magnitude of the hydrothermal helium-3 fluxes in the Mediterranean Sea (Table 1) that is of interest because this flux can now be used to estimate the hydrothermal flux of other chemical species. Hydrothermal venting produces plumes in the ocean that are highly enriched in a variety of chemical species. Hydrothermal activity impacts the global cycling of elements in the ocean (Elderfield and Schultz, 1996), including economically valuable minerals such as rare-earth elements (REE) which are deposited in deep sea sediments. These minerals are crucial in the manufacture of novel electronic equipment and green-energy technologies (Kato et al., 2011). Hydrothermal chemical elements such as iron also impact biological cycles and eventually the carbon cycle and climate (Tagliabue et al., 2010). Our simulations show that high-resolution oceanic models coupled with measurements of conservative hydrothermal tracers such as helium isotopes can be useful tools to study the environmental impact of hydrothermal activity in a variety of marine environments and at a variety of scales. Beyond the case of hydrothermal activity, it also shows that high-resolution ocean circulation models such as NEMO-MED 12 are well suited for the study of the evolution of quasi-enclosed basins such as the Mediterranean Sea that are under increasing anthropogenic pressure.

The global inventory of helium isotopes in the Mediterranean Sea based on our simulations indicates the relative contribution of each source of the tracer (Table 3). Besides atmospheric helium, which is the main source of both  $^3\text{He}$  and  $^4\text{He}$ , it shows that tritiogenic  $^3\text{He}$  and crustal  $^4\text{He}$  are the main contributors to  $^3\text{He}$  and  $^4\text{He}$  excesses over solubility equilibrium. Therefore, in contrast to the world's oceans, where mantle helium dominates over other terrigenous and tritiogenic components, the mantle helium component linked to the submarine volcanic/hydrothermal activity is relatively small compared to the other sources of helium in the Mediterranean Sea. This is due to the cumulated effects of (1) the relatively shallow depths of hydrothermal injections in the Mediterranean (< 1000 m) compared to the mid-ocean ridges (MORs), mostly in the range 2000–4000 m that favour a more rapid degassing through the air–sea interface; (2) lower helium flux from arc volcanism (20%) compared to MOR volcanism (Torgersen, 1989; Hilton et al., 2002); and (3) high crustal-He flux in the Mediterranean basin due to its intra-continental nature (i.e. with a continental-type crust and high sediment load of continental origin). However, despite its minor contribution to the global helium-3 budget, the hydrothermal component remains identifiable due to its elevated isotopic signature.



**Figure 7.** Total  $\delta^3\text{He}$  (sum of terrigenous, tritiogenic and atmospheric helium) model–data comparison along the *Meteor M5* (September 1987) section. (a) Colour-filled contours indicate simulated  $\delta^3\text{He}$  (%), whereas colour-filled dots represent in situ observations. (b) and (c): comparison of average vertical profiles for the Levantine and Ionian sub-basins, respectively; model results are in blue; red indicates in situ data.

**Table 3.** Helium inventory (in mole) in the Mediterranean Sea.

	Helium-3	% (terrigenous)	Helium-4	% (terrigenous)
Mantle	5	0.8	6.04e05	0.3
Crust	18	2.9	2.18e08	99.3
Tritogenic (1987)	599	96.3	0	0
Atmospheric	9070		6.67e09	
Total	9692		6.89e09	

## 7 Conclusions

The terrigenous helium isotope distribution was simulated for the first time in the whole Mediterranean Sea, using a high-resolution model (NEMO-MED12) at one-twelfth of a degree horizontal resolution (6–8 km). The parameterization of the helium injection at the seafloor led to results of sufficient quality to allow us to put valuable constraints on the crustal and mantle helium fluxes. Helium simulations also confirmed some shortcomings of the model dynamics in representing the deep ventilation of the Ionian basin, already pinpointed by recent transient tracer studies. In spite of these limitations and of the limited data set at our disposal for model–data comparison, our work puts additional constraints on the origin of the helium isotopic signature in the Mediterranean Sea. The simulation of this tracer and its comparison with observations provide a new and additional technique for assessing and improving the NEMO-MED12 dynamical regional model. This is essential if we are to improve our ability to

predict the future evolution of the Mediterranean Sea under the increasing anthropogenic pressure that it is suffering (Drobinski et al., 2012). It also offers new opportunities to study chemical element cycling, particularly in the context of the increasing amount of data that will result from the international GEOTRACES effort (GEOTRACE, 2007).

*Acknowledgements.* We are grateful to M. Hecht (topical editor) for his careful reading of the manuscript. We thank W. Roether and the anonymous referee for their constructive comments and suggestions. We thank J. Palmieri for his help with technical aspects, and Y. Donnadiou for computing support.

Edited by: M. Hecht

## References

- Allard, P.: Global emissions of helium-3 by subaerial volcanism, *Geophys. Res. Lett.*, 19, 1479–1481, 1992a.
- Allard, P.: Correction to “Global emissions of helium-3 by subaerial volcanism”, *Geophys. Res. Lett.*, 19, 2103–2103, 1992b.
- Andrie, C. and Merlivat, L.: Tritium in the western Mediterranean Sea during 1981 Phycemed cruise, *Deep-Sea Res. Pt. A*, 35, 247–267, 1988.
- Antonov, J. I., Locarnini, R. A., Boyer, T. P., Mishonov, A. V., and Garcia, H. E.: World Ocean Atlas 2005, Salinity, edited by: Levitus, S., NOAA Atlas NESDIS 62, US Government Printing Office, Washington, DC, 2, 182 pp., 2006.
- Ayache, M., Dutay, J.-C., Jean-Baptiste, P., Beranger, K., Arsouze, T., Beuvier, J., Palmieri, J., Le-vu, B., and Roether, W.: Modelling of the anthropogenic tritium transient and its decay product helium-3 in the Mediterranean Sea using a high-resolution regional model, *Ocean Sci.*, 11, 323–342, doi:10.5194/os-11-323-2015, 2015.
- Ballentine, C. J. and Burnard, P. G.: Production, Release and Transport of Noble Gases in the Continental Crust, *Rev. Mineral. Geochem.*, 47, 481–538, 2002.
- Beuvier, J., Béranger, K., Lebeauin Brossier, C., Somot, S., Sevault, F., Drillet, Y., Bourdallé-Badie, R., Ferry, N., and Lyard, F.: Spreading of the Western Mediterranean Deep Water after winter 2005: Time scales and deep cyclone transport, *J. Geophys. Res.*, 117, C07022, doi:10.1029/2011JC007679, 2012a.
- Beuvier, J., Lebeauin Brossier, C., Béranger, K., Arsouze, T., Bourdallé-Badie, R., Deltel, C., Drillet, Y., Drobinski, P., Lyard, F., Ferry, N., Sevault, F., and Somot, S.: MED12, Oceanic component for the modelling of the regional Mediterranean Earth System, *Merc. Oc. Quart. Newslett.*, 46, 60–66, 2012b.
- Bianchi, D., Sarmiento, J. L., Gnanadesikan, A., Key, R. M., Schlosser, P., and Newton, R.: Low helium flux from the mantle inferred from simulations of oceanic helium isotope data, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 297, 379–386, 2010.
- Capaccioni, B., Tassi, F., Vaselli, O., Tedesco, D., and Poreda, R.: Submarine gas burst at Panarea Island (southern Italy) on 3 November 2002: A magmatic versus hydrothermal episode, *J. Geophys. Res.*, 112, B05201, doi:10.1029/2006JB004359, 2007.
- Capasso, G., Carapezza, M. L., Federico, C., Inguaggiato, S., and Rizzo, A.: Geochemical monitoring of the 2002–2003 eruption at Stromboli volcano (Italy): precursory changes in the carbon and helium isotopic composition of fumarole gases and thermal waters, *Bull. Volcanol.*, 68, 118–134, 2005.
- Chaduteau, C., Jean-Baptiste, P., Fourré, E., Charlou, J.-L., and Donval, J.-P.: Helium transport in sediment pore fluids of the Congo-Angola margin, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 10, 1–12, doi:10.1029/2007GC001897, 2009.
- Charlou, J., Donval, J., Zitter, T., Roy, N., Jean-Baptiste, P., Foucher, J., and Woodside, J.: Evidence of methane venting and geochemistry of brines on mud volcanoes of the eastern Mediterranean Sea, *Deep-Sea Res. Pt. I*, 50, 941–958, 2003.
- Clarke, W., Jenkins, W., and Top, Z.: Determination of tritium by mass spectrometric measurement of  $^3\text{He}$ , *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, 27, 515–522, 1976.
- Clarke, W. B., Beg, M. A., and Craig, H.: Excess helium 3 at the North Pacific Geosecs Station, *J. Geophys. Res.*, 75, 7676–7678, 1970.
- Craig, H. and Lupton, J. E.: Helium-3 and mantle volatiles in the ocean and the oceanic crust, *Oc. Lithos.*, 7, 391–428, 1981.
- Craig, H. and Weiss, R. F.: Dissolved gas saturation anomalies and excess helium in the ocean, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 10, 289–296, 1971.
- D’Alessandro, W., De Gregorio, S., Dongarrà, G., Gurrieri, S., Parello, F., and Parisi, B.: Chemical and isotopic characterization of the gases of Mount Etna (Italy), *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 78, 65–76, 1997.
- Dando, P., Stüben, D., and Varnavas, S.: Hydrothermalism in the Mediterranean Sea, *Prog. Oceanogr.*, 44, 333–367, 1999.
- Drobinski, P., Anav, A., Lebeauin Brossier, C., Samson, G., Stéfanon, M., Bastin, S., Baklouti, M., Béranger, K., Beuvier, J., Bourdallé-Badie, R., Coquart, L., D’Andrea, F., de Noblet-Ducoudré, N., Diaz, F., Dutay, J.-C., Ethe, C., Foujols, M.-A., Khvorostyanov, D., Madec, G., Mancip, M., Masson, S., Menut, L., Palmieri, J., Polcher, J., Turquety, S., Valcke, S., and Viovy, N.: Model of the Regional Coupled Earth system (MORCE): Application to process and climate studies in vulnerable regions, *Env. Modell. Software*, 35, 1–18, doi:10.1016/j.envsoft.2012.01.017, 2012.
- Dutay, J.-C., Bullister, J., Doney, S., Orr, J., Najjar, R., Caldeira, K., Campin, J.-M., Drange, H., Follows, M., Gao, Y., Gruber, N., Hecht, M., Ishida, A., Joos, F., Lindsay, K., Madec, G., Maier-Reimer, E., Marshall, J., Matear, R., Monfray, P., Mouchet, A., Plattner, G.-K., Sarmiento, J., Schlitzer, R., Slater, R., Totterdell, I., Weirig, M.-F., Yamanaka, Y., and Yool, A.: Evaluation of ocean model ventilation with CFC-11: comparison of 13 global ocean models, *Ocean Modell.*, 4, 89–120, 2002.
- Dutay, J.-C., Jean-Baptiste, P., Campin, J.-M., Ishida, A., Maier-Reimer, E., Matear, R., Mouchet, A., Totterdell, I., Yamanaka, Y., Rodgers, K., Madec, G., and Orr, J.: Evaluation of OCMIP-2 ocean models’ deep circulation with mantle helium-3, *J. Mar. Syst.*, 48, 15–36, 2004.
- Dutay, J. C., Emile-Geay, J., Iudicone, D., Jean-Baptiste, P., Madec, G., and Carouge, C.: Helium isotopic constraints on simulated ocean circulations: Implications for abyssal theories, *Environ. Fluid Mech.*, 10, 257–273, 2010.
- Elderfield, H. and Schultz, A.: Mid-Ocean Ridge Hydrothermal Fluxes and the Chemical Composition of the Ocean, *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 24, 191–224, 1996.
- England, M. H.: The age of water and ventilation timescales in a global ocean model, *J. Phys. Oceanogr.*, 25, 2756–2777, 1995.
- Farley, K. A., Maier-Reimer, E., Schlosser, P., and Broecker, W. S.: Constraints on mantle  $^3\text{He}$  fluxes and deep-sea circulation from an oceanic general circulation model, *J. Geophys. Res.*, 100, 3829, doi:10.1029/94JB02913, 1995.
- Ferry, N., Parent, L., Garric, G., Barnier, B., and Jourdain, N. C.: Mercator Global Eddy Permitting Ocean Reanalysis GLOS1V1: Description and Results, *Mercat. Oc. Quart. Newslett.*, 36, 15–28, 2010.
- Fiebig, J., Chiodini, G., Caliro, S., Rizzo, A., Spangenberg, J., and Hunziker, J. C.: Chemical and isotopic equilibrium between  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$  in fumarolic gas discharges: Generation of  $\text{CH}_4$  in arc magmatic-hydrothermal systems, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 68, 2321–2334, 2004.
- Fourré, E., Allard, P., Jean-Baptiste, P., Cellura, D., and Parello, F.:  $\text{H}^3\text{e}/\text{H}^4\text{e}$  Ratio in Olivines from Linosa, Ustica, and Pantelleria Islands (Southern Italy), *J. Geol. Res.*, 2012, 1–8, 2012.

- GEOTRACE: GEOTRACES – An international study of the global marine biogeochemical cycles of trace elements and their isotopes, *Chemie der Erde – Geochemistry*, 67, 85–131, 2007.
- Goodman, P. J.: The Role of North Atlantic Deep Water Formation in an OGCM's Ventilation and Thermohaline Circulation, *J. Phys. Oceanogr.*, 28, 1759–1785, 1998.
- Graham, D. W.: Noble Gas Isotope Geochemistry of Mid-Ocean Ridge and Ocean Island Basalts: Characterization of Mantle Source Reservoirs, *Rev. Mineral. Geochem.*, 47, 247–317, 2002.
- Herrmann, M., Sevault, F., Beuvier, J., and Somot, S.: What induced the exceptional 2005 convection event in the northwestern Mediterranean basin? Answers from a modeling study, *J. Geophys. Res.*, 115, C12051, doi:10.1029/2010JC006162, 2010.
- Herrmann, M. J. and Somot, S.: Relevance of ERA40 dynamical downscaling for modeling deep convection in the Mediterranean Sea, *Geophys. Res. Lett.*, 35, L04607, doi:10.1029/2007GL032442, 2008.
- Hilton, D. R., Fischer, T. P., and Marty, B.: Noble Gases and Volatile Recycling at Subduction Zones, *Rev. Mineral. Geochem.*, 47, 319–370, doi:10.2138/rmg.2002.47.9, 2002.
- Jähne, B., Heinz, G., and Dietrich, W.: Measurement of the diffusion coefficients of sparingly soluble gases in water, *J. Geophys. Res.*, 92, 10767, doi:10.1029/JC092iC10p10767, 1987a.
- Jähne, B., Münnich, K. O., Bössinger, R., Dutzi, A., Huber, W., and Libner, P.: On the parameters influencing air-water gas exchange, *J. Geophys. Res.*, 92, 1937, doi:10.1029/JC092iC02p01937, 1987b.
- Jamous, D., Mémerly, L., Andrié, C., Jean-Baptiste, P., and Merlivat, L.: The distribution of helium 3 in the deep western and southern Indian Ocean, *J. Geophys. Res.*, 97, 2243, doi:10.1029/91JC02062, 1992.
- Jean-Baptiste, P., Charlou, J., Stievenard, M., Donval, J., Bougault, H., and Mevel, C.: Helium and methane measurements in hydrothermal fluids from the mid-Atlantic ridge: The Snake Pit site at 23° N, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 106, 17–28, doi:10.1016/0012-821X(91)90060-U, 1991a.
- Jean-Baptiste, P., Charlou, J. L., Stievenard, M., Donval, J., Bougault, H., and Mevel, C.: Helium and methane measurements in hydrothermal fluids from the Mid Atlantic Ridge: the SNAKE PIT site at 23° N, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 106, 17–28, 1991b.
- Jean-Baptiste, P., Mantis, F., Memery, L., and Jamous, D.: Helium-3 and CFC in the Southern Ocean: tracers of water masses, *Mar. Chem.*, 35, 137–150, 1992.
- Jean-Baptiste, P., Dapoigny, A., Stievenard, M., Charlou, J. L., Fouquet, Y., Donval, J. P., and Auzende, J. M.: Helium and oxygen isotope analyses of hydrothermal fluids from the East Pacific Rise between 17° S and 19° S, *Geo-Mar. Lett.*, 17, 213–219, 1997.
- Jean-Baptiste, P., Fourré, E., Metzl, N., Terson, J., and Poisson, A.: Red Sea deep water circulation and ventilation rate deduced from the 3He and 14C tracer fields, *J. Mar. Syst.*, 48, 37–50, 2004.
- Jenkins, D. J., Wolever, T. M., Leeds, A. R., Gassull, M. A., Haisman, P., Dilawari, J., Goff, D. V., Metz, G. L., and Alberti, K. G.: Dietary fibres, fibre analogues, and glucose tolerance: importance of viscosity., *Tech. Rep.*, 6124, doi:10.1136/bmj.1.6124.1392, 1978.
- Jenkins, W. and Clarke, W.: The distribution of 3He in the western Atlantic ocean, *Deep-Sea Res. Oceanogr. Abstr.*, 23, 481–494, 1976.
- Jenkins, W. J.: Tritium-helium dating in the sargasso sea: a measurement of oxygen utilization rates., *Science (New York, NY)*, 196, 291–2, 1977.
- Jenkins, W. J.: The use of Anthropogenic Tritium and He-3 to Study Sub-Tropical Gyre Ventilation and Circulation, *Philos. T. R. Soc. A*, 325, 43 – 61, 1988.
- Kato, Y., Fujinaga, K., Nakamura, K., Takaya, Y., Kitamura, K., Ohta, J., Toda, R., Nakashima, T., and Iwamori, H.: Deep-sea mud in the Pacific Ocean as a potential resource for rare-earth elements, *Nature Geosci.*, 4, 535–539, 2011.
- Kipfer, R., Aeschbach-Hertig, W., Peeters, F., and Stute, M.: Noble Gases in Lakes and Ground Waters, *Rev. Mineral. Geochem.*, 47, 615–700, 2002.
- Lebeaupin Brossier, C., Béranger, K., Deltel, C., and Drobinski, P.: The Mediterranean response to different space-time resolution atmospheric forcings using perpetual mode sensitivity simulations, *Oc. Modell.*, 36, 1–25, 2011.
- Locarnini, R. A., Mishonov, A. V., Antonov, J. I., Boyer, T. P., and Garcia, H. E.: World Ocean Atlas 2005, Volume 1: Temperature, edited by: Levitus, S., NOAA Atlas NESDIS 61, US Government Printing Office, Washington, DC, 182 pp., 2006.
- Ludwig, W., Dumont, E., Meybeck, M., and Heussner, S.: River discharges of water and nutrients to the Mediterranean and Black Sea: Major drivers for ecosystem changes during past and future decades?, *Prog. Oceanogr.*, 80, 199–217, 2009.
- Lupton, J.: Hydrothermal helium plumes in the Pacific Ocean, *J. Geophys. Res.*, 103, 15853, doi:10.1029/98JC00146, 1998.
- Lupton, J., de Ronde, C., Sprovieri, M., Baker, E. T., Bruno, P. P., Italiano, F., Walker, S., Faure, K., Leybourne, M., Britten, K., and Greene, R.: Active hydrothermal discharge on the submarine Aeolian Arc, *J. Geophys. Res.*, 116, B02102, doi:10.1029/2010JB007738, 2011.
- Lupton, J. E.: Helium-3 in the Guaymas Basin: Evidence for injection of mantle volatiles in the Gulf of California, *J. Geophys. Res.*, 84, 7446, doi:10.1029/JB084iB13p07446, 1979.
- Lupton, J. E.: A Far-Field Hydrothermal Plume from Loihi Seamount, *Science*, 272, 976–979, 1996.
- Lupton, J. E., Weiss, R. F., and Craig, H.: Mantle helium in the Red Sea brines, *Nature*, 266, 244–246, 1977a.
- Lupton, J. E., Weiss, R. F., and Craig, H.: Mantle helium in hydrothermal plumes in the Galapagos Rift, *Nature*, 267, 603–604, 1977b.
- Madec, G. and NEMO-Team.: Note du Pôle de modélisation, Institut Pierre-Simon Laplace (IPSL), France, NEMO Ocean Engine, 27, ISSN N1288-1619, 2008.
- Martelli, M., Caracausi, A., Paonita, A., and Rizzo, A.: Geochemical variations of air-free crater fumaroles at Mt Etna: New inferences for forecasting shallow volcanic activity, *Geophys. Res. Lett.*, 35, L21302, doi:10.1029/2008GL035118, 2008.
- MEDAR-MedAtlas-group: Medar-MedAtlas Protocol (Version 3) Part I: Exchange Format and Quality Checks for Observed Profiles, *P. Rap. Int. IFREMER/TMSI/IDM/SIS002-006*, 50, 2002.
- Palmiéri, J., Orr, J. C., Dutay, J.-C., Béranger, K., Schneider, A., Beuvier, J., and Somot, S.: Simulated anthropogenic CO<sub>2</sub> storage and acidification of the Mediterranean Sea, *Biogeosciences*, 12, 781–802, doi:10.5194/bg-12-781-2015, 2015.
- Parello, F., Allard, P., D'Alessandro, W., Federico, C., Jean-Baptiste, P., and Catani, O.: Isotope geochemistry of Pantelleria volcanic fluids, Sicily Channel rift: a mantle volatile end-member

- for volcanism in southern Europe, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 180, 325–339, 2000.
- Rhein, M., Send, U., Klein, B., and Krahnemann, G.: Interbasin deep water exchange in the western Mediterranean. *J. Geophys. Res.*, 104, 23495–23508, 1999.
- Rixen, M., Beckers, J. M., Levitus, S., Antonov, J., Boyer, T., Mailard, C., Fichaut, M., Balopoulos, E., Iona, S., Dooley, H., Garcia, M. J., Manca, B., Giorgetti, A., Manzella, G., Mikhailov, N., Pinardi, N., and Zavatarelli, M.: The Western Mediterranean Deep Water: A proxy for climate change, *Geophys. Res. Lett.*, 32, 1–4, 2005.
- Roether, W. and Lupton, J. E.: Tracers confirm downward mixing of Tyrrhenian Sea upper waters associated with the Eastern Mediterranean Transient, *Ocean Sci.*, 7, 91–99, doi:10.5194/os-7-91-2011, 2011.
- Roether, W., Roussenov, V. M., and Well, R.: A tracer study of the thermohaline circulation of the eastern Mediterranean, *Oc. Proc. Clim. Dynam.*, 371–394, 1994.
- Roether, W., Manca, B. B., Klein, B., Bregant, D., Georgopoulos, D., Beitzel, V., Kovacevic, V., and Luchetta, A.: Recent Changes in Eastern Mediterranean Deep Waters, *Science*, 271, 333–335, 1996.
- Roether, W., Well, R., Putzka, A., and Rüth, C.: Component separation of oceanic helium, *J. Geophys. Res.*, 103, 27931–27946, doi:10.1029/98JC02234, 1998.
- Roether, W., Well, R., Putzka, A., and Rüth, C.: Correction to “Component separation of oceanic helium” by Wolfgang Roether, Roland Well, Alfred Putzka, and Christine Rüth, *J. Geophys. Res.*, 106, 4679–4679, 2001.
- Roether, W., Klein, B., Manca, B. B., Theocharis, A., and Kioroglou, S.: Transient Eastern Mediterranean deep waters in response to the massive dense-water output of the Aegean Sea in the 1990s, *Prog. Oceanogr.*, 74, 540–571, 2007.
- Roether, W., Jean-Baptiste, P., Fourré, E., and Sültenfuß, J.: The transient distributions of nuclear weapon-generated tritium and its decay product  $^3\text{He}$  in the Mediterranean Sea, 1952–2011, and their oceanographic potential, *Ocean Sci.*, 9, 837–854, doi:10.5194/os-9-837-2013, 2013.
- Roether, W., Klein, B., and Hainbucher, D.: The Eastern Mediterranean Transient: Evidence for Similar, *Am. Geophys. Union*, 12, 75–83, 2014.
- Rüth, C., Well, R., and Roether, W.: Primordial in South Atlantic deep waters from sources on the Mid-Atlantic Ridge, *Deep-Sea Res. Pt. I*, 47, 1059–1075, 2000.
- Sano, T., Hataya, T., Terai, Y., and Shikata, E.: Hop stunt viroid strains from dapple fruit disease of plum and peach in Japan, *J. Gen. Virol.*, 70, 1311–9, 1989.
- Sano, Y. and Wakita, H.: Geographical distribution of  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ratios in Japan: Implications for arc tectonics and incipient magmatism, *J. Geophys. Res.*, 90, 8729, doi:10.1029/JB090iB10p08729, 1985.
- Sano, Y., Wakita, H., Ohsumi, T., and Kusakabe, M.: Helium isotope evidence for magmatic gases in Lake Nyos, Cameroon, *Geophys. Res. Lett.*, 14, 1039–1041, 1987.
- Schlosser, P. and Winckler, G.: Noble Gases in Ocean Waters and Sediments, *Rev. Mineral. Geochem.*, 47, 701–730, 2002.
- Schlosser, P., Bullister, J. L., and Bayer, R.: Studies of deep water formation and circulation in the Weddell Sea using natural and anthropogenic tracers, *Mar. Chem.*, 35, 97–122, 1991.
- Shimizu, A., Sumino, H., Nagao, K., Notsu, K., and Mitropoulos, P.: Variation in noble gas isotopic composition of gas samples from the Aegean arc, Greece, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 140, 321–339, 2005.
- Soto-Navarro, J., Somot, S., Sevault, F., Beuvier, J., Béranger, K., Criado-Aldeanueva, F., and García-Lafuente, J.: Evaluation of regional ocean circulation models for the Mediterranean Sea at the Strait of Gibraltar : volume transport and thermohaline properties of the outflow, *Clim. Dynam.*, 44, 1277–1292, doi:10.1007/s00382-014-2179-4, 2014.
- Srinivasan, A., Top, Z., Schlosser, P., Hohmann, R., Iskandarani, M., Olson, D. B., Lupton, J. E., and Jenkins, W. J.: Mantle  $^3\text{He}$  distribution and deep circulation in the Indian Ocean, <https://dararchive.mblwhoilibrary.org/handle/1912/3711>, 2004.
- Tagliabue, A., Bopp, L., Dutay, J.-C., Bowie, A. R., Chever, F., Jean-Baptiste, P., Bucciarelli, E., Lannuzel, D., Remenyi, T., Sarthou, G., Aumont, O., Gehlen, M., and Jeandel, C.: Hydrothermal contribution to the oceanic dissolved iron inventory, *Nat. Geosci.*, 3, 252–256, 2010.
- Taylor, S. and McLennan, S.: *The Continental Crust, Its composition and evolution, an examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks*, Blackwell, Oxford, 312 pp., 1985.
- Tedesco, D. and Scarsi, P.: Intensive gas sampling of noble gases and carbon at Vulcano Island (southern Italy), *J. Geophys. Res.*, 104, 10499, doi:10.1029/1998JB900066, 1999.
- Tedesco, D., Miele, G., Sano, Y., and Toutain, J. P.: Helium isotopic ratio in Vulcano island fumaroles: temporal variations in shallow level mixing and deep magmatic supply, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 64, 117–128, 1995.
- Top, Z. and Clarke, W. B.: Helium, neon, and tritium in the Black Sea, *J. Mar. Res.*, 41, 1–17, 1983.
- Top, Z., Östlund, G., Pope, L., and Grall, C.: Helium isotopes, neon and tritium in the Black Sea: A comparison with the 1975 observations, *Deep-Sea Res. Pt. A*, 38, S747–S759, 1991.
- Torgersen, T.: Terrestrial helium degassing fluxes and the atmospheric helium budget: Implications with respect to the degassing processes of continental crust, *Chem. Geol.*, 79, 1–14, 1989.
- Torgersen, T.: Continental degassing flux of  $^4\text{He}$  and its variability, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 11, Q06002, doi:10.1029/2009GC002930, 2010.
- Vörösmarty, C. J., Fekete, B. M., and Tucker, B. A.: *Global River Discharge Database (RivDIS V1.0)*, International Hydrological Program, Global Hydrological Archive and Analysis Systems, UNESCO, Paris, 1996.
- Wanninkhof, R.: Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean, *J. Geophys. Res.*, 97, 7373, doi:10.1029/92JC00188, 1992.
- Weiss, R. F.: Solubility of helium and neon in water and seawater, *J. Chem. Engin. Data*, 16, 235–241, 1971.
- Well, R., Lupton, J., and Roether, W.: Crustal helium in deep Pacific waters, *J. Geophys. Res.*, 106, 14165, doi:10.1029/1999JC000279, 2001.
- Winckler, G., Suess, E., Wallmann, K., de Lange, G. J., Westbrook, G. K., and Bayer, R.: Excess helium and argon of radiogenic origin in Mediterranean brine basins, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 151, 225–231, 1997.

### 4.3 Simulation of the mantle and crustal helium isotope signature in the Mediterranean Sea using a high-resolution regional circulation model

---

\*\*\*





## Chapitre 5

# Modélisation de la distribution du radiocarbone naturel et anthropique en mer Méditerranée

### Sommaire

---

5.1	Introduction	72
5.2	Résumé de l'article	72
5.3	<i>High resolution regional modeling of natural and anthropogenic radiocarbon in the Mediterranean Sea</i>	74

---

## 5.1 Introduction

Dans les chapitres précédents, nous avons simulé deux traceurs océaniques (tritium et hélium-3) avec des fonctions d'entrées différentes, ce qui nous a permis d'étudier et de diagnostiquer différents processus de la dynamique océanique et contraindre des flux géochimiques (comme détaillé dans les chapitres précédents). Le tritium utilisé pour étudier la circulation océanique permet d'appréhender des processus avec des échelles de temps courtes, étant donné sa demi-vie de 12.4 ans et la nature de sa fonction d'entrée.

Dans cette partie nous allons nous intéresser à des échelles de temps beaucoup plus longues avec la modélisation du carbone-14. Le  $^{14}\text{C}$ , est un traceur historique en océanologie (Toggweiler et al., 1989a). Par exemple les premiers calculs pour estimer le taux net du mélange vertical des eaux profondes ont été faites avec le  $^{14}\text{C}$  (Munk, 1966; Craig, 1969).

Le carbone-14 est l'isotope instable du carbone, il se désintègre spontanément avec un temps de demi-vie de  $5734 \pm 40$  ans. Le  $^{14}\text{C}$  permet d'étudier et diagnostiquer la dynamique océanique à des échelles qui vont du cycle saisonnier comme la circulation des eaux de surfaces, le transport vertical et les processus de mélanges (Naegler, 2009; Muller et al., 2006; Rodgers et al., 1997; Guilderson et al., 1998) à l'échelle décennale ou centennale (Hesshaimer and Levin, 2000; Stuiver et al., 1983). De plus, le  $^{14}\text{C}$  est piégé dans les sédiments ou les coraux (carbonate de Ca,  $\text{CaCO}_3$ , sous forme d'aragonite), ce qui permet de l'utiliser sur des échelle de temps beaucoup plus longues (Mariotti et al., 2013). Le  $^{14}\text{C}$  apporte aussi des informations sur le flux air-mer de carbone atmosphérique (Levin et al., 2010).

Le  $^{14}\text{C}$  est produit en permanence dans la haute atmosphère par des réactions entre les noyaux d'azote et les neutrons cosmiques ( $^{14}\text{N} + n \rightarrow ^{14}\text{C} + p$ ), avec un taux de production annuel d'environ  $1,40 \times 10^{15}$  Bq (UNSCEAR, 2008). En absence de perturbation anthropique la quantité de  $^{14}\text{C}$  dans l'atmosphère reste relativement constante au cours des derniers millénaires, car la production de carbone-14 est compensée par sa désintégration radioactive, selon la loi suivante :

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t},$$

où  $N(t)$  est le nombre de noyaux restant à la date  $t$ ,  $N_0$  le nombre de noyaux à la date  $t=0$  et  $\lambda$  la constante radioactive.

Les inventaires atmosphériques de  $^{14}\text{C}$  ont par ailleurs été largement perturbés depuis le début de l'ère industrielle par deux événements, i) l'effet Suess, lié à l'utilisation de carbone ancien issu des combustibles fossiles, de teneur quasi-nulle en  $^{14}\text{C}$  qui ont diminué les teneurs du carbone-14 dans l'atmosphère. Et à l'inverse ii) des quantités très importantes de  $^{14}\text{C}$  ont été rejetées dans l'atmosphère durant les essais nucléaires réalisées dans les années soixante. Déterminer la distribution de ces différentes composantes n'est pas simple dans les observations. Nous avons utilisé l'approche de modélisation pour nous aider à mieux caractériser la contribution relative des différentes composantes du  $^{14}\text{C}$ .

Cette section est constituée de l'article Ayache et al. (2016b) publié au journal Biogeosciences Discuss (BGD) :

**Ayache, M.,** Dutay, J.-C., Mouchet, A., Tisnérat-Laborde, N., Montagna, P., Tanhua, T., Siani, G., and Jean-Baptiste, P. : High resolution regional modeling of natural and anthropogenic radiocarbon in the Mediterranean Sea, Biogeosciences Discuss., doi :10.5194/bg-2016-444, in review, 2016.

## 5.2 Résumé de l'article

Dans cette étude, nous avons modélisé la distribution du carbone-14 pour la première fois en Méditerranée avec un modèle à haute résolution (NEMO-MED12,  $1/12^\circ$  de résolution horizontale  $\sim 6-8$  km). Nous avons utilisé l'approche de modélisation de  $^{14}\text{C}$  à l'échelle globale proposée par Toggweiler et al. (1989a,b) et Mouchet (2013), dans laquelle le rapport  $^{14}\text{R}$  ( $\text{R} = ^{14}\text{C}/\text{C}$ ) est transporté dans le modèle au lieu de transporter les deux traceurs  $^{14}\text{C}$  et  $^{12}\text{C}$  séparément.

Cette approche est basée sur deux hypothèses principales, i) le Carbone Inorganique Dissous (DIC) est constant et homogène dans la colonne d'eau, ii) les processus de fractionnement air-mer et l'activité biologique peuvent être ignorés (Mouchet, 2013; Toggweiler et al., 1989a). La première hypothèse réduit

la capacité du modèle à estimer l'inventaire total de  $^{14}\text{C}$  et de l'absorption de  $^{14}\text{R}$  des bombes (Mouchet, 2013), mais n'affecte pas beaucoup la distribution de  $^{14}\text{C}$  dans l'océan (Maier-Reimer et al., 1993; Orr et al., 2001; Mouchet, 2013). Plusieurs études de modélisation ont utilisé l'approche de Toggweiler et al. (1989a) pour simuler le transport du  $^{14}\text{C}$  dans l'océan (Mouchet, 2013; Muller et al., 2006; Butzin et al., 2005; Orr et al., 2001; England and Rahmstorf, 1999; Maier-Reimer et al., 1993). Pour l'instant aucune étude régionale de simulation du radiocarbone n'avait été réalisée.

Cette étude fournit un aperçu descriptif de la distribution du  $^{14}\text{C}$  en mer Méditerranée durant la période de pré-bombe (avant 1950) et jusqu'à la situation actuelle avec des simulations comprises entre 1765 et 2011, et couvrant ainsi les périodes de l'effet Suess et du pic des bombes dans les années soixante. Cette simulation fournit un diagnostic supplémentaire de la dynamique océanique simulée par le modèle NEMO-MED12, et plus de contraintes sur la circulation thermohaline en mer Méditerranée.

Le modèle nous a fourni une distribution de  $^{14}\text{C}$  naturel, avant le signal des bombes, pour laquelle peu de données existent. On obtient toutefois une différence de l'ordre  $10\text{‰}$  par rapport aux données in-situ existantes, mais les gradients observés entre les différents bassins peuvent être considérés comme réalistes.

Les résultats montrent que le modèle NEMO-MED12 reproduit bien la distribution de  $^{14}\text{C}$  durant la période du pic des bombes et la distribution actuelle de  $^{14}\text{C}$  en mer Méditerranée par rapport aux observations in-situ. La propagation du signal des bombes distingue les caractéristiques de ventilation des différents sous-bassins, et les nouvelles données de coraux représentent une contrainte intéressante pour notre modèle. La modélisation du  $^{14}\text{C}$  nous a permis aussi d'étudier l'impact de la variabilité inter-annuelle de la distribution du radiocarbone en mer Méditerranée, et plus particulièrement celle reliée à l'EMT. La simulation de l'événement EMT révèle une augmentation significative de la concentration de  $^{14}\text{C}$  (de plus de  $60\text{‰}$ ) dans les eaux profondes de sous-bassin Levantin. L'EMT affecte aussi le signal des eaux intermédiaires dans le bassin occidental (valeur jusqu'à  $10\text{‰}$ ). Les résultats du modèle montrent que le transport vertical des eaux de surface est plus important au début des années 1990, ce qui suggère une contribution majeure de l'EMT dans l'accumulation du radiocarbone dans les eaux profondes de la Méditerranée orientale.

5.3 *High resolution regional modeling of natural and anthropogenic radiocarbon in the Mediterranean Sea*



# High resolution regional modeling of natural and anthropogenic radiocarbon in the Mediterranean Sea

Mohamed Ayache<sup>1</sup>, Jean-Claude Dutay<sup>1</sup>, Anne Mouchet<sup>1</sup>, Nadine Tisnérat-Laborde<sup>1</sup>, Paolo Montagna<sup>2</sup>, Toste Tanhua<sup>3</sup>, Giuseppe Siani<sup>4</sup>, and Philippe Jean-Baptiste<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement LSCE/IPSL, CEA-CNRS-UVSQ, Université Paris-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France.

<sup>2</sup>Istituto di Scienze Marine, CNR, Bologna, Italy

<sup>3</sup>GEOMAR Helmholtz Centre for Ocean Research Kiel, Dusternbrooker Weg 20, 24105 Kiel, Germany.

<sup>4</sup>Laboratoire Interactions et Dynamique des Environnements de Surface IDES, UMR 8148 CNRS- Université Paris-Sud 11, Orsay, France.

*Correspondence to:* M Ayache (mohamed.ayache@lsce.ipsl.fr)

**Abstract.** A high-resolution dynamical model (NEMO-MED12) was used to give the first simulation of the distribution of radiocarbon ( $^{14}\text{C}$ ) across the whole Mediterranean Sea. The simulation provides a descriptive overview of both the natural pre-bomb  $^{14}\text{C}$  and the entire anthropogenic radiocarbon transient generated by the atmospheric bomb tests performed in the 1950s and early 1960s. The simulation was run until 2010 to give the post-bomb distribution. The results are compared to available in-situ measurements and proxy-based reconstructions. The radiocarbon simulation allows an additional and independent test of the dynamical model, NEMO-MED12, and its performance to produce the thermohaline circulation and deep-water ventilation. The model produces a generally realistic distribution of radiocarbon when compared with available in-situ data. The results demonstrate the major influence of the flux of Atlantic water through the strait of Gibraltar on the inter-basin natural radiocarbon distribution, and characterize the ventilation of intermediate and deep water ventilation especially through the propagation of the anthropogenic radiocarbon signal. We explored the impact of the interannual variability on the radiocarbon distribution during the Eastern Mediterranean transient event (EMT). It reveals a significant increase in  $^{14}\text{C}$  concentration (by more than 60 %) in the Aegean deep water, and at intermediate level (value up to 10 %) in the western basin. The model shows that the EMT makes a major contribution to the accumulation of radiocarbon in the eastern Mediterranean deep waters.

## 1 Introduction

The Mediterranean region has been identified as a hot-spot for future climatic changes (Giorgi, 2006; Giorgi and Lionello, 2008; MerMex-Group, 2011; Diffenbaugh and Giorgi, 2012). Because this mid-latitude almost-enclosed sea is surrounded by countries with high population growth to the south and highly industrialized countries to the north, it is under strong anthropogenic pressures. This stress is expected to intensify due to factors such as warming and substantial precipitation decrease (Attané and Courbage, 2004). In the context of global change (IPCC, 2013) we need to improve our understanding of how changes in the climate and circulation of the Mediterranean Sea interact with the biogeochemical processes that define its functioning.



The Mediterranean Sea can be considered as a "miniature ocean", where global change can be studied at smaller/shorter spatial and temporal scales ( $\sim 100$  yr compared to more than 1000 yr for the global ocean (e.g., Millot and Taupier-Letage, 2005). The Mediterranean Sea has a well-defined overturning circulation with distinct surface, intermediate and deep water masses circulating in the western and the eastern basins, and varying at interannual time scales. This makes it an excellent test bed for studying basic processes that will also affect the global thermohaline circulation.

The general circulation of the Mediterranean Sea is driven by the high rates of evaporation (the mean evaporation exceeds the mean precipitation) (Millot and Taupier-Letage, 2005). This process transforms warm Atlantic surface water (AW) into cooler and saltier Mediterranean water (Lascaratos et al., 1999), and leads AW to sink offshore in specific northern zones of the Western and Eastern Basins. The Levantine Intermediate Water (LIW) represents one of the main water masses of the Mediterranean Sea. It spreads throughout the entire Mediterranean basin at intermediate depths (between  $\sim 150$  and 700 m) (Pinardi and Masetti, 2000), and is the major contributor to the Mediterranean outflow into the North Atlantic (Bryden and Stommel, 1984). Furthermore, the LIW participates in the deep convection processes of the Western Mediterranean deep water (WMDW) occurring in the Gulf of Lions, and the Adriatic sub-basin for the Eastern Mediterranean deep water (EMDW) (Millot and Taupier-Letage, 2005). The formation of deep water in the Mediterranean Sea is also characterized by interannual/decadal variability such as the Eastern Mediterranean Transient (EMT) event, known to create a major shift in deep water formation in the East Mediterranean Sea (EMed) at the beginning of the 1990s (Roether et al., 1996, 2007; Malanotte-Rizzoli et al., 1999; Lascaratos et al., 1999; Theocharis et al., 1992; Beuvier et al., 2012a). The EMT describes a change in the formation site for EMDW, when it temporarily switched from the Adriatic to the Aegean sub-basin.

In many respects, the most useful diagnostics of the ventilation of the ocean's interior come from geochemical tracers characterized by simple boundary conditions at the ocean's surface, and conservation in deep water (Key et al., 2004; Sarmiento and Gruber, 2006; Broecker and Peng, 1982). In particular, the passive transient tracers (CFC,  $^{14}\text{C}$ , and tritium) do not affect the water mass densities (as opposed to active tracers such as temperature and salinity). Radiocarbon ( $^{14}\text{C}$ ) is an ideal tracer for studying air-sea gas exchange, and for assessing the ventilation rate of the deep water masses at very long timescales (Toggweiler et al., 1989a, b).

Radiocarbon ( $^{14}\text{C}$ ) is naturally formed by the reaction between nitrogen atoms in the atmosphere and slow-moving neutrons produced by a whole cascade of nuclear reactions between cosmic radiation and molecules in the upper atmosphere. Radiocarbon is not produced in the ocean's interior. All  $^{14}\text{C}$  enters the ocean from the atmosphere through gas exchange with surface water with an equilibration time of 7-10 years (Broecker and Peng, 1982; Mahadevan, 2001). Radioactive decay of  $^{14}\text{C}$  (the half-life being 5730 yr) reduces its concentration over time in the water column. Over the last 150 years, the natural distribution of radiocarbon has been disturbed by i) the dilution of atmospheric  $^{14}\text{C}$  by the release of fossil fuel  $\text{CO}_2$ , depleted in  $^{14}\text{C}$  (the Suess Effect; Suess, 1955), and ii) the production of bomb  $^{14}\text{C}$  by thermonuclear weapon testing in the late 1950s and early 1960s. The latter strongly increased the  $^{14}\text{C}$  levels in the atmosphere (Rafter and Fergusson, 1957), and consequently the gradient between surface and subsurface waters (e.g., Broecker et al., 1985).

Knowledge of the timescale of the thermohaline circulation is of central importance in the debate on the sequestration of anthropogenic carbon in the deep ocean. The radiocarbon concentration in the oceanic water masses is an invaluable tool allowing



us to study the thermohaline circulation from the seasonal cycle, i.e., the near-surface circulation, vertical transport, and mixing (Naegler, 2009; Muller et al., 2006; Rodgers et al., 1997; Guilderson et al., 1998) at decadal and centennial timescales (e.g., Levin and Hesshaimer, 2000; Stuiver et al., 1983). Radiocarbon plays a crucial role in carbon cycle investigations allowing us to assess the carbon fluxes between reservoirs (e.g., Levin et al., 2010), and the description of the air-sea gas exchange process (e.g., Wanninkhof, 1992; Sweeney et al., 2007).

Understanding the spatiotemporal variation of radiocarbon (Broecker and Peng, 1982) allows us to determine the ages of different water masses and to establish the overturning timescale and water-mass renewal time for individual basins and the global ocean (e.g., Matsumoto et al., 2004). Unlike other tracers, such as tritium, the  $^{14}\text{C}$  in ocean surface water is not in equilibrium with atmosphere; this means that the surface ocean does not have the same  $^{14}\text{C}$  age as the atmosphere (i.e., not zero age). This difference, also known as the "radiocarbon reservoir age" is caused both by the delay in exchange rates between atmospheric  $\text{CO}_2$  and the carbonate system (Broecker and Peng, 1982), and the dilution effect due to the mixing of surface waters with intermediate or deep waters depleted in  $^{14}\text{C}$  during seasonal vertical convection or upwelling, respectively. Indeed, when surface waters are isolated from the atmosphere, the radiocarbon clock begins to tick and  $^{14}\text{C}$  content of water gradually decays.

Radiocarbon observations have played a crucial role as an experimental tool revealing the spatial and temporal variability of carbon sources and sinks (Roether et al., 1980). Observational programmes (e.g., GEOSECS, WOCE and TTO) have provided snapshots of the large-scale distribution of radiocarbon in the world's oceans. However, few  $^{14}\text{C}$  measurements have been made in the Mediterranean. Broecker and Gerard (1969) provided the first characterization of the natural radiocarbon in the surface and intermediate waters of the whole Mediterranean Sea from in-situ observations. More studies tried to determine the sea-surface radiocarbon reservoir ages of the Mediterranean, which are mainly affected by the Atlantic surface waters entering at Gibraltar, and/or by local factors related to freshwater input from rivers (Siani et al., 2000). The first  $^{14}\text{C}$  reservoir age ( $360 \pm 80$  yr) was calculated by Broecker and Olson (1961) using the pre-bomb shells collected along the Algerian continental shelf. Later, Delibrias (1985) obtained an average  $^{14}\text{C}$  reservoir age of  $350 \pm 35$  yr through the analysis of pre-bomb mollusc shells from the French and Algerian shelves. The average marine reservoir age for the whole Mediterranean Sea was estimated by Siani et al. (2000) to be some  $390 \pm 85$  yr.

Finally, mollusc shells were also used to yield a more significant dataset for the Mediterranean Sea with a mean sea-surface reservoir  $^{14}\text{C}$  age of  $400 \pm 16$  yr (Reimer and McCormac, 2002). More recently, the first annually-resolved sea-surface  $^{14}\text{C}$  record was obtained from a 50-year-old shallow-water coral (*Cladocora caespitosa*) from the western Mediterranean Sea, covering the pre- and post-bomb period (Tisnérat-Laborde et al., 2013). However, all these observations are discrete both in time and/or space, they cannot give a clear description of radiocarbon evolution between the past and the actual situation now at either the regional or the global scale.

Although box-models have been extensively used to quantify the radiocarbon inventory (e.g., Broecker and Gerard, 1969; Craig, 1969), their application in deriving the oceanic distribution of radiocarbon is limited due to their very simple parameterization. On the other hand, numerical modelling gives us a clear 4-D description of the water column, which provides an additional opportunity to better understand the  $^{14}\text{C}$  distribution in seawater.





Several different ocean models have previously been used to study the global radiocarbon distribution (e.g., Toggweiler et al., 1989a, b; Duffy et al., 1995; Mouchet, 2013). However, these studies used coarse-resolution models which could not represent satisfactorily the critical spatial and temporal scales of circulation in the Mediterranean Sea.

Here, we used a high-resolution regional model (NEMO-MED12, horizontal resolution  $1/12^\circ$ ,  $\sim 7$  km) of the entire Mediterranean Sea (Beuvier et al., 2010, 2012a). This model has been used previously for biogeochemical studies (Ayache et al., 2015b; Guyennon et al., 2015; Ayache et al., 2015a; Palmiéri et al., 2015; Ayache et al., 2016) and dynamical application (Soto-Navarro et al., 2014; Beuvier et al., 2012a; Lebeaupin Brossier et al., 2011). Here, we use the model to provide the first simulation of radiocarbon distribution and the related reservoir age. The simulation covers the different states of  $^{14}\text{C}$  from the steady natural distribution to the Suess effect, the  $^{14}\text{C}$  bomb peak in the 1960s, and the post-bomb distribution until 2011. Our model results are compared to available  $^{14}\text{C}$  measurements of seawater and marine carbonates reported by Broecker and Gerard (1969), Stuiver et al. (1983), Siani et al. (2000) and Tanhua et al. (2013), and to a 50-year high resolution  $^{14}\text{C}$  record obtained from a shallow-water coral specimen (Tisnérat-Laborde et al., 2013).

Our work highlights the impact of anthropogenic perturbation ( $^{14}\text{C}$  bomb peak and the Suess effect) on the radiocarbon distribution across the whole Mediterranean Sea, as well as the regional response across the different sub-basins. In addition, the simulation provides: i) constraints on the  $^{14}\text{C}$  air-sea transfer; ii) a descriptive overview of the Mediterranean  $^{14}\text{C}$  distribution, which gives an additional improvement of in-situ data interpretation, and iii) more perspectives on the impact of the interannual variability of the Mediterranean thermohaline circulation (e.g., EMT event) on the modelled  $^{14}\text{C}$  distribution.

Furthermore, this study is part of the work under way to assess the robustness of the NEMO-MED12 model, and its use in studying the thermohaline circulation and the biogeochemical cycles in the Mediterranean Sea. The overarching objective of this work is to predict the future evolution of this basin under the increasing anthropogenic pressure.

## 2 Method

### 2.1 Circulation model

The Nucleus for European Modelling of the Ocean (NEMO) is a free surface-ocean circulation model (Madec and NEMO-Team., 2008). Here, it is used in its Mediterranean configuration called NEMO-MED12 (Beuvier et al., 2012a) with a horizontal resolution  $1/12^\circ$  ( $\sim 7$  km), and 50 vertical z-coordinates ranging from 1 m at the surface to 450 m at depth with partial-step formulation.

NEMO-MED12 covers the whole Mediterranean Sea and includes part of the near Atlantic Ocean (buffer zone) from  $11^\circ\text{W}$  to  $36^\circ\text{E}$  and from  $30^\circ\text{N}$  to  $47^\circ\text{N}$ . The exchange with the Atlantic Ocean occurs through this buffer zone, where 3-D salinity and temperature fields are relaxed to the observed climatology (Beuvier et al., 2012a). The sea surface height (SSH) is restored in the buffer zone from the GLORYS1 reanalysis (Ferry et al., 2010) in order to conserve the Mediterranean Sea water volume. The Black Sea is not explicitly represented in NEMO-MED12 configuration; exchanges with the Black Sea consist of a two-layer flow corresponding to the Dardanelles' net budget estimates of Stanev and Peneva (2002).



The atmospheric forcing of NEMO-MED12 is provided by daily mean fields of momentum, freshwater and heat fluxes from the high resolution atmospheric model (ARPERA) over the period 1958-2013 (Herrmann and Somot, 2008; Herrmann et al., 2010). The sea-surface temperature (SST) and water-flux correction term are applied using ERA-40 (Beuvier et al., 2012a). River runoff is derived from the interannual dataset of Ludwig et al. (2009) and Vörösmarty et al. (1996).

5 The initial conditions (temperature, salinity) are prescribed from the MedAtlas-II (Rixen et al., 2005; MEDAR-MedAtlas-group, 2002) climatology weighted by a low-pass filter with a time window of 10 years between 1955 and 1965 (Beuvier et al., 2012b). For the buffer zone (west of the Strait of Gibraltar) the initial state is based on the World Ocean Atlas 2005 (Antonov et al., 2006; Locarnini et al., 2006).

This model correctly simulates the main structures of the thermohaline circulation of the Mediterranean Sea, with mechanisms having a realistic timescale compared to observations (Ayache et al., 2015a). In particular, tritium (Ayache et al., 2015a) and helium isotope simulations (Ayache et al., 2015b) have shown that the EMT signal from the Aegean sub-basin is realistically simulated during early 1995. However, some aspects of the model still need to be improved: for instance the too-weak formation of Adriatic Deep Water (AdDW), followed by a low contribution to the EMDW in the Ionian sub-basin. In the western basin, the production of WMDW is reliable, but the spreading of the recently ventilated deep water to the south of the basin is too weak.

15 Full details of the model and its parameterizations are reported by Beuvier et al. (2012a, b), Palmiéri et al. (2015) and Ayache et al. (2015a).

## 2.2 The tracer model

The  $^{14}\text{C}$  distribution in the ocean is often expressed as a delta notation relative to the  $^{14}\text{C}/\text{C}$  ratio of the atmosphere ( $\Delta^{14}\text{C} =$  20  $(^{14}\text{R}/\text{Rref} - 1) \times 1000$ ;  $^{14}\text{R}$  is the  $^{14}\text{C}/\text{C}$  ratio of the ocean, and for the purpose of ocean ventilation studies Rref is set to one (Toggweiler et al., 1989a).

Here we use the approach of Toggweiler et al. (1989a, b) in which the ratio  $^{14}\text{R}$  is transported by the model rather than the individual concentrations of C and  $^{14}\text{C}$ . Several model studies adopted the simplified formulation of Toggweiler et al. (1989a) to describe the transport of  $^{14}\text{C}$  in the ocean (Mouchet, 2013; Muller et al., 2006; Butzin et al., 2005; Orr et al., 2001; England and Rahmstorf, 1999; Maier-Reimer et al., 1993).

This approach is based on two main assumptions: i) the Dissolved Inorganic Carbon (DIC) field is constant and homogeneous, and ii) the air-sea fractionation processes and biological activity could be ignored (Mouchet, 2013; Toggweiler et al., 1989a). The first assumption reduces the capacity of the model to estimate the  $^{14}\text{C}$  inventory and the ocean bomb- $^{14}\text{C}$  uptake (Mouchet, 2013) but does not much affect the equilibrium  $^{14}\text{C}$  distribution in the ocean (Maier-Reimer et al., 1993; Orr et al., 30 2001; Mouchet, 2013). Modelled and observed  $^{14}\text{C}$  may be directly compared since the observed  $^{14}\text{R}$  ratios are corrected for the isotopic fractionation once converted to the standard  $\Delta^{14}\text{C}$  notation (Stuiver and Polach, 1977).

This simplified approach is commonly used in model evaluation to critically examine the dynamics of the model (i.e., circulation and ventilation) against in-situ observation; because i) many oceanic  $^{14}\text{C}$  data were obtained either by measuring



$^{14}\text{C}$  in dissolved inorganic carbon in seawater or in corals and mollusc shells, and ii) it can be implemented in the ocean circulation models at relatively low computational cost allowing many sensitivity tests (e.g., Matsumoto et al., 2004).

Radiocarbon is implemented in the model as a passive conservative tracer, which does not affect ocean circulation. Hence its movement can be tracked in an off line mode using the pre-computed transport daily fields (U, V, W) of NEMO-MED12 dynamical model (Beuvier et al., 2012b). A time-step of 20 minutes is applied. The same approach was used to simulate the  $\epsilon\text{Nd}$  (neodymium) distribution in the Mediterranean Sea (Ayache et al., 2016), and the mantle and crustal helium isotope signature (Ayache et al., 2015b), as well as to model the anthropogenic tritium invasion (Ayache et al., 2015a), and CFC and anthropogenic carbon storage (Palmiéri et al., 2015).

Passive tracers are transported in the Mediterranean using a classical advection-diffusion equation, including the sources and sinks. The equation governing the transport of the dissolved inorganic carbon  $^{14}\text{R}$  in the ocean is:

$$\frac{\delta}{\delta t} {}^{14}\text{R} = -\nabla \cdot (u {}^{14}\text{R} - K \nabla {}^{14}\text{R}) - \lambda {}^{14}\text{R}, \quad (1)$$

Where  $\lambda$  is the radiocarbon decay rate,  $u$  the 3-D velocity field, and  $K$  the diffusivity tensor. Since radiocarbon is not produced in the ocean, all  $^{14}\text{C}$  enters the surface water through gas exchange. The radiocarbon flux through the sea-air boundary conditions is proportional to the difference in the ratios between the ocean and the atmosphere (Toggweiler et al., 1989a) and given as:

$$F = \kappa R ({}^{14}\text{R} - {}^{14}\text{Ra}), \quad (2)$$

Where  $F$  is the flux out of the ocean, and  ${}^{14}\text{Ra}$  is the atmospheric  $^{14}\text{C}/\text{C}$  ratio. The transfer velocity  $\kappa R$  for the radiocarbon ratio in Eq. (2) is computed as:

$$\kappa R = \frac{\kappa \text{CO}_2 K_0}{\overline{C_T}} P^a \text{CO}_2 \quad (3)$$

with  $\kappa \text{CO}_2$  being the carbon dioxide transfer velocity,  $K_0$  the solubility of  $\text{CO}_2$  in seawater taken from Weiss (1974),  $P^a \text{CO}_2$  the atmospheric  $\text{CO}_2$  pressure, and  $\overline{C_T}$  the average sea-surface dissolved inorganic carbon concentration, classically set to  $2 \text{ mol m}^{-3}$  (Toggweiler et al., 1989a; Orr et al., 2001; Butzin et al., 2005).

The  $\text{CO}_2$  transfer velocity is computed with the help of surface-level wind speeds,  $w$  ( $\text{m s}^{-1}$ ), using the ARPERA forcing (Herrmann and Somot, 2008; Herrmann et al., 2010) following the Wanninkhof (1992) formulation:

$$\kappa \text{CO}_2 = k_w \times w^2 \sqrt{660/\text{Sc}}, \quad (4)$$

Where  $\text{Sc}$  is the Schmidt number computed with the model S and T fields. The value of the empirical coefficient  $k_w$  depends on the wind field (Toggweiler et al., 1989a; Wanninkhof, 1992; Naegler,



2009). Sensitivity tests were performed to determine the value of the empirical coefficient  $k_w$  among the available values in the literature. Here we have used  $k_w = 0.25 \times (0.01/3600) \text{ s m}^{-1}$  for the radiocarbon simulations in the Mediterranean Sea (wind field from ERA40, (Herrmann et al., 2010)), that value produces the best agreement with available in-situ data for the pre-bomb Mediterranean.

### 5 2.3 Model initialization and forcing

The natural radiocarbon distribution was first simulated using the atmospheric  $^{14}\text{R} = 1$ ; the ocean  $^{14}\text{R}$  is initially set to a constant value of 0.85 ( $\Delta^{14}\text{C} = -150 \text{ ‰}$ , appropriate for the deep ocean; (Key et al., 2004)). An atmospheric  $\text{CO}_2$  of 280 ppm is prescribed for this steady state simulation. These simulations were integrated for 700 years using a 10-year interval of NEMO-MED12 circulation fields between 1965 and 1974 continuously repeated until they reached a quasi-steady state (i.e., the globally averaged drift was less than 0.001 ‰ per year). This forcing period was selected because it does not include any intense interannual variability, such as the event of the Eastern Mediterranean Transient (EMT, Roether et al. (2007); Schroeder et al. (2008)).

Starting from the end of the pre-industrial equilibrium run, the model was integrated from 1765 to 2011 covering the Suess effect (Suess, 1955), the entire radiocarbon ( $^{14}\text{R}$ ) transient generated by the atmospheric nuclear weapon tests performed in the 1950s and early 1960s as well as the anthropogenic  $\text{CO}_2$  increase. The  $^{14}\text{R}$  level in the atmosphere (Fig.1) is taken from Orr et al. (2016) and references cited therein, and the atmospheric  $\text{CO}_2$  from Orr et al. (2001). The radiocarbon values in the buffer zone are prescribed from a global simulation of radiocarbon by Mouchet et al (2016), using a 3-D profile calculated between  $35^\circ\text{N}$  and  $55^\circ\text{N}$  and from  $0^\circ$  to  $46^\circ\text{W}$  (sensitivity tests were made to determine this box in the North Atlantic).

We also performed a sensitivity test on the impact of the EMT events on the radiocarbon distribution in the Mediterranean Sea. Two separate simulations were run for the period between 1990 and 2010 (i.e., covering the EMT event that occurred at the beginning of the 1990s). The NoEMT run was performed using the classical atmospheric forcing from ARPERA, as described in Sect. 2.1.

To improve dense-water fluxes through the Cretan Arc during the EMT (1992-1993) the ARPERA forcings were modified over the Aegean sub-basin (Beuvier et al., 2012a), by increasing mean values as done by Herrmann and Somot (2008) for the Gulf of Lions. More specifically, from November to March for the winters 1991-1992 and 1992-1993, daily surface heat loss was increased by  $40 \text{ W m}^{-2}$ , daily water loss by 1.5 mm and the daily wind stress modulus by  $0.02 \text{ N m}^{-2}$ . These changes accelerate the transfer of surface temperature and salinity perturbations into intermediate and deep layers of the Aegean sub-basin, and improve the dense-water formation in the Aegean sub-basin during the EMT, with more intense mixing from winter convection.



### 3 Results

#### 3.1 Steady state pre-bomb distribution

The  $^{14}\text{C}$  model results of the radiocarbon natural distribution for March 1956 are expressed in  $\Delta^{14}\text{C}$  (Fig.2) and in surface radiocarbon reservoir age (Fig.3). They provide a descriptive overview of the basin-wide distribution of radiocarbon before the anthropogenic perturbation. Figures 2a, 2b and 2c present the horizontal  $^{14}\text{C}$  distribution of surface waters (between the surface and 200 m depth), intermediate (between 200 and 600 m) and deep waters (between 600 and 3500 m), respectively. Figures 2d and 2e show the radiocarbon distribution over the whole water column in the Mediterranean along a longitudinal transect for both the eastern and western basins together with in-situ observations from Broecker and Gerard (1969). Figure 3 compares model results of reservoir ages and several marine reservoir  $^{14}\text{C}$  age data available for the surface water of the Mediterranean; these data were obtained from pre-bomb calcareous marine shells between 1867 and 1948 and coral *Cladocora caespitosa* (Siani et al., 2000; Reimer and McCormac, 2002; Tisnérat-Laborde et al., 2013).

As illustrated in Figs. 2a and 3, there is a significant geographic heterogeneity in surface water for "natural" (or pre-bomb)  $^{14}\text{C}$  obtained both from model results and data. Table 1 shows that overall, the average  $\Delta^{14}\text{C}$  values are generally lower in the WMed corresponding to older reservoir  $^{14}\text{C}$  age ( $402 \pm 27$ ) compared to the EMed ( $349 \pm 14$ ), the Adriatic ( $373 \pm 29$ ) and the Aegean ( $349 \pm 32$ ) sub-basins that show younger reservoir  $^{14}\text{C}$  ages than the data of Reimer and McCormac (2002). These figures clearly show the surface inflow of Atlantic waters through the Strait of Gibraltar were progressively enriched during their spreading into the EMed, leading to a relatively higher  $\Delta^{14}\text{C}$  level in the EMed surface water closer to  $-46\text{‰}$ . For both western and eastern surface water, the model simulates  $^{14}\text{C}$  concentrations slightly higher than the in-situ observations (Broecker and Gerard, 1969; Siani et al., 2000; Reimer and McCormac, 2002; Tisnérat-Laborde et al., 2013). A careful comparison between model outputs and seawater observations (1959) reveals a more pronounced disagreement, especially in the EMed surface water where the model overestimates the  $\Delta^{14}\text{C}$  values by more than  $10\text{‰}$  (Fig.4a). However, the lack of more in-situ pre-bomb values greatly limits the comparison between model results and observations.

The model also simulates the rapid decrease of  $\Delta^{14}\text{C}$  values with depth in the eastern basin, marking a significant vertical gradient and the most negative values of deep-water  $\Delta^{14}\text{C}$  over the entire Mediterranean Sea ( $-68 \pm 7\text{‰}$ ). At depth, the model simulates low levels of  $\Delta^{14}\text{C}$  in the eastern basin deep water (average value:  $-64\text{‰} \pm 7.4$ ), significantly lower than those simulated in the WMed deep waters (average value:  $-48\text{‰} \pm 6.9$ ) (Fig. 2c). To conclude, the model reproduced reasonably well the E-W gradient and the mean regional values of radiocarbon age, except for the Aegean sub-basin where the model underestimates the regional mean value (Table 1), but the range in the observations is also high.

#### 3.2 Distribution of post-Bomb $^{14}\text{C}$

The simulated bomb  $^{14}\text{C}$  ocean distribution in the whole Mediterranean Sea in March 1977 is illustrated in Fig. 5. The large atmospheric  $\Delta^{14}\text{C}$  increase is reasonably well captured by the model in the surface layer (values up to  $120\text{‰}$ ) over the whole basin. The lowest values are encountered in the known region of convection and formation of deep and intermediate waters (i.e., Gulf of Lions and Cyprus-Rhodes area; Fig.5a). Figure 5b shows a high concentration of radiocarbon at intermediate



depths mainly in areas with recent water-mass ventilation. The radiocarbon distribution is more uniform in the deep water, except one location where relatively high radiocarbon levels are simulated in the deep layer as a result of mixing with the radiocarbon enriched surface water, particularly in the Cretan Sea (values up to  $\pm 70$  ‰) (Fig. 5c).

Figures 5d and 5e show the modelled  $\Delta^{14}C$  results along vertical sections in the western and eastern basins compared with in-situ data obtained from seawater samples in the Ionian Sea during the GEOSECS expedition in 1977 (Station 404, 35.24°N, 17.12°E, Stuiver and ostlund, 1983). Similarly to the pre-bomb situation, the  $\Delta^{14}C$  values decrease rapidly with depth, exhibiting a significant vertical gradient between the maximum in the surface water of around 120 ‰, and the minimum in the deep water values of around -50 ‰ in the western basin and around -60 ‰ in the eastern basin. The model correctly simulates the  $\Delta^{14}C$  vertical distribution in the first 1500 m of the water column, in agreement with observations (Fig. 5e). At depth, the model tends to underestimate the  $^{14}C$  penetration in the deep Ionian sub-basin, where it fails to reproduce the high  $\Delta^{14}C$  levels associated with EMDW formation (Fig. 4b).

Figure 6 displays the modelled  $\Delta^{14}C$  evolution between 1765 and 2008 for surface waters (average depth between 0-10 m in dashed line and between 0-100 m depths in solid line) in the Liguro-Provençal sub-basin, plotted against the in-situ values as reconstructed by Tisnerat-Laborde et al. (2013) from a 50-year old zooxanthellate coral *C. caespitosa* collected alive in 1998 along the coast of Bonassola (44°10'N, 9°36'E, NW Mediterranean, 28 m water depth), and from mollusc shells (Siani et al., 2000), Tisnerat-Laborde, personal communication).

Between 1900 and 1952, the modelled  $\Delta^{14}C$  values show a slight decrease of  $\sim 12$  ‰ resulting from the Suess effect (Druffel and Suess, 1983). The model slightly overestimates the observed pre-bomb mean value ( $-56 \pm 3$  ‰, in 1949-1955 Tisnerat-Laborde et al. (2013)) as noted previously. Between 1952 and 1980, the  $\Delta^{14}C$  proxy values increase rapidly from -56 ‰ to almost +85 ‰ in the Ligurian sub-basin due to a net uptake of atmospheric bomb  $^{14}C$ .

The model represents well the uptake of bomb  $^{14}C$  for the top layer (0-10m) and the sub-surface layer (0-100m) until 1965. Then, a slight difference of  $\Delta^{14}C$  is simulated between these two layers, with a higher value in the top layer that is consistent with the observations. These differences are the result of vertical convective mixing (Mahadevan, 2001). The greater is the mixing layer depth, the weaker is the amplitude and the peak is delayed. Afterwards, the  $\Delta^{14}C$  values decreased slowly with fluctuations, but reaching a value around +50 ‰ in 2008. This gradual decline of  $\Delta^{14}C$  (values up to +60 ‰) is well simulated in the surface water when we compared the modelled present day (March 2011) distribution of radiocarbon in the surface water (Fig. 7). These results demonstrate that the model simulates the bomb  $^{14}C$  uptake in surface and sub-surface water with a realistic timescale comparable to in-situ data, and shows a good consistency between the observed and simulated bomb  $\Delta^{14}C$  annual average value (Fig. 6).

Figure 7a shows the modelled present day (March 2011) distribution of radiocarbon in the surface water, against Meteor M84/3 cruise data (Tanhua et al., 2013). The  $\Delta^{14}C$  distribution pattern for the surface water is similar to the model outputs obtained for years 1956 and 1977, with the eastern basin generally showing higher  $\Delta^{14}C$  values compared to the western basin, except in areas of formation of deep and intermediate waters in the Mediterranean Sea (the Cyprus-Rhodes area, and in the Gulf of Lions), where the  $\Delta^{14}C$  concentration decreases rapidly due to higher vertical convection (Fig. 7).



Figures 7d and 7e, present the simulated radiocarbon content for March 2011, at intermediate and deep depth along a W-E transect together with the available Meteor M84/3 cruise data (Tanhua et al., 2013). The two vertical sections show a  $\Delta^{14}C$  maximum in the first 500 m depth ( $\Delta^{14}C > 40 \text{ ‰}$ ). At deeper depths,  $\Delta^{14}C$  values exhibit a significant vertical gradient up to 1500 m (Fig. 8), with low  $\Delta^{14}C$  values simulated for the deep waters (values lower than  $-40 \text{ ‰}$ ), except for the central Levantine (i.e the area south of Crete sub-basin) deep water, where high values  $\Delta^{14}C$  are simulated (around  $-20 \text{ ‰}$ ) due to the intense deep convection in this areas.

The model correctly reproduces the  $\Delta^{14}C$  content of the surface waters as noted previously, with values similar to observations (values about  $+50 \text{ ‰}$ , Fig. 7 and Fig. 8). For the deeper depths, the simulated  $\Delta^{14}C$  levels tend to be underestimated by more than  $20 \text{ ‰}$  in the WMed and by about  $50 \text{ ‰}$  in the EMed compared to the observations. This is the result of the too-weak deep water overflow through the Otranto Strait from the Adriatic into the Ionian sub-basin, and the weak southern penetration of the new WMDW in the simulation compared to the values deduced from in-situ observations (Beuvier et al., 2012a, b; Ayache et al., 2015a). This underestimation leads to excessively low  $^{14}C$  average values at depth of the eastern basin. However the model simulates well the  $\Delta^{14}C$  values in the surface and deep water of Adriatic sub-basin (Figure 7a and 7c) compared to Meteor M84/3 cruise data (Tanhua et al., 2013).

### 3.3 The spatial and temporal variability

The temporal variability of radiocarbon distribution was explored as a function of sub-basin location (Fig. 9). Specifically, we compared the annual average  $\Delta^{14}C$  time series in different "boxes" following the LIW trajectory from the Levantine sub-basin to the Gulf of Lions (including the Tyrrhenian, Ligurian, Algerian and Cretan sub-basins) for the surface (Fig. 9a), intermediate (Fig. 9b), deep (Fig. 9c) and whole water column (Fig. 9d).

The  $\Delta^{14}C$  evolution of the surface water is very similar within the different sub-basins until 1965. Afterwards, Tyrrhenian, Algerian and the Ligurian sub-basins have similar bomb  $^{14}C$  peak record, while the Gulf of Lions, Levantine basin and Cretan Sea respond differently to the bomb-signal compared to the other sub-basins. The Levantine/Cretan Sea and the Gulf of Lions show surface values as high as  $100 \text{ ‰}$  and as low as  $60 \text{ ‰}$ , respectively (Fig. 9a). The differences between the western and eastern basins are more pronounced at intermediate depths (Fig. 9b), especially between the Cretan Sea and the Gulf of Lions, which shows an almost  $40 \text{ ‰}$  difference in  $\Delta^{14}C$ . The Algerian and Ligurian sub-basins are characterized by a very similar  $\Delta^{14}C$  evolution through time, showing intermediate values between the Cretan Sea and the Gulf of Lions. The results for the Tyrrhenian sub-basin and Cretan Sea indicate higher transfer in intermediate water compared to other sub-basins. Model outputs for the deep layers (600-3500 m) reveal much higher  $\Delta^{14}C$  levels in the Cretan Sea compared to the other locations (Fig. 9c) because it has shallower bottom depth. The  $\Delta^{14}C$  difference across the six sub-basins is more pronounced at deeper depths than at the surface (Fig. 9a) and intermediate layers (Fig. 9b), especially after the  $^{14}C$  bomb peak. This difference decreases gradually after 1995, particularly in the surface water where the  $\Delta^{14}C$  values are almost the same among the different sub-basins.

The impact of the EMT event on the radiocarbon distribution in the Mediterranean was analyzed by comparing the outputs of two model simulations (shown in Fig. 10 and Fig. 11): "EMT" and "NoEMT" for the years of 1995 and 1999, respectively



(see Sect. 2.3). A substantial penetration of radiocarbon is observed in the deep water south of Crete in 1995, as a consequence of the EMT event that increased bottom  $\Delta^{14}C$  values by more than 60 ‰, close to  $^{14}C$  bomb peak values. On the other hand, the EMT reduces the  $\Delta^{14}C$  value in the intermediate waters in the EMed (Fig. 10b). The EMT-related  $\Delta^{14}C$  signal in the deep waters decreases gradually after the event, with values around 30 ‰ in 1999 (Fig. 10d). For the WMed (Fig. 10a, 10c), the contrast is particularly pronounced at intermediate levels, with regional values shifted by almost 10 ‰ between 200 and 800 m depth in the Algerian basin (Fig. 10a), as a consequence of the abrupt change in the eastern basin during the EMT event. As shown in Fig. 11, the shift begins in 1992 in the Levantine sub-basin and reached a 60 ‰ difference in 1995 between these two simulations (Figs. 11a, 11b).

#### 4 Discussion

10 The radiocarbon simulations provide independent and additional constraints on the thermohaline circulation and deep-water ventilation in the Mediterranean Sea. The relatively simple approach of radiocarbon modelling adopted here from Toggweiler et al. (1989a) and Mouchet et al (2016) using a high resolution regional model, led to a realistic simulation of the radiocarbon distribution relative to available in-situ data. It also enables the evaluation of the NEMO-MED12 model performance in the Mediterranean Sea from the seasonal to decadal and centennial timescales. Furthermore, it provides a unique opportunity to  
15 better constrain the variability of the uptake of bomb  $^{14}C$  in the whole Mediterranean Sea and to study the impact of important hydrological events such as the Eastern Mediterranean Transient (EMT).

The modelled radiocarbon distribution is very sensitive to the value of the empirical coefficient ( $K_W$ ) (i.e. is the constant regulating air-sea flux). In this study we have used  $K_W = 0.25 \times (0.01/3600) \text{ s } m^{-1}$ , this value led to a better simulation of  $\Delta^{14}C$  in the Mediterranean compared to the other estimates available in the literature, i.e.,  $0.426 \times (0.01/3600) \text{ s } m^{-1}$   
20 used in global scale simulation (Mouchet et al, 2016; Naegler, 2009). The  $K_W$  value depends on the wind field and the upper ocean mixing rate field (Wanninkhof, 1992; Toggweiler et al., 1989a). For the present work we used the wind fields from the ARPERA forcing (Herrmann and Somot, 2008; Herrmann et al., 2010) and the atmospheric  $CO_2$  values from Orr et al. (2016). These boundary conditions enabled the model to produce satisfactory simulations of the bomb  $^{14}C$  chronology. In particular, the timing of the  $\Delta^{14}C$  peak in the surface is consistent with the estimated  $^{14}CO_2$  time transfer from the atmosphere to the  
25 ocean in the surface waters ( $\sim 10$  yr, (Broecker and Peng, 1982) as shown in Fig. 6.

Unlike the global ocean, where input/output of radiocarbon comes only from the exchange with the atmosphere, in the Mediterranean Sea there is also lateral exchange of  $^{14}C$  through the Strait of Gibraltar. Unfortunately, there is no time series data of  $^{14}C$  concentration in that area. Hence simulated  $^{14}C$  levels in the model's Atlantic water (AW) are determined by damping to global model estimates from Mouchet et al (2016) at the western boundary of the model domain, using the 3-D  
30 profile calculated between  $35^\circ N$  and  $55^\circ N$  and from  $0^\circ$  to  $46^\circ W$  (sensitivity tests were performed to determine this box). This large box in the North Atlantic gave the most representative signature of radiocarbon during the bomb peak (value up to 140 ‰ in 1980) from the global simulation of Mouchet et al (2016).





The comparison between the model outputs and the  $\Delta^{14}C$  values from in-situ data reported by Broecker and Gerard (1969), Stuiver et al. (1983) and Tanhua et al. (2013) reveals a good model performance in simulating the bomb/post-bomb radiocarbon distribution (Fig. 4b, Fig. 8). However the representation of the pre-bomb distribution is more contrasted in the simulation (Fig. 4a). Several issues complicate the simulation of the natural steady state distribution of  $^{14}C$  using ocean-model circulation:

- 5 i) the uncertainty associated with the radiocarbon surface boundary conditions applied in ocean model experiments, ii) the climatological field to represent the wind forcing, often based on atmospheric model outputs and/or historical data, and iii) the significant changes due to the human activity which affects the radiocarbon distribution in the atmosphere and the ocean (e.g., Suess effect). In addition, the limited spatial and temporal resolution of seawater and carbonate organism measurements during the pre-bomb period limits our understanding of the natural radiocarbon distribution in the Mediterranean Sea.
- 10 On the other hand, the  $^{14}C$  reservoir ages for this period are exclusively localized over the continental shelf (mainly reconstructed from shallow-water corals and molluscs). These proxy data reveal a high regional variability as reconstructed by Siani et al. (2000) between 1837 and 1951, and Reimer and McCormac (2002), that can be attributed to both: (i) the interactions between the ocean and land by the transport of depleted freshwater, and (ii) the potential changes in the vertical mixing of the water column, with an increase of air-sea  $CO_2$  exchanges. These processes could be favoured by the atmospheric conditions,
- 15 such as the North Atlantic Oscillation (NAO), East Atlantic Pattern (EA), East Atlantic/West Russian pattern (EA/WR) within stronger and frequent wind storms and stronger precipitation over northern Europe (Josey et al., 2011).

After the  $^{14}C$  bomb peak, a large gradient of  $\Delta^{14}C$  existed between the surface waters already enriched and saturated in bomb  $^{14}C$  (values up to 120 ‰) and intermediate/deep waters with relatively low  $\Delta^{14}C$  level (Fig. 5), associated with the long equilibration time with the radiocarbon depleted deep waters, and to vertical mixing. Nevertheless the model simulation shows

20 that the bomb-produced radiocarbon signal has reached the deep layers of the Mediterranean Sea due to the rapid transfer of surface waters to intermediate and deep depths, especially in the Cretan Sea, where a high  $\Delta^{14}C$  is simulated in the deep waters (Fig. 7).

The new  $\Delta^{14}C$  data obtained from the analysis of the seawater samples collected during the Meteor M84/3 cruise represent a unique opportunity to critically assess the dynamics of the NEMO-MED12 ocean model and to evaluate its ability to reproduce

25 the main features of the present day radiocarbon distribution in the Mediterranean. The model produces realistic simulated  $\Delta^{14}C$  values in the surface layer that are in agreement with in-situ measurements, thus supporting our modelling approach. However, some important aspects of the model still need to be improved, particularly for deep water, where it underestimates  $\Delta^{14}C$  (Fig. 7, Fig. 8). Previous passive tracer evaluations of NEMO-MED12 have shown that the ventilation rates of deep waters are underestimated by the model for the whole Mediterranean (e.g., Ayache et al., 2015a; Palmiéri et al., 2015). This is

30 particularly evident in the Ionian sub-basin, where the simulated AdDW is too shallow compared to observations, and for the newly-formed WMDW that is not salty enough and its southwards propagation is too slow compared to in-situ observations (e.g., Beuvier et al., 2012a).

Several factors could control the radiocarbon distribution across the Mediterranean Sea. During the pre-industrial period, the AW inflow at Gibraltar, together with freshwater input from rivers could have played an important role on the radiocarbon

35 distribution in the Mediterranean. The large amount of radiocarbon injected in the atmosphere during the thermonuclear weapon



testing is now the dominant control on the  $^{14}\text{C}$  distribution in the surface water, completely masking the natural radiocarbon background. This creates the opportunity to study the constraints on the  $^{14}\text{CO}_2$  air-sea exchange. On the other hand, the ventilation rate is the key mechanism and the most important factor controlling the  $^{14}\text{C}$  distribution in the deep layer.

The model has provided, for the first time, the evolution of  $\Delta^{14}\text{C}$  in different parts of the basin and at different depths (Fig. 9). The difference in  $\Delta^{14}\text{C}$  in surface water between the western and eastern basins reveals enrichment of  $\Delta^{14}\text{C}$  along surface water-mass pathway due to prolonged exposure of the surface water to atmosphere. It also shows the different mechanism of  $^{14}\text{C}$  transfer at depth, where it depends on convection processes with higher convection occurring especially during the bomb peak.

The sequence of EMT events that occurred at the beginning of the 1990s in the eastern Mediterranean has substantially changed the deep water-mass structure in the whole basin. Different hypotheses concerning the preconditioning of the EMT and its timing have been proposed in the literature (Roether et al., 2007; Beuvier et al., 2012a; Lascaratos et al., 1999; Theocharis et al., 1999; Klein et al., 1999; Stanev and Peneva, 2002; Josey, 2003). The renewal of the deep water masses after the EMT is satisfyingly simulated by our regional model as illustrated by tritium-helium3 (Ayache et al., 2015a) and by neodymium simulations (Ayache et al., 2016). These findings allow us to study the impact of interannual variability on a very long timescale, including the exceptional events observed in the ventilation of the deep waters. The radiocarbon simulation documents a severe impact of the EMT on the water mass distribution, through the transfer of a large volume of  $^{14}\text{C}$ -enriched near-surface water into the deep layers, with the highest contribution being observed in the area south of the Cretan Arc.

The EMT event generates an important accumulation of  $^{14}\text{C}$ -enriched water at the bottom of Levantine sub-basin with more than 60 ‰ of difference in 1995 compared to the pre-EMT situation. In our simulation the LIW layer is also affected by low values in the eastern Mediterranean, where the renewal of the bottom water masses (low concentration of radiocarbon) during the EMT could lead to a decrease in the  $^{14}\text{C}$  content in the LIW layer (200-600 m, Fig. 10). On the other hand, higher values of radiocarbon are simulated at intermediate levels in the western Mediterranean during the EMT, with shifts up to 10 ‰ compared to the No-EMT values. During the EMT, part of the Levantine basin is filled by water masses originating in the Aegean Sea, with different characteristics compared to the Adriatic. Hence the EMT could modify water mass characteristics and potentially affect the formation of deep water masses in this basin.

## 5 Conclusions

The radiocarbon distribution of the whole Mediterranean Sea was simulated for the first time using a high-resolution model (NEMO-MED12) at  $1/12^\circ$  horizontal resolution and compared to available in-situ measurements and proxy-based reconstructions. The present study provides a unique opportunity to improve the interpretation/understanding of the available in-situ data, and could help in the design of new observational programmes for the Mediterranean Sea. It also provides a new approach to understanding and better constraining air-sea gas exchange and dynamics of Mediterranean water masses over the last decade. The air-sea exchange parameterization led to a realistic simulation of bomb  $^{14}\text{C}$  in the surface water, compared to in-situ data. The model correctly simulates the main features of radiocarbon distribution during and after the  $^{14}\text{C}$  bomb perturbation, es-



pecially in the surface/intermediate layers. On the other hand, severe mismatches between model and observations in the deep layer are clearly associated with shortcomings in the model parameterization.

The natural distribution of  $^{14}\text{C}$  in the Mediterranean Sea is mainly affected by the inflow of Atlantic water through the Strait of Gibraltar. Further, the large amount of radiocarbon injected into the atmosphere during the nuclear bomb-testing period has been the dominant factor defining the  $^{14}\text{C}$  distribution in the surface water, largely masking the natural radiocarbon background. More paleo-data from the pre-industrial period would help improve the knowledge of the natural distribution of  $^{14}\text{C}$  in the Mediterranean and better constrain the fluxes and exchange of radiocarbon between the different reservoirs.

This  $^{14}\text{C}$  modelling provides a unique opportunity to explore the impact of the interannual variability on the radiocarbon distribution in the whole Mediterranean Sea and the interaction between its western and eastern basins. The outputs of the model simulation of the EMT event reveal a significant increase in  $\Delta^{14}\text{C}$  (by more than 60 ‰) in the Aegean deep water, and at intermediate level (value up to 10 ‰) in the western basin. The model results with/without EMT show that the vertical transport of surface signals in the Mediterranean is strong, suggesting a major contribution of the EMT in the accumulation of radiocarbon in the eastern Mediterranean deep waters. Although the approach we adopted does not attempt to quantify the anthropogenic carbon, the model results and observations on the  $^{14}\text{C}$  distribution support the contention that a large amount of anthropogenic carbon is being stored in the deep Mediterranean waters, in agreement with previous findings (e.g., Palmiéri et al., 2015).

## 6 Code availability

The model used in this work is a free surface ocean general circulation model NEMO (Madec and NEMO-Team., 2008) in a regional configuration called NEMO-MED12 (Beuvier et al., 2012a). (<http://www.nemo-ocean.eu/>)



## References

- Antonov, J. I., Locarnini, R. A., Boyer, T. P., Mishonov, A. V., and Garcia, H. E.: World Ocean Atlas 2005, Volume 2: Salinity, S. Levitus, Ed, NOAA Atlas NESDIS 62, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., p. 182 pp, 2006.
- Attané, I. and Courbage, Y.: Demography in the Mediterranean region: situation and projections, Plan Bleu. Paris, Economica, 2004.
- 5 Ayache, M., Dutay, J.-C., Jean-Baptiste, P., Beranger, K., Arsouze, T., Beuvier, J., Palmieri, J., Le-vu, B., and Roether, W.: Modelling of the anthropogenic tritium transient and its decay product helium-3 in the Mediterranean Sea using a high-resolution regional model, *Ocean Science*, 11, 323–342, doi:10.5194/os-11-323-2015, 2015a.
- Ayache, M., Dutay, J.-C., Jean-Baptiste, P., and Fourré, E.: Simulation of the mantle and crustal helium isotope signature in the Mediterranean Sea using a high-resolution regional circulation model, *Ocean Science*, 11, 965–978, doi:10.5194/os-11-965-2015, 2015b.
- 10 Ayache, M., Dutay, J.-C., Arsouze, T., Révillon, S., Beuvier, J., and Jeandel, C.: High-resolution neodymium characterization along the Mediterranean margins and modelling of  $\epsilon\text{Nd}$  distribution in the Mediterranean basins, *Biogeosciences*, 13, 5259–5276, doi:10.5194/bg-13-5259-2016, <http://www.biogeosciences.net/13/5259/2016/>, 2016.
- Beuvier, J., Sevault, F., Herrmann, M., Kontoyiannis, H., Ludwig, W., Rixen, M., Stanev, E., Béranger, K., and Somot, S.: Modeling the Mediterranean Sea interannual variability during 1961–2000: Focus on the Eastern Mediterranean Transient, *Journal of Geophysical Research*, 115, C08 017, doi:10.1029/2009JC005950, 2010.
- 15 Beuvier, J., Béranger, K., Lebeau-pin Brossier, C., Somot, S., Sevault, F., Drillet, Y., Bourdallé-Badie, R., Ferry, N., and Lyard, F.: Spreading of the Western Mediterranean Deep Water after winter 2005: Time scales and deep cyclone transport, *Journal of Geophysical Research*, 117, C07 022, doi:10.1029/2011JC007679, 2012a.
- Beuvier, J., Lebeau-pin Brossier, C., Béranger, K., Arsouze, T., Bourdallé-Badie, R., Deltel, C., Drillet, Y., Drobinski, P., Lyard, F., Ferry, N., Sevault, F., , and Somot, S.: MED12, Oceanic component for the modelling of the regional Mediterranean Earth System, *Mercator Ocean Quarterly Newsletter*, 46, 60–66, 2012b.
- 20 Broecker, S. and Gerard, R.: Natural radiocarbon in the Mediterranean Sea, Lamont-Doherty Geological Observatory of Columbia University, Palisades, New York 10964, 1969.
- Broecker, W. and Peng, T.-H.: Tracers in the Sea: Palisades, NY (Lamont-Doherty Geol. Observ.), 1982.
- 25 Broecker, W. S. and Olson, E. A.: Lamont Radiocarbon Measurements VIII, *Radiocarbon*, 3, 176–204, doi:10.2458/AZU\_JS\_RC.3.1080, <https://journals.uair.arizona.edu/index.php/radiocarbon/article/view/1080>, 1961.
- Broecker, W. S., Peteet, D. M., and Rind, D.: Does the ocean–atmosphere system have more than one stable mode of operation?, *Nature*, 315, 21–26, doi:10.1038/315021a0, <http://www.nature.com/doi/10.1038/315021a0>, 1985.
- Butzin, M., Prange, M., and Lohmann, G.: Radiocarbon simulations for the glacial ocean: The effects of wind stress, Southern Ocean sea ice and Heinrich events, doi:10.1016/j.epsl.2005.03.003, 2005.
- 30 Craig, H.: Abyssal carbon and radiocarbon in the Pacific, *Journal of Geophysical Research*, 74, 5491–5506, doi:10.1029/JC074i023p05491, <http://doi.wiley.com/10.1029/JC074i023p05491>, 1969.
- Diffenbaugh, N. S. and Giorgi, F.: Climate change hotspots in the CMIP5 global climate model ensemble., *Climatic change*, 114, 813–822, doi:10.1007/s10584-012-0570-x, 2012.
- 35 Druffel, E. M. and Suess, H. E.: On the radiocarbon record in banded corals: Exchange parameters and net transport of  $^{14}\text{CO}_2$  between atmosphere and surface ocean, *Journal of Geophysical Research*, 88, 1271, doi:10.1029/JC088iC02p01271, <http://doi.wiley.com/10.1029/JC088iC02p01271>, 1983.



- Duffy, P. B., Eliason, D. E., Bourgeois, A. J., and Covey, C. C.: Simulation of bomb radiocarbon in two global ocean general circulation models, *Journal of Geophysical Research*, 100, 22 545, doi:10.1029/95JC01937, <http://doi.wiley.com/10.1029/95JC01937>, 1995.
- England, M. H. and Rahmstorf, S.: Sensitivity of Ventilation Rates and Radiocarbon Uptake to Subgrid-Scale Mixing in Ocean Models, *Journal of Physical Oceanography*, 29, 2802–2828, doi:10.1175/1520-0485(1999)029<2802:SOVRAR>2.0.CO;2, 1999.
- 5 Ferry, N., Parent, L., Garric, G., Barnier, B., and Jourdain, N. C.: Mercator Global Eddy Permitting Ocean Reanalysis GLORYS1V1: Description and Results, *Mercator Ocean Quarterly Newsletter*, 36, 15–28, 2010.
- Giorgi, F.: Climate change hot-spots, *Geophysical Research Letters*, 33, doi:10.1029/2006GL025734, 2006.
- Giorgi, F. and Lionello, P.: Climate change projections for the Mediterranean region, *Global and Planetary Change*, 63, 90–104, doi:10.1016/j.gloplacha.2007.09.005, 2008.
- 10 Guilderson, T. P., Schrag, D. P., Kashgarian, M., and Southon, J.: Radiocarbon variability in the western equatorial Pacific inferred from a high-resolution coral record from Nauru Island, *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 103, 24 641–24 650, doi:10.1029/98JC02271, <http://doi.wiley.com/10.1029/98JC02271>, 1998.
- Guyenon, A., Baklouti, M., Diaz, F., Palmieri, J., Beuvier, J., Lebaupin-Brossier, C., Arsouze, T., Béranger, K., Dutay, J.-C., and Moutin, T.: New insights into the organic carbon export in the Mediterranean Sea from 3-D modeling, *Biogeosciences*, 12, 7025–7046, doi:10.5194/bg-12-7025-2015, 2015.
- 15 Herrmann, M., Sevault, F., Beuvier, J., and Somot, S.: What induced the exceptional 2005 convection event in the northwestern Mediterranean basin? Answers from a modeling study, *Journal of Geophysical Research*, 115, C12 051, doi:10.1029/2010JC006162, 2010.
- Herrmann, M. J. and Somot, S.: Relevance of ERA40 dynamical downscaling for modeling deep convection in the Mediterranean Sea, *Geophysical Research Letters*, 35, L04 607, doi:10.1029/2007GL032442, 2008.
- 20 IPCC: 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.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xi, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, p. 1535, doi:10.1017/CBO9781107415324., <http://www.climatechange2013.org/report/full-report/>, 2013.
- Josey, S. A.: Changes in the heat and freshwater forcing of the eastern Mediterranean and their influence on deep water formation, *Journal of Geophysical Research*, 108, 3237, doi:10.1029/2003JC001778, 2003.
- 25 Josey, S. A., Somot, S., and Tsimplis, M.: Impacts of atmospheric modes of variability on Mediterranean Sea surface heat exchange, *Journal of Geophysical Research*, 116, C02 032, doi:10.1029/2010JC006685, <http://doi.wiley.com/10.1029/2010JC006685>, 2011.
- Key, R. M., Kozyr, A., Sabine, C. L., Lee, K., Wanninkhof, R., Bullister, J. L., Feely, R. A., Millero, F. J., Mordy, C., and Peng, T.-H.: A global ocean carbon climatology: Results from Global Data Analysis Project (GLODAP), *Global Biogeochem. Cycles*, 18, doi:10.1029/2004GB002247, 2004.
- 30 Klein, B., Roether, W., Manca, B., Bregant, D., Beitzel, V., Kovacevic, V., and Luchetta, A.: The large deep water transient in the Eastern Mediterranean, *Deep-Sea Research*, 46, 371 – 414, 1999.
- Lascaratos, A., Roether, W., Nittis, K., and Klein, B.: Recent changes in deep water formation and spreading in the eastern Mediterranean Sea: a review, *Progress in Oceanography*, 44, 5–36, doi:10.1016/S0079-6611(99)00019-1, 1999.
- 35 Lebaupin Brossier, C., Béranger, K., Deltel, C., and Drobinski, P.: The Mediterranean response to different space–time resolution atmospheric forcings using perpetual mode sensitivity simulations, *Ocean Modelling*, 36, 1–25, doi:10.1016/j.ocemod.2010.10.008, 2011.
- Levin, I. and Heshaimer, V.: Radiocarbon – a unique tracer of global carbon cycle dynamics, *RADIOCARBON*, 42, 69–80, 2000.



- Levin, I., Naegler, T., Kromer, B., Diehl, M., Francey, R. J., Gomez-Pelaez, A. J., Steele, L. P., Wagenbach, D., Weller, R., and Worthy, D. E.: Observations and modelling of the global distribution and long-term trend of atmospheric  $^{14}\text{CO}_2$ , *Tellus B*, 62, doi:10.3402/tellusb.v62i1.16511, <http://www.tellusb.net/index.php/tellusb/article/view/16511>, 2010.
- Locarnini, R. A., Mishonov, A. V., Antonov, J. I., Boyer, T. P., and Garcia, H. E.: World Ocean Atlas 2005, Volume 1: Temperature, S. Levitus, Ed, NOAA Atlas NESDIS 61, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C. 182 pp, 2006.
- Ludwig, W., Dumont, E., Meybeck, M., and Heussner, S.: River discharges of water and nutrients to the Mediterranean and Black Sea: Major drivers for ecosystem changes during past and future decades?, *Progress in Oceanography*, 80, 199–217, doi:10.1016/j.pocean.2009.02.001, 2009.
- Madec, G. and NEMO-Team.: Note du Pole de modélisation, Institut Pierre-Simon Laplace (IPSL), France, NEMO ocean engine, 27, doi:ISSN N1288-1619, 2008.
- Mahadevan, A.: An analysis of bomb radiocarbon trends in the Pacific, *Marine Chemistry*, 73, 273–290, doi:10.1016/S0304-4203(00)00113-4, 2001.
- Maier-Reimer, E., Mikolajewicz, U., and Hasselmann, K.: Mean Circulation of the Hamburg LSG OGCM and Its Sensitivity to the Thermal Surface Forcing, *Journal of Physical Oceanography*, 23, 731–757, doi:10.1175/1520-0485(1993)023<0731:MCOTHL>2.0.CO;2, 1993.
- Malanotte-Rizzoli, P., Manca, B. B., D'Alcala, M. R., Theocharis, A., Brenner, S., Budillon, G., and Ozsoy, E.: The Eastern Mediterranean in the 80s and in the 90s: the big transition in the intermediate and deep circulations, *Dynamics of Atmospheres and Oceans*, 29, 365–395, doi:10.1016/S0377-0265(99)00011-1, 1999.
- Matsumoto, K., Nishihara, S., Kamimura, M., Shiraiishi, T., Otaguro, T., Uehara, M., Maeda, Y., Ogura, K., Lumsden, A., and Ogura, T.: The prepattern transcription factor *Irx2*, a target of the FGF8/MAP kinase cascade, is involved in cerebellum formation, *Nature Neuroscience*, 7, 605–612, doi:10.1038/nn1249, <http://www.nature.com/doi/finder/10.1038/nn1249>, 2004.
- MEDAR-MedAtlas-group: Medar-Medatlas Protocol (Version 3) Part I: Exchange Format and Quality Checks for Observed Profiles, P. Rap. Int. IFREMER/TMSI/IDM/SIS002-006, 50, 2002.
- MerMex-Group: Marine ecosystems' responses to climatic and anthropogenic forcings in the Mediterranean, *Progress in Oceanography*, 91, 97–166, doi:10.1016/j.pocean.2011.02.003, 2011.
- Millot, C. and Taupier-Letage, I.: The Mediterranean Sea, vol. 5K, doi:10.1007/b107143., 2005.
- Mouchet, A.: The Ocean Bomb Radiocarbon Inventory Revisited, *Radiocarbon*, 55, doi:10.2458/azu\_js\_rc.55.16402, <https://journals.uair.arizona.edu/index.php/radiocarbon/article/view/16402>, 2013.
- Mouchet et al, A.: Assessing ventilation in NEMO v3.6 : radiocarbon and age., To be submitted to *Geophys. Mod. Dev.* NEMO special issue, 2016.
- Muller, S. A., Joos, F., Edwards, N. R., and Stocker, T. F.: Water Mass Distribution and Ventilation Time Scales in a Cost-Efficient, Three-Dimensional Ocean Model, *J. Climate*, 19, 5479–5499, doi:10.1175/JCLI3911.1., 2006.
- Naegler, T.: Reconciliation of excess  $^{14}\text{C}$ -constrained global  $\text{CO}_2$  piston velocity estimates, *Tellus B*, 61, 372–384, doi:10.1111/j.1600-0889.2008.00408.x, <http://www.tellusb.net/index.php/tellusb/article/view/16836>, 2009.
- Orr, J. C., Maier-Reimer, E., Mikolajewicz, U., Monfray, P., Sarmiento, J. L., Toggweiler, J. R., Taylor, N. K., Palmer, J., Gruber, N., Sabine, C. L., Le Quééré, C., Key, R. M., and Boutin, J.: Estimates of anthropogenic carbon uptake from four three-dimensional global ocean models, *Global Biogeochemical Cycles*, 15, 43–60, doi:10.1029/2000GB001273, <http://doi.wiley.com/10.1029/2000GB001273>, 2001.



- Orr, J. C., Najjar, R. G., Aumont, O., Bopp, L., Bullister, J. L., Danabasoglu, G., Doney, S. C., Dunne, J. P., Dutay, J.-C., Graven, H., Griffies, S. M., John, J. G., Joos, F., Levin, I., Lindsay, K., Matear, R. J., McKinley, G. A., Mouchet, A., Oschlies, A., Romanou, A., Schlitzer, R., Tagliabue, A., Tanhua, T., and Yool, A.: Biogeochemical protocols and diagnostics for the CMIP6 Ocean Model Intercomparison Project (OMIP), *Geoscientific Model Development Discussions*, pp. 1–45, doi:10.5194/gmd-2016-155, <http://www.geosci-model-dev-discuss.net/gmd-2016-155/>, 2016.
- 5 Palmiéri, J., Orr, J. C., Dutay, J.-C., Béranger, K., Schneider, A., Beuvier, J., and Somot, S.: Simulated anthropogenic CO<sub>2</sub> storage and acidification of the Mediterranean Sea, *Biogeosciences*, 12, 781–802, doi:10.5194/bg-12-781-2015, 2015.
- Pinardi, N. and Masetti, E.: Variability of the large scale general circulation of the Mediterranean Sea from observations and modelling: a review, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 158, 153–173, doi:10.1016/S0031-0182(00)00048-1, 2000.
- 10 Reimer, P. and McCormac, F.: Marine Radiocarbon Reservoir Corrections for the Mediterranean and Aegean Seas, *Radiocarbon*, 44, 159–166, doi:10.2458/AZU\_JS\_RC.44.4088, 2002.
- Rixen, M., Beckers, J. M., Levitus, S., Antonov, J., Boyer, T., Maillard, C., Fichaut, M., Balopoulos, E., Iona, S., Dooley, H., Garcia, M. J., Manca, B., Giorgetti, A., Manzella, G., Mikhailov, N., Pinardi, N., and Zavatarelli, M.: The Western Mediterranean Deep Water: A proxy for climate change, *Geophysical Research Letters*, 32, 1–4, doi:10.1029/2005GL022702, 2005.
- 15 Rodgers, K. B., Cane, M. A., and Schrag, D. P.: Seasonal variability of sea surface Delta C-14 in the equatorial Pacific in an ocean circulation mode, *J. Geophys. Res.*, 102, 18 627– 18 639., 1997.
- Roether, W., Munnich, K. O., Ribbat, B., and Sarmiento, J. L.: No Title, Carbon isotopes, hydrography, and nutrients measured at hydrographic stations from a transatlantic section near 40° N. doi:10.1594/PANGAEA.604846, Supplement to: Roether, W et al. (1980): A transatlantic 14C-section near 40° N, A21, 1980.
- 20 Roether, W., Manca, B. B., Klein, B., Bregant, D., Georgopoulos, D., Beitzel, V., Kovacevic, V., and Luchetta, A.: Recent Changes in Eastern Mediterranean Deep Waters, *Science*, 271, 333–335, doi:10.1126/science.271.5247.333, 1996.
- Roether, W., Klein, B., Manca, B. B., Theoharis, A., and Kioroglou, S.: Transient Eastern Mediterranean deep waters in response to the massive dense-water output of the Aegean Sea in the 1990s, *Progress in Oceanography*, 74, 540–571, doi:10.1016/j.pocean.2007.03.001, 2007.
- 25 Sarmiento, J. L. and Gruber, N.: *Ocean Biogeochemical Dynamics*, 2006.
- Schroeder, K., Ribotti, a., Borghini, M., Sorgente, R., Perilli, a., and Gasparini, G. P.: An extensive western Mediterranean deep water renewal between 2004 and 2006, *Geophysical Research Letters*, 35, 1–7, doi:10.1029/2008GL035146, 2008.
- Siani, G., Paterne, M., Arnold, M., Bard, E., Mativier, B., Tisnerat, N., and Bassinot, F.: Radiocarbon Reservoir Ages In The Mediterranean Sea And Black Sea, *Radiocarbon*, 42, 271–280, doi:http://dx.doi.org/10.2458/azu\_js\_rc.42.3844, 2000.
- 30 Soto-Navarro, J., Somot, S., Sevault, F., Beuvier, J., Béranger, K., Criado-Aldeanueva, F., and García-Lafuente, J.: Evaluation of regional ocean circulation models for the Mediterranean Sea at the Strait of Gibraltar : volume transport and thermohaline properties of the outflow, *Climate Dynamics*, doi:10.1007/s00382-014-2179-4, 2014.
- Stanev, E. V. and Peneva, E. L.: Regional sea level response to global climatic change : Black Sea examples, *Europe*, 32, 33 – 47, 2002.
- Stuiver, M. and Polach, H.: Discussion: Reporting of 14C data, *Radiocarbon*, 22, 964–966, 1977.
- 35 Stuiver, M., Quay, P. D., and Ostlund, H. G.: Abyssal water carbon-14 distribution and the age of the world oceans., *Science (New York, N.Y.)*, 219, 849–51, doi:10.1126/science.219.4586.849, <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17780221>, 1983.
- SUESS, H. E.: Radiocarbon Concentration in Modern Wood, *Science*, 122, 1955.



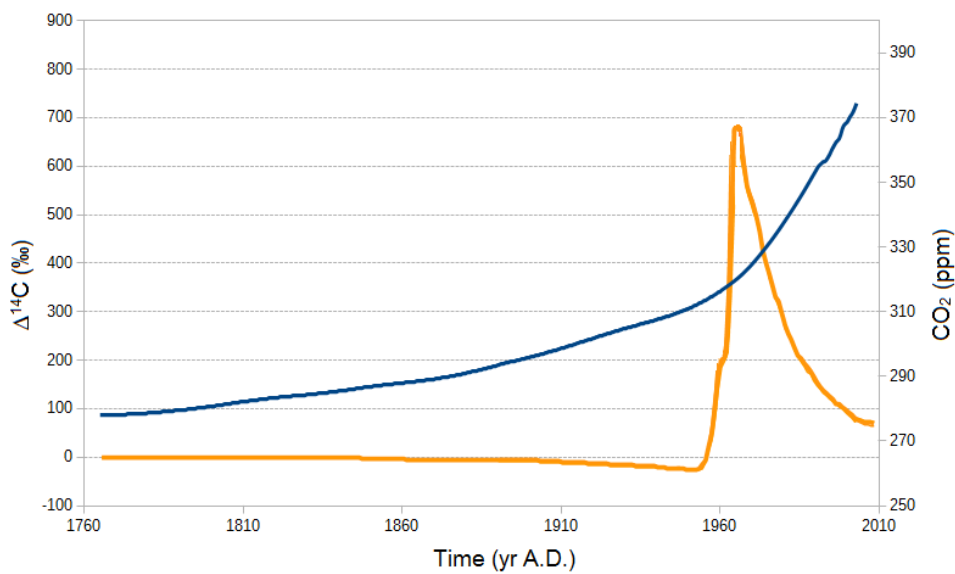
- Sweeney, M. T., Thomson, M. J., Cho, Y. G., Park, Y. J., Williamson, S. H., Bustamante, C. D., and McCouch, S. R.: Global Dissemination of a Single Mutation Conferring White Pericarp in Rice, *PLoS Genetics*, 3, e133, doi:10.1371/journal.pgen.0030133, <http://dx.plos.org/10.1371/journal.pgen.0030133>, 2007.
- 5 Tanhua, T., Hainbucher, D., Cardin, V., Álvarez, M., Civitarese, G., McNichol, A. P., and Key, R. M.: Repeat hydrography in the Mediterranean Sea, data from the Meteor cruise 84/3 in 2011, *Earth System Science Data*, 5, 289–294, doi:10.5194/essd-5-289-2013, <http://www.earth-syst-sci-data.net/5/289/2013/>, 2013.
- Theocharis, A., Georgopoulos, D., Karagevrekis, P., Iona, A., Perivoliotis, L., and Charalambidis, N.: Aegean influence in the deep layers of the Eastern Ionian Sea, *Rapport de la Commission internationale pour l'Exploration Scientifique de la Mer Méditerranée*, 33, 235, 1992.
- Theocharis, A., Nittis, K., Kontoyiannis, H., Papageorgiou, E., and Balopoulos, E.: Climatic changes in the Aegean Sea influence the Eastern  
10 Mediterranean thermohaline circulation (1986–1997), *Geophysical Research Letters*, 26 (11), 1617–1620, 1999.
- Tisnérat-Laborde, N., Montagna, P., McCulloch, M., Siani, G., Silenzi, S., and Frank, N.: A High-Resolution Coral-Based  $\Delta 14C$  Record of Surface Water Processes in the Western Mediterranean Sea, *Radiocarbon*, 55, 1617–1630, doi:10.2458/azu\_js\_rc.55.16397, <https://journals.uair.arizona.edu/index.php/radiocarbon/article/view/16397>, 2013.
- Toggweiler, J. R., Dixon, K., and Bryan, K.: Simulations of radiocarbon in a coarse-resolution world ocean model: 1. Steady state  
15 prebomb distributions, *Journal of Geophysical Research*, 94, 8217, doi:10.1029/JC094iC06p08217, <http://doi.wiley.com/10.1029/JC094iC06p08217>, 1989a.
- Toggweiler, J. R., Dixon, K., and Bryan, K.: Simulations of radiocarbon in a coarse-resolution world ocean model: 2. Distributions of bomb-produced carbon 14, *Journal of Geophysical Research*, 94, 8243, doi:10.1029/JC094iC06p08243, <http://doi.wiley.com/10.1029/JC094iC06p08243>, 1989b.
- 20 Vörösmarty, C. J., Fekete, B. M., and Tucker, B. A.: Global River Discharge Database (RivDIS V1.0), International Hydrological Program, Global Hydrological Archive and Analysis Systems, UNESCO, Paris, 1996.
- Wanninkhof, R.: Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean, *Journal of Geophysical Research*, 97, 7373, doi:10.1029/92JC00188, 1992.



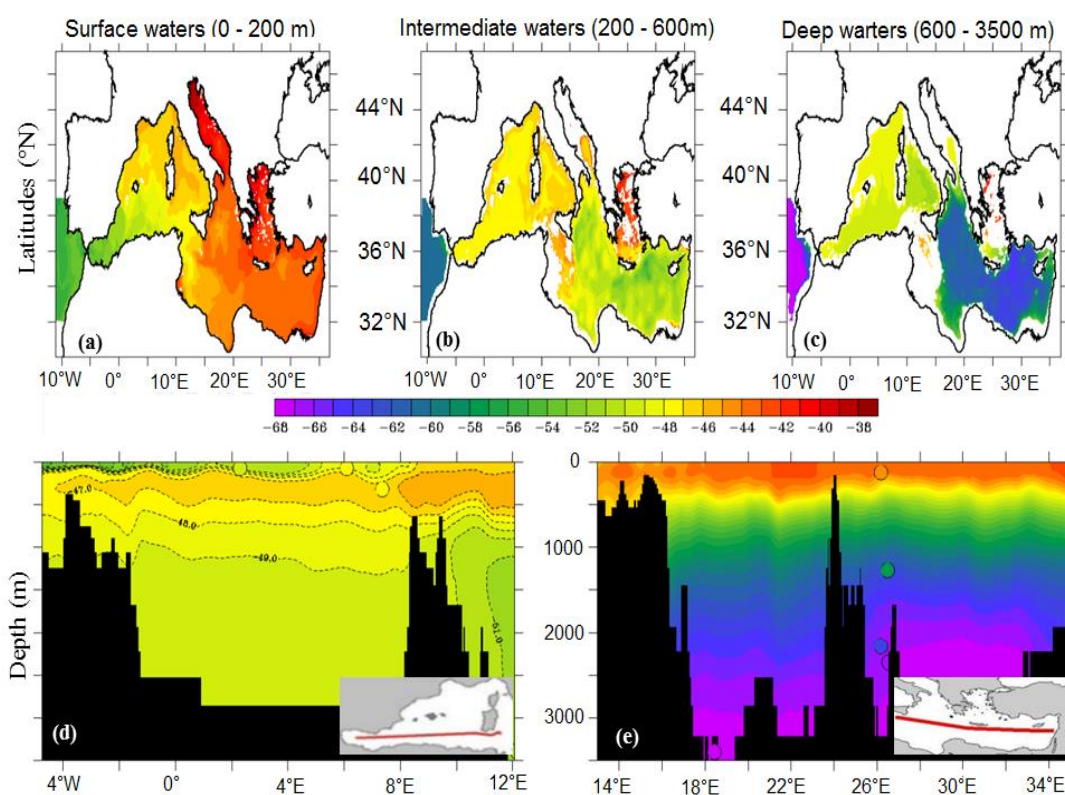


**Table 1.** Regional means of radiocarbon reservoir age before 1950 AD. Column 2 gives the observations from Reimer and McCormac (2002); Column 3 the model values in 1940 AD. The uncertainty in the mean is the larger of the standard deviation based on counting statistics and the “standard deviation,” which is the square root of the variance.

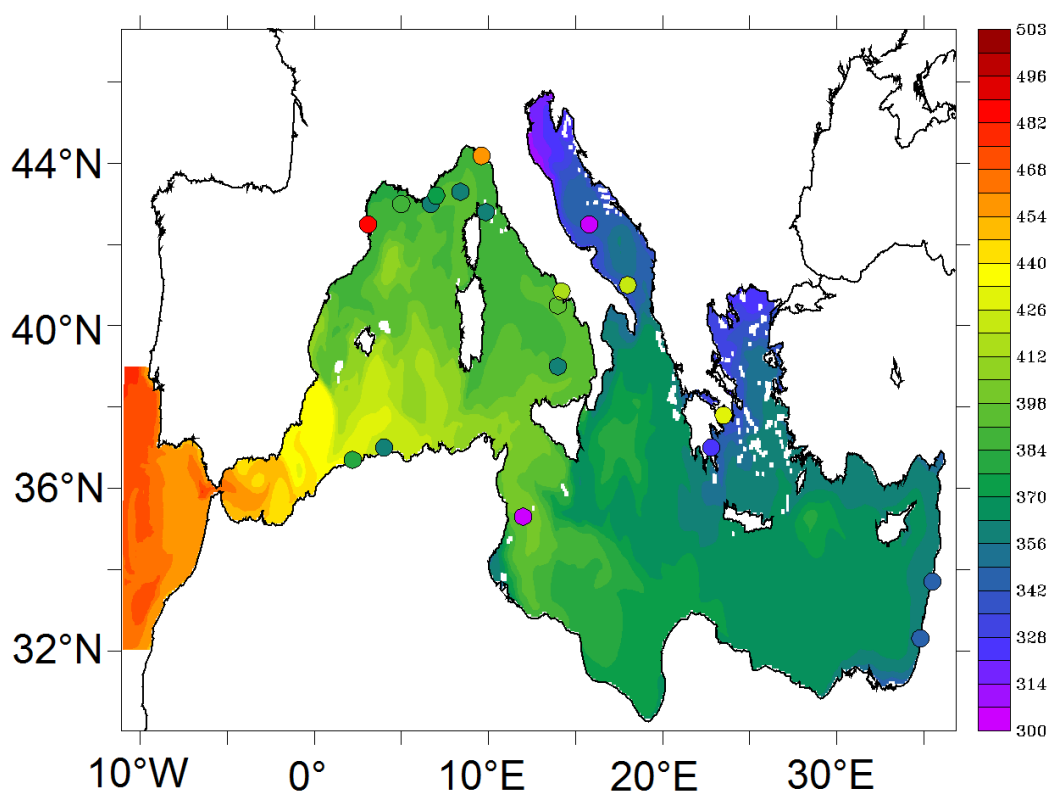
Region	Age (Yr)	
	Reimer and McCormac (2002)	Model
Western Mediterranean	400 ± 22	402 ± 27
Eastern Mediterranean	353 ± 47	349 ± 14
Algerian sub-basin	413 ± 51	410 ± 27
Tyrrhenian sub-basin	390 ± 21	373 ± 29
Adriatic sub-basin	396 ± 61	349 ± 32
Aegean sub-basin	480 ± 72	336 ± 14
Whole Mediterranean	400 ± 16	379 ± 19



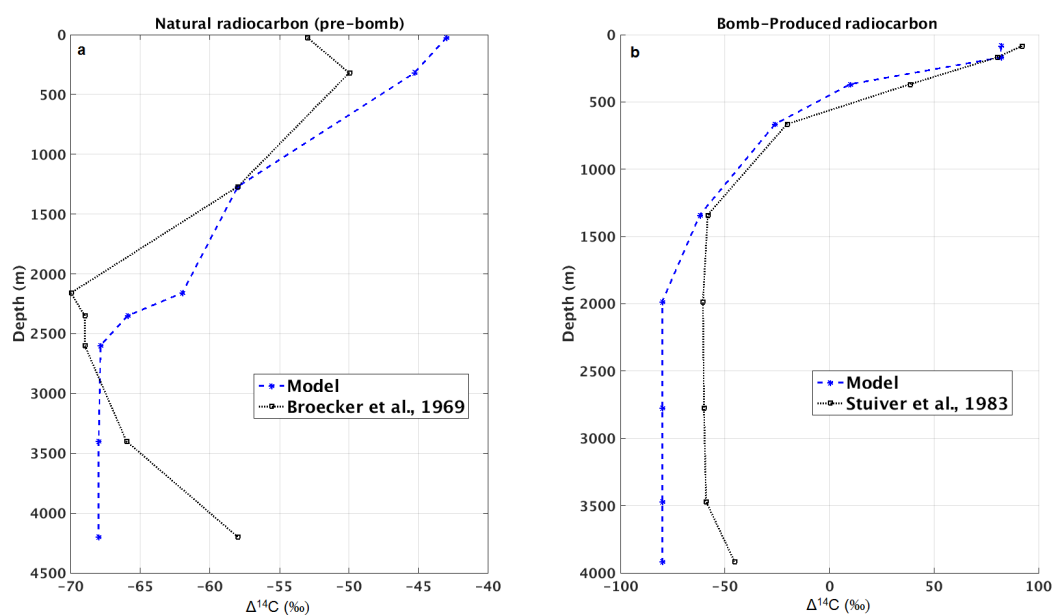
**Figure 1.** Atmospheric  $\Delta^{14}\text{C}$  in ‰ (orange), atmospheric  $\text{CO}_2$  in ppm (blue), from Orr et al. (2016) and references cited therein.



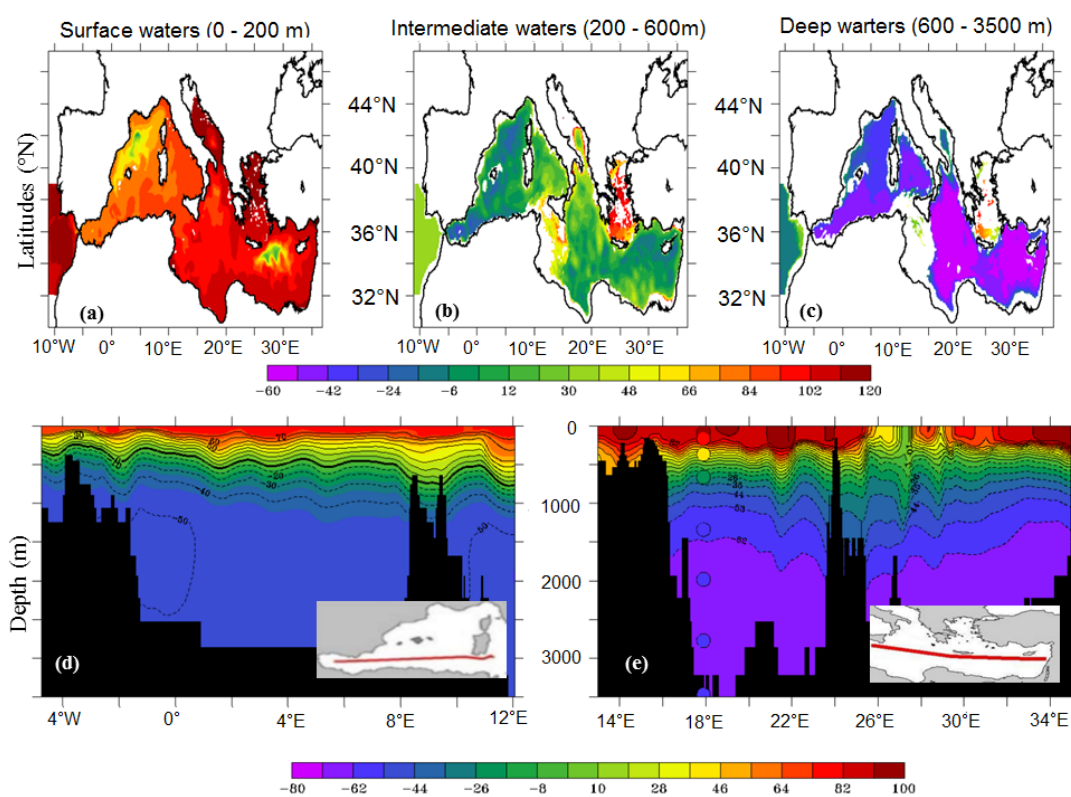
**Figure 2.** Model output for March 1956 showing the pre-bomb situation. Upper panel: mean  $\Delta^{14}C$  (in ‰) in surface waters (0 to 200 m), intermediate waters (200 to 600 m), and deep waters (600 to 3500 m). Lower panel:  $\Delta^{14}C$  along E-W section in (d) WMed, and (e) EMed, where colour-filled dots represent in-situ observations (Broecker and Gerard, 1969). Both model and data are reported with the same colour scale.



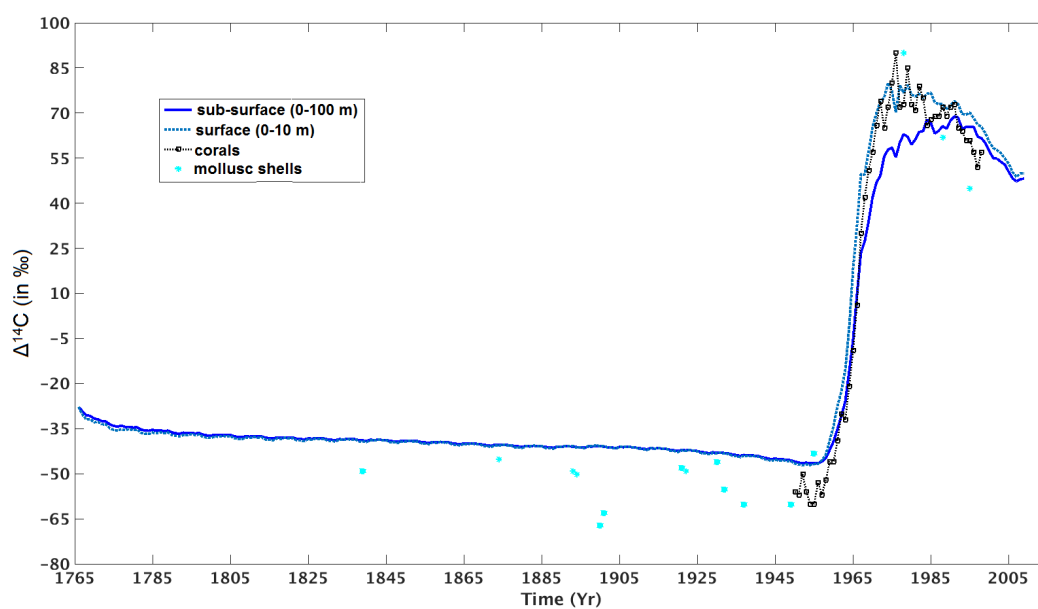
**Figure 3.** Average radiocarbon age (years) in the upper 50 m as computed with the model for 1940. Circles represent reservoir ages derived from measurements of the composition of shells (Siani et al., 2000; Reimer and McCormac, 2002), and from corals (Tisnérat-Laborde et al., 2013).



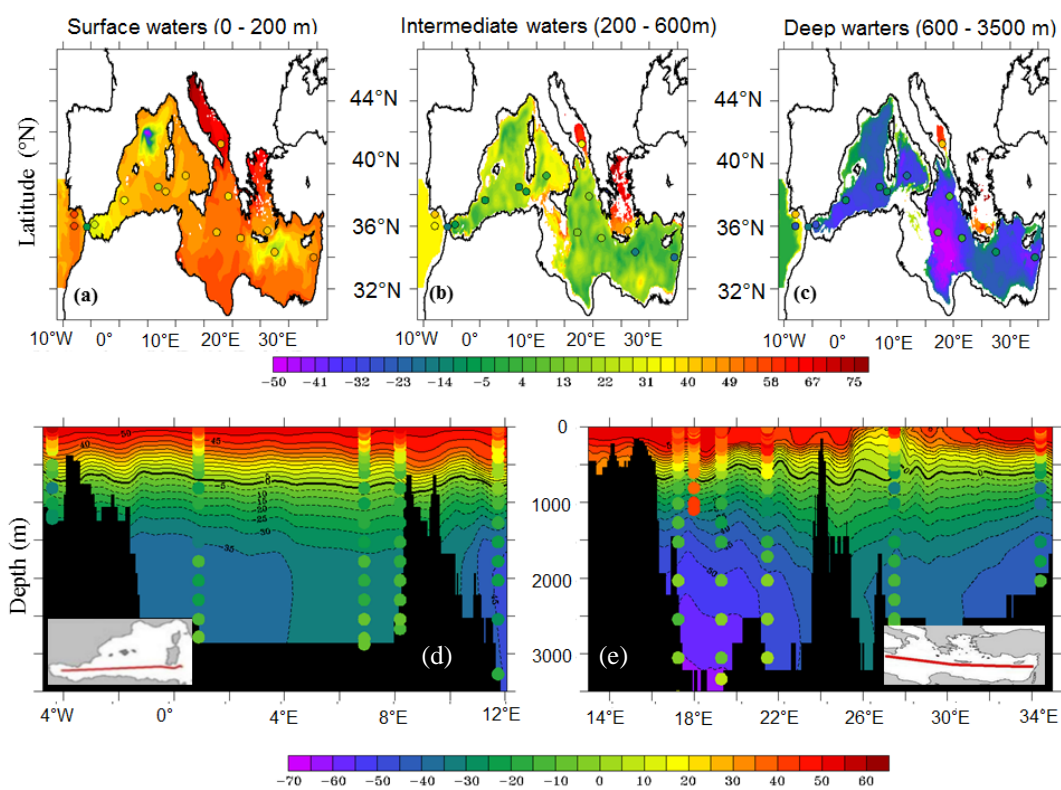
**Figure 4.** Model/data comparison of  $\Delta^{14}C$  vertical profiles for (a) the pre-bomb distribution, and (b) total radiocarbon distributions (natural + bomb) in the Eastern basin. Model results are in blue, while black indicates the in-situ data from Broecker and Gerard (1969) and Stuiver et al. (1983).



**Figure 5.** Model output for March 1977 for the post-bomb situation. Upper panel: mean  $\Delta^{14}C$  (in ‰) in surface waters (0 to 200 m), intermediate waters (200 to 600 m), and deep waters (600 to 3500 m). Lower panel:  $\Delta^{14}C$  along E-W section in (d) WMed, and (e) EMed, where colour-filled dots represent in-situ observations (Stuiver et al., 1983). Both model and data are reported with the same colour scale.

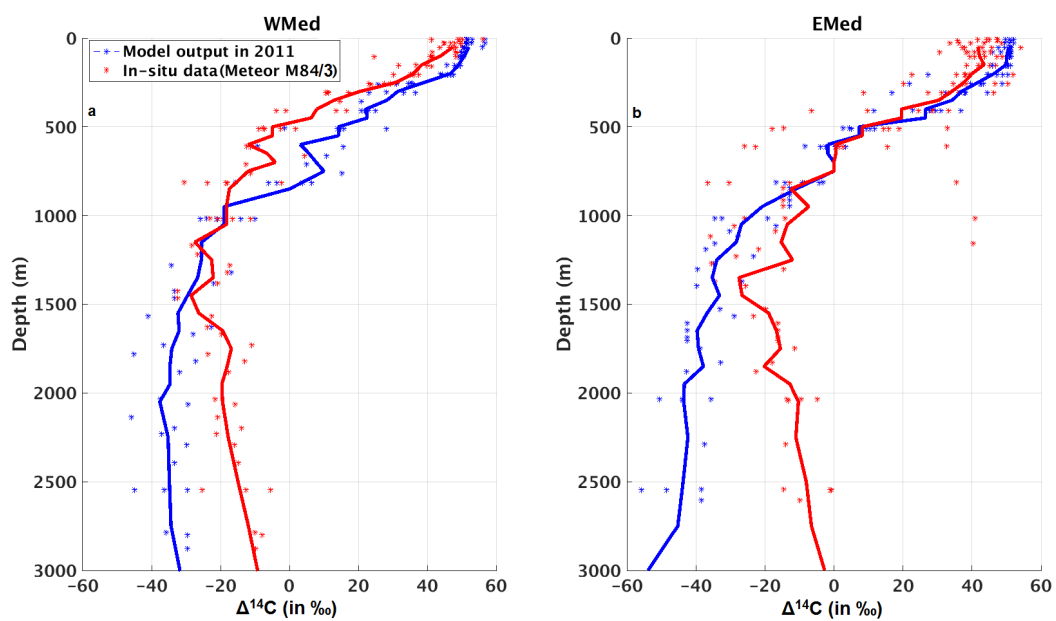


**Figure 6.**  $\Delta^{14}C$  values (in ‰) in the Ligurian sub-basin from 1765 to 2008 for the surface water (0-10 m depth; blue dashed line), and sub-surface water (0-100 m depth; blue solid line) together with available in-situ observations (Tisnérat-Laborde et al., 2013) from coral (black dashed line) and molluscs (cyan squares).

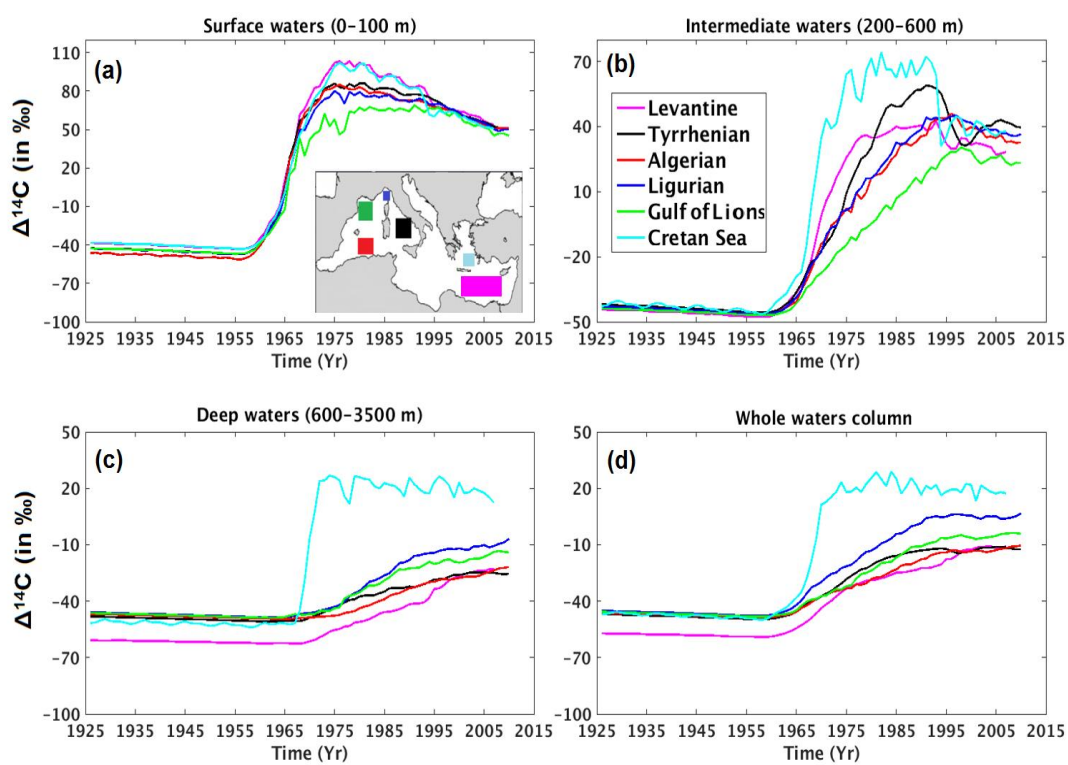


**Figure 7.** Model output in March 2011. Upper panel: mean  $\Delta^{14}C$  (in ‰) surface water (0 to 200 m), intermediate water (200 to 600 m), and deep water (600 to 3500 m). Lower panel:  $\Delta^{14}C$  along E-W section in (d) WMed, and (e) EMed, where colour-filled dots represent in-situ observations from Meteor M84 Tanhua et al. (2013). Both model and data are reported with the same colour scale.

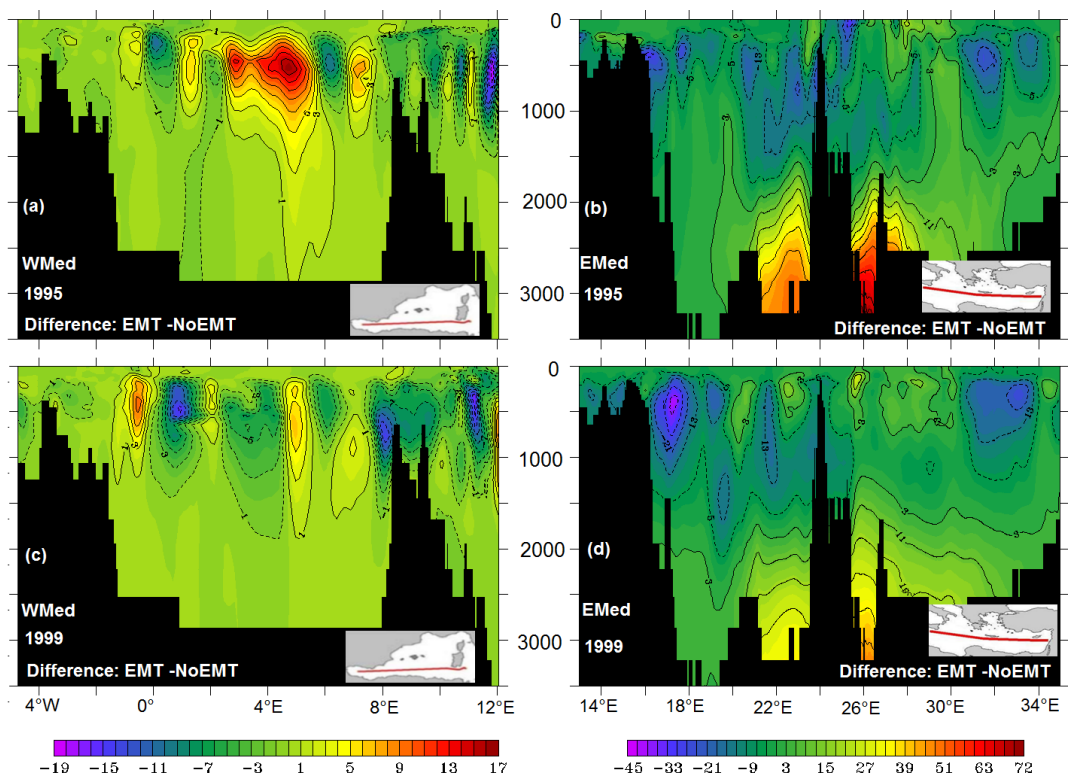




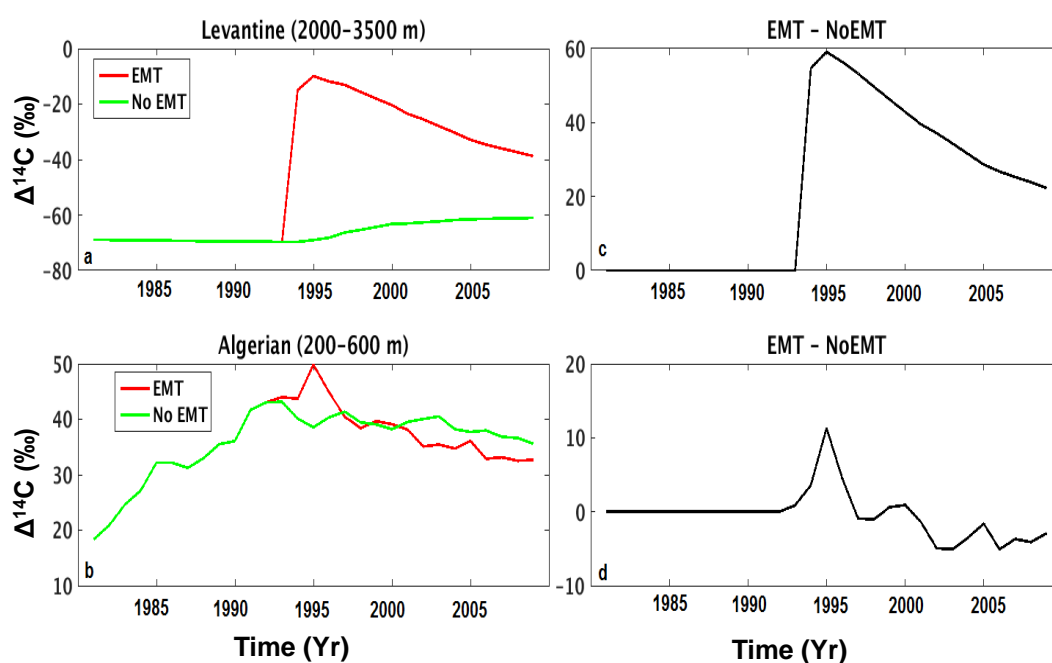
**Figure 8.** Comparison of average vertical profiles of  $\Delta^{14}C$  in the WMed (left) and in the EMed (right). Model results are in blue; red indicates the in-situ data



**Figure 9.**  $\Delta^{14}\text{C}$  evolution from 1925 to 2008, in the Gulf of Lions (green), the Algerian sub-basin (red), the Levantine sub-basin (magenta), the Tyrrhenian sub-basin (black), the Cretan Sea (cyan) and the Ligurian (blue).



**Figure 10.**  $\Delta^{14}C$  difference between EMT and NoEMT experiments along sections in the WMed (left column) and in the EMed (right column) for 1995 (top) and 1999 (bottom).



**Figure 11.** Mean  $\Delta^{14}\text{C}$  obtained for experiment with EMT (red) and NoEMT (green), (a) in the Levantine sub-basin deep water (2000-3500 m depth) and (b) in the Algerian sub-basin at intermediate level (200-600 m). The right panels illustrate the difference between EMT and NoEMT for the corresponding left panels.

\*\*\*

# Chapitre 6

## Modélisation du cycle océanique du néodyme

### Sommaire

---

<b>6.1 Le néodyme : Présentation</b> . . . . .	<b>108</b>
6.1.1 Distribution de Nd à l'échelle globale . . . . .	108
<b>6.2 Les propriétés du traceur <math>\epsilon\text{Nd}</math></b> . . . . .	<b>110</b>
6.2.1 $\epsilon\text{Nd}$ comme traceur des trajectoires et des mélanges de masses d'eau . . . . .	110
6.2.2 $\epsilon\text{Nd}$ comme traceur de flux de matière . . . . .	111
6.2.3 $\epsilon\text{Nd}$ comme traceur paléo . . . . .	111
6.2.4 Le cycle océanique de Nd . . . . .	112
<b>6.3 <i>High-resolution neodymium characterization along the Mediterranean margins and modelling of <math>\epsilon\text{Nd}</math> distribution in the Mediterranean basins</i></b> . . . . .	<b>114</b>
6.3.1 Résumé de l'article. . . . .	114
<b>6.4 Modélisation couplée de la composition isotopique du Nd et de sa concentration</b> . . . . .	<b>134</b>
6.4.1 Le modèle couplé NEMO-PISCES . . . . .	134
6.4.2 Description des sources et puits de Nd . . . . .	137
6.4.3 Les expériences . . . . .	139
6.4.4 Résultats . . . . .	139
6.4.5 Discussion . . . . .	141
6.4.6 Conclusion . . . . .	144

---

Le Nd est un élément naturel, dont le signal océanique est conservé dans les sédiments marins et les coraux, ce qui permet la reconstruction de la circulation passée (proxy). Le rapport isotopique du Nd est quasi-conservatif loin des sources terrigènes au milieu d'un bassin océanique, où il n'est modifié que par le mélange avec une autre masse d'eau avec une signature isotopique différente. Cela permet de conserver la signature (l'empreinte) des masses d'eaux sur de longues distances loin de leurs lieux de formation, et d'étudier les circulations présentes et passées.

Nous voulons avec l'aide de la modélisation apporter des informations sur le cycle du Nd en mer Méditerranée et appréhender son potentiel à nous renseigner sur les variations de circulation passées. Nous avons utilisé le modèle à haute résolution régional (NEMO-MED12), avec une dynamique déjà testée et évaluée précédemment (cf. [Ayache et al. \(2015a\)](#)). Nous avons évalué le poids du Boundary Exchange « BE » en tant que source et puits de Nd, et cherché à savoir s'il représente le terme prépondérant dans un bassin semi-fermé comme la mer Méditerranée ?

Pour cela nous avons modélisé uniquement la composition isotopique de Nd (considéré comme conservatif dans cette première approche, et la concentration en Nd est considérée comme uniforme). Ensuite, en utilisant un modèle couplé dynamique/biogéochimie, ainsi qu'un modèle de scavenging réversible, nous avons représenté et quantifié explicitement toutes les sources de Nd en mer Méditerranée et évalué leur impact sur la distribution du Nd et de sa composition isotopique dans le bassin méditerranéen.

## 6.1 Le néodyme : Présentation

Le néodyme (Nd) est un élément chimique qui fait partie du groupe des terres rares (REE, Rare Earth Element) et se trouve à la surface terrestre en très forte majorité dans la lithosphère. Parmi les 7 isotopes du Nd, c'est le rapport  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  qui présente un intérêt géochimique. En effet l'abondance relative de  $^{143}\text{Nd}$  est variable entre les différents réservoirs terrestres parce qu'il est produit par la désintégration du Samarium-147 ( $^{147}\text{Sm}$ ) avec une période de l'ordre de  $10^{12}$  ans. Cette propriété implique que la composition isotopique de Nd d'une roche varie en fonction de son âge géologique. Cependant période radioactive de  $^{147}\text{Sm}$  est suffisamment longue pour que l'augmentation de  $^{143}\text{Nd}$  soit négligeable à l'échelle du fonctionnement de l'océan global (de l'ordre de 1000 ans).

La composition isotopique, est couramment exprimée par la grandeur  $\varepsilon\text{Nd}$ , représentant en partie par 10000 la déviation du rapport  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  mesuré dans l'échantillon par rapport à une valeur moyenne terrestre de référence CHOUR (chondritic uniform reservoir). Son expression est :

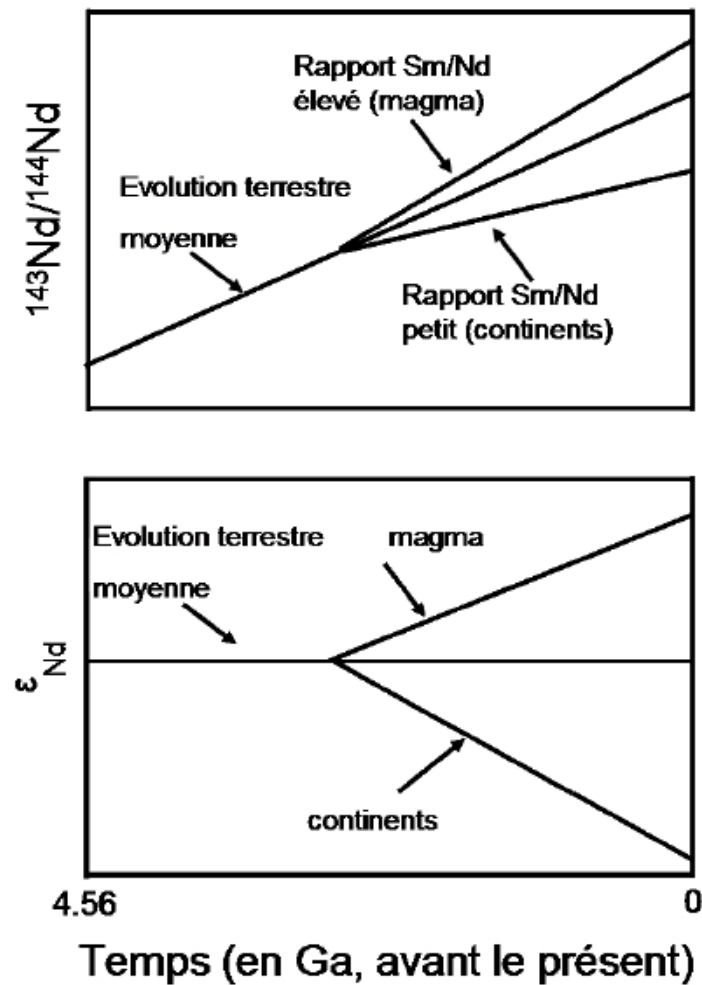
$$\varepsilon_{Nd} = \frac{(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{sample}}}{(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHOUR}}} \times 10^4 \quad (6.1)$$

Dans l'océan, le Nd se trouve à l'état de trace (concentration de l'ordre de  $10^{-9}$  gramme par litre d'eau), en très grande majorité sous forme dissoute, avec seulement 5 à 10 % sous forme particulaire ([Jeandel et al., 1995](#)). Le Nd est apporté depuis la lithosphère sous forme dissous/particulaire par les sédiments, les dépôts atmosphériques et les rivières ([Jeandel et al., 1998](#)). Les processus qui contrôlent les apports et le cycle interne du Nd dans l'océan sont encore mal contraints, et sont toujours l'objet d'études notamment dans le cadre du projet GEOTRACES (voir Section 6.4).

### 6.1.1 Distribution de Nd à l'échelle globale

La composition isotopique du néodyme présente une grande variabilité géographique sur la surface terrestre et dans les océans. Lors de la formation des continents le Nd est préférentiellement intégré à la croûte terrestre, et inversement le Sm est d'avantage présent dans le magma. Par conséquence le rapport Sm/Nd est plus petit dans les formations granitiques (e.g. crustales), par rapport aux formations basaltiques (e.g. rides mid-océaniques, arcs volcaniques) qui ont un rapport Sm/Nd rapport plus élevé.

La composition isotopique du Nd terrestre change aussi en fonction de l'âge géologique. Les formations continentales les plus anciennes ont des valeurs négatives (ou non-radiogéniques) pouvant atteindre -60 d' $\varepsilon\text{Nd}$  ([Moorbath et al., 1997](#)), et à l'inverse les formations basaltiques récentes présentent des valeurs positives (ou radiogéniques) jusqu'à + 10 ([Taylor et al., 1992](#)).



**FIGURE 6.1** – Evolution isotopique du néodyme lors de la formation des continents et du manteau terrestre. Figure publiée par [Goldstein and Hemming \(2003\)](#), modifiée par [Arsouze \(2008\)](#).

La compilation des données de Nd dans les sédiments superficiels le long des marges et les décharges sédimentaires par les rivières réalisée par [Jeandel et al. \(2007\)](#), ont permis de représenter l'hétérogénéité de la composition isotopique des continents à l'échelle globale (Fig. 6.2). La composition isotopique des continents, varie de  $\epsilon_{\text{Nd}} = -40$  dans les roches anciennes du Groenland et du Canada, à environ  $-7$  autour des côtes australiennes, et à l'inverse des valeurs très radiogéniques (autour de  $+10$ ) sont observées autour des arcs volcaniques du Pacifique (îles Kuriles, Nouvelle-Guinée ... etc).

Dans l'océan, le néodyme est peu soluble et très réactif avec les particules marines. Par conséquence le Nd présente des faibles concentrations dans les eaux de surface, et se concentre progressivement avec la profondeur ([Nozaki et al., 2000](#); [Jeandel, 1993](#)). Le profil vertical de Nd est donc partiellement contrôlé par le scavenging (soustraction par les particules chutant) en surface, et par la ré-minéralisation en profondeur ([Arsouze et al., 2009](#)), proche des profils types des éléments nutritifs.

Les différents bassins océaniques présentent aussi une disparité importante (Fig. 6.3) de la composition isotopique qui est fortement en relation avec celle observée sur les continents (Fig. 6.2). Cette distribution suggère que les interactions avec les continents représentent un processus important dans le cycle du Nd, et un temps de résidence de cet élément dans l'océan (entre 500 et 1000; [Lacan et al. \(2012\)](#) inférieur au temps de résidence des eaux océaniques à l'échelle globale (entre 1 000 et 1 500 ans ([Broecker and Peng, 1982](#))), permettant ainsi de préserver les hétérogénéités entre chaque bassin océanique.



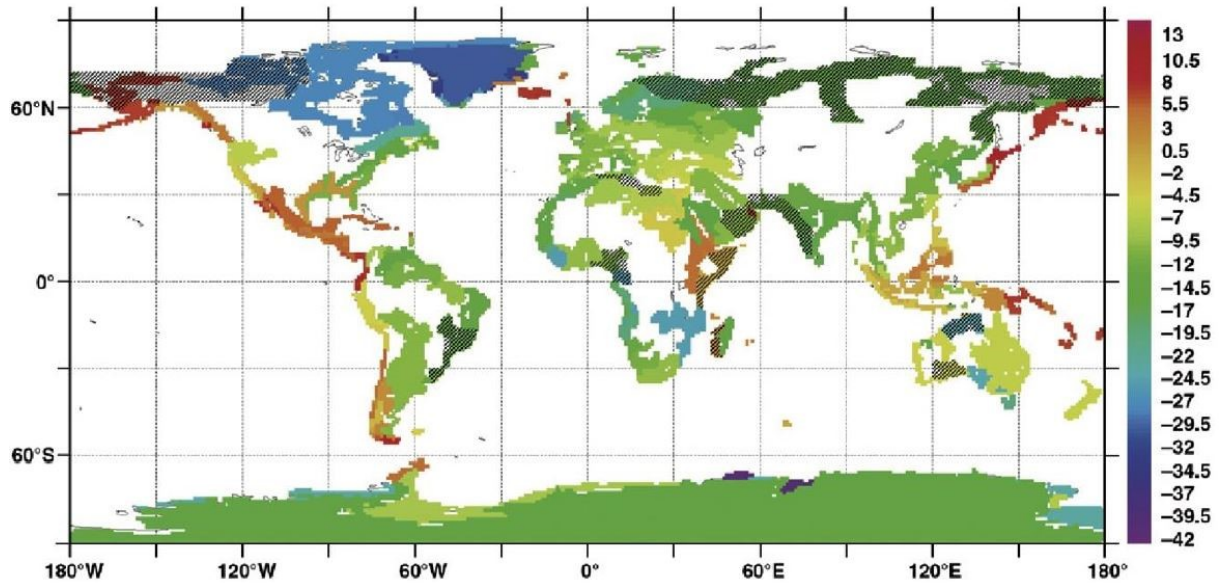


FIGURE 6.2 – Distribution de la composition isotopique de Nd de toutes les marges continentales à l'échelle globale compilée par ?.

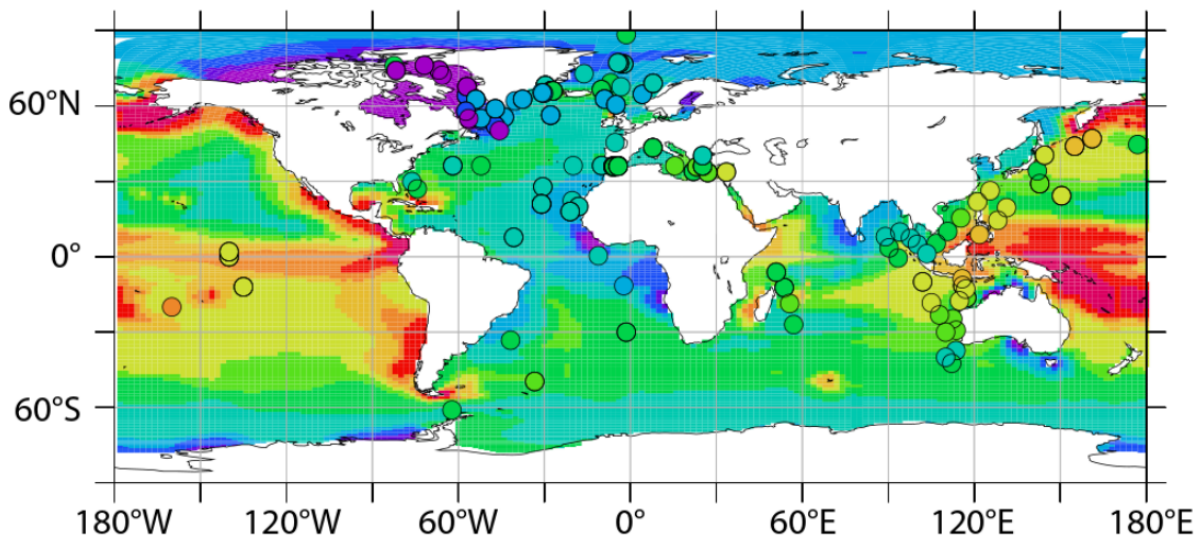


FIGURE 6.3 – Distribution de l' $\epsilon\text{Nd}$  dans les eaux de surface (0 – 200 m) dans le modèle NEMO-ORCA2 (couleur de fond), et dans les données in-situ (points colorés superposés). Tirée de [Arsouze et al. \(2009\)](#).

## 6.2 Les propriétés du traceur $\epsilon\text{Nd}$

### 6.2.1 $\epsilon\text{Nd}$ comme traceur des trajectoires et des mélanges de masses d'eau

Les observations dans le milieu océanique montrent une très bonne corrélation entre la salinité (traceur classique de la circulation océanique) et la composition isotopique du Nd ([Goldstein and Hemming, 2003](#)) qui est donc peu affectée par des processus biologiques ou des fractionnements isotopiques dans la colonne d'eau. La section méridienne dans l'océan Atlantique ([Blanckenburg, 1999](#)) illustre la propagation de la NADW (North Atlantic Deep Water) identifiable de 50°N à 45°S par son maximum de salinité entre 2400 et 3000 m de profondeur avec une valeur d' $\epsilon\text{Nd}$  entre -13 et -14 quasiment constante le long de sa trajectoire (Fig.6.4).

Un autre exemple dans la mer Méditerranée, issu des travaux de [Tachikawa et al. \(2004\)](#), montre la très bonne corrélation entre la salinité et l' $\epsilon\text{Nd}$  dans ce bassin semi-fermé (Fig.6.5). On identifie facilement les principales masses d'eau méditerranéennes, avec un gradient Est-ouest bien marqué entre les valeurs

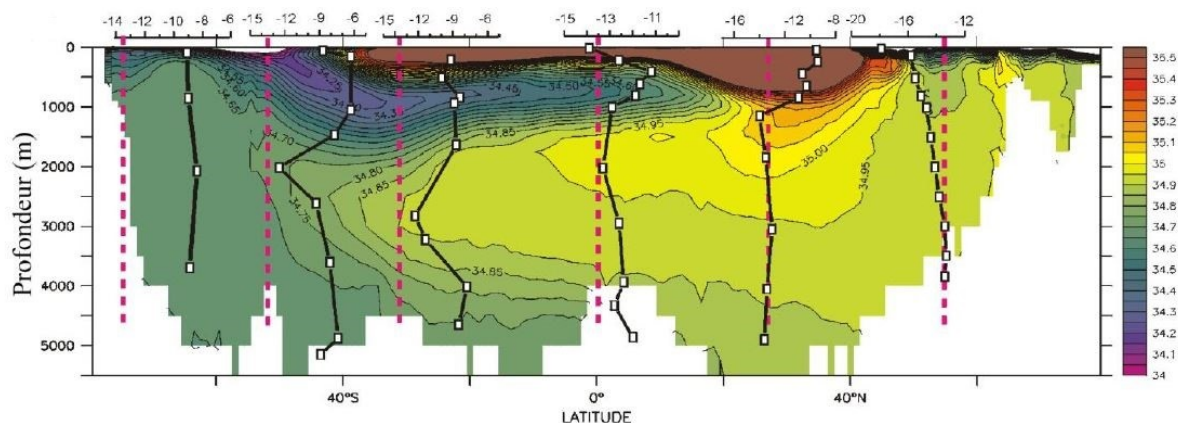


FIGURE 6.4 – Section méridienne dans l’océan atlantique de la salinité et les profils verticaux (superposés) de la composition isotopique de Nd (Blanckenburg, 1999).

les plus radiogéniques dans le bassin Est associées à la LIW, et les valeurs les moins radiogéniques dans le bassin Ouest et l’AW (Atlantic Waters).

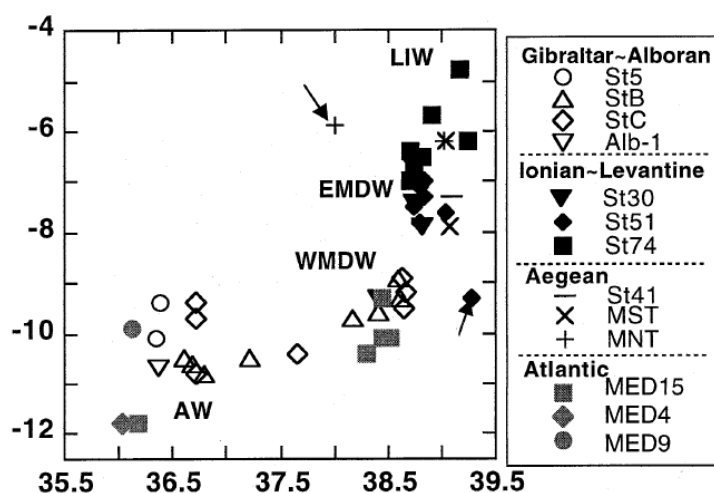


FIGURE 6.5 – La corrélation entre la salinité et l’ $\epsilon Nd$  en mer Méditerranée (Tachikawa et al., 2004).

Cette propriété de Nd a été largement utilisée par la communauté scientifique (e.g., Lacan and Jeandel, 2001, 2005; Jeandel et al., 1998; Piegras and Jacobsen, 1988; Arsouze et al., 2007, 2009, 2010).

### 6.2.2 $\epsilon Nd$ comme traceur de flux de matière

Les échanges de matière aux marges océaniques sont un facteur très important dans l’étude des cycles biogéochimiques océaniques qui joue un rôle non négligeable dans l’étude des variations climatiques globale.

En mesurant conjointement la composition isotopique du Nd et sa concentration en deux points de la marge, il est possible de quantifier le flux de matière entre la marge et l’eau de mer en équilibrant les bilans de composition isotopique et de concentration en Nd. Plus de détails sont proposés dans Lacan (2002).

### 6.2.3 $\epsilon Nd$ comme traceur paléo

Le Nd accumulé dans différentes couches de l’océan via divers récepteurs, comme les tests de foraminifères benthiques (e.g., Hillaire-Marcel et al., 2001), les fossiles de dents de poissons (Martin and

Haley, 2000; Pucoat et al., 2005), les nodules de manganèse (Aplin et al., 1986), couplé avec d'autres paléo-proxies, permet de reconstruire l'état chimique et dynamique dans le passé sur des périodes allant jusqu'à de plusieurs millions d'année, ce qui permet de dissocier les variations de la circulation océanique de la variation des sources, et d'établir ainsi un lien avec les changements climatiques (e.g., Blanckenburg, 1999).

### 6.2.4 Le cycle océanique de Nd

Plusieurs études basées sur des observations in-situ de [Nd] et sa composition isotopique ont montré un changement significatif de la signature isotopique en Nd des masses d'eaux transportées par la circulation thermohaline au contact des marges continentales alors que la concentration change peu (Lacan and Jeandel, 2005). En effet, la composition isotopique varie de plus de 10 unités d' $\epsilon$ Nd entre l'Atlantique Nord et le Pacifique Nord (Fig. 6.6) ce qui requiert des apports importants de matière avec des signatures isotopiques différentes, alors que les concentrations en Nd ne font que doubler sur cette même trajectoire (de  $\sim 20$  pmol/kg en Atlantique à  $\sim 40$  pmol/kg dans le Pacifique Nord, cf. Fig. 6.6). Ce découplage apparent entre les [Nd] et la  $\epsilon$ Nd a été baptisée « le paradoxe du Nd » (Goldstein and Hemming, 2003; Jeandel et al., 1995).

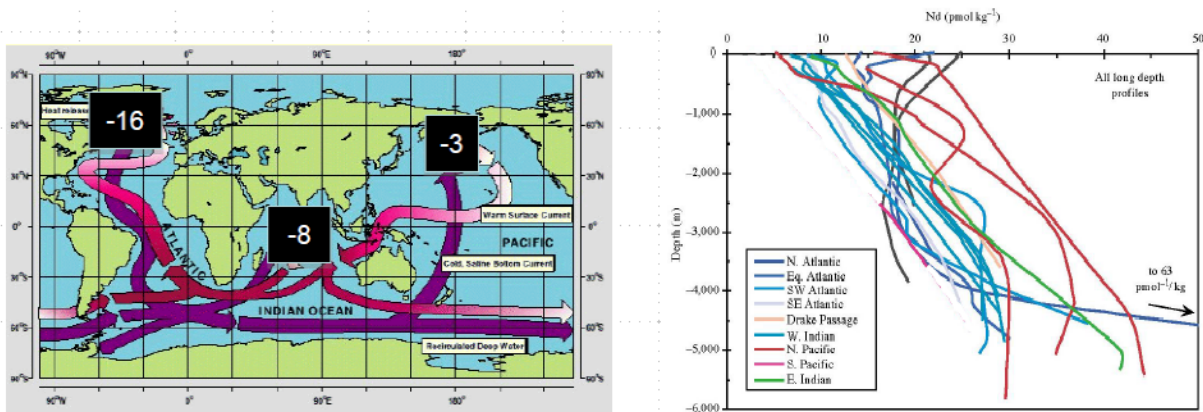


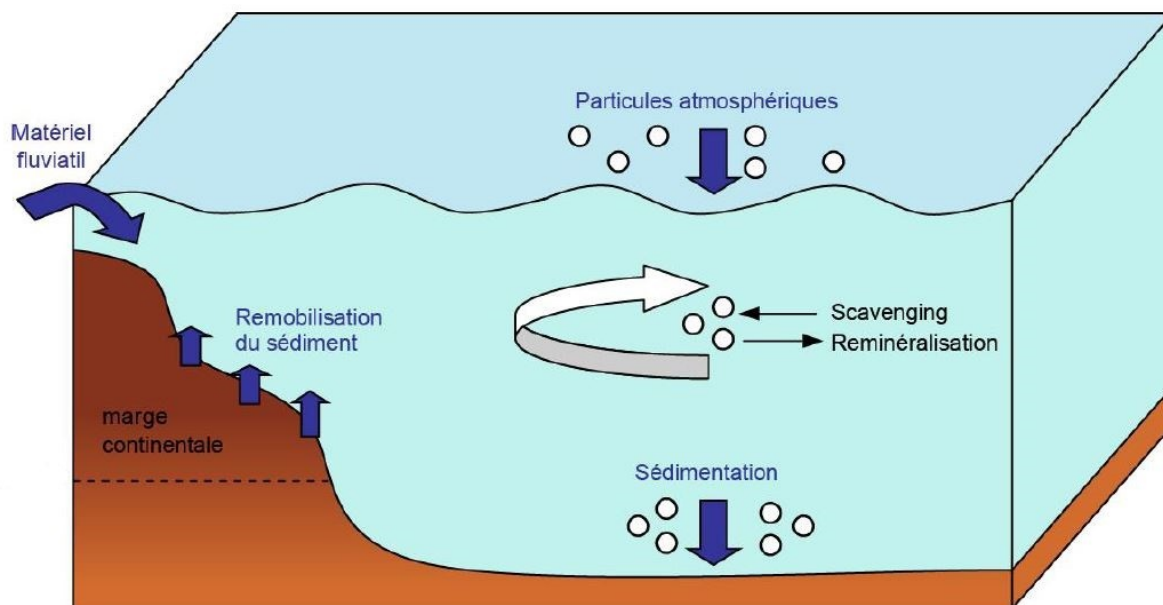
FIGURE 6.6 – (a) Changement des signatures isotopiques entre les principaux bassins océaniques. b) Profils verticaux des principaux bassins océaniques (en pmol.kg).

La résolution de ce paradoxe nécessite une meilleure compréhension du cycle du Nd, avec une quantification des sources et puits, et de l'impact de son cycle interne avec les échanges dissous/particulaire dans la colonne d'eau.

Ce concept de "Nd paradox" a aussi été mis en évidence et confirmé par des travaux de modélisation, en partant des premières tentatives avec un modèle en boîtes (Tachikawa, 2003). Cette approche a permis de montrer qu'avec les apports des rivières et des poussières atmosphériques il n'était pas possible d'équilibrer les bilans globaux de concentration et de composition isotopique de Nd, suggérant qu'il fallait prendre en compte une source supplémentaire pour les équilibrer (Tachikawa, 2003). Les observations le long des marges continentales ont ensuite permis d'introduire le concept de Boundary Exchange (BE) (Lacan and Jeandel, 2001), qui constitue un processus d'échange de Nd entre la marge continentale et la masse d'eau en contact avec ces marges. Les études de modélisation avec des modèles de circulation générale ont confirmé le rôle prépondérant du BE dans le cycle océanique du Nd (Arsouze et al., 2007) et permis de quantifier cette source (Arsouze et al., 2009; Rempfer et al., 2011).

Arsouze et al. (2009) ont étudié le cycle océanique du Nd à l'échelle globale avec le modèle couplé NEMO/PISCES qui se compose d'un modèle de circulation générale et d'un modèle de biogéochimie marine, auxquels ils ont rajouté un modèle de scavenging réversible permettant de représenter l'échange réversible entre la phase particulaire et la phase dissoute de Nd. Ces travaux ont permis de représenter et de quantifier toutes les sources de Nd à l'échelle globale. Leurs résultats confirment les conclusions faites par Lacan and Jeandel (2005) sur l'importance et la dominance nette du BE par rapport aux autres sources (i.e. dépôts atmosphérique et rivières), avec plus de 95% de l'apport total en Nd, bien que les dépôts atmosphériques et les ruissellements des rivières aient potentiellement un rôle important

dans les eaux de surface. Cependant les mécanismes physico-chimiques (re-suspension, re-dissolution, etc. . .) qui permettent d'effectuer un échange aussi efficace avec la marge continentale ne sont toujours pas bien compris et restent une question ouverte pour laquelle les études de laboratoire et les études de processus in-situ pourront apporter des informations essentielles. La figure 6.7 résume tous les processus sources/puits en jeu dans le cycle océanique du néodyme.



**FIGURE 6.7** – Sources et puits de Néodyme dans l'océan d'après Arsouze et al, (2009), modifié par Dubois-Dauphin (2016).

Les études de Arsouze et al. (2009) ont été réalisées avec un modèle de résolution moyenne (résolution horizontale de l'ordre de  $2^\circ$ ). Cette résolution n'est pas adaptée pour étudier le bassin méditerranéen, aussi bien pour la représentation des courants marins que pour la caractérisation de la signature isotopique des marges continentales. Nous avons donc réalisé une étude plus appropriée pour le bassin Méditerranéen, à plus haute résolution, mais dont les démarches sont similaires à celles utilisées pour l'échelle globale.

Dans ce contexte notre étude propose la première caractérisation à haute résolution de la distribution du Nd le long des côtes méditerranéennes, dans ce bassin semi-fermé, où l'impact des poussières sahariennes est important. Nous avons utilisé un modèle à haute résolution NEMO-MED12 ( $1/12^\circ$ ) avec une bonne représentation de la circulation et des processus de mélange en mer Méditerranée (Ayache et al., 2015a).

Nous avons réalisé cette étude en trois étapes :

1. Nous avons élaboré une caractérisation à haute résolution de la distribution du Nd le long des côtes méditerranéennes à partir d'une compilation de données sédimentaires et des apports fluviaux.
2. Ensuite nous avons réalisé une première approche de modélisation avec le modèle à haute résolution NEMO-MED12 ( $1/12^\circ$ ) pour laquelle nous avons simulé uniquement la composition isotopique du Nd en considérant uniquement le BE comme sources/puits, les autres sources étant volontairement négligées. Cette approche simplifiée permet d'appréhender le rôle du BE sur la distribution océanique de  $\epsilon\text{Nd}$  en mer Méditerranée.

Les résultats de ces deux premières étapes ont été publiés dans un article dans la revue Biogeosciences qui est présenté dans ce manuscrit (cf. section 6.3).

3. La première approche de modélisation simplifiée ne permet pas de représenter et quantifier l'ensemble des sources de Nd (i.e. dépôt atmosphérique, rivières, BE). Dans une deuxième approche (suite du chapitre 6 cf. section 6.4) nous avons simulé la concentration des deux isotopes du Nd ( $^{143}\text{Nd}$ ,  $^{144}\text{Nd}$ ) en utilisant le modèle dynamique NEMO-MED12 couplé au modèle de biogéochimie PISCES. Nous avons représenté explicitement et quantifié toutes les sources de Nd en mer Méditerranée, et nous avons simulé les processus qui contrôlent la distribution du Nd dans la colonne d'eau entre les phases dissoutes et particulaires (i.e. Scavenging, reminéralisation, remobilisation de particules).

### 6.3 *High-resolution neodymium characterization along the Mediterranean margins and modelling of $\varepsilon\text{Nd}$ distribution in the Mediterranean basins*

Cette section est constituée de l'article Ayache et al. (2016) publié dans le journal Biogeosciences (BG) :

**Ayache, M.,** Dutay, J.-C., Arsouze, T., Révillon, S., Beuvier, J., and Jeandel, C. : *High-resolution neodymium characterization along the Mediterranean margins and modelling of  $\varepsilon\text{Nd}$  distribution in the Mediterranean basins*, Biogeosciences, 13, 5259-5276, doi :10.5194/bg-13-5259-2016, 2016.

#### 6.3.1 Résumé de l'article.

Une compilation exhaustive des données de la littérature a été réalisée afin d'établir une nouvelle base de données de la région méditerranéenne (en utilisant une carte géologique à haute résolution de la région). Cette base de données compte plus de 14000 valeurs avec plus de 600 références bibliographiques.

Les données ont été extraites de différents types d'échantillons : les sédiments de surface le long des marges (les plus représentatives du matériel en contact avec les masses d'eau), les roches érodables à proximité des côtes, les décharges sédimentaires des rivières qui représentent les principaux bassins versants en Méditerranée, et enfin les poussières atmosphériques sont incluses dans cette base de données et seront utilisées dans la deuxième partie avec la représentation explicite de toutes les sources de Nd, cf. section 6.4. Nous avons réalisé des analyses supplémentaires des sédiments de surface, afin de compléter cette base de données, notamment dans les régions clés en mer Méditerranée (e.g. le canal de Sicile).

Les signatures isotopiques des marges méditerranéennes varient de valeurs non-radiogéniques dans le golfe du Lion, ( $\varepsilon\text{Nd} \sim -11$ ) à des valeurs très radiogéniques autour de la mer Egée et dans le sous-bassin Levantin, jusqu'à  $+5$ . Ces variations sont cohérentes avec les variations de la composition isotopique de Nd dissous au sein du bassin avec un gradient est-ouest très marqué entre les valeurs les plus radiogéniques dans le bassin oriental associées au signal de la LIW, et les valeurs les moins radiogéniques dans le bassin occidental associées au signal des eaux de l'Atlantique (AW).

La distribution  $\varepsilon\text{Nd}$  a été simulée pour la première fois dans le bassin Méditerranéen avec un modèle régional à haute résolution. Le terme de BE est paramétré avec une équation de rappel qui force la composition isotopique des masses d'eau passant à côté des marges continentales vers celle du sédiment sur le plateau continental :

$$S\varepsilon_{\text{Nd}} = \gamma(\varepsilon\text{Nd}_{\text{marge}} - \varepsilon\text{Nd}) \times P_{\text{marge}} \quad (6.2)$$

où  $\varepsilon\text{Nd}_{\text{marge}}$  représente les valeurs de la composition isotopique de Nd sur la marge continentale,  $\gamma = 1/t$  représente le temps d'échange entre l'océan et la marge continentale, et  $P_{\text{marge}}$  le pourcentage de surface de marge dans chaque cellule du modèle.

La haute résolution du modèle offre une possibilité unique de représenter une circulation thermohaline relativement réaliste dans tout le bassin, et ainsi d'appréhender les processus régissant la distribution des isotopes du Nd dans le milieu marin. Les résultats renforcent les conclusions précédentes sur l'importance

### 6.3 High-resolution neodymium characterization along the Mediterranean margins and modelling of $\epsilon\text{Nd}$ distribution in the Mediterranean basins

---

de "BE" comme processus important dans le cycle océanique de Nd. Néanmoins cette approche simule des valeurs globalement trop radiogéniques dans la mer Méditerranée par rapport aux observations in-situ. Ce biais suggère que les autres sources, telles que les poussières atmosphériques et les rivières ont une influence significative sur la distribution générale du Nd en mer Méditerranée, ce qui n'avait pas été constaté aussi sensiblement pour l'océan global (Arsouze et al., 2007).

Notre travail a aussi permis d'étudier la variabilité interannuelle de la distribution de l' $\epsilon\text{Nd}$  en mer Méditerranée. En particulier, l'événement hydrologique important que représentent l'Eastern Mediterranean Transient (EMT), associé à l'eau profonde formée dans la mer Egée. L'EMT induit un changement de l' $\epsilon\text{Nd}$  des eaux intermédiaires/profondes qui pourraient être perceptible dans la partie orientale du bassin. Cet exemple nous renseigne sur le potentiel de l' $\epsilon\text{Nd}$  pour détecter de possibles variations de la circulation thermohaline identique dans le passé à partir de données paléo-océanographiques (e.g., Jiménez-Espejo et al., 2015).



# High-resolution neodymium characterization along the Mediterranean margins and modelling of $\epsilon_{\text{Nd}}$ distribution in the Mediterranean basins

Mohamed Ayache<sup>1</sup>, Jean-Claude Dutay<sup>1</sup>, Thomas Arsouze<sup>2,3</sup>, Sidonie Révillon<sup>4</sup>, Jonathan Beuvier<sup>5,6</sup>, and Catherine Jeandel<sup>7</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement LSCE/IPSL, CEA-CNRS-UVSQ, Université Paris-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France

<sup>2</sup>ENSTA ParisTech, Université Paris-Saclay, 828 bd des Maréchaux, 91762 Palaiseau CEDEX, France

<sup>3</sup>Laboratoire de Météorologie Dynamique, École Polytechnique, Palaiseau, France

<sup>4</sup>SEDISOR/UMR6538 “Laboratoire Domaines Océaniques”, IUEM, CNRS-UBO, Plouzané, France

<sup>5</sup>Mercator-Océan, Ramonville Saint-Agne, France

<sup>6</sup>Météo-France, Toulouse, France

<sup>7</sup>LEGOS, Université de Toulouse, CNRS, CNES, IRD, UPS, Toulouse, France

Correspondence to: Mohamed Ayache (mohamed.ayache@lsce.ipsl.fr)

Received: 24 March 2016 – Published in Biogeosciences Discuss.: 5 April 2016

Revised: 12 August 2016 – Accepted: 8 September 2016 – Published: 22 September 2016

**Abstract.** An extensive compilation of published neodymium (Nd) concentrations and isotopic compositions (Nd IC) was realized in order to establish a new database and a map (using a high-resolution geological map of the area) of the distribution of these parameters for all the Mediterranean margins. Data were extracted from different kinds of samples: river solid discharge deposited on the shelf, sedimentary material collected on the margin or geological material outcropping above or close to a margin. Additional analyses of surface sediments were done in order to improve this data set in key areas (e.g. Sicilian strait).

The Mediterranean margin Nd isotopic signatures vary from non-radiogenic values around the Gulf of Lion, ( $\epsilon_{\text{Nd}}$  values  $\sim -11$ ) to radiogenic values around the Aegean and the Levantine sub-basins up to +6. Using a high-resolution regional oceanic model (1/12° of horizontal-resolution),  $\epsilon_{\text{Nd}}$  distribution was simulated for the first time in the Mediterranean Sea.

The high resolution of the model provides a unique opportunity to represent a realistic thermohaline circulation in the basin and thus apprehend the processes governing the Nd isotope distribution in the marine environment. Results are consistent with the preceding conclusions on boundary ex-

change (BE) as an important process in the Nd oceanic cycle. Nevertheless this approach simulates a too-radiogenic value in the Mediterranean Sea; this bias will likely be corrected once the dust and river inputs will be included in the model.

This work highlights that a significant interannual variability of  $\epsilon_{\text{Nd}}$  distribution in seawater could occur. In particular, important hydrological events such as the Eastern Mediterranean Transient (EMT), associated with deep water formed in the Aegean sub-basin, could induce a shift in  $\epsilon_{\text{Nd}}$  at deep/intermediate depths that could be noticeable in the eastern part of the basin. This underlines that the temporal and geographical variations of  $\epsilon_{\text{Nd}}$  could represent an interesting insight of Nd as tracer of the Mediterranean Sea circulation, in particular in the context of palaeo-oceanographic applications.

## 1 Introduction

The Mediterranean Sea is a semi-enclosed sea of great interest because it is submitted to large range of dynamical processes and interactions, such as strong air–sea exchanges leading to open-sea deep-water convection feeding a

thermohaline circulation cell (Malanotte-Rizzoli and Robinson, 1988), strait transports and dynamics or cross-shore exchanges. From a biogeochemical perspective, it is a region receiving the highest aerosol loads owing to air masses carrying numerous and various aerosol types (Lelieveld et al., 2002; Nabat et al., 2014), where oligotrophy occurs and with a characteristic dynamic of the deep chlorophyll maximum (Mignot et al., 2014). Under the stress of the global change and anthropogenic forcing, understanding the functioning of the Mediterranean Sea and quantifying the biogeochemical cycles is a priority (MerMex-Group, 2011).

Neodymium (Nd) is a Rare Earth Element (REE) with seven naturally occurring isotopes. The radiogenic isotope  $^{143}\text{Nd}$  is produced by the radioactive  $\alpha$ -decay of  $^{147}\text{Sm}$ . At the continent surface, the Nd isotopic composition (usually expressed as  $\epsilon_{\text{Nd}}^1$  of a given material) is a function of the Sm/Nd ratio characterizing this material, which is primarily a function of its age and lithology. On a global scale, it is higher in the Earth's mantle compared to its crust. As a consequence, the  $\epsilon_{\text{Nd}}$  of the continents presents a heterogeneous distribution (Goldstein and Hemming, 2003; Jeandel et al., 2007).

Nd residence time ranges from 700 to 1500 years in the global ocean (e.g. Lacan et al., 2012), long enough to be transported within the global thermohaline circulation system and short enough to avoid complete homogenization. Therefore,  $\epsilon_{\text{Nd}}$  is often considered to be a “quasi-conservative” tracer. In other words,  $\epsilon_{\text{Nd}}$  values of the water masses could be conserved up to long distances from the source of lithogenic inputs. In such a context, it could be used to tag water masses with distinct isotopic compositions in order to constrain water mass mixing and pathways, as well as the thermohaline circulation in modern and palaeo ocean circulation (e.g. Lacan and Jeandel, 2005; Jeandel, 1993; Jeandel et al., 1998; Frank, 2002; Goldstein and Hemming, 2003; Piotrowski et al., 2004, 2012; Stichel et al., 2012; Martin et al., 2012; Pena et al., 2013; Molina-Kescher et al., 2014; Arsouze et al., 2008). However, because Nd is particle reactive, Nd parameters are also successfully used to study Nd exchange between dissolved and particulate phases (Bertram and Elderfield, 1993; Henry et al., 1994; Jeandel et al., 1995; Tachikawa et al., 1999, 2003; Garcia-Solsona et al., 2014; Rousseau et al., 2015; Haley et al., 2014).

Nd sources to the ocean are lithogenic, and the mean  $\epsilon_{\text{Nd}}$  of an oceanic basin is representative of the surrounding continents (Jeandel et al., 2007). During the last few years, significant progress has been made in understanding how different water masses acquire their Nd IC (Isotopic Composition). In the early 2000s, Tachikawa et al. (2003) and Lacan and Jeandel (2005) suggested that exchange of Nd between the sediments deposited on the oceanic margins and

the waters flowing along these margins, called the “boundary exchange” (BE) was the missing Nd source that could balance both the concentration and isotopic distributions of Nd on regional and world scales. Since these pioneer works, many studies have confirmed this hypothesis (Rickli et al., 2009, 2010; Stichel et al., 2012; Wilson et al., 2012; Grenier et al., 2013; Carter et al., 2012). The modelling studies have reached the same conclusions on the relative importance of the BE on the Nd oceanic cycle on the global scale, although dust and river inputs could locally affect the surface waters, such as off the Sahara (Arsouze et al., 2007; Siddall et al., 2008; Arsouze et al., 2009; Rempfer et al., 2011).

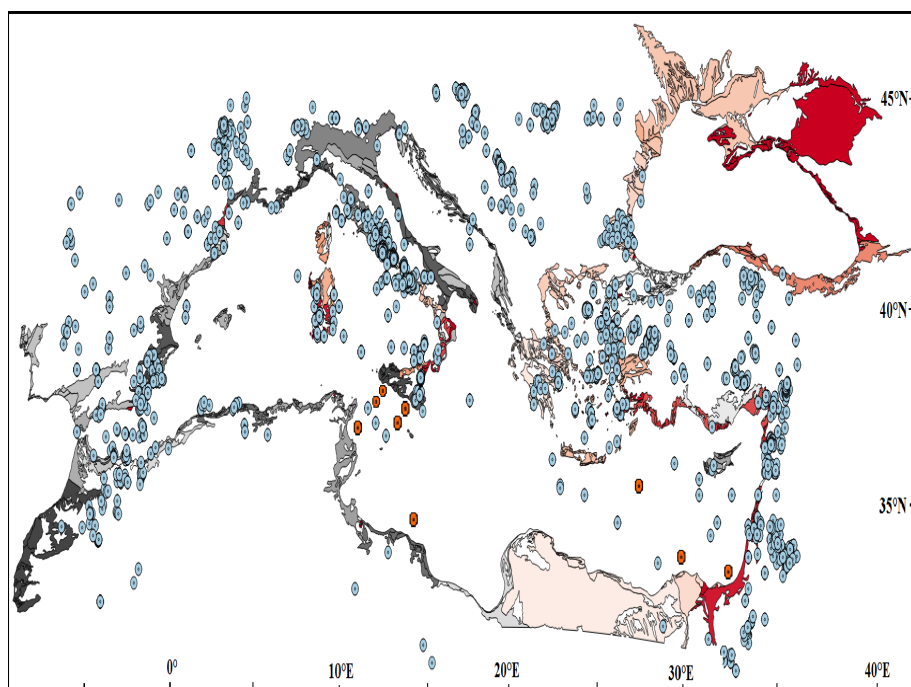
The Nd influx brought by the Atlantic inflow in the Strait of Gibraltar is smaller than the Nd outflux exiting with the Mediterranean outflow (Tachikawa et al., 2004; Greaves et al., 1991; Henry et al., 1994). The  $\epsilon_{\text{Nd}}$  value of the Mediterranean outflow was estimated to be  $-9.4$  (Henry et al., 1994; Tachikawa et al., 2004), which is higher than that of the Atlantic inflow ( $\epsilon_{\text{Nd}} = -11.8$ ; Spivack and Wasserburg, 1988). Thus, a source of radiogenic Nd is required to balance these fluxes.

Frost et al. (1986) and Spivack and Wasserburg (1988) proposed that the additional Nd source might be the partial dissolution of river particles and/or aeolian particles. Greaves et al. (1991) argued that the missing source might rather be of marine origin. Schijf et al. (1991) suggested that the Black Sea was a net source to the Mediterranean Sea. Based on a two-box model Henry et al. (1994) suggested that the  $\epsilon_{\text{Nd}}$  in the Ligurian sub-basin deep waters required an exchange involving  $30 \pm 20\%$  of the sinking particles of atmospheric origin. Finally, Tachikawa et al. (2004) proposed that the missing term could be sediments deposited on the margins. In other words, the origin of this radiogenic input remains unclear. The present study aims to compile data and develop modelling tools for clarifying this issue.

The circulation of the Mediterranean Sea is driven by the fact that the mean evaporation exceeds the mean precipitation, leading to a density increase along surface water mass paths and subsequent strong convective events in winter. The main deep-water sources are located in the Gulf of Lion (south of France) for the western Mediterranean Sea (WMed), and the Adriatic sub-basin for the eastern Mediterranean Sea (EMed; Millot and Taupier-Letage, 2005). In the mid-1990s a shift in the deep-water formation site occurred during the Eastern Mediterranean Transient (EMT) events. The EMT describes a temporary change in the Eastern Mediterranean Deep Water (EMDW) formation site that switched from the Adriatic to the Aegean sub-basin (Roether et al., 1996, 2007; Lascaratos et al., 1999; Malanotte-Rizzoli et al., 1999; Theocharis et al., 1992, 1999). The new source has produced large quantities of very dense water masses, in particular the Cretan Deep Water (CDW) that overflowed through the Cretan Arc straits and subsequently filled the eastern Mediterranean with waters denser than the previously existing deep and bottom wa-

$^1 \epsilon_{\text{Nd}} = [({}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd})_{\text{sample}} / ({}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}} - 1] \times 10^4$ , where  $({}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}} = 0.512638$  is the averaged earth value (Jacobsen and Wasserburg, 1980).





**Figure 1.** The filled contours indicate the geological province limit based on geological age (i.e. each colour represents an age) from a high-resolution digital geological map (<http://www.geologie.ens.fr/spiplabocnrs/spip.php?rubrique67>) while the circles filled in blue represent the location of the discrete data compiled from the EarthChem database (see Supplement 1), and in red the location of the stations correspond to the sediments analysed as part of the present work.

ter. However, EMT was revealed using hydrographic and anthropogenic tracers such as CFC and  $^3\text{H}$ . Both are transients and are not imprinted in the sediments. Establishing the occurrence of a similar EMT event in the past would require the identification of proxies that clearly identify the distribution and circulation of the different water masses, which is memorized in the sediments.

Tachikawa et al. (2004) demonstrated that the Nd isotopic signature is more conservative than the salinity in the Mediterranean Sea, the latter being strongly affected by the evaporation. In addition, these authors revealed that the Mediterranean water masses are well distinguished by their Nd isotopic signatures. The Mediterranean Sea makes an excellent “laboratory test” basin for studying the potential  $\varepsilon_{\text{Nd}}$  distribution variations as it is a semi-enclosed basin with a quite short residence time of the waters (50–100 years; Milot and Taupier-Letage, 2005). This paper also aims to investigate how EMT events affect the Nd distribution in the Mediterranean basin in order to estimate the potential of this tracer to characterize from palaeo archive (e.g. corals, foraminifera) the occurrence of such event in the past. Modelling represents an appropriate tool to address this question.

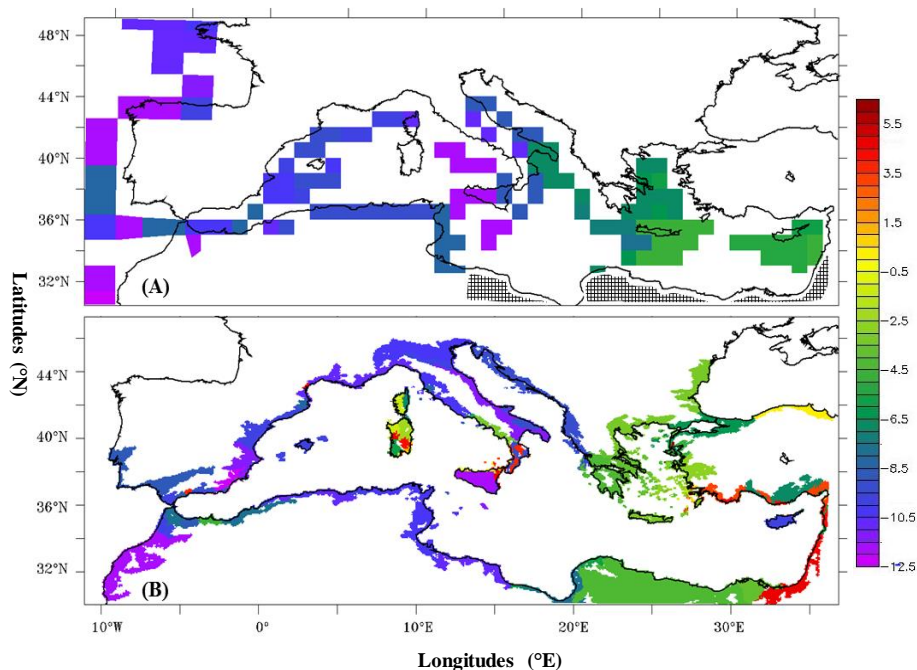
In this study, we developed a new modelling platform for simulating Nd isotopic composition at high resolution in the Mediterranean basin.

First, the results of a dense compilation of the concentrations and isotopic compositions of the different materials that

constitute the Mediterranean margins, which are expected to interact with the water masses, are presented. This high-resolution mapping was established using a detailed geological map, providing the most realistic representation of the Mediterranean geology existing so far (see Figs. 1 and 2, and Supplement 1).

The approach by Arsouze et al. (2007) to simulate the BE was evaluated and generally accepted by the scientific community (e.g. Arsouze et al., 2009), following this protocol made up for the global scale, we implemented the neodymium in a high-resolution regional model (NEMO-MED12) developed for the Mediterranean Sea. We used dissolved  $\varepsilon_{\text{Nd}}$  data compiled by Tachikawa et al. (2004), Vance et al. (2004), Henry et al. (1994) to evaluate the ability of this model to reproduce the main features of the circulation and mixing of the Mediterranean Sea water masses for which Nd signatures are known. These tools provided perspectives on (i) the  $\varepsilon_{\text{Nd}}$  distribution in the whole Mediterranean Sea, (ii) the impact of the interannual variability of the thermohaline circulation (e.g. EMT event) on the modelled  $\varepsilon_{\text{Nd}}$  distribution, and (iii) high resolution of the geological field on the one hand and the model on the other hand can reveal possible local heterogeneities which could reflect local BE effects.

This study is part of the work carried out to assess the robustness of the NEMO-MED12 model, used to study the thermohaline circulation and the biogeochemical cycles in the Mediterranean Sea, and it improves our ability to predict



**Figure 2.** Extrapolated map providing a picture of the Nd signature of all the margins surrounding the Mediterranean Sea. (a) Low-resolution configuration ORCA2 (reproduced from Jeandel et al., 2007) and (b) high-resolution configuration NEMO-MED12 (this work). Hatched areas correspond to uncharacterized areas in the published literature (before 2007) as done by Jeandel et al. (2007).

the future evolution of this basin under increasing anthropogenic pressure (Drobinski et al., 2012).

## 2 Data compilation and representation on the Mediterranean margins

Here we present the data compilation procedure and resulting map (Fig. 2) allowing us to characterize the Nd isotopic signatures and concentrations of all the margins surrounding the Mediterranean Sea.

Our approach was to prioritize the use of data directly measured in the outcropping sediments or geological fields, as proposed by Jeandel et al. (2007). An extensive compilation of all published Nd concentrations and isotopic values was made using the EarthChem database (<http://www.earthchem.org>) with a zoomed-in image of the Mediterranean region (latitude between 28 to 48° N, and between 10° W and 40° E in longitude). This yielded assets of more than 14 200 discrete data reported in Supplement 1 and located in Fig. 1. When data were missing in crucial areas (e.g. Strait of Sicily), we directly measured them on core-top sediments.

Finally, we used a high-resolution numerical geological map to interpolate/extrapolate data from similar geological areas. Below we briefly discuss the pros and cons of this latter approach.

### 2.1 Sediment core tops and erodible material data

Surface sediments collected on the shelf or the slope were our first choice because they provide direct information on the geochemical and isotopic characteristics of the material in contact with the water masses. Sediments deposited during the recent Holocene were taken into consideration. When surface sediment data were missing, we took into account the Nd parameters of erodible material deposited along the coasts (Jeandel et al., 2007). The EarthChem database provides a good spatial covering in the northern coastline (Fig. 1), in contrast to the southern coastline (e.g. Algerian coast), while there are no published data for the Tunisian, Libyan and Egyptian coasts. We therefore distinguished between the two cases Sects. 2.1.1 and 2.1.2.

#### 2.1.1 Areas with high spatial resolution of available data

For this kind of region (i.e. Italian coast) and for each geological province, we carefully established the extent to which we could extrapolate the measured values to the whole province. The average  $\varepsilon_{\text{Nd}}$  values for each geological province were calculated, taking into account the number of cores collected in a given area, and the geochemical characteristics of the analysed sediments. We neglected data for specific areas like very small volcanoes which were not representative of the geochemical and isotopic characteristics of the region, such as in the Strait of Sicily (see Supplement 1 reports the full

treatment, results and uncertainties). This approach was to generate relatively robust Nd isotopic signatures characterizing the whole of the northern Mediterranean Sea margins, with a standard deviation less than  $2\varepsilon_{\text{Nd}}$  units in most cases.

### 2.1.2 Areas with low spatial resolution of available data

For the southern coast, we gathered sediment samples from miscellaneous origins. Those were collected during the cruises of ETNA80, DEDALE and NOE near the Tunisian, Libyan and the Egyptian coasts respectively (see Table 1). In the Strait of Sicily samples were collected along two transects, Sciacca–Pantelleria (SP) and Pozzallo–Malta (PM), perpendicular to the southern coast of Sicily (Tranchida et al., 2011). The sampling site identifications, depths, collection dates and positions are compiled in Table 1.

Sediment samples were analysed for Nd radiogenic isotopes. About 100 mg of samples were weighted and dissolved in teflon beakers in a mixture of ultrapure quartex HF (24N), HNO<sub>3</sub> (14N) and HClO<sub>4</sub> (12N) for 4 days at 160 °C on a hot plate. After evaporation to dryness samples were dissolved in aqua regia and heated for 24 h at 130 °C. Nd fractions were chemically separated following conventional column chemistry procedures described in Révillon et al. (2011). Nd isotope compositions were measured in static mode on a Thermo TRITON at the PSO (Pole de Spectrométrie Océan) in Brest, France. All measured Nd ratios were normalized to  $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$ . During the course of analysis, Nd standard solution La Jolla gave  $0.511854 \pm 0.000008$  ( $2\sigma$ ;  $n = 28$ , recommended value 0.511850) and JNdi gave  $0.512099 \pm 0.000010$  ( $2\sigma$ ;  $n = 6$ , recommended value 0.512100). Procedural blanks were all below 200 pg and therefore negligible in all cases.

## 2.2 River and dust inputs

Dissolved Nd in river water is efficiently removed from solution by coagulation of colloids during the estuarine mixing. The recent compilation of Rousseau et al. (2015) confirmed that on a global scale  $71.8 \pm 16\%$  of dissolved riverine Nd is removed by this process, in agreement with preceding works (e.g. Elderfield et al., 1990). In addition, these authors evidenced that lithogenic Nd is released at higher salinities by the suspended particulate material discharged by the river. Globally, this could represent  $5700 \pm 2600$  Mg of dissolved Nd annually brought to the ocean by this mechanism, a flux 6–17 times larger than the dissolved one, and 8 to 21 times larger than the atmospheric flux, assuming 2 % dust dissolution. Note that the mechanism evidenced in the Amazon estuary by Rousseau et al. (2015) does not describe all the processes likely to affect the sediments deposited on the shelves and margins. The hypothesis was modelled by Arsouze et al. (2009) and Rempfer et al. (2011). Dust input is also difficult to constrain: while flux is sporadic and hard to characterize,

**Table 1.** Coordinates of the studied cores together with water depth.

Cruise	Years	Longitude (° E)	Latitude (° N)	Depth (m)	$\varepsilon_{\text{Nd}}$
ETNA80	1980	11.48	36.30	263	−10.09
		13.44	33.23	736	−10.92
DEDALE	1987	25.59	33.51	3020	−8.15
NOE	1984	30.01	32.19	1465	−4.49
		30.1	31.53	495	−3.92
Strait of Sicily	2003	12.57	37.30	29.5	−11.67
		14.37	36.36	87.4	−11.05
		14.22	36.16	488.2	−11.22
		12.32	36.56	117	−8.06

establishing the fraction dissolved at the air–sea interface is also challenging.

The main river systems of the Mediterranean basin are the Nile, Po and Rhone. River plume extensions were established using maps and satellite images from data banks provided by Ludwig et al. (2009).

Nd input derived from the Nile river water and/or particles could be transported eastward and northward to the Rhodes Gyre where the LIW is formed. Tachikawa et al. (2004) suggest that the most significant radiogenic Nd source to the EMed is partially dissolved Nile River particles, radiogenic Nd supplies to the eastern basin being formed by dissolved and particulate loads ( $\varepsilon_{\text{Nd}}$  of about  $\sim -4$ ).

Henry et al. (1994) have studied the potential impact of river inputs on the Nd isotopic composition of the WMed. The Rhone transports 80 % of the solid riverine discharge into the north-western Mediterranean Sea (Leveau and Coste, 1987). According to Henry et al. (1994) the Rhone dissolved water and superficial sediments display an average  $\varepsilon_{\text{Nd}}$  value of  $-10.2 \pm 0.5$ .

In contrast, the Po river is less documented. The geographical extension of Po river drainage basin was defined using the digital geological map referenced above, and Ludwig et al. (2009) database. These information allowed us to extract the Nd isotopic signatures from the work of Conticelli et al. (2009), Prelević et al. (2008) and Owen (2007). These studies are the most representative of the Po drainage basin so far.

Finally, we included aeolian inputs in our compilation. To this extent, the review of Scheuven et al. (2013) was of great help. Indeed, this work presents a review of bulk composition data of northern dust inputs, their potential sediment sources and their elemental, isotope and mineralogical characteristics. Actually, these aeolian data will not be immediately used in our modelling approach. However, we considered relevant to present them with the remaining data, which allowed us to propose the most comprehensive data set.

All the discrete data extracted from the literature are reported in Supplement 1 and Fig. 1.

### 2.3 Extrapolation and extrapolation

Extrapolating the collected discrete data is required to allocate the margins with continuous Nd concentration and isotopic compositions. In other words, we attribute an isotopic signature and Nd concentration to any margin area liable to be in contact with the waters flowing through. To this end, the tools developed by Jeandel et al. (2007) for the world margins were adapted for the Mediterranean Sea.

Because the Nd isotopic composition of any field is closely related to its geological nature and age (O’Nions et al., 1979; Goldstein et al., 1984, 1997; Allegre, 2005) we used a high-resolution digital geological map which provides the contours of the fields (Fig. 1) of a given geological age and type (<http://www.geologie.ens.fr/spiplabocnrs/spip.php?rubrique67>). This allowed us to estimate the size of the coastal segments that could provide material with the same Nd characteristics.

In poorly documented areas, we first considered the age and geochemical nature of the field (Jeandel et al., 2007). Then we applied the same isotopic signature as similar fields of the same age based on the Nd model-age relationships (Allegre, 2005; Goldstein et al., 1984, 1997; O’Nions et al., 1979). This was thoroughly done by checking the geology, geochemistry and Nd signatures of the fields identified as the source of deposited material. Note that the resolution of the available data in the Mediterranean basin is relatively high, reducing the uncertainties of the approach described above (see Sect. 2, Supplement 1), Fig. 2b reveals the improvement allowed by this approach by comparing the high-resolution patchwork of field documented to an extraction of the Mediterranean Sea basin (Fig. 2a) from the global low-resolution distribution of Jeandel et al. (2007) (see Sect. 4.1).

## 3 Modelling the Nd isotopic composition

### 3.1 Description of the model

We use the free-surface ocean circulation model NEMO (Nucleus for European Modelling of the Ocean) (Madec and NEMO-Team., 2008) in a regional configuration called NEMO-MED12 (Beuvier et al., 2012a), already used for biogeochemical studies (Ayache et al., 2015a, b; Guyennon et al., 2015; Palmiéri et al., 2015). This model uses the standard ORCA grid of NEMO at 1/12° resolution. This corresponds to a grid cell size in the Mediterranean area varying with latitude between 6 and 8 km, from 46 to 30° N and it extends into the Atlantic Ocean to 11° W (buffer zone). Vertical resolution varies with depth from  $\Delta Z = 1$  m at the surface to  $\Delta Z = 450$  m at the bottom with 35 levels in the first 1000 m (50 levels in total).

Daily mean fields of momentum, freshwater flux (evaporation minus precipitation) and net heat flux from the high-resolution atmospheric data set (ARPERA) are used for the

air–sea fluxes (Herrmann and Somot, 2008; Herrmann et al., 2010). The heat flux is applied with a retroaction term using the ERA-40 sea surface temperature (SST).

The initial state (temperature, salinity) for the Mediterranean Sea came from the MedAtlas-II (Rixen et al., 2005; MEDAR-MedAtlas-group, 2002) climatology weighted by a low-pass filter with a time window of 10 years using the MedAtlas data covering the 1955–1965 period, following Beuvier et al. (2012b). For the temperature and salinity in the buffer zone (west of the Strait of Gibraltar), the initial state is prescribed from the 2005 World Ocean Atlas (Antonov et al., 2006; Locarnini et al., 2006). River run-off is prescribed from the interannual data set of Ludwig et al. (2009). The Black Sea is not explicitly included in the models, but is rather treated as one of the major freshwater sources of the Mediterranean Sea located at the Dardanelles strait, with a flux corresponding to the Dardanelles net budget estimates of Stanev and Peneva (2002).

NEMO-MED12 model simulates the main features of the thermohaline circulation and mixing of the Mediterranean Sea water masses and their interannual variability. In particular, the propagation of the Levantine Intermediate Water (LIW) from the eastern to the western basin is produced with realistic timescale compared to the observations (Ayache et al., 2015a). However, some aspects of the model still need to be improved. For example, the formation of Adriatic Deep Water (AdDW) is too weak, leading to a too-low contribution to the EMDW in the Ionian sub-basin (Palmiéri et al., 2015; Ayache et al., 2015a, b). The atmospheric forcing used by Beuvier et al. (2012b) includes some modifications to improve dense water fluxes through the Cretan Arc during the EMT. As established in the previous version of NEMO-MED8 (1/8° of horizontal resolution, Beuvier et al., 2010), the model is able to reproduce a transient deep-water formation as observed for the EMT, but the simulated transient produced less Eastern Mediterranean Deep Water (EMDW). Beuvier et al. (2012b) later performed a sensitivity test with modified forcing. The ARPERA forcings were modified over the Aegean sub-basin, by increasing daily water loss by 1.5 mm, daily surface heat loss by  $40 \text{ W m}^{-2}$ , and the daily wind stress modulus by  $0.02 \text{ N m}^{-2}$  during November to March in the winters of 1991–1992 and 1992–1993, as done by Herrmann and Somot (2008) to study deep convection in the Gulf of Lion. This resulted in average wintertime increases in heat loss (+18 %), water loss (+41 %) and wind intensity (+17 %) over the Aegean sub-basin. These changes generate an improved circulation that satisfyingly reproduced the formation and renewal of the deep water in the eastern basin during the EMT event (Ayache et al., 2015a). These performances of the dynamical model have to be kept in mind when analysing the Nd simulations.

### 3.2 The tracer model

Using different modelling approaches, Arsouze et al. (2007, 2010) and Rempfer et al. (2011) have shown that the exchange between the continental margins and seawater, the boundary exchange (BE) represents the major source of Nd on the global scale. This source represents more than 90 % of the total input, whereas dissolved riverine and dust inputs could only be significant in the upper 500 m. However, so far only little is known about the importance of the BE in semi-enclosed and/or interiors basins like the Mediterranean Sea, where atmospheric and river fluxes could also have significant impacts on the  $\varepsilon_{\text{Nd}}$  distribution.

As a first approach, we chose to simulate only the Nd isotopic composition ( $\varepsilon_{\text{Nd}}$ ) in order to test the BE hypothesis in the Mediterranean Sea (Arsouze et al., 2007). This approach does not require explicitly simulating the Nd concentration, allowing us to focus on the timescale of the process studied. As in Arsouze et al. (2007, 2010),  $\varepsilon_{\text{Nd}}$  is implemented in the model as a passive conservative tracer which does not affect ocean circulation. It is transported into the Mediterranean Sea by NEMO-MED12 physical fields using a classical advection–diffusion equation, including the sources and sinks (SMS term, eq1). The rate of change of oceanic Nd isotopic composition is as follows:

$$\frac{\delta \varepsilon_{\text{Nd}}}{\delta t} = S(\varepsilon_{\text{Nd}}) - U \cdot \nabla \varepsilon_{\text{Nd}} + \nabla \cdot (K \nabla \varepsilon_{\text{Nd}}), \quad (1)$$

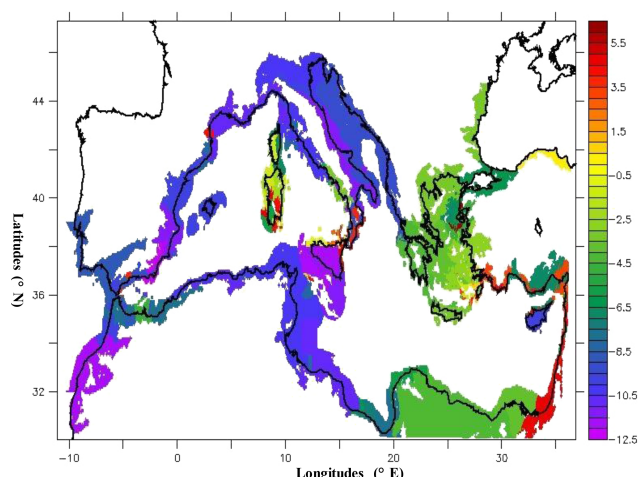
where  $S(\varepsilon_{\text{Nd}})$  represents the SMS term,  $U \cdot \nabla \varepsilon_{\text{Nd}}$  is the three-dimensional advection and  $\nabla \cdot (K \nabla \varepsilon_{\text{Nd}})$  is the lateral and vertical diffusion of  $\varepsilon_{\text{Nd}}$ .

Since  $\varepsilon_{\text{Nd}}$  is a passive tracer, simulations could be run in offline mode using the pre-computed transport fields ( $U$ ,  $V$ ,  $W$ ) from the NEMO-MED12 dynamical model (Beuvier et al., 2012b). Physical forcing fields are read daily and interpolated at each time step of 20 min. Offline simulations are performed for computational efficiency, allowing many sensitivity tests on the SMS term parameterization. The same approach was used by Ayache et al. (2015b) to simulate the mantle and crustal helium isotope signature, by Ayache et al. (2015a) to model the anthropogenic tritium invasion, and by Palmiéri et al. (2015) to simulate CFCs and anthropogenic carbon storage.

The only SMS term taken into account in the present study is BE (Arsouze et al., 2007, 2010). It is parameterized by a relaxing equation between the ocean and the continental margin:

$$S(\varepsilon_{\text{Nd}}) = 1/\tau (\varepsilon_{\text{Ndmargin}} - \varepsilon_{\text{Nd}}) \cdot \text{mask}_{\text{margin}}, \quad (2)$$

where  $\tau$  is the characteristic relaxing time (i.e. the characteristic time needed to transfer isotopic properties from the continental margin to the ocean),  $\varepsilon_{\text{Nd}}$  is the Nd isotopic composition of seawater,  $\varepsilon_{\text{Ndmargin}}$  is the value of the material deposited along the continental margin (see Sect. 2), and



**Figure 3.** Map of the  $\varepsilon_{\text{Ndmargin}}$  used in the model simulation, made by interpolation of Fig. 1b on the oceanic margins of the Mediterranean Sea (see Sect. 2).

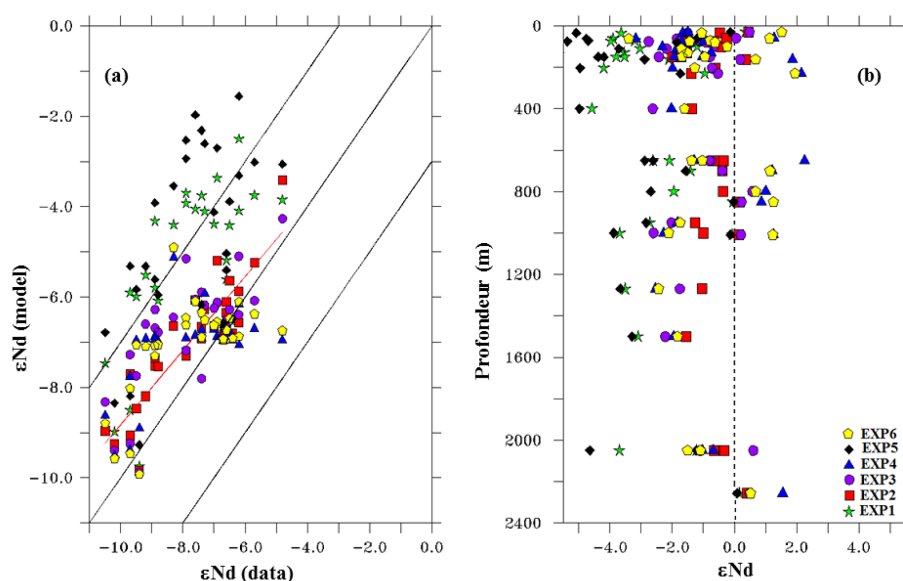
$\text{mask}_{\text{margin}}$  is the percentage of continental margin in the grid box which represents the proportion of the surface in the grid where the BE process occurs. This quantity is estimated from the high-resolution bathymetry of the 10th version of the Mercator-LEGOS bathymetry at a resolution of  $30'' \times 30''$ .

The topographic extension of the oceanic margins of the Mediterranean Sea has been chosen to the  $\sim 540$  m (Fig. 3) following the margin definition used to model the iron cycle in the Mediterranean Sea by Palmiéri (2014).

The exchanges of the Nd with the Atlantic Ocean are specified through a buffer zone between  $11^\circ$  W and the Strait of Gibraltar.  $\varepsilon_{\text{Nd}}$  values in the buffer zone are prescribed from observation using NE Atl. MED-15 vertical profile from Spi-vack and Wasserburg (1988).

We established some sensitivity experiments regarding the optimal value of  $\tau$  in the Mediterranean basin (Arsouze et al., 2007, 2010). In this aim, six tests were performed, referred to as EXP1, EXP2, EXP3 and EXP4 with  $\tau = 1, 3$  months, 6 months and 1 year respectively. As surface ocean currents are generally more dynamic than deep ones, providing more energy for sediment–seawater interactions, we realized an additional simulation (EXP5) wherein  $\tau$  increases exponentially with depth from 1 month at the surface to 1 year at 600 m depth. We also explored the possibility that our BE parameterization might be dependent on the mineralogical maturity of margin sediments (e.g. granitic vs. basaltic). Hence, relaxing time  $\tau$  in EXP6 is varying linearly on a timescale of 1 month for the most radiogenic isotopic signature (i.e.  $\varepsilon_{\text{Nd}} = +6$  on the extreme east of the Mediterranean margin) to 1 year for the most non-radiogenic values (i.e.  $\varepsilon_{\text{Nd}} = -12$  along the Spanish coast).

The simulations were initialized with uniform isotopic composition of  $\varepsilon_{\text{Nd}} = -7$  and integrated to steady state;



**Figure 4.** Model–data comparison for the six simulations performed with different relaxing time at the steady state (see Table 3) and the in situ data from Tachikawa et al. (2004), Vance et al. (2004) and Henry et al. (1994): (a) model–data correlation, red line is the linear regression from EXP2. Diagonal dashed lines are lines  $\epsilon_{Nd}(\text{modelled}) = \epsilon_{Nd}(\text{data})$ ,  $\epsilon_{Nd}(\text{modelled}) = \epsilon_{Nd}(\text{data}) + 3\epsilon_{Nd}$  and  $\epsilon_{Nd}(\text{modelled}) = \epsilon_{Nd}(\text{data}) - 3$ . (b) Model–data comparison as a function of depth, dashed solid line represents the data from Tachikawa et al. (2004), Vance et al. (2004) and Henry et al. (1994).

i.e. the global averaged drift was less than  $10^{-3} \epsilon_{Nd}$  per thousand years, for more than 75 years of spin-up run.

## 4 Results

### 4.1 Map of the outcropping Nd values

Results of the Nd parameter mapping are represented in Fig. 2, cold colours represent the old non-radiogenic rocks whereas the warm colours correspond to the recent radiogenic ones.

Tectonic and associated volcanic activities led to the very complex morphology and geology in the Mediterranean region, comprising small islands (e.g. Corsica, Cyprus), sub-basins (e.g. Adriatic, Aegean and Tyrrhenian), and many narrow straits (e.g. Strait of Sicily, Otranto Passage). This particular context prevents the use of low-resolution grid to represent this region properly. This motivated the realization of the high-resolution ( $1/12^\circ \times 1/12^\circ$ ) version of the Nd isotopic signature (Fig. 2b) and Nd concentration (see Supplement 5) for this basin.

The general trend is that the margin Nd isotopic signatures vary from non-radiogenic values in the WMed, to radiogenic values when reaching the Aegean and Egyptians coasts, the most radiogenic fields ( $\epsilon_{Nd}$  up to +6) being located around the eastern border of the Levantine sub-basins, and in the volcanic region of the south of Italy (Fig. 2b). In contrast, the southern Sicilian fields and the northern Alboran sub-basin are characterized by the most negative isotopic sig-

nature (values around  $-12$ ). The Algerian, Tunisian, French and Spanish coasts display relatively homogeneous values between  $-11.5$  and  $-10$ . Such east–west gradient of Nd isotopic signature is also observed in the seawater data, where poorly radiogenic waters from the Atlantic are progressively shifted toward more radiogenic values in the Levantine basin (Tachikawa et al., 2004).

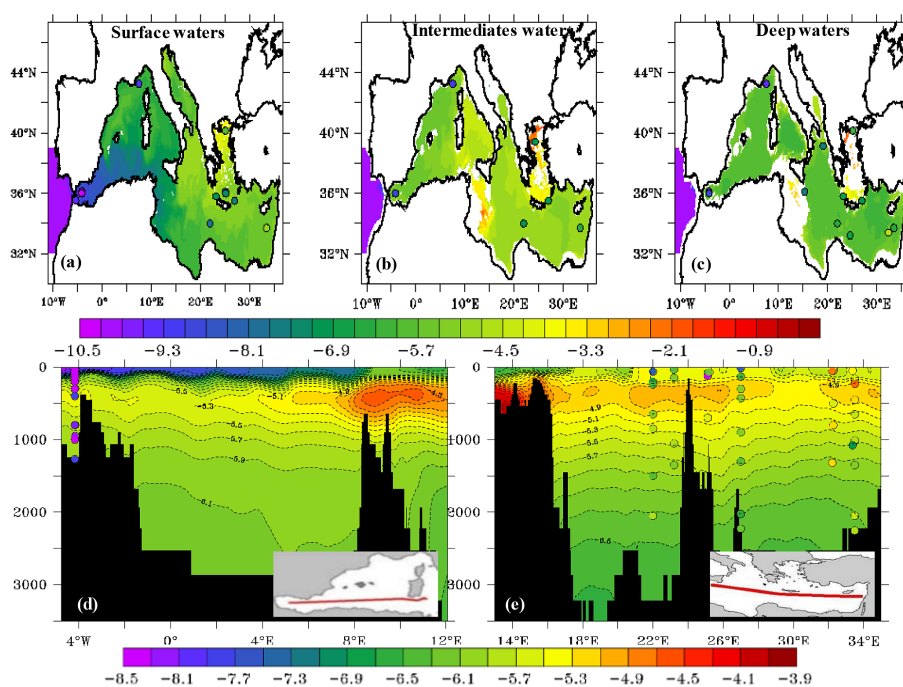
All the details revealed by this new high-resolution map will be used to set boundary conditions in the regional simulation (see Sect. 3, Fig. 3).

### 4.2 The characteristic margin-to-ocean exchange time

We first explored the impact of changing the value of the relaxing time on the  $\epsilon_{Nd}$  distribution in the Mediterranean Sea. This was made following the strategy adopted by Arsouze et al. (2010) in the North Atlantic basin, although NEMO-MED12 model has higher horizontal and vertical resolutions ( $1/12^\circ$  in this study compared to  $1/4^\circ$  in Arsouze et al., 2010).

The results of these different sensitivity tests are compared with in situ observations collected by Tachikawa et al. (2004), Vance et al. (2004) and Henry et al. (1994) using correlation plots, coloured maps and sections (Figs. 4 and 5).

The simulated  $\epsilon_{Nd}$  distributions in EXP2 and EXP3 (relaxing time of 3 and 6 months respectively) present a better correlation with in situ data relative to the other experiments, with correlation coefficients close to 0.75 and 0.60 respectively (Table 3). The difference between in situ data (dashed line) and the different sensitivity experiments as a function of depth (Fig. 4b) reveals that EXP2 provides the best agree-



**Figure 5.** Output of model from EXP2 ( $t = 3$  months) at the steady state. Upper panel: horizontal maps for surface waters (a), intermediate waters (b), and deep waters (c). Lower panel E–W section in WMed (d), and EMed (e), whereas colour-filled dots represent in situ observations from Tachikawa et al. (2004), Vance et al. (2004) and Henry et al. (1994). Both use the same colour scale.

ment with observations, despite a slight overestimation of  $\varepsilon_{\text{Nd}}$  between 0.3 and  $2\varepsilon_{\text{Nd}}$  units. The data–model differences are more important for the other experiments which produced too-radiogenic simulations (of more than  $2\varepsilon_{\text{Nd}}$  units). The horizontal distribution of  $\varepsilon_{\text{Nd}}$  (Supplement 2–4) confirms this statistical correlation, showing that only EXP2 and EXP3 produced reasonable east–west gradients of  $\varepsilon_{\text{Nd}}$ . EXP1 generated too-pronounced  $\varepsilon_{\text{Nd}}$  geographical gradients, particularly in surface waters along the continental margins, suggesting an overestimation of the exchange compared to the transport. On the opposite a simulation with a relaxing time of 1 year (EXP4) leads to a homogeneous  $\varepsilon_{\text{Nd}}$  distribution in surface and deep waters with a low data–model correlation, indicating an underestimation of the boundary exchange process. EXP5 ( $\tau$  increases with depth) conducted to a strong gradient over the entire water column in WMed, showing that surface-to-deep variation of the BE rate was likely overestimated in this simulation. EXP6 displayed a realistic E–W gradient in the surface waters, but a too-homogeneous  $\varepsilon_{\text{Nd}}$  signal in the intermediate and deep waters, suggesting that the BE rate seems weakly affected by the lithology of the margin sediments. Finally, we consider that the characteristic exchange time providing the best agreement with observations is close to 3 months. This value is consistent with the results obtained by Arsouze et al. (2010) with its simulation of the North Atlantic area. Therefore we will only consider EXP2 for the rest of our analysis.

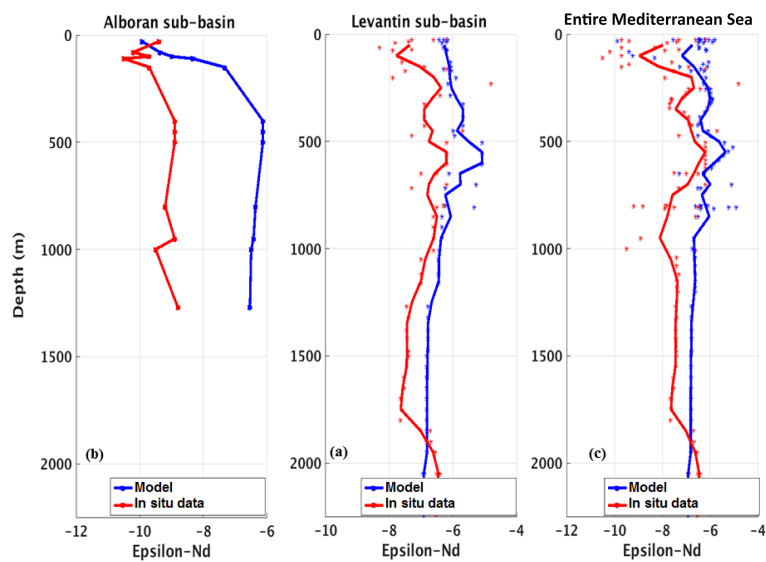
### 4.3 The $\varepsilon_{\text{Nd}}$ distribution

The monthly-averaged  $\varepsilon_{\text{Nd}}$  horizontal distributions resulting from EXP2 for the surface waters (0–200 m), the intermediate waters (200–600 m) and the deep waters (600–3500 m), are represented in Fig. 5a–c respectively, together with the data from Tachikawa et al. (2004), Vance et al. (2004) and Henry et al. (1994). The model results are extracted after the steady state (in 1987) of the simulation and considered representative of a pre-EMT situation (i.e. EMT, Roether et al., 2007).

The model correctly simulates the pronounced  $\varepsilon_{\text{Nd}}$  E–W gradient characterizing the surface waters (Fig. 5a). The values simulated in the WMed and eastern Levantine basin are consistent with the observations while the simulated values in the Aegean and central Levantine basin tend to be too radiogenic. At intermediate depths, both modelled and observed E–W gradients are less pronounced than at the surface (Fig. 5b). However averaged simulated values are relatively too radiogenic at the intermediate level ( $-5.8$  compared to  $-9.4 \pm 0.69$ , Table 2). Especially high  $\varepsilon_{\text{Nd}}$  signatures are simulated in the Aegean sub-basin, over the Strait of Sicily and in the Tyrrhenian sub-basins (Fig. 5b). A significant model–data disagreement was found in the Alboran sub-basin which largely overestimates the observations. The  $\varepsilon_{\text{Nd}}$  distribution in the deep waters is relatively homogeneous over the whole basin except in the Aegean sub-basin and Strait of Sicily (Fig. 5c).

**Table 2.** Mean  $\varepsilon_{\text{Nd}}$  for the Mediterranean Sea, from EXP3 and for the in situ data from Tachikawa et al. (2004).

	Model		In situ data	
	Intermediate waters	Average all depths	Intermediate waters	Average all depths
Mediterranean Sea	−5.8	−6.2	$−7.6 \pm 1.37$	$−7.8 \pm 1.54$
Eastern basin (EMed)	−4.7	−5.1	$−7 \pm 0.85$	$−7.1 \pm 1.08$
Western basin (WMed)	−5.8	−6.3	$−9.4 \pm 0.69$	$−9.6 \pm 0.48$

**Figure 6.** Comparison of average vertical profiles of Nd isotopic signature (Nd-IC) from EXP2 ( $t = 3$  months) in the whole Mediterranean Sea. Model results are in blue, while red indicates the in situ data from Tachikawa et al. (2004), Vance et al. (2004) and Henry et al. (1994).

The Levantine Intermediate Water mass (LIW) is well identified by its marked radiogenic signature. LIW is produced in the Levantine sub-basin before passing Crete at  $28^\circ$  E, where measured  $\varepsilon_{\text{Nd}}$  values reach  $-5$  (Fig. 5). The  $\varepsilon_{\text{Nd}}$  isotopic signature is well identified over the entire LIW trajectory at the intermediate level (between 200 and 600 m depth), with values around  $-4.8$  in the Algerian sub-basin and up to  $-5.7$  in the Alboran sub-basin (Fig. 5d). The resolution of the available data hardly allows us to evaluate the model performance for this water mass; nevertheless, station 74 ( $33^\circ 7' \text{ N}$ ,  $33^\circ 5' \text{ E}$ ) in the eastern Levantine basin exhibits a discernible radiogenic signal associated to LIW (more pronounced than the modelled one), while station 51 ( $33.5^\circ \text{ N}$ ,  $27^\circ \text{ E}$ ) in the western Levantine basin exposes a relatively homogeneous vertical isotopic signature. The surface waters originating from the Atlantic Ocean (Atlantic Waters, AW) are characterized by the most negative signature (value around  $-9$ ) and are transported over all the Mediterranean Sea, allowing them to be clearly identified. The  $\varepsilon_{\text{Nd}}$  signatures of the deep-water mass display values around  $-6.5$ , consistent with the observations available in the eastern basin (Fig. 5e).

Except in the Alboran sub-basin, where pronounced mismatches are simulated between the model and the observations, the model captures the general features of the vertical profiles of Nd isotopic signatures, especially in the Levantine sub-basin (averaged over the entire water column), producing a realistic and significant radiogenic signature associated to LIW at the intermediate level (Fig. 6), although the  $\varepsilon_{\text{Nd}}$  values can be overestimated in some places by almost  $2\varepsilon_{\text{Nd}}$  units.

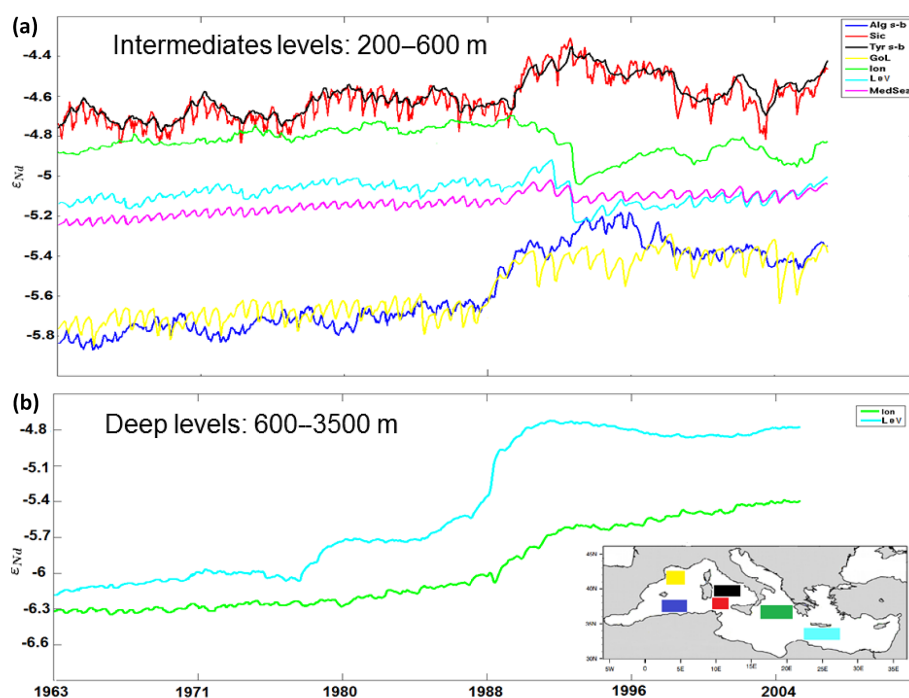
#### 4.4 The interannual variability

In this section, we analyse inter annual variations on the re-distribution of  $\varepsilon_{\text{Nd}}$  over the Mediterranean basin, with a special focus on the possible impact of the EMT events. The evolution of the monthly averaged  $\varepsilon_{\text{Nd}}$  at the intermediate level (between 200 and 600 m) in different “boxes” following the LIW trajectory from the Levantine sub-basin to the Algerian sub-basin (including Ionian, Strait of Sicily, Tyrrhenian, and Gulf of Lion) is represented in Fig. 7 for the 40 years of the simulation. It shows that  $\varepsilon_{\text{Nd}}$  signatures vary seasonally with maximum amplitude of  $0.2\varepsilon_{\text{Nd}}$  units. The EMT event significantly impacts the  $\varepsilon_{\text{Nd}}$  signature at the global scale of the



**Table 3.** Summary of the main characteristics for each experience.

Experience	Relaxing time $\tau$	Regression coefficient for data/model points
EXP1	1 month	0.32
EXP2	3 months	0.75
EXP3	6 months	0.60
EXP4	1 year	0.34
EXP5	$\tau$ varying vertically from 1 month at the surface to 10 months at 540 m	0.27
EXP6	$\tau$ 1 month (max $\varepsilon_{\text{Nd}_{\text{margin}}}$ ) to 1 year (min $\varepsilon_{\text{Nd}_{\text{margin}}}$ )	0.39

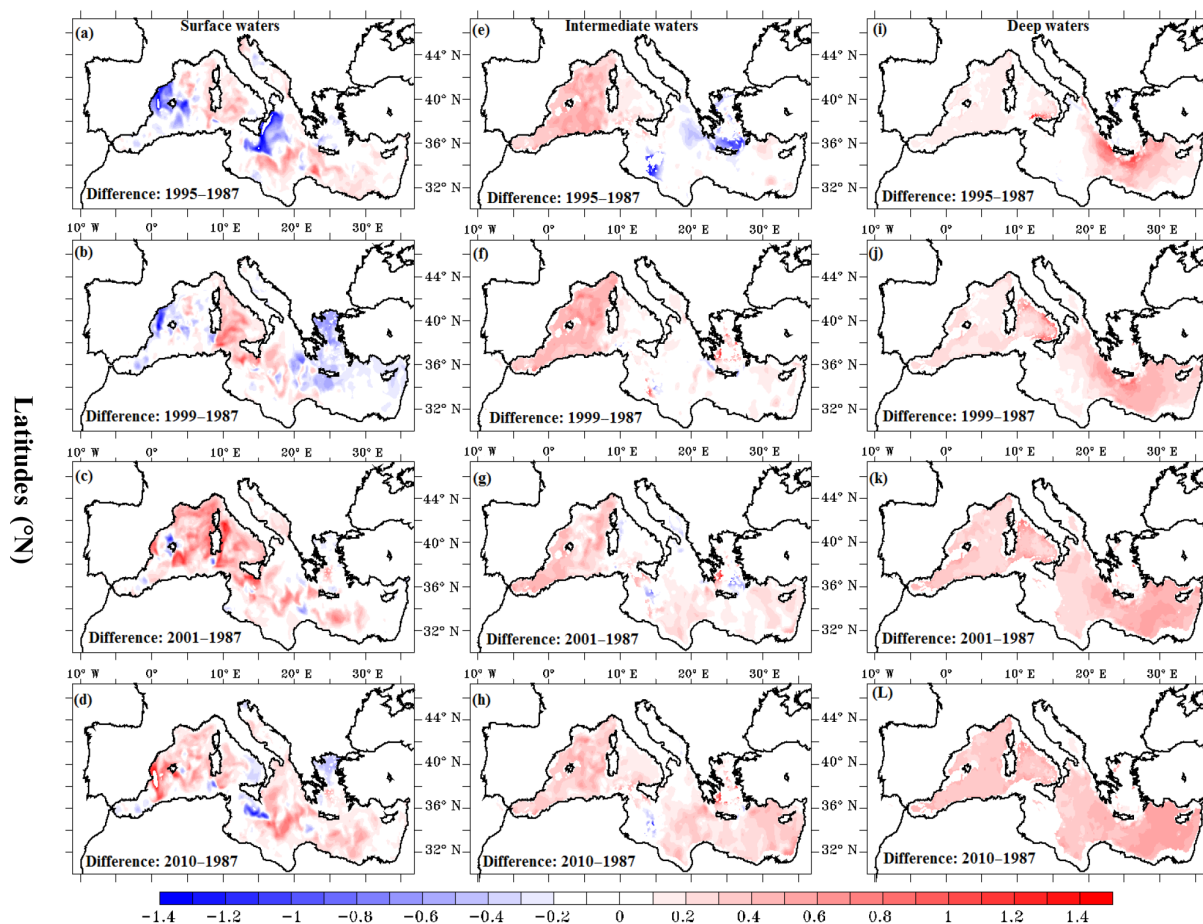


**Figure 7.** The  $\varepsilon_{\text{Nd}}$  evolution from EXP2 ( $\tau = 3$  months) at the intermediate level in (a) (average depth between 200 and 600 m), and for the deep levels in (b) (average depth between 600 and 3500 m). In the Gulf of Lion (yellow), Algerian sub-basin (blue), Levantine s-b (cyan), Ionian s-b (green), Strait of Sicily (red), Tyrrhenian s-b (black).

Mediterranean Sea. After 1992, which is referred to as the beginning of the EMT event, an important change of  $\varepsilon_{\text{Nd}}$  distributions is simulated over all the Mediterranean Sea, with regional values shifted by almost  $0.5\varepsilon_{\text{Nd}}$  units.

The drastic change caused by the EMT event at the beginning of the 1990s is further illustrated by showing the differences of  $\varepsilon_{\text{Nd}}$  distributions between the pre-EMT situations in 1987 and the subsequent years up to 2010. The analysis on different horizontal levels (Fig. 8), as well as along the E–W sections (Fig. 9), provides a better understanding of the source of ventilation for the interior of the Mediterranean Sea, and the connection between the surface, intermediate and deep-water redistribution.

In comparison with the steady-state situation for the Mediterranean Sea circulation (pre-EMT), the surface waters are relatively less radiogenic in the Levantine sub-basin, the Algerian, and the Alboran sub-basins between 1995 and 1999 (Fig. 8a and b). After 2001 these surface waters became more radiogenic over the whole basin. At the intermediate level only the EMed presents a less radiogenic signature in 1995; indeed the  $\varepsilon_{\text{Nd}}$  are more radiogenic over the entire basin after 2001 (Fig. 8f–h). The deep waters are globally more radiogenic between 1987 and 2010, especially in the EMed where increase of 1 units of  $\varepsilon_{\text{Nd}}$  are simulated around the Aegean sub-basin. The vertical section illustrates the important penetration of the surface and intermediate waters characterized with radiogenic  $\varepsilon_{\text{Nd}}$  into the deep waters near



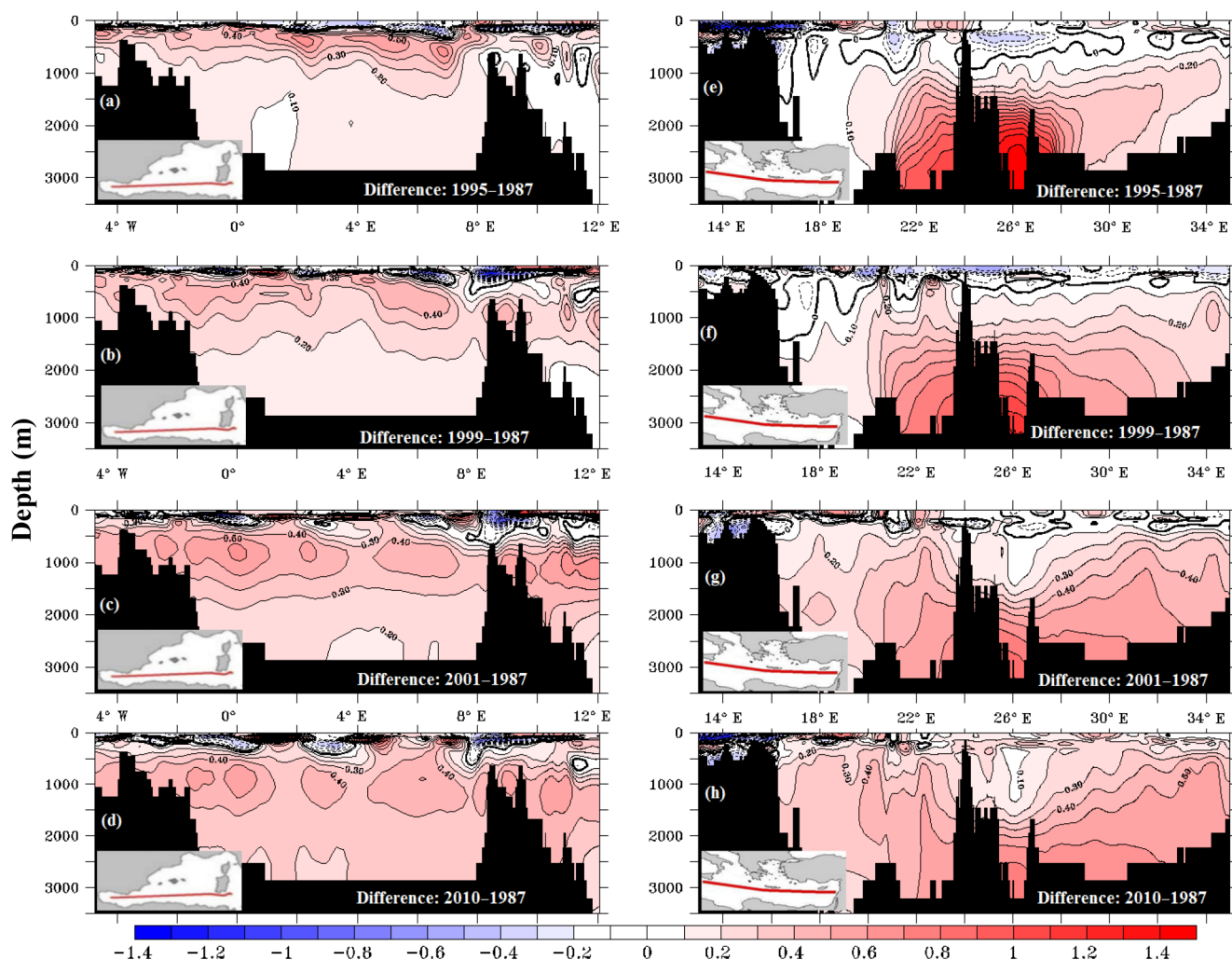
**Figure 8.** Horizontal maps showing the difference relative to 1987 from EXP2 ( $\tau = 3$  month), in the left column for the surface level (0–200 m), in the middle column for the intermediate layer (between 250–600 m, and for the deep layer in the right column (600–3500 m).

the Cretan Arc as a consequence of the EMT that shifted the Nd isotopic signature by almost  $+1.3\epsilon_{\text{Nd}}$  units in the bottom waters (Fig. 7b). This radiogenic signal is maximum in 1995 at the bottom water around the Cretan Arc near  $26^\circ\text{E}$ , and for the following years (i.e. 1997, 1999, 2005 and 2010) propagates in the deep waters of the whole Levantine sub-basin, which typically becomes more radiogenic of  $+0.5$  of  $\epsilon_{\text{Nd}}$  (Fig. 9).

The amplifying tracer penetration caused by the EMT event generates less radiogenic values at the LIW layer in the EMed in 1995 and 1999, because this water is mixed with upwelled pre-EMT less radiogenic water masses. In contrast the simulated values become globally more radiogenic in the WMed. The radiogenic transient signal enters inside the western basin through the LIW outflow (up to  $+0.6\epsilon_{\text{Nd}}$  unit) and gradually penetrates into the deep water through time. However the most  $\epsilon_{\text{Nd}}$  shift was simulated in the Levantine sub-basin deep water with more than 1.3 unit change (Figs. 7b and 9).

## 5 Discussion

The high-resolution simulation presented here provides a too-radiogenic signature of Nd isotopic signature in the Mediterranean Sea; nevertheless this approach confirms the primordial role of the BE as the major source of Nd in the marine environment, similar to what has been previously demonstrated for the global ocean (Arsouze et al., 2007) and the Atlantic basin (Arsouze et al., 2010). This reinforces the preceding conclusions of BE as a major process in the Nd oceanic cycle, even at regional scale and in a semi-enclosed basin such as the Mediterranean basin. Although the processes leading to BE are still not fully understood (Jeandel and Oelkers, 2015), the resulting timescale is of the order of few months, in agreement with Arsouze et al. (2010). This timescale is also consistent with the kinetic rates of Nd release from basaltic material during the batch experiments conducted by Pearce et al. (2013). It is also consistent with the field data and their Lagrangian modelling developed by Grenier et al. (2013) in the highly dynamic south-western Pacific. Taking into account the lithology of the margin sed-



**Figure 9.** Colour-filled contours represent simulated Nd isotopic composition for the WMed in the left column, and the EMed sections are shown in the right column. The first line show the situation in 1987 (pre-EMT), the others sections show the difference in the Nd-IC between 1995 and 2010 (post-EMT period) corrected to the 1987 situation.

iments did not improve our simulations. This requires more laboratory experiments, targeted on the issue of the nature of the sediments. Nevertheless the comparison with the available data in the Mediterranean Sea reveals that this approach simulates a slightly too-radiogenic value in the surface and intermediate waters, especially in the Aegean and the Alboran sub-basins. The uniquely available observation in the Alboran sub-basin is located close to the Strait of Gibraltar, and shows  $\epsilon_{\text{Nd}}$  values characteristic of the outflow from the Atlantic sector. The model fails to reproduce this signal associated to the advection of water mass of Atlantic origin (see Fig. 5a), due to a simulated net water flux input from the Atlantic that stands in the lower range compared to observations (Beuvier et al., 2012a). However, the global radiogenic bias will likely be corrected once the dust and river inputs are simulated. Indeed, those could locally affect the surface waters with less radiogenic values. The main river systems of the

Mediterranean basin (i.e. the Nile, Po and Rhone) are characterized by a wide range of Nd isotopic signature, with an average  $\epsilon_{\text{Nd}}$  value of  $-10.2$  for the Rhone, and rather radiogenic Nd isotopic ratios for the Nile ( $\epsilon_{\text{Nd}} \sim -4$ ). The input of Saharan dust has important effects on the Mediterranean region (Guerzoni et al., 1997), where the Nd isotopic compositions of aerosols range from  $-9.2$  in the eastern part of northern Africa (e.g. Egypt) to  $-16$  in the central and western parts of northern Africa (Grousset and Biscaye, 2005; Scheuvens et al., 2013). Previous studies suggest that the  $\epsilon_{\text{Nd}}$  distribution at the near surface, for the most part, reflects river and aerosol inputs (Piepgras and Wasserburg, 1987; Arsouze et al., 2009; Jones et al., 2008; Siddall et al., 2008). Hence, it is clear that taking into account dust and river input in future work could improve the simulation of Nd isotopic distribution in the Mediterranean Sea.

The LIW layer is particularly characterized by the most radiogenic signature in the intermediate level between 200 and 600 m, which is in good agreement with in situ observations from Tachikawa et al. (2004) especially with the highest  $\epsilon_{\text{Nd}}$  value of  $-4.8$  found at about 200 m in the easternmost Levantine basin. The LIW represents the principal movement of water mass from the EMed into the WMed. This LIW signature is conserved in the WMed, allowing us to study the impact of interannual variability, including the exceptional events observed in the ventilation of the deep waters (e.g. EMT) in the whole basin. The too-radiogenic isotopic signature simulated in the LIW layer at  $25^\circ\text{E}$  can be explained by the fact that the LIW are formed NW of Levantine sub-basin near the Cretan Arc, where the margin IC are about  $-4$ , leading to a relatively radiogenic signature as we consider only the margin Nd source. Also, tritium/helium (Ayache et al., 2015a) and CFC (Palmiéri et al., 2015) simulations have shown that the model overestimates the mixing near the Cretan Arc and, as a consequence, the Levantine sub-basin isotopic signature is overrepresented in this water mass.

The sequence of the EMT events occurring in the EMed at the beginning of the 1990s has completely changed the deep-water mass structure. Different hypotheses concerning the preconditioning of the EMT and its timing have been proposed in the literature (Roether et al., 1996, 2007; Malanotte-Rizzoli et al., 1999; Lascaratos et al., 1999; Theocharis et al., 1992, 1999; Theocharis and Kontoyiannis, 1999; Samuel et al., 1999; Zervakis et al., 2000; Stanev and Peneva, 2002; Klein et al., 1999; Gertman et al., 2006; Josey, 2003). In our simulation, the  $\epsilon_{\text{Nd}}$  distribution between 1995 and 2001 also revealed that LIW and deep-water signatures were very different from the pre-EMT picture (see Fig. 7). This amplification of mixing caused by the EMT generates accumulation of radiogenic water at the bottom. The 1995 section emphasizes the severe impact of the EMT on water mass distribution, which transfers massive volumes of surface/intermediate waters into the deep layers, with the highest contributions toward the bottom and south of Crete (Fig. 8), causing a temporary change in the EMDW origin, from the Adriatic to Aegean sub-basin in 1992–1993. The renewal of the deep-water masses is very similar to the tritium/helium-3 redistribution observed by Roether et al. (2013), which is satisfyingly simulated by our regional model (Ayache et al., 2015a). This gives some more reliability to the evolution of  $\epsilon_{\text{Nd}}$  distribution simulated after the EMT event (Fig. 9).

The EMT modifies the characteristics of EMDW in the Levantine sub-basin by increasing the  $\epsilon_{\text{Nd}}$  signature over the entire eastern basin (Fig. 9). Hence the LIW layer is also affected by this  $\epsilon_{\text{Nd}}$  shift, which is next transferred rapidly in the WMed by the overflow of the Strait of Sicily. The LIW signal then propagates at depth in the western basin, illustrating how the EMT event modifies water mass characteristics and potentially affects the formation of deep and bottom water masses in this sub-basin.

Our results suggest that the shift is more important in the Levantine deep water, compared to intermediate water where the EMT impact is lower. This sensitivity test gives a useful diagnostic on the long-term variability of Mediterranean Sea circulation and demonstrates the potential of Nd to detect a EMT-like event. However the weak formation of AdDW could affect the simulated sift of seawater Nd IC in the Ionian deep water.

## 6 Conclusions

This study proposes a new map compiled from in situ data with a sufficient resolution to cover the very complex morphology and geology of the Mediterranean Sea. This map shows Nd isotopic signatures for all the Mediterranean Sea margins. The quality of this interpolated map means it can be used as a continuous source of  $\epsilon_{\text{Nd}}$  to make a link between an ocean circulation model and the tracer inputs from the margins in order to better understand the thermohaline circulation in modern and palaeo ocean circulation. This compilation provides a complete picture of the  $\epsilon_{\text{Nd}}$  of the whole Mediterranean margins which could interest other earth science fields (e.g. solid earth, weathering, tectonic, etc.).

The  $\epsilon_{\text{Nd}}$  distribution was simulated using a high-resolution regional model at  $1/12^\circ$  of horizontal resolution (6–8 km). The boundary exchange (BE) parameterization was performed via a relaxing term toward the isotopic composition of the margin from this new geological map. The characteristic margin-to-ocean exchange time is about 3 months in the Mediterranean Sea, in good agreement with the previous estimation of Arsouze et al. (2010) in the northern Atlantic basin. The high resolution of the geological field on the one hand and the model on the other hand has revealed local heterogeneities attributed to local BE effects that would not be detected using a coarse-resolution model. This is not confirmed by the data yet but they could be improved when all the measurements done in the framework of MedBlack Geo-traces cruise are available.

Our next step is therefore to use a fully prognostic coupled dynamical/biogeochemical model with an explicit representation of all Nd sources (i.e. atmospheric dusts, dissolved river fluxes, and margin sediment re-dissolution) and sinks (i.e. scavenging) to simulate the Nd oceanic cycle in another dedicated study. More in situ data should help to improve knowledge of Nd and its isotope cycles in the Mediterranean Sea, which will better constrain the fluxes of solid material and exchange between the continental margin and open ocean.

The boundary sources with  $\epsilon_{\text{Nd}}$  implemented as a passive conservative has represented an interesting opportunity to explore the interannual variability on the  $\epsilon_{\text{Nd}}$  distribution. Indeed, the Eastern Mediterranean Transient (EMT) signal from the Aegean sub-basin was simulated, conducting a significant and measurable evolution of  $\epsilon_{\text{Nd}}$  signal over the

whole Mediterranean basin. It confirms that  $\varepsilon_{\text{Nd}}$  represents an appropriate proxy to improve our knowledge on the long-term trend in the Mediterranean Sea circulation, especially to explore whether EMT-type events occurred in the past (Roether et al., 2014; Gačić et al., 2011). New Nd palaeo data (e.g. Jiménez-Espejo et al., 2015) or recent Nd observations collected on corals or foraminifera in the context of the PaleoMeX (Palaeo Mediterranean Experiment) programme should give an opportunity to address this question.

## 7 Data availability

The data used in this study was obtained from an extensive compilation of all published Nd concentrations and isotopic values using the EarthChem database (accessible from <http://www.earthchem.org>). All supplemental figures and data references (Sect. 2) can be found in the Supplement.

**The Supplement related to this article is available online at doi:10.5194/bg-13-5259-2016-supplement.**

*Acknowledgements.* We would like to thank Koji Suzuki and an anonymous reviewer for their careful reading of the manuscript and helpful remarks. The authors wish to acknowledge F. Bassinot, G. Tranchida and P. Censi for sediment samples. We thank S. Conticelli who kindly answered our questions on geological features of the Italian coast, which greatly helped for the interpolation. Hugo Pradalier is acknowledged for his contribution at the beginning of this work.

Edited by: K. Suzuki

Reviewed by: two anonymous referees

## References

- Allegre, C.: Géologie Isotopique, Belin, Paris, 2005.
- Antonov, J. I., Locarnini, R. A., Boyer, T. P., Mishonov, A. V., and Garcia, H. E.: World Ocean Atlas 2005, in: Volume 2: Salinity, edited by: Levitus, S., NOAA Atlas NESDIS 62, US Government Printing Office, Washington, D.C., 182 pp., 2006.
- Arsouze, T., Dutay, J. C., Lacan, F., and Jeandel, C.: Modeling the neodymium isotopic composition with a global ocean circulation model, *Chem. Geol.*, 239, 165–177, doi:10.1016/j.chemgeo.2006.12.006, 2007.
- Arsouze, T., Dutay, J.-C., Kageyama, M., Lacan, F., Alkama, R., Marti, O., and Jeandel, C.: A modeling sensitivity study of the influence of the Atlantic meridional overturning circulation on neodymium isotopic composition at the Last Glacial Maximum, *Clim. Past*, 4, 191–203, doi:10.5194/cp-4-191-2008, 2008.
- Arsouze, T., Dutay, J.-C., Lacan, F., and Jeandel, C.: Reconstructing the Nd oceanic cycle using a coupled dynamical – biogeochemical model, *Biogeosciences*, 6, 2829–2846, doi:10.5194/bg-6-2829-2009, 2009.
- Arsouze, T., Treguier, A. M., Peronne, S., Dutay, J. C., Lacan, F., and Jeandel, C.: Modeling the Nd isotopic composition in the North Atlantic basin using an eddy-permitting model, *Ocean Science*, 6, 789–797, doi:10.5194/os-6-789-2010, 2010.
- Ayache, M., Dutay, J.-C., Jean-Baptiste, P., Beranger, K., Arsouze, T., Beuvier, J., Palmieri, J., Le-vu, B., and Roether, W.: Modelling of the anthropogenic tritium transient and its decay product helium-3 in the Mediterranean Sea using a high-resolution regional model, *Ocean Science*, 11, 323–342, doi:10.5194/os-11-323-2015, 2015a.
- Ayache, M., Dutay, J.-C., Jean-Baptiste, P., and Fourré, E.: Simulation of the mantle and crustal helium isotope signature in the Mediterranean Sea using a high-resolution regional circulation model, *Ocean Science*, 11, 965–978, doi:10.5194/os-11-965-2015, 2015b.
- Bertram, C. and Elderfield, H.: The geochemical balance of the rare earth elements and neodymium isotopes in the oceans, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 57, 1957–1986, doi:10.1016/0016-7037(93)90087-D, 1993.
- Beuvier, J., Sevault, F., Herrmann, M., Kontoyiannis, H., Ludwig, W., Rixen, M., Stanev, E., Béranger, K., and Somot, S.: Modeling the Mediterranean Sea interannual variability during 1961–2000: Focus on the Eastern Mediterranean Transient, *J. Geophys. Res.*, 115, C08017, doi:10.1029/2009JC005950, 2010.
- Beuvier, J., Béranger, K., Lebeauin Brossier, C., Somot, S., Sevault, F., Drillet, Y., Bourdallé-Badie, R., Ferry, N., and Lyard, F.: Spreading of the Western Mediterranean Deep Water after winter 2005: Time scales and deep cyclone transport, *J. Geophys. Res.*, 117, C07022, doi:10.1029/2011JC007679, 2012a.
- Beuvier, J., Lebeauin Brossier, C., Béranger, K., Arsouze, T., Bourdallé-Badie, R., Deltel, C., Drillet, Y., Drobinski, P., Lyard, F., Ferry, N., Sevault, F., and Somot, S.: MED12, Oceanic component for the modelling of the regional Mediterranean Earth System, *Mercator Ocean Quarterly Newsletter*, 46, 60–66, 2012b.
- Carter, P., Vance, D., Hillenbrand, C., Smith, J., and Shoosmith, D.: The neodymium isotopic composition of waters masses in the eastern Pacific sector of the Southern Ocean, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 79, 41–59, doi:10.1016/j.gca.2011.11.034, 2012.
- Conticelli, S., Guarnieri, L., Farinelli, A., Mattei, M., Avanzinelli, R., Bianchini, G., Boari, E., Tommasini, S., Tiepolo, M., Prelević, D., and Venturelli, G.: Trace elements and Sr-Nd-Pb isotopes of K-rich, shoshonitic, and calc-alkaline magmatism of the Western Mediterranean Region: Genesis of ultrapotassic to calc-alkaline magmatic associations in a post-collisional geodynamic setting, *Lithos*, 107, 68–92, doi:10.1016/j.lithos.2008.07.016, 2009.
- Drobinski, P., Anav, A., Lebeauin Brossier, C., Samson, G., Stéfanon, M., Bastin, S., Baklouti, M., Béranger, K., Beuvier, J., Bourdallé-Badie, R., Coquart, L., D’Andrea, F., de Noblet-Ducoudré, N., Diaz, F., Dutay, J.-C., Ethe, C., Foujols, M.-A., Khvorostyanov, D., Madec, G., Mancip, M., Masson, S., Menut, L., Palmieri, J., Polcher, J., Turquety, S., Valcke, S., and Viovy, N.: Model of the Regional Coupled Earth system (MORCE): Application to process and climate studies in vulnerable regions, *Environ. Model. Softw.*, 35, 1–18, doi:10.1016/j.envsoft.2012.01.017, 2012.
- Elderfield, H., Upstill-Goddard, R., and Sholkovitz, E.: The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their sig-

- nificance to the composition of ocean waters, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 54, 971–991, doi:10.1016/0016-7037(90)90432-K, 1990.
- Frank, M.: Radiogenic isotopes: Tracers of past ocean circulation and erosional input, *Rev. Geophys.*, 40, 1001, doi:10.1029/2000RG000094, 2002.
- Frost, C., O’Nions, R., and Goldstein, S.: Mass balance for Nd in the Mediterranean Sea, *Chem. Geol.*, 55, 45–50, 1986.
- Gačić, M., Civitarese, G., Eusebi Borzelli, G. L., Kovačević, V., Poulain, P.-M., Theocharis, A., Menna, M., Catucci, A., and Zarokanellos, N.: On the relationship between the decadal oscillations of the northern Ionian Sea and the salinity distributions in the eastern Mediterranean, *J. Geophys. Res.*, 116, C12002, doi:10.1029/2011JC007280, 2011.
- García-Solsona, E., Jeandel, C., Labatut, M., Lacan, F., Vance, D., Chavagnac, V., and Pradoux, C.: Rare earth elements and Nd isotopes tracing water mass mixing and particle-seawater interactions in the SE Atlantic, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 125, 351–372, doi:10.1016/j.gca.2013.10.009, 2014.
- Gertman, I., Pinardi, N., Popov, Y., and Hecht, A.: Aegean Sea Water Masses during the Early Stages of the Eastern Mediterranean Climatic Transient (1988–90), *J. Phys. Oceanogr.*, 36, 1841–1859, doi:10.1175/JPO2940.1, 2006.
- Goldstein, S. L. and Hemming, S. R.: Long-lived Isotopic Tracers in Oceanography, Paleoceanography, and Ice-sheet Dynamics, *Treat. Geochem.*, 8, 453–483, doi:10.1016/B978-0-08-095975-7.00617-3, 2003.
- Goldstein, S. L., O’Nions, R., and Hamilton, P.: A Sm-Nd isotopic study of atmospheric dusts and particulates from major river systems, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 70, 221–236, doi:10.1016/0012-821X(84)90007-4, 1984.
- Goldstein, S. L., Arndt, N., and Stallard, R.: The history of a continent from U-Pb ages of zircons from Orinoco River sand and Sm-Nd isotopes in Orinoco basin river sediments, *Chem. Geol.*, 139, 271–286, doi:10.1016/S0009-2541(97)00039-9, 1997.
- Greaves, M. J., Rudnicki, M., and Elderfield, H.: Rare earth elements in the Mediterranean Sea and mixing in the Mediterranean outflow, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 103, 169–181, doi:10.1016/0012-821X(91)90158-E, 1991.
- Grenier, M., Jeandel, C., Lacan, F., Vance, D., Venchiarutti, C., Cros, A., and Cravatte, S.: From the subtropics to the central equatorial Pacific Ocean: neodymium isotopic composition and rare earth element concentration variations, *J. Geophys. Res.-Oceans*, 118, 592–618, 2013.
- Grousset, F. E. and Biscaye, P. E.: Tracing dust sources and transport patterns using Sr, Nd and Pb isotopes, *Chem. Geol.*, 222, 149–167, doi:10.1016/j.chemgeo.2005.05.006, 2005.
- Guerzoni, S., Molinaroli, E., and Chester, R.: Saharan dust input to the western Mediterranean Sea: depositional patterns, geochemistry and sedimentology implications, *Deep-Sea Res. Pt. II*, 44, 631–654, 1997.
- Guyennon, A., Baklouti, M., Diaz, F., Palmieri, J., Beuvier, J., Lebaupin-Brossier, C., Arsouze, T., Béranger, K., Dutay, J.-C., and Moutin, T.: New insights into the organic carbon export in the Mediterranean Sea from 3-D modeling, *Biogeosciences*, 12, 7025–7046, doi:10.5194/bg-12-7025-2015, 2015.
- Haley, B. A., Frank, M., Hathorne, E., and Pisiyas, N.: Biogeochemical implications from dissolved rare earth element and Nd isotope distributions in the Gulf of Alaska, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 126, 455–474, doi:10.1016/j.gca.2013.11.012, 2014.
- Henry, F., Jeandel, C., Dupré, B., and Minster, J.-F.: Particulate and dissolved Nd in the western Mediterranean Sea: Sources, fate and budget, *Mar. Chem.*, 45, 283–305, doi:10.1016/0304-4203(94)90075-2, 1994.
- Herrmann, M., Sevault, F., Beuvier, J., and Somot, S.: What induced the exceptional 2005 convection event in the northwestern Mediterranean basin? Answers from a modeling study, *J. Geophys. Res.*, 115, C12051, doi:10.1029/2010JC006162, 2010.
- Herrmann, M. J. and Somot, S.: Relevance of ERA40 dynamical downscaling for modeling deep convection in the Mediterranean Sea, *Geophys. Res. Lett.*, 35, L04607, doi:10.1029/2007GL032442, 2008.
- Jacobsen, S. B. and Wasserburg, G. J.: Sm-Nd isotopic evolution of chondrites, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 50, 139–155, 1980.
- Jeandel, C.: Concentration and isotopic composition of Nd in the South Atlantic Ocean, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 117, 581–591, doi:10.1016/0012-821X(93)90104-H, 1993.
- Jeandel, C. and Oelkers, E. H.: The influence of terrigenous particulate material dissolution on ocean chemistry and global element cycles, *Chem. Geol.*, 395, 50–66, doi:10.1016/j.chemgeo.2014.12.001, 2015.
- Jeandel, C., Bishop, J. K., and Zindler, A.: Exchange of neodymium and its isotopes between seawater and small and large particles in the Sargasso Sea, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 59, 535–547, doi:10.1016/0016-7037(94)00367-U, 1995.
- Jeandel, C., Thouvenot, D., and Fieux, M.: Concentrations and isotopic compositions of neodymium in the eastern Indian Ocean and Indonesian straits, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 62, 2597–2607, doi:10.1016/S0016-7037(98)00169-0, 1998.
- Jeandel, C., Arsouze, T., Lacan, F., Téchiné, P., and Dutay, J. C.: Isotopic Nd compositions and concentrations of the lithogenic inputs into the ocean: A compilation, with an emphasis on the margins, *Chem. Geol.*, 239, 156–164, doi:10.1016/j.chemgeo.2006.11.013, 2007.
- Jiménez-Espejo, F., Pardos-Gené, M., Martínez-Ruiz, F., García-Alix, A., van de Fliedert, T., Toyofuku, T., Bahr, A., and Kreisig, K.: Geochemical evidence for intermediate water circulation in the westernmost Mediterranean over the last 20 kyr BP and its impact on the Mediterranean Outflow, *Global Planet. Change*, 135, 38–46, doi:10.1016/j.gloplacha.2015.10.001, 2015.
- Jones, K. M., Khatiwala, S. P., Goldstein, S. L., Hemming, S. R., and van de Fliedert, T.: Modeling the distribution of Nd isotopes in the oceans using an ocean general circulation model, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 272, 610–619, doi:10.1016/j.epsl.2008.05.027, 2008.
- Josey, S. A.: Changes in the heat and freshwater forcing of the eastern Mediterranean and their influence on deep water formation, *J. Geophys. Res.*, 108, 3237, doi:10.1029/2003JC001778, 2003.
- Klein, B., Roether, W., Manca, B., Bregant, D., Beitzel, V., Kovacevic, V., and Luchetta, A.: The large deep water transient in the Eastern Mediterranean, *Deep-Sea Res.*, 46, 371–414, 1999.
- Lacan, F. and Jeandel, C.: Acquisition of the neodymium isotopic composition of the North Atlantic Deep Water, *Geochem. Geophys. Geosy.*, 6, Q12008, doi:10.1029/2005GC000956, 2005.
- Lacan, F., Tachikawa, K., and Jeandel, C.: Neodymium isotopic composition of the oceans: A compilation

- of seawater data, *Chem. Geol.*, 300–301, 177–184, doi:10.1016/j.chemgeo.2012.01.019, 2012.
- Lascaratos, A., Roether, W., Nittis, K., and Klein, B.: Recent changes in deep water formation and spreading in the eastern Mediterranean Sea: a review, *Prog. Oceanogr.*, 44, 5–36, doi:10.1016/S0079-6611(99)00019-1, 1999.
- Lelieveld, J., Berresheim, H., Borrmann, S., Crutzen, P. J., Dentener, F. J., Fischer, H., Feichter, J., Flatau, P. J., Heland, J., Holzinger, R., Korrmann, R., Lawrence, M. G., Levin, Z., Markowicz, K. M., Mihalopoulos, N., Minikin, A., Ramanathan, V., De Reus, M., Roelofs, G. J., Scheeren, H. A., Sciare, J., Schlager, H., Schultz, M., Siegmund, P., Steil, B., Stephanou, E. G., Stier, P., Traub, M., Warneke, C., Williams, J., and Ziereis, H.: Global air pollution crossroads over the Mediterranean, *Science*, 298, 794–799, doi:10.1126/science.1075457, 2002.
- Leveau, M. and Coste, B.: Impact des apports rhodaniens sur le milieu pelagique du golfe du Lion, *Bull. Ecol.*, 18, 119–112, 1987.
- Locarnini, R. A., Mishonov, A. V., Antonov, J. I., Boyer, T. P., and Garcia, H. E.: World Ocean Atlas 2005, in: Volume 1: Temperature, edited by: Levitus, S., NOAA Atlas NESDIS 61, US Government Printing Office, Washington, D.C., 182 pp., 2006.
- Ludwig, W., Dumont, E., Meybeck, M., and Heussner, S.: River discharges of water and nutrients to the Mediterranean and Black Sea: Major drivers for ecosystem changes during past and future decades?, *Prog. Oceanogr.*, 80, 199–217, doi:10.1016/j.pocean.2009.02.001, 2009.
- Madec, G. and NEMO-Team.: Note du Pôle de modélisation, NEMO ocean engine, 27, Institut Pierre-Simon Laplace (IPSL), France, 2008.
- Malanotte-Rizzoli, P. and Robinson, A. R.: POEM: Physical Oceanography of the Eastern Mediterranean, *EOS Trans. Am. Geophys. Un.*, 69, 194, doi:10.1029/88EO00125, 1988.
- Malanotte-Rizzoli, P., Manca, B. B., D'Alcala, M. R., Theocharis, A., Brenner, S., Budillon, G., and Ozsoy, E.: The Eastern Mediterranean in the 80s and in the 90s: the big transition in the intermediate and deep circulations, *Dynam. Atmos. Oceans*, 29, 365–395, doi:10.1016/S0377-0265(99)00011-1, 1999.
- Martin, E., MacLeod, K., Jiménez Berrocoso, A., and Bourbon, E.: Water mass circulation on Demerara Rise during the Late Cretaceous based on Nd isotopes, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 327–328, 111–120, doi:10.1016/j.epsl.2012.01.037, 2012.
- MEDAR-MedAtlas-group: Medar-MedAtlas Protocol (Version 3) Part I: Exchange Format and Quality Checks for Observed Profiles, *P. Rap. Int. IFREMER/TMSI/IDM/SIS002-006*, Brest, p. 50, 2002.
- MerMex-Group: Marine ecosystems' responses to climatic and anthropogenic forcings in the Mediterranean, *Prog. Oceanogr.*, 91, 97–166, doi:10.1016/j.pocean.2011.02.003, 2011.
- Mignot, A., Claustre, H., Uitz, J., Poteau, A., Ortenzio, F. D., and Xing, X.: Understanding the seasonal dynamics of phytoplankton biomass and the deep chlorophyll maximum in oligotrophic environments: A Bio-Argo float investigation, *Global Biogeochem. Cy.*, 28, 856–876, doi:10.1002/2013GB004781, 2014.
- Millot, C. and Taupier-Letage, I.: Circulation in the Mediterranean Sea, *Handb. Environ. Chem.*, 5, 29–66, 2005.
- Molina-Kescher, M., Frank, M., and Hathorne, E. C.: Nd and Sr isotope compositions of different phases of surface sediments in the South Pacific: Extraction of seawater signatures, boundary exchange, and detrital/dust provenance, *Geochem. Geophys. Geosys.*, 15, 3502–3520, doi:10.1002/2014GC005443, 2014.
- Nabat, P., Somot, S., Mallet, M., Sevault, F., Chiacchio, M., and Wild, M.: Direct and semi-direct aerosol radiative effect on the Mediterranean climate variability using a coupled regional climate system model, *Clim. Dynam.*, 44, 1127–1155, doi:10.1007/s00382-014-2205-6, 2014.
- O'Nions, R. K., Evensen, N. M., and Hamilton, P. J.: Geochemical modeling of mantle differentiation and crustal growth, *J. Geophys. Res.*, 84, 6091, doi:10.1029/JB084iB11p06091, 1979.
- Owen, J. P.: Geochemistry of lamprophyres from the Western Alps, Italy: implications for the origin of an enriched isotopic component in the Italian mantle, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 155, 341–362, doi:10.1007/s00410-007-0246-0, 2007.
- Palmiéri, J.: Modélisation biogéochimique de la mer Méditerranée avec le modèle régional couplé NEMO-MED12/PISCES, Sciences de la Terre, Université de Versailles-Saint Quentin en Yvelines, 2014.
- Palmiéri, J., Orr, J. C., Dutay, J.-C., Béranger, K., Schneider, A., Beuvier, J., and Somot, S.: Simulated anthropogenic CO<sub>2</sub> storage and acidification of the Mediterranean Sea, *Biogeosciences*, 12, 781–802, doi:10.5194/bg-12-781-2015, 2015.
- Pearce, C. R., Jones, M. T., Oelkers, E. H., Pradoux, C., and Jeandel, C.: The effect of particulate dissolution on the neodymium (Nd) isotope and Rare Earth Element (REE) composition of seawater, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 369–370, 138–147, doi:10.1016/j.epsl.2013.03.023, 2013.
- Pena, L. D., Goldstein, S. L., Hemming, S. R., Jones, K. M., Calvo, E., Pelejero, C., and Cacho, I.: Rapid changes in meridional advection of Southern Ocean intermediate waters to the tropical Pacific during the last 30 kyr, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 368, 20–32, doi:10.1016/j.epsl.2013.02.028, 2013.
- Piegras, D. J. and Wasserburg, G. J.: Rare earth element transport in the western North Atlantic inferred from Nd isotopic observations, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 51, 1257–1271, doi:10.1016/0016-7037(87)90217-1, 1987.
- Piotrowski, A. M., Goldstein, S. L., Hemming, S. R., and Fairbanks, R. G.: Intensification and variability of ocean thermohaline circulation through the last deglaciation, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 225, 205–220, doi:10.1016/j.epsl.2004.06.002, 2004.
- Piotrowski, A. M., Galy, A., Nicholl, J., Roberts, N., Wilson, D., Clegg, J., and Yu, J.: Reconstructing deglacial North and South Atlantic deep water sourcing using foraminiferal Nd isotopes, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 357–358, 289–297, doi:10.1016/j.epsl.2012.09.036, 2012.
- Prelević, D., Foley, S., Romer, R., and Conticelli, S.: Mediterranean Tertiary lamproites derived from multiple source components in postcollisional geodynamics, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 72, 2125–2156, doi:10.1016/j.gca.2008.01.029, 2008.
- Rempfer, J., Stocker, T. F., Joos, F., Dutay, J. C., and Siddall, M.: Modelling Nd-isotopes with a coarse resolution ocean circulation model: Sensitivities to model parameters and source/sink distributions, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 75, 5927–5950, doi:10.1016/j.gca.2011.07.044, 2011.
- Réveillon, S., Jouet, G., Bayon, G., Rabineau, M., Dennielou, B., Hémond, C., and Berné, S.: The provenance of sediments in the Gulf of Lions, western Mediterranean Sea, *Geochem. Geophys. Geosys.*, 12, Q08006, doi:10.1029/2011GC003523, 2011.

- Rickli, J., Frank, M., and Halliday, A. N.: The hafnium-neodymium isotopic composition of Atlantic seawater, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 280, 118–127, doi:10.1016/j.epsl.2009.01.026, 2009.
- Rickli, J., Frank, M., Baker, A., Aciego, S., de Souza, G., Georg, R., and Halliday, A.: Hafnium and neodymium isotopes in surface waters of the eastern Atlantic Ocean: Implications for sources and inputs of trace metals to the ocean, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 74, 540–557, doi:10.1016/j.gca.2009.10.006, 2010.
- Rixen, M., Beckers, J. M., Levitus, S., Antonov, J., Boyer, T., Mailard, C., Fichaut, M., Balopoulos, E., Iona, S., Dooley, H., Garcia, M. J., Manca, B., Giorgetti, A., Manzella, G., Mikhailov, N., Pinardi, N., and Zavatarelli, M.: The Western Mediterranean Deep Water: A proxy for climate change, *Geophys. Res. Lett.*, 32, 1–4, doi:10.1029/2005GL022702, 2005.
- Roether, W., Manca, B. B., Klein, B., Bregant, D., Georgopoulos, D., Beitzel, V., Kovacevic, V., and Luchetta, A.: Recent Changes in Eastern Mediterranean Deep Waters, *Science*, 271, 333–335, doi:10.1126/science.271.5247.333, 1996.
- Roether, W., Klein, B., Manca, B. B., Theocharis, A., and Kioroglou, S.: Transient Eastern Mediterranean deep waters in response to the massive dense-water output of the Aegean Sea in the 1990s, *Prog. Oceanogr.*, 74, 540–571, doi:10.1016/j.pocean.2007.03.001, 2007.
- Roether, W., Jean-Baptiste, P., Fourré, E., and Sültenfuß, J.: The transient distributions of nuclear weapon-generated tritium and its decay product  $^3\text{He}$  in the Mediterranean Sea, 1952–2011, and their oceanographic potential, *Ocean Science*, 9, 837–854, doi:10.5194/os-9-837-2013, 2013.
- Roether, W., Klein, B., and Hainbucher, D.: The Eastern Mediterranean Transient: Evidence for Similar, *Am. Geophys. Un.*, 12, 75–83, 2014.
- Rousseau, T. C. C., Sonke, J. E., Chmieleff, J., van Beek, P., Souhaut, M., Boaventura, G., Seyler, P., and Jeandel, C.: Rapid neodymium release to marine waters from lithogenic sediments in the Amazon estuary, *Nat. Commun.*, 6, 7592, doi:10.1038/ncomms8592, 2015.
- Samuel, S., Haines, K., Josey, S., and Myers, P. G.: Response of the Mediterranean Sea thermohaline circulation to observed changes in the winter wind stress field in the period 1980–1993, *J. Geophys. Res.*, 104, 7771, doi:10.1029/1998JC900130, 1999.
- Scheuven, D., Schutz, L., Kandler, K., Ebert, M., and Weinbruch, S.: Bulk composition of northern African dust and its source sediments – A compilation, *Earth-Sci. Rev.*, 116, 170–194, doi:10.1016/j.earscirev.2012.08.005, 2013.
- Schiff, J., de Baar, H. J., Wijbrans, J. R., and Landing, W. M.: Dissolved rare earth elements in the Black Sea, *Deep Sea Res. Pt. I*, 38, S805–S823, doi:10.1016/S0198-0149(10)80010-X, 1991.
- Siddall, M., Khatiwala, S., van de Flierdt, T., Jones, K., Goldstein, S. L., Hemming, S., and Anderson, R. F.: Towards explaining the Nd paradox using reversible scavenging in an ocean general circulation model, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 274, 448–461, doi:10.1016/j.epsl.2008.07.044, 2008.
- Spivack, A. J. and Wasserburg, G.: Neodymium isotopic composition of the Mediterranean outflow and the eastern North Atlantic, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 52, 2767–2773, doi:10.1016/0016-7037(88)90144-5, 1988.
- Stanev, E. V. and Peneva, E. L.: Regional sea level response to global climatic change: Black Sea examples, Europe, 32, 33–47, 2002.
- Stichel, T., Frank, M., Rickli, J. D., Hathorne, E., Haley, B. A., Jeandel, C., and Pradoux, C.: Hafnium and neodymium in surface waters of the Atlantic sector of the Southern Ocean, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 317–318, 282–294, 2012.
- Tachikawa, K., Jeandel, C., and Roy-Barman, M.: A new approach to the Nd residence time in the ocean: the role of atmospheric inputs, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 170, 433–446, doi:10.1016/S0012-821X(99)00127-2, 1999.
- Tachikawa, K., Athias, V., and Jeandel, C.: Neodymium budget in the modern ocean and paleo-oceanographic implications, *J. Geophys. Res.*, 108, 3254, doi:10.1029/1999JC000285, 2003.
- Tachikawa, K., Roy-Barman, M., Michard, A., Thouron, D., Yeghicheyan, D., and Jeandel, C.: Neodymium isotopes in the Mediterranean Sea: Comparison between seawater and sediment signals, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 68, 3095–3106, doi:10.1016/j.gca.2004.01.024, 2004.
- Theocharis, A. and Kontoyiannis, H.: Interannual variability of the circulation and hydrography in the Eastern Mediterranean (1986–1995), in: NATO Science Series, Environmental Security: The Eastern Mediterranean as a Laboratory Basin for the As, edited by: Malanotte-Rizzoli, P. and Eremeev, V. N., Kluwer Academic Publishing, Dordrecht, the Netherlands, 453–464, 1999.
- Theocharis, A., Georgopoulos, D., Karagevrekis, P., Iona, A., Perivoliotis, L., and Charalambidis, N.: Aegean influence in the deep layers of the Eastern Ionian Sea, *Rapport de la Commission internationale pour l'Exploration Scientifique de la Mer Méditerranée*, 33, 235, 1992.
- Theocharis, A., Nittis, K., Kontoyiannis, H., Papageorgiou, E., and Balopoulos, E.: Climatic changes in the Aegean Sea influence the Eastern Mediterranean thermohaline circulation (1986–1997), *Geophys. Res. Lett.*, 26, 1617–1620, 1999.
- Tranchida, G., Oliveri, E., Angelone, M., Bellanca, A., Censi, P., D'Elia, M., Neri, R., Placenti, F., Sprovieri, M., and Mazzola, S.: Distribution of rare earth elements in marine sediments from the Strait of Sicily (western Mediterranean Sea): Evidence of phosphogypsum waste contamination, *Mar. Pollut. Bull.*, 62, 182–191, doi:10.1016/j.marpolbul.2010.11.003, 2011.
- Vance, D., Scrivner, A. E., Beney, P., Staubwasser, M., Henderson, G. M., and Slowey, N. C.: The use of foraminifera as a record of the past neodymium isotope composition of seawater, *Paleoceanography*, 19, PA2009, doi:10.1029/2003PA000957, 2004.
- Wilson, D. J., Piotrowski, A. M., Galy, A., and McCave, I. N.: A boundary exchange influence on deglacial neodymium isotope records from the deep western Indian Ocean, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 341–344, 35–47, doi:10.1016/j.epsl.2012.06.009, 2012.
- Zervakis, V., Georgopoulos, D., and Drakopoulos, P. G.: The role of the North Aegean in triggering the recent Eastern Mediterranean climatic changes, *J. Geophys. Res.*, 105, 26103–26116, 2000.



## 6.4 Modélisation couplée de la composition isotopique du Nd et de sa concentration

La modélisation simplifiée de  $\varepsilon\text{Nd}$  réalisée dans la première partie avec le modèle dynamique (voir section 6.3) nous a permis d'étudier l'influence du processus de Boundary Exchange (BE), et de mettre en évidence l'importance de ce processus en mer Méditerranée. En revanche cette première approche simule des valeurs très élevées par rapport aux données in-situ, surtout dans le bassin oriental, et ne permet pas d'étudier ni de quantifier les autres sources de Nd dans ce bassin, et par conséquent ne donne aucune contrainte sur le découplage entre les concentrations [Nd] et la composition isotopique ( $\varepsilon\text{Nd}$ ) (i.e. le paradoxe de Nd).

En bénéficiant de l'expertise des travaux de [Arsouze et al. \(2007, 2009\)](#) effectués à l'échelle globale, nous avons modélisé conjointement la concentration et la composition isotopique du Nd en mer Méditerranée. Nous avons utilisé la carte géologique à haute résolution compilée dans la première partie (cf. [Ayache et al. \(2016a\)](#)), et utilisé le même modèle dynamique à haute résolution NEMO-MED12 ([Beuvier et al., 2012b](#)) que précédemment, couplé avec le modèle de biogéochimie marine PISCES ([Aumont et al. \(2015\)](#), Palmieri, et al, soumis) pour obtenir les champs de particules et leur transport dans la colonne d'eau. Les interactions entre les deux phases particulaires et dissoutes sont représentées par un modèle de scavenging réversible basé sur des coefficients d'équilibre entre ces deux phases lors de la chute des particules.

La mer Méditerranée est un bassin semi-fermé avec des signatures isotopiques connues des principales masses d'eaux ([Tachikawa et al., 2004](#)), ainsi que les composition isotopique d'entrée/sortie de Nd de l'Atlantique sont bien contraintes, ce qui permet d'apporter plus de contraintes sur le cycle océanique de Néodyme (voir la suite).

Cette deuxième approche fournit donc une simulation plus complète du cycle océanique du Nd pour i) quantifier les apports des différentes sources, ii) tester l'hypothèse du BE comme la principale source de Nd par rapport aux autres sources, et iii) simuler le cycle interne et les processus de scavenging dans la colonne d'eau.

### 6.4.1 Le modèle couplé NEMO-PISCES

Pour simuler le cycle océanique de Nd nous avons couplé le modèle dynamique NEMO-MED12 (Chapitre 2) avec le modèle de biogéochimie marine PISCES, et avec un modèle de scavenging réversible.

#### Présentation du modèle PISCES.

Le modèle PISCES (Pelagic Interaction Scheme for Carbon and Ecosystem Studies), est un modèle de biogéochimie marine qui simule l'évolution du cycle du carbone, de l'oxygène et des 5 principaux éléments nutritifs de la production primaire (nitrate, phosphate, silicate, ammonium et fer) ([Aumont and Bopp, 2006](#); [Aumont et al., 2015](#)) (Fig. 6.8). Les processus biologiques sont simulés avec un rapport de Redfield constants (i.e. C/N/P/O = 172/122/16/1, [Redfield et al. \(1963\)](#)), et la croissance des phytoplanctons est limitée par la disponibilité des nutriments, [Monod \(1942\)](#). (Une nouvelle version non-Redfieldienne est en cours de développement actuellement au l'OCEAN par [Aumont et al.](#), in prep).

Ce modèle est relativement simple avec deux classes de phytoplanctons (nano-phytoplancton et diatomées), et deux zooplanctons (micro-zooplancton et méso-zooplancton), trois compartiments représentent la matière organique ou détritique : le carbone organique dissous (DOC) ; le carbone organique particulaire (POC) divisée selon leur taille en petites  $\text{POC}_s$  (taille entre 2 et 100  $\mu\text{m}$ ) avec une vitesse de chute de 3 m/jour, et en grosses particules  $\text{POC}_b$  (taille supérieur à 100  $\mu\text{m}$ ) avec une vitesse de chute de 50 m/jour en surface et 300 m/jour en profondeur ; la silice biogénique (BSi) et la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ). Au total PISCES compte 24 compartiments et couvre un spectre suffisamment large pour être utilisé dans l'étude de la biogéochimie marine actuelle ([Aumont and Bopp, 2006](#); [Séférian et al., 2013](#)), les paléo-climats ([Mariotti et al., 2013](#)) et dans les projections climatiques futures ([Bopp et al., 2013](#)).

Plus de détails sur les caractéristiques, et différentes équations de PISCES sont disponibles dans [Aumont et al. \(2015\)](#); [Aumont and Bopp \(2006\)](#).

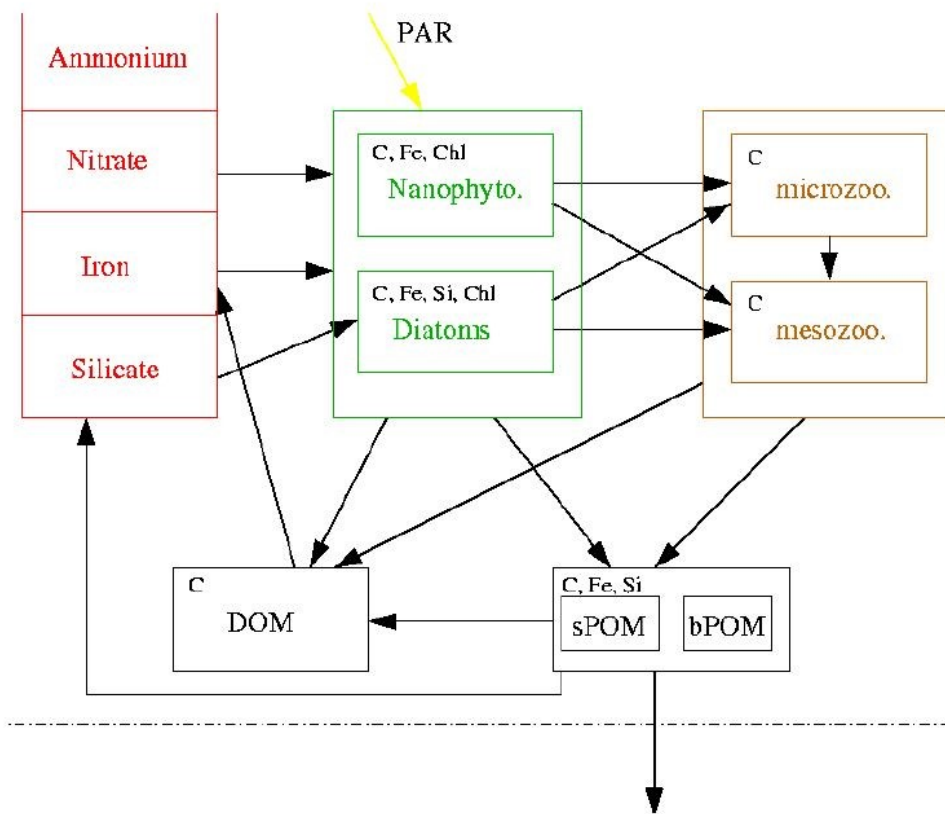


FIGURE 6.8 – Schéma conceptuel de tous les différents groupes représentés dans PISCES, et de leurs interactions (Aumont et al., 2015).

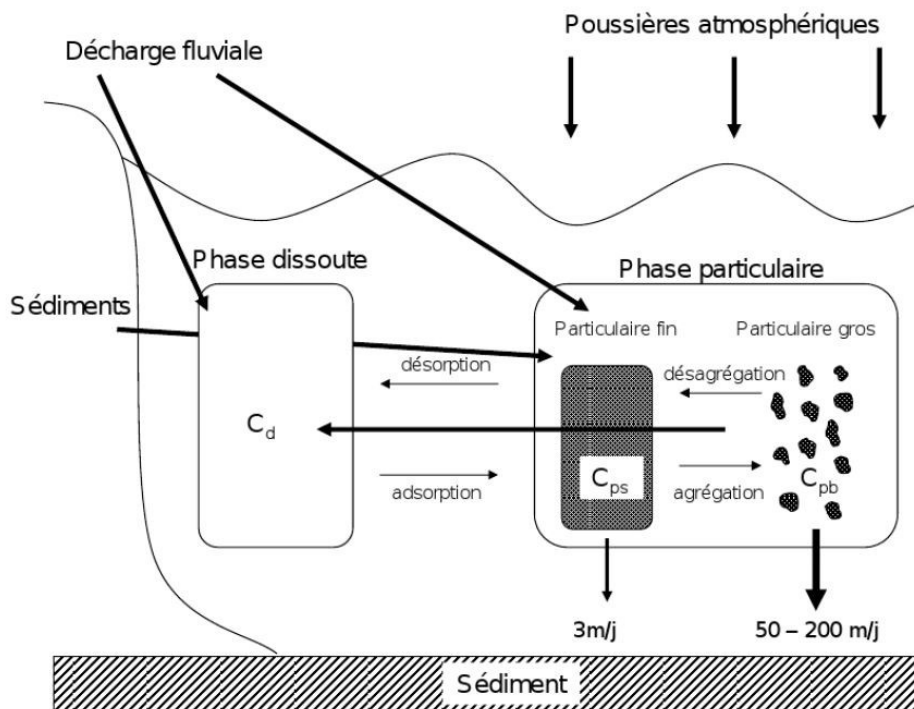


FIGURE 6.9 – Schéma des sources de nutriments et des interactions entre les phases dissoutes et particulaires dans le modèle PISCES. Tirée de Arsouzé (2008).

La matière organique (détritus) est produite par la mortalité, le broutage, les pelottes fécales et par l'agrégation de carbone entre les phases particulaires et dissoutes (Fig.6.9). De l'autre côté les processus de minéralisation/excrétion contribuent au compartiment dissous. Les  $\text{CaCO}_3$  sont produits par la mortalité des nano-phytoplanctons. Le BSi particulaire est produit suite au broutage des diatomées. Dans PISCES 50 % du carbone utilisé lors du broutage se transforme en particules, le reste est consommé par le plancton (Kriest and Evans, 1999, 2000).

Les champs de particules produites par PISCES ont été déjà évalués avec les données in-situ (pièges à particules) ou des estimations avec les images satellite disponibles à l'échelle globale (Gehlen et al., 2006; Dutay et al., 2009). Le compartiment des petites particules représente le principal stock des particules dans les eaux de surface en accord avec les observations surtout dans les régions de forte production primaire (Arsouze et al., 2009). En revanche les concentrations de ces petites particules sont largement sous-estimées dans les eaux profondes en raison des processus de reminéralisation et agrégations. De même le gradient vertical du  $\text{POC}_s$  est largement sous-estimé par le modèle par rapport aux données. Cependant le modèle reproduit correctement les profils verticaux des  $\text{CaCO}_3$  et BSi (Dutay et al., 2009).

Dans notre étude nous avons utilisé la version méditerranéenne de PISCES adaptée et optimisée par Palmiéri (2014) en modifiant des conditions initiales, les conditions aux limites et les différents forçages, ainsi que les paramètres de PISCES pour représenter la biogéochimie très spécifique de la mer Méditerranée.

### Le modèle de scavenging réversible

L'augmentation progressive des concentrations en Nd suggère un échange réversible entre la phase particulaire et la phase dissoute (e.g., De Baar et al., 1985), où le néodyme est adsorbé en surface par les particules qui chutent, et re-dissous en profondeur (Nozaki and Alibo, 2003). Pour produire ce processus nous avons utilisé l'approche développée par Nozaki et al. (1981) et reformulée par Henderson et al. (1999); Siddall et al. (2005); Dutay et al. (2009). Cette approche a été adaptée pour la modélisation du Nd par Siddall et al. (2008) et Arsouze et al. (2009).

Ce modèle de scavenging réversible simule donc les échanges entre les phases particulaires et dissoutes par l'utilisation d'un coefficient de partition ( $k$ ) entre ces deux phases, en supposant un état d'équilibre de l'élément entre les phases particulaires et la phase dissoute lors de la chute des particules Bacon and Anderson (1982).

Si on considère  $Nd_d$  comme la concentration en Nd dissous, et  $Nd_p$  la concentration de phase particulaire, le coefficient de partition  $k$  peut être défini comme :

$$K = \frac{Nd_p}{Nd_d C_p} \quad (6.3)$$

avec  $C_p$  la masse totale des particules par unité de masse d'eau de mer.

Ce coefficient  $K$  est défini pour tous les types de particules simulées par le modèle PISCES ( $\text{POC}_s$ ,  $\text{POC}_b$ , BSi,  $\text{CaCO}_3$ ). Suivant l'approche d'Arsouze et al. (2009), on modélise explicitement les deux isotopes  $^{143}\text{Nd}$  et  $^{144}\text{Nd}$  avant de calculer le rapport pour exprimer la valeur de l' $\varepsilon\text{Nd}$ . Nous prenons le même coefficient  $K$  pour les deux isotopes de Nd pour chaque type de particules, car les observations in-situ ne suggèrent aucun fractionnement isotopique entre ces deux isotopes.

Dans le modèle, la concentration de Nd des particules fines (i.e.  $\text{POC}_s$ ) est exprimée par  $Nd_{ps}$ ,  $Nd_{pg}$  est la concentration dans les grosses particules (i.e.  $\text{POC}_b$ , BSi,  $\text{CaCO}_3$ ), et  $Nd_d$  la concentration de la phase dissoute. Ainsi on peut définir la concentration totale  $Nd_T$  comme :

$$Nd_T = Nd_{ps} + Nd_{pg} + Nd_d \quad (6.4)$$

De 6.3 et 6.4 on peut extraire la concentration totale en fonction de la concentration de la phase dissoute :

$$Nd_T = (K_{POC_s} * C_{POC_s} + K_{POC_b} * C_{POC_b} + K_{BSi} * C_{BSi} + K_{CaCO_3} * C_{CaCO_3} + K_{litho} * C_{litho} + 1) * Nd_d \quad (6.5)$$

Ce qui permet de calculer la concentration des petites et grosses particules en fonction de ces coefficients de partition et la concentration totale en Nd :

$$Nd_{ps} = \frac{K_{POC_s} * C_{POC_s}}{K_{POC_s} * C_{POC_s} + K_{POC_b} * C_{POC_b} + K_{BSi} * C_{BSi} + K_{CaCO_3} * C_{CaCO_3} + K_{litho} * C_{litho} + 1} * Nd_T \quad (6.6)$$

$$Nd_{pb} = \frac{K_{POC_b} * C_{POC_b} + K_{BSi} * C_{BSi} + K_{CaCO_3} * C_{CaCO_3} + K_{litho} * C_{litho}}{K_{POC_s} * C_{POC_s} + K_{POC_b} * C_{POC_b} + K_{BSi} * C_{BSi} + K_{CaCO_3} * C_{CaCO_3} + K_{litho} * C_{litho} + 1} * Nd_T \quad (6.7)$$

Cette approche nous permet de modéliser uniquement les concentrations totales des deux isotopes au lieu de modéliser leurs concentrations dans toutes les phases (dissoute, petites particules, grosses particules).

Peu de contraintes existent à l'heure actuelle sur la valeur des coefficients de partition du Nd pour les différents types de particules. Nous avons repris les valeurs utilisées par [Arsouze et al. \(2009\)](#) déterminées à partir des estimations basées sur des observations in-situ faites par [Tachikawa et al. \(1997\)](#). Ces valeurs sont :  $K_{POM_s} = 1.4 \times 10^7$  ;  $K_{POM_b} = 5.2 \times 10^4$  ;  $K_{BSi} = 3.6 \times 10^4$  ;  $K_{CaCO_3} = 1.6 \times 10^5$ .

### 6.4.2 Description des sources et puits de Nd

Notre objectif principal est d'étudier et quantifier l'influence relative de chaque source de Nd en mer Méditerranée. Nous avons donc représenté explicitement les trois principales sources de Nd dans cette nouvelle simulation.

Tout d'abord, l'échange avec la marge continental (BE) est représenté par la dissolution d'une partie du sédiment de surface déposé le long de plateau continental. Nous avons imposé ce flux pour toutes les profondeurs inférieures à 540 m ([Ayache et al., 2016a](#); [Arsouze et al., 2009](#)) en utilisant la formule suivante :

$$S(Nd_T) = \int_S F_{sed} * mask_{mar} \quad (6.8)$$

$F_{sed}$  est la source du flux en provenance du sédiment (en  $g/m^2/an$ ), assumée comme géographiquement constante ([Arsouze et al., 2009](#)). Ce flux est calculé pour chaque isotope en le multipliant par les concentrations en Nd le long de la marge continentale (Fig.6.10), et en utilisant la carte des  $\epsilon Nd$  compilée par [Ayache et al. \(2016a\)](#) pour l'ensemble des côtes méditerranéennes (Fig. 6.10). La définition de la marge continentale (maskmar) est la même utilisée dans [Ayache et al. \(2016a\)](#) (cf. section 6.3). Il existe une seule estimation de flux en provenance des sédiments à l'échelle globale à partir des données in-situ par [Tachikawa \(2003\)](#) de  $8.0 \times 10^8$   $g(Nd)/an$  et de  $1.1 \times 10^{10}$   $g(Nd)/an$  par [Arsouze et al. \(2009\)](#) avec un modèle global. En Méditerranée nous avons effectué plusieurs tests de sensibilité afin d'ajuster ce flux dans nos simulations. Car comme les autres sources de Nd (i.e rivières et dépôts atmosphériques) sont déterminées à partir des observations in-situ, nous avons considéré le flux de BE comme la source manquante du Nd, dans le but d'avoir le meilleur accord possible avec les observations in-situ.

En plus nous avons intégré dans nos simulations les flux des rivières et les dépôts atmosphériques (en  $g(Nd)/m^2/an$ ) comme une source déposée en surface (premier niveau) avec la formule suivante :

$$S(Nd_T)_{surf} = \int_S F_{surf} \quad (6.9)$$

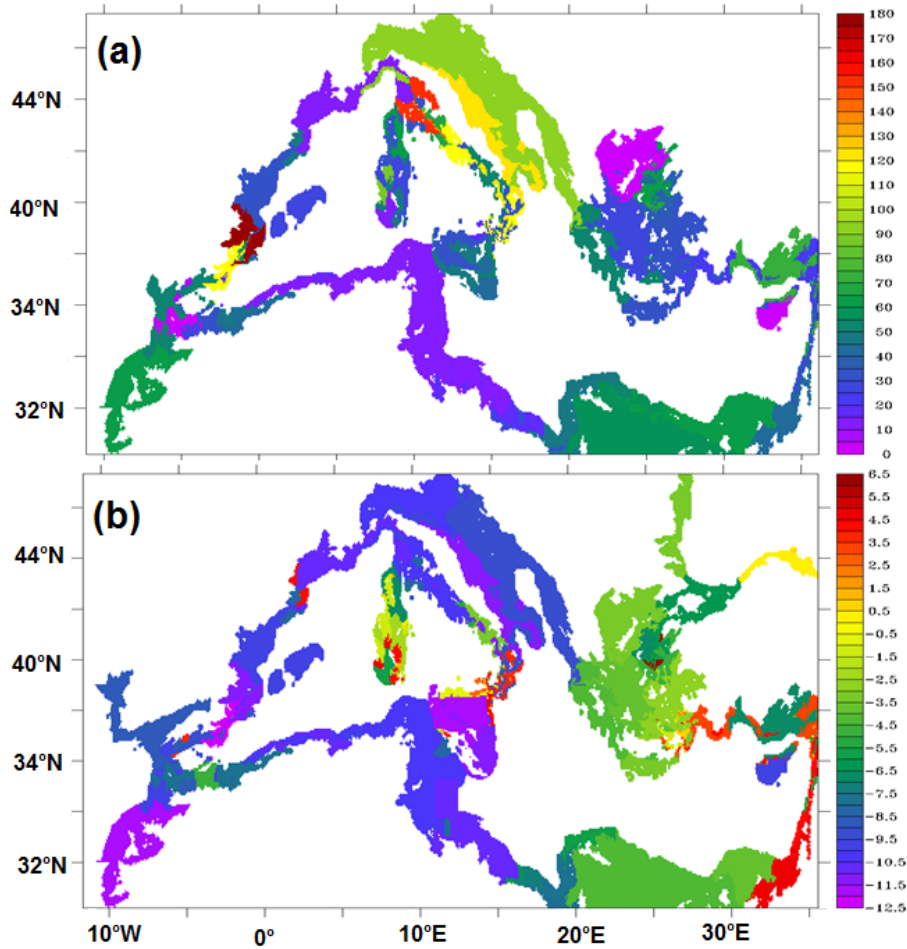


FIGURE 6.10 – (a) Concentrations (en pmol/kg), (b) Composition isotopique du Nd en mer Méditerranée (Ayache et al., 2016a).

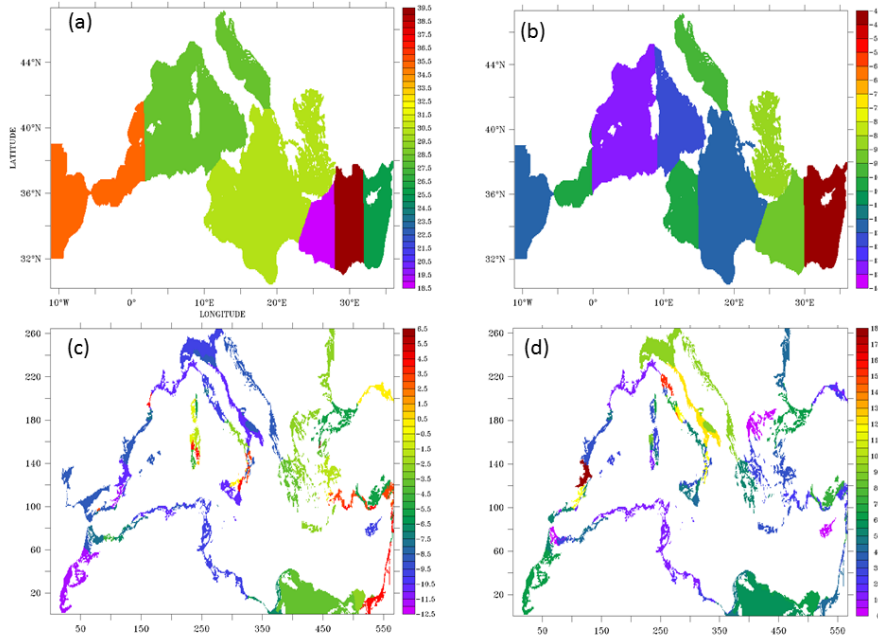
Pour représenter les décharges des rivières (Fig. 6.11) nous avons utilisé la base de données inter-annuelle de Ludwig et al. (2009) et de Vörösmarty et al. (1996), et l'avons appliquée au modèle dynamique NEMO-MED12, en prescrivant des apports importants ponctuels aux embouchures, et des apports plus faibles (écoulements côtiers) sur tout le reste de la côte, répartis par sous-bassins avec des valeurs moyennes. Pour les  $\epsilon\text{Nd}$  et les concentrations nous avons utilisé la base de donnée compilée par Ayache et al. (2016a) en appliquant une soustraction de 70% du Nd pour tenir compte du dépôt au niveau de l'embouchure (Arsouze et al., 2009; Nozaki and Zhang, 1995; Sholkovitz et al., 1994; Elderfield et al., 1990). Avec ces hypothèses, nous avons obtenu un flux total provenant des rivières de  $3.66 \times 10^6$  g(Nd)/an (cf. tableau 6.1).

TABLE 6.1 – Estimation des différents flux de Nd en mer Méditerranée, en comparaison avec ceux estimés à l'échelle globale par Arsouze et al., (2009).

	Mer méditerranée		L'océan global	
	flux g(Nd)/an	%	flux g(Nd)/an	%
Flux de BE	$89.43 \times 10^6$	90.7	$1.1 \times 10^{10}$	96.7
Flux du fleuve	$3.66 \times 10^6$	3.72	$2.6 \times 10^8$	2.3
Dépôt atmosphériques	$5.2 \times 10^6$	5.3	$1.0 \times 10^8$	0.96
Total	$98.3 \times 10^6$		$1.136 \times 10^{10}$	

Les apports par les poussières atmosphériques ont été estimés à partir des moyennes mensuelles simulées par le modèle atmosphérique "Aladin" (Nabat et al., 2015). Pour les CI et les [Nd] nous avons

utilisé la compilation de [Scheuvens et al. \(2013\)](#), ainsi que les données de [Frost et al. \(1986\)](#) et [Grousset et al. \(1998\)](#) pour assigner des valeurs moyennes par sous-bassin selon la disponibilité des données in-situ (cf. Fig. 6.11). Nous avons ensuite appliqué un taux de dissolution de 2 % ([Greaves et al., 1994](#); [Tachikawa et al., 1999](#)) qui conduit à un dépôt atmosphérique total de  $5.2 \times 10^6$  g(Nd)/an.



**FIGURE 6.11** – Carte des sources utilisées dans la simulation. (a et b)  $[Nd]$  et  $\epsilon Nd$  des dépôts atmosphériques ([Scheuvens et al., 2013](#); [Frost et al., 1986](#); [Grousset et al., 1998](#)). (b, c et d) idem pour les rivières (cf. [Tachikawa et al. \(2004\)](#); [Henry et al. \(1994\)](#); [Ayache et al. \(2016a\)](#)).

### 6.4.3 Les expériences

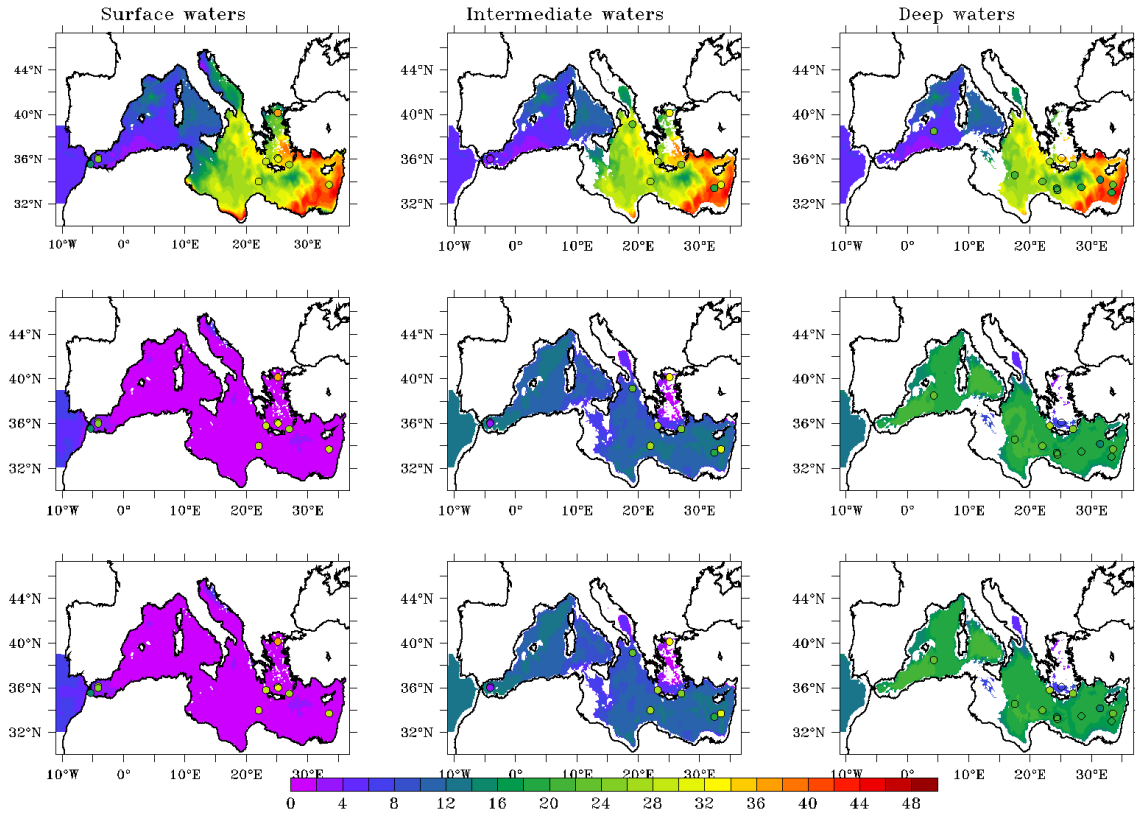
Dans le but de quantifier les différentes sources de Nd en mer Méditerranée, nous avons réalisé trois simulations (EXP1, EXP2, EXP3). Dans la première expérience (EXP1) nous avons uniquement considéré la source du BE. Dans une seconde expérience (EXP2) nous avons ajouté le ruissellement des rivières, et dans la troisième expérience (EXP3) nous avons considéré les trois sources de Nd (i.e. BE, rivières, et dépôts atmosphériques).

### 6.4.4 Résultats

La composition isotopique et les concentrations de Nd des trois simulations (EXP1, EXP2 et EXP3) sont analysées sur des coupes horizontales (i.e. Fig.6.12 et Fig.6.13), et des sections verticales dans les deux bassins (Fig.6.14 et Fig.6.15). Nous avons évalué ces simulations en les confrontant aux données in-situ de [Tachikawa et al. \(2004\)](#) et de [Montagna et al.](#), in prep.

La figure 6.12 représente les distributions horizontales de  $[Nd]$  simulées dans les trois expériences (cf. section 6.4.3) dans les eaux de surface (0-200 m), intermédiaires (200- 600 m) et profondes (600- 3500 m). Sans les poussières atmosphériques (EXP1 et EXP2) les concentrations en Nd ont une distribution très homogène et très faible dans les eaux de surface par rapport aux observations. Ces deux expériences produisent des  $[Nd]$  plus élevées dans les eaux intermédiaires/profondes (Fig. 6.12), mais toujours plus faibles, (pratiquement de moitié) par rapport aux observations, avec 12 pmol/kg contre 28 pmol/kg dans les observations en moyenne.

L'ajout des dépôts atmosphériques dans l'EXP3 améliore considérablement les performances du modèle dans la colonne d'eau, avec une augmentation des  $[Nd]$  vers des teneurs similaires aux données in-situ



**FIGURE 6.12** – Distribution horizontale de  $[Nd]$  en pmol/kg pour les eaux des surface (0-200 m, colonne de gauche), les eaux intermédiaires (200-600 m, colonne de milieu), les eaux profondes (600- 3500 m, colonne de droit). Dans les trois expériences, EXP1 (ligne du bas), EXP2 ligne du milieu et l'EXP3 (ligne du haut).

(Fig. 6.12), et un gradient E-W bien marqué (Fig. 6.13). Cependant il produit aussi une forte surestimation des concentrations en Nd dans la partie orientale du sous-bassin Levantin sur toute la colonne d'eau (Fig. 6.12a, 6.12b, 6.12c.)

Si l'on regarde toute la colonne d'eau (Fig. 6.14 et Fig.6.15), les deux expériences 1 et 2 simulent des concentrations très faibles sur toute la colonne d'eau (entre  $\sim 1$  pmol/kg en surface et 10 pmol/kg dans les eaux profondes, ce qui donne une sous-estimation importante des observations in-situ (Fig. 6.14b). Par ailleurs l'EXP3 simule des concentrations de l'ordre de 15 pmol/kg en moyenne dans la couche de surface, ce qui est plus élevé par rapport aux deux précédentes expériences (EXP1 et EXP2), mais toujours plus faible comparé aux données in-situ avec environ 28 pmol/kg en moyenne. Par contre, on constate une surestimation relativement importante des  $[Nd]$  dans l'EXP3 dans les eaux intermédiaires par rapport aux observations (40 pmol/kg par rapport au 27 pmol/kg observé en moyenne, Fig. 6.14). Ce maximum de concentration  $[Nd]$  est non-simulé dans les deux premières expériences en absence de dépôt atmosphérique.

Parallèlement à la figure. 6.12, la figure 6.13, montre les  $\epsilon Nd$  sur les mêmes profondeurs. Dans les eaux de surface, les trois expériences simulent relativement bien le gradient E-W en  $\epsilon Nd$ , avec des valeurs plus radiogéniques dans le bassin oriental. Cependant l'EXP2 (sédiments + rivières) surestime fortement les signatures isotopiques dans la mer d'Égée et autour des côtes Égyptiennes. L'EXP1 (avec uniquement le flux de BE) donne des valeurs relativement plus faibles que celles simulées dans EXP2, mais toujours plus radiogéniques que les données in-situ. Les dépôts atmosphériques ajoutés dans l'EXP3 permettent de mieux ajuster les signatures isotopiques de Nd dans les eaux de surface (Fig.6.13).

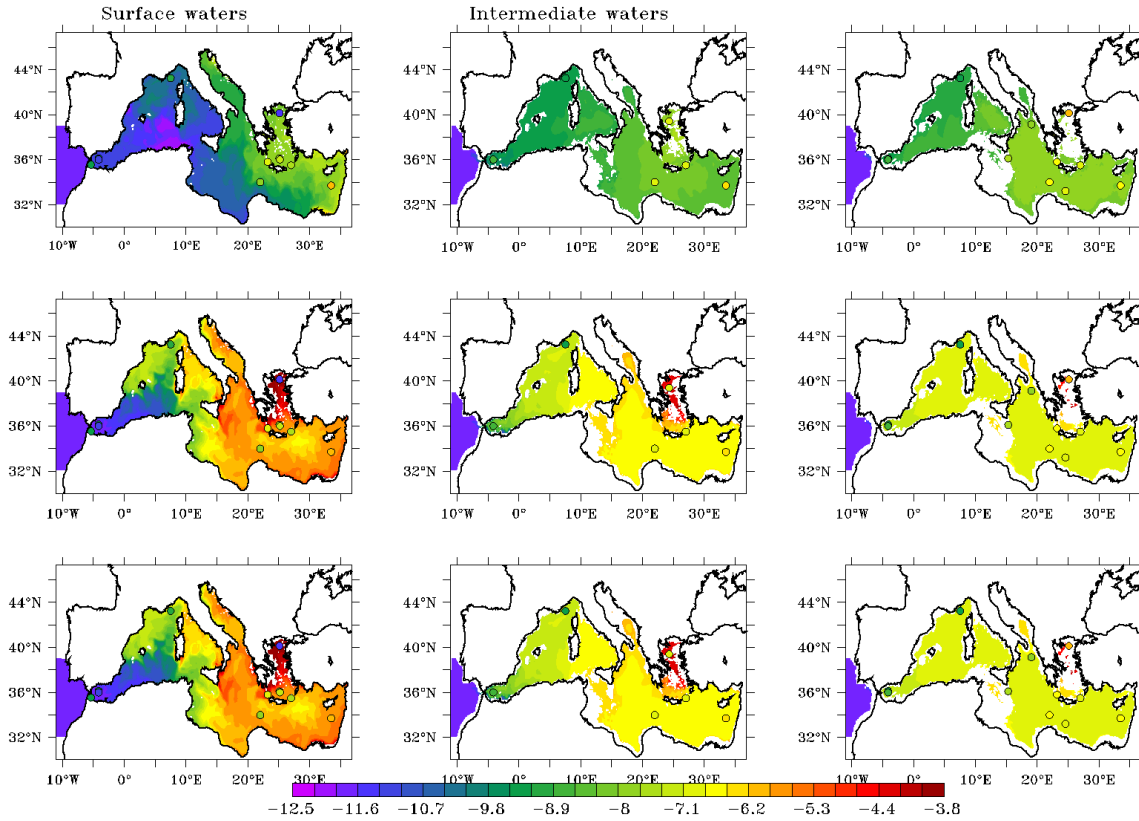


FIGURE 6.13 – *idem* que la figure .6.12, mais pour la composition isotopique du Nd.

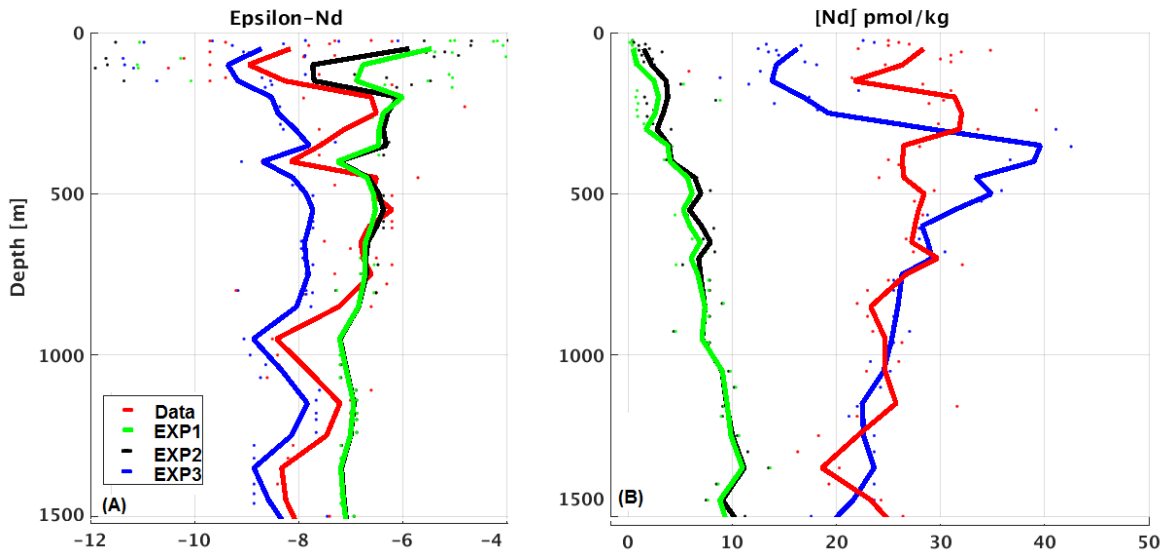


FIGURE 6.14 – : a) Profils verticaux moyens de l' $\epsilon_{Nd}$  pour les données in-situ (rouge), EXP1 (vert), EXP2 (noir) et EXP3 (bleu). b) *idem* pour les  $[Nd]$  en pmol/kg.

### 6.4.5 Discussion

Les résultats de la première partie (cf. Ayache et al. (2016a)), ont permis de mettre en évidence le rôle du BE en mer Méditerranée, et l'importance majeure de ce processus pour le cycle océanique du Nd. Ces résultats sont cohérents avec les précédentes conclusions faites par Arsouze et al. (2007) à l'échelle globale, et dans l'Atlantique Nord (Arsouze et al., 2010). Cependant la comparaison de notre simulation



avec les observations en mer Méditerranée a révélé une surestimation de ces valeurs (entre 1 et 2 unités de  $\epsilon\text{Nd}$ ), montrant les limites de cette approche simplifiée. En effet l'hypothèse de conservation de la composition isotopique de Nd ne prend pas en compte les processus au sein de la colonne d'eau (i.e. adsorption, précipitation, reminéralisation . . .), et de plus, cette simulation ne prend pas en considération les autres sources de Nd (i.e rivières, et dépôt atmosphériques). Les apports atmosphériques sont importants sur le bassin Méditerranéen (Guerzoni et al., 1997) par rapport aux autres régions océaniques. Cette hypothèse est donc très restrictive pour appréhender complètement le cycle océanique du Nd.

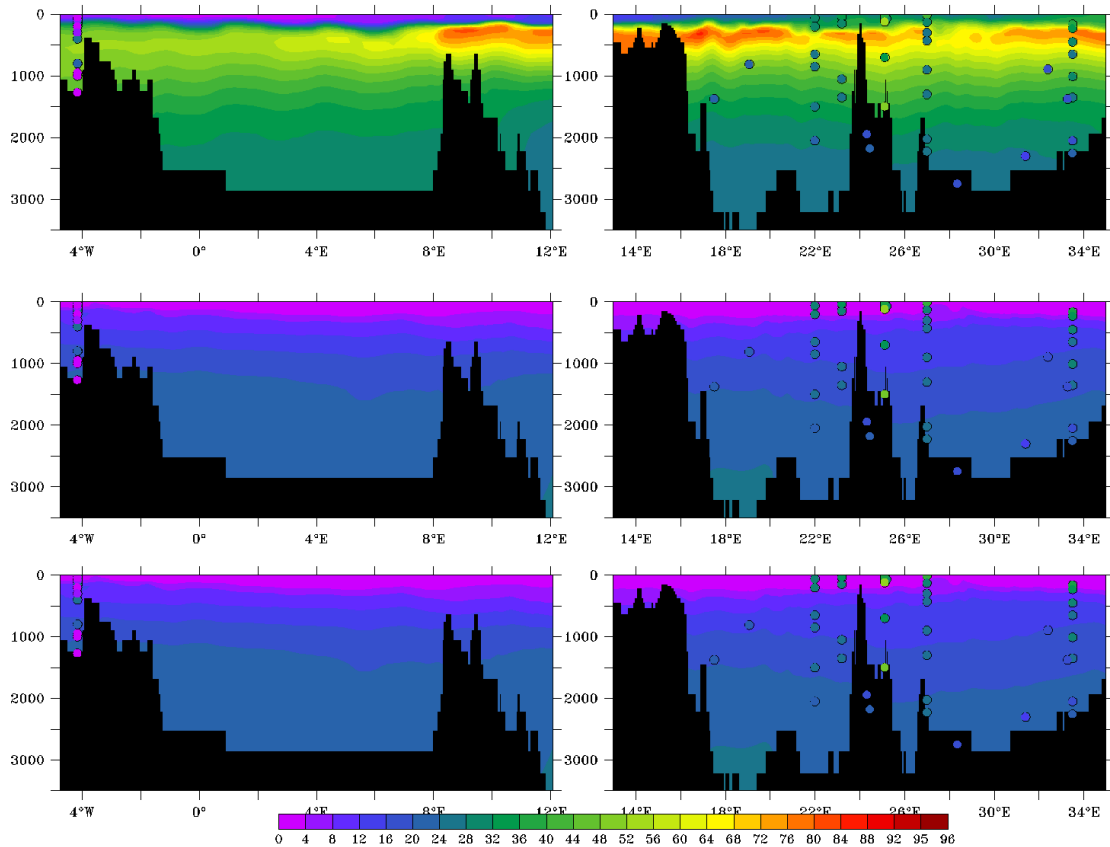


FIGURE 6.15 – Comparaison de la distribution verticale de  $[\text{Nd}]$  en  $\text{pmol}/\text{kg}$ . EXP1 (ligne du bas), EXP2 (ligne du milieu), EXP3 ligne du haut, et dans les données in-situ de Tachikawa et al. (2004) et de Montage et al, in prep.

Nous avons donc modélisé conjointement l' $\epsilon\text{Nd}$  et les  $[\text{Nd}]$  en représentant explicitement toutes les sources de Nd en mer Méditerranée avec un modèle couplé NEMO-MED12-PISCES qui prend en compte à la fois le transport de Nd par la dynamique océanique, le transport de Nd au sein de la colonne d'eau par les particules, et aussi les interactions entre les phases particulaires et dissoutes (avec le modèle de scavenging réversible). Les résultats de cette approche (cf. section 6.4) nous ont procuré des informations et des contraintes supplémentaires sur les différentes sources de Nd dans un bassin semi-fermé comme la mer Méditerranée et les différentes expériences nous ont permis d'appréhender leur contribution relative. Dans notre première expérience, uniquement la source de la BE (échange avec les sédiments de surface) était considérée. Cette source unique permet de simuler un gradient E-W de l' $\epsilon\text{Nd}$  dans les eaux de surfaces, notamment grâce au gradient aussi présent sur les marges continentales (Fig.6.13).

Ce résultat indique que le BE a un rôle important pour engendrer la distribution globale de l' $\epsilon\text{Nd}$  dans le bassin. Cependant cette expérience conduit à des concentrations globalement trop faibles et des signatures isotopiques globalement plus radiogéniques que les observations in-situ.

L'ajout de l'apport des rivières (EXP2), conduit à des résultats relativement similaires (par rapport à l'EXP1), avec toutefois des signatures isotopiques relativement plus radiogéniques dans la mer d'Égée

et autour des côtes égyptiennes, principalement comme conséquence des apports du Nil dont la signature isotopique est relativement radiogénique (Tachikawa et al., 2004). Mais l'apport des rivières a une influence relativement minime sur la distribution du Nd dans le bassin, d'autant plus que dans cette région aride, la quantité d'eau douce et les matériaux apportés par les fleuves sont en nette diminution à cause du prélèvement de l'eau douce pour l'usage de la population avec les barrages, toujours plus nombreux sur le bassin versant des fleuves méditerranéens (Ludwig et al., 2009).

Les apports atmosphériques sont importants sur le bassin méditerranéen (Guerzoni et al., 1997). En conséquence la prise en compte du dépôt atmosphérique de Nd dans nos simulations (EXP3) conduit à des changements importants qui améliorent considérablement les résultats du modèle. Les concentrations de Nd sont globalement beaucoup plus réalistes, avec des teneurs relativement similaires aux observations. Cette simulation reproduit notamment un profil vertical moyen (Fig. 6.14) relativement similaire à celui calculé à partir des observations. Cette expérience a également considérablement amélioré la simulation de la composition isotopique des eaux de surface, corrigeant le biais radiogénique systématique des autres simulations. Donc, bien que le dépôt atmosphérique soit en quantité globale bien plus faible que le BE, il joue un rôle significatif dans le cycle du Nd à l'échelle du bassin méditerranéen.

L'EXP3 surestime les [Nd] dans les eaux intermédiaires. Néanmoins, des nouvelles données de [Nd] issues de la campagne MedBlack (programme GEOTRACES) confirment la présence d'un maximum de concentration de Nd dans les eaux intermédiaires du bassin Levantin (Catherine Jeandel, communication personnelle).

Le cycle interne et le transport vertical du Nd est principalement contrôlé par le compartiment des petites particules (Arsouze et al., 2009), de la même façon que pour le  $^{231}\text{Pa}$  et  $^{230}\text{Th}$  (Dutay et al., 2009). Toutefois l'évaluation des champs de particules simulés par PISCES à l'échelle globale a révélé que les petites particules (POC) ont tendance à être largement sous-estimées en profondeur par rapport aux observations (Dutay et al., 2009). Ce défaut ne permet pas de reproduire correctement le profil vertical de [Nd] dans la colonne d'eau. Ce problème souligne le besoin d'améliorer la simulation des champs de particules et la représentation des interactions particulaires-dissous dans les modèles de biogéochimie marine. Des travaux sont en cours pour corriger ce défaut dans la nouvelle version de PISCES (Aumont et al., 2016) et il sera intéressant d'étudier leur effet sur la simulation du Nd. Ce travail d'analyse des champs de particules modélisés est aussi nécessaire pour la configuration régionale du bassin méditerranéen (NEMO-MED12/PISCES), mais le nombre de données disponibles est très restreint. La partie non-dissoute plonge sous forme de particules lithogéniques au fond de la colonne d'eau, mais dans nos simulations les dépôts atmosphériques sont seulement déposés au niveau la couche de surface (premier niveau de modèle), la prise en compte de ce processus dans les prochaines simulations pourra améliorer les résultats du modèle. De plus dans cette étude nous avons utilisé les mêmes coefficients de partage que ceux utilisés dans Arsouze et al. (2009). Pour l'instant, nous ne sommes pas en mesure de vérifier la validité de ces coefficients de partage, car très peu de données sont disponibles actuellement.

Dans cette étude nous avons quantifié l'apport des différentes sources de Nd sur le bassin méditerranéen. Comme dans l'océan global, le BE reste l'apport principal, mais les contributions relatives des autres sources sont différentes : l'apport des sédiments sur la marge continentale représente la source principale de Nd au réservoir océanique, avec un flux de  $89.4 \times 10^6$  g(Nd)/an, qui représente 90 % de l'apport total de Nd en mer Méditerranée, contribution relative plus faible qu'à l'échelle globale (96.7 %). Les fleuves apportent  $3.66 \times 10^6$  g(Nd)/an ce qui représente 3.72 % du flux total en Méditerranée par rapport à 2.3 % à l'échelle globale.

Le flux global de Nd provenant des particules atmosphériques est généralement évalué entre  $1 \times 10^8$  et  $2.6 \times 10^8$  g(Nd)/an (Arsouze et al., 2009; Rempfer et al., 2012), ce qui représente 0.96% de l'apport total. Ce dépôt est plus élevé sur le bassin méditerranéen, avec 5.3 % de l'apport total du Nd.

Les tests de sensibilité effectués ici sur les différents flux de Nd ont permis de quantifier les différents flux, et leurs effets sur la distribution du Nd, mais le manque des données in-situ et les défauts du modèle ont limité la possibilité de faire des diagnostics plus complets pour le moment du cycle océanique de Nd en mer Méditerranée.

### 6.4.6 Conclusion

Notre objectif dans cette partie était de représenter explicitement et de quantifier les flux des différentes sources de Nd considérées (i.e. BE, rivières et dépôts atmosphériques) en mer Méditerranée. Nous avons modélisé conjointement l' $\varepsilon$ Nd et les [Nd] avec un modèle pronostique à haut résolution NEMO-MED12-PISCES couplé avec un modèle de scavenging réversible pour simuler les échanges dissous-particulaire et les puits de Nd dans l'océan.

Les premiers résultats de cette étude ont confirmé la dominance des échanges entre le continent et l'océan, le « BE », comme la principale source de Nd avec un flux de  $89.4 \times 10^6$  g(Nd)/an ce qui représente 90.7% de l'apport total de Nd en mer Méditerranée. Les dépôts atmosphériques représentent plus de 5% de l'apport total en Nd, ce qui est plus élevée qu'à l'échelle globale (0.96 %, [Arsouze et al. \(2009\)](#)). Le flux des rivières a un impact ponctuel sur la distribution de Nd en mer Méditerranée (avec seulement 3.7%).

La prise en compte des dépôts atmosphériques améliore les performances du modèle pour simuler le cycle océanique du Nd en mer Méditerranée. La comparaison avec les données in-situ a montré que les concentrations et la composition isotopique du Nd étaient convenablement représentées en tenant compte de l'ensemble des sources. Il sera dans la suite important d'évaluer plus profondément le cycle interne et notamment d'évaluer les champs de particules et leur contribution au transport vertical des traceurs. Les données disponibles sont encore peu nombreuses pour faire une analyse plus complète, mais les nouvelles observations bientôt disponibles à partir du programme GEOTRACES (MEDBLACK) représentent un support essentiel qui va nous permettre de progresser dans notre compréhension et la modélisation du cycle du Nd en mer Méditerranée.

\*\*\*

# Chapitre 7

## Conclusions et perspectives

### Sommaire

---

<b>7.1 Principaux résultats</b> . . . . .	<b>146</b>
<b>7.2 Perspectives</b> . . . . .	<b>148</b>
<b>7.3 Approche Multi-traceurs</b> . . . . .	<b>150</b>

---

Lors de cette thèse, nous avons adopté une approche multi-traceur pour l'étude des cycles biogéochimiques et de la circulation océanique en mer Méditerranée. Durant mes travaux, j'ai modélisé la distribution de différents éléments ( $^3\text{H}$ , He, Nd,  $^{14}\text{C}$ ) avec un modèle régional à haute résolution NEMO-MED12. L'objectif était d'apporter plus de contraintes sur la circulation des masses d'eau simulées en mer Méditerranée, de l'échelle interannuelle à décennale et mieux comprendre comment des changements de circulation peuvent affecter la distribution de ces traceurs. Nous avons aussi apporté une quantification des sources qui agissent sur ces traceurs, notamment les échanges avec la marge continentale (Nd), les sédiments profonds ( $^4\text{He}$ ) et l'intensité des sources hydrothermales ( $^3\text{He}$ ) en mer Méditerranée. Aussi mes travaux de thèse ont permis d'établir un lien entre les modélisateurs et les expérimentateurs en géochimie travaillant sur le bassin Méditerranéen, et d'apporter un outil en support pour l'interprétation des observations.

## 7.1 Principaux résultats

- Nous avons dans un premier temps étudié la circulation thermohaline en mer Méditerranée avec la simulation du tritium anthropique. Ce traceur, parmi les premiers traceurs utilisés en océanologie présente l'avantage d'avoir une base de données conséquente en mer Méditerranée, et reste d'un grand intérêt pour l'étude de la ventilation de la thermocline (Jenkins, 1988). En outre l'âge tritium-hélium représente un diagnostic supplémentaire, non disponible pour la température et la salinité. Ce qui nous a permis de faire un diagnostic complet de la dynamique de modèle NEMO-MED12.
- La fonction d'entrée du tritium proposée et testée pour la première fois durant cette thèse permet une simulation réaliste de la distribution de tritium en mer Méditerranée. La comparaison des résultats du modèle avec les mesures in-situ de tritium a montré une ventilation des eaux correcte en sub-surface. En particulier la couche de la LIW (Eaux Intermédiaires Levantine) est bien formée dans le modèle, même si la ventilation est surestimée dans le bassin Levantin dans notre simulation.
- La comparaison avec une base de données conséquente de l'âge traceur a montré que le modèle reproduit assez bien la restructuration des masses d'eaux dans le bassin oriental après l'EMT. Aussi la propagation des eaux intermédiaires et la connexion entre les deux bassins Est et Ouest sont simulées avec des constantes de temps en accord avec les observations.
- Cependant cette évaluation avec le tritium a révélé quelques différences notables par rapport aux observations in-situ, notamment le signal de l'AdDW (Adriatic Deep Water) est trop superficiel dans le modèle. Aussi le modèle surestime la formation et le mélange des eaux intermédiaires dans le sous-bassin Levantin. Dans le bassin occidental, la WMDW dont la formation est bien reproduite par le modèle, il a du mal à se propager dans le sud.

L'ensemble de cette évaluation de la dynamique du modèle nous a ensuite été d'une très grande utilité pour l'interprétation de la simulation des autres éléments.

\*\*\*

- Dans la deuxième partie nous avons rajouté la source naturelle terrigène de l'hélium. A l'opposé du signal anthropique qui pénètre dans l'océan par les échanges à l'interface air-mer, l'hélium terrigène provient principalement des dorsales médio-océaniques et des sédiments profonds.
- L'hélium offre donc des informations supplémentaires sur la circulation profonde difficilement accessibles avec les moyens d'observations in-situ, et permet aussi d'étudier les apports hydrothermaux, notamment grâce à leur signature isotopique bien marquée.

- La séparation des deux composantes de l'hélium (tritiogénique et terrigène) n'est pas facile et repose sur la localisation distincte et de l'intensité différente des deux sources de l'hélium. Ici nous avons simulé séparément les différentes sources d'hélium en mer Méditerranée, ce qui a permis de quantifier et de représenter les différentes sources de l'hélium avec leurs signatures isotopiques caractéristiques.
- Nous avons estimé les flux de dégazage des isotopes de l'hélium des sédiments à  $3.5 \text{ mol/an d}^3\text{He}$ , et un flux de  $1.6 \times 10^7 \text{ mol m}^2\text{/an d}^4\text{He}$ . Ce flux représente 10 % uniquement de la précédente estimation de [Roether et al. \(1998\)](#) pour le bassin oriental ( $1.6 \times 10^6 \text{ mol/m}^2\text{/an d}^4\text{He}$ ) en utilisant un modèle en boîtes de la Méditerranée. Notre estimation est considérée comme une limite inférieure, étant donné la faible ventilation des eaux profondes dans le modèle. Néanmoins d'autres estimations à partir des données in-situ pourront aider à mieux optimiser cette estimation.
- L'inventaire global de l'hélium calculé dans cette étude pour la mer Méditerranée, montre qu'en dehors de l'hélium atmosphérique, l' $^3\text{He}$  tritiogénique (avec 96 % l'inventaire total de l' $^3\text{He}$ ) est l' $^4\text{He}$  en provenance des sédiments profonds (avec 99 % l'inventaire totale de l' $^4\text{He}$ ) sont les principaux contributeurs à l'excès de l'hélium dans la colonne d'eau en mer Méditerranée. Cependant et contrairement à l'océan global, la contribution des sources hydrothermales est négligeable en mer Méditerranée avec seulement 0.7 % de l'inventaire total de l' $^3\text{He}$  et 0.3 % pour l' $^4\text{He}$ , mais sa quantification est d'un grand intérêt pour ensuite paramétrer le flux d'autres composés non-conservatifs.

\*\*\*

- L'utilisation du tritium dans la première partie nous a permis d'évaluer les performances du modèle à reproduire la circulation thermohaline en mer Méditerranée, mais à des échelles de temps relativement courtes ( $T_{1/2} = 12.4 \text{ ans}$ ). Aussi les incertitudes sur la fonction d'entrée de tritium, ainsi que la difficulté que représente sa mesure actuellement avec des teneurs très faibles dans l'atmosphère après l'arrêt des essais thermonucléaires rend l'utilisation de ce traceur de plus en plus difficile ([Weiss and Roether, 1980](#); [Doney et al., 1992](#); [Dutay, 1998](#)). Le carbone-14 reste parmi les traceurs les plus utilisés pour étudier la circulation océanique, et il est toujours couramment simulé dans les modèles océaniques (cf. projet OCMIP).
- La modélisation du carbone-14, nous a permis d'étudier des échelles de temps beaucoup plus longues avec son temps de demi-vie de  $5734 \pm 40 \text{ ans}$ . Nous avons simulé la distribution du  $^{14}\text{C}$  en mer Méditerranée entre 1765 et 2011, partant d'une période avant le signal anthropique et ensuite jusqu'à la situation actuelle en couvrant la période du pic des bombes dans les années soixante avec des teneurs très élevées dans l'atmosphère.
- Nous avons ainsi obtenu la distribution de  $^{14}\text{C}$  naturel et sa variabilité spatiale, même si une différence de  $10 \text{ ‰}$  apparaît par rapport aux quelques données in-situ disponibles. Le modèle simule une diminution relative de  $^{14}\text{C}$  dans les eaux de surface réaliste sous l'effet Suess. Le modèle NEMO-MED12 reproduit bien la distribution de  $^{14}\text{C}$  durant la période du pic des bombes après les années 1950, ainsi que la distribution pour la période actuelle (i.e. 2011) de  $^{14}\text{C}$  en mer Méditerranée par rapport aux observations in-situ.
- Nous avons estimé l'impact de l'événement EMT sur la distribution du  $^{14}\text{C}$ . Cet événement conduit à une augmentation significative de la concentration de  $^{14}\text{C}$  (de plus de  $60 \text{ ‰}$ ) dans les eaux profondes du sous-bassin Levantin, et affecte aussi le signal des eaux intermédiaires dans le bassin occidental (valeur jusqu'à  $10 \text{ ‰}$ ). Les résultats du modèle montrent que le transport vertical des eaux de surface est plus important au début des années 1990, et suggère une contribution importante de l'EMT dans l'accumulation du radiocarbone dans les eaux profondes de la Méditerranée orientale.

\*\*\*

Les travaux de modélisation ont apporté des enseignements importants sur le cycle océanique du Nd à l'échelle globale ([Arsouze et al., 2007, 2009](#)) et dans l'Atlantique Nord ([Arsouze et al., 2010](#)). Durant

mes travaux de thèse j'ai implémenté le cycle océanique de Nd pour la première fois en mer Méditerranée dans un modèle régional à haute résolution.

Nous avons dans un premier temps, montré que le BE joue un rôle important dans la distribution océanique du  $\epsilon\text{Nd}$  dans ce bassin, permettant de reproduire le fort gradient ouest-est de la composition isotopique en Nd bien connu en mer Méditerranée (cf. Tachikawa et al. (2004); Ayache et al. (2016a) ). Le temps d'échange caractéristique entre la marge continentale et l'océan ouvert est estimé à environ 3 mois en mer Méditerranée, ce qui plus court comparé à l'océan global (1 an, Arsouze et al. (2009)), mais pratiquement le même que pour l'Atlantique Nord par (Arsouze et al., 2010). Ces différences sont dues à une reproduction plus réaliste de la dynamique océanique dans les modèles à haute résolution.

Cependant, cette première approche à montrer quelques limites dans la simulation de la distribution du Nd en mer Méditerranée avec des signatures isotopiques plus radiogéniques que les données in-situ. En plus cette approche ne permet pas de quantifier les différentes sources de Nd (i.e. rivières et dépôts atmosphériques). Nous avons donc utilisé un système de modélisation couplé qui prend en compte le transport (avec le modèle dynamique NEMO-MED12), le transport particulaire et les interactions dissous/particulaires/scavenging (avec le modèle de biogéochimie marine PISCES).

- Les résultats de cette étude ont confirmé la dominance des échanges entre le continent et l'océan « BE » comme la principale source de Nd. Ce flux avec une valeur de  $89.4 \times 10^6$  g(Nd)/an qui représente 90.7% de l'apport total de Nd en mer Méditerranée. Les dépôts atmosphériques représentent plus de 5 % de l'apport total en Nd ce qui reste plus élevé qu'à l'échelle globale ( 0.96 %, Arsouze et al. (2009)). Les flux des rivières ont un impact ponctuel sur la distribution de Nd en mer Méditerranée (avec seulement 3.7 %).
- La prise en compte des dépôts atmosphériques améliore la simulation du Nd en mer Méditerranée et génère aussi un maximum très marqué dans les concentrations de Nd dans les eaux intermédiaires (LIW). Les nouvelles données GEOTRACES seront d'une très grande utilité pour évaluer plus en détails nos simulations.

\*\*\*

## 7.2 Perspectives

Les paramétrisations des modèles physiques sont en perpétuelle évolution (forçages, schémas numériques . . . ), accompagnés par une montée en puissance des calculateurs, ce qui ouvrira les portes vers des simulations à plus haute résolution et sur des échelles de temps plus longues, avec de nouvelles perspectives scientifiques.

Mais ces modèles, de plus en plus sophistiqués, nécessitent aussi une évaluation et des diagnostics plus complets. Dans ce contexte, la modélisation de tritium, peu coûteuse en temps de calcul, pourrait être automatiquement intégrée aux simulations des modèles dynamiques, afin de rendre ce type d'évaluation systématique pour les nouvelles dynamiques simulées pour la mer Méditerranée. Le module de tritium reste donc disponible pour tester les nouvelles dynamiques dans la plateforme de modélisation régionale de NEMO-MED12.

### Amélioration de la dynamique

Durant mes travaux de thèse j'ai pu comparer la nouvelle dynamique simulée pour la mer Méditerranée (Run-Libre, CNRM/Mercator-Ocean) avec l'ancienne dynamique (i.e. MED12-EGEE). L'évaluation de ces deux simulations dynamiques longues du climat récent a révélé quelques défauts, notamment la formation des eaux profondes de l'Adriatique (AdDW) qui sont bien formées dans le modèle, mais dont le signal reste superficiel (au-dessus de 1000 m) par rapport aux données in-situ. Mieux représenter la formation de l'eau profonde adriatique est un enjeu majeur pour améliorer notre plateforme de modélisation. La simulation de la formation/propagation est relativement complexe dans la région de l'Adriatique

avec sa bathymétrie très abrupte (phénomène de cascading). En plus les débits et les ruissellements fluviaux montrent un biais négatif en salinité, de ce fait les masses d'eaux produites dans ce sous-bassin (SAdDW et NAdDW) ne sont pas assez denses pour franchir le détroit d'Otrante et plonger au fond du sous-bassin Ionien. Des études plus spécifiques sur les forçages/conditions aux limites sur la région de l'Adriatique, permettront une meilleure simulation de la ventilation des eaux profondes de l'Adriatique.

Des travaux sont actuellement en cours, pour produire une ré-analyse océanique de la dynamique en mer Méditerranée, avec l'assimilation des données in-situ (Sea Level Anomaly, SST, profils T-S), dans le but d'améliorer la simulation de la dynamique océanique en mer Méditerranée. Aussi, une nouvelle version du modèle dynamique, NEMO-MED36 est en cours de développement, avec une augmentation de la résolution horizontale (au  $1/36^\circ \sim 3$  km) et verticale (75 niveaux verticaux, entre 1 m et 120 m au fond au lieu de 450 m dans NEMO-MED12) pour tenter d'améliorer la propagation des masses d'eau profondes dans le bassin (Arsouze et al., in Prep).

### Cycle interne des éléments non-conservatifs

Le transport vertical des traceurs adsorbés par les particules (scavenging) est un processus important dans le cycle de nombreux éléments traces non-conservatifs. L'évaluation des champs de particules simulés par le modèle PISCES reste une priorité même si très peu de données sont disponibles. Il est important de recueillir plus de données de concentration en particules dans la colonne d'eau car le faible nombre de données existantes est préjudiciable pour bien évaluer un modèle. La simulation d'éléments traces tels que le Thorium (Th) et le protactinium représente un grand intérêt pour étudier ce processus, d'autant plus que de nouvelles données seront bientôt disponibles avec le projet GEOTRACES. Les développements durant mes travaux de thèse sur la plateforme de modélisation régionale, et l'implémentation des modules de ces éléments traces dans le modèle NEMO-MED12 ouvrent la voie à la modélisation de nombreux autres éléments ( $^{234}\text{Th}$ , Ra, Pb...) en mer Méditerranée.

### Paléo-océanographie

L'implémentation des traceurs dans la plateforme de modélisation régionale de NEMO-MED12, va permettre ensuite de les utiliser dans les études des climats passés. La simulation explicite de ces proxies permettra de mieux comprendre l'information climatique qu'ils enregistrent. Cela permettra aussi d'appréhender la représentativité d'un enregistrement local pour étudier les variations globales du climat ou de la circulation.

Lors de cette étude, nous avons simulé les variations de la distribution de la composition isotopique du Nd durant l'EMT (un évènement bien documenté dans la littérature). La signature isotopique en Nd conservée dans les sédiments marins et dans les coraux, permet la reconstruction de la circulation passée, et d'informer sur sa variabilité. Nous avons déjà exploré le potentiel du Nd à nous renseigner sur l'occurrence d'évènements de type EMT dans les climats passés. D'autres applications peuvent être envisagées. Notamment pour étudier les mécanismes liés aux évènements de sapropèles, plus particulièrement, dans l'étude de la sensibilité au flux d'eau douce dans le bassin Est Méditerranéen via le Nil qui possède une signature isotopique en Nd bien connue en mer Méditerranée (Tachikawa et al., 2004) (cf. travaux de thèse de Tristan Vadsaria en cours au LSCE).

L'analyse de la composition isotopique du Nd apporte aussi des nouvelles contraintes sur l'impact des eaux Méditerranéennes (MOW) plus radiogéniques sur l'hydrologie de l'Atlantique Nord-Est à différentes échelle du temps. Notamment lors de la période du dépôt du sapropel S1, caractérisée par une modification très importante de la circulation Méditerranéenne. L'impact de cet évènement sera étudié dans le cadre de l'ANR HAMOC.

\*\*\*



### 7.3 Approche Multi-traceurs

Le programme international GEOTRACES (Geotraces.org) a été mis en place dans le but de coordonner les efforts de la communauté des géochimistes, afin d'obtenir une base de données plus conséquente pour les éléments traces, qui sera d'un très grand intérêt pour mieux contraindre et valider les travaux de modélisation de ces traceurs.

Mes travaux de thèse en modélisation ont apporté des contraintes sur des traceurs mesurés dans le bassin Méditerranéen. Pour l'instant ces éléments ont été étudiés séparément pour apporter une contrainte sur une source ou la dynamique. (cf. <http://www.geotraces.org/science/science-highlight/1173-helium-isotopes-help-to-constrain-high-resolution-model-dynamics-in-the-mediterranean-sea>, et

<http://www.geotraces.org/science/science-highlight/1082-the-potential-of-coupling-high-resolution-circulation>

La modélisation représente un support unique pour établir un lien entre les différents traceurs. Une approche « multi-traceurs » peut permettre d'apporter des informations complémentaires concernant les processus du mélange et la dynamique océanique, sur les sources de matière, ou encore des interactions particulaire/dissous. En effet, chaque traceur a un comportement différent en fonction de ses conditions aux limites ou des processus biogéochimiques qui le contrôlent. Nous donnons ici deux exemples qui illustrent l'intérêt de combiner l'information des traceurs.

#### Radiocarbone vs. Tritium

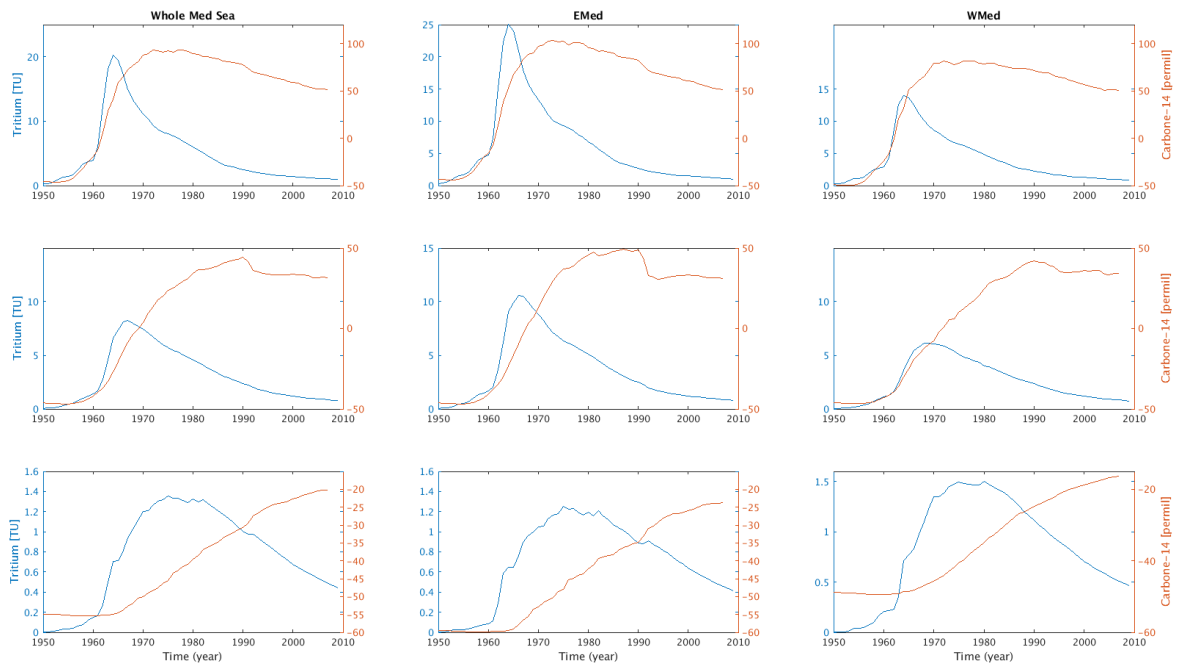
La Figure 7.1 montre l'évolution de deux traceurs transitoires ( $^{14}\text{C}$  et tritium) dans les eaux de surface (0-200 m), intermédiaires (200-600 m) et dans les eaux profondes (600 -3500 m), en moyenne dans toute la mer Méditerranée, dans le bassin Est et dans le bassin Ouest. Le signal de ces deux traceurs présentent la particularité d'être fortement impactés par les essais thermonucléaires (des quantités considérables ont été injectées dans l'atmosphère dans les années soixante). Néanmoins ces deux traceurs ont des conditions aux limites et des comportements différents. Le  $^{14}\text{C}$  est introduit dans l'océan via les échanges gazeux à l'interface air-mer (sous forme de dioxyde de carbone «  $\text{CO}_2$  »), avec une échelle relativement longue (10 à 12 ans) amplifiée par l'effet tampon (l'inertie isotopique) du système des carbonates. De l'autre côté, le tritium entre dans l'océan par les précipitations, les échanges de vapeur d'eau à l'interface air-mer et le ruissellement des rivières. En Méditerranée les concentrations dans le bassin Est sont toujours supérieures à celles dans le bassin Ouest à cause de l'influence réduite de l'AW (Atlantic Water) dans le bassin Est, et la position intracontinentale du bassin. En plus le temps de demi-vie de tritium (12 ans) est très court par rapport à celui de  $^{14}\text{C}$  (plus de 5700 ans).

L'impact de la différence des conditions aux limites entre ces deux traceurs est clairement perçu dans la Figure 7.1. Notamment le pic des bombes du radiocarbone apparaît retardé dans les eaux de surface (après 1970) par rapport à celui simulé par le tritium (avant 1965). Les concentrations de tritium ont diminué fortement après la fin des essais thermonucléaires, impactées par la décroissance radioactive et le mélange avec les eaux profondes. A l'inverse les teneurs de  $^{14}\text{C}$  restent élevées dans les eaux de surface/intermédiaires et augmentent dans les eaux profondes sous l'effet tampon du système des carbonates. Cette caractéristique de la distribution de ces deux traceurs impose des contraintes importantes et supplémentaires sur les échelles de temps des échanges de la circulation des eaux simulées par les modèles océaniques. Un tel comportement contrasté est une propriété importante qui peut être exploitée dans les calculs de mélange et dans la validation des modèles.

#### Radiocarbone vs. Néodyme

La figure 7.2 montre une comparaison entre l'évolution du  $^{14}\text{C}$  avec le Nd dans les eaux intermédiaires des différents sous-bassins entre 1970 et 2010. Au début des années 1990 la mer Méditerranée a connu un événement de variabilité exceptionnel appelé EMT. Cet événement est bien détecté par ces deux traceurs avec des évolutions relativement similaires surtout dans la mer d'Egée comme le montre la figure 7.2.

Bien que ces deux traceurs aient des sources complètement différentes, le néodyme est un élément naturel, son signal n'est pas perturbé par les activités humaines contrairement au radiocarbone fortement impacté par les essais thermonucléaires et l'effet Suess (cf. chapitre 5). Néanmoins ces deux traceurs



**FIGURE 7.1** – Evolution du tritium et du carbone-14 dans les eaux de surfaces (0 - 200 m, ligne du haut), intermédiaires (200 - 600 m, ligne du milieu) et profondes (600 - 3500 m, ligne du bas) dans la mer Méditerranée (colonne de gauche), le bassin oriental (colonne de milieu) et dans le bassin occidental (colonne de droite).

donnent des informations très similaires en réponse à un événement de variabilité comme l'EMT. La préservation de signal passé dans les sédiments/coraux fournit des contraintes possibles sur la reconstitution de la circulation en paléocéanographie. Mais en général les bases de données en paleo-océanographie sont constituées de différents traceurs, pas forcément mesurés au même endroit. En réalisant une série de simulations similaires, la modélisation représente un outil permettant de faire le lien entre les informations provenant de proxies différents.

\*\*\*

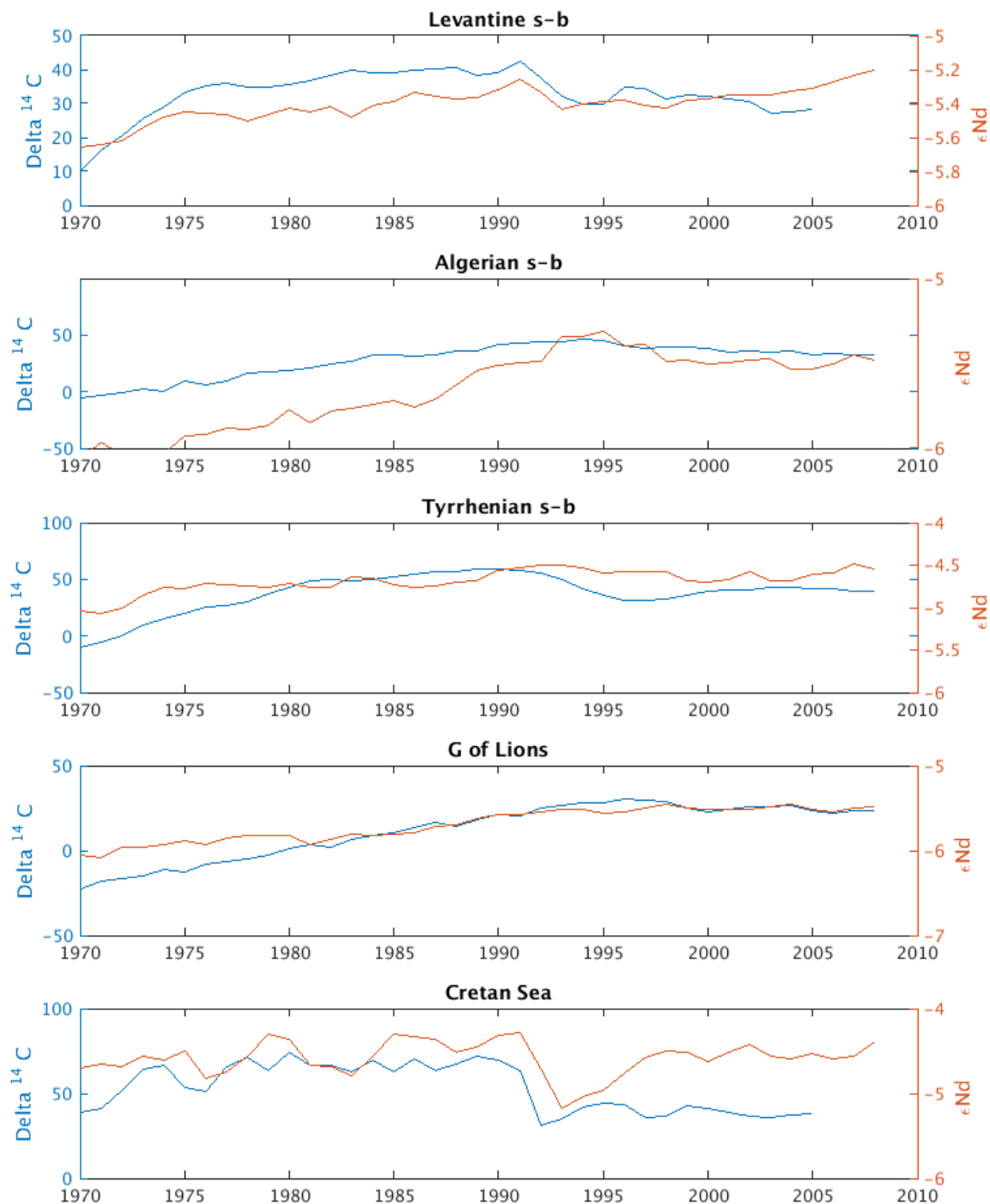


FIGURE 7.2 – Evolution du carbone-14 et du Nd entre 1970 et 2010, simulé dans différents sous bassins.

# Bibliographie

- Alberola, C., Rousseau, S., Millot, C., Astraldi, M., Font, J., Garcialafuente, J., Gasparini, G., Send, U., and Vangriesheim, A. : Tidal currents in the western mediterranean-sea, *Oceanologica Acta*, 18, 273–284, 1995.
- Andrie, C. and Merlivat, L. : Tritium in the western Mediterranean Sea during 1981 Phycemed cruise, *Deep-Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 35, 247–267, doi :10.1016/0198-0149(88)90039-8, 1988.
- Andrié, C., Rhein, M., Freudenthal, S., and Plähn, O. : CFC time series in the deep water masses of the western tropical Atlantic, 1990–1999, *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, 49, 281–304, doi :10.1016/S0967-0637(01)00053-X, 2002.
- Antonov, J. I., Locarnini, R. A., Boyer, T. P., Mishonov, A. V., and Garcia, H. E. : *World Ocean Atlas 2005, Volume 2 : Salinity*, S. Levitus, Ed, NOAA Atlas NESDIS 62, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., p. 182 pp, 2006.
- Aplin, A., Michard, A., and Albarède, F. :  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  in Pacific ferromanganese encrustations and nodules *Earth Planet., Sci. Lett.*, 81, 7–14, 1986.
- Arsouze, T. : *Modélisation du cycle océanique du néodyme*, Ph.D. thesis, Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2008.
- Arsouze, T., Dutay, J. C., Lacan, F., and Jeandel, C. : Modeling the neodymium isotopic composition with a global ocean circulation model, *Chemical Geology*, 239, 165–177, doi :10.1016/j.chemgeo.2006.12.006, 2007.
- Arsouze, T., Dutay, J.-C., Kageyama, M., Lacan, F., Alkama, R., Marti, O., and Jeandel, C. : A modeling sensitivity study of the influence of the Atlantic meridional overturning circulation on neodymium isotopic composition at the Last Glacial Maximum, *Climate of the Past*, 4, 191–203, doi :10.5194/cp-4-191-2008, URL <http://www.clim-past.net/4/191/2008/>, 2008.
- Arsouze, T., Dutay, J.-C., Lacan, F., and Jeandel, C. : Reconstructing the Nd oceanic cycle using a coupled dynamical – biogeochemical model, doi :10.5194/bgd-6-5549-2009, 2009.
- Arsouze, T., Treguier, a. M., Peronne, S., Dutay, J. C., Lacan, F., and Jeandel, C. : Modeling the Nd isotopic composition in the North Atlantic basin using an eddy-permitting model, *Ocean Science*, 6, 789–797, doi :10.5194/os-6-789-2010, 2010.
- Aumont, O. and Bopp, L. : Globalizing results from ocean in situ iron fertilization studies, *Global Biogeochemical Cycles*, 20, n/a–n/a, doi :10.1029/2005GB002591, URL <http://doi.wiley.com/10.1029/2005GB002591>, 2006.
- Aumont, O., Orr, J. C., Jamous, D., Monfray, P., Marti, O., and Madec, G. : A degradation approach to accelerate simulations to steady-state in a 3-D tracer transport model of the global ocean, *Climate Dynamics*, 14, 101–116, doi :10.1007/s003820050212, URL <http://link.springer.com/10.1007/s003820050212>, 1998.
- Aumont, O., Ethé, C., Tagliabue, A., Bopp, L., and Gehlen, M. : PISCES-v2 : an ocean biogeochemical model for carbon and ecosystem studies, *Geoscientific Model Development*, 8, 2465–2513, doi :10.5194/gmd-8-2465-2015, URL <http://www.geosci-model-dev.net/8/2465/2015/>, 2015.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- Aumont, O., van Hulst, M., Roy-Barman, M., Dutay, J.-C., Ethé, C., and Gehlen, M. : A reactivity continuum of particulate organic matter in a global ocean biogeochemical model, *Biogeosciences Discussions*, pp. 1–37, doi :10.5194/bg-2016-374, URL <http://www.biogeosciences-discuss.net/bg-2016-374/>, 2016.
- Ayache, M., Dutay, J.-C., Jean-Baptiste, P., Beranger, K., Arsouze, T., Beuvier, J., Palmieri, J., Levu, B., and Roether, W. : Modelling of the anthropogenic tritium transient and its decay product helium-3 in the Mediterranean Sea using a high-resolution regional model, *Ocean Science*, 11, 323–342, doi :10.5194/os-11-323-2015, 2015a.
- Ayache, M., Dutay, J.-C., Jean-Baptiste, P., and Fourré, E. : Simulation of the mantle and crustal helium isotope signature in the Mediterranean Sea using a high-resolution regional circulation model, *Ocean Science*, 11, 965–978, doi :10.5194/os-11-965-2015, 2015b.
- Ayache, M., Dutay, J.-C., Arsouze, T., Révillon, S., Beuvier, J., and Jeandel, C. : High-resolution neodymium characterization along the Mediterranean margins and modelling of  $\epsilon\text{Nd}$  distribution in the Mediterranean basins, *Biogeosciences*, 13, 5259–5276, doi :10.5194/bg-13-5259-2016, URL <http://www.biogeosciences.net/13/5259/2016/>, 2016a.
- Ayache, M., Dutay, J.-C., Mouchet, A., Tisnérat-Laborde, N., Montagna, P., Tanhua, T., Siani, G., and Jean-Baptiste, P. : High resolution regional modeling of natural and anthropogenic radiocarbon in the Mediterranean Sea, *Biogeosciences Discussions*, pp. 1–31, doi :10.5194/bg-2016-444, URL <http://www.biogeosciences-discuss.net/bg-2016-444/>, 2016b.
- Bacon, M. P. and Anderson, R. F. : Distribution of thorium isotopes between dissolved and particulate forms in the deep sea, *Journal of Geophysical Research*, 87, 2045, doi :10.1029/JC087iC03p02045, URL <http://doi.wiley.com/10.1029/JC087iC03p02045>, 1982.
- Béranger, K., Mortier, L., Gasparini, G.-P., Gervasio, L., Astraldi, M., and Crépon, M. : The dynamics of the Sicily Strait : a comprehensive study from observations and models, *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 51, 411–440, doi :10.1016/j.dsr2.2003.08.004, 2004a.
- Béranger, K., Mortier, L., Gasparini, G.-P., Gervasio, L., Astraldi, M., and Crépon, M. : The dynamics of the Sicily Strait : a comprehensive study from observations and models, *Deep-Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 51, 411–440, doi :10.1016/j.dsr2.2003.08.004, 2004b.
- Béranger, K., Mortier, L., and Crépon, M. : Seasonal variability of water transport through the Straits of Gibraltar, Sicily and Corsica, derived from a high-resolution model of the Mediterranean circulation, *Progress in Oceanography*, 66, 341–364, doi :10.1016/j.pocean.2004.07.013, 2005.
- Béthoux, J. : Budgets of the Mediterranean Sea. Their dependence on the local climate and on the characteristics of the Atlantic waters, *Oceanologica acta*, 2, 157–163, 1979.
- Béthoux, J. and Gentili, B. : The Mediterranean Sea, coastal and deep-sea signatures of climatic and environmental changes, *Journal of Marine Systems*, 7, 383–394, doi :10.1016/0924-7963(95)00008-9, 1996.
- Béthoux, J. P. and Gentili, B. : The Mediterranean Sea, a Test Area for Marine and Climatic Interactions, in : *Ocean Processes in Climate Dynamics : Global and Mediterranean Examples*, pp. 239–254, Springer Netherlands, Dordrecht, doi :10.1007/978-94-011-0870-6\_11, URL [http://link.springer.com/10.1007/978-94-011-0870-6\\_11](http://link.springer.com/10.1007/978-94-011-0870-6_11), 1994.
- Béthoux, J. P. and Gentili, B. : Functioning of the Mediterranean Sea : past and present changes related to freshwater input and climate changes, *Journal of Marine Systems*, 20, 33–47, doi :10.1016/S0924-7963(98)00069-4, 1999.
- Beuvier, J. : Modélisation de la variabilité climatique de la circulation et des masses d'eau en Méditerranée : impacts des échanges océan-atmosphère., Ph.D. thesis, Ecole Polytechnique, URL <https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00676896>, 2011.

- Beuvier, J., Sevault, F., Herrmann, M., Kontoyiannis, H., Ludwig, W., Rixen, M., Stanev, E., Béranger, K., and Somot, S. : Modeling the Mediterranean Sea interannual variability during 1961–2000 : Focus on the Eastern Mediterranean Transient, *Journal of Geophysical Research*, 115, C08 017, doi :10.1029/2009JC005950, 2010.
- Beuvier, J., Béranger, K., Lebeaupin Brossier, C., Somot, S., Sevault, F., Drillet, Y., Bourdallé-Badie, R., Ferry, N., and Lyard, F. : Spreading of the Western Mediterranean Deep Water after winter 2005 : Time scales and deep cyclone transport, *Journal of Geophysical Research*, 117, C07 022, doi :10.1029/2011JC007679, 2012a.
- Beuvier, J., Lebeaupin Brossier, C., Béranger, K., Arsouze, T., Bourdallé-Badie, R., Deltel, C., Drillet, Y., Drobinski, P., Lyard, F., Ferry, N., Sevault, F., , and Somot, S. : MED12, Oceanic component for the modelling of the regional Mediterranean Earth System, *Mercator Ocean Quarterly Newsletter*, 46, 60–66, 2012b.
- Blanckenburg, V. : Tracing past ocean circulation ?, *Science*, 286.5446, 1862–1863, 1999.
- Bopp, L., Resplandy, L., Orr, J. C., Doney, S. C., Dunne, J. P., Gehlen, M., Halloran, P., Heinze, C., Ilyina, T., Séférian, R., Tjiputra, J., and Vichi, M. : Multiple stressors of ocean ecosystems in the 21st century : projections with CMIP5 models, *Biogeosciences*, 10, 6225–6245, doi :10.5194/bg-10-6225-2013, URL <http://www.biogeosciences.net/10/6225/2013/>, 2013.
- Bozec, A. : La circulation thermohaline de la mer Méditerranée sous des climats présent et futur, Ph.D. thesis, Université Paris VI - Pierre et Marie Curie, 2006.
- Broecker, S. and Gerard, R. : Natural radiocarbon in the Mediterranean Sea, Lamont-Doherty Geological Observatory of Columbia University, Palisades, New York 10964, 1969.
- Broecker, W. and Peng, T.-H. : Tracers in the Sea : Palisades, NY (Lamont-Doherty Geol. Observ.), 1982.
- Broecker, W. S. and Li, Y.-H. : Interchange of water between the major oceans, *Journal of Geophysical Research*, 75, 3545–3552, doi :10.1029/JC075i018p03545, URL <http://doi.wiley.com/10.1029/JC075i018p03545>, 1970.
- Broecker, W. S., Peteet, D. M., and Rind, D. : Does the ocean–atmosphere system have more than one stable mode of operation ?, *Nature*, 315, 21–26, doi :10.1038/315021a0, URL <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/315021a0>, 1985.
- Bruland, K. and Lohan, M. : Controls of trace metals in seawater. In : Elderfield H. (ed) *Treatise on Geochemistry, The Oceans and Marine Geochemistry*. Elsevier Ltd, 6, 23–47, 2003.
- Bullister, J. L. and Weiss, R. F. : Anthropogenic chlorofluoromethanes in the greenland and norwegian seas., *Science (New York, N.Y.)*, 221, 265–8, doi :10.1126/science.221.4607.265, URL <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17815194>, 1983.
- Butzin, M., Prange, M., and Lohmann, G. : Radiocarbon simulations for the glacial ocean : The effects of wind stress, Southern Ocean sea ice and Heinrich events, doi :10.1016/j.epsl.2005.03.003, 2005.
- Canals, M., Puig, P., de Madron, X. D., Heussner, S., Palanques, A., and Fabres, J. : Flushing submarine canyons., *Nature*, 444, 354–7, doi :10.1038/nature05271, 2006.
- Cortecchi, G., Noto, P., and Tonarelli, B. : Tritium and oxygen profiles in the eastern Mediterranean, *Tellus A*, 31, doi :10.3402/tellusa.v31i2.10424, URL <http://journals.sfu.ca/coaction/index.php/tellusa/article/view/10424>, 1979.
- Craig, H. : Abyssal carbon and radiocarbon in the Pacific, *Journal of Geophysical Research*, 74, 5491–5506, doi :10.1029/JC074i023p05491, URL <http://doi.wiley.com/10.1029/JC074i023p05491>, 1969.
- Craig, H. and Lal, D. : The Production Rate of Natural Tritium, *Tellus*, 13, 85–105, doi :10.1111/j.2153-3490.1961.tb00068.x, URL <http://tellusa.net/index.php/tellusa/article/view/9430>, 1961.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- Craig, H., Clarke, W., and Beg, M. : Excess  $^3\text{He}$  in deep water on the East Pacific Rise, *Earth and Planetary Science Letters*, 26, 125–132, doi :10.1016/0012-821X(75)90079-5, URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0012821X75900795>, 1975.
- Daget, N., Weaver, A. T., and Balmaseda, M. A. : Ensemble estimation of background-error variances in a three-dimensional variational data assimilation system for the global ocean, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 135, 1071–1094, doi :10.1002/qj.412, URL <http://doi.wiley.com/10.1002/qj.412>, 2009.
- De Baar, H. J., Bacon, M. P., Brewer, P. G., and Bruland, K. W. : Rare earth elements in the Pacific and Atlantic Oceans, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 1943–1959, doi :10.1016/0016-7037(85)90089-4, 1985.
- Déqué, M. and Piedelievre, J. : High resolution climate simulation over Europe, *Climate Dynamics*, 11, 321–339, 1995.
- Diffenbaugh, N. S. and Giorgi, F. : Climate change hotspots in the CMIP5 global climate model ensemble., *Climatic change*, 114, 813–822, doi :10.1007/s10584-012-0570-x, 2012.
- Doney, S. C., Glover, D. M., and Jenkins, W. J. : A model function of the global bomb tritium distribution in precipitation, 1960–1986, *Journal of Geophysical Research*, 97, 5481, doi :10.1029/92JC00015, 1992.
- Doney, S. C., Jenkins, W. J., Doney, S. C., and Jenkins, W. J. : Ventilation of the Deep Western Boundary Current and Abyssal Western North Atlantic : Estimates from Tritium and  $^3\text{He}$  Distributions, *Journal of Physical Oceanography*, 24, 638–659, doi :10.1175/1520-0485(1994)024<0638:VOTDWB>2.0.CO;2, URL [http://journals.ametsoc.org/doi/abs/10.1175/1520-0485\(1994\)024<0638:VOTDWB>2.0.CO;2](http://journals.ametsoc.org/doi/abs/10.1175/1520-0485(1994)024<0638:VOTDWB>2.0.CO;2), 1994.
- Drobinski, P., Anav, A., Lebeaupin Brossier, C., Samson, G., Stéfanon, M., Bastin, S., Baklouti, M., Béranger, K., Beuvier, J., Bourdallé-Badie, R., Coquart, L., D’Andrea, F., de Noblet-Ducoudré, N., Diaz, F., Dutay, J.-C., Etche, C., Foujols, M.-A., Khvorostyanov, D., Madec, G., Mancip, M., Masson, S., Menut, L., Palmieri, J., Polcher, J., Turquety, S., Valcke, S., and Viovy, N. : Model of the Regional Coupled Earth system (MORCE) : Application to process and climate studies in vulnerable regions, doi :10.1016/j.envsoft.2012.01.017<<http://dx.doi.org/10.1016/j.envsoft.2012.01.017>>, 2012.
- Dutay, J.-C. : Influence du melange vertical et de la couche de melange sur la ventilation de l’ocean. Simulations numeriques des traceurs transitoires tritium-helium3 et cfc3 avec le modele opa, Ph.D. thesis, Université Paris 6, 1998.
- Dutay, J.-C., Bullister, J., Doney, S., Orr, J., Najjar, R., Caldeira, K., Campin, J.-M., Drange, H., Follows, M., Gao, Y., Gruber, N., Hecht, M., Ishida, A., Joos, F., Lindsay, K., Madec, G., Maier-Reimer, E., Marshall, J., Matear, R., Monfray, P., Mouchet, A., Plattner, G.-K., Sarmiento, J., Schlitzer, R., Slater, R., Totterdell, I., Weirig, M.-F., Yamanaka, Y., and Yool, A. : Evaluation of ocean model ventilation with CFC-11 : comparison of 13 global ocean models, *Ocean Modelling*, 4, 89–120, doi : 10.1016/S1463-5003(01)00013-0, 2002.
- Dutay, J.-C., Jean-Baptiste, P., Campin, J.-M., Ishida, A., Maier-Reimer, E., Matear, R., Mouchet, A., Totterdell, I., Yamanaka, Y., Rodgers, K., Madec, G., and Orr, J. : Evaluation of OCMIP-2 ocean models’ deep circulation with mantle helium-3, *Journal of Marine Systems*, 48, 15–36, doi :10.1016/j.jmarsys.2003.05.010, 2004.
- Dutay, J.-C., Lacan, F., Roy-Barman, M., and Bopp, L. : Influence of particle size and type on  $^{231}\text{Pa}$  and  $^{230}\text{Th}$  simulation with a global coupled biogeochemical-ocean general circulation model : A first approach, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 10, n/a–n/a, doi :10.1029/2008GC002291, URL <http://doi.wiley.com/10.1029/2008GC002291>, 2009.
- Elderfield, H., Upstill-Goddard, R., and Sholkovitz, E. : The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 971–991, doi :10.1016/0016-7037(90)90432-K, 1990.
- England, M. H. : The age of water and ventilation timescales in a global ocean model, *J. Phys. Oceanogr*, 25, 2756–2777, 1995.

- England, M. H. and Maier-Reimer, E. : Using chemical tracers to assess ocean models, *Reviews of Geophysics*, 39, 29–70, doi :10.1029/1998RG000043, URL <http://doi.wiley.com/10.1029/1998RG000043>, 2001.
- England, M. H. and Rahmstorf, S. : Sensitivity of Ventilation Rates and Radiocarbon Uptake to Subgrid-Scale Mixing in Ocean Models, *Journal of Physical Oceanography*, 29, 2802–2828, doi : 10.1175/1520-0485(1999)029<2802:SOVRAR>2.0.CO;2, 1999.
- Farley, K. A., Maier-Reimer, E., Schlosser, P., and Broecker, W. S. : Constraints on mantle  $^3\text{He}$  fluxes and deep-sea circulation from an oceanic general circulation model, *Journal of Geophysical Research*, 100, 3829, doi :10.1029/94JB02913, 1995.
- Frigg, R. and Hartmann, S. : *Models in Science*, 2012.
- Frost, C., O’Nions, R., and Goldstein, S. : Mass balance for Nd in the Mediterranean Sea, *Chemical Geology*, 55, 45–50, 1986.
- Gacic, M., Borzelli, G. L. E., Civitarese, G., Cardin, V., and Yari, S. : Can internal processes sustain reversals of the ocean upper circulation? The Ionian Sea example, *Geophysical Research Letters*, 37, n/a–n/a, doi :10.1029/2010GL043216, URL <http://doi.wiley.com/10.1029/2010GL043216>, 2010.
- Gaillard, F., Gascard, J.-C., Klein, P., Gaillard, F., Gascard, J.-C., and Klein, P. : A Methodology for Assessing the Postconvection Mesoscale Dynamics in the Gulf of Lion from Composite Datasets, *Journal of Physical Oceanography*, 30, 3113–3133, doi :10.1175/1520-0485(2000)030<3113:AMFATP>2.0.CO;2, URL [http://journals.ametsoc.org/doi/abs/10.1175/1520-0485\(2000\)030<3113:AMFATP>2.0.CO;2](http://journals.ametsoc.org/doi/abs/10.1175/1520-0485(2000)030<3113:AMFATP>2.0.CO;2), 2000.
- Gehlen, M., Heinze, C., Maier-Reimer, E., and Measures, C. I. : Coupled Al-Si geochemistry in an ocean general circulation model : A tool for the validation of oceanic dust deposition fields?, *Global Biogeochemical Cycles*, 17, doi :10.1029/2001GB001549, URL <http://doi.wiley.com/10.1029/2001GB001549>, 2003.
- Gehlen, M., Bopp, L., Emprin, N., Aumont, O., Heinze, C., and Ragueneau, O. : Reconciling surface ocean productivity, export fluxes and sediment composition in a global biogeochemical ocean model, *Biogeosciences*, 3, 521–537, doi :10.5194/bg-3-521-2006, URL <http://www.biogeosciences.net/3/521/2006/>, 2006.
- Gerin, R., Poulain, P.-M., Taupier-Letage, I., Millot, C., Ben Ismail, S., and Sammari, C. : Surface circulation in the Eastern Mediterranean using drifters (2005–2007), *Ocean Science*, 5, 559–574, doi : 10.5194/os-5-559-2009, URL <http://www.ocean-sci.net/5/559/2009/>, 2009.
- Giorgi, F. : Climate change hot-spots, *Geophysical Research Letters*, 33, doi :10.1029/2006GL025734, 2006.
- Goldstein, S. L. and Hemming, S. R. : Long-lived Isotopic Tracers in Oceanography, Paleooceanography, and Ice-sheet Dynamics, *Treatise on Geochemistry : Second Edition*, 8, 453–483, doi : 10.1016/B978-0-08-095975-7.00617-3, 2003.
- Greaves, M., Statham, P., and Elderfield, H. : Rare earth element mobilization from marine atmospheric dust into seawater, *Marine Chemistry*, 46, 255–260, doi :10.1016/0304-4203(94)90081-7, 1994.
- Grousset, F., Parra, M., Bory, A., Martinez, P., Bertrand, P., Shimmield, G., and Ellam, R. : Saharan wind regimes traced by the Sr–Nd isotopic composition of subtropical Atlantic sediments : Last Glacial Maximum vs today, *Quaternary Science Reviews*, 17, 395–409, 1998.
- Guerzoni, S., Molinaroli, E., and Chester, R. : Saharan dust input to the western Mediterranean Sea : depositional patterns, geochemistry and sedimentology implications, *Deep-Sea Research II*, 44, 631–654, 1997.
- Guilderson, T. P., Schrag, D. P., Kashgarian, M., and Southon, J. : Radiocarbon variability in the western equatorial Pacific inferred from a high-resolution coral record from Nauru Island, *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 103, 24 641–24 650, doi :10.1029/98JC02271, URL <http://doi.wiley.com/10.1029/98JC02271>, 1998.



- Guyennon, A., Baklouti, M., Diaz, F., Palmieri, J., Beuvier, J., Lebaupin-Brossier, C., Arsouze, T., Béranger, K., Dutay, J.-C., and Moutin, T. : New insights into the organic carbon export in the Mediterranean Sea from 3-D modeling, *Biogeosciences*, 12, 7025–7046, doi :10.5194/bg-12-7025-2015, 2015.
- Hamon, M., Beuvier, J., Somot, S., Lellouche, J.-M., Greiner, E., Jordà, G., Bouin, M.-N., Arsouze, T., Béranger, K., Sevault, F., Dubois, C., Drevillon, M., and Drillet, Y. : Design and validation of MEDRYS, a Mediterranean Sea reanalysis over the period 1992–2013, *Ocean Science*, 12, 577–599, doi :10.5194/os-12-577-2016, URL <http://www.ocean-sci.net/12/577/2016/>, 2016.
- Henderson, G. M., Heinze, C., Anderson, R. F., and Winguth, A. M. : Global distribution of the  $^{230}\text{Th}$  flux to ocean sediments constrained by GCM modelling, *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, 46, 1861–1893, doi :10.1016/S0967-0637(99)00030-8, 1999.
- Henry, F., Jeandel, C., Dupré, B., and Minster, J.-F. : Particulate and dissolved Nd in the western Mediterranean Sea : Sources, fate and budget, *Marine Chemistry*, 45, 283–305, doi :10.1016/0304-4203(94)90075-2, 1994.
- Herbaut, C., Codron, F., Crépon, M., Herbaut, C., Codron, F., and Crépon, M. : Separation of a Coastal Current at a Strait Level : Case of the Strait of Sicily, *Journal of Physical Oceanography*, 28, 1346–1362, doi :10.1175/1520-0485(1998)028<1346:SOACCA>2.0.CO;2, URL [http://journals.ametsoc.org/doi/abs/10.1175/1520-0485\(1998\)028<1346:SOACCA>2.0.CO;2](http://journals.ametsoc.org/doi/abs/10.1175/1520-0485(1998)028<1346:SOACCA>2.0.CO;2), 1998.
- Herrmann, M. J. and Somot, S. : Relevance of ERA40 dynamical downscaling for modeling deep convection in the Mediterranean Sea, *Geophysical Research Letters*, 35, L04 607, doi :10.1029/2007GL032442, 2008.
- Hesshaimer, V. and Levin, I. : Revision of the stratospheric bomb  $^{14}\text{C}$   $\text{CO}_2$  inventory, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 105, 11 641–11 658, doi :10.1029/1999JD901134, URL <http://doi.wiley.com/10.1029/1999JD901134>, 2000.
- Hillaire-Marcel, C., de Vernal, A., Bilodeau, G., and Weaver, A. J. : Absence of deep-water formation in the Labrador Sea during the last interglacial period, *Nature*, 410, 1073–1077, doi :10.1038/35074059, URL <http://www.nature.com/doi/10.1038/35074059>, 2001.
- Huertas, I. E., Rios, A. F., Garcia-Lafuente, J., Makaoui, A., Rodriguez-Galvez, S., Sanchez-Roman, A., Orbi, A., Ruiz, J., and Pérez, F. F. : Anthropogenic and natural  $\text{CO}_2$  exchange through the Strait of Gibraltar, *Biogeosciences*, 6, 647–662, doi :10.5194/bg-6-647-2009, URL <http://www.biogeosciences.net/6/647/2009/>, 2009.
- Jean-Baptiste, P., Charlou, J., Stievenard, M., Donval, J., Bougault, H., and Mevel, C. : Helium and methane measurements in hydrothermal fluids from the mid-Atlantic ridge : The Snake Pit site at 23 N, *Earth and Planetary Science Letters*, 106, 17–28, doi :10.1016/0012-821X(91)90060-U, 1991.
- Jean-Baptiste, P., Mantsi, F., Memery, L., and Jamous, D. : Helium-3 and CFC in the Southern Ocean : tracers of water masses, *Marine Chemistry*, 35, 137–150, 1992.
- Jeandel, C. : Concentration and isotopic composition of Nd in the South Atlantic Ocean, *Earth and Planetary Science Letters*, 117, 581–591, doi :10.1016/0012-821X(93)90104-H, 1993.
- Jeandel, C., Bishop, J. K., and Zindler, A. : Exchange of neodymium and its isotopes between seawater and small and large particles in the Sargasso Sea, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 535–547, doi :10.1016/0016-7037(94)00367-U, 1995.
- Jeandel, C., Thouron, D., and Fieux, M. : Concentrations and isotopic compositions of neodymium in the eastern Indian Ocean and Indonesian straits, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 2597–2607, doi :10.1016/S0016-7037(98)00169-0, 1998.
- Jeandel, C., Arsouze, T., Lacan, F., Téchiné, P., and Dutay, J. C. : Isotopic Nd compositions and concentrations of the lithogenic inputs into the ocean : A compilation, with an emphasis on the margins, *Chemical Geology*, 239, 156–164, doi :10.1016/j.chemgeo.2006.11.013, 2007.

- Jenkins, W. : Tracers of ocean mixing. In : Elderfield H. (ed) *Treatise on Geochemistry*, Elsevier Ltd, 6, 223–246, 2003.
- Jenkins, W. J. : The use of Anthropogenic Tritium and He-3 to Study Sub-Tropical Gyre Ventilation and Circulation, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 325, 43 – 61, 1988.
- Jiménez-Espejo, F., Pardos-Gené, M., Martínez-Ruiz, F., García-Alix, A., van de Flierdt, T., Toyofuku, T., Bahr, A., and Kreissig, K. : Geochemical evidence for intermediate water circulation in the westernmost Mediterranean over the last 20kyrBP and its impact on the Mediterranean Outflow, *Global and Planetary Change*, 135, 38–46, doi :10.1016/j.gloplacha.2015.10.001, 2015.
- Josey, S. A. : Changes in the heat and freshwater forcing of the eastern Mediterranean and their influence on deep water formation, *Journal of Geophysical Research*, 108, 3237, doi :10.1029/2003JC001778, 2003.
- Kato, Y., Fujinaga, K., Nakamura, K., Takaya, Y., Kitamura, K., Ohta, J., Toda, R., Nakashima, T., and Iwamori, H. : Deep-sea mud in the Pacific Ocean as a potential resource for rare-earth elements, *Nature Geoscience*, 4, 535–539, doi :10.1038/ngeo1185, 2011.
- Khatiwalala, S., Visbeck, M., and Cane, M. A. : Accelerated simulation of passive tracers in ocean circulation models, *Ocean Modelling*, 9, 51–69, doi :10.1016/j.ocemod.2004.04.002, URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1463500304000307>, 2005.
- Klein, B., Roether, W., Manca, B., Bregant, D., Beitzel, V., Kovacevic, V., and Luchetta, A. : The large deep water transient in the Eastern Mediterranean, *Deep-Sea Research*, 46, 371 – 414, 1999.
- Kriest, I. and Evans, G. T. : Representing phytoplankton aggregates in biogeochemical models, *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, 46, 1841–1859, doi :10.1016/S0967-0637(99)00032-1, 1999.
- Kriest, I. and Evans, G. T. : A vertically resolved model for phytoplankton aggregation, *Journal of Earth System Science*, 109, 453–469, doi :10.1007/BF02708333, URL <http://link.springer.com/10.1007/BF02708333>, 2000.
- Lacan, F. : *Masses d'eau des Mers Nordiques et de l'Atlantique Subarctique tracées par les isotopes du néodyme*, Ph.D. thesis, 2002.
- Lacan, F. and Jeandel, C. : Tracing Papua New Guinea imprint on the central Equatorial Pacific Ocean using neodymium isotopic compositions and Rare Earth Element patterns, *Earth and Planetary Science Letters*, 186, 497–512, doi :10.1016/S0012-821X(01)00263-1, 2001.
- Lacan, F. and Jeandel, C. : Acquisition of the neodymium isotopic composition of the North Atlantic Deep Water, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 6, n/a–n/a, doi :10.1029/2005GC000956, 2005.
- Lacan, F., Tachikawa, K., and Jeandel, C. : Neodymium isotopic composition of the oceans : A compilation of seawater data, *Chemical Geology*, 300-301, 177–184, doi :10.1016/j.chemgeo.2012.01.019, 2012.
- Lacombe, H. : A model of the world ocean, water, salt heat, and wind in the mediterranean, *Oceanus*, 33, 26–36, 1990.
- Lascaratos, A. : Estimation of deep and intermediate water mass formation rates in the Mediterranean Sea, *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 40, 1327–1332, doi : 10.1016/0967-0645(93)90072-U, 1993.
- Lazzari, P., Solidoro, C., Ibello, V., Salon, S., Teruzzi, A., Béranger, K., Colella, S., and Crise, A. : Seasonal and inter-annual variability of plankton chlorophyll and primary production in the Mediterranean Sea : a modelling approach, *Biogeosciences*, 9, 217–233, doi :10.5194/bg-9-217-2012, URL <http://www.biogeosciences.net/9/217/2012/>, 2012.
- Lebeaupin Brossier, C., Béranger, K., Deltel, C., and Drobinski, P. : The Mediterranean response to different space–time resolution atmospheric forcings using perpetual mode sensitivity simulations, *Ocean Modelling*, 36, 1–25, doi :10.1016/j.ocemod.2010.10.008, 2011.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- Levin, I., Naegler, T., Kromer, B., Diehl, M., Francey, R. J., Gomez-Pelaez, A. J., Steele, L. P., Wagenbach, D., Weller, R., and Worthy, D. E. : Observations and modelling of the global distribution and long-term trend of atmospheric  $^{14}\text{CO}_2$ , *Tellus B*, 62, doi :10.3402/tellusb.v62i1.16511, URL <http://www.tellusb.net/index.php/tellusb/article/view/16511>, 2010.
- Libes, S. : Introduction to marine biogeochemistry, 2009.
- Locarnini, R. A., Mishonov, A. V., Antonov, J. I., Boyer, T. P., and Garcia, H. E. : World Ocean Atlas 2005, Volume 1 : Temperature, S. Levitus, Ed, NOAA Atlas NESDIS 61, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C. 182 pp, 2006.
- López-Jurado, J.-L., González-Pola, C., and Vélez-Belchí, P. : Observation of an abrupt disruption of the long-term warming trend at the Balearic Sea, western Mediterranean Sea, in summer 2005, *Geophysical Research Letters*, 32, L24 606, doi :10.1029/2005GL024430, 2005.
- Lucas, L. L. and Unterweger, M. P. : Comprehensive review and critical evaluation of the half-life of tritium, *Journal Of Research Of The National Institute Of Standards And Technology*, 105, 541–549, doi :10.1021/ja0048230, 2000.
- Ludwig, W., Dumont, E., Meybeck, M., and Heussner, S. : River discharges of water and nutrients to the Mediterranean and Black Sea : Major drivers for ecosystem changes during past and future decades ?, *Progress in Oceanography*, 80, 199–217, doi :10.1016/j.pocean.2009.02.001, 2009.
- Lupton, J. : Hydrothermal helium plumes in the Pacific Ocean, *Journal of Geophysical Research*, 103, 15 853, doi :10.1029/98JC00146, 1998.
- Madec, G. and NEMO-Team. : Note du Pole de modélisation, Institut Pierre-Simon Laplace (IPSL), France, NEMO ocean engine, 27, doi :ISSNN1288-1619, 2008.
- Maier-Reimer, E., Mikolajewicz, U., and Hasselmann, K. : Mean Circulation of the Hamburg LSG OGCM and Its Sensitivity to the Thermohaline Surface Forcing, *Journal of Physical Oceanography*, 23, 731–757, doi :10.1175/1520-0485(1993)023<0731:MCOTHL>2.0.CO;2, 1993.
- Malanotte-Rizzoli, P., Manca, B. B., D'Alcala, M. R., Theocharis, A., Brenner, S., Budillon, G., and Ozsoy, E. : The Eastern Mediterranean in the 80s and in the 90s : the big transition in the intermediate and deep circulations, *Dynamics of Atmospheres and Oceans*, 29, 365–395, doi :10.1016/S0377-0265(99)00011-1, 1999.
- Marchal, O., François, R., and Scholten, J. : Contribution of  $^{230}\text{Th}$  measurements to the estimation of the abyssal circulation, *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, 54, 557–585, doi :10.1016/j.dsr.2007.01.002, 2007.
- Mariotti, V., Paillard, D., Roche, D. M., Bouttes, N., and Bopp, L. : Simulated Last Glacial Maximum  $\delta^{14}\text{C}_{\text{atm}}$  and the Deep Glacial Ocean Carbon Reservoir, *Radiocarbon*, 55, 1595–1602, doi :10.2458/azu\_js\_rc.55.16295, URL <https://journals.uair.arizona.edu/index.php/radiocarbon/article/view/16295>, 2013.
- Martin, E. and Haley, B. : Fossil fish teeth as proxies for seawater Sr and Nd isotopes, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 835–847, doi :10.1016/S0016-7037(99)00376-2, URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703799003762>, 2000.
- Matsumoto, K., Nishihara, S., Kamimura, M., Shiraiishi, T., Otoguro, T., Uehara, M., Maeda, Y., Ogura, K., Lumsden, A., and Ogura, T. : The prepattern transcription factor *Irx2*, a target of the FGF8/MAP kinase cascade, is involved in cerebellum formation, *Nature Neuroscience*, 7, 605–612, doi :10.1038/nn1249, URL <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nn1249>, 2004.
- MEDAR-MedAtlas-group : Medar-Medatlas Protocol (Version 3) Part I : Exchange Format and Quality Checks for Observed Profiles, P. Rap. Int. IFREMER/TMSI/IDM/SIS002-006, 50, 2002.
- Mémery, L. and Wunsch, C. : Constraining the north Atlantic circulation with tritium data, *Journal of Geophysical Research*, 95, 5239, doi :10.1029/JC095iC04p05239, URL <http://doi.wiley.com/10.1029/JC095iC04p05239>, 1990.

- MerMex-Group : Marine ecosystems' responses to climatic and anthropogenic forcings in the Mediterranean, *Progress in Oceanography*, 91, 97–166, doi :10.1016/j.pocean.2011.02.003, 2011.
- Millot, C. : Levantine Intermediate Water characteristics : an astounding general misunderstanding!, *Scientia Marina*, 77, 217–232, doi :10.3989/scimar.03518.13A, 2013.
- Millot, C. and Gerin, R. : The Mid-Mediterranean Jet Artefact, *Geophysical Research Letters*, 37, doi : 10.1029/2010GL043359, URL <http://doi.wiley.com/10.1029/2010GL043359>, 2010.
- Millot, C. and Taupier-Letage, I. : The Mediterranean Sea, vol. 5K, doi :10.1007/b107143., 2005.
- Millot, C., Candela, J., Fuda, J.-L., and Tber, Y. : Large warming and salinification of the Mediterranean outflow due to changes in its composition, *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, 53, 656–666, doi :10.1016/j.dsr.2005.12.017, URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0967063706000112>, 2006.
- Monod, J. : *Recherches sur la Croissance des Cultures Bactériennes*, Hermann, p. Paris, 1942.
- Moorbath, S., Whitehouse, M., and Kamber, B. : Extreme Nd-isotope heterogeneity in the early Archaean — fact or fiction? Case histories from northern Canada and West Greenland, *Chemical Geology*, 135, 213–231, doi :10.1016/S0009-2541(96)00117-9, 1997.
- Mouchet, A. : The Ocean Bomb Radiocarbon Inventory Revisited, *Radiocarbon*, 55, doi :10.2458/azu\_js\_rc.55.16402, URL <https://journals.uair.arizona.edu/index.php/radiocarbon/article/view/16402>, 2013.
- Muller, S. A., Joos, F., Edwards, N. R., and Stocker, T. F. : Water Mass Distribution and Ventilation Time Scales in a Cost-Efficient, Three-Dimensional Ocean Model, *J. Climate*, 19, 5479–5499, doi : 10.1175/JCLI3911.1., 2006.
- Muller, S. A., Joos, F., Plattner, G.-K., Edwards, N. R., and Stocker, T. F. : Modeled natural and excess radiocarbon : Sensitivities to the gas exchange formulation and ocean transport strength, *Global Biogeochemical Cycles*, 22, n/a–n/a, doi :10.1029/2007GB003065, URL <http://doi.wiley.com/10.1029/2007GB003065>, 2008.
- Munk, W. H. : Abyssal recipes, *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*, 13, 707–730, doi :10.1016/0011-7471(66)90602-4, URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0011747166906024>, 1966.
- Nabat, P., Somot, S., Mallet, M., Sevault, F., Chiacchio, M., and Wild, M. : Direct and semi-direct aerosol radiative effect on the Mediterranean climate variability using a coupled regional climate system model, *Climate Dynamics*, 44, 1127–1155, doi :10.1007/s00382-014-2205-6, URL <http://link.springer.com/10.1007/s00382-014-2205-6>, 2015.
- Naegler, T. : Reconciliation of excess  $^{14}\text{C}$ -constrained global  $\text{CO}_2$  piston velocity estimates, *Tellus B*, 61, 372–384, doi :10.1111/j.1600-0889.2008.00408.x, URL <http://www.tellusb.net/index.php/tellusb/article/view/16836>, 2009.
- Nielsen, J. : *Hydrographic of the Mediterranean and Adjacent Waters*, Report of the Danish Oceanographic Expedition 1908-1910 to the Mediterranean and Adjacent Waters, 1, 71–191, 1912.
- Nozaki, Y. : A fresh look at element distribution in the North Pacific Ocean, *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 78, 221–221, doi :10.1029/97EO00148, URL <http://doi.wiley.com/10.1029/97EO00148>, 1997.
- Nozaki, Y. and Alibo, D. S. : Dissolved rare earth elements in the Southern Ocean, southwest of Australia : Unique patterns compared to the South Atlantic data., *GEOCHEMICAL JOURNAL*, 37, 47–62, doi :10.2343/geochemj.37.47, URL <http://joi.jlc.jst.go.jp/JST.Journalarchive/geochemj1966/37.47?from=CrossRef>, 2003.
- Nozaki, Y. and Zhang, J. : The rare earth elements and yttrium in the coastal/offshore mixing zone of Tokyo Bay waters and Kuroshio, *Biogeochemical Processes and Ocean Flux in the Western Pacific*, edited by :, 171–184, 1995.

- Nozaki, Y., Horibe, Y., and Tsubota, H. : The water column distributions of thorium isotopes in the western North Pacific, *Earth and Planetary Science Letters*, 54, 203–216, doi :10.1016/0012-821X(81)90004-2, 1981.
- Nozaki, Y., Lerche, D., Alibo, D. S., and Snidvongs, A. : The estuarine geochemistry of rare earth elements and indium in the Chao Phraya River, Thailand, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 3983–3994, doi :10.1016/S0016-7037(00)00473-7, URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703700004737>, 2000.
- Orr, J. C., Maier-Reimer, E., Mikolajewicz, U., Monfray, P., Sarmiento, J. L., Toggweiler, J. R., Taylor, N. K., Palmer, J., Gruber, N., Sabine, C. L., Le Quéré, C., Key, R. M., and Boutin, J. : Estimates of anthropogenic carbon uptake from four three-dimensional global ocean models, *Global Biogeochemical Cycles*, 15, 43–60, doi :10.1029/2000GB001273, URL <http://doi.wiley.com/10.1029/2000GB001273>, 2001.
- Östlund, H. G. : Expedition Odysseus. : Tritium and Radiocarbon in the Mediterranean and Black Seas, Inst. of Marine and Atmosph. Sciences, Univ. of Miami, 1969.
- Palmiéri, J. : Modélisation Biogéochimique de la mer Méditerranée avec le modèle régional couplé, Ph.D. thesis, UVSQ, Versailles, 2014.
- Palmiéri, J., Orr, J. C., Dutay, J.-C., Béranger, K., Schneider, A., Beuvier, J., and Somot, S. : Simulated anthropogenic CO<sub>2</sub> storage and acidification of the Mediterranean Sea, *Biogeosciences*, 12, 781–802, doi :10.5194/bg-12-781-2015, 2015.
- Piepgas, D. J. and Jacobsen, S. B. : The isotopic composition of neodymium in the North Pacific, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, 1373–1381, doi :10.1016/0016-7037(88)90208-6, 1988.
- Puceat, E., Lecuyer, C., and Reisberg, L. : Neodymium isotope evolution of NW Tethyan upper ocean waters throughout the Cretaceous, *Earth and Planetary Science Letters*, 236, 705–720, doi :10.1016/j.epsl.2005.03.015, URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X05002049>, 2005.
- Puillat, I., Taupier-Letage, I., and Millot, C. : Algerian Eddies lifetime can near 3 years, *Journal of Marine Systems*, 31, 245–259, doi :10.1016/S0924-7963(01)00056-2, 2002.
- Queguiner, B. : Introduction à l'Etude des Traceurs Géochimiques, Centre d'Océanologie de Marseille, Aix-Marseille Université; CNRS; LOBUMR 6535, Laboratoire d'Océanographie et de Biogéochimie, OSU/Centre d'Océanologie de Marseille, 2011.
- Redfield, A., Ketchum, B., and Richards, F. : The influence of organisms on the composition of seawater. In *The Sea, ideas and observations on progress in the study of the seas*, pp. 29–77, 1963.
- Reimer, P. and McCormac, F. : Marine Radiocarbon Reservoir Corrections for the Mediterranean and Aegean Seas, *Radiocarbon*, 44, 159–166, doi :10.2458/AZU\_JS\_RC.44.4088, 2002.
- Rempfer, J., Stocker, T. F., Joos, F., Dutay, J. C., and Siddall, M. : Modelling Nd-isotopes with a coarse resolution ocean circulation model : Sensitivities to model parameters and source/sink distributions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, 5927–5950, doi :10.1016/j.gca.2011.07.044, 2011.
- Rempfer, J., Stocker, T. F., Joos, F., and Dutay, J.-C. : Sensitivity of Nd isotopic composition in seawater to changes in Nd sources and paleoceanographic implications, *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 117, n/a–n/a, doi :10.1029/2012JC008161, URL <http://doi.wiley.com/10.1029/2012JC008161>, 2012.
- Rhein, M., Klein, B., and Krahnmann, G. : Interbasin deep water exchange in the western be of the order of  $0.4 \text{ Sv}$  ( $\text{Sv} = 10^6 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ), based on the tracer balances. *This*, October, 104, 495–508, 1999.
- Robinson, A., Golnaraghi, M., Leslie, W., Artegiani, A., Hecht, A., Lazzoni, E., Michelato, A., Sansone, E., Theocharis, A., and Unluata, U. : The eastern Mediterranean general circulation : features, structure and variability, *Dynamics of Atmospheres and Oceans*, 15, 215–240, doi :10.1016/0377-0265(91)90021-7, 1991.

- Robinson, R., Leslie, W. G., Theocharis, A., and Lascaratos, A. : Mediterranean Sea circulation, Academic Press, 2001.
- Rodgers, K. B., Cane, M. A., and Schrag, D. P. : Seasonal variability of sea surface Delta C-14 in the equatorial Pacific in an ocean circulation mode, *J. Geophys. Res.*, 102, 18 627– 18 639., 1997.
- Roether, W. and Weiss, W. : Die groß-skalige thermohaline Zirkulation des Mittelmeers, *Annal. Meteorol.* (Neue Folge), 15, 1980.
- Roether, W., Schlosser, P., Kuntz, R., and Weiss, W. : Transienttracer studies of the thermohaline circulation of the Mediterranean, in : Winds and Currents of the Mediterranean Basin, Proc. in : NATO workshop “Atmospheric and Oceanic Circulations in the Mediterranean Basin”, 7–14 September 1983, Santa Teresa, ItalyCharnock, H., Harvard University, Cambridge MA, pp. Vol. II, 291–317, 1992.
- Roether, W., Roussenov, V. M., and Well, R. : A tracer study of the thermohaline circulation of the eastern Mediterranean, *Ocean Processes in Climate Dynamics : Global and Mediterranean Examples*, pp. 371–394, 1994.
- Roether, W., Manca, B. B., Klein, B., Bregant, D., Georgopoulos, D., Beitzel, V., Kovacevic, V., and Luchetta, A. : Recent Changes in Eastern Mediterranean Deep Waters, *Science*, 271, 333–335, doi : 10.1126/science.271.5247.333, 1996.
- Roether, W., Well, R., Putzka, A., and R uth, C. : Component separation of oceanic helium, doi :10.1029/98JC02234, 1998.
- Roether, W., Klein, B., Manca, B. B., Theocharis, A., and Kioroglou, S. : Transient Eastern Mediterranean deep waters in response to the massive dense-water output of the Aegean Sea in the 1990s, *Progress in Oceanography*, 74, 540–571, doi :10.1016/j.pocean.2007.03.001, 2007.
- Roether, W., Jean-Baptiste, P., Fourr e, E., and Sültenfuß, J. : The transient distributions of nuclear weapon-generated tritium and its decay product  $^3\text{He}$  in the Mediterranean Sea, 1952–2011, and their oceanographic potential, *Ocean Science*, 9, 837–854, doi :10.5194/os-9-837-2013, 2013.
- Roy-Barman, M. : Modelling the effect of boundary scavenging on Thorium and Protactinium profiles in the ocean, *Biogeosciences*, 6, 3091–3107, doi :10.5194/bg-6-3091-2009, URL <http://www.biogeosciences.net/6/3091/2009/>, 2009.
- Samuel, S., Haines, K., Josey, S., and Myers, P. G. : Response of the Mediterranean Sea thermohaline circulation to observed changes in the winter wind stress field in the period 1980–1993, *Journal of Geophysical Research*, 104, 7771, doi :10.1029/1998JC900130, 1999.
- Sanchez-Gomez, E., Somot, S., Josey, S. A., Dubois, C., Elguindi, N., and D equ , M. : Evaluation of Mediterranean Sea water and heat budgets simulated by an ensemble of high resolution regional climate models, *Climate Dynamics*, 37, 2067–2086, doi :10.1007/s00382-011-1012-6, URL <http://link.springer.com/10.1007/s00382-011-1012-6>, 2011.
- Sarmiento, J. L. : A Simulation of Bomb Tritium Entry into the Atlantic Ocean, doi :10.1175/1520-0485(1983)013<1924:ASOBTE>2.0.CO;2, 1983.
- Sarmiento, J. L. and Gruber, N. : *Ocean Biogeochemical Dynamics*, 2006.
- Scheuvens, D., Schutz, L., Kandler, K., Ebert, M., and Weinbruch, S. : Bulk composition of northern African dust and its source sediments - A compilation, *Earth-Science Reviews*, 116, 170–194, doi : 10.1016/j.earscirev.2012.08.005, 2013.
- Schlitzer, R., Roether, W., Oster, H., Junghans, H.-G., Hausmann, M., Johannsen, H., and Michelato, A. : Chloroform and oxygen in the Eastern Mediterranean, *Deep-Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 38, 1531–1551, doi :10.1016/0198-0149(91)90088-W, 1991.
- Schroeder, K., Ribotti, a., Borghini, M., Sorgente, R., Perilli, a., and Gasparini, G. P. : An extensive western Mediterranean deep water renewal between 2004 and 2006, *Geophysical Research Letters*, 35, 1–7, doi :10.1029/2008GL035146, 2008.

- Séférian, R., Bopp, L., Swingedouw, D., and Servonnat, J. : Dynamical and biogeochemical control on the decadal variability of ocean carbon fluxes, *Earth System Dynamics*, 4, 109–127, doi :10.5194/esd-4-109-2013, URL <http://www.earth-syst-dynam.net/4/109/2013/>, 2013.
- Sholkovitz, E. R., Landing, W. M., and Lewis, B. L. : Ocean particle chemistry : The fractionation of rare earth elements between suspended particles and seawater, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 1567–1579, doi :10.1016/0016-7037(94)90559-2, 1994.
- Siani, G., Paterne, M., Arnold, M., Bard, E., Mativier, B., Tisnerat, N., and Bassinot, F. : Radiocarbon Reservoir Ages In The Mediterranean Sea And Black Sea, *Radiocarbon*, 42, 271–280, doi :[http://dx.doi.org/10.2458/azu\\_js\\_rc.42.3844](http://dx.doi.org/10.2458/azu_js_rc.42.3844), 2000.
- Siddall, M., Henderson, G. M., Edwards, N. R., Frank, M., Müller, S. A., Stocker, T. F., and Joos, F. :  $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$  fractionation by ocean transport, biogenic particle flux and particle type, doi : 10.1016/j.epsl.2005.05.031, 2005.
- Siddall, M., Khatiwala, S., van de Flierdt, T., Jones, K., Goldstein, S. L., Hemming, S., and Anderson, R. F. : Towards explaining the Nd paradox using reversible scavenging in an ocean general circulation model, *Earth and Planetary Science Letters*, 274, 448–461, doi :10.1016/j.epsl.2008.07.044, 2008.
- Smethie, W. M. : Tracing the thermohaline circulation in the western North Atlantic using chlorofluorocarbons, *Progress in Oceanography*, 31, 51–99, doi :10.1016/0079-6611(93)90023-7, 1993.
- Somot, S. : Modélisation climatique du bassin méditerranéen : variabilité et scénarios de changement climatique, Ph.D. thesis, 2005.
- Somot, S., Sevault, F., and Déqué, M. : Transient climate change scenario simulation of the Mediterranean Sea for the twenty-first century using a high-resolution ocean circulation model, *Climate Dynamics*, 27, 851–879, doi :10.1007/s00382-006-0167-z, 2006.
- Sorgente, R., Olita, A., Oddo, P., Fazioli, L., and Ribotti, A. : Numerical simulation and decomposition of kinetic energy in the Central Mediterranean : insight on mesoscale circulation and energy conversion, *Ocean Science*, 7, 503–519, doi :10.5194/os-7-503-2011, URL <http://www.ocean-sci.net/7/503/2011/>, 2011.
- Spall, M. A. and Spall, M. A. : Boundary Currents and Watermass Transformation in Marginal Seas\*, *Journal of Physical Oceanography*, 34, 1197–1213, doi :10.1175/1520-0485(2004)034<1197:BCAWTI>2.0.CO;2, URL [http://journals.ametsoc.org/doi/abs/10.1175/1520-0485\(2004\)282004\(29034\)3C1197\(3ABCAWTI\)3E2.0.CO\(2\)3B2](http://journals.ametsoc.org/doi/abs/10.1175/1520-0485(2004)282004(29034)3C1197(3ABCAWTI)3E2.0.CO(2)3B2), 2004.
- Stanev, E. V. and Peneva, E. L. : Regional sea level response to global climatic change : Black Sea examples, *Europe*, 32, 33 – 47, 2002.
- Stuiver, M., Quay, P. D., and Ostlund, H. G. : Abyssal water carbon-14 distribution and the age of the world oceans., *Science (New York, N.Y.)*, 219, 849–51, doi :10.1126/science.219.4586.849, URL <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17780221>, 1983.
- Tachikawa, K. : Neodymium budget in the modern ocean and paleo-oceanographic implications, *Journal of Geophysical Research*, 108, 3254, doi :10.1029/1999JC000285, 2003.
- Tachikawa, K., Handel, C., and Dupré, B. : Distribution of rare earth elements and neodymium isotopes in settling particulate material of the tropical Atlantic Ocean (EUMELI site), *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, 44, 1769–1792, doi :10.1016/S0967-0637(97)00057-5, 1997.
- Tachikawa, K., Jeandel, C., and Roy-Barman, M. : A new approach to the Nd residence time in the ocean : the role of atmospheric inputs, *Earth and Planetary Science Letters*, 170, 433–446, doi :10.1016/S0012-821X(99)00127-2, 1999.
- Tachikawa, K., Roy-Barman, M., Michard, A., Thouron, D., Yeghicheyan, D., and Jeandel, C. : Neodymium isotopes in the Mediterranean Sea : comparison between seawater and sediment signals, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 3095–3106, doi :10.1016/j.gca.2004.01.024, URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703704001231>, 2004.

- Tagliabue, A., Bopp, L., Dutay, J.-C., Bowie, A. R., Chever, F., Jean-Baptiste, P., Bucciarelli, E., Lannuzel, D., Remenyi, T., Sarthou, G., Aumont, O., Gehlen, M., and Jeandel, C. : Hydrothermal contribution to the oceanic dissolved iron inventory, *Nature Geoscience*, 3, 252–256, doi :10.1038/ngeo818, 2010.
- Tanhua, T., Hainbucher, D., Cardin, V., Álvarez, M., Civitarese, G., McNichol, A. P., and Key, R. M. : Repeat hydrography in the Mediterranean Sea, data from the Meteor cruise 84/3 in 2011, *Earth System Science Data*, 5, 289–294, doi :10.5194/essd-5-289-2013, URL <http://www.earth-syst-sci-data.net/5/289/2013/>, 2013.
- Taupier-Letage, I. : On the Use of Thermal Images for Circulation Studies : Applications to the Eastern Mediterranean Basin, in : *Remote Sensing of the European Seas*, pp. 153–164, Springer Netherlands, Dordrecht, doi :10.1007/978-1-4020-6772-3\_12, URL [http://link.springer.com/10.1007/978-1-4020-6772-3\\_12](http://link.springer.com/10.1007/978-1-4020-6772-3_12), 2008.
- Taylor, P. N., Kalsbeek, F., and Bridgwater, D. : Discrepancies between neodymium, lead and strontium model ages from the Precambrian of southern East Greenland : Evidence for a Proterozoic granulite-facies event affecting Archaean gneisses, *Chemical Geology : Isotope Geoscience section*, 94, 281–291, doi :10.1016/0168-9622(92)90003-S, 1992.
- Testor, P. and Gascard, J.-C. : Post-convection spreading phase in the Northwestern Mediterranean Sea, *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, 53, 869–893, doi :10.1016/j.dsr.2006.02.004, 2006.
- Testor, P., Gascard, J.-C., Testor, P., and Gascard, J.-C. : Large-Scale Spreading of Deep Waters in the Western Mediterranean Sea by Submesoscale Coherent Eddies, *Journal of Physical Oceanography*, 33, 75–87, doi :10.1175/1520-0485(2003)033<0075:LSSODW>2.0.CO;2, 2003.
- Testor, P., Béranger, K., and Mortier, L. : Modeling the deep eddy field in the southwestern Mediterranean : The life cycle of Sardinian eddies, *Geophysical Research Letters*, 32, L13 602, doi : 10.1029/2004GL022283, URL <http://doi.wiley.com/10.1029/2004GL022283>, 2005.
- Theocharis, A., Nittis, K., Kontoyiannis, H., Papageorgiou, E., and Balopoulos, E. : Climatic changes in the Aegean Sea influence the Eastern Mediterranean thermohaline circulation (1986–1997), *Geophysical Research Letters*, 26 (11), 1617–1620, 1999.
- Theocharis, A., Klein, B., Nittis, K., and Roether, W. : Evolution and status of the Eastern Mediterranean Transient (1997–1999), *Journal of Marine Systems*, 33-34, 91–116, doi :10.1016/S0924-7963(02)00054-4, 2002.
- Tisnérat-Laborde, N., Montagna, P., McCulloch, M., Siani, G., Silenzi, S., and Frank, N. : A High-Resolution Coral-Based  $\Delta^{14}\text{C}$  Record of Surface Water Processes in the Western Mediterranean Sea, *Radiocarbon*, 55, 1617–1630, doi :10.2458/azu\_js\_rc.55.16397, URL <https://journals.uair.arizona.edu/index.php/radiocarbon/article/view/16397>, 2013.
- Tixeront, J. : Le bilan hydrologique de la mer Noire et de la mer Méditerranée, *Cahiers Océanographiques*, 3, 227–237, 1970.
- Toggweiler, J. R., Dixon, K., and Bryan, K. : Simulations of radiocarbon in a coarse-resolution world ocean model : 1. Steady state prebomb distributions, *Journal of Geophysical Research*, 94, 8217, doi : 10.1029/JC094iC06p08217, URL <http://doi.wiley.com/10.1029/JC094iC06p08217>, 1989a.
- Toggweiler, J. R., Dixon, K., and Bryan, K. : Simulations of radiocarbon in a coarse-resolution world ocean model : 2. Distributions of bomb-produced carbon 14, *Journal of Geophysical Research*, 94, 8243, doi :10.1029/JC094iC06p08243, URL <http://doi.wiley.com/10.1029/JC094iC06p08243>, 1989b.
- Turley, C. M. : The changing Mediterranean Sea — a sensitive ecosystem ?, *Progress in Oceanography*, 44, 387–400, doi :10.1016/S0079-6611(99)00033-6, 1999.
- van Hulst, M., Sterl, A., Tagliabue, A., Dutay, J.-C., Gehlen, M., de Baar, H., and Middag, R. : Aluminium in an ocean general circulation model compared with the West Atlantic Geotraces cruises, *Journal of Marine Systems*, 126, 3–23, doi :10.1016/j.jmarsys.2012.05.005, 2013.



## **BIBLIOGRAPHIE**

---

- van Hulst, M., Dutay, J.-C., Middag, R., de Baar, H., Roy-Barman, M., Gehlen, M., Tagliabue, A., and Sterl, A. : Manganese in the world ocean : a first global model, *Biogeosciences Discussions*, pp. 1–38, doi :10.5194/bg-2016-282, URL <http://www.biogeosciences-discuss.net/bg-2016-282/>, 2016.
- Vance, D., Scrivner, A. E., Beney, P., Staubwasser, M., Henderson, G. M., and Slowey, N. C. : The use of foraminifera as a record of the past neodymium isotope composition of seawater, *Paleoceanography*, 19, n/a—n/a, doi :10.1029/2003PA000957, 2004.
- Vörösmarty, C. J., Fekete, B. M., and Tucker, B. A. : Global River Discharge Database (RivDIS V1.0), International Hydrological Program, Global Hydrological Archive and Analysis Systems, UNESCO, Paris, 1996.
- Warner, M. and Weiss, R. : Chlorofluoromethanes in south Atlantic Antarctic Intermediate water, *Deep Sea Research*, 39, 2053–2075, 1992.
- Watson, A. J. and Orr, J. C. : Carbon Dioxide Fluxes in the Global Ocean, in : *Ocean Biogeochemistry*, pp. 123–143, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, doi :10.1007/978-3-642-55844-3\_6, URL [http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-55844-3\\_6](http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-55844-3_6), 2003.
- Weiss, W. and Roether, W. : The rates of tritium input to the world oceans, *Earth and Planetary Science Letters*, 49, 435–446, doi :10.1016/0012-821X(80)90084-9, 1980.
- Wüst, G. : On the vertical circulation of the Mediterranean Sea, *J Geophys res*, 66(10), 3361–3271, 1961.
- Zervakis, V., Georgopoulos, D., and Drakopoulos, P. G. : The role of the North Aegean in triggering the recent Eastern Mediterranean climatic changes, *Journal of Geophysical Research*, 105 (C11), 26 103–26 116, 2000.

**Titre :** Modélisation d'éléments traces ( $^3\text{H}$ , He, Nd,  $^{14}\text{C}$ ) en mer Méditerranée pour l'étude des cycles biogéochimiques et de la circulation océanique

**Mots clefs :** Méditerranée, Éléments-traces, modélisation océanique régionale, Tritium, Hélium, Néodyme, Carbone-14

**Résumé :** Dans cette thèse nous avons simulé la distribution d'éléments traces en Méditerranée, dans le but de mieux contraindre la circulation thermohaline et les cycles biogéochimiques. Pour cela, nous avons utilisé le modèle dynamique à haute résolution NEMO-MED12 couplé avec le modèle de biogéochimie marine PISCES.

La Méditerranée offre un cadre particulièrement attrayant pour l'étude des traceurs géochimiques. Il s'agit d'une mer semi-fermée, ce qui permet de mieux contraindre les différentes sources et puits des éléments (poussières atmosphériques, fleuves). Plus particulièrement, nous avons modélisé le tritium ( $^3\text{H}$ ), traceur transitoire couramment utilisé pour l'étude de la variabilité interannuelle de la circulation thermohaline. Nous avons aussi simulé les isotopes de l'hélium ( $^3\text{He}$ ,  $^4\text{He}$ ), traceurs conservatifs injectés par l'activité volcanique sous-marine et les sédiments, pour contraindre la circulation profonde. Nous nous sommes intéressés

également à la composition isotopique du Néodyme ( $\text{Nd}$ ), traceur permettant d'étudier les échanges de matière avec les marges continentales, ainsi qu'à la modélisation du radiocarbone ( $^{14}\text{C}$ ), qui permet d'avoir des informations uniques sur les variations de la circulation thermohaline et des processus de mélange sur les périodes récentes et passées.

Cet ensemble de simulations nouvelles et la confrontation avec des observations récentes d'éléments traces issues de différents programmes d'observation (GEO-TRACES, METEOR, PALEOMEX), a apporté une expertise nouvelle et supplémentaire sur la dynamique et les cycles biogéochimique en mer Méditerranée.

Ce travail contribue à améliorer le modèle régional NEMO/MED12/PISCES développé pour ce bassin, et apporte une expertise essentielle pour développer notre aptitude à prévoir l'évolution future de ce bassin sous la pression du changement anthropique.

**Title :** Trace element modeling ( $^3\text{H}$ , He, Nd,  $^{14}\text{C}$ ) to the study the biogeochemical cycles and thermohaline circulation in the Mediterranean Sea

**Keywords :** Mediterranean Sea, trace element, Regional oceanic modelling, Tritium, Helium, Neodymium, Carbon-14

**Abstract :** Useful diagnostics of the ventilation of the ocean's interior are derived from geochemical tracers characterized by simple boundary conditions at the ocean's surface, and a conservative behavior in marine waters. In this thesis, we simulated explicitly some trace elements distribution in the Mediterranean to better constrain the thermohaline circulation and biogeochemical cycles. We used a high resolution physical/biogeochemical model NEMO-MED12-PISCES. The Mediterranean offers a particularly attractive setting for studying geochemical tracers. It's a semi-enclosed basin, which makes it easier to quantify the various sources and sinks of the elements (atmospheric dust, rivers ...). In particular, we modeled tritium ( $^3\text{H}$ ), a transient tracer currently used for the study of the interannual variability of the thermohaline circulation. We also simulated helium isotopes ( $^3\text{He}$ ,  $^4\text{He}$ ),

useful tracers for investigating the deep ocean circulation.

We simulated the isotopic composition of neodymium ( $\text{Nd}$ ), a tracer adapted to investigate the exchanges between dissolved/particulate phases, with the continental margins, and to constrain the modern and paleo thermohaline circulation, as well as radiocarbon ( $^{14}\text{C}$ ), an ideal tracer for studying air-sea gas exchange and for assessing the ventilation rate of the deep water masses over very long timescales.

This study is part of the work carried out to assess the robustness of the NEMO-MED12 model, which will be used to study the evolution of the climate and its effect on the biogeochemical cycles in the Mediterranean Sea, and to improve our ability to predict the future evolution of the Mediterranean Sea under the increasing anthropogenic pressure.