

Modélisation de l'impact du dépôt d'aérosols sur les cycles biogéochimiques de la mer Méditerranée Camille Richon

▶ To cite this version:

Camille Richon. Modélisation de l'impact du dépôt d'aérosols sur les cycles biogéochimiques de la mer Méditerranée. Océan, Atmosphère. Université Paris Saclay (COmUE), 2017. Français. NNT : 2017SACLV105 . tel-01763921

HAL Id: tel-01763921 https://theses.hal.science/tel-01763921

Submitted on 11 Apr 2018

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.



UNIVERSITE PARIS-SACLAY

Modélisation de l'impact du dépôt d'aérosols sur les cycles biogéochimiques de la mer Méditerranée

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay préparée à l'Université de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines

École doctorale n°129 Sciences de l'Environnement d'Île de France (SEIF) Spécialité de doctorat: Météorologie, Océanographie Physique et Physique de l'Environnement

Thèse présentée et soutenue à Saclay, le 7 décembre 2017, par

Camille Richon

Composition du Jury :

Matthieu Roy-Barman Professeur, LSCE/UVSQ Marilaure Grégoire Directrice de recherche, Université de Liège Maria Kanakidou Professeur, Université de Crète Mélika Baklouti Professeur, MIO/Université Aix-Marseille Cécile Guieu Directrice de recherche, LOV/CNRS Jean-Claude Dutay Directeur de recherche, CEA/LSCE François Dulac Directeur de recherche, CEA/LSCE

Président Rapporteur Rapporteur Examinateur Examinateur Directeur de thèse Directeur de thèse

Thèse de doctorat



Titre : Modélisation de l'impact du dépôt d'aérosols sur les cycles biogéochimiques de la mer Méditerranée

Mots clés : Biogéochimie, Méditerranée, Aérosols, Modélisation, Production Biologique, Nutriments, Limitation

Résumé : Les observations et expériences ont montré que le dépôt d'aérosols pouvait entraîner une augmentation de la quantité de nutriments disponible et ainsi favoriser la production biologique de la mer Méditerranée. Dans ce contexte, cette étude propose pour la première fois une quantification des effets du dépôt d'aérosols en provenance de sources variées sur la biogéochimie de l'ensemble de la mer Méditerranée grâce à un modèle couplé physique-biogéochimie haute résolution NEMOMED12/PISCES.

L'étude consiste à modéliser et analyser les effets du dépôt d'azote et de phosphate en provenance de sources naturelles et anthropiques sur la biogéochimie de la Méditerranée. Pour cela, des modèles atmosphériques régionaux et globaux permettant de représenter le dépôt d'aérosol ont été évalués et sélectionnés. Le modèle NEMOMED12/PISCES a été adapté pour prendre en compte ces nouvelles sources de nutriments. L'analyse des simulations a per mis de montrer que le dépôt atmosphérique représente environ 10 % des apports externes totaux de nitrates et 5 à 30 % des apports de phosphate en moyenne sur l'ensemble du bassin. Le dépôt peut également entraîner une augmentation de la production biologique jusqu'à 50 % grâce à la levée des limitations en nutriments. L'augmentation de productivité observée est maximale lors de la période stratifiée qui correspond en Méditerranée à l'été.

Les effets des changements climatiques pourraient avoir des conséquences particulièrement importantes sur une région sensible comme la Méditerranée. C'est pourquoi les évolutions de la biogéochimie du bassin dans un scénario de changement climatique ont été évalués au cours de cette thèse. Pour cela, le modèle NEMOMED8/PISCES a été utilisé avec des forçages physiques et biogéochimiques qui correspondent au scénario d'évolution des conditions climatiques A2 du GIEC. Cette étude met en évidence une diminution de la productivité biologique de surface de 10 % en moyenne dans l'ensemble du bassin en réponse à l'échauffement et à la stratification. Les limitations en nutriments sont fortement modifiées et la sensibilité de la Méditerranée au dépôt atmosphérique de nutriments change.

Les résultats de cette thèse soulignent l'importance de l'atmosphère comme source de nutriments et en particulier d'azote et de phosphate. Les effets du dépôt atmosphérique sont variables en fonction de la saison et de la localisation du dépôt et sont plus significatifs lors de la saison stratifiée, lorsque les eaux de surface sont limitées en nutriments. Enfin, tout bouleversement de la productivité biologique est transmis rapidement le long de la chaîne trophique. Les résultats obtenus pourraient être précisés avec l'amélioration des modèles atmosphériques

et l'obtention de nouvelles mesures de flux de dépôt et l'amélioration des connaissances sur les transformations physico-chimiques subies par les aérosols avant et après leur dépôt en milieu océanique. Par ailleurs, des scénarios plus précis concernant les changements climatiques sont nécessaires an d'évaluer les évolutions des conditions biogéochimiques de la Méditerranée. Enfin, les récents développements du modèle PISCES peuvent à présent permettre d'étudier

la Méditerranée dans un contexte non redfieldien. Les résultats préliminaires indiquent que la productivité des groupes phytoplanctoniques diffère lorsque l'on prend en compte des ratios /N/P intra-cellulaires variables.



Title : Modeling aerosol deposition impacts on the Mediterranean biogeochemical cycles

Keywords : Biogeochemistry, Mediterranean, Aerosol, Modeling, Biological Production, Nutrients,

Limitation

Abstract : Observations and experiments showed that aerosol deposition can increase the amount of bioavailable nutrients and favor biological production of the Mediterranean Sea. In this context, the present study yields for the first time a quantification of the effects of aerosol deposition from various sources thanks to the coupled physical-biogeochemical model NEMOMED12/PISCES.

This study consists in modeling and analyzing the effects on the Mediterranean biogeochemistry of atmospheric deposition of nitrogen and phosphate from various natural and anthropogenic sources. For this purpose, regional and global atmospheric models representing aerosol deposition were evaluated and selected. The NEMOMED12/PISCES model was modified to take into account these new nutrient sources. The analysis of the simulations showed that atmospheric deposition accounts for approximately 10 % of total external nitrate supply and 5 to 30 % of phosphate supply on average over the entire basin. Aerosol deposition can also increase biological production up to 50 % thanks to the lowering of nutrient limitations. The maximal fertilizing effects are observed during the stratied period which, in the Mediterranean region, is summer.

The effects of climate change may be particularly important in sensitive regions such as the Mediterranean. Therefore, the evolutions of basin scale biogeochemistry were evaluated unclimate change scenario. der а The NEMOMED8/PISCES model was used with physical and biogeochemical forcings for the IPCC A2 climate change scenario. This study shows a reduction in basin scale surface productivity by approximately 10 % triggered by warming and stratification. Nutrient limitations are modified and the Mediterranean Sea sensibility to atmospheric deposition changes.

The results of this thesis underline the importance of atmosphere as a nutrient source, in particular for nitrogen and phosphate. Deposition effects vary according to the season and the location. They are more important during the stratied period, when surface water is nutrient limited. Also, any change in biological productivity is quickly transfered along the biological chain.

To refine the results, the atmospheric models could be improved and more knowledge on deposition fluxes and physical and chemical transformations of aerosols before and after deposition would be necessary. Moreover, more precise scenarios concerning climate change effects would be necessary in order to study the future evolutions of biogeochemical conditions in the Mediterranean. Finally, the recent developments on the PISCES model make new studies possible in a non redfieldian context. Preliminary results indicate that the productivity of the different phytoplanktonic groups varies with intracellular C/N/P ratios.



 ${\bf LSCE}$: Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement

CEA : Commissariat à l'Energie Atomique et aux énergies alternatives

MerMEx : Marine Mediterranean Experiment https://mermex.mio.univ-amu.fr/

ChArMEx : Chemistry-Aerosol Mediterranean Experiment http://charmex.lsce.ipsl.fr/

MISTRALS : Mediterranean Integrated STudies at Regional And Local Scales http://mistrals-home.org/

A mon papy, il serait tellement fier...

"Ce que nous savons nous élève, ce que nous ignorons nous révèle." C. De Troyes

> "- Comment, recevant l'eau d'une quantité énorme de fleuves, la Méditerranée ne déborde pas ? - Le Providence a prévu cette catastrophe et a mis des éponges dans la mer." Alphonse Allais

Remerciements

La thèse est un travail de longue haleine qui ne s'achève pas seul. C'est pourquoi je voudrais remercier un certain nombre de personnes.

Tout d'abord merci aux membres du jury, mesdames Marilaure Grégoire et Maria Kanakidou d'avoir accepté de lire et d'évaluer ce manuscrit. Merci également aux autres membres du jury : mesdames Mélika Baklouti et Cécile Guieu qui ont également fait partie de mon comité de thèse. Un grand merci pour tous vos conseils qui m'ont grandement guidé dans ce travail. Merci à Matthieu Roy–Barman d'avoir accepté de présider ce jury.

Un grand merci aux autres membres de mon comité de thèse : Karine Desboeufs et Olivier Aumont pour tous les échanges que nous avons eu sur mon travail et sur la thèse en général. Vos conseils ont été précieux. Merci Olivier pour tout ce que tu m'as appris sur PISCES et sur la modélisation en général. Merci Karine pour les bons moments que nous avons passé.

Enfin un énorme merci à mes directeurs de thèse : Jean-Claude Dutay et François Dulac. Vous avez été absolument géniaux. Ma thèse s'est très bien passée quasiment de bout en bout, c'est en grande partie grâce à vos conseils et à votre soutien et je mesure la chance que j'ai eue avec vous deux. Encore une fois merci!

Merci à Yves Balkanski, Rong Wang, Laurent Bopp, Benoît Laurent, Jonathan Beuvier, Samuel Somot, James Orr, Briac Le Vu, Julien Palmieri, Melika Baklouti, Nicolas Barrier, Karine Desboeufs, Cécile Guieu, Pierre Nabat pour les belles collaborations en cours et à venir. Big thank you to Alessandro Tagliabue for the post doc opportunity! Avec un coup de pouce de Jean–Claude, François, Laurent, Melika et Cécile merci infiniment pour les recommandations!

Il y a également beaucoup de personnes qui m'ont aidé et "dépanné" lorsque j'ai eu des difficultés avec le/les modèle(s) : Christian Ethé, Thomas Arsouze, Briac Le Vu, Julien Palmiéri, Mohammed Ayache, Olivier Aumont... Merci pour votre patience! Merci également à mon parrain de thèse Pierre Sepulchre pour les échanges que nous avons eus. Et merci encore à tous ceux que j'ai "dérangé" avec des questions à un moment ou un autre, je pense en particulier à Jean–Yves, Patrick, Arnaud, Anne, Laurent, Yves et j'en oublie sans doute... Un grand merci à Yves Balkanski pour les collaborations que nous avons eues et que nous aurons encore j'espère. Merci pour toutes tes remarques et conseils sur la façon de rédiger un article et de répondre aux reviewers qui m'ont beaucoup appris.

Et puis en thèse on rencontre plein de gens, d'autres thésards, des collègues, qui font tous de cette expérience quelque chose d'unique. Je ne vais pas citer de noms parce que j'en oublierais. Mais si en lisant ces lignes, vous vous souvenez d'un moment de partage, de rire autour d'un café ou d'une bière, d'une conversation endiablée ou pas à propos de tout de rien... Alors ce message vous est destiné ! Et merci !

Enfin j'ai eu la chance de participer à un projet un peu fou mais vraiment drôle : la création du jeu déjà célèbre (ou presque) Climatic Tac ! Un grand merci à toute cette équipe pour cette super ambiance créatrice et pleine de bonne humeur, ça fait du bien quand on est en thèse ! Nada, Catherine, Isabelle, Priscilla, Aude, Claire, David (tous les David), Medhi, Alain et tous les autres, c'était super de travailler là-dessus avec vous et de partager toutes ces réunions du vendredi. J'espère que ce projet ira très loin.

Et puis un dernier mot pour mes parents qui ont toujours été là pour moi et m'ont toujours soutenu, même quand je les abandonne pour partir à Montpellier, à Oslo ou bientôt à Liverpool! Merci pour tout. Et à mes amis aussi qui sont toujours là, Estelle : pool party pour fêter ça?, Arno : on se voit au pub, Aubin : check phytoplancton, see you in the U.K., guys;)

Il ne me reste plus qu'à vous souhaiter bonne lecture en paraphrasant ce que Julien m'a dit quand je suis arrivée en thèse il y a 3 ans :

"Tu verras, la Méditerranée, c'est bien" :)

Table des matières

Liste des Abréviations				13	
1	Intr	oduct	ion générale	15	
2	Eta	t de l'	art	19	
	2.1	Prései	ntation générale de la Méditerranée	19	
	2.2	Descr	iption de la circulation des masses d'eau en Méditerranée	20	
		2.2.1	Généralités	20	
		2.2.2	Les eaux de surface	21	
		2.2.3	Les eaux intermédiaires	21	
		2.2.4	Les eaux de fond	23	
		2.2.5	Les événements transitoires affectant la circulation	23	
	2.3	Princi	ipales caractéristiques biogéochimiques de la Méditerranée	24	
		2.3.1	La Méditerranée : Mer oligotrophe	24	
		2.3.2	Description du rapport N/P particulier en Méditerranée	26	
		2.3.3	Description de la productivité planctonique spécifique de la Méditerranée	28	
	2.4	Rappe	els des principales sources externes de nutriments en Méditerranée	28	
		2.4.1	Les apports Atlantiques	28	
		2.4.2	L'apport de nutriments par les fleuves	29	
		2.4.3	Les apports de nutriments par l'atmosphère	30	
	2.5	Appo	rts de nutritifs par les aérosols et leurs conséquences en mer Méditerranée	31	
		2.5.1	Sources d'aérosols dans le bassin méditerranéen	31	
		2.5.2	Les mesures du dépôt d'aérosols en Méditerranée	33	
		2.5.3	Devenir des aérosols lors du dépôt en milieu marin	34	
	2.6	La mo	odélisation de la biogéochimie de la Méditerranée	39	
	2.7	Plan e	et objectifs de la thèse	40	
3	Pré	sentat	ion synthétique du modèle couplé physique-biogéochimie NEMOMED12/Pl	ISCES 43	
	3.1	Le mo	odèle physique NEMOMED12	44	
		3.1.1	Les hypothèses principales du modèle physique	44	
		3.1.2	Configuration méditerranéenne MED12	45	
		3.1.3	Description des forçages atmosphériques	45	
		3.1.4	Les conditions aux frontières	45	
		3.1.5	Les conditions initiales	46	
		3.1.6	Caractéristiques principales de la simulation physique	46	
	3.2	Le mo	odèle biogéochimique PISCES	47	
		3.2.1	Variables d'intérêt et équations	47	
		3.2.2	Apports externes de nutriments	52	
		3.2.3	Conditions initiales	56	

	3.3	Mise à l'équilibre des variables du modèle : le spin–up	56
4	Ada du (4.1	aptation du modèle biogéochimique NEMOMED12/PISCES pour l'étude des effets dépôt atmosphérique Comparaison du dépôt de poussières naturelles simulées par deux modèles atmosphériques	63
		régionaux : ALADIN–Climat et RegCM4	64
		4.1.1 Contexte	64
		4.1.2 Le modèle ALADIN-Climat	65
		4.1.3 Le modèle RegCM	65
		4.1.4 Bilan des quantités de poussières désertiques apportées sur le bassin	65
		4.1.5 Comparaison des dépôts secs et humides	68
	4.2	4.1.6 Comparaison des proportions de particules de petite taille	70
		poussières	72
	4.3	Modifications apportées au modèle PISCES pour améliorer la représentation du dépôt d'azote	73
		4.3.1 Présentation du modèle de dépôt d'azote	73
		4.3.2 Développement du modèle PISCES pour prendre en compte le dépôt d'ammonium atmosphérique	77
	4.4	Caractéristiques générales des simulations longues effectuées avec NEMOMED12/PISCES	77
		4.4.1 Présentation des différentes simulations	77
		4.4.2 Analyse des évolutions interannuelles des traceurs biogéochimiques	78
		4.4.3 Comparaison des résultats des simulations avec des observations	85
5	Sim thro 5.1	nulation des effets du dépôt atmosphérique de phosphate naturel et d'azote an- opique avec le modèle NEMOMED12/PISCES Article : Modélisation des effets du dépôt atmosphérique d'azote et de phosphate issu des poussières sur les bilans de nutriments et de production biologique de la Méditerranée	95
	F 0	(Richon et al., 2017b) \ldots \ldots \ldots \ldots	96
	5.2	Effets complementaires du depot mis en evidence	110
		5.2.1 Effets sur les initiations en nutriments	110
		5.2.2 Mise en evidence des enets à court terme du depot atmospherique	121
6	\mathbf{Sim}	nulation des effets du dépôt d'aérosols phosphatés issus de poussières et de la	L
	con	abustion sur la biogéochimie de la Méditerranée Madifications du madèle DISCES nouvrentégenter les sources atmosphériques de phosphete	125
	0.1	iscu de la combustion	196
		6.1.1 Drécentation du modèle de dépôt de phoephore	120
		6.1.2 Modifications apportées au modèle DISCES pour prondre en compte les pouvelles	120
		0.1.2 Modulications apportees au modele F15CE5 pour prendre en compte les nouvelles	191
	6.2	Article en révision : Modélisation des effets biogeochimiques du dépôt de phosphate atmo- sphérique issu des poussières désertiques et de la combustion sur la Méditerranée (Richon	101
		et al., 2017a).	132
	6.3	Diagnostics supplémentaires	179
		6.3.1 Les effets potentiels du dépôt de particules d'origine biogénique et volcanique	179
		6.3.2 Effets du dépôt de phosphate sur la structure de la chaîne trophique	181
7	Un	aperçu du futur : Inclusion du dépôt d'aérosols dans un scénario d'évolution de	è
	la N	Méditerranée.	187
	7.1	Article : Réponse de la biogéochimie de la Méditerranée au scénario A2 de changement	
		climatique	188

7.2 Etude de la sensibilité future de la Méditerranée au dépôt d'aérosols .		de la sensibilité future de la Méditerranée au dépôt d'aérosols	227	
		7.2.1	Présentation des simulations	227
		7.2.2	Comparaison de l'influence du dépôt atmosphérique dans les conditions présentes	
			et futures	228
8	Dis	cussior	n et perspectives	237
	8.1	Princi	paux résultats	238
		8.1.1	Développements du modèle océanique NEMO/PISCES	238
		8.1.2	Développements des modèles atmosphériques	239
		8.1.3	Effets du dépôt d'aérosols dans le futur	241
	8.2	Perspe	ectives : Comportement non Redfieldien de la Méditerranée	242
		8.2.1	Caractéristiques principales du modèle PISCES quota	242
		8.2.2	Mise en place des simulations	244
		8.2.3	Résultats préliminaires	244
9	Con	nclusio	n générale	255

Bibliographie

261

Table des figures

1.1	Description des mésocosmes mis en places lors du projet DUNE	16
2.1	Carte des différents sous-bassins, passages, embouchures des fleuves principaux et chaînes	
	de montagnes bordant la Méditerranée.	20
2.2	Schéma de circulation des eaux en Méditerranée	22
2.3	Observation satellite de la chlorophylle de surface en Méditerranée	25
2.4	Cartes de la concentration moyenne mensuelle de chlorophylle de surface de l'année 1999	05
9.5	d'après des estimations satellites	25
2.0	Carte des différences sources de nutriments en Mediterranée et leur rapport N/P moyen .	27 21
$\frac{2.0}{2.7}$	Devenir des particules dans la colonne d'eau	01 25
2.7	Représentation schématique des effets du dépôt atmosphérique en Méditerranée	$\frac{33}{38}$
3.1	Schéma d'une grille Arakawa C	44
3.2	Représentation des fleuves dans MED12	46
3.3	Schéma du modèle PISCES	47
3.4	Evolution inter–annuelle de la décharge totale des fleuves en nitrates et phosphates	53
3.5	Profils moyens de nutriments utilisés pour la rappel dans la buffer zone	54
3.6	Carte du forçage de dépôt d'azote anthropique par défaut de PISCES	55
3.7	Evolution inter-annuelle des concentrations de nitrate et phosphate dans toute la colonne	
~ ~	d'eau pour la phase du spin-up	57
3.8	Evolution inter-annuelle des concentrations de nitrate et phosphate dans les différentes	-
2.0	couches de la colonne d'eau pour la phase du spin-up	58
3.9	Evolution inter-annuelle des concentrations de since dans les différentes couches de la	50
3 10	Évolution inter annuelle des concentrations d'organisme dans les différentes couches de la	99
3.10	colonne d'eau pour la phase du spin-up	60
3 11	Évolution inter-annuelle des concentrations de matière organique dissoute dans les diffé-	00
0.11	rentes couches de la colonne d'eau pour la phase du spin–up	61
4.1	Comparaison du dépôt de poussière naturelle mensuel de l'année 2012 avec la moyenne	
	décennale simulée avec ALADIN–Climat	66
4.2	Cycle saisonnier du dépôt de poussière simulé par ALADIN–Climat et RegCM	67
4.3	Carte du dépôt total de poussières simulés par ALADIN–Climat et RegCM sur l'année 2012	67
4.4	Indice de dépôt humide sur l'année 2012	68
4.5	Cartes de l'indice I	69
4.6	Proportions de particules sub-microniques dans le dépôt	70
4.7	Evolution de l'indice I des particules sub-microniques pour l'année 2012. A gauche :	
	ALADIN-Clim, a droite : RegCM	71

4.8	Série temporelle du dépôt total de poussières simulé par ALADIN–Climat sur l'ensemble	
	du bassin	72
4.9	Cartes du dépôt mensuel de nitrate	74
4.10	Cartes du dépôt mensuel d'ammonium	75
4.11	Cartes du dépôt mensuel d'azote total	76
4.12	Schéma descriptif de la stratégie de modélisation utilisée.	78
4.13	Évolution inter-annuelle des concentrations de phosphate dans les différentes couches de	
	la colonne d'eau pour les runs historiques	79
4.14	Evolution inter-annuelle des concentrations de nitrate dans les différentes couches de la	
	colonne d'eau pour les simulations historiques	80
4.15	Evolution inter-annuelle des concentrations d'ammonium dans les différentes couches de	
	la colonne d'eau pour les simulations historiques	81
4.16	Evolution inter-annuelle de l'alcalinité totale dans les différentes couches de la colonne	
	d'eau pour les simulations historiques	82
4.17	Évolution inter-annuelle des concentrations de NCHL dans les différentes couches de la	
	colonne d'eau pour les simulations historiques	83
4.18	Évolution inter–annuelle du rapport N/P moyen en Méditerranée dans toutes les simulations	84
4.19	Profils moyens à DYFAMED de PO ₄	86
4.20	Profils moyens à DYFAMED de NO ₃	87
4.21	Profils moyens à DYFAMED de Chlorophylle	88
4.22	Profils moyens dans la zone Nord levantine	89
4.23	Profils moyens dans la zone Sud ionienne	90
4.24	Profils moyens dans la zone Sud adriatique	91
4.25	Profils moyens dans la zone du courant algérien	92
4.26	Profils moyens dans la zone du Golfe du Lion	93
5.1	Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments au mois de février	17
$5.1 \\ 5.2$	Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments au mois de février 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments du nanophytoplancton au	17
$5.1 \\ 5.2$	Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments au mois de février 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments du nanophytoplancton au mois de juin	117
5.1 5.2	Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments au mois de février 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments du nanophytoplancton au mois de juin	17 18
$5.1 \\ 5.2 \\ 5.3$	Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments au mois de février 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments du nanophytoplancton au mois de juin	17
5.1 5.2 5.3	Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments au mois de février 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments du nanophytoplancton au mois de juin	17 18 19
5.15.25.35.4	Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments au mois de février 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments du nanophytoplancton au mois de juin	117 118 119
5.1 5.2 5.3 5.4	Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments au mois de février 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments du nanophytoplancton au mois de juin	117 118 119 120
5.1 5.2 5.3 5.4 5.5	Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments au mois de février 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments du nanophytoplancton au mois de juin	117 118 119 120
 5.1 5.2 5.3 5.4 5.5 5.6 	Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments au mois de février 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments du nanophytoplancton au mois de juin	117 118 119 120
 5.1 5.2 5.3 5.4 5.5 5.6 	Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments au mois de février 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments du nanophytoplancton au 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments des diatomées au mois de 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments des diatomées au mois de 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments des bactéries au mois de 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments des bactéries au mois de 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments des bactéries au mois de 1 Evolution journalière de la concentration de NCHL moyenne dans l'ensemble du bassin en 1 Evolution journalière de la concentration de NCHL moyenne dans les bassin Adriatique et 1 Lonien-Levantin en juin 1	117 118 119 120 122
5.1 5.2 5.3 5.4 5.5 5.6 5.7	Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments au mois de février 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments du nanophytoplancton au mois de juin	117 118 119 120 122
 5.1 5.2 5.3 5.4 5.5 5.6 5.7 	Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments au mois de février 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments du nanophytoplancton au 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments des diatomées au mois de 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments des diatomées au mois de 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments des bactéries au mois de 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments des bactéries au mois de 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments des bactéries au mois de 1 Evolution journalière de la concentration de NCHL moyenne dans l'ensemble du bassin en 1 Evolution journalière de la concentration de NCHL moyenne dans les bassin Adriatique et 1 Evolution journalière des effets relatifs (%) du dépôt de N sur la concentration de NCHL 1 Evolution journalière des effets relatifs (%) du dépôt de N sur la concentration de NCHL 1	117 118 119 120 122 122
 5.1 5.2 5.3 5.4 5.5 5.6 5.7 5.8 	Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments au mois de février 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments du nanophytoplancton au mois de juin	117 118 119 120 122 122
 5.1 5.2 5.3 5.4 5.5 5.6 5.7 5.8 	Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments au mois de février \dots 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments du nanophytoplancton au mois de juin \dots 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments des diatomées au mois de juin \dots 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments des bactéries au mois de juin \dots 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments des bactéries au mois de juin \dots 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments des bactéries au mois de juin \dots 1 Evolution journalière de la concentration de NCHL moyenne dans l'ensemble du bassin en février et en juin \dots 1 Evolution journalière de la concentration de NCHL moyenne dans les bassin Adriatique et Ionien–Levantin en juin \dots 1 Evolution journalière des effets relatifs (%) du dépôt de N sur la concentration de NCHL moyenne dans les bassin Adriatique et Ionien–Levantin en juin \dots 1 Evolution journalière des effets relatifs (%) du dépôt de PO ₄ sur la concentration de NCHL moyenne dans les bassin Adriatique et Ionien–Levantin en juin \dots 1 Evolution journalière des effets relatifs (%) du dépôt de PO ₄ sur la concentration de NCHL moyenne dans les bassin Adriatique et Ionien–Levantin en juin \dots 1 Evolution journalière des effets relatifs (%) du dépôt de PO ₄ sur la concentration de NCHL moyenne dans les bassin Adriatique et Ionien–Levantin en juin \dots 1 Evolution journalière des effets relatifs (%) du dépôt de PO ₄ sur la concentration de NCHL	117 118 119 120 122 122 122
 5.1 5.2 5.3 5.4 5.5 5.6 5.7 5.8 	Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments au mois de février \dots 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments du nanophytoplancton au mois de juin \dots 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments des diatomées au mois de juin \dots 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments des bactéries au mois de juin \dots 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments des bactéries au mois de juin \dots 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments des bactéries au mois de juin \dots 1 Evolution journalière de la concentration de NCHL moyenne dans l'ensemble du bassin en février et en juin \dots 1 Evolution journalière de la concentration de NCHL moyenne dans les bassin Adriatique et lonien-Levantin en juin \dots 1 Evolution journalière des effets relatifs (%) du dépôt de N sur la concentration de NCHL moyenne dans les bassin Adriatique et Ionien-Levantin en juin \dots 1 Evolution journalière des effets relatifs (%) du dépôt de PO ₄ sur la concentration de NCHL moyenne dans les bassin Adriatique et Ionien-Levantin en juin \dots 1 Evolution journalière des effets relatifs (%) du dépôt de PO ₄ sur la concentration de NCHL moyenne dans les bassin Adriatique et Ionien-Levantin en juin \dots 1 Evolution journalière des effets relatifs (%) du dépôt de PO ₄ sur la concentration de NCHL	117 118 119 120 122 122 122 123
 5.1 5.2 5.3 5.4 5.5 5.6 5.7 5.8 6.1 	Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments au mois de février \dots 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments du nanophytoplancton au mois de juin \dots	117 118 119 120 122 122 123 124
 5.1 5.2 5.3 5.4 5.5 5.6 5.7 5.8 6.1 6.2 	Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments au mois de février \dots 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments du nanophytoplancton au mois de juin \dots	117 118 119 120 122 122 123 123 124
5.1 5.2 5.3 5.4 5.5 5.6 5.7 5.8 6.1 6.2	Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments au mois de février \dots 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments du nanophytoplancton au mois de juin \dots 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments des diatomées au mois de juin \dots 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments des bactéries au mois de juin \dots 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments des bactéries au mois de juin \dots 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments des bactéries au mois de juin \dots 1 Evolution journalière de la concentration de NCHL moyenne dans l'ensemble du bassin en février et en juin \dots 1 Evolution journalière de la concentration de NCHL moyenne dans les bassin Adriatique et Ionien–Levantin en juin \dots 1 Evolution journalière des effets relatifs (%) du dépôt de N sur la concentration de NCHL moyenne dans les bassin Adriatique et Ionien–Levantin en juin \dots 1 Evolution journalière des effets relatifs (%) du dépôt de PO ₄ sur la concentration de NCHL moyenne dans les bassin Adriatique et Ionien–Levantin en juin \dots 1 Dépôt total de poussières naturelles simulé par LNDz–INCA 1 Cartes du dépôt mensuel de phosphore issu des poussières naturelles simulé par LMDz– INCA sur l'année 2005 1	117 118 119 120 122 122 123 123 124 127
5.1 5.2 5.3 5.4 5.5 5.6 5.7 5.8 6.1 6.2 6.3	Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments au mois de février \dots 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments du nanophytoplancton au mois de juin \dots 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments des diatomées au mois de juin \dots 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments des bactéries au mois de juin \dots 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments des bactéries au mois de juin \dots 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments des bactéries au mois de juin \dots 1 Evolution journalière de la concentration de NCHL moyenne dans l'ensemble du bassin en février et en juin \dots 1 Evolution journalière de la concentration de NCHL moyenne dans les bassin Adriatique et Ionien–Levantin en juin \dots 1 Evolution journalière des effets relatifs (%) du dépôt de N sur la concentration de NCHL moyenne dans les bassin Adriatique et Ionien–Levantin en juin \dots 1 Evolution journalière des effets relatifs (%) du dépôt de PO ₄ sur la concentration de NCHL moyenne dans les bassin Adriatique et Ionien–Levantin en juin \dots 1 Dépôt total de poussières naturelles simulé par LNDz–INCA \dots 1 Cartes du dépôt mensuel de phosphore issu des poussières naturelles simulé par LMDz– INCA sur l'année 2005 \dots 1 Cartes du dépôt mensuel de phosphore issu de la combustion simulé par LMDz–INCA sur	117 118 119 120 122 122 123 124 127 128
5.1 5.2 5.3 5.4 5.5 5.6 5.7 5.8 6.1 6.2 6.3	Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments au mois de février 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments du nanophytoplancton au 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments des diatomées au mois de 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments des diatomées au mois de 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments des bactéries au mois de 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments des bactéries au mois de 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments des bactéries au mois de 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments des bactéries au mois de 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments des bactéries au mois de 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments des bactéries au mois de 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments des bactéries au mois de 1 Evolution journalière de la concentration de NCHL moyenne dans les bassin Adriatique et 1 Evolution journalière des effets relatifs (%) du dépôt de N sur la concentration de NCHL 1 moyenne dans les bassin Adriatique et Ionien–Levantin en juin 1 Evolution journalière des effets relatifs (%) du dépôt de PO4 sur la concentration de NCHL	117 118 119 120 122 122 123 124 127 128
5.1 5.2 5.3 5.4 5.5 5.6 5.7 5.8 6.1 6.2 6.3 6.4	Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments au mois de février 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments du nanophytoplancton au mois de juin	117 118 119 120 122 122 123 124 127 128 129
5.1 5.2 5.3 5.4 5.5 5.6 5.7 5.8 6.1 6.2 6.3 6.4	Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments au mois de février \dots 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments du nanophytoplancton au mois de juin \dots	117 118 119 120 122 122 123 124 127 128 129
5.1 5.2 5.3 5.4 5.5 5.6 5.7 5.8 6.1 6.2 6.3 6.4 6.5	Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments au mois de février \dots 1 Effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments du nanophytoplancton au mois de juin \dots	117 118 119 120 122 122 123 124 123 124 127 128 129 130 180

6.6	Valeurs du paramètre SCI dans les 10 premiers mètres pour l'été (JJA) 2005 dans les 3	
	simulations	182
6.7	Profils verticaux de la proportion de diatomées à la station DYFAMED	183
6.8	Profils verticaux de la proportion de mésozooplancton à la station DYFAMED	184
7.1	Trajectoires d'émission décrits par le GIEC	188
7.2	Effets relatifs du dépôt d'azote sur la biogéochimie de surface	230
7.3	Cartes des effets relatifs du dépôt d'azote total sur la productivité primaire au mois de juint	231
7.4	Effets relatifs du dépôt de phosphate sur la biogéochimie de surface	233
7.5	Cartes des effets relatifs du dépôt de phosphate sur la productivité primaire au mois de juint	234
8.1	Evolution de la concentration moyenne de NO ₃ en surface dans l'ensemble de la Méditer-	
	ranée dans le modèle PISCES quota	245
8.2	Concentration moyenne de NO_3 pour la 15 ème année de spin–up sur la section BOUM	247
8.3	Concentration moyenne de PO_4 pour la 15ème année de spin–up sur la section BOUM	248
8.4	Cycle saisonnier de la production de chlorophylle de surface dans les simulations quota var	
	et quota fixe	249
8.5	Cycle saisonnier de la production de chlorophylle de surface dans les simulations historiques	
	PISCES V2	250
8.6	Chlorophylle totale en surface dans les simulations quota var et quota fixe	250
8.7	Cartes de la production primaire de chanque groupe phytoplanctonique	251
8.8	Cycle saisonnier de la production primaire de chaque groupe phytoplanctonique	252

Liste des tableaux

2.1	Estimations des flux nets de nutriments à Gibraltar	29
4.1	Apports en nutriments par les poussières en Méditerranée	72
$5.1 \\ 5.2$	Constantes de demi–saturation du phytoplancton pour les nutriments	116 120
$\begin{array}{c} 6.1 \\ 6.2 \end{array}$	Hypothèses utilisées pour l'apport de phosphate par différentes sources atmosphériques Contribution relative du dépôt de phosphore issu de chacune des sources aux apport totaux externes en phosphate	131 181
7.1	Tableau de description des simulations	227
$8.1 \\ 8.2$	Descriptions des simulations effectuées avec le modèle PISCES quota	$\begin{array}{c} 244\\ 245 \end{array}$

Liste des Abréviations

AdDW Adriatic Deep Water

- AW Atlantic Waters
- BiOS Bimodal Oscillating System
- CDW Cretan Deep Water
- DCM Deep Chlorophyl Maximum
- DIC Dissolved Inorganic Carbon
- DIN Dissolved Inorganic Nitrogen
- DIP Dissolved Inorganic Phosphorus
- DOC Dissolved Organic Carbon
- DON Dissolved Organic Nitrogen
- DOP Dissolved Organic Phosphorus
- DVM Diel Vertical Migration
- EMDW Eastern Mediterranean Deep Water
- EMT Eastern Mediterranean Transient
- GOC Gross Organic Carbon
- GON Gross Organic Nitrogen
- GOP Gross Organic Phosphorus
- LIW Levantine Intermediate Water
- LNLC Low Nutrient Low Chlorophyll
- MOW Mediterranean Outflowing Water
- NIG North Ionian Gyre
- NPD Nitrate Phytoplankton Detritus
- OGCM Ocean General Circulation Models
- PAR Photosynthetically Active Radiation
- POC Particulate Organic Carbon
- PON Particulate Organic Nitrogen
- POP Particulate Organic Phosphorus

- RCP Representative Concentration Pathways
- SCI Size Class Index
- SSH Sea Surface Height
- WMDW Western Mediterranean Deep Water
- WMT Western Mediterranean Transition
- WOA World Ocean Atlas

Chapitre 1

Introduction générale

L'objectif de cette étude est d'examiner les effets du dépôt d'aérosols sur les cycles biogéochimiques de la mer Méditerranée.

La mer Méditerranée est une mer semi-fermée qui s'étend sur une surface de 2,5 millions de km^2 et qui représente moins de 1 % du volume de l'océan global. Pourtant, la Mare Nostrum renferme environ 9~% de la biodiversité marine mondiale. Malgré cette richesse spécifique exceptionnelle, la Méditerranée est l'une des mers les plus pauvres en nutriments du monde (Sverdrup et al., 1942). Cette région a la particularité d'être extrêmement oligotrophe (c'est-à-dire qu'elle contient peu de nutriments disponibles et supporte une croissance biologique faible). Parce que la Méditerranée est un bassin semi-fermé, elle est sensible aux apports externes de nutriments. En effet, sa position géographique particulière, au carrefour de trois continents et à proximité de centres urbains très denses et du plus grand désert du monde, la rend potentiellement sensible aux apports externes, par les rivières et par dépôt atmosphérique. De plus, le bassin méditerranéen est particulièrement sensible aux changements climatiques. Il est ce qu'on appelle un "point chaud" ("hot-spot" en anglais) du changement climatique (Giorgi, 2006). Les changements les plus probables dans la région méditerranéenne sont une diminution des pluies et une augmentation de la température. Ces changements climatiques pourraient entraîner entre autres une évolution des apports atmosphériques à la Méditerranée et en particulier des apports d'aérosols. Toutefois, les effets du dépôt atmosphérique sur les cycles biogéochimiques marins sont encore peu connus. Il est donc important pour caractériser ces dépôts et leurs conséquences d'améliorer leur représentation dans les modèles de biogéochimie marine. Une représentation correcte des dépôts et de leurs effets biogéochimiques dans ces modèles est nécessaire pour étudier les évolutions passées, présentes et futures des cycles biogéochimiques marins en mer Méditerranée.

Au moment de cette thèse, il existe peu d'études expérimentales sur les effets du dépôt d'aérosols sur la biogéochimie marine, bien que des flux importants de dépôt d'aérosols aient été mesurés en Méditerranée (Loÿe-Pilot et al., 1986; Guerzoni and Chester, 1996). Les expériences menées en laboratoire par exemple par Bonnet et al. (2005), Herut et al. (2005) et Pulido-Villena et al. (2008) montrent des effets fertilisants des poussières sahariennes sur les bactéries et le phytoplancton. Ces résultats ont conduit Guieu et al. (2010a) a mener des expériences en mésocosmes (Figure 1.1) dans la réserve marine de Scandola en Corse (France, mer de Ligure). Ces auteurs ont étudié les effets du dépôt d'aérosols sur plusieurs paramètres biogéochimiques. Ces expériences ont porté en particulier sur le dépôt de poussières en provenance du Sahara qui est une des sources principales d'aérosols pour la Méditerranée. Cette étude a permis d'observer qu'après ajout de poussières sahariennes, la productivité phytoplanctonique a augmenté significativement quelques heures après le dépôt. Cette augmentation s'est prolongée durant plusieurs jours. Par ailleurs, tous les compartiments planctoniques semblent avoir été impactés par le dépôt. En particulier, la pro-

duction bactérienne a fortement augmenté et de nombreux effets d'agrégation ont entraîné une forte augmentation de la vitesse de sédimentation des particules (Wagener et al., 2010). De plus, cette étude expérimentale a permis de mettre en évidence la diversité et la complexité des effets du dépôt d'aérosols sur la biogéochimie de la Méditerranée.



FIGURE 1.1 – Présentation des mésocosmes mis en place durant le projet DUNE. Figure tirée de Guieu et al. (2014b).

Toutefois, les effets du dépôt atmosphérique sur la production biologique sont représentés de manière simplifiée dans les modèles de biogéochimie marine. Des expériences de modélisation à l'échelle de l'océan global ont montré que les modèles constituent un outil pour étudier les effets du dépôt atmosphérique sur les cycles biogéochimiques marins. Guieu et al. (2014a) ont utilisé le modèle couplé physique-biogéochimie NEMO/PISCES (Aumont et al., 2015) afin d'étudier les effets du dépôt d'aérosols (en particulier d'azote et de poussières désertiques) sur la biogéochimie de l'océan global. Les simulations ont montré que la prise en compte du dépôt atmosphérique dans ce modèle de biogéochimie conduit à une augmentation de la concentration de chlorophylle de 36 % en moyenne dans l'ensemble des zones oligotrophes de l'océan. De plus, cette première étude à l'échelle globale a permis de montrer qu'il est possible de reproduire certains des effets biogéochimiques du dépôt d'aérosols avec le modèle NEMO/PISCES. Toutefois, ce modèle ne représente que très simplement la chaîne trophique et le devenir des particules dans la colonne d'eau. C'est pourquoi une réponse plus faible de la production bactérienne a été observée dans le modèle par rapport aux observations expérimentales. De plus, la configuration globale basse résolution de ce modèle (2°, soit environ 200 km) ne permet pas d'étudier avec précision la réponse spécifique de la Méditerranée

qui est pourtant une région particulièrement sensible au dépôt atmosphérique.

Bien que le flux d'aérosols déposé en Méditerranée soit estimé à plusieurs centaines de milliers de tonnes par an (Guerzoni and Chester, 1996), il n'existe pas d'étude de modélisation des effets de ce dépôt à l'échelle de l'ensemble du bassin. De plus, s'il existe plusieurs modèles régionaux de la biogéochimie du bassin (Baklouti et al., 2006a; Palmieri, 2014), aucun de ces modèles ne prend en compte l'atmosphère comme source de nutriments.

C'est ce qui justifie cette étude qui s'inscrit dans le cadre du projet international MISTRALS. Le programme MISTRALS (Mediterranean Integrated STudies at Regional And Local Scales) est un projet international et interdisciplinaire de recherche coordonné par l'INSU dédié à "la compréhension du fonctionnement environnemental du bassin méditerranéen sous la pression du changement global pour en prédire l'évolution future" (http://www.mistrals-home.org/). Il s'articule autour de 8 projets coordonnés, chacun dédié à un volet spécifique de la Méditerranée. Parmi ces projets, ChArMEx est dédié à l'étude de l'atmosphère, sa composition et son évolution face aux changements climatiques. Le projet MerMEx vise à étudier les cycles biogéochimiques de la Méditerranée et ses évolutions. Chacun de ces projets associe l'acquisition et l'analyse de données avec la modélisation à l'échelle régionale et à l'échelle de l'ensemble du bassin afin de pouvoir comprendre les influences climatiques sur le fonctionnement de la Méditerranée dans son ensemble. Un des enjeux de ces projets est de comprendre l'impact des apports atmosphériques sur la biogéochimie de la mer Méditerranée. L'étude présente consiste à modéliser les effets du dépôt de différents aérosols sur la biogéochimie de la Méditerranée dans les conditions présentes et futures avec un modèle régional haute résolution. Il existe au moment de cette thèse un nombre limité de données sur le dépôt d'aérosols en Méditerranée. De plus, les résultats de la modélisation du dépôt atmosphérique sur le bassin sont récents (Nabat et al., 2012), ce qui ne permet de prendre en compte qu'un nombre de sources limité. C'est pourquoi les premières modifications d'un modèle biogéochimique de la Méditerranée permettront de simuler les effets du dépôt de nutriments issus d'un nombre réduit de sources atmosphériques, bien qu'il existe de nombreuses sources naturelles et anthropiques de nutriments qui peuvent être apportées par l'atmosphère vers la Méditerranée.

La question qui motive ce travail est l'étude des effets du dépôt d'aérosols sur la biogéochimie de l'ensemble de la Méditerranée. C'est pour cela que notre étude se place à l'interface des projets ChArMEx et MerMex. Nous utilisons au cours de ce travail des données, des modèles et des expertises de ces 2 communautés pour comprendre au mieux les conséquences du dépôt d'aérosols sur la biogéochimie de la Méditerranée.

La démarche a consisté dans un premier temps à adapter le modèle couplé dynamique et biogéochimique de la Méditerranée NEMOMED12/PISCES pour l'étude des effets du dépôt atmosphérique. Pour cela nous avons sélectionné les données de dépôt atmosphérique qui correspondent aux contraintes de durée et de résolution temporelle de nos simulations. En effet, nous souhaitons inclure le cycle saisonnier du dépôt de poussières désertiques et d'azote pour la première fois comme source de nutriments dans le modèle NEMOMED12/PISCES sur une longue période de temps (plusieurs dizaines d'années). Pour cela, nous avons comparé le dépôt de poussières représenté par deux modèles atmosphériques régionaux haute résolution sachant qu'il existe peu de mesures du flux de poussières déposé sur le bassin méditerranéen. Nous avons sélectionné celui de ces modèles qui représente la plus longue période de temps. Nous avons également sélectionné le seul modèle de dépôt d'azote anthropique à notre disposition qui représente le cycle saisonnier du dépôt de plusieurs espèces azotées. Puis, nous avons ajusté les paramètres du modèle NEMOMED12/PISCES afin de prendre en compte ces nouveaux dépôts atmosphériques comme sources de nutriments. Pour cela, nous avons modifié les paramètres de composition et de solubilité des nutriments apportés par les poussières par rapport à la version standard du modèle, afin qu'ils représentent de manière plus réaliste les propriétés chimiques des poussières désertiques déposées en Méditerranée. Nous avons également ajouté dans le modèle NEMOMED12/PISCES l'ammonium atmosphérique (NH_4) comme source de nutriments. Enfin, nous avons simulé la biogéochimie de la Méditerranée sur une période de 30 ans. Nous avons ajusté pour cela la version 3.6 du modèle NEMOMED12/PISCES pour l'étude de la Méditerranée.

Dans un second temps, nous avons analysé les simulations précédentes afin de quantifier les effets du dépôt atmosphérique d'azote anthropique et de phosphate naturel sur la biogéochimie de la Méditerranée. Pour cela, nous avons calculé des bilans afin de quantifier la contribution de l'atmosphère dans les bilans de nutriments à l'échelle du bassin. Nous avons également calculé des différences entre les différentes simulations de traceurs biologiques afin de quantifier les effets biogéochimiques du dépôt atmosphérique spécifiques à la Méditerranée. Ce travail a fait l'objet d'une publication (Richon et al., 2017b)¹. Nous avons également calculé les limitations en nutriments dans les différentes simulations afin de vérifier si le dépôt atmosphérique de nutriments a un effet sur ces limitations. Enfin, nous avons étudié les effets à court terme du dépôt atmosphérique. Pour cela, nous avons observé l'évolution journalière des concentrations des traceurs biologiques en surface dans les différentes simulations.

Dans un troisième temps nous avons poursuivi le développement du modèle en incluant la représentation de nouvelles sources naturelles et anthropiques de phosphate atmosphérique dans le modèle NE-MOMED12/PISCES. Nous avons effectué de nouvelles simulations pour quantifier et comparer les effets du dépôt de phosphate issu de différentes sources (poussières désertiques et combustion), calculé par un même modèle atmosphérique (LMDz), sur la biogéochimie de différentes régions du bassin méditerranéen. Ce travail a fait l'objet d'une publication soumise (Richon et al., 2017a). Puis nous avons analysé les effets du dépôt de phosphate atmosphérique sur la structure de la chaîne trophique (abondance relative des différentes classes de plancton) dans différentes régions méditerranéennes.

Dans le chapitre suivant, nous avons étudié la sensibilité d'une Méditerranée future plus stratifiée et plus chaude aux dépôts atmosphériques, par la mise en place d'une simulation de l'évolution des conditions biogéochimiques du bassin selon un scénario de changement climatique (A2) avec le modèle couplé NEMOMED8/PISCES. Cela nous a permis d'étudier les évolutions des conditions physiques et de la biogéochimie de l'ensemble de la Méditerranée au cours du 21ème siècle. Ce travail a fait l'objet d'une publication en préparation pour Biogeosciences. En l'absence de scénarios du dépôt atmosphérique, nous avons ensuite utilisé les champs de dépôt mensuel d'azote anthropique et naturel et de phosphate naturel comme sources de nutriments pour le modèle afin de déterminer leurs effets dans ces conditions biogéochimiques changeantes. Pour cela, nous avons comparé les effets du dépôt atmosphérique sur les concentrations de nutriments et sur les traceurs biologiques au début et à la fin du siècle.

L'ensemble des travaux réalisés au cours de cette thèse est effectué avec des modèles dont le comportement biogéochimique suit l'hypothèse de Redfield. Cette méthode permet de simplifier la formulation et l'utilisation des modèles biogéochimiques. Dans une dernière partie, nous évoquerons les développements du modèle NEMOMED12/PISCES entamés durant cette thèse afin de simuler les cycles biogéochimiques de la Méditerranée dans un contexte non redfieldien, et présenterons quelques résultats préliminaires.

^{1.} Les références bibliographiques sont ordonnées par ordre alphabétique des auteurs

Chapitre 2

Etat de l'art

2.1 Présentation générale de la Méditerranée

La Méditerranée, (du latin *mediterraneus* : "la mer au milieu des terres") est une mer semi-fermée bordée par 21 pays qui ne représente que 0,7 % de la surface de l'océan global et 0,25 % de son volume. La surface recouverte par la Méditerranée est d'environ 2,5 millions de km² et sa profondeur moyenne est de 1500 m. On y observe une grande diversité de processus physico-chimiques liés à la circulation de l'eau. Le bassin méditerranéen est également un point chaud de biodiversité. On estime que la Méditerranée abrite 9 % de la biodiversité marine mondiale et que 20 à 30 % des espèces animales comme végétales rencontrées dans cette mer sont endémiques (c'est-à-dire qu'on ne les trouve nulle part ailleurs sur Terre). L'ensemble de la région méditerranéenne constitue la première destination touristique au monde. Parce que l'ensemble du bassin connaît une forte pression démographique, la *Mare Nostrum* est à la fois la mer la plus étudiée et la plus menacée au monde.

La Méditerranée est bordée par 3 continents dont la géographie, le climat et la démographie diffèrent. Elle est reliée à l'océan Atlantique par le Détroit de Gibraltar et à la mer Noire par le Détroit des Dardanelles. Les deux bassins principaux (Est et Ouest) sont séparés par le Détroit de Sicile. Chacun des bassins principaux est découpé en différents sous-bassins représentés sur la Figure 2.1. La Méditerranée est bordée par de nombreuses chaînes de montagnes qui constituent à la fois d'importantes sources d'eau douce grâce au ruissellement, mais qui ont également pour effet de canaliser les vents autour de la Méditerranée comme le *Mistral*, la *Tramontane*, les *Etésiens* ou le *Sirocco* qui sont des vents forts et réguliers responsables de la circulation des masses d'eau côtières dans différentes régions de la Méditerranée.

Les mesures indiquent une augmentation de la température des eaux de fond du bassin Ouest d'environ 0,12°C entre 1959 et 1989 (Béthoux et al., 1990), mais cette augmentation se propage également en profondeur. Ainsi, l'ensemble des espèces de la Méditerranée est susceptible de subir les effets néfastes du changement climatique (Lejeusne et al., 2010).

De plus, la Méditerranée est bordée par des pays très industrialisés au Nord et par les pays en pleine expansion urbaine au Sud et à l'Est dont les activités constituent de potentielles menaces sur la géographie et la biogéochimie du bassin via des modifications des traits de côtes et des courants locaux ainsi que par le rejet de déchets dans la mer.

Par ailleurs, la Méditerranée a un impact sur le climat mondial car c'est une source d'eau pour l'atmosphère par l'évaporation intense du bassin. La Méditerranée peut également avoir des effets sur la circulation océanique globale car c'est une source d'eau dense importante pour l'océan Atlantique (Somot et al., 2006).



FIGURE 2.1 – Carte des différents sous-bassins, passages, embouchures des fleuves principaux et chaînes de montagnes bordant la Méditerranée.

Enfin, la Méditerranée est un bassin d'étude important car malgré sa richesse spécifique et sa biodiversité exceptionnelle, il s'agit de l'une des régions les plus pauvres en nutriments du monde. Les raisons de cette faible productivité sont encore aujourd'hui mal caractérisées et les multiples limitations en nutriments sont le sujet de nombreuses questions scientifiques.

2.2 Description de la circulation des masses d'eau en Méditerranée

2.2.1 Généralités

La circulation de l'eau dans le bassin est régulée par les vents, la température et la salinité des masses d'eau (on parle de circulation thermohaline). La salinité moyenne de l'océan global est de 35 avec une variabilité en fonction de la latitude (Sverdrup et al., 1942). La Méditerranée a une situation particulière car elle possède une salinité et une température plus fortes que l'océan global, à cause notamment de la forte évaporation (Sanchez-Gomez et al., 2011). La température ne descend pas en dessous de 12,5°C et la salinité est supérieure à 38 dans l'ensemble du bassin et dépasse même 39 dans le bassin Levantin. En Méditerranée, c'est la formation des eaux denses qui est à l'origine de la circulation. Les eaux denses se forment en hiver grâce à des échanges d'énergie avec les masses d'air (vents puissants comme *le Mistral*,

la Tramontane ou la Bora).

La Méditerranée est un bassin d'évaporation, c'est-à-dire que les pertes nettes d'eau par évaporation liées aux vents puissants qui favorisent le transfert de chaleur latente, sont supérieures aux apports de l'Atlantique, des fleuves et des précipitations combinés. Cette perte nette comprise entre 0,6 et 1 mètre d'eau par an (Béthoux, 1979; Béthoux and Gentili, 1994; Sanchez-Gomez et al., 2011) est compensée par les apports d'eau à Gibraltar. D'après Huertas et al. (2009), les eaux entrent en surface avec un débit moyen de 0,7 à 1,8 Sv (1 Sv = 10^6 m³ s⁻¹) et sortent avec un débit en moyenne plus faible (0,6 à 1,6 Sv). Le flux net moyen est entrant et estimé à 0,4 Sv (Huertas et al., 2012). Le long de leur parcours dans le bassin méditerranéen, les eaux Atlantiques entrantes se réchauffent et gagnent en salinité, ce qui a pour effet d'augmenter progressivement leur densité. Les eaux de surface vont ainsi couler dans le bassin Est (à l'Est du détroit de Sicile) et retraverser la Méditerranée en direction de l'Ouest. Les eaux intermédiaires et profondes plus denses et froides sortent de la Méditerranée par le détroit de Gibraltar. Le long de leur parcours, les eaux méditerranéennes se sont enrichies en nutriments. Le temps de résidence des eaux méditerranéennes est d'environ 80 à 100 ans. Il existe de nombreux articles décrivant en détail la circulation de la Méditerranée (e.g. Millot, 1989; Zavatarielli and Mellor, 1995; Millot and Taupier-Letage, 2005; Lebeaupin Brossier et al., 2011, 2012). Un schéma général de la circulation des eaux est donné par la Figure 2.2 et un descriptif des principales régions du bassin est donné Figure 2.1.

2.2.2 Les eaux de surface

En surface, les eaux entrantes Atlantiques (AW pour Atlantic Water) longent la côte Nord Africaine. Une partie des eaux passe le Détroit de Sicile jusqu'aux côtes israéliennes et syriennes où elles poursuivent leur trajet vers les côtes du Nord du bassin (Figure 2.2A). Après le Détroit de Sicile, une partie des eaux de surface se dirige vers le Nord pour circuler ensuite dans le bassin Adriatique. L'autre partie (majoritaire), poursuit son parcours le long des côtes Nord Africaines. La partie des eaux de surface qui ne passe pas le Détroit de Sicile est transportée le long des côtes de l'Italie vers le Nord. Ces eaux longent ensuite les côtes françaises et espagnoles puis bouclent la circulation cyclonique du bassin Ouest. Par ailleurs, de nombreux tourbillons de surface transportent une partie de ces eaux vers le centre du bassin. Certains de ces tourbillons ont une durée de vie pouvant atteindre plusieurs mois ou plusieurs années. Millot (1989) a mis en évidence l'existence de nombreux tourbillons mésoéchelle dans le bassin Ouest. Il existe par exemple une zone intense de formation de tourbillons de surface dans la région des Baléares. De plus, de nombreux tourbillons instables se forment en permanence sur le trajet des eaux de surface le long de la côté algérienne. Des techniques d'analyses d'images thermiques ont permis à Taupier-Letage (2008a) d'observer également de nombreux tourbillons de surface ayant une durée de vie de l'ordre de quelques jours le long des côtes libyennes et dans le bassin Ionien.

Une fois arrivées à l'Est du bassin (au niveau des côtes turques), les eaux n'ont plus les mêmes caractéristiques que lors de leur entrée dans le bassin. L'évaporation intense et l'augmentation de température ont rendu ces eaux plus salines et plus denses. Une partie de ces eaux va donc se propager dans le bassin Levantin et contribuer à la formation des eaux intermédiaires.

2.2.3 Les eaux intermédiaires

Les eaux formées lors de la plongée des eaux de surface dans le bassin Levantin constituent une partie importante des masses d'eau méditerranéennes : les eaux Levantines intermédiaires (ci–après nommées LIW). Ces eaux sont particulièrement chargées en nutriments et constituent la majorité des eaux intermédiaires sur l'ensemble du bassin. Elles ont également la particularité d'être les eaux les plus salées du bassin. La majorité des eaux rencontrées dans le bassin Est entre 50 et 600 mètres de profondeur est d'origine Levantine. Le schéma général de Millot and Taupier-Letage (2005) (Figure 2.2) indique que les eaux intermédiaires sont formées au large de la Turquie, elles circulent le long des côtes Sud



FIGURE 2.2 – Schéma de circulation des eaux de surface (haut), intermédiaires (milieu) et profondes (bas). Extrait de Millot and Taupier-Letage (2005).

de la mer Egée et de la mer Adriatique. La LIW constitue le lien entre les eaux du bassin Est et du bassin Ouest. A la sortie du Détroit de Sicile, les eaux intermédiaires longent les côtes italiennes vers le Nord. Une partie des eaux longe ensuite les côtes françaises et espagnoles pour ressortir au Détroit de Gibraltar tandis qu'une autre partie contourne la Sardaigne et la Corse par le Sud avant de rejoindre les côtes de la mer de Ligure. Une récente étude de Pinardi et al. (2015) a montré qu'à cette circulation

générale s'ajoutent de nombreux courants, en majorité cycloniques, entre 200 et 300 mètres de profondeur.

Lorsqu'elles passent la mer Egée, les eaux de la LIW communiquent avec d'autres eaux intermédiaires notamment d'origine crétoise et participent ensuite à la formation d'eau profonde en Adriatique. A l'Ouest du Détroit de Sicile, la LIW se trouve dans l'ensemble du bassin entre 200 et 600 mètres de profondeur. Elle effectue un trajet cyclonique le long du bassin Tyrrhénien et Liguro–Provencal. Une partie ressort par le Détroit de Gibraltar, elle est alors appelée MOW (Mediterranean Outflowing Water). L'autre partie qui ne passe pas le Détroit de Gibraltar continue son trajet cyclonique dans le bassin le long des côtes Nord africaines. En hiver, la LIW peut aussi participer à la formation des eaux profondes du bassin Ouest.

2.2.4 Les eaux de fond

Il existe 3 zones principales de formation d'eau profonde en Méditerranée : la mer Adriatique, la mer Egée et le Golfe du Lion. Ce sont les conditions climatiques hivernales et en particulier un vent froid et intense (*Bora*) venu du Nord qui créent les conditions à la formation d'eaux profondes en Adriatique. L'Adriatique constitue la source majeure d'eau profonde dans l'Est de la Méditerranée. Le mélange de cette eau froide avec la LIW saline crée des eaux encore plus denses qui coulent jusqu'au fond du bassin Est (EMDW pour Eastern Mediterranean Deep Water). Il existe 2 zones principales de formation d'eau profonde dans le bassin Est : l'Adriatique qui forme l'AdDW (Adriatic Deep Water) et la mer Egée qui forme la CDW (Cretan Deep Water) qui se déverse dans le bassin Ionien via le passage de Crête. Les eaux de fond du bassin Ouest sont formées également en hiver en majorité au niveau du Golfe du Lion. Cette zone de convection entraine les eaux de l'ensemble de la colonne d'eau vers le fond pour former les eaux intermédiaires (LIW) et les eaux de fond dans le bassin Ouest. Les eaux profondes du bassin Ouest (WMDW pour Western Mediterranean Deep Water). Il existe un mélange entre les eaux intermédiaires (LIW) et les eaux de fond dans le bassin Ouest. Les eaux profondes des 2 parties du bassin ne communiquent pas car le Détroit de Sicile est trop peu profond (400 mètres). Néanmoins ces eaux sont remontées tous les ans dans les couches intermédiaires lors de la formation hivernale des nouvelles eaux profondes et constituent un apport important de nutriments pour la surface.

2.2.5 Les événements transitoires affectant la circulation

A cette circulation générale s'ajoutent de multiples événements transitoires de plus ou moins longue durée et affectant la circulation à grande échelle.

Depuis les 20 dernières années, un phénomène transitoire de changement de la zone d'origine des eaux profondes à l'Est du bassin sont communément formées par l'arrivée massive d'eau dense en provenance du sous-bassin Adriatique. Roether et al. (1996) ont décrit pour la première fois un changement transitoire de l'origine des eaux profondes en Méditerranée appelé EMT ou Eastern Mediteranean Transient. Au début des années 1990, les eaux profondes se sont formées dans le bassin égéen. Les causes de ce changement d'origine des eaux profondes ont été l'objet de nombreuses études (e.g. Lascaratos et al., 1999; Theocharis et al., 1999; Nittis et al., 2003; Velaoras and Lascaratos, 2010; Roether et al., 2014). Parmi les hypothèses les plus citées, des hivers particulièrement froids et secs associés à des forts vents auraient entraîné de fortes anomalies de température et de salinité. Les eaux particulièrement denses ainsi formées ont remplacé temporairement les eaux Adriatiques dans les couches profondes du bassin.

Un autre phénomène transitoire affectant la circulation du bassin est a été identifié plus récemment. L'inversion périodique du gyre Nord ionien (NIG pour North Ionian Gyre), qui passe d'une circulation anti-cyclonique à cyclonique, a des conséquences sur la circulation de la mer Adriatique. En effet les eaux qui alimentent le Sud de l'Adriatique proviennent soit du bassin Levantin soit du bassin Ouest en fonction du sens de rotation du NIG. Les conséquences physiques et biologiques de cette inversion périodique appellée BiOS (Bimodal Oscillating System) sont discutées dans Civitarese et al. (2010). Un événement exceptionnel affectant la convection dans le Golfe du Lion a été observé en 2005. Cet événement nommé Western Mediterranean Transition (WMT) est caractérisé par une extension de la zone de convection du Golfe du Lion vers le Sud dans une zone qui s'étend jusqu'aux Baléares (López-Jurado et al., 2005; Schroeder et al., 2008). Cet événement est caractérisé par la formation d'eaux profondes plus chaudes et plus salées que les années précédentes (Schroeder et al., 2008). López-Jurado et al. (2005) proposent 2 hypothèses pour expliquer ce phénomène. La première est que l'hiver 2005 fût l'un des plus froids observés depuis 40 ans. Cette anomalie de température aurait créé de fortes pertes de chaleur et de flottabilité des couches de surface. La seconde hypothèse concerne les eaux présentes dans la région du Golfe du Lion cette année qui auraient eu des caractéristiques différentes en partie liées à l'advection d'eau affectée par l'EMT en provenance du bassin Est.

Des changements de circulation sur de plus longues échelles de temps ont été rapportés en Méditerranée. Ces changements peuvent entraîner des modifications importantes du fonctionnement biogéochimique du bassin. Des événements appelés sapropèles sont régulièrement observés en Méditerranée. Ils sont caractérisés par un manque d'oxygène (phénomène appelé anoxie) dans les eaux profondes. Ceci empêche la dégradation de la matière organique en profondeur et crée des couches sédimentaires caractéristiques riches en matière organique (Rohling, 1994). Ces phénomènes sont observés environ tous les 20 000 ans. Leur origine serait liée à l'intensité de la mousson asiatique qui entraîne des flux d'eau douce plus intenses sur le bassin méditerranéen (Rossignol-Strick et al., 1982). Récemment, Vadsaria et al. (2017) ont testé avec le modèle couplé LMDz–NEMOMED8 l'influence d'une augmentation du débit du Nil sur la formation du dernier sapropèle (S1), il y a environ 10 000 ans. Les résultats montrent que les modifications de la convection profonde suite à une augmentation du débit d'eau douce du Nil créent des conditions favorables à la formation de sapropèles.

2.3 Principales caractéristiques biogéochimiques de la Méditerranée

2.3.1 La Méditerranée : Mer oligotrophe

La Méditerranée est une mer oligotrophe, pauvre à la fois en nutriments et en chlorophylle, c'est ce que l'on appelle une zone « Low–Nutrients, Low–Chlorophyll » (LNLC) . D'après Longhurst et al. (1995), une région est oligotrophe lorsque sa production primaire (production de carbone par les microorganismes réalisant la photosynthèse) ne dépasse pas 0,3 à 0,4 gC m⁻² jour⁻¹. Ces zones couvriraient 60 % de la surface des océans. Les estimations de Uitz et al. (2012) à partir de données satellites confirment le caractère oligotrophe de la Méditerranée (0,19 gC m⁻² jour⁻¹ en moyenne).

On observe cependant de forts gradients de productivité en mer Méditerranée. La Figure 2.3 montre une estimation à partir de données satellitaires de la concentration moyenne de chlorophylle de surface pour la période 1997–2012. Il apparaît que les zones productives de la Méditerranée sont très peu étendues. Le bassin d'Alboran a une productivité moyenne de 0,25 gC m⁻² jour⁻¹ qui se traduit par une concentration élevée de chlorophylle, tandis que le bassin Est est qualifié d'ultraoligotrophe car sa productivité moyenne est calculée à 0,16 gC m⁻² jour⁻¹ (Uitz et al., 2012). Dans le reste du bassin, seuls le Golfe du Lion et les embouchures de fleuves connaissent une productivité moyenne élevée (dépassant les 0,5 mg Chl m⁻³).

Même si la Méditerranée est peu productive tout au long de l'année, elle connaît des variations saisonnières de productivité que l'on retrouve dans pratiquement toutes les régions du globe. La Figure 2.4 montre les estimations satellites mensuelles de la chlorophylle de surface en Méditerranée. L'hiver est caractérisé par la présence de vents forts qui entraînent des mélanges verticaux (Lebeaupin Brossier et al., 2011). Les nutriments contenus dans les couches profondes sont ramenés en surface mais la disponibilité



FIGURE 2.3 – Carte de la concentration moyenne de chlorophylle dans les 10 premiers mètres. Synthèse d'observations satellite MyOcean Product, moyenne 1997–2012 (http://marine.copernicus.eu).



FIGURE 2.4 – Cartes de la concentration moyenne mensuelle de chlorophylle de surface de l'année 1999. Estimations à partir des données SeaWIFS. Figure issue de Bosc et al. (2004).

de la lumière limite la productivité primaire. Au printemps, la présence de nutriments biodisponibles à la surface associée aux conditions de température et de luminosité favorables permettent le déroulement d'un phénomène appelé floraison printanière (*Spring bloom* en anglais). Ce terme désigne l'augmentation rapide de la concentration de phytoplancton observée au printemps dans les zones de hautes et moyennes latitudes. En Méditerranée, la période la plus productive se situe entre mars et mai (Bosc et al., 2004; d'Ortenzio and Ribera d'Alcalà, 2009). Durant l'été, la chaleur de l'atmosphère provoque un échauffement de la couche de surface (D'Ortenzio et al., 2005). La différence de densité induite est telle que les échanges verticaux sont quasiment inexistants tout au long de l'été. Cette période est la moins productive de la Méditerranée. Elle est appelée "période d'oligotrophie" et a lieu entre juin et octobre. La couche de mélange est réduite et les nutriments en surface sont épuisés. Durant cette période, la disponibilité du phosphate limite la production des bactéries et du phytoplancton dans la majeure partie du bassin (Ridame, 2001; Krom et al., 2010).

Les observations de la campagne BOUM (Moutin et al., 2012) ont permis de mettre en évidence la présence d'un maximum de productivité en sub–surface caractéristique de la Méditerranée appelé DCM ou *Deep Chlorophyl Maximum*. Ce maximum de productivité situé à une centaine de mètres de profondeur en moyenne a été observé par Berland et al. (1987) mais est resté jusqu'à présent peu étudié. Néanmoins, la présence d'une forte production biologique au niveau de la limite inférieure de la couche euphotique relativise l'image de désert marin de la Méditerranée. Toutefois, les couches profondes ne sont pas visibles pour les satellites et les études du DCM sont encore aujourd'hui rares.

D'après Crispi et al. (2001) l'export de matière en profondeur ainsi que le sens de circulation général dans le sens inverse des aiguilles d'une montre de la Méditerranée sont responsables du maintien de l'oligotrophie du bassin. En effet, les organismes du bassin Ouest reçoivent des nutriments en surface en provenance de l'Atlantique. La consommation de ces nutriments entraîne un appauvrissement des eaux de surface et un enrichissement relatif des eaux de fond (par reminéralisation). Les eaux de surface qui entrent dans le bassin Est par le Détroit de Sicile sont donc déjà pauvres et l'accumulation de nutriments dans les couches intermédiaires et profondes continue donc de s'accentuer le long du trajet des eaux méditerranéennes. Les différences de productivité observées entre le bassin Ouest et le bassin Est sont également dues aux différences de décharges de nutriments. Le bassin Ouest reçoit plus de nutriments en provenance du Détroit de Gibraltar et des rivières que le bassin Est.

2.3.2 Description du rapport N/P particulier en Méditerranée

Les eaux profondes de l'océan global ont une caractéristique commune : le rapport entre les concentrations des principaux nutriments (C/N/P/Si) est remarquablement constant (Redfield, 1934). Le rapport moyen de C/N/P est de 106/16/1 pour l'océan global, il est appelé rapport de Redfield. Cette valeur est retrouvée en profondeur dans la majorité des zones océaniques. Elle est le résultat de la consommation et du recyclage des nutriments par la biologie dans la colonne d'eau ainsi que de la reminéralisation en profondeur. L'hypothèse de Redfield est que le plancton utilise les nutriments dans ces proportions pour croître.

En Méditerranée, le rapport N/P diffère du rapport de Redfield. Au lieu de 16, il est en moyenne égal à 24 sur l'ensemble du bassin et jusqu'à 29 dans l'Est du bassin (Berland et al., 1980; Béthoux et al., 1992; Kress and Herut, 2001; Krom et al., 2005). Cependant, Pujo-Pay et al. (2011) ont montré grâce aux données récoltées sur le transect Est-Ouest de la campagne BOUM (Moutin et al., 2012) que le rapport N/P pouvait varier en fonction de la méthode de calcul. En effet, avec la méthode de Redfield (1934) qui consiste à calculer le rapport entre les concentrations molaires d'azote et de phosphore, on retrouve une valeur différente du rapport N/P (27,7). En revanche en calculant la pente de la droite de régression entre les concentrations de N et P (sur la verticale et sur le transect de la croisière BOUM), Pujo-Pay et al. (2011) retrouvent un rapport N/P moyen de 17,7 dans les eaux profondes méditerranéennes, ce qui est très proche du rapport de Redfield.

Il existe différentes hypothèses sur les causes du fort rapport N/P en Méditerranée. La première, défendue par Béthoux and Copin-Montégut (1986) et Béthoux et al. (1998), affirme que le rapport N/P de la Méditerranée provient du fort excès d'azote dans le bassin sous l'effet de la fixation importante de N₂ par les organismes diazotrophes (Rahav et al., 2013). La seconde hypothèse défendue par Krom et al. (1991) et Krom et al. (2010) affirme que ce sont les sources externes de nutriments qui créent le déséquilibre en N et P. En effet, les sources externes de nutriments ont toutes un rapport N/P très supérieur au rapport de Redfield. Le rapport N/P supposé des sources externes de nutriments pour la Méditerranée est présenté sur la Figure 2.5 extraite de Durrieu de Madron et al. (2011).



FIGURE 2.5 – Carte des différentes sources de nutriments en Méditerranée et leur rapport N/P moyen. Figure tirée de Durrieu de Madron et al. (2011).

Quelles que soient les causes de ce déséquilibre, le fort rapport N/P de la Méditerranée a des conséquences sur la biogéochimie du bassin. La présence d'azote en fort excès créé un manque relatif d'autres nutriments. En particulier, de nombreuses études montrent que la plupart des zones de la Méditerranée sont limitées en phosphate (e.g. Berland et al., 1980; Diaz et al., 2001; Moutin and Raimbault, 2002; Tanaka et al., 2011). Des études montrent que les bactéries hétérotrophes sont limitées en phosphate principalement durant la période estivale tandis que le phytoplancton peut être colimité par N et P. Enfin, de rares études montrent une limitation par N. Charles et al. (2005) observent un rapport N/P inférieur à 10 (descendant jusqu'à 5) en fin d'été dans le Golfe du Lion suite à de fortes décharges d'eau douce en provenance des fleuves. De plus, la seule forme biodisponible du phosphore est le phosphate dissout (PO₄). Contrairement à l'azote dont la forme gazeuse (N₂) peut être consommée par des bactéries appelées diazotrophes. Une des conséquences de cette limitation en phosphate dans le bassin est une forte compétition interspécifique pour le nutriment le plus limitant. Dans ces cas, on observe une domination de la production primaire par les petits organismes : bactéries, picophytoplancton et nanophytoplancton (Sammartino et al., 2015).

2.3.3 Description de la productivité planctonique spécifique de la Méditerranée

Uitz et al. (2012) observent que les assemblages planctoniques en Méditerranée sont dominés par des petits organismes (nano et picophytoplancton). Les plus petits organismes ont un avantage compétitif dans des conditions de faible disponibilité en nutriments grâce à leur rapport surface/volume élevé. En effet, la croissance du phytoplancton est déterminée par les concentrations en nutriments dans la cellule ainsi que dans le milieu. La diffusion passive des nutriments à travers la membrane des cellules phytoplanctoniques donne un avantage aux petits organismes qui, dans des conditions de limitations en nutriments, absorbent plus rapidement les nutriments grâce à leur plus grande surface de contact avec le milieu (relativement à la taille de l'organisme). Les études de Sammartino et al. (2015) confirment les observations de Uitz et al. (2012) et montrent que la chlorophylle observée par les satellites est produite en majorité (> 60 %) par le picophytoplancton (< 2 μ m). En particulier, le picophytoplancton est largement dominant dans l'ensemble du bassin en été. En revanche, les observations montrent que les diatomées (groupe phytoplanctonique regroupant des espèces généralement de large diamètre et avant la particularité de former des enveloppes de silice) sont dominantes dans les zones de forte productivité. Sammartino et al. (2015) observent une majorité de diatomées dans le Golfe du Lion, la mer d'Alboran, le Golfe de Gabès ainsi qu'aux embouchures des fleuves principaux (Pô et Nil). De plus, les observations de la campagne BOUM (Moutin et al., 2012) ont montré que les diatomées sont majoritaires en sub-surface au niveau du DCM (vers 100 mètres de profondeur).

2.4 Rappels des principales sources externes de nutriments en Méditerranée

La majorité des nutriments utilisés pour la croissance biologique du bassin provient du recyclage interne des nutriments qui sont ramenés aux couches supérieures grâce à la circulation verticale (phénomène appelé 'upwelling'). Toutefois, une partie importante des bilans de matière est apportée par des sources extérieures au bassin.

2.4.1 Les apports Atlantiques

L'unique connexion entre la Méditerranée et l'océan global se situe au niveau du Détroit de Gibraltar. Cette connexion est la source principale d'eau et de nutriments pour le bassin. Les flux de nutriments qui entrent par le Détroit de Gibraltar ont un impact sur l'ensemble des concentrations en nutriments du bassin (Huertas et al., 2012).

Le flux d'eau entrant à Gibraltar est plus important que le flux sortant. Pourtant, la plupart des flux de nutriments inorganiques ne suivent pas cette tendance. En effet, la Méditerranée est un bassin de reminé-ralisation : c'est-à-dire qu'il existe un fort flux de matière organique entrant en surface et un fort flux de nutriments inorganiques sortant dans la LIW. En conséquence, il existe une perte nette des principaux nutriments inorganiques vers l'Atlantique (flux négatifs) (voir Huertas et al., 2012, et références ci-après).

Les flux de nutriments échangés au Détroit de Gibraltar sont estimés par multiplication des concentrations moyennes relevées dans les eaux de surface et profondes du Détroit par le flux d'eau mesuré. Les flux d'eau entrant et sortant à Gibraltar varient du simple au double selon les saisons : entre 0,80 et 1,64 Sv pour l'AW, et entre -0,76 et -1,57 Sv pour la MOW, correspondant à un flux net estimé entre -0,04 et -0,07 Sv (Béthoux et al., 1999; Lafuente et al., 2000; Huertas et al., 2009; Jordà et al., 2017). Avec ces flux varient les estimations des quantités de matière échangée. Coste et al. (1988) estiment qu'il existe un déficit en phosphate et nitrate d'environ 10 % entre les eaux sortantes et entrantes et un déficit de près de 50 % pour la silice. Toujours d'après ces auteurs, ces déficits seraient compensés par les importants flux de nutriments apportés par les fleuves. Seul le flux net de carbone organique dissout (DOC pour Dissolved Organic Carbon) est positif (entrant). Les flux de nutriments mesurés sont résumés dans le Tableau 2.1.

Nutriment	${ m flux \ net} \ (10^9 \ { m mol} \ { m an}^{-1})$	Références
PO ₄	-4,8 à -2,5	Gomez et al. (2000) ; Huertas et al. (2012)
NO_3	-139 à -48	Gomez et al. (2000) ; Huertas et al. (2012)
DIC (Carbone Inorganique Dissout)	-2083	Huertas et al. (2009)
Si	-80	Gomez et al. (2000)
Alcalinité totale	-1333	Huertas et al. (2009)
Carbone anthropique	+350	Huertas et al. (2009)

TABLE 2.1 – Estimations des flux nets de nutriments à Gibraltar. Les valeurs données sont les valeurs minimum et maximum relevées dans l'ensemble des références indiquées. Les valeurs négatives indiquent un flux net sortant vers l'Atlantique. Les valeurs pour l'alcalinité et le carbone anthropique sont données en moles de C.

Enfin, les échanges à Gibraltar permettent aussi l'intrusion de plancton en Méditerranée. Reul et al. (2002) estiment que que plus de 5000 tonnes de carbone de biomasse planctonique sont introduites chaque jour par les courants entrant à Gibraltar (mesures effectuées en septembre 1997). Ces flux entrants sont dominés par les bactéries hétérotrophes (bactéries qui consomment de l'oxygène) et le nanophytolancton. Le flux sortant estimé est 5 fois plus faible et dominé par des organismes hétérotrophes. Néanmoins, si les échanges d'espèces entre différents océans peuvent avoir d'importantes conséquences sur les écosystèmes, les flux de plancton à Gibraltar ne semblent pas jouer un rôle important dans la productivité à l'échelle du bassin et sont très peu étudiés.

2.4.2 L'apport de nutriments par les fleuves

La Méditerranée est bordée par de nombreux fleuves qui apportent des nutriments aux zones côtières (principalement de l'azote, du phosphate et de la silice). Les apports côtiers d'eau et de nutriments sont fortement impactés par les changements climatiques et les activités anthropiques (Ludwig et al., 2009).

Les flux totaux d'eau douce apportés par l'ensemble des fleuves bordant la Méditerranée sont estimés grâce à des inventaires et des mesures (Korzun and Unesco, 1977) ou des modèles (Fekete et al., 1998; Ludwig et al., 2009). Les estimations du flux d'eau douce total en provenance des fleuves pour l'ensemble du bassin se situent entre 400 et 500 10^3 m³ an⁻¹. Néanmoins, les flux d'eau déversés dans le bassin méditerranéen varient en fonction de la saison et des activités anthropiques. Par exemple, la construction du barrage d'Aswan a réduit le débit du Nil à 6 à 15 10^3 m³ an⁻¹, alors que ce fleuve à lui seul est une source potentielle de plus de 200 10^3 m³ an⁻¹ (Sharaf El Din, 1977; Nixon, 2003).

Tout comme les flux d'eau douce, les flux de nutriments varient en fonction de la région, de la saison et des activités anthropiques. Ludwig et al. (2009) estiment que la décharge totale en nitrate dans le bassin a été multipliée par 5 depuis les années 1960. La décharge totale en phosphate a fortement augmenté entre 1960 et 1980. Suite à l'utilisation de dérivés phosphatés dans de nombreux produits d'entretien, les eaux usées se sont retrouvées fortement enrichies en phosphate. A partir des années 1980, de nouvelles réglementations internationales sur la composition des produits ménagers ont contribué à la forte diminution des concentrations observées, jusqu'à retrouver des concentrations dans les eaux fluviales européennes équivalentes à celles des années 1960.

Il est difficile d'établir des estimations des tendances de décharges en nutriments dans le bassin méditerranéen pour le siècle à venir car les concentrations en nutriments dans les rivières dépendent largement des activités anthropiques. En revanche des études montrent que les décharges d'eau douce des fleuves risquent de diminuer suite à la diminution des pluies et la construction de nouveaux barrages. Pascual et al. (2015) estiment que les débits de certains fleuves pourraient diminuer de moitié selon le scénario de changement climatique le plus pessimiste.

Enfin, des études récentes montrent que des eaux souterraines peuvent ruisseler directement sur les marges continentales et sont une source potentielle d'eau douce et de nutriments (Moore and Shaw, 1998; Holliday et al., 2007; Stieglitz et al., 2008). Néanmoins, nous n'avons trouvé aucune étude concernant le bassin méditerranéen.

2.4.3 Les apports de nutriments par l'atmosphère

Les flux d'aérosols déposés dans la région méditerranéenne sont importants. Guerzoni et al. (1999) estiment qu'entre 3 et 50 g m⁻² an⁻¹ d'aérosol total peuvent être déposés dans différentes régions du bassin. Chaque année, la Méditerranée reçoit d'importants flux de matière en provenance de sources naturelles comme les déserts du Sahara et du Moyen Orient qui bordent la région ou de sources anthropiques en provenance des multiples zones industrielles et urbaines qui se sont développées autour du bassin. En particulier, Guerzoni et al. (1999) estiment que jusqu'à 10^8 tonnes de poussière en provenance du Sahara sont déposées chaque année sur le bassin méditerranéen. La Méditerranée est au carrefour de nombreuses sources d'aérosols, si bien que des auteurs comme Koçak et al. (2010) estiment que l'atmosphère est la source principale de nutriments pour le bassin Levantin. C'est le cas en particulier de régions situées sous forte influence de dépôt d'aérosols d'origine anthropique. Sur la Figure 2.6, on peut observer 2 panaches d'aérosols. Celui en provenance du Sud au niveau de l'Égypte est probablement riche en poussières sahariennes tandis que celui situé plus au Nord entre la Grèce et l'Italie pourrait contenir en majorité des aérosols d'origine anthropique.
2.5. Apports de nutritifs par les aérosols et leurs conséquences en mer Méditerranée 31



FIGURE 2.6 – Image satellitaire du 25 août 2000 prise par SeaWiFS (source NASA/GSFC et ORBI-MAGE). On distingue un panache désertique (cercle jaune) sur le bassin central jusqu'aux Pyrénées, des panaches blancs issus de feux de forêts près des côtes algériennes et au centre de la Corse (cercle rouge), et un panache d'aérosols anthropiques au niveau de la vallée du Pô, de l'Adriatique et du Sud-Est de la botte italienne (cercle bleu).

2.5 Apports de nutritifs par les aérosols et leurs conséquences en mer Méditerranée

La Méditerranée a la particularité d'être un bassin semi-fermé qui se trouve sous l'influence de plusieurs sources d'aérosols naturels et anthropiques en provenance notamment des zones continentales qui la bordent. Ces sources délivrent des flux importants de nutriments à la surface et sont susceptibles de jouer un rôle important dans les cycles biogéochimiques du bassin. Nous choisissons de présenter ici leurs principales caractéristiques : leurs sources, leurs dépôts, les données existantes et leurs conséquences sur les cycles biogéochimiques.

2.5.1 Sources d'aérosols dans le bassin méditerranéen

La poussière désertique est la source la plus importante et la plus persistante d'aérosols au-dessus des océans et le Sahara contribue à lui seul à environ la moitié des émissions de poussières atmosphériques dans le monde (Chiapello, 2014). Les premières études de modélisation des émissions sahariennes ont permis de montrer que l'Afrique est une source potentielle de plus d'un milliard de tonnes de poussières annuelles pour l'atmosphère (D'Almedia, 1986). Les poussières émises peuvent être transportées sur plusieurs milliers de kilomètres. Des mesures de Prospero et al. (2010) ont permis par exemple de montrer que 2 g m⁻² de poussières en provenance du Sahara sont déposés en moyenne chaque année en Floride. Une grande partie des poussières sahariennes est transportée au-dessus de la Méditerranée (Moulin et al., 1997b). Les transports de poussière sur la partie Est du bassin méditerranéen ont lieu en général au printemps (Moulin et al., 1998) et sont souvent associées à des cyclones dits de *Sharav* (vents chauds qui soufflent au Moyen Orient) qui peuvent amener à la Méditerranée des poussières du Sahara mais aussi du Moyen Orient (Dayan et al., 2008). La composition chimique des poussières désertiques reflète la composition moyenne des roches terrestres : le quartz (SiO₂) et les oxydes d'aluminiums sont dominants (Formenti et al., 2008). C'est pourquoi la silice et l'aluminium sont considérés comme des traceurs des aérosols désertiques. La composition minéralogique d'un aérosol peut permettre d'en identifier la région source (Avila et al., 1997; Goudie, 2006; Formenti et al., 2008). Les aérosols désertiques sont aussi porteurs de métaux (Dulac et al., 1989) et de phosphore en faible quantité (Bergametti et al., 1992; Desboeufs et al., 2014).

La Méditerranée se trouve donc sous l'influence des poussières désertiques en provenance du Sahara et du Moyen Orient, mais la densité urbaine importante autour du bassin la rend également sensible au dépôt d'aérosols d'origine anthropique. En effet, les émissions liées au trafic routier, aux industries mais aussi à la combustion de matière (utilisation de combustibles fossiles, incinération, feux de forêts) riches en carbone suie (Sciare et al., 2008) rejettent des aérosols de faible diamètre riches en métaux lourds comme de cadmium ou le plomb (Dulac et al., 1989; Guieu et al., 1997), en phosphore (Migon et al., 2001) et en azote (Doney et al., 2007). L'agriculture est également responsable de nombreuses émissions d'azote (Bartnicki and Fagerli, 2008). Le développement de nombreuses mégalopoles autour du bassin entraîne de fréquents problèmes de pollution atmosphérique (Kanakidou et al., 2011). Querol et al. (2009) montrent une plus large charge en aérosols anthropiques dans l'Est que dans l'Ouest du bassin.

Les éruptions volcaniques, notamment de l'Etna peuvent localement déposer des quantités de matière (appelée tephra) plus importantes que les tempêtes de poussières. A l'échelle globale, les émissions volcaniques les plus importantes sont les émissions de SO_2 qui comptent pour 8 à 10 % des 100 Tg de SO_2 émises par an en moyenne. En Méditerranée, une étude de Andronico et al. (2008) a permis d'estimer que plusieurs dizaines de grammes par mètres carrés de tephra peuvent être déposés dans les régions marines sous le vent suite à une éruption de l'Etna. Néanmoins, il n'existe pas à notre connaissance d'études concernant la quantification du dépôt de nutriments en provenance des volcans à l'échelle de l'ensemble de la Méditerranée. Olgun et al. (2013) ont effectué des expériences d'enrichissement des eaux méditerranéennes avec des cendres de l'Etna. Ces expériences ont montré que les résidus volcaniques apportent des nutriments biodisponibles (N, P et Fe) qui peuvent déclencher une augmentation de la productivité biologique après 2 jours. Les effets peuvent être visibles durant plusieurs semaines après le dépôt. La mer Ionienne et la mer Tyrrhénienne sont principalement touchées par les retombées de cendres de l'Etna.

Par ailleurs, le bassin méditerranéen est bordé par plus de 85 millions d'hectares de forêts. Les couverts végétaux sont une source potentielle d'aérosols naturels composés de pollens et de débris végétaux (Bricchi et al., 1992; Minero et al., 1998). De plus, la forte densité de forêts associée aux étés secs rendent la région méditerranéenne particulièrement sensible aux feux de forêts qui détruisent plusieurs centaines de milliers d'hectares tout autour du bassin chaque année (Turquety et al., 2014). Ces incendies constituent une source importante d'aérosols très solubles riches en azote et en phosphore (Poupkou et al., 2014) et constituent également une source non négligeable de fer dissous (Guieu et al., 2005).

Il existe d'autres types d'aérosols retrouvés autour du bassin méditerranéen : de récentes études montrent notamment que des spores de champignons et des organismes tels des virus et bactéries peuvent être adsorbés et transportés par des particules d'aérosols (Hummel et al., 2015; Herut et al., 2016). Enfin, les aérosols marins sont une source importante pour l'ensemble des océans (Gantt and Meskhidze, 2013). Les émissions d'aérosols par la surface des océans sont un sujet d'étude important car les sels émis peuvent avoir une influence sur la composition de l'atmosphère et ses propriétés optiques (Grythe et al., 2014). Néanmoins en Méditerranée, la majeure partie des aérosols océaniques provient de la Méditerranée elle-même (il existe peu de preuves d'un transport des aérosols marins en provenance de l'Atlantique ou d'autres régions voisines).

Bien que les effets du dépôt d'aérosols d'origine volcanique, biogénique ou encore marine sur la biogéochimie marine semblent importants, il existe peu de quantifications du dépôt de ces aérosols en Méditerranée. En particulier, ces aérosols sont mal représentés dans les modèles atmosphériques. C'est pourquoi nous choisissons par la suite de nous intéresser en particulier aux aérosols d'origine désertique et anthropique car ce sont les plus étudiés et qu'ils sont des sources importantes de nutriments par l'atmosphère aux eaux de surface méditerranéennes.

2.5.2 Les mesures du dépôt d'aérosols en Méditerranée

Le dépôt d'aérosols peut se faire de 2 manières. Soit le dépôt se fait par sédimentation des particules de l'atmosphère vers la surface, soit les aérosols sont déposés par les pluies, il s'agit alors de dépôt humide. Il existe 2 modes principaux de dépôt humide. Soit les aérosols sont situés sous le nuage à partir duquel se forme la pluie et sont simplement entraînés par les gouttes lors de leur chute (il s'agit alors de dépôt sous-nuage), soit les aérosols sont à l'origine de la formation du nuage (comme noyaux de condensation) et sont lessivés avec le nuage lors de la pluie (il s'agit alors de dépôt intra-nuage). Le mode de dépôt des aérosol a des conséquences sur leur composition et leur solubilité (Desboeufs et al., 2001). Dans tous les cas, les quantités d'aérosols déposées au cours d'un événement à un endroit donné en Méditerranée sont en général très faibles. Les différents collecteurs mesurent au maximum un dépôt de l'ordre de quelques grammes. En effet, leur surface de collecte n'est que de quelques centimètres carrés. S'il est possible d'estimer les concentrations d'aérosols dans l'air grâce à des capteurs ou des satellites, il est beaucoup plus difficile de mesurer les quantités d'aérosol qui se déposent sur une surface et en particulier sur les océans. Il existe plusieurs stations de mesures du dépôt atmosphérique autour de la Méditerranée comme celles du projet CARAGA (Laurent et al., 2015) ou celles du projet MOOSE (de Fommervault et al., 2015).

Le flux de dépôt de poussières sahariennes a été estimé en Corse par Loÿe-Pilot et al. (1986); Bergametti et al. (1992) et Loÿe-Pilot and Martin (1996). Ces auteurs ont estimé que la majorité du dépôt d'aérosols sur le bassin méditerranéen se faisait lors d'épisodes intenses de courte durée. Ces épisodes sont très variables dans le temps et difficiles à prévoir. Ils durent généralement moins de 3 jours et se produisent de manière très irrégulière. On observe toutefois une augmentation de la fréquence des événements de dépôt de poussière en automne et au printemps (Guieu et al., 2010b). La quantité annuelle déposée est très variable, elle a varié d'un facteur supérieur à 3 en Corse dans la période 1984–1994 (Loÿe-Pilot and Martin, 1996). Des observations ont montré que moins de 20 % des événements de dépôt de poussière peuvent contribuer à plus de 60 % du flux annuel (Bergametti et al., 1992). On estime le nombre de tempêtes de poussières entre 5 et 35 par an au-dessus de la Méditerranée (Moulin et al., 1997a, relèvent une moyenne de 16 événements par an entre 1983 et 1994) et les relevés ont montré qu'il existe une différence de composition entre les poussières déposées durant des tempêtes et celles issues du dépôt régulier. Les mesures faites dans le bassin Ouest grâce au réseau CARAGA (Laurent et al., 2015) et dans l'ensemble du bassin lors de la campagne ADIOS (Guieu et al., 2010b) ont permis d'estimer les flux de dépôt de nutriments à partir des poussières dans différentes régions du bassin. En particulier, Guieu et al. (2010b) ont montré qu'il existe un gradient de dépôt de phosphore entre l'Ouest et l'Est du bassin et que le flux moyen de dépôt de phosphore est estimé à 33 kgP km⁻² an⁻¹.

Le dépôt des aérosols d'origine anthropique est plus régulier au cours de l'année, excepté les émissions

liées au chauffage qui sont maximales durant l'hiver. Contrairement au dépôt de poussières qui est observé en majorité dans le Sud et l'Est du bassin, les dépôts anthropiques sont localisés dans le Nord et l'Ouest, près des régions sources. Il existe des mesures de la composition en ions des aérosols dans l'Est du bassin (voir Al-Momani et al. (1995) pour des mesures dans les pluies sur les côtes turques et Nenes et al. (2011) pour des mesures en Grèce). Ces mesures indiquent que des aérosols en provenance des zones urbaines et industrielles de l'Est et du Nord du bassin provoquent des pluies acides fréquentes en Turquie (le pH moyen de ces pluies en de 5,17). Une étude de modélisation de Bartnicki and Fagerli (2008) indique qu'il existe un fort gradient du dépôt d'espèces azotées sur le bassin méditerranéen. La majorité du dépôt se fait au Nord-Est près des principales régions sources. Les sources anthropiques d'aérosols sont variées, elles comprennent à la fois la consommation d'énergie liée au transport, aux industries et au chauffage, mais aussi l'agriculture ainsi que le trafic maritime. L'étude de Bartnicki and Fagerli (2008) indique un flux annuel de 300 mgN m⁻² an⁻¹ en moyenne sur l'ensemble de la Méditerranée. Im et al. (2013) estiment, grâce au modèle WRF-ARW, le flux d'azote à 0.92 TgN an⁻¹ sur l'ensemble du bassin Ouest et 0.36 TgN an⁻¹ sur l'ensemble du bassin Est. Dans l'Ouest du bassin, Sanz et al. (2002) ont mesuré un dépôt de nitrate de $0.18 \text{ g m}^{-2} \text{ an}^{-1}$ sur les côtes espagnoles. Les espèces sulfatées sont également retrouvées en grande quantité dans les dépôts d'origine anthropique. Toutefois, nous nous intéressons dans cette étude en priorité à l'azote et au phosphate qui sont les nutriments limitants en Méditerranée (Krom et al., 2005; Tanaka et al., 2011).

Le dépôt lié aux feux de forêt connaît également un cycle saisonnier marqué avec une forte prédominance en été (voir Kaskaoutis et al. (2011) pour une étude des conséquences atmosphériques des feux de forêt en Grèce). Néanmoins, il n'existe pas à notre connaissance de mesures du dépôt de phosphate et de nitrate liés spécifiquement aux feux de forêts en Méditerranée (voir Guieu et al., 2005, pour des mesures du dépôt de fer lié aux feu de forêt). Il existe également des mesures des émissions et des concentrations de pollens autour du bassin méditerranéen (Minero et al., 1998). Si ces aérosols ont de forts effets sur la santé car ils sont responsables d'allergies qui entraînent de nombreux problèmes respiratoires, leurs effets sur la biogéochimie marine ne sont pas encore pleinement étudiés.

S'il existe des estimations des flux de dépôts d'aérosols sur l'ensemble du bassin méditerranéen, notamment grâce aux réseaux de mesures mis en place dans le cadre du projet ChArMEx, elles sont tout de même très rares. En effet, la mise au point et l'utilisation de collecteurs adaptés et de procédures de collecte et d'analyses standardisées est longue et techniquement difficile. De plus, les flux déposés sont très faibles. Il est donc souvent nécessaire de collecter les aérosols sur de longues périodes (plusieurs semaines) afin d'obtenir des échantillons exploitables en laboratoire. Par conséquent, il est souvent impossible de différencier le dépôt humide du dépôt sec. Malgré cela, l'identification des composants chimiques des aérosols est difficile car la taille des échantillons ne permet souvent pas de dupliquer les analyses. De plus, l'origine des aérosols récoltés est également difficile à déterminer à cause des nombreuses transformations physico-chimiques subies lors du transport et du dépôt (Desboeufs et al., 2001). De rares études ont montré qu'en Corse par exemple, jusqu'à 60 % du phosphate déposé est d'origine anthropique (Bergametti et al., 1992). Enfin, il est difficile d'établir des projections de l'évolution des flux de dépôt d'aérosols dans les climats passés comme pour le futur. En effet, les émissions et le transport d'aérosols sont influencés par de nombreux facteurs comme l'utilisation des terres et les régimes de vents (Evan et al., 2016). Néanmoins, une récente analyse de Vincent et al. (2016) montre que les flux de dépôt de poussières en Corse semblent avoir diminué d'un ordre de grandeur depuis les années 1980.

2.5.3 Devenir des aérosols lors du dépôt en milieu marin

2.5.3.1 Dissolution ou sédimentation des aérosols

Les aérosols sont des particules dont la composition chimique et les transformations subies dans l'atmosphère déterminent le devenir une fois déposés (Desboeufs et al., 2001). Lors du dépôt en milieu marin, la partie soluble des aérosols peut se dissoudre plus ou moins rapidement et la partie insoluble peut rester en suspension dans la colonne d'eau ou sédimenter vers le fond.

La vitesse de sédimentation des particules dans la colonne d'eau dépend de leur taille. Les particules les plus grossières (> 20 μ m) traversent la couche de mélange en moins d'une journée tandis que les particules les plus fines (< 1 μ m) sont entraînées par les mouvements verticaux dans la couche de mélange et ont des temps de résidence très longs (plusieurs centaines de jours). Les particules les plus fines représentent 10 à 15 % de l'ensemble des particules en volume mais jusqu'à 90 % en nombre dans la colonne d'eau. La Figure 2.7 extraite de de Leeuw et al. (2014) schématise les 2 hypothèses principales concernant le devenir des particules dans la colonne d'eau. L'hypothèse "batch" décrit un comportement idéal des particules dans un environnement sans effet de la taille des particules ou de la turbulence verticale. Cette Figure montre également que les petites particules peuvent former des agrégats, ce qui augmente leur vitesse de sédimentation. Tout au long de leur trajet dans la colonne d'eau, les particules peuvent se dissoudre et libérer ainsi des nutriments biodisponibles.



FIGURE 2.7 – Devenir des particules déposées en fonction de leur taille. Dans l'hypothèse "batch" (gauche), les particules déposées en surface à T0 sédimentent avec une vitesse fixe sans effet de mélange. Dans l'hypothèse "réaliste" (droite), les particules les plus grossières (orange) sédimentent plus rapidement que les particules fines (noir). Les particules les plus fines peuvent au cours du temps grâce aux mouvements verticaux former des agrégats (vert) ce qui a pour effet d'augmenter la vitesse de sédimentation. Figure extraite de de Leeuw et al. (2014).

2.5.3.2 Description des effets de la dissolution des aérosols sur les nutriments

D'une manière générale, les apports de nutriments liés au dépôt atmosphérique ne sont toujours pas bien contraints. Nous présentons ici quelques études sur les effets du dépôt atmosphérique sur les concentrations de différents nutriments observés en Méditerranée.

Présentation des effets sur les bilans d'azote

L'azote est majoritairement déposé par voie humide dans tout le bassin (Markaki et al., 2010). Krom et al. (2004) estiment que 60–70 % du N et 30–50 % du P biodisponible dans l'Est de la Méditerranée proviennent de dépôts atmosphériques.

Le flux d'azote inorganique dissout estimé est plus important dans le bassin Ouest que dans le bassin Est. Krom et al. (2004) estiment que 20,5 et 47 μ molN m⁻² an⁻¹ sont apportées par dépôt humide au bassin Est et Ouest respectivement. Les flux moyens plus importants dans l'Ouest sont probablement

dus à la plus grande contribution des retombées d'origine anthropique dans cette région. Markaki et al. (2010) ont estimé le flux de DIN (Dissolved Inorganic Nitrogen) entre 18,1 et 47,7 mmol m⁻² an⁻¹ sur l'ensemble du bassin. Les estimations de de Fommervault et al. (2015) à la station du Cap Ferrat dans le Sud de la France confirment les observations précédentes et montrent que le dépôt d'azote soluble se fait principalement par voie humide. Les flux moyens de dépôt relevés sont de 35 et 19 mmol m⁻² an⁻¹ respectivement pour le dépôt sec et humide.

Présentation des effets sur les bilans de phosphore

La majorité des études sur le contenu en phosphore des aérosols méditerranéens porte sur les poussières sahariennes. Les études montrent que la solubilité du phosphore apporté par les poussières serait en moyenne de 10 % (Guerzoni et al., 1999). La fraction de phosphore contenue dans les poussières sahariennes est faible. Les valeurs mesurées varient entre 0,04 et 0,4 %, la valeur moyenne est de 0,25 % (Guerzoni et al., 1999). Cette valeur permet d'estimer un dépôt moyen de phosphore par les poussières de 2,8 μ mol m⁻² jour⁻¹ mais avec une grande variabilité temporelle et spatiale.

Les épisodes sahariens provoquent une augmentation de la concentration de phosphore inorganique dissout (DIP pour Dissolved Inorganic Phosphorus) dans les eaux de surface. Si l'apport est provoqué par des pluies, le phosphore est apporté directement sous forme de DIP. Si le dépôt est fait par voie sèche, le DIP est libéré en quelques heures. De nombreuses estimations ont permis d'estimer un flux moyen de phosphore biodisponible déposé en Méditerranée entre 60 et 300 μ mol m⁻² an⁻¹ dans le bassin Est (Markaki et al., 2003; Krom et al., 2004; Markaki et al., 2010) et entre 150 et 1000 μ mol m⁻² an⁻¹ dans le bassin Ouest (Bergametti et al., 1992; de Fommervault et al., 2015). Migon et al. (2001) ont estimé le flux sec de phosphore d'origine anthropique à la station du Cap Ferrat entre 0,15 et 0,7 μ molP m⁻² jour⁻¹.

Les flux atmosphériques de nutriments semblent importants en comparaison aux concentrations faibles observées en Méditerranée. En particulier, Béthoux et al. (1992) montrent que la concentration en phosphate en Méditerranée est de 0,38 μ mol L⁻¹ en moyenne sur la colonne d'eau. Mais la concentration moyenne est inférieure à 0,05 μ mol L⁻¹ en surface. Ainsi, le dépôt d'aérosols peut faire augmenter localement la concentration en nutriments et accentuer la croissance biologique.

Présentation des effets sur les bilans de fer

La solubilité du fer issu des aérosols est très étudiée car de larges zones de l'océan Atlantique et de l'océan Pacifique sont limitées en fer (Jickells, 2005). Néanmoins, si le fer est en majorité apporté à la surface des océans par le dépôt de poussières désertiques, il ne semble pas qu'il soit un élément limitant la productivité de la Méditerranée.

La poussière en provenance des déserts contribue à environ 95 % des apports en fer atmosphérique dans le cycle du fer global. Les émissions dues aux combustions contribuent aux 5 % restant (Sedwick et al., 2007). Toutefois, le fer issu des sources désertiques est très faiblement soluble (0,44 %) tandis que le fer issu de la combustion a une solubilité plus élevée, comprise entre 18 et 81 % (Journet et al., 2008; Wang et al., 2015b). Le fer contenu dans la fraction fine est en général 2 fois plus soluble que le fer de la fraction grossière. Les raisons de l'augmentation de la fraction soluble de fer dans les poussières durant leur transport sont méconnues. Certaines études suggèrent que les réactions photochimiques et la complexation sont les causes de cette augmentation (e.g. Desboeufs et al., 2001), d'autres études suggèrent que l'augmentation de solubilité est liée à l'évolution de la taille des particules durant le transport (le fractionnement des particules pendant le transport entraînant une diminution de la taille, voir Baker and Jickells, 2006). Néanmoins, même si le fer est peu soluble, il est présent en quantité suffisamment importante dans les poussières sahariennes pour que la quantité de fer apportée à la mer par l'atmosphère soit importante (Guerzoni et al., 1999). En Méditerranée, des estimations de Guieu et al. (1997) montrent

que le flux de fer déposé autour du bassin Ouest est très variable (entre 160 et 15000 kg km⁻² an⁻¹) et Guieu et al. (2010b) estiment que le dépôt de fer durant la saison stratifiée permet une augmentation de la concentration dans l'ensemble du bassin comprise entre 1,8 et 5,3 nmol L^{-1} .

Rappels sur les apports de polluants et d'éléments traces

Des éléments traces comme certains métaux lourds sont apportés par les activités anthropiques (industries, utilisation de véhicules...). Les métaux d'origine anthropique les plus représentés dans l'atmosphère du bassin méditerranéen sont le cuivre et le plomb. En particulier, les émissions de plomb ont été importantes jusqu'à la généralisation des essences sans plomb dans les véhicules dans les années 2000. En conséquence de ces émissions, les apports atmosphériques de Cu et Pb sont plus élevées que les apports par les rivières (Guerzoni et al., 1999). L'accumulation de ces métaux en milieux marin peut avoir de graves conséquences sur les organismes (Debelius et al., 2011) mais aussi entraîner des conséquences sur la santé humaine à cause de la bioaccumulation des métaux le long de la chaîne trophique (Castro-González and Méndez-Armenta, 2008). Par ailleurs, plusieurs études (e.g. Dulac et al., 1989; Guieu et al., 1997; Desboeufs et al., 2001) ont montré que les aérosols d'origine anthropique contiennent une plus grande fraction de métaux solubles que les aérosols naturels.

2.5.3.3 Description des effets de la dissolution des aérosols sur la productivité marine

Plusieurs auteurs ont essayé de donner une estimation de la production biologique induite par le dépôt d'aérosols. En particulier, les apports de phosphate par dépôt atmosphérique peuvent avoir des conséquences importantes pour la biogéochimie du bassin. En effet, le phosphate est l'élément limitant la production primaire dans la majeure partie du bassin méditerranéen (Krom et al., 2010; Tanaka et al., 2011).

Markaki et al. (2010) ont estimé que les flux de DIP apportés par le dépôt atmosphérique lors de la saison stratifiée pourraient être responsables de 38 % de la productivité primaire nouvelle observée durant cette saison. Ridame and Guieu (2002) calculent la production nouvellement induite par l'apport atmosphérique de DIP lors d'une pluie. D'après ces calculs, un événement de dépôt atmosphérique peut conduire à la production de 3 mgC m⁻² ce qui représente jusqu'à 15 % de la productivité primaire nouvelle.

Plusieurs études en mésocosmes ont permis de montrer les effets du dépôt atmosphérique sur la productivité de l'ensemble de la chaîne trophique méditerranéenne. Dans le bassin Ouest, le projet DUNE (Guieu et al., 2010a) a permis de montrer que la production de chlorophylle augmente fortement suite au dépôt d'aérosols. En particulier, la production de chlorophylle par les petits organismes (< 3 μ m) est doublée dans les mésocosmes qui reçoivent des aérosols tandis que la production de chlorophylle par les plus gros organismes n'augmente que d'environ 30 % (Giovagnetti et al., 2013). Par ailleurs, Ridame et al. (2014) montrent également que la production primaire liée à la fixation d'azote double en présence d'aérosols. De plus, Pulido-Villena et al. (2014) montrent que le dépôt atmosphérique augmente fortement la respiration bactérienne. Grâce à une étude en mésocosmes menée dans le bassin Est, Herut et al. (2016) observent les mêmes effets du dépôt atmosphérique. Ces expériences permettent de mettre en évidence des conséquences sur la chaîne trophique induits par le dépôt atmosphérique en Méditerranée.

Enfin, l'utilisation de la modélisation permet de généraliser ces études à l'échelle de l'ensemble du bassin. Des expériences de modélisation 1–D dans le bassin Est de la Méditerranée ont permis de retrouver les effets biogéochimiques du dépôt d'azote et de phosphate (Christodoulaki et al., 2013). Les auteurs ont montré une augmentation de la production primaire et de l'abondance bactérienne déclenchée par le dépôt. Une étude de Guieu et al. (2014a) a montré que l'inclusion d'événements extrêmes de dépôt atmosphérique de poussières et d'azote anthropique dans un modèle global océanique permettait d'observer les bouleversements de la chaîne trophique dans la plupart des régions oligotrophes de l'océan global.

Cette étude a permis d'estimer que les événements extrêmes de dépôt atmosphérique peuvent augmenter la production de chlorophylle dans les zones peu productives de l'océan global d'environ 36 %. En revanche, il n'existe pas à notre connaissance d'étude de modélisation à l'échelle de l'ensemble du bassin méditerranéen qui prenne en considération le dépôt atmosphérique.

Ces résultats semblent montrer que le dépôt d'aérosols a des effets variés sur la biogéochimie marine. En effet, les études menées ont permis de mettre en évidence des effets fertilisants sur la production biologique mais également des changements de composition biologique ainsi que des effets sur la sédimentation marine. Les études du projet DUNE ont en effet permis de montrer que la fraction dissoute de fer dans la couche de surface diminue fortement après addition de fortes concentrations de poussières (Wagener et al., 2010). Ces résultats proviennent de l'agrégation des particules qui coulent plus rapidement. Ces effets inattendus montrent que les dépôts atmosphériques pourraient entraîner une diminution des concentrations de nutriments disponibles dans les premiers mètres de la colonne d'eau.



FIGURE 2.8 – Représentation schématique des différents effets du dépôt atmosphérique en Méditerranée.

La diversité des effets du dépôt atmosphérique sur la biogéochimie de la Méditerranée est illustrée dans la Figure 2.8. Ces effets ne sont pas inclus dans les modèles océaniques au moment de cette thèse. Pour résumer, les effets des aérosols sur la biogéochimie de la Méditerranée sont difficiles à caractériser car ils dépendent de nombreux facteurs comme la source des aérosols, le mode dépôt, le flux... Mais les effets sur la biogéochimie dépendent également de l'état biogéochimique initial des eaux. Une étude de Marañén et al. (2010) montre que le dépôt atmosphérique peut avoir des effets fertilisants, neutres et mêmes délétères en fonction de l'état initial des eaux dans lequel le dépôt s'effectue. Enfin, les études effectuées en Méditerranée sur les effets du dépôt atmosphérique sont locales et visent principalement à comprendre les processus impactés par le dépôt. L'étude que nous présentons dans cette thèse vise à utiliser l'ensemble de ces résultats afin de quantifier les effets du dépôt atmosphérique à l'échelle de l'ensemble de la Méditerranée. Pour ce faire, un modèle océanique qui représente l'ensemble du bassin méditerranéen a été utilisé.

2.6 La modélisation de la biogéochimie de la Méditerranée

Dans le contexte du changement climatique, la modélisation est un outil privilégié pour étudier les effets des perturbations anthropiques et naturelles sur le climat. Il existe aujourd'hui une multitude de modèles globaux et régionaux qui permettent d'étudier l'ensemble des composantes du système climatique. Des modèles spécifiques tel que des modèles d'atmosphère, d'océan, de biogéochimie ou de glace peuvent également être couplés afin de reconstituer un ensemble de relations entre les compartiments du système climatique. L'utilisation de modèles permet de reconstituer les climats présents, passés et futurs afin d'en déterminer les caractéristiques et les paramètres les plus sensibles. Il est crucial et urgent aujourd'hui de savoir représenter correctement le système climatique actuel et passé car c'est en acquérant des connaissances précises sur le fonctionnement du climat d'aujourd'hui que nous pourrons faire des projections plus fiables des climats futurs.

Les premiers modèles à avoir été utilisés en Méditerranée sont des modèles dit "de boîte" (Sarmiento et al., 1988). Le principe de ces modèles est de calculer des échanges de flux (d'eau, de nutriments, d'énergie...) entre différents compartiments ("boîtes") afin de déterminer les caractéristiques principales du système d'étude. Parmi les premières études en Méditerranée, les modèles en boîte de Lascaratos (1993) et Béthoux and Gentili (1999) visaient à étudier les processus d'échanges d'eau à Gibraltar ainsi que la formation d'eau profonde et la sensibilité de ces processus à différentes conditions climatiques.

L'augmentation des capacités de calcul informatique a permis de développer des modèles 3-D. Les premiers modèles océaniques globaux permettent d'étudier la circulation océanique à l'échelle globale (e.g. Blumberg and Mellor, 1987; Chassignet et al., 2003). En Méditerranée, la représentation de la circulation thermohaline requiert la prise en compte de différents paramètres particuliers. En effet, la bathymétrie et les lignes de côtes sont particulièrement irrégulières et de nombreuses îles sont présentes en Méditerranée ce qui a un fort impact sur les courants et la bathymétrie côtière. La petite taille du bassin méditerranéen par rapport à l'océan global oblige à avoir une représentation fine des processus atmosphériques et notamment des vents qui sont responsables de la circulation des masses d'eau. Enfin, les processus dits de sub-méso-échelle sont fortement présents en Méditerranée (Puillat et al., 2002; Taupier-Letage, 2008b). C'est-à-dire que de nombreux processus liés à la circulation des masses d'eau tels que des tourbillons de courte durée de vie sont présents en Méditerranée et sont responsables d'une grande partie du schéma de circulation. Ces processus doivent donc être représentés afin d'obtenir des simulations réalistes de la Méditerranée. De nombreux progrès ont été fait dans la représentation de ces phénomènes physiques, grâce à l'augmentation de la résolution spatiale des modèles. Il existe aujourd'hui une multitude de modèles régionaux ou à l'échelle de l'ensemble de la Méditerranée utilisés pour étudier divers phénomènes physiques comme ceux liés à la convection (Herrmann et al., 2008) ou le transport d'eau (Béranger et al., 2005).

Puis, ces OGCM (pour Ocean General Circulation Models) ont été couplés à des modèles biogéochimiques afin d'étudier les cycles océaniques des nutriments. Le premier en Méditerranée a été développé par Crise et al. (1998) pour étudier le cycle de l'azote. Ce premier modèle est dit NPD pour Nitrate Phytoplankton Detritus. Il ne prend en compte que le nitrate comme nutriment et un schéma simple met en relation la croissance planctonique et la production de matière organique avec la concentration d'azote. Crispi et al. (2001) développent un modèle en boîte qui permet de prendre en compte le phosphate comme un nutriment régulant la croissance planctonique. Puis Crispi et al. (2002) mettent en place la première étude de l'ensemble du bassin avec le modèle 3–D couplé ECHYM qui comporte 10 variables dont le nitrate, l'ammonium, le phosphate, les bactéries, 2 compartiments de phytoplancton et le zooplancton. Ce modèle a une résolution de 1/4° et 31 niveaux verticaux.

Les modèles sont également utilisés pour étudier des phénomènes biologiques et biogéochimiques comme

les décharges en nutriments des fleuves et leurs effets (Fraysse et al., 2014) mais aussi les évolutions futures de la biogéochimie dans le bassin Liguro–Provençal (Herrmann et al., 2014) ou dans l'ensemble du bassin (Lazzari et al., 2014). Grâce à l'assimilation de données (notamment de données satellites), il existe aujourd'hui un réseau de modélisation opérationnelle en Méditerranée (e.g. Fernández et al., 2005; Crispi et al., 2006; Adani et al., 2010; Pinardi, 2010).

Les progrès technologiques permettent aujourd'hui de réduire considérablement les temps de calcul. Ainsi, de nouveaux modèles sont aujourd'hui développés avec une résolution et une complexité importante (Béranger et al., 2005; Vichi et al., 2007). Arabelos et al. (2011) ont par exemple mis au point un modèle dynamique de marées à l'échelle de l'ensemble de la Méditerranée.

Dans le cadre du projet ChArMEx, des modèles atmosphériques régionaux on été utilisés afin d'étudier les émissions, le transport et le dépôt d'aérosols, en particulier de poussières sahariennes. Un projet d'inter-comparaison de 3 modèles atmosphériques représentant les poussières est mené dans le cadre de ChArMEx. Il s'agit des modèles ALADIN-Climat (Nabat et al., 2015), RegCM (Nabat et al., 2012) et CHIMERE (Menut et al., 2014b). Dans le cadre du projet MerMex, il n'existe que 2 modèles couplés physique-biogéochimie à l'échelle de l'ensemble du bassin. Ces modèles ont été récemment développés afin d'étudier les caractéristiques principales de la biogéochimie de la Méditerranée. Les deux modèles utilisent la même physique issue du modèle NEMOMED12 (Hamon et al., 2016). Le premier modèle biogéochimique est ECOM3M (Baklouti et al., 2006a,b). Ce modèle a la particularité de représenter explicitement les bactéries et le ratio variable de nutriments à l'intérieur des cellules planctoniques, ce modèle est dit "non redfieldien". Le modèle NEMO-ECO3M a été utilisé récemment pour étudier le carbone organique en Méditerranée (Guyennon et al., 2015). Le second modèle est celui développé et utilisé au LSCE et que nous utilisons dans cette thèse. Il s'agit du modèle NEMOMED12/PISCES mis au point pour l'océan global par Aumont and Bopp (2006) et Aumont et al. (2015). Ce modèle a été adapté pour l'étude spécifique de la Méditerranée dans la thèse de Julien Palmieri (Palmieri, 2014).

2.7 Plan et objectifs de la thèse

Cette thèse s'inscrit dans le cadre des projets MerMex et ChArMEx et a pour objectif principal de comprendre les effets du dépôt d'aérosols sur les cycles biogéochimiques de la mer Méditerranée. Des outils de modélisation ont été utilisés pour cette étude. Différents modèles atmosphériques qui représentent le dépôt de différents aérosols ont été évalués et sélectionnés afin d'inclure les aérosols comme source de nutriments pour le modèle océanique couplé physique-biogéochimie NEMOMED12/PISCES.

Le modèle océanique couplé haute résolution NEMOMED12/PISCES est dans un premier temps décrit et mis à l'équilibre grâce à une simulation de mise à l'équilibre dite "spin-up".

Les modèles atmosphériques du dépôt de poussières naturelles et d'azote anthropique et naturel sont ensuite sélectionnés et le modèle biogéochimique PISCES est modifié afin de prendre en compte ces nouvelles sources de nutriments. Des simulations longues sont effectuées et analysées dans un premier temps à l'échelle inter–annuelle.

Puis les simulations océaniques ont été analysées plus en détail à l'échelle saisonnière et les effets du dépôt atmosphérique de phosphate et d'azote sur la productivité biologique de la Méditerranée sont mis en évidence.

Dans le chapitre 6, les effets du dépôt de phosphate en provenance de différentes sources sont simulés et analysés. L'évolution de la biogéochimie de la Méditerranée au cours du 21ème siècle est étudiée dans le chapitre 7. L'évolution des différents traceurs biogéochimiques comme les concentrations en nutriments et la productivité biologique est étudiée et la sensibilité de la Méditerranée au dépôt d'aérosols dans les conditions futures est également discutée.

Enfin, des pistes de réflexions et des perspectives sur ce travail sont données et certains résultats préliminaires sont discutés.

Chapitre 3

Présentation synthétique du modèle couplé physique-biogéochimie NEMOMED12/PISCES

Ce chapitre décrit le modèle océanique utilisé dans cette thèse. Dans un premier temps, la partie physique du modèle NEMOMED12 est décrite. Les principales hypothèses, les conditions aux frontières et les conditions initiales ainsi que les principales caractéristiques du modèle sont décrites. Dans une seconde partie, le modèle de biogéochimie PISCES est exposé. Les principales équations importantes pour cette étude sont décrites et les forçages biogéochimiques utilisés dans nos simulations sont présentés. Enfin, le modèle est mis à l'équilibre grâce à une phase initiale de simulation appelée "spin-up". Les résultats de ce spin-up sont détaillés.

3.1 Le modèle physique NEMOMED12

3.1.1 Les hypothèses principales du modèle physique

Le modèle numérique NEMO (Nucleus for European Modeling of the Ocean) simule en trois dimensions la composante hydrodynamique de l'océan (Madec, 2008). Ce modèle est composé de 3 modules : OPA (Océan Parallélisé) qui permet de représenter les équations dynamiques et thermodynamiques, LIM (Louvain–la–Neuve Ice Model) pour représenter les échanges avec la glace de mer et TOP (Tracer in the Ocean Paradigm) qui permet de représenter la diffusion de traceurs biogéochimiques.

Les hypothèses et équations physiques qui permettent de décrire la circulation de l'océan appartiennent au module OPA. La circulation des masses d'eau est calculée en résolvant des équations différentielles qui relient la température (T) et la salinité (S) aux vitesses horizontales (U et V) et verticales (W). Pour connaître l'état et la circulation des eaux, le modèle NEMO doit résoudre 4 équations principales : l'équation de Navier–Stokes qui décrit la conservation de la quantité de mouvement, l'équation de continuité qui décrit la conservation de la masse, et les équations de conservation de sel et de chaleur. Pour cela, plusieurs hypothèses sont nécessaires :

- Approximation de la Terre sphérique. Toutes les surfaces géopotentielles sont sphériques. Ceci implique que l'accélération gravitationnelle est parallèle au rayon de la Terre (donc à la verticale locale).
- Approximation de couche mince. La profondeur de l'océan est négligeable face au rayon de la Terre. Ceci implique que la courbure de la Terre est négligée dans les calculs.
- Hypothèse de fermeture turbulente. Les flux turbulents de petite échelle ne peuvent pas être calculés directement par le modèle et sont donc déduits a posteriori.
- Hypothèse hydrostatique. Dans l'équation de Navier-Stokes les gradients de pression sur la verticale ne sont égaux qu'aux forces de flottabilité. La convection n'est donc pas calculée mais paramétrée.
- Hypothèse d'incompressibilité. Les fluides sont incompressibles, la divergence de la vitesse est nulle.
- Hypothèse de Boussinesq. Les variations de densité des fluides sont négligées sauf lors du calcul de flottabilité.

Cet ensemble d'équation est résolu pour des pas de temps discrets sur l'ensemble des points d'une grille de type Arakawa C (Figure 3.1) (voir aussi Beuvier, 2011).



FIGURE 3.1 – Schéma d'une grille de type Arakawa C (Arakawa and Lamb, 1977). T représente le point de définition des variables (température, salinité, densité, pression et divergence horizontale). u, v, w décrivent les vecteurs de vitesse horizontale et verticale, f définit la vorticité. Le schéma est issu de Madec (2008).

3.1.2 Configuration méditerranéenne MED12

Le modèle NEMO-MED12 est l'un des plus utilisés pour la modélisation de la dynamique à l'échelle de la Méditerranée. Il est basé sur des modèles développés à l'ENSTA, au LMD, à MERCATOR et au CNRM. La première version d'un modèle de circulation méditerranéenne à haute résolution est OPAMED16 (Béranger et al., 2005). La résolution de ce modèle au 1/16° a ensuite été dégradée à 1/8° (OPAMED8) pour des études à long terme (Somot et al., 2006). Puis différentes versions à la réolution de 1/12° ont été développées à MERCATOR (Beuvier et al., 2010; Beuvier, 2011; Beuvier et al., 2012). La grille MED12 comporte 567*264 points de grille horizontaux ce qui permet de représenter des mailles de 6 à 8 km de côté. Nous utilisons pour cette étude la simulation NM12-FREE qui comporte 75 niveaux verticaux (Hamon et al., 2016).

3.1.3 Description des forçages atmosphériques

Les mouvements océaniques sont le résultat de l'action du vent et de la rotation de la Terre (force de Coriolis). Les forçages atmosphériques utilisés proviennent du jeu de données ALDERA. Ce jeu de données est basé sur une descente d'échelle dynamique (aussi appelée "régionalisation") de la ré-analyse ERA-Interim (Dee et al., 2011) sur la période 1979–2013. La régionalisation (*downscaling* en anglais) est réalisée en utilisant des modèles globaux dont la grille a été étirée pour renforcer la résolution spatiale sur la région méditerranéenne. Cette méthode est très utilisée car elle permet de reconstruire des champs de vents dans des régions où les données sont manquantes comme l'interface océan-atmosphère et en particulier l'interface océan-atmosphère de la Méditerranée (Radu et al., 2008; Beuvier et al., 2010; Lebeaupin Brossier et al., 2012; Beuvier et al., 2012). La résolution horizontale utilisée pour les forçages atmosphériques est de 12 km. Les flux atmosphériques sont interpolés sur la grille MED12 avec une résolution temporelle de 3 heures.

3.1.4 Les conditions aux frontières

La Méditerranée est un bassin semi-fermé dont les conditions physiques sont influencées par les échanges avec l'Atlantique et les fleuves. Le domaine MED12 comprend une zone appelée "zone tampon" ou "buffer zone" à l'Ouest du Détroit de Gibraltar. Cette zone s'étend de la sortie du Détroit jusqu'à la limite 11°W. Dans cette zone, la salinité et la température sont contraintes afin d'éviter que ces caractéristiques, qui influencent l'ensemble des équations du modèle physique, ne dérivent. Les rappels en température et salinité sont faits tous les mois. Les données utilisées pour ces rappels proviennent du World Ocean Atlas (WOA) (Locarnini et al., 2006). Il existe également un rappel mensuel sur la hauteur d'eau (SSH pour Sea Surface Height) dans la buffer zone. En effet, la Méditerranée est un bassin d'évaporation. Ainsi pour éviter une dérive du volume d'eau total au cours de simulations longues, un rappel vers une climatologie de SSH est nécessaire.

Les flux d'eau douce apportés par les fleuves sont tirés de Ludwig et al. (2009). Ces forçages incluent les 29 embouchures des fleuves méditerranéens principaux représentés dans la grille MED12. Toutefois, l'étude de Ludwig et al. (2009) recense les flux de 239 fleuves. Ces flux sont répartis par sous-bassin sur l'ensemble des côtes (voir aussi Figure 3.2 pour l'emplacement des embouchures sur la grille MED12). Dans le modèle NEMOMED12, le Détroit des Dardanelles qui constitue la frontière entre la Méditerranée et la mer Noire est modélisé comme un fleuve. Les débits d'eau douce des fleuves les plus importants sont représentés à l'échelle saisonnière sur la période 1960–2000. Il n'existe qu'une estimation annuelle du débit d'eau douce des fleuves plus petits.



FIGURE 3.2 – Carte des embouchures de fleuves incluses dans MED12. Les 29 embouchures représentées par des carrés rouge sont incluses explicitement dans NEMOMED12, les autres sont incluses dans le débit côtier moyen calculé par sous-bassin. Figure : Julien Palméri.

3.1.5 Les conditions initiales

La simulation dynamique de la circulation des masses d'eau en Méditerranée que nous avons utilisé dans cette thèse est appelée "NM12–FREE". Il s'agit d'une simulation libre (sans ré–analyse, ni assimilation de données) qui démarre en octobre 1979 et se termine en juin 2013. Les conditions initiales de température et salinité dans le bassin et dans la zone tampon sont issues du WOA (Rixen, 2005) et de la base de données MEDATLAS (Fichaut et al., 2003).

3.1.6 Caractéristiques principales de la simulation physique

La simulation "NM12-FREE" est décrite et analysée en détail dans Hamon et al. (2016). Nous soulignons ici quelques caractéristiques principales de cette dynamique. La circulation de surface est globalement bien représentée. Néanmoins, une anomalie positive d'énergie cinétique turbulente est observée dans le bassin Ouest au niveau des Baléares. Cette anomalie est due à la formation d'un tourbillon mésoéchelle persistant dans la simulation. Ces structures sont fréquemment observées dans cette région du bassin mais leur durée de vie n'est que de quelques semaines. La présence de ce tourbillon entraîne des anomalies de SSH et de convection dans le bassin Ouest et notamment au niveau du Golfe du Lion qui est une zone convective importante. Par ailleurs le contenu de chaleur et de sel de la LIW (Levantine Intermediate Water) est trop important. Ceci entraîne une formation trop importante d'eaux denses dans le bassin Est. Enfin, les échanges nets d'eau à Gibraltar sont corrects, mais semblent être le résultat de compensations d'erreurs. En effet, les flux entrant et sortant sont tous les deux trop faibles dans cette simulation.

Malgré ces quelques défauts identifiés, cette dynamique est considérée suffisamment réaliste pour être utilisée dans notre étude.

3.2 Le modèle biogéochimique PISCES

3.2.1 Variables d'intérêt et équations

Un schéma général du modèle PISCES est donné Figure 3.3. Le modèle PISCES comprend 24 variables. Parmi elles, 5 formes de nutriments servent à la croissance biologique (nitrate NO₃, ammonium NH₄, phosphate PO₄, silice SiO₄ et le fer Fe). Les concentrations de phosphate et de d'azote (nitrate+ammonium) sont reliées par le ratio de Redfield qui défini les ratios C/N/P de la matière organique océanique. Le modèle comprend également 4 compartiments biologiques : 2 compartiments de phytoplancton et 2 compartiments de zooplancton. Les compartiments de phytoplancton sont déterminés par la taille des organismes. Le premier est appelé nanophytoplancton et comprend les plus petits organismes. Le second comprend les diatomées qui ont la particularité de former des tests (enveloppes) composés de silice, c'est pourquoi ils utilisent cet élément pour leur croissance. Les diatomées sont des organismes en général plus grands que le nanophytoplancton (> 20 μ m). Les 2 classes de zooplancton sont également différenciées par leur taille. Le microzooplancton est composé d'organismes dont la taille est de l'ordre de quelques micromètres tandis que le mésozooplancton est composé d'organismes tels que les larves de méduses ou de poissons dont la taille est plus importante (jusqu'à quelques millimètres). Nous donnons dans cette partie quelques–unes des équations du modèle PISCES importantes pour notre étude. L'intégralité des équations, paramètres et hypothèses sont disponibles dans Aumont et al. (2015).



FIGURE 3.3 – Schéma général du fonctionnement du modèle PISCES. Adapté de Aumont et al. (2015). Les flèches représentent les flux principaux entre les compartiments.

3.2.1.1 La croissance phytoplanctonique

L'équation générale de l'évolution de la biomasse phytoplanctonique est la même pour les 2 compartiments représentés dans PISCES.

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} = (1 - \delta^{\phi}) \mu^{\phi} \phi - m^{\phi} \frac{\phi}{K_m + \phi} \phi - sh \times \omega^{\phi} \phi^2 - g^Z(\phi) Z - g^M(\phi) M$$
(3.1)

 ϕ désigne la biomasse de phytoplancton (calculée en molC L⁻¹). Pour le nanophytoplancton ϕ =P et pour les diatomées ϕ =D. Les 5 termes de droite désignent respectivement la croissance, la mortalité, l'agrégation, et le broutage par le microzooplancton (Z) et le mésozooplancton (M). Le terme δ^{ϕ} désigne l'exsudation de matière organique dissoute. K_m désigne la constante de demi-saturation de la mortalité (m). ω^{ϕ} désigne la vitesse quadratique de mortalité. Dans le terme d'agrégation, sh désigne le taux de cisaillement. Ce terme a une valeur élevée (1 s⁻¹) dans la couche de mélange et est réduit d'un facteur 100 en-dessous. En effet, c'est la turbulence locale qui détermine le taux d'agrégation du plancton et elle se réduit en profondeur. Les termes g^Z et g^M désignent respectivement les fonctions de broutage par le micro et le mésozooplancton.

Le terme de croissance μ^{ϕ} est calculé de la manière suivante :

$$\mu^{\phi} = \mu_{\phi} f_1(L_{day}) f_2(z_{mld}) \left(1 - exp(\frac{-\alpha^{\phi} \ \theta^{Chl^{\phi}} \ PAR^{\phi}}{L_{day} \ \mu_{\phi} \ L_{lim}^{\phi}})\right) L_{lim}^{\phi}$$
(3.2)

Cette équation exprime la dépendance de la croissance phytoplanctonique à la lumière, la température et la disponibilité en nutriments. Le terme μ_{ϕ} désigne la croissance maximale en fonction de la température. Les termes $f_1(L_{day})$ et $f_2(z_{mld})$ désignent respectivement la dépendance du taux de croissance à la longueur du jour et à la profondeur de la couche de mélange. Ce second terme impose une limitation du taux de croissance si la couche euphotique est plus mince que la couche de mélange. Dans la seconde partie de l'équation, α désigne la pente à l'origine de la régression photosynthèse/irradiance, elle est spécifique à chaque classe de phytoplancton. La *PAR* (Photosynthetically Active Radiation) est la fraction de rayonnement disponible pour la photosynthèse. Elle est déduite du rayonnement solaire incident en surface lu toutes les 3 heures dans les forçages physiques du modèle. Enfin le terme L_{lim}^{ϕ} désigne le terme de limitation en nutriments. Le nanophytoplancton peut être limité en PO₄, NO₃, NH₄ ou Fe. Seules les diatomées peuvent être limitées en Si. Les termes de limitations en nutriments dépendent des concentrations dans le milieu ainsi que de constantes de demi-saturation (K^{ϕ}) qui sont fixées a priori. Les équations de limitations en nutriments sont les suivantes :

$$L^{\phi}_{PO_4} = \frac{PO_4}{PO_4 + K^{\phi}_{PO_4}} \tag{3.3}$$

$$L_{Fe}^{\phi} = \frac{Fe}{Fe + K_{Fe}^{\phi}} \tag{3.4}$$

La limitation en fer est en réalité calculée avec une approche en quota (le terme de limitation en fer dépend du ratio Fe/C intra-cellulaire) ce qui permet d'autoriser une absorption supplémentaire dans certaines conditions. Mais le quota intracellulaire en fer est dépendant d'une limitation classique décrite par l'Equation 3.4. De plus, comme le cycle du fer marin n'est pas bien contraint en Méditerranée et qu'il n'est pas abordé dans notre étude, nous ne détaillerons pas plus ici.

Les limitations en NO_3 et NH_4 sont données par les équations suivantes (3.5, 3.6) :

$$L_{NH_4}^{\phi} = \frac{NH_4K_{NO_3}^{\phi}}{K_{NO_3}^{\phi}K_{NH_4}^{\phi} + K_{NH_4}^{\phi}NO_3 + K_{NO_3}^{\phi}NH_4}$$
(3.5)

$$L_{NO_3}^{\phi} = \frac{NO_3 K_{NH_4}^{\phi}}{K_{NO_3}^{\phi} K_{NH_4}^{\phi} + K_{NH_4}^{\phi} NO_3 + K_{NO_3}^{\phi} NH_4}$$
(3.6)

Ces équations montrent que les limitations en nitrate et ammonium sont liées. En effet, il existe dans l'océan un recyclage de l'ammonium en nitrates. C'est pourquoi on parle en général de limitation en azote total exprimé de la manière suivante :

$$L_N^{\phi} = L_{NO_3}^{\phi} + L_{NH_4}^{\phi} \tag{3.7}$$

Le terme général de limitation pour le nanophytoplancton est donné par :

$$L_{lim}^{N} = \min(L_{NO_{3}}^{N}, L_{NH_{4}}^{N}, L_{PO_{4}}^{N}, L_{Fe}^{N})$$
(3.8)

Le terme général de limitation pour les diatomées est :

$$L_{lim}^{D} = \min(L_{NO_{3}}^{D}, L_{NH_{4}}^{D}, L_{PO_{4}}^{D}, L_{Fe}^{D}, L_{Si}^{D})$$
(3.9)

Avec

$$L_{Si}^D = \frac{Si}{Si + K_{Si}^D} \tag{3.10}$$

Le nutriment qui limite la production est celui qui a le plus faible terme de limitation (L). On considère que la croissance du phytoplancton est limitée lorsque L_{lim}^{ϕ} est inférieur à 0,5.

3.2.1.2 La production de chlorophylle

La chlorophylle est produite par le phytoplancton lors de la photosynthèse. Elle est exprimée dans PISCES en mgChl m⁻³. La production de chlorophylle des deux groupes de phytoplancton est basée sur le modèle photoadaptatif de Geider et al. (1997). Ce modèle permet de faire varier le taux de croissance du phytoplankton avec la quantité d'énergie lumineuse reçue. La biomasse de chlorophylle produite est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{\partial \phi^{Chl}}{\partial t} = (1 - \delta^{\phi}) \left(12 \ \theta_{min}^{Chl} + (\theta_{max}^{Chl,\phi} - \theta_{min}^{Chl}) \ \rho^{\phi^{Chl}}\right) \mu^{\phi} \phi - m^{\phi} \frac{\phi}{K_m + \phi} \phi^{Chl} - sh \times \omega^{\phi} \phi \phi^{Chl} - \theta^{Chl,\phi} \ g^Z(\phi)Z - \theta^{Chl,\phi} \ g^M(\phi) \ M$$
(3.11)

Dans cette équation, ϕ^{Chl} désigne la chlorophylle produite par chaque groupe de phytoplancton. $\theta^{Chl,\phi}$ désigne le ratio carbone/chlorophylle dans chaque classe de phytoplancton et $\theta^{Chl,\phi}_{min}$ et $\theta^{Chl,\phi}_{max}$ les ratios minimum et maximum. Ces ratios sont propres à chaque classe de phytoplancton et sont fixés $(\theta^{Chl,nanophyto.}_{min} = \theta^{Chl,diatom.}_{min} = 0,0033; \theta^{Chl,nanophyto.}_{max} = 0,033; \theta^{Chl,diatom.}_{max} = 0,05)$. La constante 12 est la valeur de la masse molaire du carbone et $\rho^{\phi^{Chl}}$ représente le ratio énergie assimilée/énergie absorbée par chaque classe de phytoplancton. Ce ratio est calculé d'après Geider et al. (1997).

$$\rho^{\phi^{Chl}} = \frac{144 \ \mu^{\prime \phi} \ \phi}{\alpha^{\phi} \ \phi^{Chl} \frac{PAR^{\phi}}{L_{day}}} \tag{3.12}$$

Avec μ'^{ϕ} le taux de croissance de chaque classe de phytoplancton indépendant de la durée du jour. Ce taux est calculé comme dans l'équation 3.2 mais sans le terme $f_1(L_{day})$. PAR^{ϕ} est le coefficient d'aborption de la lumière par le phytoplancton. Il est dépendant du groupe phytoplanctonique et de la longueur d'onde. Enfin, 144 correspond au carré de la masse molaire de C.

3.2.1.3 La croissance zooplanctonique

Le phytoplancton constitue le groupe trophique de plus bas niveau dans PISCES car les bactéries ne sont pas explicitement représentées. Ainsi, la croissance du phytoplancton permet au zooplancton de croître grâce au broutage. Le calcul de la biomasse de microzooplancton est donné par :

$$\frac{\partial Z}{\partial t} = e^{Z} (g^{Z}(P) + g^{Z}(D) + g^{Z}(POC)) Z - g^{M}(Z)M - m^{Z} f_{Z}(T) Z^{2} - r^{Z} f_{Z}(T) (\frac{Z}{K_{m} + Z} + 3\Delta(O_{2})) Z$$
(3.13)

Dans cette équation, Z désigne la biomasse de microzooplancton. Les 4 termes à droite de l'équation désignent respectivement la croissance, la prédation par le mésozooplancton, et la mortalité linéaire et quadratique. g désigne le taux de prédation, il dépend de la température et est paramétré d'après Buitenhuis and Geider (2010). Dans le modèle PISCES, le zooplancton est incapable de croître dans les eaux anoxiques. C'est pourquoi la mortalité dépend de la concentration en oxygène ($\Delta(O_2)$ désigne la dépendance de la croissance à la concentration en oxygène).

La prédation est définie par :

$$F = \sum_{J} p_{J}^{Z} max(0, J - J_{tresh}^{Z})$$

$$F_{lim} = max(0, F - min(0.5F, F_{tresh}^{Z}))$$

$$g^{Z}(\phi) = g_{lim}^{Z} \frac{F_{lim}}{F} \frac{p_{\phi}^{Z} max(0, \phi - \phi Z_{tresh})}{K_{G}^{Z} + \sum_{J} p_{J}^{Z} J}$$
(3.14)

Dans ces équations, J désigne les proies potentielles du microzooplancton (nanophytoplancton, diatomées ou autres particules organiques nommées POC pour Particulate Organic Carbon) et p_J^Z désigne la préférence du microzooplancton pour chacune des proies. Dans le modèle PISCES, la préférence ne varie pas en fonction de l'abondance relative de chacune des proies. En revanche, un seuil d'abondance minimal global (F_{tresh}^Z) et pour chaque proie (J_{tresh}^Z) est défini afin de relâcher la prédation en cas de faible abondance planctonique ce qui évite d'amener un groupe à l'extinction.

Enfin la croissance du zooplancton est modulée par la qualité des proies. Ce terme est décrit dans l'équation 3.13 par e^{Z} . Ce terme diminue lorsque le ratio Fe/C ou N/C du phytoplancton ingéré décroît, ce qui ralentit la croissance du zooplancton.

La biomasse du mésozooplanton (M) est calculée de la manière suivante :

$$\frac{\partial M}{\partial t} = e^{M}(g^{M}(P) + g^{M}(D) + g^{M}(POC) + g^{M}_{FF}(POC)
+ g^{M}_{FF}(GOC) + g^{M}(Z))M
- m^{M}f_{M}(T)M^{2} - r^{M}f_{M}(T)
(\frac{M}{K_{m} + M} + 3\Delta(O_{2}))M$$
(3.15)

Les termes de mortalité linéaire et quadratique sont les mêmes que pour le microzooplancton. Les termes de prédation sont calculés différemment que pour le microzooplancton. Le mésozooplancton étant le groupe trophique le plus élevé du modèle PISCES, ses proies potentielles incluent l'ensemble des groupes planctoniques (nanophytoplancton, diatomées et microzooplancton) ainsi que plusieurs compartiments de matière organique (POC et GOC : Gross Organic Carbon). Par ailleurs, le mésozooplancton exerce un contrôle important sur les flux de carbone exportés sous la couche de mélange grâce à un procédé appelé "*flux feeding*". Ce type de prédation diffère de la prédation classique qui ne dépend que de la concentration de proies car elle prend en compte le flux de matière organique (c'est-à-dire le produit de la concentration par la vitesse de chute). La prédation par "flux feeding" peut se faire sur les petites comme les grosses particules organiques.

$$g_{FF}^M(POC) = g_{FF} f_M(T) \omega_{POC} POC$$
(3.16)

$$g_{FF}^{M}(GOC) = g_{FF} f_{M}(T) \omega_{GOC}GOC$$
(3.17)

Ce type de prédation est également dépendant de la température (T).

Tous les compartiments planctoniques produisent des déchets qui alimentent la matière organique dissoute (DOC). Les processus de dissolution de la matière organique particulaire (POC et GOC) produisent également du DOC.

Enfin, les bactéries ne sont pas représentées explicitement dans le modèle PISCES. Néanmoins, l'équation suivante permet d'estimer la biomasse bactérienne en fonction de la biomasse de zooplancton :

$$Bact = min(0.7(Z + 2M), 4 \ \mu molC \ L^{-1})$$
(3.18)

Au-delà d'une certaine profondeur, la biomasse de bactéries décroît selon une fonction décrite dans Arístegui et al. (2009).

3.2.1.4 Les concentrations en nutriments

Nous montrons ici le calcul des concentrations des nutriments principaux étudiés dans cette thèse qui sont le phosphate, le nitrate et l'ammonium.

L'évolution des concentrations en nitrate est donnée par :

$$\frac{\partial NO_3}{\partial t} = Nitrif - \mu_{NO_3}^P P - \mu_{NO_3}^D D - R_{NH_4} \gamma_{NH_4} \Delta(0_2) NH_4 - R_{NO_3} Denit$$
(3.19)

La nitrification (Nitrif) correspond à la conversion de l'ammonium en nitrate par les bactéries. Cette réaction dépend de la PAR moyenne dans la couche de mélange (PAR') et de la concentration en oxygène. La nitrification est inhibée dans les eaux anoxiques ou sub-oxiques ainsi que par la lumière :

$$Nitrif = \gamma_{NH_4} \frac{NH_4}{1 + PAR'} (1 - \Delta(0_2))$$
(3.20)

 $\mu_{NO_3}^P P$ et $\mu_{NO_3}^D D$ correspondent à l'utilisation de nitrate pour la croissance phytoplanctonique. La dénitrification (*Denit*) correspond à la désoxygénation du nitrate en N₂ dans des conditions anoxiques sous l'action des bactéries. γ_{NH_4} désigne le taux de nitrification, R_{NH_4} et R_{NO_3} désignent respectivement les ratios N/C de la nitrification et de la dénitrification. Le terme $\gamma_{NH_4} \Delta(0_2) NH_4$ correspond à une équation de dénitrification proposée par Richards (1965).

L'évolution de la concentration d'ammonium est donnée par :

$$\frac{\partial NH_4}{\partial t} = \gamma^Z (1 - e^Z - \sigma^Z) \sum_{\phi} g^Z(\phi) Z + \gamma^M (1 - e^M - \sigma^M) \\
\times (\sum_{\phi} g^M(\phi) + g^M_{FF}(POC) + g^M_{FF}(GOC)) M \\
+ \gamma^M R^M_{up} + Remin + Denit + N_{fix} - Nitrif \\
- \gamma_{NH_4} \Delta(O_2) NH_4 - \mu^P_{NH_4} P - \mu^D_{NH_4} D$$
(3.21)

Dans cette équation, γ^Z et γ^M désignent le taux d'excrétion d'ammonium par le zooplancton, σ^Z et σ^M désignent la fraction non assimilée, R_{up}^M désigne l'excrétion produite par la respiration. La reminéralisation (*Remin*) correspond à l'oxydation de la matière organique (DOC) en nutriments (NH₄).

Enfin, la fixation d'azote (N_{fix}) correspond à la respiration de N₂ par certains organismes comme les cyanobactéries de type *Trichodesmium*. Ce processus n'est possible que dans des conditions particulières : la température de l'eau doit être supérieure à 20°C, la quantité d'azote doit limiter la production phytoplanctonique $(L_N^P < 0.8)$; enfin la fixation d'azote requiert la présence de phosphate, de fer et de lumière.

L'évolution de la concentration de phosphate est calculée de la manière suivante :

$$\frac{\partial PO_4}{\partial t} = \gamma^Z (1 - e^Z - \sigma^Z) \sum_{\phi} g^Z(\phi) Z + \gamma^M (1 - e^M - \sigma^M) (\sum_{\phi} g^M(\phi) + g^M_{FF}(\phi)) M + \gamma^M R^M_{up} + Remin + Denit - \mu^P_{PO_4} P - \mu^D_{PO_4} D$$
(3.22)

D'une manière générale, l'évolution des concentrations en nutriments correspond à la somme de toutes les réactions produisant des nutriments : l'excrétion par le zooplancton, la reminéralisation de la matière organique (nitrification, dénitrification ou respiration) moins la somme de toutes les réactions qui en consomment : utilisation pour la croissance phytoplanctonique. La concentration en nutriments en un point donné à chaque pas de temps dépend de la concentration au pas de temps précédent, des réactions qui ont consommé ou relargué des nutriments, et des apports de nutriments des points de grille adjacents (liés à la circulation). Ce dernier terme peut être influencé par les apports de nutriments extérieurs au bassin.

3.2.2 Apports externes de nutriments

3.2.2.1 Fleuves

L'étude de Ludwig et al. (2009) recense les apports en NO_3 et PO_4 mensuels de 239 fleuves autour du bassin. Pour le DIC, le fer, la silice et l'alcalinité totale, un flux moyen mensuel par sous-bassin a été implémenté par Palmieri (2014) et un flux moyen annuel de DOC sur l'ensemble du bassin a été calculé. Les flux côtiers de nutriments ont été estimés en multipliant les débits mesurés par Ludwig et al. (2009) et Fekete et al. (1998) par les concentrations en nutriments de Ludwig et al. (2009). La décharge totale des principaux nutriments étudiés dans cette thèse (PO_4 et NO_3) est donnée Figure 3.4. Nous ne disposons pas d'estimations des décharges fluviales en nutriments après l'année 2000. Entre 2000 et 2012, les décharges de fleuves de l'année 2000 sont répétées.

Le Détroit des Dardanelles est traité dans le modèle comme un fleuve. Néanmoins, il existe un flux net négatif de nitrate et de silice vers la mer Noire. Afin de représenter ces flux dans le modèle, un flux négatif de NO_3 et Si a été réparti sur l'ensemble des fleuves de la mer Egée. En effet, si le flux net intégré sur la colonne d'eau est négatif au Détroit des Dardanelles, le flux net en surface est positif et permet une productivité primaire forte en mer Egée. La répartition des flux négatifs autour du bassin égéen permet de représenter le bilan de nutriments du bassin tout en conservant le flux positif de nitrate et silice en surface.



FIGURE 3.4 - Évolution de la décharge annuelle totale des fleuves (Dardanelles inclus) en phosphate et en nitrate en kT an⁻¹ entre 1960 et 2000.

Dans le modèle PISCES, la décharge en nutriment est répartie sur les 5 premiers niveaux verticaux du point de grille correspondant à l'embouchure de chaque fleuve.

3.2.2.2 Gibraltar

Les apports de nutriments à Gibraltar sont donnés par les concentrations utilisées dans la zone tampon (aussi appelée 'buffer zone'). Les cycles mensuels de NO₃, PO₄, Si et O₂ sont représentés dans la zone tampon. Une valeur fixe de DIC et d'alcalinité sont données (2097 et 2363 μ mol kg⁻¹ respectivement). Ces valeurs proviennent du WOA. Les flux entrant et sortant à Gibraltar sont calculés en multipliant les concentrations en nutriments par le débit d'eau donné par les forçages dynamiques.

La Figure 3.5 montre les profils moyens verticaux dans la zone tampon issu du WOA. Chaque mois, les concentrations de nutriments dans la zone tampon sont rappelées vers ces profils.



FIGURE 3.5 – Profils moyens annuels de phosphate, nitrate, oxygène et silice dans la buffer zone issus du WOA (Locarnini et al., 2006) et utilisés pour le rappel des concentrations du modèle. La courbe rouge dans la figure 3.5b désigne la silice, la courbe bleue désigne le nitrate. La zone rouge sur la carte indique l'emplacement de la buffer zone.

3.2.2.3 Atmosphère

Dans le modèle PISCES, l'apport de nutriments par l'atmosphère est pris en compte de manière très simple. Seules 2 sources d'aérosol sont représentées dans PISCES : les poussières désertiques et l'azote anthropique. Le dépôt de poussières désertiques apporte du phosphate, de la silice et du fer. La fraction et la solubilité de chacun de ces nutriments contenue dans les poussières sont fixées a priori dans les paramètres de PISCES et sont basées sur la solubilité et le contenu moyen de nutriments des poussières désertiques globales. Le dépôt d'azote anthropique apporte du nitrate dont la solubilité est également fixée. Pour chacune de ces sources, il n'y a pas de distinction du mode de dépôt (sec ou humide) ni de la taille des particules. Par ailleurs, la dissolution des aérosols se fait dans la première couche du modèle au moment du dépôt. Le dépôt d'aérosol n'a pas d'effet dans PISCES sur les champs de particules dans la colonne d'eau.

Au moment de cette thèse, il n'existe aucune étude de modélisation à l'échelle de la Méditerranée prenant en compte le dépôt de poussières naturelles. L'étude de Palmieri (2014) prend en compte le dépôt d'azote atmosphérique par défaut. Le fichier de forçage du dépôt d'azote est issu du modèle LMDz– INCA (Hauglustaine et al., 2014). Il s'agit d'une valeur inter–annuelle moyenne du dépôt illustrée dans la Figure 3.6. Ce flux moyen issu d'une simulation globale du dépôt d'azote est déposé chaque année sur la Méditerranée sans variation temporelle et constitue le seul apport atmosphérique de nutriments de NEMOMED12/PISCES.



FIGURE 3.6 – Carte du dépôt d'azote anthropique utilisée par défaut dans le modèle PISCES.

Les modifications apportés au modèle pour prendre en compte le dépôt atmosphérique dans cette étude sont décrits au chapitre suivant.

3.2.3 Conditions initiales

Les simulations débutent avec des concentrations en nutriments fixées dans l'ensemble du bassin. Dans la zone tampon, ces valeurs sont basées sur des profils moyens issu du WOA (Locarnini et al., 2006). Les concentrations de DIC sont issues de la base de données Glodap (Key et al., 2004).

A l'intérieur du bassin, les concentrations de phosphate, nitrate, oxygène et silice sont issues du WOA. Les concentrations de DIC sont issues des mesures de la campagne BOUM (Moutin et al., 2012). L'alcalinité est estimée à partir des climatologies de salinité issues de SeaDataNet grâce aux formules de Schneider et al. (2007).

Enfin, il existe très peu de mesures des concentrations de fer en Méditerranée et dans la zone tampon. Palmieri (2014) a reconstruit une concentration moyenne dans la zone tampon à partir des mesures de Morley et al. (1997) et dans le bassin à partir de Sarthou and Jeandel (2001) et Statham and Hart (2005).

3.3 Mise à l'équilibre des variables du modèle : le spin-up

Lorsque l'on commence une simulation, les variables passent toujours par une phase de dérive avant d'atteindre un nouvel équilibre propre à chaque modèle et à chaque simulation. Avant d'analyser les résultats obtenus avec un modèle biogéochimique couplé, il est nécessaire d'effectuer une phase que l'on appelle "spin-up" afin d'atteindre l'équilibre du système. Pour cela, nous avons simulé l'ensemble des variables du modèle sur une période de 30 ans. Nous avons utilisé les forçages dynamiques et biogéochimiques des années 1982 à 1986 en boucle durant ces 30 années, et les conditions initiales décrites ci-dessus. Les figures suivantes montrent l'évolution des concentrations de différentes variables biogéochimiques sur différentes couches de la colonne d'eau dans différentes régions du bassin pendant la phase de spin-up.

La Figure 3.7 montre que l'évolution des concentrations des nutriments les plus importants pour la production biologique en Méditerranée (nitrate et phosphate) suit une trajectoire similaire dans l'Ouest et dans l'Est du bassin. La concentration de nitrates semble avoir atteint un équilibre après une dizaine d'années de spin-up dans le bassin Est. Elle semble atteindre un équilibre à la fin du spin-up dans le bassin Ouest. La concentration de phosphate dans l'ensemble de la colonne d'eau semble encore dériver faiblement à la fin du spin-up dans l'ensemble du bassin. La dérive observée est environ deux fois plus importante dans le bassin Est (3-4%) que dans le bassin Ouest (1-2%) à la fin du spin-up.

Les figures 3.8, 3.9, 3.10 et 3.11 montrent l'évolution des concentrations moyennes des principaux nutriments dans l'ensemble du bassin sur différentes couches de la colonne d'eau. On observe que les concentrations en nutriments continuent de dériver légèrement dans la couche de fond à la fin du spin-up. Néanmoins, les eaux de fond ont un impact réduit sur la biogéochimie de l'ensemble du bassin, bien qu'elles contiennent la majeure partie des nutriments. En effet, les échanges entre les eaux intermédiaires et profondes sont réduits à cause des différences de densité. Dans les simulations de l'océan global, les bilans de nutriments sont équilibrés en profondeur grâce aux échanges entre la colonne d'eau et le sédiment. Une partie des nutriments qui atteignent le fond est considérée comme enfouie dans les sédiments et une autre partie peut être remise en suspension dans la colonne d'eau. Ceci permet dans les simulations globales de corriger la dérive des concentrations en nutriments dans les eaux de fond. Toutefois, la Méditerranée n'étant pas un système fermé, il est normal que le système ne soit jamais complètement à l'équilibre et qu'une faible dérive des concentrations soit toujours observée.



FIGURE 3.7 – Évolution inter–annuelle de la concentration annuelle moyenne dans l'ensemble de la colonne d'eau (mmol m⁻³) de PO₄ (a, b et c) et NO₃ (d, e et f) dans l'ensemble du bassin (gauche), dans le bassin ouest (centre) et dans le bassin est (droite) durant la phase de spin–up.



FIGURE 3.8 – Évolution inter–annuelle de la concentration annuelle moyenne dans l'ensemble du bassin (mmol m⁻³) de PO₄ (a, b et c) et NO₃ (d, e et f) en surface (0–200 m) (gauche), dans la couche intermédiaire (200–600 m) (centre) et dans la couche de fond (600 m–fond) (droite) durant la phase de spin–up.



FIGURE 3.9 – Évolution inter–annuelle de la concentration annuelle moyenne dans l'ensemble du bassin (mmol m⁻³) de silice en surface (0–200 m), dans la couche intermédiaire (200–600 m) et dans la couche de fond (600 m–fond) durant la phase de spin–up.



FIGURE 3.10 – Évolution inter–annuelle de la concentration annuelle moyenne dans l'ensemble du bassin (mmol m⁻³) d'oxygène en surface (0–200 m), dans la couche intermédiaire (200–600 m) et dans la couche de fond (600 m–fond) durant la phase de spin–up.



FIGURE 3.11 – Évolution inter–annuelle de la concentration annuelle moyenne dans l'ensemble du bassin (mmol m⁻³) de matière organique dissoute (DOC) en surface (0–200 m), dans la couche intermédiaire (200–600 m) et dans la couche de fond (600 m–fond) durant la phase de spin–up.

Chapitre 3. Présentation synthétique du modèle couplé physique-biogéochimie NEMOMED12/PISCES

On observe qu'après 30 ans de spin-up, la majorité des variables est à l'équilibre. En particulier, les concentrations dans les couches supérieures et intermédiaires ne semblent plus varier significativement d'une année à l'autre. Nous considérons que le système a atteint son état d'équilibre propre et nous commençons nos simulations à long terme (que nous nommerons "simulations historiques") à partir de cet état.

Le modèle couplé NEMOMED12/PISCES qui est utilisé dans cette thèse a été décrit et les variables principales ont été mises à l'équilibre. Ce modèle est ainsi prêt à être utilisé pour l'étude des effets du dépôt de phosphore et d'azote en provenance de l'atmosphère.

 $\mathbf{62}$

Chapitre 4

Adaptation du modèle biogéochimique NEMOMED12/PISCES pour l'étude des effets du dépôt atmosphérique

Dans ce chapitre, les modèles atmosphériques qui permettent de rendre compte de la variabilité du dépôt atmosphérique de poussières désertiques sur une longue période de temps ont été identifiés et sélectionnés. Pour cela, les flux dépôt de poussières désertiques représentés par deux modèles atmosphériques régionaux ont été comparés. Puis le modèle NEMOMED12/PISCES a été modifié pour prendre en compte les caractéristiques du dépôt atmosphérique de ces poussières. Dans un second temps, un modèle atmosphérique représentant la variabilité saisonnière du dépôt d'azote a été sélectionné. Le modèle PISCES a ensuite été modifié afin de pouvoir prendre en compte le dépôt atmosphérique d'ammonium comme nouvelle source de nutriment. Enfin, les évolutions de la biogéochimie de la Méditerranée dans son ensemble en prenant en compte le dépôt de nutriments par l'atmosphère ont été étudiées grâce à différentes simulations longues avec le modèle NEMOMED12/PISCES.

4.1 Comparaison du dépôt de poussières naturelles simulées par deux modèles atmosphériques régionaux : ALADIN–Climat et RegCM4

4.1.1 Contexte

Les premiers modèles de circulation atmosphérique prenant en compte la représentation des aérosols ont été développés dans les années 1980 et 1990 (Joussaume, 1985, 1990). Déjà, la région méditerranéenne est identifiée comme une zone importante pour le cycle des aérosols (Schulz et al., 1998). A partir des années 1990, des climatologies de l'épaisseur optique des aérosols sont disponibles pour les modèles climatiques globaux (Tegen et al., 1997; Guelle et al., 2000). De nombreuses sources d'aérosol sont incluses bien que le Sahara soit identifié comme la région principale d'émission à l'échelle globale. Schulz et al. (1996) identifient les paramètres des modèles atmosphériques qui sont importants pour la représentation du cycle des poussières désertiques à travers l'exemple des poussières sahariennes. Les différents rapports du GIEC (GIEC, 2000, 2013) montrent qu'il existe de fortes incertitudes sur la représentation des aérosols (quantités émises, propriétés optiques et radiatives...), c'est pourquoi des exercices d'inter–comparaison des modèles atmosphériques globaux représentant des aérosols ont été entrepris (Kinne et al., 2006; Textor et al., 2006; Lamarque et al., 2013). Ces différents exercices ont permis de montrer que la majorité des incertitudes provient de la représentation des phénomènes régionaux comme les émissions d'aérosols qui varient d'une région à l'autre et d'un modèle à l'autre.

Afin de représenter plus fidèlement le cycle des aérosols, qui est influencé en grande partie par des phénomènes de moyenne et petite échelle, des modèles régionaux ont été développés. Par exemple, le modèle RegCM a été utilisé pour l'étude du cycle des aérosols en Asie (Giorgi et al., 2002), dans le Sud de l'Afrique (Tummon et al., 2010) et dans la région du Sahara (Solmon et al., 2008, 2012). Autour de la Méditerranée, Ekman and Rodhe (2003) effectuent la première étude des interactions entre les aérosols et le climat grâce au modèle RCA2. Zanis (2009) et Santese et al. (2010) utilisent le modèle RegCM pour étudier respectivement les aérosols d'origine anthropique et saharienne dans la région méditerranéenne. Il existe également un modèle de chimie atmosphérique utilisé pour représenter les aérosols au-dessus de l'Europe nommé COSMO (Bangert et al., 2011). Ces modèles permettent de représenter une grande diversité d'aérosols ayant des sources variées. En revanche, la complexité de ces modèles rend quasi-impossible pour des raisons de ressources de calcul les simulations longues. Les études menées avec les modèles atmosphériques régionaux sont à de rares exceptions près à l'échelle de quelques jours ou de quelques mois (voir Zubler et al., 2011; Spyrou et al., 2013, pour des exemples de simulations longues).

Il existe aujourd'hui de nombreux modèles atmosphériques régionaux utilisés dans le cadre de recherches opérationnelles sur la prévision des événements de poussières comme CHIMERE–Dust (Menut et al., 2009), SKIRON/Eta (Nickovic et al., 2001) ou LOTOS–EUROS (Schaap et al., 2004). Le modèle CHI-MERE est également utilisé dans le cadre de prévisions de la qualité de l'air (Menut et al., 2014a).

Nous souhaitons sélectionner un modèle régional de dépôt de poussières naturelles car de nombreuses études indiquent que les déserts qui bordent la région méditerranéenne sont des sources de nutriments importantes pour la biogéochimie du bassin. Tous ces modèles sont paramétrés pour étudier différents effets des aérosols dans l'atmosphère comme les propriétés optiques, radiatives ou encore leurs effets sur la qualité de l'air. Parmi tous les modèles existant, seuls ALADIN–Climat et RegCM (Nabat et al., 2012, 2015) permettent de représenter le dépôt de poussières naturelles avec une haute résolution temporelle sur une grande période de temps (supérieure à 1 an). Ces modèles permettent de simuler le dépôt de poussières naturelles mais les flux de dépôts n'ont pas été évalués. En effet, ces modèles sont utilisés pour représenter les interactions entre les aérosols et le climat et ont été évalués sur d'autres critères comme la représentation de l'émission d'aérosols ou de l'épaisseur optique. Il nous est donc apparu nécessaire en

premier lieu de comparer les dépôts de poussière simulés par les différents modèles afin de s'assurer de leur cohérence. Les modèles ALADIN–Climat et RegCM ont été développés dans le cadre des travaux de modélisation du projet ChArMEx. Un autre modèle régional atmosphérique pour lequel la représentation du cycle des poussières naturelles existe a été développé dans le cadre de ChArMEx, il s'agit du modèle CHIMERE–DUST (Menut et al., 2014b). Les flux de dépôt de poussières issues de ce modèle n'étaient pas disponibles au moment de cette thèse.

Les sections suivantes présentent la comparaison du dépôt de poussières des modèles ALADIN–Climat et RegCM. Une évaluation des flux de dépôt avec des mesures est proposée dans le chapitre suivant (Richon et al., 2017b).

4.1.2 Le modèle ALADIN-Climat

Le modèle ALADIN–Climat que nous avons choisi représente les apports de poussières en provenance du Sahara et d'une partie du Moyen Orient avec une haute résolution spatiale et temporelle. ALADIN– Climat est un modèle atmosphérique régional développé au CNRM. Sa grille couvre l'ensemble du bassin méditerranéen et l'Europe de l'Ouest. Ce modèle régional est piloté à ses frontières par un modèle atmosphérique global (ERA–INTERIM Dee et al., 2011). La dynamique atmosphérique est forcée toutes les 6 heures par l'analyse ERA40 (voir aussi Radu et al., 2008). L'émission de poussières dépend dans le modèle des caractéristiques du sol (humidité, composition, rugosité) et de la vitesse du vent. ALADIN–Climat permet de distinguer 3 modes de dépôt des particules : le dépôt sec, le dépôt humide sous nuage et le dépôt humide intra nuage. Le modèle permet également de distinguer 3 classes de taille de particules : $0,01-1 \ \mu m, \ 1-2,5 \ \mu m, \ 2,5-20 \ \mu m$. La résolution spatiale des sorties dont nous disposons est de 50 km et la résolution temporelle est de 3 heures. Nous disposons de fichiers mensuels des flux de poussières désertiques en kg m⁻² s⁻¹ pour la période 1980–2012.

4.1.3 Le modèle RegCM

Le Regional Climate system Model (RegCM) est développé depuis 1989 par le National Center for Atmospheric Research (NCAR) puis par l'International Centre for Theoretical Physics (ICTP). La version utilisée ici est RegCM-4 (Giorgi et al., 2012). Les aérosols présents dans RegCM-4 sont : le carbone suie, le carbone organique, les aérosols sulfatés, le sel de mer et les poussières naturelles. Des études ont montré que le modèle est capable de reproduire la variabilité et la saisonnalité de ces différents aérosols sur le bassin méditerranéen (Solmon et al., 2006; Zakey et al., 2006, 2008). Comme ALADIN–Climat, le modèle RegCM4 est forcé par ERA–Interim aux frontières du domaine (période 1979–2013). La zone de simulation est centrée sur le bassin méditerranéen (25–55°N, -10–45°E). La résolution horizontale du modèle est 50 km et la résolution temporelle est de 3 heures (Nabat et al., 2012). L'émission des poussières désertiques dans RegCM dépend de la vitesse du vent et de la taille des particules sur le sol (Zakey et al., 2006). Le modèle permet, comme ALADIN, de distinguer 3 modes de dépôt (sec, humide sous nuage et humide intra nuage) et permet de distinguer 4 classes de taille : 0,01–1 μ m, 1–2,5 μ m, 2,5–5 μ m, 5–20 μ m. Nous disposons de fichiers mensuels contenant les valeurs de dépôt de poussières désertiques des mensuels contenant les valeurs de dépôt de poussières désertiques de mensuels contenant les valeurs de dépôt de poussières désertiques de mensuels contenant les valeurs de dépôt de poussières désertiques en mg m⁻² jour⁻¹ pour l'année 2012.

Nous comparons les dépôts de poussières désertiques représentés par ALADIN–Climat et RegCM sur l'année 2012 car c'est la seule que nous ayons en commun pour les 2 modèles.

4.1.4 Bilan des quantités de poussières désertiques apportées sur le bassin

Les champs de dépôt atmosphérique de poussières désertiques simulés par les différents modèles à notre disposition ont des résolutions spatiales et des domaines différents. Ces champs ont donc été interpolés sur la grille MED12 afin de comparer les dépôts sur la même surface. Pour cela, le logiciel SCRIP

Chapitre 4. Adaptation du modèle biogéochimique NEMOMED12/PISCES pour l'étude 66 des effets du dépôt atmosphérique

a été utilisé (http://oceans11.lanl.gov/trac/SCRIP). La haute résolution temporelle du dépôt a permis de faire des comparaisons du dépôt à l'échelle de l'année, du mois et de la journée. Nous avons choisi de montrer ici les comparaisons de flux mensuels du dépôt de poussière issu des 2 modèles.

L'année 2012 est la seule disponible au moment de cette thèse pour comparer les modèles atmosphériques. En revanche, le dépôt simulé avec le modèle ALADIN–Climat est disponible sur la période 1980– 2012. Ceci permet de comparer les dépôts de l'année 2012 simulés avec ALADIN–Climat avec le dépôt mensuel moyen de la décennie afin de nous assurer que l'année 2012 n'est pas une année exceptionnelle (Figure 4.1).



FIGURE 4.1 – Comparaison du dépôt total mensuel (Mt mois⁻¹) de poussières de l'année 2012 (courbe bleue) avec la moyenne décennale (courbe rouge) sur l'ensemble du bassin simulées avec le modèle ALADIN–Climat (Nabat et al., 2015). Les bornes (courbes noires) correspondent à l'écart–type sur la décennie 2002–2012.

La Figure 4.1 montre que la quantité et le cycle saisonnier du dépôt de poussières de l'année 2012 sont en général proches des valeurs moyennes de la décennie, sauf pour les mois de février, avril et mai pour les quels les valeurs vont au-delà de l'écart-type. Les fluctuations du flux mensuel de dépôt sont importantes au printemps (entre février et avril). Cette Figure permet de montrer que globalement sur l'ensemble du bassin, le dépôt de poussière de l'année 2012 semble suivre un cycle saisonnier proche du cycle moyen observé durant la décennie et n'est donc pas une année exceptionnelle de dépôt. Le cycle saisonnier caractéristique du dépôt de poussières sahariennes sur la Méditerranée comprend un dépôt maximal au printemps et un dépôt minimal en été.

La comparaison du cycle saisonnier du dépôt total (Figure 4.2) montre que la saisonnalité des dépôts est cohérente entre les 2 modèles. Le cycle saisonnier du dépôt de poussière est très marqué. Le flux maximum de dépôt est similaire dans les 2 modèles (22 Mt mois⁻¹) et a lieu au mois d'avril. Le dépôt est très marqué au printemps (entre février et mai). Durant l'été, le dépôt total est très faible. Le dépôt en hiver est plus intense dans RegCM.

La Figure 4.3 représente le dépôt total de poussière en g m^{-2} sur l'année 2012 simulé avec ALADIN-


FIGURE 4.2 – Comparaison des dépôts totaux mensuels (Mt mois⁻¹) sur l'ensemble du bassin pour l'année 2012. La courbe rouge correspond au modèle RegCM et la courbe bleue au modèle ALADIN–Climat.

Climat et RegCM. Les masses totales déposées sur l'année sont respectivement de 103 et 136 Mt pour ALADIN–Climat et RegCM. Ces valeurs sont cohérentes (30 % de différence entre les modèles). On observe un gradient Sud–Nord plus marqué dans le modèle RegCM. Le dépôt simulé avec ce modèle est très intense près des côtes, il peut atteindre 500 g m⁻² an⁻¹ le long des côtes tunisiennes et lybiennes.



FIGURE 4.3 – Carte du dépôt total de poussières pour l'année 2012 (g m⁻²). Gauche : Simulé avec ALADIN-Climat, droite : simulé avec RegCM. Les zones côtières en blanc à l'intérieur du domaine (au Sud du bassin) marquent un dépôt supérieur à 300 g m⁻².

4.1.5 Comparaison des dépôts secs et humides

Le mode de dépôt des poussières est un déterminant de la quantité de nutriments biodisponibles apportée au bassin. C'est pourquoi il est important de connaître l'importance relative des modes de dépôt secs et humides dans les différents modèles de dépôt. Nous avons choisi pour cette comparaison de ne pas faire de distinction entre les modes de dépôt humide sous nuage et humide intra nuage. Ces 2 modes de dépôt sont regroupés sous le terme "dépôt humide". Pour évaluer l'importance relative du dépôt sec et du dépôt humide, nous avons construit un indice que nous appelons "indice de dépôt humide" (I) calculé de la façon suivante :

$$I = \frac{(WD - DD)}{(WD + DD)} \tag{4.1}$$

Dans cette équation, WD représente la masse totale déposée par voie humide sur la période et sur la zone considérées, DD représente la masse totale déposée par voie sèche sur la période et sur la zone considérées. L'indice I est compris entre -1 et 1, il prend des valeurs négatives quand le dépôt sec est prédominant et des valeurs positives quand le dépôt humide est prédominant. La Figure 4.4 montre l'évolution annuelle de l'indice I pour les 2 modèles de dépôt sur l'ensemble du bassin.



FIGURE 4.4 – Evolution de l'indice de dépôt humide (I) sur l'ensemble du bassin pour l'année 2012. A gauche : ALADIN-Climat, à droite : RegCM

On observe que le dépôt humide est largement prédominant en terme de masse de poussières déposée dans le modèle ALADIN–Climat tandis que les 2 modes de dépôts semblent d'égale importance à l'échelle de l'année 2012 dans le modèle RegCM. Dans les 2 modèles, le dépôt sec semble maximal durant l'été. En effet, le climat méditerranéen est tel que la pluviométrie est très faible en été. Les cartes suivantes (Figure 4.5) permettent d'observer les variations spatiales de l'indice I. Trois mois différents sont représentés : janvier qui est un mois d'hiver et qui a une pluviométrie forte, avril qui correspond au flux de dépôt de poussières le plus intense et août qui correspond au mois avec le moins de dépôt et à un des mois les plus secs.

On observe que la répartition des valeurs de l'indice I est cohérente entre les 2 modèles : dépôt sec



FIGURE 4.5 – Cartes de l'indice I. Haut : janvier 2012, milieu : avril 2012, bas : août 2012. A gauche : ALADIN–Climat, à droite : RegCM

prédominant près des côtes du Sud du bassin, dépôt sec prédominant dans le bassin Est en août, dépôt humide largement prédominant en avril et en janvier. Néanmoins, il existe des différences notables entre les modèles : il existe un gradient Sud–Nord des valeurs de I plus marqué dans ALADIN–Climat. Le dépôt sec est localisé plus près des côtes dans ALADIN–Climat que dans RegCM. Au mois d'août, on observe plus de dépôt humide dans le modèle RegCM notamment en Adriatique. Dans les 2 modèles, le coefficient de lessivage par les pluies est de 100 %. C'est–à–dire que lors d'un événement pluvieux, l'ensemble du contenu de la colonne d'air est entraîné vers la surface de la Méditerranée. La nette prédominance du dépôt humide dans ALADIN–Climat peut donc être expliquée par le fait que ce modèle surestime les quantités de pluie sur le bassin (Pierre Nabat, comm. pers.).

Le dépôt atmosphérique total simulé par RegCM est plus important que le dépôt simulé par ALADIN– Climat. Pourtant, le dépôt humide est largement prédominant dans ALADIN–Climat. On peut donc penser que le flux de dépôt sec simulé par RegCM est particulièrement important ou que la quantité de poussière émise dans RegCM est plus importante. La Figure 4.3 montre par ailleurs qu'il existe un gradient de dépôt très marqué près des côtes du Sud du bassin dans le modèle RegCM. Ce gradient est lié en partie à un fort dépôt sec près des côtes Nord–africaines. En effet, les conditions atmosphériques sont très variables dans les zones côtières à la frontière entre la terre et l'océan. C'est pourquoi on observe souvent de forts gradients de dépôt atmosphérique dans ces zones.

4.1.6 Comparaison des proportions de particules de petite taille

Le diamètre des particules déposées détermine leur devenir dans la colonne d'eau. En effet, la taille des particules détermine leur vitesse de chute ainsi que leur capacité à s'adsorber sur d'autres solides et à former ainsi des agrégats de plus gros volume. De plus, les particules les plus fines (de diamètre inférieur à 1 μ m) dites "particules sub-microniques" sont généralement plus solubles (voir par exemple Desboeufs et al., 2001).

Nous avons donc étudié la proportion de particules sub-microniques dans le dépôt sec et dans le dépôt humide pour chacun des modèles (Figure 4.6). D'une manière générale, la contribution des particules



FIGURE 4.6 – Evolution des proportions (%) de particules sub-microniques dans le dépôt sec (rouge) et dans le dépôt humide (noir) sur l'ensemble du bassin pour l'année 2012. A gauche : ALADIN-Climat, à droite : RegCM

sub-microniques au flux total de dépôt de poussières est faible à l'échelle du bassin. De plus, cette proportion est constante au cours de l'année (pas de cycle saisonnier). La Figure 4.6 montre également que la fraction de particules sub-microniques dans le dépôt sec simulé par ALADIN-Climat est constante et très faible (environ 1 %) tandis que la fraction de particules sub-microniques dans le dépôt humide est d'environ 4,8 %. Dans le modèle RegCM, les fractions de particules sub-microniques sont plus variables mais restent très faibles (respectivement 0,5 à 2,5 % et 5 à 10 % dans le dépôt sec et humide).

Les particules de faible diamètre sont déposées préférentiellement par voie humide (Mahowald et al., 2014). La Figure 4.7 montre l'évolution saisonnière de l'indice I calculé uniquement pour la fraction submicronique. Nous retrouvons les résultats de Mahowald et al. (2014) sur la Figure 4.7 qui indique que le dépôt des particules de faible diamètre s'effectue majoritairement par voie humide (indices I très proches de 1).

Le dépôt de poussières naturelles simulé par deux modèles atmosphériques régionaux haute résolution a été comparé sur l'année 2012. Nous avons réalisé une comparaison succincte des résultats de ces deux modèles pour donner un éclairage sur les incertitudes de ce forçage pour notre étude. Une analyse comparative plus détaillée de ces simulations, avec des diagnostiques plus précis sur les paramétrisations et mécanismes qui contrôlent les performances de ces modèles sera nécessaire pour mieux contraindre le dépôt atmosphérique. Mais ce travail sort du cadre de cette thèse et sera entrepris dans le cadre du volet modélisation du projet ChArMEx. Les conclusions à retenir de notre analyse sont que le flux total de poussière déposé sur l'ensemble du bassin diffère entre les modèles d'environ 30 %. De plus, la proportion



FIGURE 4.7 – Evolution de l'indice I des particules sub–microniques pour l'année 2012. A gauche : ALADIN-Clim, à droite : RegCM

de dépôt humide est plus importante dans le modèle ALADIN–Climat. Néanmoins, le cycle saisonnier du dépôt de poussière ainsi que la répartition spatiale du dépôt sont similaires. Pour la suite de cette étude, des simulations de longue durée avec une prise en compte du dépôt de poussières atmosphériques sont souhaitées. Nous avons choisi d'utiliser pour cela le modèle ALADIN–Climat car le dépôt est disponible pour la période 1980–2012 et ce modèle a fait l'objet de récentes évaluations dans la représentation du cycle des poussières (Nabat, 2014; Nabat et al., 2015). La Figure 4.8 représente le flux mensuel de dépôt de poussière sur l'ensemble du bassin pour la période 1997–2012.

La Figure 4.8 semble montrer une tendance légère à l'augmentation du flux total annuel déposé sur l'ensemble du bassin. On observe également encore une fois la très forte variabilité saisonnière du dépôt.

Chapitre 4. Adaptation du modèle biogéochimique NEMOMED12/PISCES pour l'étude 72 des effets du dépôt atmosphérique



FIGURE 4.8 – Série temporelle du dépôt total mensuel (Mt mois⁻¹) de poussières simulé par ALADIN– Climat sur l'ensemble du bassin entre 1997 et 2012. La ligne rouge représente la tendance calculée avec un filtre Hodrick–Prescott (tendance désaisonnalisée).

4.2 Ajustement des paramètres de PISCES pour prendre en compte les effets du dépôt de poussières

Dans PISCES, la composition et la solubilité des nutriments apportés par les poussières est fixe. Comme ce travail constitue une première approche sur les effets du dépôt d'aérosols sur la biogéochimie de la Méditerranée, nous choisissons de ne pas modifier ces hypothèses. Nous choisissons une composition minéralogique des poussières ainsi qu'une solubilité des nutriments fixes, quels que soient le mode de dépôt et la taille des particules (Table 4.1). Ces hypothèses sont très simples en comparaison avec

Nutriment	Fraction dans les poussières (%)	Solubilité (%)	Références
PO_4	0,0735	10	Aumont et al. (2015)
Si	23	1	Karine Desboeufs (pers. comm.)
Fe	3,5	2	Desboeufs et al. (2014)

TABLE 4.1 – Hypothèses utilisées dans notre étude sur la composition et la solubilité moyenne des poussières désertiques.

l'ensemble des facteurs qui influencent la composition et la solubilité des poussières décrits dans la partie 2.5. Néanmoins, pour des raisons de coût de calcul, de simplicité de l'étude, et parce qu'il s'agit de la première étude du genre à l'échelle de la Méditerranée, nous avons souhaité simplifier les hypothèses.

Par ailleurs, la solubilisation des poussières est considérée comme immédiate lors du dépôt à la sur-

4.3. Modifications apportées au modèle PISCES pour améliorer la représentation du dépôt d'azote

face de la Méditerranée. Nous ne prenons pas en compte dans cette première approche les effets du dépôt atmosphérique sur les champs de particules dans la colonne d'eau.

Pour résumer, dans le modèle NEMOMED12/PISCES, le dépôt total de poussière simulé par ALADIN– Climat (somme de toutes les classes de taille de particules et de tous les modes de dépôt) est lu toutes les 3 heures (tous les 9 pas de temps). L'apport de nutriments par ces poussières est donné par :

$$Flux_{Nutriment} = Flux_{poussière} \times solubilité \times fraction_{nutriment}$$
(4.2)

Avec $\operatorname{Flux}_{Nutriment}$ le flux de nutriment déposé par l'atmosphère, $\operatorname{Flux}_{poussière}$ le flux de poussière désertique (dans le modèle en kg m⁻² s⁻¹), la solubilité et la fraction de nutriment sont données dans le Tableau 4.1.

La concentration des nutriments dans chaque point de grille est actualisée suite au dépôt de nutriments.

$$[Nutriment] = [Nutriment] + Flux_{Nutriment} \times \lambda$$
(4.3)

Avec λ un facteur de conversion du flux vers l'unité de la concentration de nutriments de PISCES : molC L⁻¹.

4.3 Modifications apportées au modèle PISCES pour améliorer la représentation du dépôt d'azote

4.3.1 Présentation du modèle de dépôt d'azote

Cette étude s'intéresse au dépôt de nitrate (NO_3) et d'ammonium (NH_4) car ce sont les 2 formes biodisponibles de l'azote dans le modèle de biogéochimie marine PISCES. Dans la version standard du modèle PISCES, il existe un fichier annuel qui représente le dépôt d'azote anthropique sur l'océan (Figure 3.6). Ce forçage est issu d'estimations globales faites à partir d'inventaires d'émissions d'azote (Lamarque et al., 2010) et ne représente qu'une moyenne inter–annuelle du dépôt. L'étude de Guieu et al. (2014a) suggère qu'il est important de prendre en compte le dépôt d'aérosols avec une résolution temporelle suffisamment élevée pour représenter la variabilité saisonnière du dépôt afin de pouvoir constater ses effets sur la biogéochimie marine.

Nous avons choisi d'utiliser le dépôt d'azote issu du modèle de chimie atmosphérique LMDz–INCA qui, bien qu'étant un modèle global, était le seul à notre disposition représentant le cycle saisonnier du dépôt (Hauglustaine et al., 2014; Wang et al., 2015a). Ce modèle présente également l'avantage de représenter différentes formes d'azote, en particulier, les nitrates (NO₃), l'ammonium (NH₄) mais aussi des oxydes d'azote (NO_X) qui peuvent constituer une source de DON (Dissolved Organic Nitrogen) pour la surface des océans. Ces composés ne sont pas émis directement sous cette forme mais sont le produit de réactions chimiques dans l'atmosphère (voir Hauglustaine et al. (2014) pour le détail des réactions). Les simulations longues qui ont permis de produire les forçages utilisés dans cette thèse sont produites avec les réanalyses météorologiques du European Centre for Medium–Range Weather Forecasts (ECMWF). Le dépôt atmosphérique mensuel disponible au moment de l'étude couvre la période 1997–2012. Les données comprennent plusieurs espèces chimiques primaires et secondaires issues des activités humaines comme la combustion de matière organique pour le chauffage, l'utilisation d'énergies fossiles, l'agriculture, mais également des composés naturels issus du sol, des feux de forêts ou des émissions marines. Le modèle et les simulations ayant permis de produire les forçages sont décrits dans Wang et al. (2015a).

Les figures suivantes représentent le dépôt moyen de nitrate, d'ammonium et d'azote total (nitrate +

Chapitre 4. Adaptation du modèle biogéochimique NEMOMED12/PISCES pour l'étude 74 des effets du dépôt atmosphérique

ammonium) sur le bassin pour la période simulée. Nous avons choisi de ne pas nous intéresser au dépôt d'oxydes d'azote car la matière organique azotée (DON) n'est pas explicitement représentée dans PISCES. Les Figures 4.9 et 4.10 montrent que le dépôt d'ammonium est plus important que le dépôt



FIGURE 4.9 – Cartes du dépôt mensuel de nitrate. Moyennes sur la période simulée (1997–2012) en mgN m $^{-2}$ mois $^{-1}.$

de nitrate à l'échelle de la Méditerranée. De plus, il existe un gradient de dépôt très marqué. En effet, le dépôt d'azote, quelle que soit sa forme, est très important au Nord du bassin, en particulier dans la mer Adriatique. Ce gradient de dépôt est lié à la présence d'importantes sources d'azote anthropique près des côtes du Nord du bassin. On observe également un cycle saisonnier marqué par un minimum de dépôt durant l'été et un maximum en hiver.

Durant cette étude, l'azote total (ou N) désigne la somme nitrate + ammonium. La Figure 4.11 montre le dépôt mensuel d'azote total simulé par le modèle LMDz–INCA sur la période 1997–2012. Comme pour le dépôt atmosphérique de poussières, il n'y a pas de distinction du mode de dépôt ou des tailles de particules d'azote dans cette étude.

4.3. Modifications apportées au modèle PISCES pour améliorer la représentation du dépôt d'azote



FIGURE 4.10 – Cartes du dépôt mensuel d'ammonium. Moyennes sur la période simulée (1997–2012) en mgN m $^{-2}$ mois $^{-1}.$



FIGURE 4.11 – Cartes du dépôt mensuel d'azote total (NO₃ + NH₄). Moyennes sur la période simulée (1997–2012) en mgN m⁻² mois⁻¹.

4.3.2 Développement du modèle PISCES pour prendre en compte le dépôt d'ammonium atmosphérique

Le dépôt d'azote sous forme de nitrates est pris en compte par défaut dans PISCES. En revanche le dépôt d'ammonium n'est pas inclus. Pourtant, les figures précédentes ont montré que le dépôt d'ammonium est particulièrement important en Méditerranée (Figure 4.10). De plus, NH_4 est l'un des nutriments explicitement représentés dans le modèle PISCES et peut être recyclé en nitrate par les bactéries grâce à la nitrification (voir équation 3.20). Par conséquent, le modèle NEMOMED12/PISCES a été modifié afin d'y inclure l'apport de NH_4 en provenance de l'atmosphère.

Dans le modèle PISCES ainsi que dans LMDz–INCA, le dépôt d'azote total est considéré comme totalement soluble. Nous avons donc choisi de conserver cette hypothèse et d'imposer une solubilité fixe à NO_3 et NH_4 de 100 %. La prise en compte du dépôt d'azote dans PISCES requiert moins de calcul que la prise en compte du dépôt de poussières. En effet, le modèle LMDz–INCA permet d'obtenir directement les flux de nitrate et d'ammonium contenus dans les aérosols. L'équation 4.2 est donc simplifiée puisque le terme fraction_{nutriment} disparaît et que la solubilité est égale à 100 %.

Le dépôt atmosphérique de nitrate et d'ammonium modifie leurs concentrations de la même manière que dans l'équation 4.2. Les apports d'azote modifient également une autre propriété de l'eau de mer : son alcalinité totale. L'alcalinité totale est décrite comme la somme de la concentration de toutes les bases (tous les donneurs de protons). Cette propriété est importante en biogéochimie marine car elle permet d'étudier la sensibilité des océans à l'acidification. Les effets du nitrate et de l'ammonium sur l'alcalinité totale sont contrastés. En effet, le nitrate (NO₃) agit dans l'eau de mer comme un capteur de protons. Le dépôt atmosphérique de nitrate a donc pour effet de faire diminuer l'alcalinité totale.

$$[Alk] = [Alk] - Flux_{NO_3} \times \lambda \tag{4.4}$$

A l'inverse, NH_4 agit comme un donneur de protons. Le dépôt d'ammonium sur la Méditerranée a donc pour effet de faire augmenter son alcalinité totale.

$$[Alk] = [Alk] + Flux_{NH_4} \times \lambda \tag{4.5}$$

Dans les équations 4.4 et 4.5, Alk désigne l'alcalinité totale et λ désigne le facteur de conversion pour passer du flux d'azote en mgN m⁻² an⁻¹ à l'unité du modèle (molC L⁻¹).

Le modèle biogéochimique PISCES a été modifié afin de pouvoir prendre en compte le cycle saisonnier du dépôt atmosphérique d'azote naturel et anthropique et de phosphate naturel. Les hypothèses formulées sur la composition des poussières, la solubilité des différents composés et leur devenir dans la colonne d'eau nous permettent de mettre en place des simulations longue durée à l'échelle de l'ensemble de la Méditerranée qui prennent en compte le dépôt de différents aérosols avec une forte résolution temporelle.

4.4 Caractéristiques générales des simulations longues effectuées avec NEMOMED12/PISCES

4.4.1 Présentation des différentes simulations

Les forçages physiques NM12FREE (voir section 3.1.6) couvrent la période allant d'octobre 1979 à juin 2013. Les débits des fleuves autour du bassin ont été reconstruits pour la grille MED12 entre 1965 et 2000 par Palmieri (2014). Le dépôt de poussière naturelle simulé par le modèle ALADIN–Climat couvre la période 1980–2012 et le dépôt d'azote simulé par LMDz–INCA couvre la période 1997–2012.

Chapitre 4. Adaptation du modèle biogéochimique NEMOMED12/PISCES pour l'étude 78 des effets du dépôt atmosphérique

Dans le but d'étudier séparément les effets du dépôt d'azote et de phosphore, différentes simulations longues ont été effectuées. Avec les conditions initiales issues de la fin du spin–up, une simulation couvrant la période 1982–2012 sans dépôt atmosphérique a été effectuée. Cette simulation (également appelée "no dep") sera notre référence. A partir de 1997, deux simulations ont été effectuées. La première "N" inclut le dépôt d'azote total mensuel (les effets du dépôt de nitrate seuls et d'ammonium seuls ne sont pas discutés dans cette thèse). La seconde ("N+PO₄") inclut le dépôt d'azote total et de poussières désertiques (voir aussi Figure 4.12). Les effets du dépôt de poussière désertiques sur le cycle du phosphate sont étudiés dans cette thèse car il s'agit d'un élément important en Méditerranée. Les effets du dépôt de poussière sur le fer et la silice ne sont pas discutés.



FIGURE 4.12 – Schéma descriptif de la stratégie de modélisation utilisée.

Les effets du dépôt atmosphérique sur les différents traceurs biogéochimiques sont donnés par différence entre les différentes simulations.

4.4.2 Analyse des évolutions interannuelles des traceurs biogéochimiques

Les figures suivantes montrent les évolutions des concentrations moyennes annuelles de différents traceurs dans l'ensemble du bassin sur différentes couches de la colonne d'eau. Les principaux nutriments limitant la production biologique sont représentés ainsi que la chlorophylle intégrée dans la couche euphotique et le rapport N/P dans la couche de fond.

La Figure 4.13 montre que la concentration moyenne de phosphate en surface dans le bassin est stable au cours du temps. Aucune tendance n'est observée dans la couche de surface. En revanche, une légère accumulation de phosphate est observée dans la couche de fond (gain moyen de 0,02 mmol m⁻³ sur l'ensemble du bassin entre 1982 et 2012). On observe également que la concentration de phosphate à l'échelle du bassin est peu impactée par le dépôt atmosphérique. En effet, on observe que la différence de concentration moyenne de PO₄ entre les simulations augmente dans les couches supérieures de la colonne d'eau entre 1997 et 2012, mais reste très faible (< 0,025 mmol m⁻³). Malgré ces effets d'accumulation, le dépôt d'aérosol semble avoir des effets modestes sur la concentration de phosphate à l'échelle du bassin.



FIGURE 4.13 – Évolution inter–annuelle de la concentration annuelle moyenne dans l'ensemble du bassin (mmol m⁻³) de phosphate en surface (0–200 m), dans la couche intermédiaire (200–600 m) et dans la couche de fond (600 m–fond) durant les runs historiques. La courbe verte représente la simulation "nodep" la courbe rouge représente la simulation "N" et la courbe bleue représente la simulation "N+PO4" durant toute la période de simulation.

La Figure 4.14 montre les évolutions des concentrations annuelles moyennes de nitrate dans l'ensemble du bassin. La concentration moyenne à l'échelle de l'ensemble du bassin semble rester stable durant la toute la période de simulation. Seule la couche intermédiaire, qui contient la LIW, semble être enrichie en nitrates au cours de la simulation. Par ailleurs, les effets du dépôt atmosphérique sont également peu marqués. On observe à la fin de la période de simulation une différence de concentration d'environ $0,1 \text{ mmol m}^{-3}$ entre les simulations no dep et N. D'après ces résultats, le dépôt de poussières ne semble pas impacter la concentration de nitrate à l'échelle de l'ensemble du bassin.



FIGURE 4.14 – Évolution inter–annuelle de la concentration annuelle moyenne dans l'ensemble du bassin (mmol m⁻³) de nitrate en surface (0–200 m), dans la couche intermédiaire (200–600 m) et dans la couche de fond (600 m–fond) durant les simulations historiques (1982–2012). La courbe verte représente la simulation "nodep" la courbe rouge représente la simulation "N" et la courbe bleue représente la simulation "N+PO4" durant toute la période de simulation.

4.4. Caractéristiques générales des simulations longues effectuées avec NEMOMED12/PISCES

Bien que le dépôt de NH_4 semble avoir un effet important sur la concentration d'ammonium à la surface de la Méditerranée (Figure 4.15a), le nitrate reste la forme largement dominante d'azote dans le bassin. La concentration de NH_4 est nulle au fond du bassin (Figure 4.15c) car l'ammonium est nitrifié dans les couches supérieures pour produire du NO_3 (voir l'équation 3.20).



FIGURE 4.15 – Évolution inter–annuelle de la concentration annuelle moyenne dans l'ensemble du bassin (mmol m⁻³) de nitrate en surface (0–200 m), dans la couche intermédiaire (200–600 m) et dans la couche de fond (600 m–fond) durant les simulations historiques (1982–2012). La courbe verte représente la simulation "nodep" la courbe rouge représente la simulation "N" et la courbe bleue représente la simulation "N+PO4" durant toute la période de simulation.

La Figure 4.16 montre que l'alcalinité totale reste stable dans l'ensemble du bassin durant toute la pé-

Chapitre 4. Adaptation du modèle biogéochimique NEMOMED12/PISCES pour l'étude 82 des effets du dépôt atmosphérique

riode de simulation et que, bien que l'apport atmosphérique d'azote soit important, il n'a pas d'effet sur l'alcalinité moyenne du bassin.



(c) Alcalinité totale au fond (600 m-fond)

FIGURE 4.16 – Évolution inter–annuelle de la concentration annuelle moyenne dans l'ensemble du bassin (mmol m⁻³) de nitrate en surface (0–200 m), dans la couche intermédiaire (200–600 m) et dans la couche de fond (600 m–fond) durant les simulations historiques (1982–2012). La courbe verte représente la simulation "nodep" la courbe rouge représente la simulation "N" et la courbe bleue représente la simulation "N+PO4" durant toute la période de simulation.

La concentration de chlorophylle en surface est un traceur de l'activité biologique des océans. La Figure 4.17 montre l'évolution de la concentration moyenne annuelle de chlorophylle produite par le nanophytoplancton (qui est responsable de plus de 80 % de la production de chlorophylle en Méditerranée)

4.4. Caractéristiques générales des simulations longues effectuées avec NEMOMED12/PISCES

sur l'ensemble de la couche euphotique (0-200 m) dans chacune des simulations. D'une manière générale, cette figure montre que la Méditerranée est très peu productive. La concentration moyenne de chlorophylle produite par le nanophytoplancton est comprise en moyenne sur la période entre 0,12 et 0,13 mg m⁻³. Même si les effets du dépôt atmosphérique sur la concentration moyenne annuelle de chlorophylle sont visibles, ils semblent tout de même faibles.



FIGURE 4.17 – Évolution inter–annuelle de la concentration annuelle moyenne dans l'ensemble du bassin (mmol m⁻³) de NCHL en surface (0–200 m) durant les simulations historiques (1982–2012). La courbe verte représente la simulation "nodep" la courbe rouge représente la simulation "N" et la courbe bleue représente la simulation "N+PO4" durant toute la période de simulation.

Enfin, une autre caractéristique importante de la Méditerranée est son ratio N/P élevé. La Figure 4.18 montre l'évolution interannuelle du rapport N/P en surface et en profondeur sur l'ensemble du bassin. Pour ce calcul, nous considérons toutes les formes inorganiques de N et de P simulées par le modèle PISCES : $DIN/DIP=(NO_3+NH_4)/PO_4$.

On observe sur la Figure 4.18 que le rapport N/P élevé est reproduit par le modèle. Le rapport moyen est d'environ 20,5 sur l'ensemble de la période. La tendance à la diminution de ce rapport est liée à l'augmentation de la concentration de phosphate dans la couche de fond. Comme pour les autres traceurs biogéochimiques, le dépôt atmosphérique n'impacte pas le rapport N/P à l'échelle de l'ensemble du bassin et à l'échelle des concentrations annuelles.

Les évolutions du rapport N/P de nos simulations semblent cohérentes avec les estimations issues de la littérature. Néanmoins, il est important de comparer les résultats de nos simulations avec différentes mesures disponibles afin de s'assurer de la cohérence de nos résultats.



FIGURE 4.18 – Évolution inter–annuelle du rapport moyen N/P dans l'ensemble du bassin (mmol m⁻³) dans la couche de fond (600 m–fond) durant les simulations historiques (1982–2012). La courbe verte représente la simulation "nodep" la courbe rouge représente la simulation "N" et la courbe bleue représente la simulaton "N+PO4" durant toute la période de simulation.

4.4.3 Comparaison des résultats des simulations avec des observations

Dans cette partie nous présentons une comparaison des résultats de notre modèle avec quelques données disponibles. Il existe peu de mesures en Méditerranée des variables biogéochimiques. Néanmoins, il existe des profils verticaux de variables biogéochimiques mesurés au large de Villefranche-sur-mer dans la mer de Ligure (43,25°N; 7,52°E). Nous commençons l'évaluation du modèle avec ces observations qui sont les mieux documentées en mer Méditerranée (voir par exmple Sarthou and Jeandel, 2001; Tanaka and Rassoulzadegan, 2004; Heimbürger et al., 2010). Cette station de mesure est nommée DYFAMED. Des données ont été récoltées tous les mois entre 1991 et 2013. Ces données comprennent notamment des profils verticaux de concentrations de nutriments et de chlorophylle. Les figures suivantes montrent la comparaison des profils verticaux simulés par le modèle avec les données récoltées sur la période 1997– 2012.

La Figure 4.19 représente les profils moyens sur la période de simulation de la concentration de PO_4 pour 3 périodes qui représentent des conditions biogéochimiques contrastées. Janvier est un mois d'hiver durant lequel le mélange vertical est important, avril correspond à la période de plus forte productivité et juillet correspond à des conditions très peu productives et d'échanges verticaux très réduits. Les points représentés correspondent à l'ensemble des mesures de chaque mois sur la période de simulation. On observe que la variabilité saisonnière des profils de PO_4 est correctement reproduite par le modèle avec des valeurs en accord avec les observations.

La Figure 4.20 représente les profils moyens de NO_3 sur la période de simulation. On observe que la nutricline est bien reproduite par le modèle (la nutricline correspond à l'augmentation brutale des concentrations de nutriments avec la profondeur). En revanche, il semble que les concentrations sous la nutricline soient légèrement sous estimées.

Enfin nous avons comparé sur la Figure 4.21 les profils de chlorophylle avec les mesures dans les 200 premiers mètres (ce qui correspond à la couche euphotique). Les mesures de la chlorophylle sont moins nombreuses. Elles permettent néanmoins de révéler une caractéristique de la Méditerranée : la présence d'un maximum de chlorophylle en sub–surface (DCM). Ce maximum se trouve d'après les mesures entre 20 et 50 mètres de profondeur. Le modèle ne reproduit pas ce maximum au mois d'avril. Ceci est probablement lié à un manque de stratification des eaux. En revanche, on retrouve ce maximum au mois de juillet, même si la concentration est légèrement sous estimée. On observe également que les effets du dépôt d'azote semblent légèrement marqués au niveau du DCM. En effet, on distingue sur la figure une différence entre les courbes correspondant à la simulation "no dep" et à la simulation "N". Les courbes des simulations "N" et "N+PO4" sont confondues.



FIGURE 4.19 – Profils moyens calculé sur la période 1997–2012 de PO_4 en janvier, avril et juillet à la station DYFAMED. Les points représentent les mesures, la courbe verte représente la simulation "nodep" la courbe bleue représente la simulation "N" et la courbe rouge représente la simulation "N+PO4". Les courbes sont quasiment confondues.



FIGURE 4.20 – Profils moyens calculé sur la période 1997–2012 de NO₃ en janvier, avril et juillet à la station DYFAMED. Les points représentent les mesures, la courbe verte représente la simulation "nodep" la courbe bleue représente la simulation "N" et la courbe rouge représente la simulation "N+PO4". Les courbes sont quasiment confondues.



FIGURE 4.21 – Profils moyens calculé sur la période 1997–2012 de chlorophylle en janvier, avril et juillet à la station DYFAMED. Les points représentent les mesures, la courbe verte représente la simulation "nodep" la courbe bleue représente la simulation "N" et la courbe rouge représente la simulation "N+PO4". Les courbes sont quasiment confondues.

4.4. Caractéristiques générales des simulations longues effectuées avec NEMOMED12/PISCES

Ces résultats semblent montrer que le modèle représente bien la biogéochimie dans la région de Ligure, malgré une nutricline peu marquée. Les figures permettent également de montrer que le dépôt atmosphérique ne semble pas avoir d'effet sur la répartition des nutriments sur la verticale. Seuls les effets du dépôt d'azote au mois de juillet semblent être détectables. Sur l'ensemble des figures présentées, les courbes correspondant aux différentes simulations sont pratiquement confondues. Afin de vérifier le comportement du modèle sur d'autres régions, nous avons comparé les profils verticaux avec des mesures effectuées dans d'autres régions du bassin. Pour cela, nous utilisons les travaux de Manca et al. (2004) qui compilent les mesures biogéochimiques effectuées en Méditerranée entre 1908 et 1999 et les répartissent en différentes régions. Les figures suivantes montrent la comparaison des profils moyens de nos simulations et les valeurs mesurées utilisés dans cette étude dans différentes zones.

Les Figures 4.22 et 4.23 représentent les profils moyens interannuels de PO_4 et NO_3 dans 2 zones du bassin Est. La zone Nord levantine (Figure 4.22) correspond à la zone de formation de la LIW. Les concentrations de PO_4 et NO_3 dans cette zone sont correctement reproduites par le modèle. En particulier, les concentrations dans les 1000 premiers mètres sont très proches des données. Il semble que la concentration de phosphate soit légèrement sous-estimée au fond. Néanmoins, les valeurs du modèle sont comprises dans la variabilité des mesures. De plus, les concentrations de phosphate sont particulièrement faibles en Méditerranée. De telles valeurs sont en général proches de la limite de détection des appareils de mesure. Ainsi, l'incertitude sur les valeurs mesurées est souvent grande.



FIGURE 4.22 – Profils annuels moyens calculés sur la période 1997–2012 de phosphate (gauche) et nitrate (droite) dans la zone Nord levantine représentée sur la carte par le point rouge. Les points représentent les mesures issues de Manca et al. (2004) avec leur écart-type, la courbe bleue représente la simulation "nodep" la courbe verte représente la simulation "N" et la courbe rouge représente la simulation "N+PO4". Les courbes sont quasiment confondues.

La région Sud du bassin Ionien (Figure 4.23) est la plus oligotrophe de la Méditerranée. La concentration en nutriments, et en particulier en phosphate, est très faible durant l'ensemble de l'année. On observe sur la Figure 4.23 que la concentration de PO_4 est plus faible que dans la région Nord levantine.

Chapitre 4. Adaptation du modèle biogéochimique NEMOMED12/PISCES pour l'étude 90 des effets du dépôt atmosphérique

On observe également que la nutricline reproduite par le modèle semble surestimée par rapport aux mesures. Au contraire, la concentration de NO_3 dans la nutricline semble sous-estimée. Par ailleurs, ces 2 figures montrent qu'il n'y a pas de différence de concentration entre les différentes simulations.



FIGURE 4.23 – Profils annuels moyens calculés sur la période 1997–2012 de phosphate (gauche) et nitrate (droite) dans la zone Sud ionienne représentée sur la carte par le point rouge. Les points représentent les mesures issues de Manca et al. (2004) avec l'écart-type, la courbe bleue représente la simulation "nodep" la courbe verte représente la simulation "N" et la courbe rouge représente la simulation "N+PO4". Les courbes sont quasiment confondues.

Il existe peu de données de concentration de chlorophylle sur le bassin. Les figures suivantes montrent les profils moyens de chlorophylle dans 3 régions. La Figure 4.24 montre les profils moyens de nitrate, phosphate et chlorophylle dans le Sud de l'Adriatique. Cette zone est une zone de formation d'eaux profondes. On observe que le profil vertical moyen de phosphate produit par le modèle correspond aux valeurs mesurées. En revanche, les concentrations de nitrate au-delà de la nutricline semblent largement sous-estimées. Les profils moyens de chlorophylle correspondent aux mesures dans les 75 premiers mètres. Le maximum de sub-surface de chlorophylle est bien reproduit par le modèle. Les mesures en profondeur sont très rares et leur incertitude est grande.

Les Figures suivantes (Figures 4.25 et 4.26) montrent les profils moyens calculés dans 2 régions productives du bassin Ouest : le courant algérien et le Golfe du Lion. Sur la Figure 4.25, il semble que la nutricline soit trop peu profonde dans la zone du courant algérien bien que la Figure 4.26 montre que le modèle reproduit des profils verticaux de nutriments et de chlorophylle corrects dans la région du Golfe du Lion. Dans le bassin Ouest, la surestimation des concentrations de nutriments en surface entraîne une surestimation de la production de chlorophylle. Il existe une anomalie positive de SSH dans toute la région Sud-Ouest du bassin Ouest (Hamon et al., 2016). Cette anomalie a pu déplacer la nutricline dans nos simulations et provoquer les différences que l'on observe.

D'une manière générale, la comparaison des valeurs simulées avec les mesures dans différentes régions



FIGURE 4.24 – Profils annuels moyens calculés sur la période 1997–2012 de phosphate (gauche), nitrate (droite) et chlorophylle (bas) dans la zone Sud adriatique représentée sur la carte par le point rouge. Les points représentent les mesures issues de Manca et al. (2004) avec l'écart–type, la courbe bleue représente la simulation "nodep" la courbe verte représente la simulation "N" et la courbe rouge représente la simulation "N+PO4".

de la Méditerranée montre que le modèle reproduit bien les principales caractéristiques biogéochimiques du bassin méditerranéen. Ces caractéristiques principales sont : la présence d'un gradient Est–Ouest de concentration en nutriments et de productivité, un cycle saisonnier marqué, la présence d'une nutricline entre 200 et 400 mètres de profondeur et la présence d'un maximum de chlorophylle en sub–surface. Malgré quelques défauts comme la sous-estimation des concentrations en profondeur (notamment des concentrations de NO_3) ou l'établissement du maximum de sub–surface de chlorophylle plus tard que dans les observations, le modèle NEMOMOED12/PISCES reproduit de manière satisfaisante les principales caractéristiques biogéochimiques de la Méditerranée. Par ailleurs, les mesures utilisées pour comparer notre modèle sont les rares mesures qui sont disponibles et les concentrations très faibles observées en Méditerranée rendent les mesures souvent incertaines. Enfin, l'ensemble des calculs effectués sur des moyennes inter–annuelles sur l'ensemble du bassin montre que le dépôt atmosphérique de nutriments n'a que très peu d'effets sur la distribution grande échelle des nutriments du bassin.



FIGURE 4.25 – Profils annuels moyens calculés sur la période 1997–2012 de phosphate (gauche), nitrate (droite) et chlorophylle (bas) dans la zone du courant algérien représentée sur la carte par le point rouge. Les points représentent les mesures issues de Manca et al. (2004) avec l'écart–type, la courbe bleue représente la simulation "nodep" la courbe verte représente la simulation "N" et la courbe rouge représente la simulation "N+PO4". Les courbes sont quasiment confondues.



FIGURE 4.26 – Profils annuels moyens calculés sur la période 1997–2012 de phosphate (gauche), nitrate (droite) et chlorophylle dans la zone du Golfe du Lion représentée sur la carte par le point rouge. Les points représentent les mesures issues de Manca et al. (2004) avec l'écart–type, la courbe bleue représente la simulation "nodep" la courbe verte représente la simulation "N" et la courbe rouge représente la simulation "N+PO4". Les courbes sont quasiment confondues.

Chapitre 4. Adaptation du modèle biogéochimique NEMOMED12/PISCES pour l'étude 94 des effets du dépôt atmosphérique

Nous avons sélectionné les modèles de dépôt atmosphérique qui nous permettent de représenter les variations saisonnières du dépôt sur une longue période de temps. Les flux de dépôt représentés par ces modèles sont évalués dans la chapitre suivant. Les modifications apportées au modèle PISCES nous permettent d'inclure le dépôt atmosphérique comme source de nutriments. Nos bilans à l'échelle inter-annuelle indiquent que le modèle NEMOMED12/PISCES est à l'équilibre biogéochimique. En revanche, ces premiers bilans montrent également que l'influence du dépôt atmosphérique ne semble pas changer significativement les conditions biogéochimiques moyennes à l'échelle de l'ensemble du bassin. C'est pourquoi nous allons étudier dans le chapitre suivant les effets spécifiques de l'azote anthropique et du phosphate issu des poussières sur les traceurs biogéochimiques de surface au cours des cycles saisonniers.

Chapitre 5

Simulation des effets du dépôt atmosphérique de phosphate naturel et d'azote anthropique avec le modèle NEMOMED12/PISCES

Dans ce chapitre, les effets du dépôt d'azote et de phosphate naturel sur la biogéochimie de la Méditerranée sont étudiés. Pour cela, après avoir évalué les flux de dépôt représentés par les modèles atmosphériques, les effets du dépôt atmosphérique sur les bilans de nutriments à l'échelle du bassin sont analysés à partir des simulations mises en place précédemment. Puis, les variations de productivité biologique induites par le dépôt atmosphérique sont analysées. Ces travaux sont transcrits dans une publication (Richon et al., 2017b). Les effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments à la surface de la Méditerranée sont également mis en évidence. Enfin, les effets à court terme du dépôt atmosphérique sur la biomasse phytoplanctonique sont présentés dans différentes régions du bassin qui connaissent des conditions biogéochimiques contrastées.

5.1 Article : Modélisation des effets du dépôt atmosphérique d'azote et de phosphate issu des poussières sur les bilans de nutriments et de production biologique de la Méditerranée (Richon et al., 2017b)

L'objectif de cet article est de donner un premier bilan des effets du dépôt atmosphérique de nutriments issus de sources naturelles et anthropiques sur les cycles biogéochimiques de la Méditerranée. Il s'agit de la première étude de modélisation à l'échelle du bassin prenant en compte le dépôt atmosphérique d'azote et de phosphate à haute résolution spatiale et temporelle sur une longue échelle de temps (les résultats sont analysés sur 15 ans de simulation).

Après avoir décrit et évalué les performances du modèle afin d'en souligner les principales caractéristiques et limitations, cet article décrit les effets de l'ajout du dépôt d'azote et de phosphate atmosphérique comme source de nutriments sur la biogéochimie du bassin. Les effets du dépôt atmosphérique sur l'ensemble du bassin sont a priori inconnus. C'est pourquoi nous analysons dans cet article séparément les effets du dépôt d'azote et de phosphate sur les concentrations de nutriments, la production de chlorophylle, la biomasse planctonique et bactérienne ainsi que la productivité primaire. L'importance du dépôt atmosphérique comme source de nutriments pour la Méditerranée est également inconnue, malgré l'existence de rares mesures. En effet, peu d'études se sont intéressées au calcul des bilans des apports extérieurs de nutriments à l'échelle du bassin en prenant en compte les aérosols comme source de nutriments (Krom et al., 2004). L'utilisation de modèles qui couvrent l'ensemble du bassin méditerranéen permet d'effectuer pour la première fois un bilan des apports externes de nutriments qui inclue les apports de l'Atlantique, des fleuves et de l'atmosphère.

96

Progress in Oceanography xxx (2017) xxx-xxx



Modeling the impacts of atmospheric deposition of nitrogen and desert dust-derived phosphorus on nutrients and biological budgets of the Mediterranean Sea

Camille Richon^{a,*}, Jean-Claude Dutay^a, François Dulac^a, Rong Wang^a, Yves Balkanski^a, Pierre Nabat^b, Olivier Aumont^c, Karine Desboeufs^d, Benoît Laurent^d, Cécile Guieu^e, Patrick Raimbault^f, Jonathan Beuvier^g

^a LSCE/IPSL, Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, CEA-CNRS-UVSQ, Gif-sur-Yvette, France

^b ORRM-GAME UMR1357, Météo-France, Centre National de Recherches Météorologiques, 42 avenue G. Coriolis, 31057 Toulouse cedex 1, France ^c Laboratoire d'Océanographie et de Climatologie: Expérimentation et Approches Numériques, LOCEAN/IPSL, 4 Place Jussieu, 75005 Paris, France

^d LISA, CNRS UMR7583, Université Paris-Diderot et Université Paris-Est Créteil, 61, av du Général de Gaulles, Créteil, France ^e LOV: Laboratoire d'Océanographie de Villefranche/Mer, CNRS-INSU UMR7093, Observatoire Océanologique, 06230 Villefranche-sur-Mer, France

⁴Mediterranean Institute of Oceanography, MIO UMR110, Aix-Marseille Université, CNRS/INSU, Université de Toulon, IRD, 13288 Marseille, France ^gMercator-Océan, Parc Technologique du Canal, 8-10 rue Hermès Ramonville, Saint-Agne, France

ARTICLE INFO

Article history: Available online xxxx

Keywords: Mediterranean Biogeochemistry Aerosol Nutrient Deposition

ABSTRACT

Atmospheric deposition represents a significant source of nutrients at the Mediterranean basin scale. We apply aerosol deposition fields simulated from atmospheric models into the high resolution oceanic biogeochemical model NEMOMED12/PISCES with nutrient ratios used for plankton growth set to Redfield ratio. We perform 3 simulations to determine the impact of nutrients on productivity over the period 1997-2012: (i) without atmospheric deposition, (ii) with nitrogen deposition from anthropogenic and natural sources, and (iii) with deposition of both nitrogen (from anthropogenic and natural sources) and phosphate from desert dust. Time series of modeled deposition fluxes are compared to available measurements. This comparison with measurements shows that both variability and intensity ranges are realistic enough for our main purpose of estimating the atmospheric deposition impact on Mediterranean biogeochemical tracers such as surface nutrient concentrations, chlorophyll a and plank-ton concentrations. Our results show that atmospheric deposition is one of the major sources of nitrogen and phosphorus for some regions of the oligotrophic Mediterranean Sea. More than 18 · 10⁹gN month⁻¹ are deposited to the whole Mediterranean Sea. This deposition is responsible for an average increase of 30-50% in primary production over vast regions. Natural dust-derived deposition of phosphorus is sparser in space and time $(0.5 \cdot 10^9 \text{ g month}^{-1} \text{ on average over the entire basin})$. However, dust deposition events can significantly affect biological production. We calculate fertilizing effects of phosphate from dust to be low on average (6-10%) but up to 30% increase in primary productivity can be observed during the months when surface water stratification occurs. Finally, these fertilizing effects are shown to be transmitted along the biological chain (primary production, Chl *a*, phytoplankton, zooplankton, grazing). We also perform a preliminary study on the maximal biological response of the Mediterranean by simulating extreme deposition events throughout the basin over a full year period. We show that nitrogen deposition effects observed in our long-term simulations (1997–2012) are close to maximal effects (i.e. those produced by high intensity deposition events) whereas dust-derived phosphate effects are substantially weaker than the effect on productivity reached when an extreme deposition event occurs

© 2017 Published by Elsevier Ltd.

1. Introduction

The Mediterranean Sea is an oligotrophic, low-nutrient lowchlorophyll (LNLC) semi enclosed basin displaying strong spatial

* Corresponding author. E-mail address; camille.richon@lsce.ipsl.fr (C. Richon)

http://dx.doi.org/10.1016/j.pocean.2017.04.009 0079-6611/© 2017 Published by Elsevier Ltd.

and seasonal variations in nutrient concentrations and chlorophyll production (Béthoux et al., 1992; Moutin et al., 2012; Mignot et al., 2014). Two deep basins are separated by the shallow Strait of Sicily (~200 m depth). Nutrient concentrations (P, N and Si) are higher over the western part, sustaining more primary productivity than the eastern part (Béthoux et al., 1998). In the western part, one of the main sources of nutrients is the Atlantic through the Strait

Please cite this article in press as: Richon, C., et al. Modeling the impacts of atmospheric deposition of nitrogen and desert dust-derived phosphorus on nutrients and biological budgets of the Mediterranean Sea. Prog. Oceanogr. (2017), http://dx.doi.org/10.1016/j.pocean.2017.04.009

C. Richon et al. / Progress in Oceanography xxx (2017) xxx-xxx

of Gibraltar but major rivers such as the Rhône and the Ebro deliver nutrients to the Algero-Provençal basin. In the eastern part, coastal regions benefit from runoff from the major rivers such as the Pô and the Nile and from the Dardanelles Strait (Ludwig et al., 2009). During summer, the Mediterranean is highly stratified vertically and the extreme reduction of vertical exchanges that upwell nutrient-richer deep water to the surface layer causes the surface layer to be strongly depleted in nutrients (D'Ortenzio et al., 2005). During this period ranging from the end of May to the end of August, the main nutrient source for the remote parts of this LNLC region is atmospheric deposition of natural and anthropogenic aerosols (Herut et al., 2001; Carbo et al., 2005). Atmospheric deposition of aerosols from continental sources brings bioavailable nutrients to the surface Mediterranean Sea such as nitrate and phosphate that are limiting biological production over the major part of surface waters in the basin (Tanaka et al., 2011; Palmiéri, 2014) and also carbon in the form of sugars and carbohydrates (Theodosi et al., 2016). The main aerosol source to the pelagic Mediterranean Sea is Saharan soil dust which is a significant source of phosphorus (Ridame and Guieu, 2002). But important anthropogenic aerosols deposition fluxes have been measured over northern and eastern parts of the basin (Violaki et al., 2010; Izquierdo et al., 2012).

External nutrient inputs into the Mediterranean Sea are still not fully constrained. River inputs have been quantified using integrated modeling approach (Ludwig et al., 2009), the input from the Gibraltar Strait and the Dardanelles Strait have been constrained by in situ observation (Béthoux et al., 2002), remote sensing and modeling approaches (Huertas et al., 2012; Kopasakis et al., 2012) while atmospheric contribution is still poorly quantified. Net exchange of NO3 and PO4 at the Gibraltar Strait are negative, which means there is an outgoing flux of these nutrients from the Mediterranean to the Atlantic. The different measurements and models to constrain nutrient inputs from coastal inputs and Gibraltar allowed to reproduce average seasonal climatologies of nutrient inputs. The nutrient fluxes estimates from rivers, Dardanelles and Gibraltar are based on water discharge estimates which display more than 50% variability according to the season, the region and the estimation method (see Béthoux et al., 1998; Ludwig et al., 2009; Huertas et al., 2012). The few existing estimations of atmospheric nutrient deposition are based on local observations that are not necessarily representative of the whole basin. Guerzoni et al. (1997) estimated that from 2 to 46 g m^{-2} year⁻¹ of Saharan dust are deposited over the Mediterranean Sea. The major part of this deposition is through wet deposition whereas dry deposition has a lesser contribution (see also Bergametti et al., 1989; Love-Pilot and Martin, 1996; Guerzoni et al., 1999). Mass deposition of nutrients from atmosphere is equivalent or even dominant in some places such as the Ionian basin and other offshore areas like Corsica over riverine nutrient fluxes reaching the pelagic zone (Love-Pilot et al 1986)

Many studies have shown that dust deposition from the Sahara is an important source of dissolved trace elements to the upper layers of the sea, in particular of trace metals (e.g., Dulac et al., 1989; Guerzoni et al., 1999; Guieu et al., 2002). Unlike river inputs and other external sources of nutrients (e.g., Gibraltar and the Dardanelles) for which climatological nutrient fluxes were measured, atmospheric deposition is poorly constrained: measurements and monitoring studies of deposition fluxes are sparse. Monitoring studies reveal that dust deposition is highly variable in space and time and that most of the yearly amount of deposition occurs from a few episodic events (e.g., Bergametti et al., 1992; Loÿe-Pilot and Martin, 1996; Vincent et al., 2016). In order to constrain the seasonal cycle of dust deposition, measurements of deposition fluxes in different regions (several stations covering the East and West basins) over several years would be necessary. Measurements of natural dust deposition on coastal regions indicate that several grams per square meters can be deposited within hours under a dust storm (Ganor and Mamane, 1982; Loÿe-Pilot and Martin, 1996; Bonnet and Guieu, 2006; Guieu et al., 2010; Ternon et al., 2010). Rare monitoring network datasets are available in the Mediterranean region to constrain regional atmospheric deposition simulations (Guieu et al., 2010). The recent MOOSE (http:// mistrals.sedoo.fr/ChArMEx/) and ChArMEx/CARAGA (Vincent et al., 2016) deposition sampling networks give new constrains on deposition rates in the northwestern and western part of the coastal Mediterranean. In addition to the uncertainties on the deposition rate, the chemical composition of the aerosols deposited and their transformations in seawater is not yet fully understood. Once lifted by winds, aerosols experience various conditions in the air column (UV, irradiation, processing by cloud droplets, mixing). These conditions can modify the composition and size distribution of soil dust particles (Desboeufs et al., 2001).

To date, few studies have investigated the consequences of dust deposition on the nutrient budgets and the biological activity of the Mediterranean Sea in realistic conditions (mesocosms or in situ studies based on autochtonous water masses and species). Experimental work such as the DUNE project aimed at studying the response of mesocosms to the addition of artificially aged Saharan dust, reproducing the conditions of natural dust deposition events (Guieu et al., 2010; Guieu et al., 2014a). Results showed an increase in chlorophyll a production within a few hours after dust deposition. The results also showed that primary producers and primary consumers (small phytoplankton, diatoms and zooplankton) displayed a rather low increase in abundance. Small phytoplankton (<3 µm) and bacteria were more impacted by dust deposition than primary producers resulting in a more heterotrophic natural assemblage. Another conclusion was that the sinking of POC through DOM/dust ballast effect and aggregation processes was favored under dust deposition event decreasing the residence time of nutrients in the euphotic layer by several days (Guieu et al., 2014b).

In the context of climate change, models provide a useful tool to investigate the effects of changing environmental conditions on the biogeochemical cycles of the oceans (Steinacher et al., 2010; Bopp et al., 2013). The Mediterranean basin is thought to be highly sensitive to climate change impacts due to the short residence time of the waters (less than 100 years) and the high impact of anthropogenic activities. The Mediterranean Sea has been described as a miniature ocean and an ideal laboratory for impact studies (The Mermex Group, 2011). Coupled physical-biogeochemical models allow us to represent the evolutions of the different physical and biological tracers on multidecadal time scales. They give the opportunity to disentangle the influences of various external conditions on processes such as primary production or carbon export. Guieu et al. (2014b) performed numerical biogeochemical experiments in the global ocean by simulating intense episodic atmospheric deposition events. Their results suggest that using high temporal resolution atmospheric deposition forcing induces a more important biological response from the models, compared to previously used large scale and long time averaged deposition inputs. To our knowledge, the present work is the first to use high-resolution long-term (i.e. multi-year) modeling to study the impacts of Saharan dust and anthropogenic nitrogen deposition on the Mediterranean basin biogeochemistry. The explicit representation of atmospheric nutrient source when modeling the Mediterranean Sea provides a valuable approach to apprehend the effect of the natural and anthropogenic aerosol deposition on biogeochemical cycles.

In this study, we aim at simulating the impacts of atmospheric aerosol deposition on the Mediterranean Sea, quantifying its contribution on marine nutrient budgets of the basin and investigating

Please cite this article in press as: Richon, C., et al. Modeling the impacts of atmospheric deposition of nitrogen and desert dust-derived phosphorus on nutrients and biological budgets of the Mediterranean Sea. Prog. Oceanogr. (2017), http://dx.doi.org/10.1016/j.pocean.2017.04.009

C. Richon et al. / Progress in Oceanography xxx (2017) xxx-xxx

its consequences for biological production at the regional and seasonal scale. To this end, we used the 3-D bio-geochemical model PISCES (Aumont et al., 2015) with a high resolution $(1/12^\circ)$, with physical oceanic forcing from simulations made with NEMO-MED12 (Hamon et al., 2016), atmospheric deposition forcing of nitrogen (nitrate and ammonium) from both natural and anthropogenic sources modeled with LMDz-INCA (Hauglustaine et al., 2014) and phosphate inputs from Saharan dust modeled with ALADIN-Climate (Nabat et al., 2015). Our methodology is presented in Section 2. Section 3 presents results in terms of seasonal variability of the deposition, impact on nutrient budgets, and spatial variability of the biological response. In Section 4, we discuss our new basin scale assessment of nutrient budgets including atmospheric deposition, the variability of responses to this deposition, the transmission of impacts along the biological chain and the maximal potential response of the Mediterranean surface waters to idealized very intense aerosol deposition events occurring monthly over a full year time.

2. Methods

2.1. Ocean model

We use a regional configuration of the oceanic model NEMO (Madec, 2008) over the Mediterranean Sea (MED12 configuration). The MED12 grid is the standard irregular ORCA grid with a $1/12^{\circ}$ horizontal resolution stretched in latitude, equivalent to a resolution ranging between 6 km and 8 km at respectively 46 °N and 30 °N. This resolution is so-called "eddy resolving" because it resolves important features of the Mediterranean circulation that are fine-scale structures and small eddies. In the vertical, 75 unevenly spaced levels are used ranging from 1 m at the surface, to 134 m at the bottom. The physical parameters are fully described in Hamon et al. (2016).

This physical model is coupled to the biogeochemical model PISCES (Aumont and Bopp, 2006). PISCES is constructed on the assumption that phytoplankton growth is directly limited by the external availability of nutrients (Monod, 1958). The model has 24 compartments including 2 phytoplankton (nanophytoplankton and diatoms) and 2 zooplankton classes (microzooplankton and mesozooplankton). Phytoplankton growth can be limited by five different forms of nutrients: nitrate, ammonium, phosphate, silicate and iron. A full description of PISCES together with its last developments can be found in Aumont et al. (2015). The regional Mediterranean configuration of the coupled model NEMOMED12/ PISCES was developed by Palmiéri (2014). In this model, nutrient ratios in the plankton cells are fixed following the revised Redfield ratio for C:N:P of 122:16:1 (Takahashi et al., 1985). Bacterial concentration is only indirectly derived from zooplankton concentrations and is not explicitly modeled.

Initial nutrient concentrations in the Mediterranean come from the SeaDataNet database (Schaap and Lowry, 2010) and nutrient concentrations in the buffer zone (between 11°W and the Strait of Gibraltar) are prescribed from World Ocean Atlas (WOA) (Locarnini et al., 2006). Coastal and riverine nutrient and freshwater fluxes are derived from Ludwig et al. (2009), the Dardanelles' Strait is included in these forcings and treated as a river. From now on, the term 'rivers' refer to both river mouth and the Dardanelles Strait. Salinity and temperature are initialized from the MEDATLAS II climatology (Fichaut et al., 2003). Temperature, salinity and nutrients are relaxed to seasonal climatologies with a time constant of one month in the buffer zone. This short relaxation time is necessary to keep the values in the buffer zone close to reality. Because of the small size of the buffer zone, water circulation in this area would otherwise induce highly unrealistic fluxes. The biogeochemical model is ran in its offline mode, similar to what was done in the studies by Palmiéri et al. (2015), Ayache et al. (2015a), Ayache et al. (2015b), Guyennon et al. (2015) and Ayache et al. (2016). Biogeochemical quantities being passive tracers, they are transported during the simulation with PISCES from an advection-diffusion equation with dynamical fields (velocities, mixing coefficients...) beforehand calculated by NEMO dynamical model.

2.2. Atmospheric deposition forcings

In this study, we focus on the deposition of nitrogen and phosphorus, which are well-known to be limiting elements in Mediterranean waters (Tanaka et al., 2011). Using available model deposition gridded fields, we consider atmospheric deposition of N from both natural and anthropogenic sources and of P from desert dust. We make no distinction in terms of solubility between particle size or deposition type (dry vs. wet). The 16-year period over which the deposition fields were available (1997-2012) is our study period. Spatial resolution of the dust deposition fields is $0.5^\circ~(135\times189$ total grid points, 1007 grid points over the Mediterranean Sea). Spatial resolution of the nitrogen deposition fields is 1.9° in latitude and 3.75° in longitude (144 $\times\,143$ grid points in total, ~ 120 grid points over the Mediterranean). The deposition fields are spatially interpolated to the 1/12° grid of the NEMOMED12 model (567 \times 264 grid points in total, >55,000 grid points over the surface Mediterranean Sea).

2.2.1. Nitrogen deposition

The nitrogen deposition forcing is derived from a long-term simulation performed with the global chemistry-climate model LMDz-INCA (Hauglustaine et al., 2014). Meteorological data for nudging come from the European Centre for Medium-Range Weather Forecasts (ECMWF) reanalysis. We use monthly files ranging from 1997 to 2012 of wet and dry deposition of inorganic nitrate and ammonium. These species come from different natural and anthropogenic sources described in Wang et al. (2015): e.g., agricultural emissions, fossil fuels, biofuels, wildfires, natural soil and oceans. The nitrogen deposition fields read in PISCES consist of the sum of nitrogen from NO3 and NH4 deposition coming from LMDz-INCA. These species are not directly emitted in the atmosphere but are secondary products from chemical transformations of NO(X) and NH₃ emitted from soil, combustion, ocean and other natural sources. Deposition of $NO_{(X)}$ is not included in our simulations. The chemical reactions in the atmosphere producing NH₄ and NO3 are dependent on temperature and relative humidity (see Hauglustaine et al. (2014) for detailed chemical reactions). A limitation of our approach is that we do not take into account NO, NO₂, N₂O, NH₃ deposition because these species are not explicitly represented in the PISCES model. For the rest of the study, we refer to "N deposition" as the sum of NO₃ + NH₄ which are both considered 100% soluble independently of atmospheric conditions and chemical origin.

2.2.2. Phosphorus deposition from desert dust

The desert dust deposition fields used in this study represent desert dust particles coming from the Sahara and Middle East. They have been lifted by winds and sandstorms, then transported and deposited over the Mediterranean basin. This dataset has been obtained from a high resolution (50 km) atmospheric simulation, carried out with the regional climate model ALADIN-Climate. This model (Nabat et al., 2015) has an interactive aerosol scheme, including the representation of dust particles in three size bins (0.01–1.0, 1.0–2.5 and 2.5–20.0 µm) as well as the associated processes (emission, transport, sedimentation, dry deposition, and wet deposition in and below the clouds). Deposition output at a 3-hour

Please cite this article in press as: Richon, C., et al. Modeling the impacts of atmospheric deposition of nitrogen and desert dust-derived phosphorus on nutrients and biological budgets of the Mediterranean Sea. Prog. Oceanogr. (2017), http://dx.doi.org/10.1016/j.pocean.2017.04.009

C. Richon et al. / Progress in Oceanography xxx (2017) xxx-xxx

frequency have been saved from a multi-annual simulation (1980– 2012) for use in the present study. Note that in this ALADIN-Climate simulation based on a regional domain including the Mediterranean basin and the surrounding dust-source regions, lateral boundary conditions come from the ERA-Interim reanalysis (Dee et al., 2011).

We implemented these natural dust forcings in PISCES for the period 1997–2012 with the hypothesis that mineral soluble fraction of dust in P, Si and Fe is fixed regardless of the environmental conditions. We chose to focus on P deposition from dust with the hypothesis that it contains 735 ppm of phosphorus among which 10% is in soluble phosphate form Anderson et al. (2010).

Desert dust is not the only atmospheric source of bioavailable phosphorus for the Mediterranean region. Combustion processes related to energy consumption and biomass burning are also an important source of soluble aerosol material (Mahowald et al., 2008; Myriokefalitakis et al., 2016). These sources are estimated to account on the global scale to 5–15% of total PO₄ deposition. But Mahowald et al. (2008) estimated that anthropogenic phosphorus may account for more than 50% of the deposition over oligotrophic areas. We focus here on phosphate from natural dust and do not account for anthropogenic deposition.

2.3. Simulation set up

Fig. 1 sketches our simulation set-up. We compare 3 different simulations of the period 1997–2012 in order to investigate separately the impacts of phosphate and nitrogen atmospheric deposition. The simulations are summarized in Table 1. The reference ("No dep") simulation is run without any nutrient deposition, only with physical forcing and with external nutrient inputs (biogeochemical forcing) from rivers and the Gibraltar strait. One simulation ("N") considers only atmospheric deposition of nitrogen, and the last one ("N + PO_4 ") considers both nitrogen and dust-derived phosphate deposition. We stored monthly averages of the biogeochemical variables during the whole historical runs. The results we show are the separate effects of nitrogen and dust-derived phosphorus deposition by difference between the simulations.

The initialization state was obtained from a prior 15-year simulation over 1982–1996 without atmospheric deposition as well, itself initialized by a 30-year spin-up performed in order to set all biogeochemical variables to equilibrium. This spin-up was done by running six 5-year loops using physical and biogeochemical forcings from 1982 to 1986.

We did an additional one year simulation with dust-derived phosphate deposition only ("PO₄ only"). This simulation was designed as a test whether the effects of nitrogen and phosphate depositions were independent. We observe the same effects of phosphate deposition in the "PO₄ only" simulation than in the "N + PO₄" simulation (not shown). This finding indicates that the effects of phosphate deposition can be derived by difference between the "N + PO₄" and "N" simulations. Table 1

Description of the biogeochemical forcings used for our different simulations.

Name	Rivers + Gibraltar	N deposition	P deposition
No dep	Monthly	No	No
N	Monthly	Monthly	No
N + PO ₄	Monthly	Monthly	3-hourly
PO ₄ only (not shown)	Monthly	No	3-hourly

2.4. Sensitivity test: Maximum biological response to intense deposition events

In order to quantify the maximum potential biological response to atmospheric deposition, we performed additional simulations following Guieu et al. (2014b) which consist in simulating spatially uniform intense deposition of N and PO₄ at different periods of the year. We conducted one-year simulations with spatially uniform intense deposition fluxes occurring the first day of every month during 24 h. After the first day, aerosol deposition was kept at zero until the end of the month. Based on recorded fluxes during high deposition events around the Mediterranean, we chose to apply uniform deposition of $40 \cdot 10^{-3} \text{ g m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ of NO₃ and the same amount of NH₄ for "N" and the phosphate from $10 \text{ g m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ of desert dust in the "N + PO₄" test. In the ALADIN Climate model, deposition fluxes of dust over 24 h can be locally as large as $10-12 \text{ g m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ in the 1997–2012 period.

The fluxes applied represent large scale extreme deposition events that have been observed in some Mediterranean regions. The likelihood of such events varies according to the region and the season and event covering the entire basin at once are highly unlikely. These idealized fluxes aim at determining the most sensitive regions and season to atmospheric deposition. Moreover, simulating these episodic uniform events monthly allows us to study the potential maximum response of all regions of the Mediterranean under different physical and biological conditions. We assume that the maximum relative change in surface biological tracer concentrations (nutrients, chlorophyll *a*, plankton biomass) we observe is the maximum potential biological response to an intense atmospheric deposition event.

3. Results

3.1. Evaluation of the modeled marine nutrients and surface chlorophyll a

The NEMO-MED simulation used in this study to force the PISCES model is described and validated in Hamon et al. (2016) (simulation named NM12-FREE). The simulation reproduces well the general circulation of the water masses and its variability, despite some shortcomings pointed out by the authors, such as too slow transports through the Strait of Gibraltar (by about 0.1 Sv), a slightly too weak circulation and mesoscale activity in



Please cite this article in press as: Richon, C., et al. Modeling the impacts of atmospheric deposition of nitrogen and desert dust-derived phosphorus on nutrients and biological budgets of the Mediterranean Sea. Prog. Oceanogr. (2017), http://dx.doi.org/10.1016/j.pocean.2017.04.009

4

C. Richon et al./Progress in Oceanography xxx (2017) xxx-xxx

the Western basin (Algerian Current, Northern Current), and a temporal drift in the heat and salt contents in the intermediate layer all over the Mediterranean Sea, leading to too warm (about +0.25 °C) and too salty (about +0.1 psu) intermediate waters at the end of the period. The ability of the model to reproduce the general circulation of the water masses was also evaluated in a similar configuration by Ayache et al. (2016) and the representation of biological parameters in a Mediterranean configuration of PISCES was evaluated by Palmiéri (2014).

We evaluate the outputs from our reference simulation using measurements from different campaigns. Our reference simulation reproduces reasonably well observations at the basin scale. The model captures the main characteristics of the nutrients distributions observed along the BOUM cruise section (Moutin et al., 2012), producing a realistic gradient from West to East and a vertical structure showing subsurface maximum of concentrations due to Levantine Intermediate Water (LIW) (Fig. 2). However we can identify some shortcomings. The model underestimates the concentrations in the western basin and produces a nutricline too smooth compared with observations (See inserts in Fig. 2). The model also simulates a realistic biogeochemical production, as diagnosed from the surface Chl *a* distribution (Fig. 3). The model produces the salient West-to-East gradient in Chl *a* seen by satellite, with the main productive regions located in the western basin, in the Alboran Sea influenced by the nutrient rich water masses flowing through Gibraltar, and in the Gulf of Lions where winter



0.0 0.4 0.8 1.2 1.6 2.0 2.4 2.8 3.2 3.6 4.0 4.4 4.8 5.2 5.6 6.0 6.4 6.8 7.2 7.6 8.0 8.4 8.8 9.2 9.6 NO₃ 10⁻³ mol m⁻³ (a) NO₃



(b) PO₄

Fig. 2. Evaluation of the model NEMOMED12/PISCES. Concentration calculated by the model (background) and measures from the BOUM cruise (dots) Moutin et al. (2012). Values represent the month of June 2008 which is the period of the cruise. Inserts show the top 500 m of the water column.

Please cite this article in press as: Richon, C., et al. Modeling the impacts of atmospheric deposition of nitrogen and desert dust-derived phosphorus on nutrients and biological budgets of the Mediterranean Sea. Prog. Oceanogr. (2017), http://dx.doi.org/10.1016/j.pocean.2017.04.009





Fig. 3. Evaluation of the model NEMOMED12/PISCES. Satellite (left) and modeled (right) surface chlorophyll *a* averaged over the period 1997–2012. The satellite observation comes from ESA-CCI reflectance products interpolated with the MedOC4 algorithm Volpe et al. (2007). Red star indicates the location of the DYFAMED measurement station. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 2

Average concentrations $(10^{-6} \text{ mol L}^{-1})$ in Atliantic inflowing and Mediterranean outflowing waters. Our calculations are averages for the whole simulation period, Huertas et al. (2012) are for 2005–2008. Parentheses values are the standard deviation.

[PO ₄] _{inflow}	[PO ₄] _{outflow}	[NO ₃] _{inflow}	[PO ₄] _{inflow}	$[NO_3]_{outflow}$
This work	0.19 (0.06)	0.39 (0.003)	3.5 (1.0)	6.3 (0.06)
Huertas et al.	0.27 (0.04)	0.49 (0.05)	3.1 (0.4)	8.7 (0.6)

vertical mixing brings nutrient rich water masses to the surface. We note however a severe underestimation of about 50% in the coastal areas. Satellite estimations in coastal turbid waters are known to be highly uncertain. We compared the average chlorophyll concentration measured at the DYFAMED station for the period 1997–2005 (Marty et al., 2002; Faugeras et al., 2003) with our model outputs. We found that the average measured chlorophyll a in the top 200 m is $0.290 \pm 0.117 \cdot 10^{-3}$ g m⁻³ and the average model value is $0.205 \pm 0.111 \cdot 10^{-3}$ g m⁻³. The model also reproduces well the chlorophyll vertical distribution observed in summer at the DYFAMED station with a deep chlorophyll maximum around 50–80 m depth. However, the vertical stratification is too weak before the end of May in the model. As a consequence, we do not produce the deep chlorophyll maximum in spring as in the DYFAMED observations.

Nutrient inputs at Gibraltar represent an important source for the surface Alboran Sea (see Fig. 3), but net exchanges of NO_3 and PO_4 are negative (outflow of nutrients to the Atlantic) and mass inputs of nitrogen and phosphorus through the Strait of Gibraltar are orders of magnitude lower than inputs from coastal and atmospheric sources. We computed the average concentrations in the inflowing and outflowing water masses at Gibraltar in our 3 simulations and compare them to values from Huertas et al. (2012) (Table 2). The model reproduces the net outflows of nutrients. However the concentrations of nitrate and phosphate in the outflowing waters are too low. We trace back this discrepancy to the general underestimation of the concentrations in the western basin (Fig. 2).

In conclusion, this model reproduces well the main structures, in spite of some shortcomings that we tried to point out. We consider this model suitable for the scope of the biogeochemical study which is the main purpose of this work.

3.2. Evaluation of the modeled deposition fluxes

In the global ocean, atmospheric deposition occurs mainly through wet deposition. Dry deposition accounts for less than 20% of total deposition in the majority of Mediterranean areas (Migon et al., 2001; Izquierdo et al., 2012; Violaki et al., 2017). Measurements of atmospheric deposition over the Mediterranean basin are sparse and mainly from coastal areas. We evaluated nitrogen and desert dust deposition fluxes with the few time series available in several stations around the Mediterranean in the frame of the CARAGA (see Vincent et al. (2016) for measurements analysis and network presentation) and MOOSE projects (Fig. 5). Fig. 4 shows the comparison of N deposition fluxes at the Frioul and Cap Ferrat stations of the MOOSE network and modeled data. The MOOSE (Mediterranean Ocean Observing System for the Environment) network is a French sampling network designed to asses the spatial and temporal distribution of atmospheric nutrient inputs in the northwestern Mediterranean (see de Fommervault et al., 2015). The variability of measured fluxes is high (filters for measurements are collected weekly for dust; for nitrogen, dry deposition was sampled every two weeks and wet deposition was collected after each rain event), moreover, there are some missing measurement periods in 2007 and 2008 at Cap Ferrat (Fig. 5d). We also observe that the peaks of deposition recorded in the observations do not coincide to the simulated peaks and are more intense in the measurements than in the model. The modeled fluxes represent the average deposition over a month in the grid cell corresponding to the station location. Hence, measurements that represent the fluxes at a station display a higher temporal variability. Overall, both the annual and monthly modeled fluxes are in good agreement with the measurements.

Fig. 5 shows that the simulated desert dust deposition fluxes at Cape Corsica are very low and only one significant peak $(>0.2 \text{ g m}^{-2} \text{ week}^{-1})$ of dust deposition was recorded during the sampling period. This event is well reproduced by the model in spite of a large overestimation of the flux. Dust deposition events at the Frioul, Lampedusa and Majorque stations appear more frequent both on the observations and the model. The amplitude of the deposition fluxes is correctly reproduced by the ALADIN-Climate model. We also compared the spatial variability of our dust deposition model to the measures made during the ADIOS campaign from June 2001 to May 2002 (Guieu et al. (2010) and Table 3). Modeled fluxes generally overestimate the observations and the modeled variation coefficients vary less from station to station than the measured variation coefficients. The gap between model and observations is larger in the eastern part of the basin with up to 5 times overestimation of deposition flux at the Cyprus

Please cite this article in press as: Richon, C., et al. Modeling the impacts of atmospheric deposition of nitrogen and desert dust-derived phosphorus on nutrients and biological budgets of the Mediterranean Sea. Prog. Oceanogr. (2017), http://dx.doi.org/10.1016/j.pocean.2017.04.009
C. Richon et al. / Progress in Oceanography xxx (2017) xxx-xxx



(a) Evaluation of N deposition at the Cap Ferrat station. Standard deviations of the modeled and measured time series are respectively 2 530 and 14 550 10⁻⁶g m⁻² month⁻¹





Fig. 4. Evaluation of atmospheric nitrogen deposition. Measured (blue) and modeled with LMDz-INCA (Wang et al., 2015) (red) at the MOOSE stations. Arrows indicate periods without measurements. See Section 2.2.1 for details. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

station whereas fluxes in the western part, especially in France and Morocco, are well estimated (Table 3). However, Ridame et al. (1999) showed that the bulk sampling method used during this campaign tends to underestimate the deposition fluxes. The model deposition estimates fall in the range of observations in terms of both magnitude and variability, so we consider them as a realistic forcing for our modeling study. Indeed, we do not intend to reproduce the exact evolution in space and time of atmospheric deposition (we would need a coupled ocean-atmosphere model for this purpose), but we rather attempt to use a realistic estimation of the magnitude and variability of deposition to estimate its consequences on the Mediterranean biogeochemistry.

3.3. Seasonal variability of modeled atmospheric inputs

Figs. 6 and 7 show the seasonal variations of both N and P atmospheric deposition forcings. Deposition fluxes of NO_3 and NH_4 display similar seasonal cycles and spatial distributions. Fig. 6 shows the seasonal mass flux of NO₃ + NH₄ averaged over 1997–2012. Inter-seasonal spatial variability of this deposition is low, most of the mass being deposited in the northern part of the basin, mainly in the Adriatic and Tyrrhenian Seas. We observe a significant seasonal cycle in deposition with a maximum during autumn and winter when combustion sources are maximal and a minimum in summer (de Fommervault et al., 2015). We focused our results on the impacts of N deposition on NO₃ concentration because NH₄ external inputs (from rivers and from the Atlantic) are not available.

Fig. 7 shows the average seasonal PO_4 deposition from dust. Mass deposition of dust-derived phosphate is low and highly variable in space and time. Model outputs reveal a strong decreasing gradient from South to North. Most of the Saharan deposition occurs during spring, with the exception of the far eastern part of the basin where the maximum occurs in winter with possible



5/20

94/2



C. Richon et al. / Progress in Oceanography xxx (2017) xxx-xxx





1/20

2/2 1/2

Week







(c) Evaluation of dust deposition at Lampedusa station. Standard deviations of the modeled ured time series are respectively 211 and 338 10^{-6} g m⁻² week⁻¹

(d) Evaluation of dust deposition at Corsica station. Standard deviations of the modeled and ured time series are respectively 178 and 25.0 10⁻⁶g m⁻² week⁻

Fig. 5. Evaluation of atmospheric deposition. Measured (red) and modeled with ALADIN-Climat (Nabat et al., 2015) (blue) total dust deposition fluxes for the period 2011-2012 at the CARAGA statistics. The horizontal arrows at the top of the plots indicate missing measurement periods. See Section 2.2.2 for details. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 3

8

12

80

600

400

Dust deposition flux (10⁻³ g.m⁻².week⁻¹)

Dust deposition fluxes $(g m^{-2} yr^{-1})$ measured during the ADIOS campaign (derived from Al measured deposition fluxes considering that dust contains 7% of Al), simulated by the ALADIN-Climate model (June 2001–May 2002) and values simulated by ALADIN-Climate model on the whole period available (1982–2012). Values in brackets indicate the relative standard deviations of monthly fluxes calculated as (standard deviation) * 100/mean.

Station	ADIOS	ALADIN (ADIOS period)	ALADIN (1982-2012)
Cap Spartel, Morocco	6.8 (108)	15 (135)	19 (42)
Cap Béar, France	11 (120)	18 (113)	15 (46)
Corsica, France	28 (275)	20 (116)	19 (55)
Mahdia, Tunisia	24 (127)	62 (124)	45 (52)
Lesbos, Greece	6.0 (101)	27 (115)	42 (79)
Crete, Greece	9.0 (199)	24 (129)	42 (78)
Akkuyu, Turkey	10 (99)	23 (119)	26 (79)
Cavo Greco, Cyprus	4.1 (63)	27 (120)	35 (80)
Alexandria, Egypt	21 (74)	30 (142)	31 (77)

deposition from the Near and Middle East, in Cyprus and southern Turkey.

3.4. Basin scale impacts of aerosol deposition on marine nutrient budgets

lower during summer (JJA). In the "N + PO₄" simulation, there is on average $2.42 \pm 0.23 \cdot 10^9$ g PO₄ year⁻¹ deposited in addition to the nitrogen deposition, $0.80 \cdot 10^9$ g of which is deposited during the summer period.

In the "N" simulation, there is more than $18\cdot 10^9\,g\,N\,month^{-1}$ deposited on average (±2.5 · 10⁹ g N month⁻¹) over the Mediterranean in the form of NH4 and NO3. This deposition is about a third 3.4.1. Quantification of atmospheric contribution to the nutrient budgets

The newly computed deposition fluxes allow us to propose a new quantification of the atmospheric external supply of nitrate

C. Richon et al./Progress in Oceanography xxx (2017) xxx-xxx



Fig. 6. Average seasonal (1997–2012) nitrogen (i.e. NO₃ + NH₄) mass flux (10⁻³ gN m⁻²) from the LMDz-INCA model.



Fig. 7. Average (1997–2012) seasonal PO₄ mass flux (10^{-6} gPO₄ m⁻²) from the ALADIN-Climate model.

and phosphate to the different basins of the Mediterranean Sea (Table 4). In addition, we describe their spatial and temporal structure. A few previous studies assess the atmospheric contribution to external nutrient inputs in the Mediterranean. According to Krom et al. (2010), atmospheric inputs account for 61–70% of NO₃ inputs to the eastern part when compared with riverine inputs, inputs from the Black Sea and inputs from the rest of the basin, as indicated in Table 4. From localized measurement, they also extrapolated PO₄ deposition to account for 28% in the eastern basin. Our modeling approach allowed us to estimate the relative contribution of all external sources of NO3 and PO4 for the Mediterranean basin (namely river and coastal inputs, net Gibraltar exchange and atmospheric deposition). According to our simulations, atmospheric deposition accounts on average for respectively 10% of total NO₃ and for 5-30% of PO⁴ external inputs to the entire water column at the basin scale over the simulation period (1997-2012).

Table 4

Atmospheric contribution (%) to NO₃ and PO₄ inputs in different sub-basins (atmospheric inputs/(atmospheric inputs + coastal inputs + Gibraltar inputs)). Calculations are made for the entire simulation period (1997–2012). The first row is literature estimates and the seven next are from our model simulations. Two values in parentheses show the minimum and maximum contribution values over the year, one interannual average value is given when temporal variability of contribution is low (<2%).

Basin	Contribution to NO3	Contribution to PO ₄
Krom et al. east	61-70	28
Whole Med.	10	9.1 (5-30)
West	13 (10-18)	10 (5-25)
Adriatic	5.0	3.0 (2-10)
Aegean	3.0	3.5 (0-20)
Ionian	29 (25-45)	36 (20-80)
Levantine	9.0 (8-11)	11 (1-30)
East	6.0	10 (2.0-23)

C. Richon et al. / Progress in Oceanography xxx (2017) xxx-xxx

These estimates of phosphate inputs agree with the assessments made by Krom et al. (2010). However, our estimate of the nitrate atmospheric supply is well below the one from Krom et al. (2010). Estimations made by these authors are derived from measurements sparse in time at few localized stations and this extrapolation to the basin scale is very uncertain. We can also infer from Fig. 4 that our model largely underestimates the measured peak deposition fluxes. The maximal atmospheric contribution to nutrient inputs is observed in the Ionian basin. This area exhibits the highest variability in the atmospheric contribution (Table 4). The Ionian basin is the deepest and most pelagic area of the Mediterranean Sea, high oligotrophy and the weak influence of coastal inputs in this region lead to an important contribution from atmospheric nutrient inputs (29% for NO₃ and 36% for PO₄).

3.4.2. Spatial and seasonal variability of the impacts

Maximum of N deposition occurs in the northern parts of the basin, especially in the Adriatic and Aegean Seas (Fig. 6). However, the main relative increase of annually averaged NO₃ concentration

occurs in the remote Ionian and Levantine basins and to a lesser extent in the eastern half of the western basin (Tyrrhenian Sea) (Fig. 8a). Average surface NO₃ enhancement in the Adriatic is about $300 \cdot 10^{-6}$ g m⁻³. This represents a relative enhancement of 13%. Whereas in the Ionian and Levantine basins, yearly surface nitrate enhancement consists of on average 23% and locally over 100%. The influence of P deposition is more visible in the southern part of the basin because most of the desert dust is deposited close to the coasts (Fig. 7). Annual surface concentration of phosphate is on average 22 · 10⁻⁶ g m⁻³ greater in the "N + PO₄" simulation than in the "N" simulation. This represents locally 10–20% increase in surface phosphate concentrations (Fig. 8b). We note a slight decrease (about 1%) in NO₃ surface concentration following PO₄ deposition from dust due to the extra consumption of nutrients induced by deposition (not shown).

Relative low contribution of atmosphere to NO_3 budgets is observed in the areas where coastal inputs are high (e.g., in the Adriatic and Tyrrhenian basins). We also observe similar seasonal cycles of atmospheric nitrogen deposition and river nitrogen



(a) Interannual relative surface change in NO₃



(b) Interannual relative surface change in PO₄

Fig. 8. Interannual relative surface (0-10 m) changes in NO₃ (a) and PO₄ (b). The differences are computed by difference between the interannual average concentrations in the N-Reference simulations for 8a and N + PO₄-N simulations for 8b.

Please cite this article in press as: Richon, C., et al. Modeling the impacts of atmospheric deposition of nitrogen and desert dust-derived phosphorus on nutrients and biological budgets of the Mediterranean Sea. Prog. Oceanogr. (2017), http://dx.doi.org/10.1016/j.pocean.2017.04.009

C. Richon et al./Progress in Oceanography xxx (2017) xxx-xxx

inputs in our forcing fields (not shown). Atmospheric deposition of dust-derived phosphate is much more variable in space and time and is 7 times lower than coastal inputs at the basin scale when considering inter-annual average. However, most of the mass dust sedimentation occurs close to the coasts, only wet deposition or exceptional deposition events occur in offshore areas.

The impacts of atmospheric deposition on nutrient budget vary throughout the year (Table 4 and see Louis et al. (2015) for experimental study). The highest atmospheric contribution to nutrient budget is observed during the stratified period (i.e., in summer). Seasonally averaged surface NO₃ enhancement for the summer

period is 43% in the Ionian basin, even though atmospheric deposition in this season is weak. Surface PO_4 enhancement following deposition can be as high as 50% during the summer period whereas maximal surface enhancement observed throughout the rest of the year is 30%.

3.5. The biological response to atmospheric deposition

Fig. 9 shows the average relative impacts of nitrogen and dustderived PO_4 deposition on surface chlorphyll *a* for different seasons. In general, we observe important relative effects of nitrogen



(a) Influence of N deposition on surface Chla concentration



(b) Influence of P deposition on surface ${\rm Chl}a$ concentration

Fig. 9. Average relative (%) impacts of N (9a) and P (9b) deposition on surface chlorophyll *a* for the different seasons. Values are averaged over the 1997–2012 period and computed as differences between the N and Reference simulations for 9a and between N + PO₄ and N for 9b.

C. Richon et al. / Progress in Oceanography xxx (2017) xxx-xxx

deposition on surface chlorophyll concentration (more than 30% enhancement over the Eastern basin in summer). The relative effects of dust-derived phosphate deposition on surface chlorophyll are lower (10% at most). The effects of nitrogen deposition span over large and deep basins such as the Ionian, Levantive and Tyrrhenian whereas P-deposition effects are mainly observed in shallow areas such as the Adriatic, Aegean and coastal western basin. Deposition fluxes are minimal in summer, yet, in both cases, the impacts are maximal compared to other seasons. The characteristics of the biological response of the Mediterranean Sea are not strictly determined by the atmospheric deposition supply. This can be explained by the fact that impacts of atmospheric deposition are dependent on the underlying biogeochemical state of the Mediterranean which varies according to season and region. In our model study, we are able to separate the effects of nitrogen and phosphate deposition. We chose to separate the effects of nitrogen and dust-derived phosphate in this study, but we keep in mind that deposition events (most of the time through rain events) bring many chemically different aerosol components at once to the Mediterranean waters. The biological response being maximal in summer, the rest of our study will focus on this season.

Fig. 10 shows the relative impacts of nitrogen and phosphate deposition on the simulated living organisms from the PISCES model: phytozooplankton, zooplankton, on productivity variables: total primary productivity, grazing (preying) of zooplankton on phytoplankton, bacterial concentration and carbon export at 100 m for the summer season. The effects of nitrogen deposition are overall much higher than those of dust-derived phosphorus deposition. Moreover, depositions of the two nutrients affect different regions. Nitrogen effects are maximal in the Tyrrhenian and Ionian waters whereas phosphate effects are located in the western basin, close to the African coast. Phosphate deposition impacts on marine productivity are weak, but still significant and mainly located in the areas of deposition. However we observe that zooplankton, primary production and grazing are also enhanced in the Adriatic and Aegean basins, even though there is very little deposition in these areas (Fig. 7). This response is due to the intense nutrient limitations occurring during summer in the Mediterranean Sea, hence, even very small inputs of nutrient can unravel the nutrient limitation and fertilize quickly the biological chain.

In both cases the effects of atmospheric deposition observed are comparable in location and magnitude in all biological compartments. Effects of atmospheric deposition are higher on primary production and grazing than on phytoplankton. This shows that the increase of phytoplankton biomass due to intensification of primary production is directly consumed by zooplankton. Primary production through the use of nutrients in order to produce chlorophyll is the first step of the marine biological chain described by the PISCES model. Grazing is the consumption of phytoplankton organisms by primary producers (zooplankton). Phytoplankton concentration is affected by the difference between those two fluxes, as a result, some compensation effects are leading to lower phytoplankton concentration changes.

3.6. Maximal potential response of biological variables to atmospheric inputs

We report seasonal average responses to atmospheric inputs obtained with hindcast simulations of realistic conditions of the Mediterranean. However these results are constrained by the spatial and temporal characteristics of our N and P gridded deposition fields. Since these results are dependent of the characteristics of our forcing, we made an attempt to characterize the potential biological response of the Mediterranean Sea on a more general way using idealized experiments. The idealized simulation described in Section 2.4 provides the modeled potential maximal response of biogeochemical variables to exceptional deposition events from different periods of the year.

We computed the maximal impacts of nitrogen and phosphate deposition on different variables (total phytoplankton concentration, total zooplankton concentration, primary production, grazing and chlorophyll *a* concentration) for each month of the year 1997. Figs. 11 and 12 display results for February and June as a representation of respectively a non stratified state and a stratified, ultraoligotrophic state of the Mediterranean. Maximum response of the biological tracers to a $40 \cdot 10^{-3}$ g m⁻² day⁻¹ atmospheric N deposition event is high throughout the year, with a maximum spatial extent of the effects between May and December (not shown). The relative effects of N deposition reach their maximum intensity in June. Intense enhancement of primary productivity is found in the major part of the basin, an exception being almost no effect on productivity observed in the Algro-Provençal basin and the Adriatic Sea where there are sufficient external N inputs.

Simulated maximum response to P deposition seem to occur in June (Fig. 12) and remains high until December (not shown), spanning all over the basin. Maximum productivity enhancement varies between 50 and 100% depending on the region. In particular, we observe a local doubling of primary productivity during the summer in the remote lonian, Levantine and Tyrrhenian Seas and near the Gulf of Gabes.

The results from this sensitivity study show that the effects of atmospheric deposition observed in the "N" historical run are close to the potential maximal response of the Mediterranean with regards to N deposition (Fig. 10). These results show however that dust-derived PO_4 deposition can have effects on any part of the Mediterranean for a sufficient amount and if the deposition event occurs in summer or autumn. These findings seems to confirm the N-P-colimitation hypothesis for the Mediterranean (Tanaka et al., 2011).

4. Discussion

4.1. The importance of atmospheric nutrients in the Mediterranean

During winter and spring, when coastal inputs and vertical nutrients supply are maximal, atmospheric deposition has a very low influence on nutrient budgets. In the regions influenced by coastal and river inputs such as the Adriatic and Aegean Seas and in the western basin influenced by Atlantic inputs, atmospheric deposition has a low influence all year long on both nitrogen and phosphorus budgets (see Fig. 8 and Table 4). During summer, the Mediterranean is highly stratified and the surface is virtually depleted in nutrients. The influence of coastal inputs is limited to shallow zones close to the river mouths. As a consequence, atmospheric deposition even in very small quantity becomes the main source of nutrient for biological production in pelagic areas.

4.2. Specific effects of nitrogen and phosphorus deposition

The enhancement of total primary production occurs mainly through new primary production. Similar results were found during the mesocosms studies in the DUNE project by Ridame et al. (2014). Nanophytoplankton and diatoms concentrations increase in the same proportions: 50-100% enhancement triggered by N deposition, 10-15% triggered by dust-derived P deposition but nanophytoplankton remains the most abundant compartment (~80% of total phytoplankton biomass). In the areas of high deposition effects on primary producers, we also observe enhancement of zooplankton concentrations due to grazing. Enhancement of

C. Richon et al./Progress in Oceanography xxx (2017) xxx-xxx

phytoplankton, we observe an amplification effect towards zooplankton. Finally, the atmospheric deposition of nitrogen triggered a 20–30% enhancement of carbon export at 100 m in the eastern coastal areas. Guieu et al. (2014b) and Guieu et al. (2014a) showed that fertilizing effects of aerosol deposition trigger fast and important increases of surface primary production, chlorophyll production, plankton concentration and also carbon export from the surface



Fig. 10. Relative influence (%) of atmospheric deposition on biological tracers for the summer season (JJA). Bacterial concentration is calculated as [Bact] = 0.7([Microzoo] + 2 [Mesozoo]). This relation has been constructed from a version of PISCES including explicit bacterial biomass calculation (Aumont et al., 2015). Carbon export is the export of carbon particles at 100 m, white zones are shallower than 100 m.

C. Richon et al./Progress in Oceanography xxx (2017) xxx-xxx

waters to depth. We found globally lower increases than these authors in biological variables following deposition, except for carbon export for which we find similar values. This 20–30% increase

in carbon export triggered by atmospheric N deposition is consistent with the carbon export increase hypothetized by Krishnamurthy et al. (2010) and Christodoulaki et al. (2013).



Please cite this article in press as: Richon, C., et al. Modeling the impacts of atmospheric deposition of nitrogen and desert dust-derived phosphorus on nutrients and biological budgets of the Mediterranean Sea. Prog. Oceanogr. (2017), http://dx.doi.org/10.1016/j.pocean.2017.04.009

C. Richon et al./Progress in Oceanography xxx (2017) xxx-xxx

However, unlike Bressac et al. (2014) and Guieu et al. (2014c), we found very low effects of natural dust deposition on export and even a reduction of export during some months (not shown). The ballast effect hypothesized by these authors is not represented in PISCES, this may explain the low export we observe after intense

dust deposition. Moreover Christodoulaki et al. (2013) found that primary production and phytoplankton biomass increase up to 30% in the eastern basin following atmospheric deposition of inorganic N and P. They also show that maximal impacts occur during summer and fall which is in good accordance with our results.



Please cite this article in press as: Richon, C., et al. Modeling the impacts of atmospheric deposition of nitrogen and desert dust-derived phosphorus on nutrients and biological budgets of the Mediterranean Sea. Prog. Oceanogr. (2017), http://dx.doi.org/10.1016/j.pocean.2017.04.009

C. Richon et al. / Progress in Oceanography xxx (2017) xxx-xxx

Overall, our results suggest that the impacts of nitrogen deposition have much more consequences for the biology of the Mediterranean than natural dust deposition. In the global ocean, impacts of natural dust deposition are more important because most of the productive regions are Fe-limited. Dust deposition can relieve this limitation (Desboeufs et al. (2005),Tagliabue et al. (2012)) in most oceanic waters, but the Mediterranean Sea is likely not Felimited (see Bonnet and Guieu (2006) for transient Fe-limitation hypothesis).

Even though bacterial activity is not explicitly modeled in the current version of PISCES, we are able to calculate a proxy of bacterial concentration (see Fig. 10). Since this proxy is derived from zooplankton concentration, we observe enhancement of hetero-trophic bacteria concentration in the areas of zooplankton concentration. Pulido-Villena et al. (2008) conducted laboratory experiments to observe the response of Mediterranean waters to Saharan dust addition. They found a 1.5-fold increase in hetero-trophic bacteria abundance following high deposition of dust. In our long-term study, we do not find such an increase but we do detect a local increase of up to 12% in bacterial concentration following dust deposition in the Aegean Sea.

The effects of high deposition events are transitory. We noted a peak in most biological variables following the deposition. The peak was observed 4–10 days after N deposition event. Maximum response to P deposition is quicker (1–5 days). These results are coherent with Ridame et al. (2014) from in situ experimental seedings.

4.3. Implications of atmospheric deposition for nutrient limitations

In general, the biological response to atmospheric deposition is higher in the most oligotrophic regions. The biological response reveals some structures that are different from the atmospheric nutrient deposition fluxes. The N/P ratio of aerosol deposition used in this study differs from the Redfield ratio for plankton growth imposed in PISCES (C:N:P = 122:16:1) with excess nitrogen deposited in the North of the basin and excess phosphate deposited in the South In this version of the PISCES model, the biological compartments use phosphate and nitrate in the Redfield ratio proportions to grow. In such a redfieldian configuration, biological production is always limited by the availability of other nutrients that is controlled by the Redfield ratio. In a non-redfiledian version. non-fixed in ratios could contribute to enhanced production when adding one element in excess. Nitrogen deposition is maximal in the Adriatic Sea due to the proximity of source regions located in the North of Italy (Im et al., 2013) but we observe negligible effects on nutrient budgets and biological production. Coastal inputs of nitrogen in this region are also important (Ludwig et al., 2009). The Adriatic basin is, at least in its northern region, not limited only by N (N-P colimitation may however exist). In general, impacts of nitrogen deposition are maximal in pelagic areas, far from coastal sources of nutrients (Fig. 10). The relative impacts of N deposition on Chl *a* are maximal in the pelagic Tyrrhenian and Ionian basins, where deposition is minimal (see Fig. 6). These two regions are among the least productive in the Mediterranean (Uitz et al., 2012; Lazzari et al., 2012). These results indicate that according to our model these areas are, at least part of the year, N-limited which is consistent with findings from Tanaka et al. (2011).

Deposited phosphate mass is very small in comparison to deposited nitrogen mass. Only a few episodic deposition events can bring nutrients to the surface and those events main influence is located close to the coasts. The impacts we simulate on average seasonal biological production are weak and cover small areas corresponding in most cases to the areas of maximal deposition. We observe primary production enhancement of 8–10% in the Adriatic basin and in the Gulf of Gabès (Fig. 10). In these areas, atmospheric

dust-derived P deposition is very weak (Fig. 7). The importance of the biological reaction to such small deposition indicates that these areas are P-limited.

Finally, the differences in the response to N and dust-derived PO₄ deposition from the atmosphere are the consequence of nutrient limitations. N or P fertilization is likely observed in N or P limited areas. We hypothesize that the N and P-fertilized zones observed in Figs. 11 and 12 correspond respectively to N and Plimited areas. For instance, the Tyrrhenian and Ionian basins are responsive to both nitrogen and phosphorus deposition, we can conclude that these regions are N and P co-limited, whereas primary production is highly increased in the Adriatic only by P deposition. This region is probably primarily P-limited. We do not know any study having done a basin-scale assessment of nutrient limitations in the Mediterranean. Numerous studies have investigated nutrient limitations in various stations of the Mediterranean, but these studies reflect the biological production state at specific places and times (Bonin et al., 1989; Herut et al., 2005; Tanaka et al., 2011). The use of model studies allows to investigate the state of biological production for periods of times extending over many years. We did our own assessment of nutrient limitation at the basin scale using our model outputs and we found that phytoplankton production is N-P-colimited in large parts of the basin, especially in the winter period (difference between the limiting terms for N and P < 1%, not shown). During the stratified season, productivity of nanophytoplankton is generally limited by one nutrient and N and P-fertilized areas in Fig. 9 match the areas limited by N and P. Nevertheless, the use of a redfieldian model to assess nutrient limitation is not optimal, but it provides an interesting first approach. A perspective from this work would be to perform a similar analysis using a non redfieldian model in order to revisit our conclusions. In a non-Redfieldian configuration, the use of each nutrient for plankton growth is not determined by the other nutrients availability which may lead to different responses in production and different nutrient limitations.

5. Conclusions

This study presents a consistent estimation of atmospheric nutrient fluxes, issued from state-of-the-art modeling of sources and sinks and transport of phosphate and nitrate at the basin scale. Our estimation stands credible when compared to observations (see Figs. 4 and 5) and represents a new and independent constraint and quantification of the atmospheric nutrient deposition over the Mediterranean basin. However, our values have still to be taken with caution; aerosol and dust atmospheric transport and deposition simulation differ widely from model to model, regarding the total mass of nutrient deposition as well as its spatial and temporal structure (Basart et al., 2016). Moreover, we only found rare deposition fluxes measurements to constrain our model products. The development of intercalibrated networks for data acquisition such as the CARAGA and MOOSE frameworks developed in the frame of ChArMEx are an important step to confront model outputs to data, but such initiatives are still rare in the Mediterranean. Recent analysis of P deposition samples in northwestern and Eastern Mediterranean sites highlighted the importance of organic forms in soluble phosphorus deposition (Violaki et al., 2017), such inputs could be taken into account in further modeling studies. We provide a first estimation but point out the need to compare different model products in the future. Comparing deposition fields from different models and newly available measurements would be necessary to better assess atmospheric deposition but is beyond the scope of this study, which is targeted to the biogeochemical response to atmospheric nutrient deposition.

Please cite this article in press as: Richon, C., et al. Modeling the impacts of atmospheric deposition of nitrogen and desert dust-derived phosphorus on nutrients and biological budgets of the Mediterranean Sea. Prog. Oceanogr. (2017), http://dx.doi.org/10.1016/j.pocean.2017.04.009

C. Richon et al./Progress in Oceanography xxx (2017) xxx-xxx

References

We show that the atmosphere is a local scale, transitory source of bioavailable nutrients. Yet it can be the dominant source of nutrients during spring and summer, especially for pelagic areas far from coastal inputs. The use of a high resolution atmospheric deposition forcing allowed us to quantify the importance of the atmosphere as a source of major nutrients. We show that atmospheric deposition has greater importance on nutrient budgets in the Ionian and Levantine basins. The magnitude of these impacts are determined by the seasonal cycle of deposition and the underlying biogeochemical state of the waters.

Our simulations show that phosphate deposition from desert dust (mainly from Sahara) has a low but significant effect on biological productivity. The most significant effects occur during summer, when the Mediterranean is at its most oligotrophic stage. They are located in the areas of high deposition (which are located in the western basin) with a decreasing gradient towards the North, and in the Adriatic where deposition is relatively low but the area is P-limited. We also show that N deposition that mainly comes from combustion sources has large impacts on biological production in wide areas of the basin. Fertilizing effects of nitrogen deposition are observed in the Tyrrhenian, Ionian and Levantine basins throughout the year but maximal response is reached during summer. Maximal potential influence of dust-derived P deposition is not reached in our "N + PO4" simulation (effects observed in Fig. 10 are lower than those of Fig. 12), showing that the effects of dust deposition on marine productivity may be greater in case of extreme deposition event.

The effects of nitrogen and dust-derived phosphate deposition observed in this work reflect the nutrient limitations in the Mediterranean. We hypothetize that the effects of nitrogen and phosphate are maximal in areas and during periods of nitrogen (respectively phosphate) limitations. However, the use of a redfieldian model in an oligotrophic area such as the Mediterranean is a possible limitation of our study on atmospheric deposition impacts because the use of nitrogen and phosphorus by plankton are linked by the Redfield ratio. Hence, the addition of one element in excess in comparison to the other might lead to an incomplete response of the biology in this model. Further work will aim at disentangling the effects of aerosols on nutrient limitations with a non redfieldian version of the PISCES model that is currently under development.

Aknowledgements

The PhD grant of CR and model computations are funded by CEA. This study is a joint action of the two projects ChArMEx (the Chemistry-Aerosol Mediterranean Experiment: charmex.ipsl. lsce.fr) and MERMEX (Marine Ecosystems Response in the Mediterranean Experiment; mermex.pytheas.univ-amu.fr) in the framework of the MISTRALS (Mediterranean Integrated Studies at Local and Regional Scales; http://www.mistrals-home.org) programme. This study was carried out as a part of the WP4 MERMEX/MIS-TRALS and is a contribution to the international SOLAS, IMBER and LOICZ projects. The MOOSE (Mediterranean Oceanic Observing System for the Environment) observatory (http://www.moose-network.fr) is sponsored by the national organisms Alliance Allenvi and CNRS-INSU with the technical assistance of Laboratoire Ocanographique de Villefranche (LOV) and Mediteranean Institute of Oceanology (MIO). The MOOSE data of atmospheric deposition are available from the SEDOO database (http://mistrals.sedoo.fr/). The CARAGA deposition network was sponsored by ADEME through the PRIMEQUAL/DEMO project and ChArMEx with the technical assistance of Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA).

- Anderson, L.D., Faul, K.L., Paytan, A., 2010. Phosphorus associations in aerosols: what can they tell us about P bioavailability? Mar. Chem. 120 (1), 44–56. http:// dx.doi.org/10.1016/j.marchem.2009.04.008 http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304420309000607>
- Aumont, O., Bopp, L., 2006. Globalizing results from ocean in situ iron fertilization studies: globalizing iron fertilization. Glob. Biogeochem. Cyc. 20 (2). http://dx. doi.org/10.1029/2005GB002591 <http://doi.wiley.com/10.1029/ 2005GB002591>.
- Aumont, O., Ethé, C., Tagliabue, A., Bopp, L., Gehlen, M., 2015. PISCES-v2: an ocean biogeochemical model for carbon and ecosystem studies. Geosci. Model Dev. 8 (8), 2465-2513. http://dx.doi.org/10.5194/gmd-8-2465-2015 < http:// www.geosci-model-dev.net/8/2465/2015/>
- Wirkgobst user, J.C. Arsouze, T., Révillon, S., Beuvier, J., Jeandel, C., 2016. Highresolution neodymium characterization along the Mediterranean margins and modelling of end distribution in the Mediterranean basins. Biogeosciences 13 (18), 5259–5276. http://dx.doi.org/10.5194/bg-13-5259-2016 <http://www. biogeosciences.net/13/5259/2016/>.
- biogeosciences.net[13]2539[2016]>. Ayache, M., Dutay, J.C., Jean-Baptiste, P., Béranger, K., Arsouze, T., Beuvier, J., Palmiéri, J., Le-vu, B., Roether, W., 2015a. 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 (3), 323–342. http://dx. doi.org/10.5194/ios-11-323-2015 <http://www.ocean-sci.net/11/323/2015/s.</p>
- doi/org/10.519/05-11925-2013 http://www.dean-sci.net/11/323/2013/. Ayache, M., Dutay, J.C., Jean-Baptiste, P., Fourré, E., 2015b. Simulation of the mantle and crustal helium isotope signature in the Mediterranean Sea using a highresolution regional circulation model. Ocean Sci. 11 (6), 965–978. http://dx.doi. org/10.5194/os-11-965-2015 < http://www.ocean-sci.net/11/965/2015/>.
- org/10.5194/os-11-965-2015 < http://www.ocean-sci.net/11/965/2015/>.
 Basart, S., Dulac, F., Baldasano, J.M., Nabat, P., Mallet, M., Solmon, F., Laurent, B., Vincent, J., Menut, L., Amraoui, L.E., Sic, B., Chaboureau, J.P., Léon, J.F., Schepanski, K., Renard, J.B., Ravetta, F., Pelon, J., Biagio, C.D., Formenti, P., Chiapello, I., Roujean, J.L., Ceamanos, X., Carrer, D., Sicard, M., Delbarre, H., Roberts, G., Junkermann, W., Attié, J.L., 2016. Extensive comparison between a set of european dust regional models and observations in the western mediterranean for the summer 2012 pre-ChArMEx/IRAQA campaign. In: Steyn, D.G., Chaumerliac, N. (Eds.), Air Pollution Modeling and its Application XXIV, Springer Proceedings in Complexity. springer, pp. 79–83. http://dx.doi. org/10.1007/978-3-319-24478-5_13
- Bergametti, G., Comes, L., Remoudaki, E., Desbois, M., Martin, D., Buat-Ménard, P., 1989. Present transport and deposition patterns of african dusts to the northwestern mediterranean. In: Leinen, M., Sarnthein, M. (Eds.), Paleoclimatology and Paleometeorology: Modern and Past Patterns of Global Atmospheric Transport. Springer, Netherlands, pp. 227–252. http://dx.doi.org/10.1007/978-94-009-0995-3.9. Number 282 in NATO ASI Series <http://link.springer.com/ chapter/10.1007/978-94-009-0995-3_9>.
- Bergametti, G., Remoudaki, E., Losno, R., Steiner, E., Chatenet, B., Buat-Ménard, P., 1992. Source, transport and deposition of atmospheric phosphorus over the northwestern Mediterranean. J. Atmos. Chem. 14 (1–4), 501–513 http://link.springer.com/article/10.1007/BF00115254.
- Bethoux, J.P., Morin, P., Chaumery, C., Connan, O., Gentili, B., Ruiz-Pino, D., 1998. Nutrients in the Mediterranean Sea, mass balance and statistical analysis of concentrations with respect to environmental change. Mar. Chem. 63 (12), 155– 169. http://dx.doi.org/10.1016/S0304-4203(98)00059-0 http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304-4203(98)00059-0.
 Béthoux, J.P., Morin, P., Madec, C., Gentili, B., 1992. Phosphorus and nitrogen
- Béthoux, J.P., Morin, P., Madec, C., Gentili, B., 1992. Phosphorus and nitrogen behaviour in the Mediterranean Sea. Deep Sea Res. Part A Oceanogr. Res. Papers 39 (9), 1641–1654. http://dx.doi.org/10.1016/0198-0149(92)90053-V <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/018801499290053V>.
 Béthoux, J.P., Morin, P., Ruiz-Pino, D.P., 2002. Temporal trends in nutrient ratios:
- Béthoux, J.P., Morin, P., Ruiz-Pino, D.P., 2002. Temporal trends in nutrient ratios: chemical evidence of Mediterranean ecosystem changes driven by human activity. Deep Sea Res. Part II: Top. Stud. Oceanogr. 49 (11), 2007–2016. http:// dx.doi.org/10.1016/S0967-0645(02)00024-3 http:// www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0967064502000243>.
- Bonin, D.J., Bonin, M.C., Berman, T., 1989. Mise en évidence expérimentale des facteurs nutritifs limitants de la production du micro-nanoplancton et de l'ultraplancton dans une eau côtière de la Méditerranée orientale (Haifa, Israël). Aquatic Sci. 51 (2), 129–152. http://dx.doi.org/10.1007/BF00879299 < http:// link.springer.com/article/10.1007/BF00879299>.
- Bonnet, S., Guieu, C., 2006. Atmospheric forcing on the annual iron cycle in the western Mediterranean Sea: a 1-year survey. J. Geophys. Res. 111 (C9). http:// dx.doi.org/10.1029/2005JC003213 <http://doi.wiley.com/10.1029/ 2005IC003213>.
- 2005[C032135.
 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., Vichi, M., 2013. Multiple stressors of ocean ecosystems in the 21st century: projections with CMIP5 models. Biogeosciences 10 (10). 6225-6245. http://dx.doi.org/10.5194/bg-10-6225-2013 <http://www.biogeosciences.net/10/6225/20135.
- Berssac, M., Quieu, C., Doxaran, D., Bourrin, F., Desboeufs, K., Leblond, N., Ridame, C., 2014. Quantification of the lithogenic carbon pump following a simulated dustdeposition event in large mesocosms. Biogeosciences 11 (4), 1007–1020. http:// dx.doi.org/10.5194/bg-11-1007-2014 http://www.biogeosciences.net/11/1007/2014/.
- Carbo, P., Krom, M.D., Homoky, W.B., Benning, L.G., Herut, B., 2005. Impact of atmospheric deposition on N and P geochemistry in the southeastern Levantine

C. Richon et al. / Progress in Oceanography xxx (2017) xxx-xxx

basin. Deep Sea Res. Part II: Top. Stud. Oceanogr. 52 (22-23), 3041-3053. http:// dx.doi.org/10.1016/j.dsr2.2005.08.014 retrieve/pii/S0967064505002055>. <http://linkinghub

- Christodoulaki, S., Petihakis, G., Kanakidou, M., Mihalopoulos, N., Tsiaras, K., Triantafyllou, G., 2013. Atmospheric deposition in the Eastern Mediterranean. A driving force for ecosystem dynamics. J. Mar. Syst. 109110, 78–93. http://dx. loi.org/10.1016/j.jmarsys.2012.07.007 www.sciencedirect.com/science/article <https:// article/pii/S0924796312001583>
- www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924796312001583>.
 Dee, D.P., Uppala, S.M., Simmons, A.J., Berrisford, P., Poli, P., Kobayashi, S., Andrae, U., Balmaseda, M.A., Balsamo, G., Bauer, P., Bechtold, P., Beljaars, A.C.M., van de Berg, L., Bidlot, J., Bormann, N., Delsol, C., Dragani, R., Fuentes, M., Geer, A.J., Haimberger, L., Healy, S.B., Hersbach, H., Him, E.V., Isaksen, L., Källberg, P., Köhler, M., Matricardi, M., McNally, A.P., Monge-Sanz, B.M., Morcrette, J.J., Park, B.K., Peubey, C., de Rosnay, P., Tavolato, C., Tépaut, J.N., Vitart, F., 2011. The ERA-Interim reanalysis: configuration and performance of the data assimilation system. Quart. J. Roy. Meterool. Soc. 137 (656), 553–597 <http://onlinelibrary. wiley.com/doi/10.1002/ai.828/abstract>. 10.1002/gj.828/abstract>.
- Desboeufs, K., Sofikitis, A., Losno, R., Colin, J., Ausset, P., 2005, Dissolution and solubility of trace metals from natural and anthropogenic aerosol particulate matter. Chemosphere 58 (2), 195–203. http://dx.doi.org/10.1016/j. chemosphere.2004.02.025 http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/ \$0045653504001407>
- Desboeufs, K.V., Losno, R., Colin, J.L., 2001. Factors influencing aerosol solubility during cloud processes. Atmos. Environ. 35 (20), 3529–3537. http://dx.doi.org/ 10.1016/S1352-2310(00)00472-6 <http://www.sciencedirect.com/science/ rticle/nii/\$1352231000004726
- D'Ortenzio, F., Iudicone, D., de Boyer Montegut, C., Testor, P., Antoine, D., Marullo, S., Santoleri, R., Madec, G., 2005. Seasonal variability of the mixed layer depth in the Mediterranean Sea as derived from in situ profiles. Geophys. Res. Lett. 32 (12), L12605. http://dx.doi.org/10.1029/2005GL022463 <http://onlinelibrary. wiley.com/doi/10.1029/2005GL022463/abstract>.
- Dulac, F., Buat-Ménard, P., Ezat, U., Melki, S., Bergametti, G., 1989. Atmospheric input of trace metals to the western Mediterranean: uncertainties in modelling dry deposition from cascade impactor data. Tellus B 41 (3), 362–378 http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1600-0889.tb00315.x/abstract.
- 63(03)00015-0 <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ \$0924796303000150>
- Fichaut, M., Garcia, M.J., Giorgetti, A., Iona, A., Kuznetsov, A., Rixen, M., Group, M., 2003. MEDAR/MEDATLAS 2002: a Mediterranean and Black Sea database for operational oceanography. In: Dahlin, H., Nittis, K., Petersson, S.E. (Eds.), E Isevier Oceanography Series, Building the European Capacity in Operational Oceanography. Proceedings of the Third International Conference on EuroGOOS, vol. 69. Elsevier, pp. 645–648. N.C.F. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0422989403801071.
- article/pii/S0422989403801071>.
 de Fommervault, O.P., Migon, C., Dufour, A., D'Ortenzio, F., Kessouri, F., Raimbault, P., Garcia, N., Lagadec, V., 2015. Atmospheric input of inorganic nitrogen and phosphorus to the Ligurian Sea: data from the Cap Ferrat coastal time-series station. Deep Sea Res. Part I: Oceanogr. Res. Papers 106, 116-125. http://dx.doi.org/10.1016/j.dsr.2015.08.010 <http://www.sciencedirect.com/science/article/mii/S0020100 pii/S0967063715300194>.
- Mor, E., Mamane, Y., 1982. Transport of Saharan dust across the eastern Mediterranean. Atmosph. Environ. (1967) 16 (3), 581–587. http://dx.doi.org/ Gan 10.1016/0004-6981(82)90167-6 <http://ww article/pii/0004698182901676
- Guerzoni, S., Chester, R., Dulac, F., Herut, B., Loÿe-Pilot, M.D., Measures, C., Migon, C., Molinaroli, E., Moulin, C., Rossini, P., Saydam, C., Soudine, A., Ziveri, P., 1999. The role of atmospheric deposition in the biogeochemistry of the Mediterranean Sea. Prog. Oceanogr. 44 (13), 147–190. http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6611 (99)00024-5 http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6611 60079661199000245
- Guerzoni, S., Molinaroli, E., Chester, R., 1997, Saharan dust inputs to the western Mediterranean Sea: depositional patterns, geochemistry and sedimentological implications. Deep Sea Res. Part II: Top. Stud. Oceanogr. 44 (3-4), 631–654. http://dx.doi.org/10.1016/S0967-0645(96)00096-3 http://linkinghub. er.com/retrieve/pii/S0967064596000963>. elsevi
- Guieu, C., Aumont, O., Paytan, A., Bopp, L., Law, C.S., Mahowald, N., Achterberg, E.P., Marañn, E., Salihoglu, B., Crise, A., Wagener, T., Herut, B., Desboeufs, K., Kanakidou, M., Olgun, N., Peters, F., Pulido-Villena, E., Tovar-Sanchez, A., Völker, C. 2014b. The significance of the episodic nature of atmospheric deposition to Low Nutrient Low Chlorophyll regions: atmospheric pulses to LNLC ocean. Glob. Biogeochem. Cycl. 28 (11), 1179–1198. http://dx.doi.org/10.1002/ 2014GB004852 http://dx.doi.org/10.1002/2014GB004852.
- Guieu, C., Bozec, Y., Blain, S., Ridame, C., Sarthou, G., Leblond, N., 2002, Impact of eu, e., buzec, F., bialit, S., Rualite, C., Satrilou, G., Lebinit, N., 2002. infjact of high Saharan dust inputs on dissolved iron concentrations in the Mediterranean Sea. Geophys. Res. Lett. 29 (19), 1911. http://dx.doi.org/10.1029/2001GL014454 <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2001GL014454/abstract>.
- Guieu, C., Dulac, F., Ridame, C., Pondaven, P., 2014a. Introduction to project DUNE, a DUst experiment in a low Nutrient, low chlorophyll Ecosystem. Biogeosciences 11 (2), 425–442. http://dx.doi.org/10.5194/bg-11-425-2014 http://www. ences net/11/425/2014/>
- Guieu, C., Loże-Pilot, M.D., Benyahya, L, Dufour, A., 2010. Spatial variability of atmospheric fluxes of metals (AI, Fe, Cd, Zn and Pb) and phosphorus over the

whole Mediterranean from a one-year monitoring experiment: biogeochemical implications. Mar. Chem. 120 (1–4), 164–178. http://dx.doi.org/10.1016/ j.marchem.2009.02.004 <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/ 5030442030900019X>

- Guieu, C., Ridame, C., Pulido-Villena, E., Bressac, M., Desboeufs, K., Dulac, F., 2014c. Dust deposition in an oligotrophic marine environment: impact on the carbon budget. Biogeosci. Discuss. 11 (1), 1707–1738. http://dx.doi.org/10.5194/bgd-11-1707-2014 <http://www.biogeosciences-discuss.net/11/1707/2014/>.
- 11-1707-2014 . Guyennon, A., Baklouti, M., Diaz, F., Palmieri, J., Beuvier, J., Lebaupin-Brossier, C., Arsouze, T., Béranger, K., Dutay, J.C., Moutin, T., 2015. New insights into the organic carbon export in the Mediterranean Sea from 3-D modeling. Biogeosciences 12 (23), 7025-7046. http://dx.doi.org/10.5194/bg-12-7025-2015 http://www.biogeosciences.net/12/7025/2015/.
- 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., Drillet, Y., 2016, Design and validation of MEDRYS, a Mediterranean Sea reanalysis over the period. Ocean Sci. 1992–2013 12, 577–599. http://dx.doi.org/10.5194/os-12-77-2016
- S1/2010. Hauglustaine, D.A., Balkanski, Y., Schulz, M., 2014. A global model simulation of present and future nitrate aerosols and their direct radiative forcing of climate. Atmos. Chem. Phys. 14 (20), 11031–11063. http://dx.doi.org/ 10.5194/acp-14-11031-2014 <http://www.atmos-chem-phys.net/14/11031/</p>
- 2014/>.
 Herut, B., Nimmo, M., Medway, A., Chester, R., Krom, M.D., 2001. Dry atmospheric inputs of trace metals at the Mediterranean coast of Israel (SE Mediterranean): sources and fluxes. Atmos. Environ. 35 (4), 803–813 http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231000002168.
 Herut, B., Zohary, T., Krom, M.D., Mantoura, R.F.C., Pitta, P., Psarra, S., Rassoulzadegan, F., Tanaka, T., Frede Thingstad, T., 2005. Response of East Mediterranean surface water to Saharan dust: on-board microcosm experiment and field observations. Deep Sea Res. Part II: Top. Stud. Occanogr. 52 (2223), 3024–3040. http://dx.doi.org/10.1016/j.dsr2.2005.09.003 http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0967064505002031.
- Huertas, I.E., Ros, A.F., Garca-Lafuente, J., Navarro, G., Makaoui, A., Snchez-Romn, A., Rodriguez-Galvez, S., Orbi, A., Ruz, J., Pérez, F.F., 2012. Atlantic forcing of the Mediterranean oligotrophy. Glob. Biogeochem. Cycl. 26 (2), GB2022.. http://dx. loi.org/10.1029/2011GB004167 <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/ 2011GB004167/abstract> 2011GB004167/abstract>. Im, U., Christodoulaki, S., Violaki, K., Zarmpas, P., Kocak, M., Daskalakis, N.
- Mihalopoulos, N., Kanakidou, M., 2013. Atmospheric deposition of nitrogen and sulfur over southern Europe with focus on the Mediterranean and the Black Sea. Atmos. Environ. 81, 660–670. http://dx.doi.org/10.1016/j. atmosenv.2013.09.048 http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ S135223101300736X>
- Izquierdo, R., Bentez-Nelson, C.R., Masqué, P., Castillo, S., Alastuey, A., Àvila, A., 2012. Atmospheric phosphorus deposition in a near-coastal rural site in the NE Iberian Peninsula and its role in marine productivity. Atmosph. Environ. 49, 361-370. http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.11.007 http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231011011708. Kopasakis, K.I., Georgoulas, A.N., Angelidis, P.B., Kotsovinos, N.E., 2012. Simulation
- of the long term fate of water and pollutants, transported from the Dardanelles plume into the North Aegean Sea. Appl. Ocean Res. 37, 145–161. http://dx.doi. org/10.1016/j.apor.2012.04.007 <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/ S0141118712000442>.
- Krishnamurthy, A., Moore, J.K., Mahowald, N., Luo, C., Zender, C.S., 2010. Impacts of atmospheric nutrient inputs on marine biogeochemistry. J. Geophys. Res. 115 (C1). http://dx.doi.org/10.1029/2009JG001115 http://doi.wiley.com/10.1029/ 2009IG001115>
- Krom, M.D., Emeis, K.C., Van Cappellen, P., 2010. Why is the Eastern Mediterranean phosphorus limited? Prog. Oceanogr. 85 (34), 236–244. http://dx.doi.org/ 10.1016/j.pocean.2010.03.003 http://www.sciencedirect.com/science/article/ ii/S0079661110000340>.
- pii/S00796611100003405.
 Lazzari, P., Solidoro, C., Ibello, V., Salon, S., Teruzzi, A., Béranger, K., Colella, S., Crise, A., 2012. Seasonal and inter-annual variability of plankton chlorophyll and primary production in the Mediterranean Sea: a modelling approach. Biogeosciences. net/9/217/2012/.
 Locarnini, R.A., Garcia, H.E., Boyer, T.P., Antonov, J.I., Levitus, S., 2006. World Ocean Alter Jose Display Constraints and Constraints.
- Atlas 2005, Dissolved Oxygen, Apparent Oxygen Utilization, and Oxygen Saturation [+2006], NOAA Atlas NESDIS, vol. 3. .">http://www.vliz.be/nl/ imis?module=ref&refd=117383&printversion=1&dropIMIStile=1>. Louis, J., Bressac, M., Pedrotti, M.L., Guieu, C., 2015. Dissolved inorganic nitrogen and
- phosphorus dynamics in seavater following an artificial Saharan dust deposition event. Mar. Biogeochem. 2, 27. http://dx.doi.org/10.3389/ fmars.2015.00027 <http://journal.frontiersin.org/article/10.3389/fmars.2015. 00027/full>.
- Loge-Pilot, M.D., Martin, J.M., 1996. Saharan dust input to the western mediterranean: an eleven years record in corsica. In: Guerzoni, S., Chester, R. (Eds.), The Impact of Desert Dust Across the Mediterranean. Springer Netherlands; number 11 in Environmental Science and Technology Library pp. 191–199. <http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-94-017-3354-0_ 18>. doi:http://dx.doi.org/10.1007/978-94-017-3354-0_18.
 Loÿe-Pilot, M.D., Martin, J.M., Morelli, J., 1986. Influence of Saharan dust on the rain
- acidity and atmospheric input to the Mediterranean. Nature 321 (6068), 427– 428. http://dx.doi.org/10.1038/321427a0 http://www.nature.com/nature/journal/v321/n6068/abs/321427a0.html.

Please cite this article in press as: Richon, C., et al. Modeling the impacts of atmospheric deposition of nitrogen and desert dust-derived phosphorus on nutrients and biological budgets of the Mediterranean Sea. Prog. Oceanogr. (2017), http://dx.doi.org/10.1016/j.pocean.2017.04.009

Ludwig, W., Dumont, E., Meybeck, M., Heussner, S., 2009. River discharges of water and nutrients to the Mediterranean and Black Sea: major drivers for ecosystem changes during past and future decades? Prog. Oceanogr. 80 (3-4), 199-217.

- Changes outing past and nuture decades? Flog. Oceanog1. 80 (5-4), 199–217.
 http://dx.doi.org/10.1016/j.poccaa.2009.02.001 <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079661109000020>.
 Madec, G., 2008. Nemo Ocean Engine. ">http://prints.soton.ac.uk/64324/>.
 Mahowald, N., Jickells, T.D., Baker, A.R., Artaxo, P., Benitez-Nelson, C.R., Bergametti, G., Bond, T.C., Chen, Y., Cohen, D.D., Herut, B., Kubilay, N., Losno, R., Luo, C., Maenhaut, W., McGee, K.A., Okin, G.S., Siefert, R.L., Tsukuda, S., 2008. Global distribution of atmospheric phase phases concentrations and denosition distribution of atmospheric phosphorus sources, concentrations and deposition artes, and anthropogenic impacts. Glob. Biogeochem. Cycl. 22 (4), GB4026. http://dx.doi.org/10.1029/2008GB003240 <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/ 10.1029/2008GB003240/abstract>.
- Marty, J.C., Chiavérini, J., Pizay, M.D., Avril, B., 2002. Seasonal and interannual dynamics of nutrients and phytoplankton pigments in the western Mediterranean Sea at the DYFAMED time-series station (1991–1999). Deep-Sea Res., Part II Top. Stud. Oceanogr. (11)
- Mignot, A., Claustre, H., Uitz, J., Poteau, A., D'Ortenzio, F., Xing, X., 2014. Understanding the seasonal dynamics of phytoplankton biomass and the deep chlorophyll maximum in oligotrophic environments: a Bio-Argo float investigation. Glob. Biogeochem. Cycl. 28 (8). http://dx.doi.org/10.1002/ 2013GB004781 <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/2013GB004781/
- Migon, C., Sandroni, V., Bethoux, J.P., 2001. Atmospheric input of anthropogenic phosphorus to the northwest Mediterranean under oligotrophic conditions. Mar. Environ. Res. 52 (5), 413–426 http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141113601000952>
- od. L. 1958. Recherches sur la croissance des cultures bactériennes. Hermann Motiot, J., 1930. Reclifecties and Cossante des Cutures bacterientes, riermann. Motin, T., Van Wambeke, F., Prieur, L., 2012. Introduction to the Biogeochemistry from the Oligotrophic to the Ultraoligotrophic Mediterranean (BOUM) experiment. Biogeosciences 9 (10), 3817–3825. http://dx.doi.org/10.5194/bg-9-3817-2012 <a href://www.biogeosciences.net/9/3817/2012/>.
- 5-3617-2012 Antp.//www.bogeostences.net/9/3617/2012/-riokefalitakis, S., Nenes, A., Baker, A.R., Mihalopoulos, N., Kanakidou, M., 2016. Bioavailable atmospheric phosphorous supply to the global ocean: a 3-D global modelling study. Biogeosci. Discuss., 1–28 http://dx.doi.org/10.5194/bg-2016ss.net/bg-2016-215/ 215 <http://w -disc
- Nabat, P., Somot, S., Mallet, M., Michou, M., Sevault, F., Driouech, F., Meloni, D., di Sarra, A., Di Biagio, C., Formenti, P., Sicard, M., Léon, J.F., Bouin, M.N., 2015. Dust aerosol radiative effects during summer 2012 simulated with a coupled regional aerosolatmosphereocean model over the Mediterranean. Atmos. Chem. Phys. 15 (6), 3303–3326. http://dx.doi.org/10.5194/acp-15-3303-2015 w.atmos-chem-phys.net/15/3303/2015/
- Palmiéri, I. Modélisation biogéochimique de la mer Méditerranée avec le modèle régional couplé NEMO-MEDI2/INSES. Ph.D. thesis; 2014. Thèse de doctorat dirigée par Dutay, Jean-Claude Bopp, Laurent et Béranger, Karine Sciences de
- drigee par Dutay, Jean-Claude Bopp, Laurent et Beranger, Karine Sciences de l'environnement Versailles-St Quentin en Yvelines 2014 2014VERS0061. <<u>http://www.theeses.fr/2014VERS0061/document></u>.
 Palmiéri, J., Orr, JC., Dutay, J.C., Béranger, K., Schneider, A., Beuvier, J., Somot, S., 2015. Simulated anthropogenic CO₂ storage and acidification of the Mediterranean Sea. Biogeosciences 12 (3), 781-802. http://dx.doi.org/ 10.5194/bg-12-781-2015 <<u>http://www.biogeosciences.net/12/781/2015/</u>>.
 Pulido-Villena, E., Wagener, T., Guieu, C., 2008. Bacterial response to dust pulses in the western Mediterranean 'emplications for carbon cycling in the Digestrophic
- the western Mediterranean: implications for carbon cycling in the oligotrophic ocean: bacterial response to dust pulses. Glob. Biogeochem. Cycl. 22 (1). http://dx.doi.org/10.1029/2007GB003091 http://dvi.wiley.com/10.1029/2007GB003091
- Ridame, C., Dekaezemacker, L. Guieu, C., Bonnet, S., L'Helguen, S., Malien, F., 2014. Contrasted Saharan dust events in LNLC environments: impact on nutrient dynamics and primary production. Biogeosciences 11 (17), 4783–4800. http:// dx.doi.org/10.5194/bg-11-4783-2014 <http://www.bi 4783/2014/>.
- Ridame, C., Guieu, C., 2002. Saharan input of phosphate to the oligotrophic water of the open western Mediterranean Sea. Limnol. Oceanogr. 47 (3), 856–869 http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.4319/lo.2002.47.3.0856/
- Ridame, C., Guieu, C., Loÿe-Pilot, M.D., 1999. Trend in total atmospheric deposition fluxes of aluminium, iron, and trace metals in the northwestern Mediterranear over the past decade (19851997). J. Geophys. Res.: Atmos. 104 (D23), 30127-

http://dx.doi.org/10.1029/1999JD900747 30138. <http://onlinelibrary

- wiley.com/doi/10.1029/1999JD900747/abstract>. Schaap, D.M., Lowry, R.K., 2010. SeaDataNet Pan-European infrastructure for marine and ocean data management: unified access to distributed data sets. Int. J. Digit. Earth 3 (supp1), 50–69. http://dx.doi.org/10.1080/17538941003660974 <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/17538941003660974>.
- Steinacher, M., Joos, F., Frölicher, T.L., Bopp, L., Cadule, P., Cocco, V., Doney, S.C., Gehlen, M., Lindsay, K., Moore, J.K., Schneider, B., Segschneider, J., 2010. Projected 21st century decrease in marine productivity: a multi-model analysis. Biogeosciences 7 (3), 979-1005. http://dx.doi.org/10.5194/bg-7-979-2010 http://www.bioge ces.net/7/979/2010/>
- Tagliabue, A., Mtshali, T., Aumont, O., Bowie, A.R., Klunder, M.B., Roychoudhury, A. N., Swart, S., 2012. A global compilation of dissolved iron measurements: focus on distributions and processes in the Southern Ocean. Biogeosciences 9 (6), 2333–2349. http://dx.doi.org/10.5194/bg-9-2333-2012 <http://www. biogeosciences.net/9/2333/2012/>.
- Takahashi, T., Broecker, W.S., Langer, S., 1985. Redfield ratio based on chemical data from isopycnal surfaces, J. Geophys. Res: Oceans (19782012 90C4), 6907-6924. http://dx.doi.org/10.1029/JC090iC04p06907 http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/JC090iC04p06907
- Tanaka, T., Thingstad, T.F., Christaki, U., Colombet, J., Cornet-Barthaux, V., Courties, aka, T., Thingstad, T.F., Christaki, U., Colombet, J., Cornet-Barthaux, V., Courties, C., Grattepanche, J.D., Lagaria, A., Nedoma, J., Oriol, L., Psarra, S., Pujo-Pay, M., Van Wambeke, F., 2011. Lack of P-limitation of phytoplankton and heterotrophic prokaryotes in surface waters of three anticyclonic eddies in the stratified Mediterranean Sea. Biogeosciences 8 (2), 525–538. http://dx.doi. org/10.5194/bg-8-525-2011 <http://www.biogeosciences.net/8/525/2011/>. non, E., Guieu, C., Loye-Pilot, M.D., Leblond, N., Bosc, E., Gasser, B., Miquel, J.C., Martin, J., 2010. The impact of Saharan dust on the particulate export in the water column of the North Western Mediterranean Sea. Biogeosciences 7 (3), 809–826. http://dx.doi.org/10.5194/bg-7-809-2010 <http://www.biogeosciences.net/7/809/2010/>.
- http://dx.doi.org/10.5194/bg-7-809-2010 et/7/809/2010/>.
- The Mermex Group, 2011. Marine Ecosystems Responses to Climatic and Anthropogenic Forcings in the Mediterranean. Technical Report 2. <http:// www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079661111000188>. doi:http:// dx.doi.org/10.1016/j.pocean.2011.02.003.
- Theodosi, L., Panagiotopoulos, C., Nouara, A., Zarmpas, P., Nicolaou, P., Violaki, K., Kanakidou, M., Sempéré, R., Mihalopoulos, N., 2017. Sugars in atmospheric aerosols over the eastern mediterranean. Prog. Oceanogr. (submitted for publication)
- Diotection J. Stramski, D., Gentili, B., D'Ortenzio, F., Claustre, H., 2012. Estimates of phytoplankton class-specific and total primary production in the Mediterranean Sea from satellite ocean color observations: pimary production in the Mediterranean Sea from satellite ocean color observations: pimary production in the Mediterranean. Glob. Biogeochem. Cycl. 26 (2). http://dx.doi.org/10.1029/2011GB004055 < http://doi.wiley.com/10.1029/2011GB004055>.
- 2011 CB004055 Shttp://doi.wiley.com/10.1029/2011 CB0040555.
 Vincent, J., Laurent, B., Losno, R., Bon Nguyen, E., Roullet, P., Sauvage, S., Chevaillier, S., Coddeville, P., Ouboulmane, N., di Sarra, A.G., Tovar-Snchez, A., Sferlazzo, D., Massanet, A., Triquet, S., Morales Baquero, R., Fornier, M., Coursier, C., Desboeufs, K., Dulac, F., Bergametti, G., 2016. Variability of mineral dust deposition in the western Mediterranean basin and south-east of France. Atmos.
- Chem. Phys. 16 (14), 8749–8766. http://dx.doi.org/10.5194/acp-16-8749-2016
 http://www.atmos-chem-phys.net/16/8749/2016/s.
 Violaki, K., Bourrin, F., Aubert, D., Kouvarakis, G., Delsaut, N., Mihalopoulos, N., 2017.
 Organic phosphorus in atmospheric deposition over mediterranean sea: an important missing piece of the p cycle. Prog. Oceanogr. (submitted for ublicatio
- Violaki, K., Zarbas, P., Mihalopoulos, N., 2010. Long-term measurements of dissolved organic nitrogen (DON) in atmospheric deposition in the Eastern Organic nitrogen (DON) in atmospheric deposition in the Eastern Mediterranean: fluxes, origin and biogeochemical implications. Mar. Chem. 120 (1–4), 179–186. http://dx.doi.org/10.1016/j.marchem.2009.08.004 <http:// linkinghub.elsevier.com/refrieve/nii/S0304420309001200>.
- Volpe, G., Santoleri, R., Vellucci, V., Ribera d'Alcalà, M., Marullo, S., D'Ortenzio, F., 2007. The colour of the Mediterranean Sea: global versus regional bio-optical 2007. The colour of the weaternation sea, global versus regional non-optical algorithms evaluation and implication for satellite chlorophyll estimates. Rem. Sens. Environ. 107 (4), 625–638. http://dx.doi.org/10.1016/j.rse.2006.10.017 http://dx.doi.org/10.1016/j.rse.2006.10.017 http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0034425706004081.
- Wang, R., Balkanski, Y., Boucher, O., Bopp, L., Chappell, A., Ciais, P., Haugustaine, D., Peñuelas, J., Tao, S., 2015. Sources, transport and deposition of iron in the global atmosphere. Atmos. Chem. Phys. 15 (11), 6247–6270. http://dx.doi.org/ 10.5194/acp-15-6247-2015 <http://www.atmos-chem-phys.net/15/6247/2015/>.

5.2 Effets complémentaires du dépôt mis en évidence

En plus des résultats présentés dans cet article, quelques bilans supplémentaires sont présentés. Premièrement, les effets du dépôt atmosphérique sur les limitations en nutriments sont discutés. Puis, les effets à court terme d'événements intenses de dépôt atmosphérique sont présentés.

5.2.1 Effets sur les limitations en nutriments

L'apport de nutriments par l'atmosphère a des effets positifs sur la productivité planctonique dans certaines conditions biogéochimiques. En effet, l'article Richon et al. (2017b) montre que les effets du dépôt d'aérosols sur la production de chlorophylle sont maximaux au cours de la saison stratifiée. L'article montre également que toutes les régions ne sont pas sensibles de la même manière au dépôt. Pour expliquer ces différences de sensibilité, l'hypothèse émise est que la réponse de la Méditerranée au dépôt de nutriments est modulée par la limitation en nutriments de chaque région. C'est-à-dire que la productivité est augmentée suite au dépôt d'un nutriment si elle est limitée par ce nutriment.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons calculé *a posteriori* les termes de limitations en chaque nutriment en utilisant les facteurs de limitation et les équations de type Michaëlis–Menten du modèle PISCES (équations 3.8 et 3.9). Les termes de limitations utilisés sont définis par défaut dans le modèle PISCES et décrits dans le Tableau 5.1.

Terme	Valeur (molC L $^{-1}$)	Signification
$KdPO_4$	$3,0 e^{-6}$	Constante de demi–saturation des diatomées pour le PO_4
$KnPO_4$	$1,0 e^{-5}$	Constante de demi–saturation du nanophytoplancton pour le PO_4
KnFe	$2,0 e^{-11}$	Constante de demi–saturation du nanophytoplancton pour le Fer
KdFe	$1,0 e^{-10}$	Constante de demi–saturation des diatomées pour le Fer
KnNH_4	$1,0 e^{-7}$	Constante de demi–saturation du nanophytoplancton pour le $\rm NH_4$
KdNH_4	$5,0 e^{-7}$	Constante de demi–saturation des diatomées pour le $\rm NH_4$
$KdNO_3$	$10,0 e^{-6}$	Constante de demi–saturation des diatomées pour le NO_3
$KnNO_3$	$1,0 e^{-6}$	Constante de demi-saturation du nanophytoplancton pour le NO_3
KdSi	$2,0 e^{-6}$	Constante de demi-saturation des diatomées pour le Si

TABLE 5.1 – Constantes de demi-saturation du phytoplancton pour les nutriments (molC L^{-1}) utilisées pour le calcul des limitations en nutriment dans PISCES.

Les Figures suivantes montrent les limitations du nanophytoplancton en nutriments calculées à partir des valeurs du Tableau 5.1 dans chacune des simulations pour le mois de février (période non stratifiée, Figure 5.1) et le mois de juin (période stratifiée, Figure 5.2). Les limitations sont calculées sur la moyenne inter–annuelle 1997–2012 dans les 10 premiers mètres. Le nanophytoplancton constitue le groupe phytoplanctonique majoritaire dans nos simulations (il constitue plus de 80 % de la biomasse phytoplanctonique totale et domine largement la production de chlorophylle).

On remarque qu'en février l'Est du bassin est plutôt limité en azote et l'Adriatique en phosphate. De larges zones sont colimitées en azote et phosphate, en particulier en mer Egée et dans le bassin Ouest dans la simulation "no dep". Nous considérons de manière arbitraire qu'une zone est colimitée en N et P lorsque la différence entre les termes de limitations L_P et L_N est inférieure à 1 %. Les effets du dépôt d'azote sont importants et font basculer toutes les zones colimitées par N et P en limitation par P seule (Figure 5.1b). Ces résultats montrent que l'apport d'azote par l'atmosphère permet au nanophytoplancton de croître jusqu'à ce que cette croissance soit limitée par la disponibilité du phosphate.



(a) Nutriment limitant en surface dans la simulation no dep au(b) Nutriment limitant en surface dans la simulation N au mois mois de février



(c) Nutriment limit ant en surface dans la simulation $\rm N+PO_4$ au mois de février

FIGURE 5.1 – Cartes représentant le nutriment limitant en surface (0-10 m) dans les 3 simulations. Les calculs sont effectués pour le mois de février sur la moyenne interannuelle sur la période de simulation. Les zones en vert sont limitées en P, les zones oranges sont limitées en N et les zones mauves sont co-limitées en N et P.

Au mois de juin dans la simulation "no dep", la croissance du nanophytoplancton dans les bassins Tyrrhénien, Ionien et Levantin est limitée par l'azote. Le dépôt d'azote semble lever cette limitation dans le Tyrrhénien et l'Est du Ionien (Figure 5.2b). Ces zones correspondent également aux zones d'effets maximaux du dépôt d'azote mises en évidence dans Richon et al. (2017b). En revanche, on observe que les effets du dépôt de phosphate sur les limitations en nutriment sont faibles dans toutes les régions et quelle que soit la saison (Figures 5.1c et 5.2c).

Les effets du dépôt atmosphérique étant maximaux au mois de juin, la Figure 5.3 présente les limitations des diatomées en nutriment au mois de juin dans toutes nos simulations. Cette Figure montre que les effets du dépôt d'azote et de phosphate sur le nanophytoplancton et les diatomées sont similaires, bien que les diatomées soient le groupe minoritaire de phytoplancton en Méditerranée. Les diatomées sont dominantes dans les zones les plus productives de la Méditerranée, notamment dans les zones de convection comme le Golfe du Lion lors de la floraison printanière (entre mars et avril). Cette dominance est liée au plus fort taux de croissance des diatomées dans des conditions de faible luminosité et de turbulence.



(a) Nutriment limitant le nanophytoplancton en surface dans la(b) Nutriment limitant le nanophytoplancton en surface dans la simulation no dep au mois de juin



(c) Nutriment limitant le nanophytoplancton en surface dans la simulation $\rm N{+}PO_4$ au mois de juin

FIGURE 5.2 – Cartes représentant le nutriment limitant le nanophytoplancton en surface (0-10 m) dans les 3 simulations. Les calculs sont effectués pour le mois de juin sur la moyenne inter–annuelle sur la période de simulation. Les zones en vert sont limitées en P, les zones oranges sont limitées en N et les zones mauves sont co–limitées en N et P.



(a) Nutriment limitant les diatomées en surface dans la simula-(b) Nutriment limitant les diatomées en surface dans la simulation N au mois de juin



(c) Nu triment limitant les diatomées en surface dans la simulation $\rm N+PO_4$ au mois de juin

FIGURE 5.3 – Cartes représentant le nutriment limitant les diatomées en surface (0-10 m) dans les 3 simulations. Les calculs sont effectués pour le mois de juin sur la moyenne interannuelle sur la période de simulation. Les zones en bleu sont limitées en P, les zones vertes sont limitées en N.

Chapitre 5. Simulation des effets du dépôt atmosphérique de phosphate naturel et 120 d'azote anthropique avec le modèle NEMOMED12/PISCES

Enfin, bien que les bactéries ne soient pas explicitement représentées dans cette version du modèle PISCES, il est possible de représenter la limitation en nutriments des bactéries grâce aux mêmes formulations que pour le phytoplancton. Nous avons utilisé pour les calculs les constantes du Tableau 5.2.

Terme	Valeur (molC L^{-1})	Signification
$KbNH_4$	$2,0 e^{-8}$	Constante de demi–saturation des bactéries pour le NH_4
$KbNO_3$	$2,0 e^{-7}$	Constante de demi–saturation des bactéries pour le NO_3
$KbPO_4$	$2,0 e^{-8}$	Constante de demi–saturation des bactéries pour le PO_4
KbFe	$1,0 e^{-11}$	Constante de demi–saturation des bactéries pour le Fer

TABLE 5.2 – Constantes de demi-saturation des bactéries pour les nutriments (molC L^{-1}) utilisées pour le calcul des limitations en nutriment dans PISCES.

La Figure 5.4 montre les nutriments qui limitent la production de bactéries dans les 10 premiers mètres au mois de juin. On observe que les effets du dépôt d'azote sur la limitation en N des bactéries est moins marquée que pour le phytoplancton. Les effets du dépôt de phosphate sont encore une fois très peu visibles.



(a) Nutriment limitant les bactéries en surface dans la simula-(b) Nutriment limitant les bactéries en surface dans la simulation N au mois de juin



(c) Nutriment limitant les bacteries en surface dans la simulation $N+PO_4$ au mois de juin

FIGURE 5.4 – Cartes représentant le nutriment limitant les bactéries en surface (0-10 m) dans les 3 simulations. Les calculs sont effectués pour le mois de juin sur la moyenne interannuelle sur la période de simulation. Les zones en bleu sont limitées en P, les zones rose sont limitées en N.

D'une manière générale, nos calculs montrent que la production planctonique est limitée principalement par P dans le bassin Ouest et l'Adriatique, et limitée par N dans le bassin Est. Nous n'avons pas trouvé d'étude à l'échelle du bassin permettant de donner une estimation des limitations en nutriments. Néanmoins, les résultats de ces simulations montrent que la Méditerranée, bien que largement limitée en phosphore durant l'hiver, peut être à la fois limitée par N et P dans de larges zones, et peut également être limitée par l'azote seul dans une grande partie du bassin Est durant l'été. Par ailleurs, nos résultats montrent que le dépôt important d'azote est responsable de la limitation en P observée dans de larges zones du bassin Tyrrhénien et Ionien. La plupart des études sur les limitations en nutriment en Méditerranée concernent le bassin Ouest (Diaz et al., 2001; Moutin and Raimbault, 2002; Tanaka et al., 2011). Les résultats des simulations de cette étude semblent confirmer ces résultats. Néanmoins, les études de Berland et al. (1987) et Krom et al. (1991) montrent que P est le principal facteur limitant dans le bassin Est, ce qui est en contradiction avec nos résultats. Pourtant, même si l'hypothèse de Krom et al. (2010) selon laquelle le dépôt atmosphérique est responsable de la limitation en P dans le bassin Est n'est pas vérifiée dans cette étude; nos résultats révèlent une large influence du dépôt atmosphérique d'azote sur les limitations en nutriments. Par ailleurs, bien que les flux de phosphate déposés soient trop faibles pour lever la limitation en P du bassin, le dépôt de phosphate permet tout de même d'augmenter significativement la productivité planctonique de surface dans certaines régions (voir les conclusion de Richon et al., 2017b).

5.2.2 Mise en évidence des effets à court terme du dépôt atmosphérique

Les résultats obtenus montrent que les effets du dépôt atmosphérique sur la biogéochimie de la Méditerranée sont modestes à l'échelle inter–annuelle, mais variables au cours de la saison. Les variations des effets sont liés notamment aux limitations en nutriments. Dans l'article Richon et al. (2017b), les résultats suggèrent que les effets maximaux du dépôt atmosphérique peuvent être observés quelques jours après des événements intenses de dépôt. C'est pourquoi dans cette partie, la sensibilité à court terme de différentes régions de la Méditerranée à des événements intenses de dépôt d'azote et de phosphate est étudiée. Pour cela, les simulations avec un dépôt uniforme et intense sur l'ensemble du bassin décrites dans Richon et al. (2017b) sont utilisées. Les résultats suivants montrent les effets à court terme du dépôt atmosphérique sur la production de chlorophylle par le nanophytoplancton (notée "NCHL") dans 2 régions qui connaissent des limitations en nutriments différentes. On s'intéresse ici au nanophytoplancton car il s'agit du groupe phytoplanctonique le plus abondant. Des résultats similaires sont observés pour les diatomées.

La Figure 5.5 montre l'évolution moyenne journalière de NCHL dans les 10 premiers mètres de l'ensemble du bassin au mois de février et au mois de juin 1997 dans chacune des simulations ("no dep", "N" et "N+PO4"). On observe que la concentration de chlorophylle est plus importante en moyenne durant l'hiver que durant l'été. Néanmoins, les effets du dépôt d'azote sont limités et les effets du dépôt de phosphate indétectables à cette échelle spatiale. En revanche, au mois de juin, un événement de dépôt de phosphate permet d'augmenter la productivité planctonique de plus de 36 % et un événement de dépôt de phosphate permet de l'augmenter de plus de 30 % (Figure 5.5b). On observe également que l'augmentation de production de chlorophylle est transitoire : une augmentation rapide dans les 3 jours suivant l'événement de dépôt est suivie d'une lente décroissance jusqu'à un retour à des concentrations faibles après une vingtaine de jours.

Ces résultats confirment les observations de Richon et al. (2017b) et montrent que les effets des événements intenses de dépôt atmosphérique sont significatifs en période stratifiée. Nous avons ensuite choisi d'observer l'influence relative d'événements intenses de dépôt d'azote et de phosphate au mois de juin dans une région limitée principalement par le phosphate (la mer Adriatique) et dans une région limitée principalement par l'azote (le bassin Ionien–Levantin).





(a) Evolution journalière de la concentration de NCHL en février

(b) Evolution journalière de la concentration de NCHL en juin

FIGURE 5.5 – Evolution journalière de la concentration de NCHL moyenne dans l'ensemble du bassin en février et en juin. La courbe rouge désigne la simulation "no dep", la courbe bleue désigne la simulation "N" et la courbe verte désigne la simulation "N+PO4". Les concentrations sont calculées en moyennes journalières dans les 10 premiers mètres.

La Figure 5.6 montre l'évolution journalière de NCHL dans les 10 premiers mètres du bassin Adriatique et du bassin Ionien–Levantin. Dans le bassin Adriatique, la concentration de chlorophylle produite par le nanophytoplancton dans la simulation "N+PO₄" est plus élevée que dans les simulations "N" et "no dep" (0,015 mgChl m⁻³ plus élevée au maximum). Dans le bassin Ionien–Levantin, les différences de concentration entre les 3 simulations sont beaucoup plus marquées avec jusqu'à 0,12 et 0,07 mgChl m⁻³ de différence au maximum entre les simulations "N" et "no dep" et "N+PO₄" et "N" respectivement.



(a) Evolution journalière de la concentration de NCHL dans le bassin Adriatique

(b) Evolution journalière de la concentration de NCHL dans le bassin Ionien–Levantin

FIGURE 5.6 – Evolution journalière de la concentration de NCHL moyenne dans le bassin Adriatique et Ionien–Levantin bassin en juin. La courbe rouge désigne la simulation "no dep", la courbe bleue désigne la simulation "N" et la courbe verte désigne la simulation "N+PO4".

Les différences observées entre les simulations montrent les effets du dépôt atmosphérique de N et P sur la production de chlorophylle de surface au mois de juin. Dans le bassin Adriatique, les effets du dépôt d'azote semblent très peu marqués, on observe en effet très peu de différence de concentration de chlorophylle entre les simulations "N" et "no dep". La production biologique en Adriatique est limitée par P au mois de juin (voir Figure 5.2), c'est pourquoi l'apport d'azote supplémentaire via l'atmosphère dans cette région n'a pas d'effet sur la production biologique. Ces résultats sont confirmés par la Figure 5.7a qui montre que les effets relatifs journaliers du dépôt d'azote sur NCHL dans le bassin Adriatique sont négligeables. En revanche, les effets du dépôt d'azote dans le bassin Ionien–Levantin sont beaucoup plus marqués. En effet, la Figure 5.7b montre que NCHL en surface augmente fortement suite à un événement de dépôt intense. On observe jusqu'à 65 % d'augmentation de la concentration de chlorophylle de surface moins de 5 jours après le dépôt. Les effets relatifs décroissent ensuite progressivement. Les résultats précédents (Figure 5.2) suggèrent que la partie Est du bassin est largement limitée en azote. Les régions Ionienne et Levantine sont donc particulièrement sensibles au dépôt atmosphérique d'azote et la production de chlorophylle augmente donc rapidement suite à un événement de dépôt dans cette zone.

Les effets du dépôt atmosphérique de phosphate sont très marqués dans le bassin Adriatique (Figures 5.6a



(a) Evolution journalière des effets du dépôt de N sur la concentration de NCHL dans le bassin Adriatique

(b) Evolution journalière des effets du dépôt de N sur la concentration de NCHL dans le bassin Ionien–Levantin

FIGURE 5.7 – Augmentation journalière relative (%) de la production de NCHL suite au dépôt de N dans le bassin Adriatique et Ionien–Levantin bassin en juin. Les concentrations sont calculées en moyennes journalières dans les 10 premiers mètres.

et 5.8a). La concentration de chlorophylle produite par le nanophytoplancton augmente de plus de 14 % suite à un événement de fort dépôt dans cette région. Bien que les résultats à l'échelle saisonnière indiquent que le bassin Est est limité en azote (Figure 5.2), un dépôt intense de phosphate sur le bassin Ionien–Levantin entraîne une forte augmentation de la production de chlorophylle de surface (plus de 25 % d'augmentation observé 3 jours après l'événement, Figure 5.8b).

Les différences relatives observées sur la Figure 5.8b sont le résultat de la différence entre les simulations "N+PO₄" et "N". Ainsi, dans la simulation "N+PO₄", un événement intense de dépôt d'azote et de poussière simultané est simulé. L'influence importante du dépôt de phosphate observée dans le bassin Ionien–Levantin pourrait ainsi être due aux effets du dépôt d'azote qui lève temporairement la limitation en N de la région permettant ainsi au phytoplancton d'utiliser le phosphate déposé simultanément pour croître. Un argument en faveur de cette hypothèse est que l'influence maximale du dépôt de phosphate



(a) Evolution journalière des effets du dépôt de PO₄ sur(b) Evolution journalière des effets du dépôt de PO₄ la concentration de NCHL dans le bassin Adriatique Levantin

FIGURE 5.8 – Evolution journalière des effets relatifs (%) du dépôt de PO_4 sur la concentration de NCHL moyenne dans le bassin Adriatique et Ionien–Levantin bassin en juin. Les concentrations sont calculées en moyennes journalières dans les 10 premiers mètres.

est observée 1 jour après celle du dépôt d'azote. Ainsi, le dépôt d'azote permet d'augmenter la production de chlorophylle jusqu'à épuisement de l'azote (dans les proportions du ratio de Redfield), puis la relative dominance de la concentration de phosphate permet au plancton d'utiliser ce phosphate pour croître jusqu'à épuisement des concentrations de phosphate et un retour à la limitation en N.

Ces premières simulations ont permis de montrer des effets du dépôt de nitrate anthropique et naturel et de phosphate naturel sur la biogéochimie de la Méditerranée. En particulier, durant la saison stratifiée, l'atmosphère est une source de nutriments indispensable pour lever les fortes limitations en nutriments à la surface et permettre une augmentation rapide et transitoire de la production biologique. En revanche, il existe d'autres sources atmosphériques, en particulier de phosphate, qui ne sont pas représentées ici. Pourtant, ces sources pourraient être responsables d'un flux de dépôt de phosphate aussi important, voire plus important, que le flux déposé par les poussières désertiques. C'est l'objet du chapitre suivant qui consiste à simuler les effets du dépôt de nouvelles sources atmosphériques de phosphate sur la biogéochimie de la Méditerranée.

Chapitre 6

Simulation des effets du dépôt d'aérosols phosphatés issus de poussières et de la combustion sur la biogéochimie de la Méditerranée

Dans ce chapitre, les effets du dépôt de phosphate issu de différentes sources atmosphériques sur la biogéochimie de la Méditerranée sont étudiés. Pour cela, le dépôt de phosphate issu de sources naturelles et anthropiques obtenus avec le même modèle atmosphérique (LMDz– INCA) a été utilisé. Le modèle NEMOMED12/PISCES a été ajusté pour prendre en compte l'inclusion de nouvelles sources de phosphate atmosphérique. Puis des simulations d'un an avec le modèle NEMOMED12/PISCES ont été réalisées en prenant en compte les différentes sources de phosphate atmosphérique dans le but de déterminer l'importance relative de ces sources sur les bilans de nutriments et de productivité en Méditerranée. Par la suite, les effets du dépôt atmosphérique sur la structure de la chaîne trophique de la Méditerranée sour étudiés. Pour cela, les proportions de chaque groupe planctonique dans différentes régions du bassin sont calculées ainsi que les indices de variation de ces proportions.

6.1 Modifications du modèle PISCES pour représenter les sources atmosphériques de phosphate issu de la combustion

Le modèle LMDz–INCA, utilisé précédemment pour représenter le dépôt d'azote, permet également de représenter le dépôt de phosphore atmosphérique issu de différentes sources. En particulier, les simulations effectuées par Wang et al. (2015a) et Wang et al. (2015c) permettent de distinguer le dépôt de phosphate issu des poussières naturelles, de la combustion et des particules biogéniques et volcaniques. Ces différentes sources sont toutes présentes en quantité potentiellement importante autour de la Méditerranée (voir références de la Section 2.5). Le modèle PISCES a donc été modifié afin de prendre en compte ces différentes sources de phosphate atmosphérique comme nouvelles sources de nutriments.

6.1.1 Présentation du modèle de dépôt de phosphore

Le modèle LMDz–INCA, présenté dans les sections précédentes (Section 4.3.1 et Richon et al., 2017b), est le seul modèle disponible au moment de cette thèse qui permette de distinguer le dépôt atmosphérique de phosphore en provenance de différentes sources. Si le dépôt de poussières désertiques est disponible sur la période 1997–2012, le dépôt de phosphore issu de la combustion n'est disponible que pour l'année 2005, c'est pourquoi nous choisissons de n'étudier que cette année particulière. Le modèle et les simulations ayant permis de produire les forçages que nous utilisons par la suite sont décrits et évalués dans Wang et al. (2015a) et Wang et al. (2015c). Tous ces forçages sont interpolés sur la grille MED12 et présentés ci–dessous et dans Richon et al. (2017a).

La Figure 6.2 montre le dépôt mensuel de phosphore issu des poussières naturelles. Les poussières naturelles désignent les particules lithogéniques issues de l'ensemble des zones sources du globe. En particulier, les déserts comme le Sahara et les déserts du Moyen Orient sont des sources importantes de particules. La poussière désertique est la source d'aérosol dont les émissions et les dépôts sont les plus variables au cours de l'année. Bien que le cycle saisonnier représenté par le modèle LMDz-INCA soit sensiblement différent de celui représenté par le modèle régional ALADIN-Climat (voir aussi Richon et al., 2017b), le cycle saisonnier classique du dépôt communément observé est bien représenté. Le flux maximum de dépôt est observé au printemps et le minimum en été, durant la saison sèche. Dans le modèle LMDz-INCA, l'émission de poussière lithogénique est calculée avec un pas de temps de 6 heures et le dépôt est calculé avec un pas de temps de 1 mois. Ceci permet de prendre en compte dans le modèle la grande variabilité des flux de poussière en émission et en dépôt, même si la basse résolution spatiale ne permet pas de reproduire l'ensemble des conditions atmosphériques qui peuvent influer sur le cycle des poussières. En particulier, Bouet et al. (2012) montrent que les modèles atmosphériques basse résolution ont tendance à sous estimer les flux d'émission de poussière. L'article Richon et al. (2017a) montre d'ailleurs que le dépôt de phosphate issu des poussières modélisé avec LMDz-INCA est plus faible qu'avec ALADIN-Climat. Enfin, il existe une forte variabilité spatiale du dépôt de phosphore issu des poussières. Le dépôt de l'année 2005 est très faible dans l'Ouest du bassin et maximal dans le bassin Ionien et Levantin. Le flux de dépôt moyen de l'année 2005 représenté par le modèle LMDz-INCA est proche de la moyenne inter-annuelle de ce modèle pour la période 1997–2012 (voir Figure 6.1).



FIGURE 6.1 – Dépôt total de poussières naturelles sur l'ensemble de la Méditerranée (kg an⁻¹) simulé par le modèle LMDz–INCA. La droite représente la moyenne inter–annuelle du dépôt total de poussières sur la période 1997–2012, les barres d'erreurs représentent l'écart–type inter–annuel, l'étoile bleue met en évidence l'année 2005.

Chapitre 6. Simulation des effets du dépôt d'aérosols phosphatés issus de poussières et de 128 la combustion sur la biogéochimie de la Méditerranée



FIGURE 6.2 – Cartes du dépôt mensuel de phosphore issu des poussières naturelles (μ g m⁻² mois⁻¹) simulé par LMDz–INCA sur l'année 2005. Les nombres sur les cartes représentent la moyenne du flux sur l'ensemble du bassin.

6.1. Modifications du modèle PISCES pour représenter les sources atmosphériques de phosphate issu de la combustion 129

La Figure 6.3 représente le dépôt mensuel de phosphore issu de la combustion. Cet aérosol inclut l'ensemble des activités anthropiques liées à la combustion de biomasse (circulation routière, industrie, chauffage, agriculture...) ainsi que les incendies (feux de forêt). Les émissions de phosphore issues des activités anthropiques sont fixées et réparties en continu pour l'année 2005 tandis que l'émission liée aux feux de forêt est calculée chaque mois. On observe que la variabilité mensuelle du dépôt de phosphore lié à la combustion est très faible. En effet, la variabilité est liée uniquement à la contribution des feux de forêt et à la variabilité atmosphérique (vents et pluies). Or les conditions atmosphériques locales telles que des coups de vent ou des pluies qui peuvent permettre le dépôt d'aérosol dans des zones éloignées des sources sont sous-estimées dans ce modèle global (voir aussi Lebeaupin Brossier et al., 2011). Néanmoins, les émissions liées aux activités anthropiques sont sujettes à moins de variations saisonnières que les émissions d'aérosols naturels. Par conséquent, les flux de dépôt observés près des côtes et en particulier près des grandes métropoles industrielles tel que le Nord de l'Italie ne varient pas significativement au cours de l'année. En revanche, la variabilité spatiale du dépôt de phosphore issu de la combustion, bien que probablement sous-estimée à cause de la faible résolution de LMDz-INCA, est très marquée. Les bassins du Nord de la Méditerranée, en particulier la mer Adriatique et la mer Egée, reçoivent d'importants flux de phosphore tout au long de l'année. La présence de nombreux pôles urbains et industriels au Nord de l'Italie et autour des côtes grecques et turques est sans doute à l'origine de ces flux. La forte utilisation du chauffage au bois en Grèce favorise également les émissions de phosphore issu de la combustion.



FIGURE 6.3 – Cartes du dépôt mensuel de phosphore issu de la combustion ($\mu g m^{-2} mois^{-1}$) simulé par LMDz–INCA sur l'année 2005. Les nombres sur les cartes représentent la moyenne du flux sur l'ensemble du bassin.

Chapitre 6. Simulation des effets du dépôt d'aérosols phosphatés issus de poussières et de 130 la combustion sur la biogéochimie de la Méditerranée

Enfin, le phosphore issu des particules biogéniques et volcaniques est représenté sur la Figure 6.4. Il contient à la fois du phosphore issu des panaches volcaniques et du phosphore issu des composés végétaux tels que les pollens et les débris. Il existe une valeur annuelle des émissions de phosphore issu de ces sources. Les dépôts sont calculés tous les mois. Par conséquent, la variabilité mensuelle du dépôt est particulièrement faible et aucun cycle saisonnier clair n'est observé pour l'année 2005, à part une légère augmentation du flux moyen entre juin et septembre. Pourtant, la présence de nombreuses forêts autour du bassin pourrait être la source de nombreuses particules d'origine biologique, en particulier au printemps et en été lors de l'émission des pollens (Minero et al., 1998). De plus, les émissions volcaniques ont lieu le plus souvent lors d'éruptions qui ne répondent à aucun cycle saisonnier et durent généralement quelques jours à quelques semaines. Encore une fois, la variabilité spatiale est très marquée et la majorité du dépôt se trouve près des côtes françaises, espagnoles, italiennes et grecques proche des régions forestières. On observe que les flux de dépôt les plus importants se trouvent près de la Sicile. Ces flux sont probablement dus aux volcans présents dans cette région. Bien que le modèle LMDz-INCA soit le seul à notre disposition qui permette de représenter le dépôt de phosphore provenant des particules biogéniques et volcaniques, ces 2 sources sont très différentes dans leur composition et leur cycle saisonnier et nous ne connaissons pas la proportion relative de chacune des sources.



FIGURE 6.4 – Cartes du dépôt mensuel de phosphore issu des particules biogéniques et volcaniques ($\mu g m^{-2} mois^{-1}$) simulé par LMDz–INCA sur l'année 2005. Les nombres sur les cartes représentent la moyenne du flux sur l'ensemble du bassin.

6.1.2 Modifications apportées au modèle PISCES pour prendre en compte les nouvelles sources

Afin de pouvoir prendre en compte le dépôt simultané de phosphore provenant de différentes sources, les paramètres du modèle PISCES ont été ajustés. De nouvelles variables correspondant au flux de nutriment apporté par ces différentes sources ont été introduites. Ces variables sont nommées "*Pdust*", "*Pcomb*" et "*Pbap*" et correspondent respectivement au flux de phosphate issu des poussières naturelles, de la combustion et des particules biogéniques et volcaniques. Les calculs de flux se font de manière similaire à l'équation 4.2. Dans le cas de cette étude, l'équation 4.2 est simplifiée car le terme fraction_{Nutriment} vaut 1 puisque LMDz–INCA représente directement les flux de phosphore et non d'aérosol total. Pour chaque source, une solubilité spécifique fixe est donnée. Les hypothèses utilisées pour le calcul des flux de phosphore atmosphérique déposé constitue du phosphate qui est solubilisé directement lors du dépôt à la surface de la Méditerranée. Nous ne prenons pas en compte dans cette étude le dépôt de phosphore sous la forme de matière organique.

Source	Nom de la variable	Solubilité (%)	Références
Poussières naturelles	Pdust	10	Mahowald et al. (2008)
Combustion	Pcomb	54	Longo et al. (2014)
Biogénique et volcanique	Pbap	50	Mahowald et al. (2008)

TABLE 6.1 - Hypothèses utilisées dans notre étude sur la solubilité moyenne du phosphore issu de différentes sources atmosphériques.

Ainsi, l'équation 4.2 devient :

$$[PO_4] = [PO_4] + (Flux_{Pdust} + Flux_{Pcomb} + Flux_{Pbap}) \times \lambda$$
(6.1)

Avec :

$$Flux_{Pdust} = Pdust \times 0, 10$$

$$Flux_{Pcomb} = Pcomb \times 0, 54$$

$$Flux_{Pbap} = Pbap \times 0, 50$$
(6.2)

Il est important de noter que la solubilité de Pbap de 50 % est basée sur une moyenne des solubilités des particules biogéniques (très peu solubles) et des particules volcaniques (souvent considérées comme totalement solubles). Cette hypothèse est très incertaine mais il s'agit de la seule estimation dont nous disposions en l'absence des proportions relatives des 2 sources dans l'aérosol total.

Afin d'étudier séparément les effets du dépôt de phosphore issu de différentes sources sur la biogéochimie de la Méditerranée, 3 simulations ont été effectuées. Les simulations nommées "PDUST", "PCOMB" et "PBAP" contiennent le dépôt d'azote simulé par LMDz–INCA décrit dans Richon et al. (2017b) et respectivement comme unique source de phosphore atmosphérique les poussières naturelles, la combustion et les particules biogéniques et volcaniques. L'ensemble des simulations comprend des sorties journalières sur l'année 2005. Les conditions initiales sont celles du run "N" décrit dans le chapitre 4 et analysé dans Richon et al. (2017b).

L'article suivant décrit et analyse les runs PDUST et PCOMB. Nous avons choisi de ne pas inclure

Chapitre 6. Simulation des effets du dépôt d'aérosols phosphatés issus de poussières et de132la combustion sur la biogéochimie de la Méditerranée

PBAP dans cet article. En effet, bien que cette nouvelle source ait été incluse dans le modèle PISCES, la prise en compte simultanée des 2 sources aux caractéristiques contrastées que sont les particules biogéniques et le tephra volcanique sans distinction de leurs proportions respectives ne permet pas une analyse suffisamment précise des effets du dépôt de ces aérosols. Une analyse partielle de cette simulation est néanmoins proposée ci–après.

6.2 Article en révision : Modélisation des effets biogeochimiques du dépôt de phosphate atmosphérique issu des poussières désertiques et de la combustion sur la Méditerranée (Richon et al., 2017a).

Manuscript prepared for Biogeosciences with version 2015/09/17 7.94 Copernicus papers of the LATEX class copernicus.cls. Date: 18 December 2017

Modeling the biogeochemical impact of atmospheric phosphate deposition from desert dust and combustion sources to the Mediterranean Sea

Camille Richon¹, Jean-Claude Dutay¹, François Dulac¹, Rong Wang^{1,2}, and Yves Balkanski¹

¹LSCE/IPSL, Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, CEA-CNRS-UVSQ, Gif-sur-Yvette, France ²Now at: Department of Environmental Science and Engineering, Fudan University, Shanghai

200433, China

Correspondence to: Camille Richon (camille.richon@lsce.ipsl.fr)

Abstract. Daily fields of phosphate deposition from natural dust, anthropogenic combustion and wildfires were used to assess the effect of this external nutrient on marine biogeochemistry. The model used is a high resolution (1/12°) regional coupled dynamical—biogeochemical model of the Mediterranean Sea (NEMOMED12/PISCES). The input fields of phosphorus are for 2005, which

- 5 is the only available daily resolved deposition fields from the global atmospheric chemical transport model LMDz–INCA. Traditionally, dust has been suggested to be the main atmospheric source of phosphorus, but the LMDz–INCA model suggests that combustion is dominant over natural dust as an atmospheric source of phosphate (PO₄, the bioavailable form of phosphorus in seawater) for the Mediterranean Sea. According to the atmospheric transport model, phosphate deposi-
- 10 tion from combustion (*Pcomb*) brings on average 40.5 10^{-6} mol PO₄ m⁻² year⁻¹ over the entire Mediterranean Sea for the year 2005 and is the primary source over the northern part (e.g., 101 10^{-6} mol PO₄ m⁻² year⁻¹ from combustion deposited in 2005 over the North Adriatic against 12.4 10^{-6} from dust). Lithogenic dust brings 17.2 10^{-6} mol PO₄ m⁻² year⁻¹ on average over the Mediterranean Sea in 2005 and is the primary source of atmospheric phosphate to the southern
- 15 Mediterranean basin in our simulations (e.g., $31.8 \ 10^{-6} \text{ mol PO}_4 \text{ m}^{-2} \text{ year}^{-1}$ from dust deposited in 2005 on average over the South Ionian basin against 12.4 10^{-6} from combustion). We examine separately the two atmospheric phosphate sources and their respective fluxes variability and evaluate their impacts on marine surface biogeochemistry (phosphate concentration, Chl *a*, primary production). The impacts of the different phosphate deposition sources on the biogeochemistry of
- 20 the Mediterranean are found localized, seasonally varying and small, but yet statistically significant. Differences in the geographical deposition patterns between phosphate from dust and from combustion will cause contrasted and significant changes in the biogeochemistry of the basin. We contrast the effects of combustion in the northern basin (*Pcomb* deposition effects are found 10 times more important in the northern Adriatic, close to the main source region) to the effects of dust in the

25 southern basin. These different phosphorus sources should therefore be accounted for in modeling studies.

1 Introduction

Atmospheric deposition is an important source for bioavailable nutrients to the remote oceanic waters (e.g. Jickells, 2005; Mahowald et al., 2009). Aerosols not only include nutritive elements such

- 30 as nitrogen and phosphorus, which are the main limiting nutrients for marine biology, but also trace metals (Dulac et al., 1989; Heimburger et al., 2012), among which copper has toxic effects on some phytoplankton species (Paytan et al., 2009). Aerosols can even be associated with living organisms such as viruses, fungae and bacteria (Mayol et al., 2014). The most important aerosol mass deposition fluxes to the global ocean are induced by sea salt and natural desert dust (Goudie, 2006; Albani
- 35 et al., 2015) respectively corresponding to material recycling and external inputs. In terms of nutrient fluxes, silica, nitrogen, iron and phosphorus are most abundant among the deposited nutrients (Guerzoni et al., 1999). Nitrogen, phosphate and iron are the three most important deposited elements measured in the Gulf of Aqaba, which is under the influence of both natural and anthropogenic aerosols (Chen et al., 2007). It is especially important to constrain external sources of phosphorus
- 40 because it limits productivity (either as a primary, or secondary limiting nutrient) in many regions of the oceans (Moore et al., 2013). The main sources of atmospheric phosphorus for the surface waters of the global ocean are desert dust, and combustion from anthropogenic activities (Graham and Duce, 1979; Mahowald et al., 2008).
- The Mediterranean Sea is highly oligotrophic and the intense summer vertical stratification leads to rapid nutrient depletion in surface waters (Bosc et al., 2004). During that season, the atmosphere is the only nutrient source for most of the Mediterranean surface waters (Markaki et al., 2003). Many studies discuss the impacts of atmospheric nutrient deposition to the oligotrophic Mediterranean Sea surface waters (Guerzoni et al., 1999; Markaki et al., 2003; Gallisai et al., 2014). Monitoring and experimental studies have shown that deposition of great amounts of aerosols significantly impacts
- 50 surface biogeochemistry over this basin (see Herut et al., 2005; Guieu et al., 2014). Ridame et al. (2014) showed that extreme events of Saharan dust deposition can double primary production and Chl *a* concentration. In particular, the soluble fraction of this aerosol provides the main limiting nutrient to the Mediterranean: inorganic phosphorus (Bergametti et al., 1992; Krom et al., 2010; Tanaka et al., 2011).
- 55 Until now, Saharan dust was believed to be the most important atmospheric source of nutrients 56 to the oligotrophic Mediterranean (e.g., Guerzoni et al., 1999). But the Mediterranean region is one 57 of the most densely populated areas of the world and many of the surrounding countries historically 58 developed their capital cities along its coasts. The recent development of many of the Mediterranean 59 countries has led to high anthropogenic footprint over ecosystems and climate through increased

- 60 population and industrial activities emitting aerosols (Kanakidou et al., 2011). The Mediterranean Sea is also a hot-spot for climate change impacts (Lejeusne et al., 2010). Moreover, aerosols are deposited to the Mediterranean Sea from a variety of different geographical sources. The impacts of aerosol deposition on the Mediterranean region are not fully understood and they may change in the future as a result of climate change impacts on land and sea. The Sahara and Middle East
- 65 are important sources of natural lithogenic dust (e.g., Ganor and Mamane, 1982; Bergametti et al., 1989; Al-Momani et al., 1995; Vincent et al., 2016) whereas the surrounding cities and highly industrialized areas are sources of atmospheric pollutants emitted by biofuels for heating and fossil fuel burning (Migon et al., 2001; Piazzola et al., 2016). The 85 million hectares of forests around the basin associated to the Mediterranean dry summer climate are also an occasional intense aerosol
- 70 source due to wildfire emissions (Kaskaoutis et al., 2011; Poupkou et al., 2014; Turquety et al., 2014), providing for instance soluble iron to the Mediterranean (Guieu et al., 2005).

Modeling represents an interesting approach to investigate the impact of atmospheric nutrient deposition on oceanic biogeochemical cycles. Richon et al. (2017) use a regional coupled dynamical-–biogeochemical high resolution model of the Mediterranean Sea to study the impacts of N deposi-

75 tion from natural and anthropogenic sources and phosphate from dust on the biogeochemistry of the Mediterranean Sea. In the present study, we extend this investigation of phosphate deposition effects by further considering the contribution of P from combustion sources from anthropogenic activities and wildfires, and comparing the effects of desert dust and combustion inputs of phosphate on the marine surface nutrient and biogeochemical budgets.

80 2 Methods

We use mass deposition outputs from the global atmospheric model LMDz–INCA (Hauglustaine et al., 2014; Wang et al., 2015a) as external sources of phosphate in the regional high resolution coupled NEMOMED12/PISCES model. We consider separately phosphorus from desert dust and from combustion in order to isolate their respective effects as nutrient sources.

85 2.1 The oceanic model

We use the regional oceanic model NEMO (Madec, 2008) at a high spatial resolution of $1/12^{\circ}$ over the Mediterranean (MED12). The $1/12^{\circ}$ grid resolution is stretched in latitude and ranges between 6 km at 46° N and 8 km at 30° N. This fine–scale resolution enables us to represent important features of the Mediterranean circulation that are small eddies. This grid has 75 unevenly spaced vertical layers, with depth ranging from 1 to 134 m from the surface to the bottom, and 10 lev-

90 vertical layers, with depth ranging from 1 to 134 m from the surface to the bottom, and 10 levels in the first 100 m. The oceanic domain covers all the Mediterranean and a part of the Atlantic between the Strait of Gibraltar and 11° W called the buffer zone. The regional NEMO–MED dynamical simulation used in this study to force the PISCES model is NM12–FREE, evaluated in

Hamon et al. (2015). Atmospheric forcing conditions are prescribed from the ALDERA dataset

- 95 (Hamon et al., 2015). Temperature and salinity are relaxed monthly to climatologies in the buffer zone (Fichaut et al., 2003). This simulation reproduces well the general circulation and variability of the water masses characteristics. However, the authors identify some shortcomings: transports through the Strait of Gibraltar are underestimated by about 0.1 Sv, the circulation and mesoscale activity in the western basin (Algerian current, Northern current) are underestimated, and positive
- 100 temporal drifts in the heat and salt content occur in the intermediate layer all over the Mediterranean Sea. This may lead to overestimation in temperature and salinity in intermediate waters after long simulation periods (hundreds of years). The ability of the model to reproduce the general circulation of the water masses was also evaluated in a similar configuration with CFC (Palmiéri et al., 2015), neodymium (Ayache et al., 2016a), tritium–helium–3 (Ayache et al., 2015) and ¹⁴C (Ayache et al.,
- 105 2016b). These evaluations showed that the NEMO model is able to produce satisfying results when studying characteristics such as age-tracer of water masses or passive tracer transport. The biogeochemical model PISCES (Aumont et al., 2015) is coupled to the physical model.

PISCES is a Monod-type model (Monod, 1958), in which biological productivity can be limited by the availability of nitrate, ammonium, silicate, iron and phosphate. The concentration of nutrients

- 110 is linked to phytoplankton productivity and chlorophyll *a* production according to the equations described in Aumont et al. (2015). Phytoplankton growth rate is dependent on nutrient concentrations via the growth limiting factors (see Aumont et al., 2015, for detailed equations). Only two biological levels are explicitly represented in PISCES: phytoplankton (autotrophic) and zooplankton (heterotrophic). Each plankton type is composed of two size classes: nanophytoplankton and diatoms;
- 115 microzooplankton and mesozooplankton. PISCES is a Redfieldian model: the C:N:P ratio used for plankton growth is fixed to 122:16:1. The regional coupled configuration NEMOMED12/PISCES was developed by Palmiéri (2014) and Richon et al. (2017). We prescribe riverine nutrients input fluxes from the estimation of Ludwig et al. (2009) that accounts for the nutrient fluxes from 239 rivers around the Mediterranean and Black Sea obtained from measurements and model data. The
- 120 estimations of riverine fluxes are not available after 2000. Therefore, we use the riverine fluxes from the year 2000 in our study. Nutrient concentrations in the buffer zone are relaxed to the monthly climatology of the World Ocean Atlas (WOA) (Locarnini et al., 2006). Nutrient fluxes from the Atlantic are computed in the model as the product of the nutrient concentrations in the buffer zone times the water fluxes through the Strait of Gibraltar.
- 125 The model is run in off-line mode like in the studies performed by Palmiéri et al. (2015), Guyennon et al. (2015), Ayache et al. (2015, 2016a, b) and Richon et al. (2017). PISCES biogeochemical tracers are transported using an advection-diffusion scheme driven by dynamical variables (velocities, pressure, mixing coefficients...) previously calculated by the oceanic model NEMO. Biogeochemical variables are prognostically calculated instead of being read from forcing files.
- 130 Biogeochemical characteristics of the latest version of the NEMOMED12/PISCES model are eval-

uated in Richon et al. (2017). The model NEMOMED12/PISCES is run in the same configuration than in Richon et al. (2017) in which an evaluation of the model can be found. In particular, NEMOMED12/PISCES produces well the West–to–East gradient of productivity when compared to satellite chlorophyll *a* estimates, and simulates the main productive zones located in the Alboran

- 135 Sea, the Gulf of Lions and most coastal areas but with a lower amplitude (see Figure 1 and Table 1). We filtered out chlorophyll *a* values in coastal areas (Bosc et al., 2004). The vertical distribution of nutrients is globally satisfyingly simulated, despite a too sharp nutricline in the intermediate waters in some sub–basins (e.g. Alboran, South Ionian).
- Additional statistical indicators provided in Appendix A show a good reproduction of the nutri-140 ents and the chlorophyll *a* vertical concentrations in different Mediterranean regions. However, the model fails to reproduce surface and intermediate phosphate concentrations in some regions such as the South Levantine. It is important to note that the nutrient concentrations in surface waters, especially phosphate concentrations in the ultra–oligotrophic eastern basin, are often below the detection limit of measuring devices. Therefore, the negative bias in model surface concentration estimates
- 145 may be linked with measurement uncertainties. Richon et al. (2017) calculated the average and standard deviation of chlorophyll *a* values measured and modeled at the DYFAMED station (Ligurian Sea) for the 1997–2005 period and found that the average measured chlorophyll *a* in the top 200 meters is $0.290 \pm 0.177 \ 10^{-3} \text{ g m}^{-3}$ and the average model value is $0.205 \pm 0.111 \ 10^{-3} \text{ g m}^{-3}$. For PO₄, the average measured value is $0.234 \pm 0.085 \ 10^{-3}$ mol m⁻³ and the modeled average is
- 150 $0.167 \pm 0.179 \ 10^{-3}$ mol m⁻³. We report in Appendix A additional figures on the comparison of modeled and measured PO₄ and NO₃ concentrations. Despite some unavoidable shortcomings, the performances of the model are reasonable for conducting our scientific investigation.

2.2 Atmospheric deposition of phosphate

- The objective of this study is to use consistent atmospheric phosphate inputs from contrasted sources
 simulated by the same atmospheric model. Hence, we selected daily atmospheric deposition fields of total phosphorus (P) from natural dust and combustion both simulated with the LMDz–INCA chemistry–climate global model (Wang et al., 2015b). This global model has a rather low spatial resolution of 0.94° in latitude × 1.28°in longitude. The daily deposition fluxes from these two sources have been simulated globally solely for a one year period (2005). The form of deposited phosphorus
- 160 in the model is the same for all sources and is considered to be soluble phosphate (PO_4^{3-}) which is the bioavailable form of phosphorus in PISCES (Aumont and Bopp, 2006). We considered that given the high spatial and temporal variability of atmospheric deposition fluxes, a monthly resolution of deposition, as available for other years (Wang et al., 2017), would be a too strong and unnecessary limitation in simulating the biogeochemical response.
- 165 In this study, we first include natural desert dust as a source of phosphorus. In the atmospheric model, desert dust emissions are computed every 6 hours using the European Centre for Medium-

Range Weather Forecasts (ECMWF) wind data interpolated to the LMDz grid. Following Mahowald et al. (2008), we consider that only 10 % of phosphorus from desert dust is bioavailable PO_4 (here-after named *Pdust*). This solubility value has also been used by other authors (see also Anderson

et al., 2010). Izquierdo et al. (2012) report an average solubility of phosphorus of about 11 % in African dust–loaded rains in North–East Spain. In addition, the daily total dust deposition simulated with similar forcings on a 1.27° in latitude by 2.5° in longitude grid is available for the period 1997–2012. We used this time series of total dust deposition to compare the year 2005 with the average inter–annual deposition flux. We found that the yearly average deposition of dust from 2005 is close
to the multi–year depositional average (not shown).

The second source of atmospheric phosphorus is combustion. Here, the term combustion entails anthropogenic combustion from energy production, biofuels, and wildfires emissions (hereafter named *Pcomb*). The *Pcomb* deposition fields from LMDz–INCA used here have a coarser resolution than for *Pdust* of 1.27°in latitude by 2.5°in longitude. In the atmospheric model, phosphorus emis-

- 180 sions from combustion due to anthropogenic activities are assumed constant throughout the year 2005, only wildfire emissions vary monthly based on the GFED 4.1 data set for biomass burning (van der Werf et al., 2010). According to this data set, wildfire emissions around the Mediterranean for 2005 are close to the inter–annual average for the period 1997–2009. Wang et al. (2015a) estimated global *Pcomb* emissions based on the consumption of different fuels (including wildfires)
- 185 and the P content in all types of fuels for more than 222 countries and territories. We consider that 54 % of the total emitted P from combustion is bioavailable phosphate (*Pcomb*) (Longo et al., 2014). Up to now, there are at least two major data sets of *Pcomb* deposition. Mahowald et al. (2008) had published the first map of P deposition from combustion sources based on a bottom–up P emission inventory, which leads to a general agreement of modeled surface P concentrations with measure-
- 190 ments with a large underestimation in the modeled P deposition. Wang et al. (2015a, 2017) revised the emission factors from all fuel types burned during combustion to come up with a new global inventory of phosphorus emitted from coal, biofuels and biomass burning. This inventory amounts to an emission of P from these 3 sources of 1.96 Tg P yr⁻¹ for the year 1996 (Wang et al., 2015a), which is 28 times the inventory of 0.070 Tg P yr⁻¹ compiled by Mahowald et al. (2008) for the
- 195 same year. The same authors (Wang et al., 2015a) evaluated both P surface concentrations and P deposition and showed no systematic bias against measurements taken at the global scale.

200

The LMDz–INCA modeled atmospheric P deposition fluxes have been evaluated globally by comparing time series of deposition measurements, showing a significantly reduced model bias relative to observations when considering the contribution of P emissions from combustion than when considering only P from dust (Figure 4 in Wang et al., 2015a). However, it should be noted that there were only three sites with time series of P deposition over the Mediterranean region.

Another important input of P aerosols in this region is from sea spray (Querol et al., 2009; Grythe et al., 2014; Schwier et al., 2015). Sea spray aerosols over the Mediterranean mainly come from the
Mediterranean itself with little contribution from the Atlantic Ocean. Therefore, the net contribution 205 of P from sea spray is considered negligible in our simulations.

Active volcanoes around the Mediterranean such as the Etna or the Stromboli are another potential source for aerosols. Phosphorus mass in volcanic aerosols is very low (P. Allard, pers. comm.) although it is considered to be almost entirely soluble (Mahowald et al., 2008). Finally, the 85 million hectares of forest around the Mediterranean are a potential source of biogenic particles such as pollen

- 210 and vegetal debris (Minero et al., 1998) that contain phosphorus. The total mass flux of phosphorus from biogenic particles seems to be important on the global atmospheric phosphorus budget (Wang et al., 2015a). It is not included in our study, which can be seen as a potential limitation. However, biogenic particles have very low solubility in seawater (Mahowald et al., 2008). The LMDz–INCA model provides the summed bulk deposition of both phosphorus from volcanoes and biogenic par-
- 215 ticles (named PBAP). We chose to discard PBAP as a source of P since these 2 contrasted sources have very different solubilities but cannot be apportioned within PBAP.

2.3 Simulation set-up

We ran NEMOMED12/PISCES for one year with the 2005 physical and biogeochemical forcings. Initial conditions at the end of 2004 are taken from the 1997–2012 simulation described in Richon

220 et al. (2017) including anthropogenic nitrogen deposition ("N" simulation). The reference simulation (REF) is a simulation performed with no atmospheric deposition of phosphate as described in Richon et al. (2017).

We investigate the impacts of each source of PO_4 by performing two different simulations: "PDUST" and "PCOMB"; they include, respectively, natural dust only and combustion–generated aerosol only as atmospheric sources of PO_4 . We also performed a "Total P" simulation with the two sources included. From now on, we use "total P" to indicate the sum of bioavailable phosphate from dust and combustion (*Pdust* + *Pcomb*). The results presented in this study are based on the relative differences between the simulations. For instance, the impacts of *Pdust* are calculated as the difference between PDUST and REF simulations (PDUST-REF).

230 3 Results

3.1 Evaluation of P deposition fluxes

Very few measurements of atmospheric phosphorus deposition exist over the Mediterranean region. Moreover, it is difficult to apportion between different sources when analyzing bulk deposition samples. We did not find any available time series of total phosphorus deposition in the Mediterranean

235 covering our simulation period. Therefore, we compare the monthly P deposition flux from LMDz– INCA with the non time–consistent monthly fluxes over years as close as possible to 2005. Estimates of Turquety et al. (2014) indicate that 2005 is not an exceptional year for fires and the time series of natural dust deposition modeled with LMDz–INCA indicate that the deposition flux of 2005 is close to the inter–annual average (not shown). We used the time series of phosphorus measured at 9

- 240 different stations over the Mediterranean from the ADIOS campaign (Guieu et al., 2010) and the soluble phosphate from deposition measurements at 2 stations in the South of France from the MOOSE campaign (de Fommervault et al., 2015). The ADIOS time series cover June 2001 to May 2002 and the sampling sites cover almost all regions of the basin. The MOOSE time series cover 2007 to 2012. We use the time series of average monthly flux in 10^{-6} g PO₄ m⁻² month⁻¹ and compare it with
- 245 our model average monthly fluxes in the grid cells corresponding to the stations. Figure 2 shows the comparison between modeled and measured fluxes in terms of geometric means and standard deviations of monthly values of each time series. The fluxes are highly variable according to the station and the season (variability spans over several orders of magnitudes). Our comparison must be taken with caution since we compare different years in the model and the observations.
- 250 We were able to compare the dust deposition flux modeled with LMDz–INCA used to derive *Pdust* deposition over the ADIOS sampling period with the measurements. The comparison is shown in Table 2. The dust fluxes produced by the model at several stations are realistic, in spite of the low spatial variability from the dust fluxes produced by the global model LMDz–INCA even though the geometric standard deviations of the fluxes can be regionally very high. In Table 2, we present the
- 255 dust deposition fluxes for the period 2001–2002 corresponding to the ADIOS campaign are based on model outputs with a lower resolution (1.27°in latitude by 2.5°in longitude) than those for the year 2005 (0.94°in latitude by 1.28°in longitude). As stated by Bouet et al. (2012), dust emission (and hence its deposition) is highly sensitive to model resolution. The coarse resolution of LMDz may significantly reduce the total dust emission in the model but also reduce surface winds and aerosol
- 260 transport (see Discussion section hereafter). Therefore, the coarse resolution of the dust model used in Table 2 for 2001–2002 may explain the underestimation and the lack of spatial variability from the model. We also noted a better agreement (within a factor of 2) at the 4 stations of the eastern Mediterranean (Cyprus, Greek Islands and Turkey).

In order to assess properly the performance of the atmospheric model in reproducing deposition fluxes, we would need continuous times series of deposition in different stations over the Mediterranean and simulations covering the measurement periods. Our comparison is at the moment the most feasible evaluation with the existing data over the Mediterranean. This diagnostic reveals that the model probably tends to underestimate the P deposition from both dust and anthropogenic sources. These results are consistent with Wang et al. (2015a). The underestimation of total P depo-

270 sition is also likely due in part to our omission of P from other potential sources such as PBAP and sea salt.

3.2 Characterization of phosphate deposition from the different sources

The 2005 seasonal spatial distribution of *Pdust* deposition is shown in Figure 3. *Pdust* deposition is highly variable in space and time. It is maximal in spring (MAM). In this season, the main dust source is the Sahara and it affects mostly the eastern basin (Moulin et al., 1998). In winter (DJF), the influence of dust from the Middle East is observed (Basart et al., 2012). In summer (JJA) and autumn (SON), the deposition is at its minimum and located close to the southern Ionian coasts. Average deposition flux over the basin is 0.122 10⁹ g PO₄ month⁻¹ with notable monthly variability (standard deviation = 0.102 10⁹ g PO₄ month⁻¹). This seasonal cycle of dust deposition is similar to the one simulated by the regional model ALADIN–Climat (Nabat et al., 2012) used in Richon et al. (2017) but LMDz *Pdust* deposition flux is significantly lower than that from ALADIN (see Discussion section).

The seasonal spatial distribution of *Pcomb* deposition is shown in Figure 4. Atmospheric deposition of phosphate from combustion is on average 0.258 10⁹ g PO₄ month⁻¹ over the entire basin. It
amounts twice the atmospheric deposition of phosphate from desert dust (0.122 10⁹ g PO₄ month⁻¹). The seasonal variability of *Pcomb* deposition is lower than for *Pdust* (standard deviation of *Pcomb* = 0.046 10⁹ g PO₄ month⁻¹). This is linked to the anthropogenic nature of *Pcomb* emissions and the low contribution of atmospheric transport to seasonal variability. Maximal deposition occurs in

- summer, likely due to the forest fires around the Mediterranean. In particular, we observe higher deposition close to the Algerian, Spanish and Italian coasts in summer. These countries are particularly subject to dry and hot summer conditions that favor forest fires (Turquety et al., 2014). We observe a high spatial variability in the deposition field with a North-to-South decreasing gradient in deposition, the major part of total mass being deposited close to the coasts, especially in the Aegean Sea. The presence of many industrial areas around the Adriatic and Aegean explains the high de-
- position fluxes observed in these regions. In the Aegean Sea, *Pcomb* deposition constitutes a more than 4 times greater phosphate source than desert dust (respectively 0.0529 10⁹ g PO₄ month⁻¹ and 0.0118 10⁹ g PO₄ month⁻¹ for *Pcomb* and *Pdust* average deposition). According to our model forcings, for which uncertainties are still large, the riverine inputs would constitute the main phosphate source to the Mediterranean Basin (3.16 10⁹ g PO₄ month⁻¹ at the basin scale). These inputs alone account for over 85 % of the total (atmospheric + riverine input + Gibraltar Strait) as documented in
- Table 3.

Figure 5a illustrates that combustion is the dominant source of atmospheric phosphate to the Mediterranean basin for the year 2005. This map shows the average proportion of *Pdust* in total phosphorus deposition (*Pdust+Pcomb*). The results indicate that *Pdust* accounts for 30 % of phos-

305 phorus deposition on average in 2005 at the basin scale, and is only dominant along the southern Mediterranean coast, in the Gulf of Libya. This map highlights the contrasted areas influenced by the different atmospheric P sources. The North of the basin is primarily under the influence of combustion aerosol sources, and the South of the basin is under the influence of dust aerosol sources. Evaluation of deposition fluxes for the period 1997–2012 (available at a too coarse time resolution to
perform oceanic simulations) shows a continuous dominance of *Pcomb* fluxes at the basin scale (see Figure 5b). These results agree with the ones of Desboeufs et al. (in prep) who noted that combustion aerosols are responsible for 85 % of P deposition in the northwestern coast of Corsica over a three years period (2008–2011, versus 15 % of P from dust).

- Figure 6 shows the contrasted contribution of the respective fluxes for the month of June 2005.
 Our previous study showed that June is the period of most important impacts from aerosol deposition on surface marine productivity in spite of the low fluxes, due to thermal stratification (Richon et al., 2017). The relative contribution of *Pdust* and *Pcomb* deposition fluxes are compared over three regions: the North Adriatic, the South Adriatic and the South Ionian (See Figure 3). We defined these regions as in Manca et al. (2004). They were selected as they highlight three contrasted conditions.
- 320 The North Adriatic is under strong influence of both riverine inputs and atmospheric deposition of P from combustion (Figure 6), the South Adriatic encompasses atmospheric coastal deposition but is distant from major riverine inputs, and the South Ionian is a deep, highly oligotrophic area. The deposition flux of *Pcomb* is maximal in the northern Adriatic. In this basin, *Pcomb* flux is five times higher than *Pdust*. However, *Pdust* deposition flux increases towards the South to reach a value three
- 325 times higher than *Pcomb* flux upon reaching the southern Ionian coasts. This spatial distribution of deposition is also found by Myriokefalitakis et al. (2016).

By including different sources of atmospheric phosphate from the same model, we can compare the relative contribution of each atmospheric source with the other external nutrient suppliers (rivers and Gibraltar). Table 3 shows the relative contribution simulated by the model of atmospheric phos-

- 330 phate sources in total external phosphate supply to the Mediterranean basins. Our estimations of total aerosol contribution to PO_4 supply are slightly lower than the literature values. This Table shows that, in the model, *Pcomb* is dominant over *Pdust* as a source of atmospheric phosphate at the basin scale for the year 2005. This dominance is found in all regions of the Mediterranean, except in the Ionian Sea where *Pdust* and *Pcomb* contributions are equivalent. We note that the estimates from
- 335 Krom et al. (2010) were calculated by extrapolating to the eastern basin measurements from very few locations in Turkey and Greece. Vincent et al. (2016) report that recent desert dust deposition fluxes have decreased in the 2010s by an order of magnitude compared to the 1980s that Krom et al. (2010) refer in part to. This may explain that we find combustion to be a more important source of atmospheric phosphate at the basin scale in 2005 in comparison to natural dust. In the pelagic
- 340 Ionian basin, *Pdust* and *Pcomb* contributions are comparable on a yearly average (20 %). However, combustion represents at most a third of the contribution whereas dust–derived phosphate deposition is more seasonally variable and can be the major source of PO_4 for this basin during spring (contribution of *Pdust* to PO_4 supply up to 60 %).

3.3 Impacts of atmospheric deposition on marine surface phosphate budgets

- 345 Atmospheric deposition of phosphate aerosol has different impacts in the model on PO_4 concentration depending on the source, the location, and the period of the year. The impacts of deposition depend on the flux and the underlying biogeochemical conditions in the water column. Even though the deposition fluxes are very low during the stratified season, their relative impacts are maximal because the major part of the Mediterranean is highly limited in nutrients (Richon et al., 2017).
- Figure 7 shows the relative impacts of phosphate deposition from the two sources (combustion and dust) on surface PO_4 concentration for the month of June 2005. We can distinguish 3 different responses to nutrient deposition: two non responsive zones that are either not nutrient limited or limited in more than one nutrient and a responsive zone limited in the deposited nutrient. In the regions under riverine input influence such as the North Adriatic, relative impacts of atmospheric
- 355 deposition are low even though the fluxes of *Pcomb* are maximal because the Pô river delivers high amounts of nutrients in this area. In very unproductive regions such as the South Ionian basin, we observe very low impacts of deposition on PO₄ concentrations (between 5 and 12 % enhancement close to the Libyan coast). This basin is highly depleted in nutrients, especially in summer. But the deposition fluxes are very low (90 10^{-6} mol m⁻² of total PO₄). This low fluxes of nutrients are
- 360 probably consumed very fast and do not yield a strong concentration enhancement. Finally, some areas respond strongly to phosphate deposition. We observe PO₄ surface enhancement over 40 % in the South Adriatic, Tyrrhenian and North Aegean basins. These regions are under some nutrient sources influence; they are not fully pelagic and receive nutrients from coasts or upwelling (Sicily Strait front). The high response to phosphate deposition indicates that these regions are primarily 365 P-depleted.

These contrasted results indicate that the relative impacts of atmospheric deposition from different sources are dependent on both the underlying phosphate concentration and the bioavailable phosphate deposition flux. The relative biogeochemical impacts of PO_4 deposition are variable due to the biogeochemical state of the region.

370 3.4 Biogeochemical impacts of P deposition

In the PISCES model, atmospheric deposition of nutrient is treated as an external forcing. The effects of the different aerosols on the Mediterranean biogeochemistry are considered simply additive. Fluxes of nutrients are added to the total pool of dissolved nutrients according to their deposition flux and chemical properties (fixed solubility and chemical composition). The effects of total P deposition on marine biogeochemistry are a combination of effects of the two P sources in this model

version (Table 3).

We focus here on the month of June that shows maximum impacts of deposition because of surface water stratification. Figure 8 shows the average relative effects of P deposition on surface chloro-

phyll a. The relative effects of total P deposition on surface chlorophyll a concentration are modest.

380 The majority of *Pdust* effects on surface chlorophyll *a* are in the southwestern basin along the Algerian coasts. *Pcomb* has maximal impacts in the North of the basin, in areas of high deposition. However, *Pcomb* also affects the area influenced by *Pdust* in the South. In this Redfieldian version of PISCES, chlorophyll production is linked with nutrient uptake that is constrained by the Redfield ratio. Therefore, the addition of excess nutrient will enhance chlorophyll production as long as other nutrients are bioavailable in the Redfield proportions.

Figure 9 shows the relative impacts of phosphate deposition from the two sources on surface total primary productivity for the month of June. We observe that combustion—derived phosphate has the greatest impacts on surface biological production: averaged regionally over the framed areas, the enhancement in daily primary productivity is between 1 and 10 % but local maxima are up to 30 %.

390 The effects of atmospheric phosphate deposition are variable according to the source type. As for chlorophyll *a*, dust–derived phosphate deposition has maximal impacts in the southern part of the basin close to the Algerian and Tunisian coasts. The relative impacts of *Pdust* deposition in the South Ionian basin are very low (about 1.7 %). This region of the Mediterranean is highly oligotrophic and lacks all major nutrients, especially in summer. Nutrient co–limitations associated to minimal *Pdust*

395 deposition flux in summer explain the weak impacts of phosphate deposition in this area.

Pcomb deposition has maximal impacts in the North of the basin in the Adriatic and Aegean Seas. In the northern Adriatic, the relative impacts of *Pcomb* deposition are lower than in the southern Adriatic because the proximity of riverine inputs in the North reduces the relative importance of atmospheric deposition in nutrient supply. The North of the Adriatic is generally productive all year

- 400 long. We can identify in Figure 9 the area in the Adriatic influenced by riverine inputs. This zone encompasses the North of the Adriatic and the western coast down to the region of Bari (40°N, 17°E). In this area, atmospheric deposition has low influence on primary productivity (below 15 %). This is in contrast with the southeastern part of the Adriatic under low riverine input influence. There, we observe high impacts of atmospheric deposition and especially of *Pcomb* on primary productivity
- 405 (11 % on average but up to 50 % daily enhancement at some points). *Pcomb* and *Pdust* have similar influences over the South of the basin.

In general, we can identify 3 different biogeochemical responses in the 3 areas indicated in Figure 9. Our hypothesis is that the different responses are linked to nutrient limitations. In the North Adriatic, the influence of coastal nutrient inputs leads to low nutrient limitation and high productiv-

410 ity. In the South Adriatic, the high impact of atmospheric phosphate deposition may be the sign of important phosphate limitation. Finally, the lack of response in South Ionian in spite of the atmospheric phosphate deposition probably indicates that the region is co-limited in P and N.

As for the effects on PO_4 concentration, we observe different impacts of P deposition on primary production according to the nutrient status of the region. We find very low deposition impacts in

415 nutrient repleted areas (e.g. North Adriatic), very low to no response in highly nutrient limited areas such as the South Ionian, and high response in areas limited by phosphorus only (e.g. South Adriatic).

4 Discussion

In contrast to the global ocean, combustion appears as an important source of atmospheric bioavailable phosphorus to the surface waters of the Mediterranean Sea due to the proximity of populated

- 420 and forested areas. Based on our large scale LMDz–INCA model, we estimate that combustion is responsible for 7 % on average of total PO₄ supply. In comparison, the average contribution of *Pdust* to PO₄ supply is 4 % (Table 3). These estimates are based on our modeling values and take into account only the sources of phosphate that are included in the simulations (namely rivers, Atlantic inputs, natural and combustion derived atmospheric phosphate). This provides an estimation of the
- 425 relative importance of the 2 atmospheric sources under the specific conditions of the year 2005, but the restriction to only this particular year limits our conclusions. For this reason, the purpose of this study is to raise questions on the relative importance of the various aerosol sources that border the Mediterranean and their potential impacts on the nutrient supply and biological productivity of the basin. Saharan dust is a major source of particles in the Mediterranean (D'Almedia, 1986;
- 430 Loÿe-Pilot et al., 1986) and does have an impact on the regional climate system (Nabat et al., 2012, 2015). The literature on Mediterranean aerosols is often centered on Saharan dust deposition, which is believed to have the largest impact on the basin's biogeochemistry (e.g. Bergametti et al., 1992; Migon and Sandroni, 1999; Aghnatios et al., 2014). This study provides the first Mediterranean assessment of the contribution of another source of atmospheric phosphate than dust. It highlights
- 435 that other sources, namely combustion, might be a dominant source of bioavailable phosphorus to Mediterranean surface waters.

The relative dominance of combustion over dust as a source of phosphate for the Mediterranean is confirmed by the analysis of monthly modeled deposition fluxes of *Pdust* and *Pcomb* over the 1997–2012 period (see Figure 5). *Pcomb* dominates *Pdust* contribution to PO_4 supply over the northern

- 440 basin (Adriatic and Aegean Seas in particular). For these regions in the vicinity of anthropogenic sources, *Pcomb* deposition has a low variability whereas *Pdust* deposition occurs during transient events and is therefore highly variable on a monthly basis. This was already noticed by Bergametti et al. (1989) and Gkikas et al. (2016) who describe the majority of dust as occurring in a few episodic deposition events, whereas anthropogenic aerosols have a more constant flux. These results are also
- 445 coherent with Rea et al. (2015) who estimate anthropogenic emissions to be the main component of $PM_{2.5}$ and dust to be the main component of PM_{10} over the Mediterranean. The maximal contribution of atmospheric deposition to PO_4 budgets is observed in spring, when the deposition fluxes are maximal. In summer, the relative contribution in each sub-basin is very small because the flux of *Pdust* is very low. The high, nearly constant fluxes of *Pcomb* deposited close to the coasts, especially

- 450 in semi--closed sub-basins such as the Adriatic and Aegean, constitute the major source of soluble atmospheric phosphate to the surface of the Mediterranean Sea. Although total mass deposition of phosphorus from desert dust exceeds that of combustion aerosols, the latter are much more soluble than lithogenic dust. This explains in our results the yearly predominance of *Pcomb* as a source of bioavailable phosphate. However, the underestimation of deposition fluxes indicated by Figure 2
- 455 limits the conclusions we can draw from our results on the relative contributions of the different phosphate external sources. More measurements and developments of the atmospheric model must be undertaken to make more precise assessments of the importance of atmospheric deposition as a source of nutrients for the oligotrophic Mediterranean.

The LMDz–INCA model version used in this study integrates constant emissions of *Pcomb* from anthropogenic sources. The variability of this deposition flux is only due to variability of atmospheric transport and deposition processes such as winds and rain or dry sedimentation. The atmospheric model LMDz–INCA has a low resolution given the regional Mediterranean scale: *Pdust* deposition forcing has 280x193 grid points globally and ~500 grid points covering the Mediterranean, and *Pcomb* forcing has 144x143 grid points in total and ~200 grid points covering the Mediterranean.

- 465 These forcings reproduce realistic deposition patterns at the global scale, in spite of generally underestimating the measured fluxes (Wang et al., 2017) but may not be reliable when analyzing small scale deposition patterns. There is to our knowledge no regional model Mediterranean model available that represents phosphorus deposition from both natural and anthropogenic sources. Investigating these atmospheric deposition fluxes from a higher resolution regional model is a perspective
- 470 to consider in order to strenghen our conclusions on the spatial distribution of *Pdust* and *Pcomb* influences.

Concerning the dust deposition component for which products from high resolution model exist (see the high resolution model ALADIN–Climat used in Richon et al., 2017), the overall average deposition estimation from the global model we use in this study appears much lower ($0.122 \pm 0.102 \ 10^9 \ g \ month^{-1}$

- 475 over the Mediterranean in 2005 simulated with LMDz--INCA and $0.568 \pm 0.322 \ 10^9 \ g \ month^{-1}$ simulated with ALADIN--Climat). Table 3 in Richon et al. (2017) shows the same comparison between measured dust fluxes and the dust fluxes from the ALADIN-Climate regional model than in Table 2. The fluxes reproduced by this $1/12^\circ$ resolution regional model are generally closer to the measurements. The coarse resolution of LMDz may lead to a global underestimation of the
- 480 dust emission fluxes, as shown by Bouet et al. (2012). Moreover, the higher spatial resolution of ALADIN--Climat allows one to better reproduce intense regional winds (Lebeaupin Brossier et al., 2011) that can favor transport of continental aerosols to the remote sea. Natural dust emissions, transport and deposition to the Mediterranean are shown to be highly variable from a year to the next (e.g. Moulin et al., 1997; Laurent et al., 2008; Vincent et al., 2016) so that the relative contributions
- 485 of *Pcomb* and *Pdust* may also vary. However, dust deposition fluxes available between 1997 and 2012 from the LMDz–INCA model indicate that 2005 is not an exceptional year (see also Figure 5).

Similarly, the inter–annual time series of dust deposition analyzed in Richon et al. (2017) showed that 2005 is also not an exceptional year in the ALADIN–Climat model. The recent estimate of burnt areas in the Euro–Mediterranean countries over 2003–2011 by Turquety et al. (2014) indicates a ±
50 % annual variability, but it is impossible to separate anthropogenic and wildfires in *Pcomb* deposition at present. Simulating separately atmospheric deposition from anthropogenic and wildfires

would give interesting perspectives on combustion aerosol deposition.

The reproduction of small scale atmospheric patterns such as coastal breezes that can transport aerosols far from the coasts above the marine atmospheric boundary layer is also limited at the low spatial resolution of LMDz (Ethé et al., 2002; Lebeaupin Brossier et al., 2011). This leads to low day-to-day variability in total *Pcomb* deposition flux together with much larger modeled fluxes in coastal areas. *Pcomb* deposition is limited in the model to coastal areas. However, our results indicate that *Pcomb* is dominant over *Pdust* in this instance as an atmospheric source of phosphate at the basin scale. Moreover, the atmospheric deposition model seems to underestimate phosphate

- 500 deposition in most of the stations we found (see Figure 2). Constant emissions of phosphate from anthropogenic combustion is, however, a satisfying first approach because it permits to highlight the high concentration contributed from industries and major urban centers around the Mediterranean. However more refined emission scenarios would be interesting to consider in future modeling studies.
- 505 Some areas receive phosphate with different contributions from different sources (Figures 3, 4). In particular, islands in the Eastern basin such as the Greek Islands, Crete and Cyprus receive phosphate from the two sources, sometimes in a single deposition event (Koulouri et al., 2008; D'Alessandro et al., 2013). Atmospheric processing of different aerosols will alter the nutrient composition and solubility of this deposition (Migon and Sandroni, 1999; Desboeufs et al., 2001; Anderson et al.,
- 510 2010; Nenes et al., 2011; D'Alessandro et al., 2013). However our study does not account for such mixing.

The atmospheric model used in our study does not provide biogenic and volcanic phosphorus deposition separately. The model of Myriokefalitakis et al. (2016) allows to represent a more complex atmospheric chemistry. This work showed that many different atmospheric P sources exist. In

- 515 particular, they estimate 0.195 and 0.006 TgP year⁻¹ of global emissions from biogenic and volcanic sources respectively. In the Mediterranean region that is surrounded by many forested areas, biogenic emissions may be an important source of atmospheric phosphorus in the form of organic matter. Moreover, Kanakidou et al. (2012) show that an important fraction of organic phosphorus can be emitted from combustion. In particular, the numerous forest fires occurring every summer
- 520 in the Mediterranean region may constitute an important source of organic phosphorus. However, the PISCES version used in this study does not include organic phosphorus. In the ocean, organic phosphorus can be recycled by bacterial activity into inorganic phosphate that is bioavailable for

plankton growth. Therefore, the inclusion of organic phosphorus in PISCES along with an estimation of organic phosphorus from atmospheric fluxes is a perspective to consider.

- 525 The PISCES version used in this study is based on the Redfield hypothesis that C:N:P ratios in organic cells are fixed. This fixed value determines the nutrient ratio for uptake and has the advantage of simplifying calculations in the 3–D high resolution coupled model and is supported by some observations (Pujo-Pay et al., 2011). However, because the Mediterranean is highly oligotrophic, this Refieldian hypothesis is questioned and the biogeochemical cycles may be determined by non–
- 530 Redfieldian nutrient use. This non-Redfieldian behavior may imply complex nutrient limitations and co-limitations processes (Geider and La Roche, 2002) that can not be studied with the present PISCES version. As of today, there is no version of PISCES that includes the non-Redfieldian biogeochemistry in the Mediterranean. The development and use of such a version of PISCES is a perspective of this work that may help to fully understand nutrient dynamics and growth limitation
- 535 process in the Mediterranean (Saito et al., 2008; Krom et al., 2010). However, this study provides interesting first results on the potential impacts of phosphate atmospheric deposition on the Mediterranean nutrient pool and potential implications on biological productivity. Moreover, the development and qualification of a non–Redfieldian version of the PISCES model may take several years. Plus, even if non–Redfieldian regional Mediterranean biogeochemical models such as ECO3M exist
- 540 (Baklouti et al., 2006), their higher complexity leads also to a hard task, since the sensitivity of such models to parameter values is a delicate question that requires important computing time and data to solve before revisiting our conclusions.

5 Conclusions

- This study is a first approach to quantify the effects of different atmospheric sources of phosphorus 545 to the Mediterranean Sea surface. Our results indicate that contrary to the global ocean, combustion may be dominant over natural dust as an atmospheric source of phosphate for the Mediterranean Basin. This study is the first to examine separately the effects of atmospheric deposition of phosphate from different sources that have different seasonal cycles and deposition patterns over the Mediterranean Sea. According to our low resolution atmospheric model, phosphate deposition
- 550 from combustion (which includes forest fires and anthropogenic activities) is mainly located close to the coasts and has low variability whereas phosphate deposition from dust is episodic and more widespread. The results indicate that combustion sources are dominant in the North of the basin close to the emission sources whereas natural dust deposition is dominant in the South of the basin and is strongly dominant in pelagic areas such as the Middle Ionian and Levantine basins. The study
- 555 of atmospheric model low resolution deposition fluxes over the period 1997–2012 indicate that the dominance of *Pcomb* over *Pdust* in the Mediterranean basin is consistently observed over this time period. The yearly–averaged deposition patterns are constant over the period. The relative effects of

each source are maximal in their areas of maximal deposition and can induce an enhancement of up to 30 % in biological productivity during the period of surface water stratification.

560 In the coastal Adriatic and Aegean Seas that are under strong influence of anthropogenic emissions, we showed that combustion-derived phosphorus deposition may have effects on the biological productivity. It seems that only dust transported through large events can reach and fertilize pelagic waters. However, the pelagic zones far from coastal influence are often highly oligotrophic and co-limited in nutrients. Then, the deposition of one type of nutrient cannot relieve all the nutrient 565 limitations to have strong fertilizing effect.

In spite of the limitations of our study linked to the availability of atmospheric P emission and the limited knowledge on atmospheric mixing processes impacts on bioavailability of deposited PO₄, we showed that atmospheric P deposition is an important source of bioavailable nutrients and has low but significant impacts on marine productivity. Combustion and soil dust sources display contrasted 570 deposition patterns. Therefore, none should be neglected when accounting for atmospheric sources

of nutrients in land and ocean biogeochemical models.

Our study highlights the difficulty to constrain atmospheric deposition in models because very few estimates of the deposition fluxes over the Mediterranean are available. The existing time series cover only very limited areas of the basin and short time periods. Plus, there is, to our knowledge, only

- one experimental study addressing the source apportionment of phosphate deposition. Longo et al. (2014) measured the solubility of P aerosols coming from South and North regions of the Mediterranean and showed that aerosols from Europe deliver more soluble P. Also, Desboeufs et al. (in prep) showed that more than 85 % of of P deposition is brought by combustion aerosols in northern Corsica over the 2008–2011 period. We underline here the need for more deposition measurements in order to better constrain the modeling of such important nutrient sources for the Mediterranean.
 - Further development of atmospheric and oceanic models should be undertaken in order to account for the mixing and chemical processing of the different aerosol sources in the atmosphere and their effect on nutrient solubility in seawater, and for possible deviations from Redfield ratios in the marine biological compartments. Moreover, oceanic simulations taking into account daily atmospheric
- 585 deposition of nutrients from dust and combustion over larger time periods would be necessary to assess the variability of the impacts of these sources on marine biogeochemistry.

Acknowledgements. The PhD grant of C.R. is funded by CEA. R.W. was funded by a Marie Curie IIF project from European Commission (FABIO, grant 628735). This study contributes to MERMEX (Marine Ecoystem Response Mediterranean Experiment; https://mermex.mio.univ-amu.fr) and ChArMEx (the Chemistry-aerosol
 Mediterranean Experiment; http://charmex.lsce.ipsl.fr) projects of the programme MISTRALS (Mediterranean

Integrated Studies at Regional and Local Scales; https://www.mistrals-home.org/).

Appendix A: Statistical evaluation of PISCES vertical profiles

The following Tables and Figures provide an evaluation of the model performances against measurements in different Mediterranean regions obtained from Manca et al. (2004). We provide observed and modeled annually averaged vertical profiles over the year 2005 of phosphate and nitrate and statistical indicators (annual vertical mean and standard deviation, RMSE, normalized and relative bias, Pearson's correlation coefficient R and associated p-value). We point out that the different indicators provide different information. For instance, bias evaluates how mathematically close are modeled and measured values, whereas Pearson's R indicates whether the model reproduces the evolution of

 $600 PO_4$ concentration with depth.

These figures show that the model reproduces on average the vertical distribution of phosphate. In some regions such as the Algerian basin, surface concentration is closer to measurements than deep concentrations (Figure A1). In the South Adriatic and in the Gulf of Lions, phosphate concentration below 200 m is close to the measurements (Figures A4 and A5 show normalized bias of -0.09

and 0.0 respectively). On the other hand, very low bias in the South Adriatic region is paired with low Pearson's R (0.30 in the deep layer) whereas PO_4 concentration evolution with depth is well reproduced in the Algerian basin (R=0.89 and R=0.97 in the intermediate and deep layers) in spite of a mismatch between measured and modeled values.

References

625

- 610 Aghnatios, C., Losno, R., and Dulac, F.: A fine fraction of soil used as an aerosol analogue during the DUNE experiment: sequential solubility in water, decreasing pH step-by-step, Biogeosciences, 11, 4627–4633, doi:10.5194/bg-11-4627-2014, http://www.biogeosciences.net/11/4627/2014/, 2014.
 - Al-Momani, I. F., Tuncel, S., Eler, U., Örtel, E., Sirin, G., and Tuncel, G.: Major ion composition of wet and dry deposition in the eastern Mediterranean basin, Science of The Total Environment, 164, 75–85,
- 615 doi:10.1016/0048-9697(95)04468-G, http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/004896979504468G, 1995.
 - Albani, S., Mahowald, N. M., Winckler, G., Anderson, R. F., Bradtmiller, L. I., Delmonte, B., François, R., Goman, M., Heavens, N. G., Hesse, P. P., Hovan, S. A., Kang, S. G., Kohfeld, K. E., Lu, H., Maggi, V., Mason, J. A., Mayewski, P. A., McGee, D., Miao, X., Otto-Bliesner, B. L., Perry, A. T., Pourmand, A.,
- 620 Roberts, H. M., Rosenbloom, N., Stevens, T., and Sun, J.: Twelve thousand years of dust: the Holocene global dust cycle constrained by natural archives, Clim. Past, 11, 869–903, doi:10.5194/cp-11-869-2015, http://www.clim-past.net/11/869/2015/, 2015.
 - Anderson, L., Faul, K., and Paytan, A.: Phosphorus associations in aerosols: What can they tell us about P bioavailability?, Marine Chemistry, 120, 44–56, doi:10.1016/j.marchem.2009.04.008, http://linkinghub. elsevier.com/retrieve/pii/S0304420309000607, 2010.
 - Aumont, O. and Bopp, L.: Globalizing results from ocean in situ iron fertilization studies: globalizing iron fertilization, Global Biogeochemical Cycles, 20, n/a–n/a, doi:10.1029/2005GB002591, http://doi.wiley.com/ 10.1029/2005GB002591, 2006.
 - Aumont, O., Ethé, C., Tagliabue, A., Bopp, L., and Gehlen, M.: PISCES-v2: an ocean biogeochemical model
- 630 for carbon and ecosystem studies, Geosci. Model Dev., 8, 2465–2513, doi:10.5194/gmd-8-2465-2015, http: //www.geosci-model-dev.net/8/2465/2015/, 2015.
- 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, http://www.ocean-sci.net/11/323/2015/, 2015.
- 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 *ε*Nd distribution in the Mediterranean basins, Biogeosciences, 13, 5259–5276, doi:10.5194/bg-13-5259-2016, http://www.biogeosciences.net/13/ 5259/2016/, 2016a.
- 640 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, http://www. biogeosciences-discuss.net/bg-2016-444/, 2016b.
- Baklouti, M., Faure, V., Pawlowski, L., and Sciandra, A.: Investigation and sensitivity analysis of a mech anistic phytoplankton model implemented in a new modular numerical tool (Eco3M) dedicated to bio geochemical modelling, Progress in Oceanography, 71, 34–58, doi:10.1016/j.pocean.2006.05.003, http:
 //linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079661106000772, 2006.

Basart, S., Pérez, C., Nickovic, S., Cuevas, E., and Baldasano, J. M.: Development and evaluation of the BSC-DREAM8b dust regional model over Northern Africa, the Mediterranean and the Middle East, Tellus B, 64, doi:10.3402/tellusb.v64i0.18539, http://www.tellusb.net/index.php/tellusb/article/view/18539, 2012.

Bergametti, G., Gomes, L., Remoudaki, E., Desbois, M., Martin, D., and Buat-Ménard, P.: Present Transport and Deposition Patterns of African Dusts to the North-Western Mediterranean, in: Paleoclimatology and Paleometeorology: Modern and Past Patterns of Global Atmospheric Transport, edited by Leinen, M. and Sarnthein, M., no. 282 in NATO ASI Series, pp. 227–252, Springer Netherlands, http://link.springer.com/
chapter/10.1007/978-94-009-0995-3_9, dOI: 10.1007/978-94-009-0995-3_9, 1989.

650

665

- Bergametti, G., Remoudaki, E., Losno, R., Steiner, E., Chatenet, B., and Buat-Ménard, P.: Source, transport and deposition of atmospheric phosphorus over the northwestern Mediterranean, Journal of Atmospheric Chemistry, 14, 501–513, http://link.springer.com/article/10.1007/BF00115254, 1992.
- Bosc, E., Bricaud, A., and Antoine, D.: Seasonal and interannual variability in algal biomass and
 primary production in the Mediterranean Sea, as derived from 4 years of SeaWiFS observations:
 MEDITERRANEAN SEA BIOMASS AND PRODUCTION, Global Biogeochemical Cycles, 18, n/a–n/a,
 doi:10.1029/2003GB002034, http://doi.wiley.com/10.1029/2003GB002034, 2004.
 - Bouet, C., Cautenet, G., Bergametti, G., Marticorena, B., Todd, M. C., and Washington, R.: Sensitivity of desert dust emissions to model horizontal grid spacing during the Bodélé Dust Experiment 2005, Atmospheric Environment, 50, 377–380, http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231011013100, 2012.
- Chen, Y., Mills, S., Street, J., Golan, D., Post, A., Jacobson, M., and Paytan, A.: Estimates of atmospheric dry deposition and associated input of nutrients to Gulf of Aqaba seawater, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 112, D04 309, doi:10.1029/2006JD007858, http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10. 1029/2006JD007858/abstract, 2007.
- 670 D'Alessandro, W., Katsanou, K., Lambrakis, N., Bellomo, S., Brusca, L., and Liotta, M.: Chemical and isotopic characterisation of bulk deposition in the Louros basin (Epirus, Greece), Atmospheric Research, 132–133, 399–410, doi:10.1016/j.atmosres.2013.07.007, http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ S0169809513001981, 2013.
 - D'Almedia, G.: A Model for Saharan Dust Transport, Journal of Climate and Applied Meteorology, 25, 903-
- 675 916, doi:10.1175/1520-0450(1986)025<0903:AMFSDT>2.0.CO;2, http://journals.ametsoc.org/doi/abs/10. 1175/1520-0450%281986%29025%3C0903%3AAMFSDT%3E2.0.CO%3B2, 1986.
 - de Fommervault, O. P., Migon, C., Dufour, A., D'Ortenzio, F., Kessouri, F., Raimbault, P., Garcia, N., and Lagadec, V.: Atmospheric input of inorganic nitrogen and phosphorus to the Ligurian Sea: Data from the Cap Ferrat coastal time-series station, Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers, 106, 116–
- 680 125, doi:10.1016/j.dsr.2015.08.010, http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0967063715300194, 2015.
 - Desboeufs, K., Bon Nguyen, E., Chevaillier, S., Triquet, S., Simeoni, O., and Dulac, F.: Fluxes and sources of nutrients and trace metals in atmospheric deposition in the northwestern Mediterranean, Atmospheric Chemistry and Physics, in prep.
- 685 Desboeufs, K. V., Losno, R., and Colin, J. L.: Factors influencing aerosol solubility during cloud processes, Atmospheric Environment, 35, 3529–3537, doi:10.1016/S1352-2310(00)00472-6, http://www.sciencedirect. com/science/article/pii/S1352231000004726, 2001.

Dulac, F., Buat-Ménard, P., Ezat, U., Melki, S., and Bergametti, G.: Atmospheric input of trace metals to the western Mediterranean: uncertainties in modelling dry deposition from cascade impactor data, Tellus B, 41, 362–378, http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1600-0889.1989.tb00315.x/abstract, 1989.

Ethé, C., Basdevant, C., Sadourny, R., Appu, K. S., Harenduprakash, L., Sarode, P. R., and Viswanathan, G.: Air mass motion, temperature, and humidity over the Arabian Sea and western Indian Ocean during the INDOEX intensive phase, as obtained from a set of superpressure drifting balloons, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 107, 8023, doi:10.1029/2001JD001120, http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/
2001JD001120/abstract, 2002.

690

710

Fichaut, M., Garcia, M. J., Giorgetti, A., Iona, A., Kuznetsov, A., Rixen, M., and Group, M.: MEDAR/MEDATLAS 2002: A Mediterranean and Black Sea database for operational oceanography, in: Elsevier Oceanography Series, edited by H. Dahlin, K. Nittis and S. E. Petersson, N. C. F., vol. 69 of *Building* the European Capacity in Operational OceanographyProceedings of the Third International Conference on

- 700 EuroGOOS, pp. 645–648, Elsevier, http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0422989403801071, 2003.
 - Gallisai, R., Peters, F., Volpe, G., Basart, S., and Baldasano, J. M.: Saharan Dust Deposition May Affect Phytoplankton Growth in the Mediterranean Sea at Ecological Time Scales, PLoS ONE, 9, e110762, doi:10.1371/journal.pone.0110762, http://dx.plos.org/10.1371/journal.pone.0110762, 2014.
- 705 Ganor, E. and Mamane, Y.: Transport of Saharan dust across the eastern Mediterranean, Atmospheric Environment (1967), 16, 581–587, doi:10.1016/0004-6981(82)90167-6, http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0004698182901676, 1982.
 - Geider, R. and La Roche, J.: Redfield revisited: variability of C:N:P in marine microalgae and its biochemical basis, European Journal of Phycology, 37, 1–17, doi:10.1017/S0967026201003456, http://www.tandfonline. com/doi/abs/10.1017/S0967026201003456, 2002.
 - Gkikas, A., Hatzianastassiou, N., Mihalopoulos, N., and Torres, O.: Characterization of aerosol episodes in the greater Mediterranean Sea area from satellite observations (2000–2007), Atmospheric Environment, 128, 286–304, doi:10.1016/j.atmosenv.2015.11.056, http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ \$135223101530563X, 2016.

715 Goudie, A.: Desert dust in the global system, Springer, Berlin ; New York, 2006.

- Graham, W. F. and Duce, R. A.: Atmospheric pathways of the phosphorus cycle, Geochimica et Cosmochimica Acta, 43, 1195–1208, doi:10.1016/0016-7037(79)90112-1, http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/ 0016703779901121, 1979.
- Grythe, H., Ström, J., Krejci, R., Quinn, P., and Stohl, A.: A review of sea-spray aerosol source functions using
 a large global set of sea salt aerosol concentration measurements, Atmos. Chem. Phys., 14, 1277–1297, doi:10.5194/acp-14-1277-2014, http://www.atmos-chem-phys.net/14/1277/2014/, 2014.
 - Guerzoni, S., Chester, R., Dulac, F., Herut, B., Loÿe-Pilot, M.-D., Measures, C., Migon, C., Molinaroli, E., Moulin, C., Rossini, P., Saydam, C., Soudine, A., and Ziveri, P.: The role of atmospheric deposition in the biogeochemistry of the Mediterranean Sea, Progress in Oceanography, 44, 147–190, doi:10.1016/S0079-
- 725 6611(99)00024-5, http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079661199000245, 1999.

- Guieu, C., Bonnet, S., Wagener, T., and Loÿe-Pilot, M.-D.: Biomass burning as a source of dissolved iron to the open ocean?, Geophysical Research Letters, 32, L19608, doi:10.1029/2005GL022962, http://onlinelibrary. wiley.com/doi/10.1029/2005GL022962/abstract, 2005.
- Guieu, C., Loÿe-Pilot, M.-D., Benyahya, L., and Dufour, A.: Spatial variability of atmospheric fluxes of metals
 (Al, Fe, Cd, Zn and Pb) and phosphorus over the whole Mediterranean from a one-year monitoring experiment: Biogeochemical implications, Marine Chemistry, 120, 164–178, doi:10.1016/j.marchem.2009.02.004, http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030442030900019X, 2010.
- Guieu, C., Dulac, F., Ridame, C., and Pondaven, P.: Introduction to project DUNE, a DUst experiment in a low Nutrient, low chlorophyll Ecosystem, Biogeosciences, 11, 425–442, doi:10.5194/bg-11-425-2014, http://www.biogeosciences.net/11/425/2014/, 2014.
- 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, http://www.biogeosciences.net/12/7025/2015/, 2015.
- 740 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 1992-2013, Ocean Science Discussions, 12, 1815–1867, doi:10.5194/osd-12-1815-2015, http://adsabs.harvard.edu/abs/2015OcScD..12.1815H, 2015.
 - Hauglustaine, D. A., Balkanski, Y., and Schulz, M.: A global model simulation of present and future ni-
- 745 trate aerosols and their direct radiative forcing of climate, Atmos. Chem. Phys., 14, 11031–11063, doi:10.5194/acp-14-11031-2014, http://www.atmos-chem-phys.net/14/11031/2014/, 2014.
 - Heimburger, A., Losno, R., Triquet, S., Dulac, F., and Mahowald, N.: Direct measurements of atmospheric iron, cobalt, and aluminum-derived dust deposition at Kerguelen Islands, Global Biogeochemical Cycles, 26, GB4016, doi:10.1029/2012GB004301, http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2012GB004301/abstract, 2012.
- 750 20
 - Herut, B., Zohary, T., Krom, M., Mantoura, R. F. C., Pitta, P., Psarra, S., Rassoulzadegan, F., Tanaka, T., and Frede Thingstad, T.: Response of East Mediterranean surface water to Saharan dust: Onboard microcosm experiment and field observations, Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography, 52, 3024–3040, doi:10.1016/j.dsr2.2005.09.003, http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/
- 755 \$0967064505002031, 2005.
 - Izquierdo, R., Benítez-Nelson, C. R., Masqué, P., Castillo, S., Alastuey, A., and Àvila, A.: Atmospheric phosphorus deposition in a near-coastal rural site in the NE Iberian Peninsula and its role in marine productivity, Atmospheric Environment, 49, 361–370, doi:10.1016/j.atmosenv.2011.11.007, http://linkinghub.elsevier. com/retrieve/pii/S1352231011011708, 2012.
- 760 Jickells, T. D.: Global Iron Connections Between Desert Dust, Ocean Biogeochemistry, and Climate, Science, 308, 67–71, doi:10.1126/science.1105959, http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1105959, 2005.
 - Kanakidou, M., Mihalopoulos, N., Kindap, T., Im, U., Vrekoussis, M., Gerasopoulos, E., Dermitzaki, E., Unal, A., Koçak, M., Markakis, K., Melas, D., Kouvarakis, G., Youssef, A. F., Richter, A., Hatzianastassiou,
- 765 N., Hilboll, A., Ebojie, F., Wittrock, F., von Savigny, C., Burrows, J. P., Ladstaetter-Weissenmayer, A.,

and Moubasher, H.: Megacities as hot spots of air pollution in the East Mediterranean, Atmospheric Environment, 45, 1223–1235, doi:10.1016/j.atmosenv.2010.11.048, http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231010010162, 2011.

Kanakidou, M., Duce, R. A., Prospero, J. M., Baker, A. R., Benitez-Nelson, C., Dentener, F. J., Hunter, K. A.,

- 770 Liss, P. S., Mahowald, N., Okin, G. S., Sarin, M., Tsigaridis, K., Uematsu, M., Zamora, L. M., and Zhu, T.: Atmospheric fluxes of organic N and P to the global ocean, Global Biogeochemical Cycles, 26, GB3026, doi:10.1029/2011GB004277, http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2011GB004277/abstract, 2012.
- Kaskaoutis, D. G., Kharol, S. K., Sifakis, N., Nastos, P. T., Sharma, A. R., Badarinath, K. V. S., and Kambezidis,
 H. D.: Satellite monitoring of the biomass-burning aerosols during the wildfires of August 2007 in Greece:
 Climate implications, Atmospheric Environment, 45, 716–726, doi:10.1016/j.atmosenv.2010.09.043, //www.
- sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231010008198, 2011. Koulouri, E., Saarikoski, S., Theodosi, C., Markaki, Z., Gerasopoulos, E., Kouvarakis, G., Mäkelä, T., Hillamo,
- R., and Mihalopoulos, N.: Chemical composition and sources of fine and coarse aerosol particles in the Eastern Mediterranean, Atmospheric Environment, 42, 6542–6550, doi:10.1016/j.atmosenv.2008.04.010, http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231008004469, 2008.
- Krom, M. D., Emeis, K.-C., and Van Cappellen, P.: Why is the Eastern Mediterranean phosphorus limited?, Progress in Oceanography, 85, 236–244, doi:10.1016/j.pocean.2010.03.003, http://www.sciencedirect.com/ science/article/pii/S0079661110000340, 2010.
 - Laurent, B., Marticorena, B., Bergametti, G., Léon, J. F., and Mahowald, N. M.: Modeling mineral dust
- 785 emissions from the Sahara desert using new surface properties and soil database, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 113, D14218, doi:10.1029/2007JD009484, http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10. 1029/2007JD009484/abstract, 2008.
- 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, http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/
- S1463500310001642, 2011.Lejeusne, C., Chevaldonné, P., Pergent-Martini, C., Boudouresque, C. F., and Pérez, T.: Climate change effects on a miniature ocean: the highly diverse, highly impacted Mediterranean Sea, Trends in Ecology
- & Evolution, 25, 250–260, doi:10.1016/j.tree.2009.10.009, http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/
 S0169534709003383, 2010.
 - Locarnini, R. A., Garcia, H. E., Boyer, T. P., Antonov, J. I., and Levitus, S.: World Ocean Atlas 2005, Volume 3: Dissolved Oxygen, Apparent Oxygen Utilization, and Oxygen Saturation [+DVD], NOAA Atlas NESDIS, http://www.vliz.be/nl/imis?module=ref&refid=117383&printversion=1&dropIMIStitle=1, 2006.
- Loÿe-Pilot, M. D., Martin, J. M., and Morelli, J.: Influence of Saharan dust on the rain acidity and atmospheric
 input to the Mediterranean, Nature, 321, 427–428, doi:10.1038/321427a0, http://www.nature.com/nature/journal/v321/n6068/abs/321427a0.html, 1986.
 - Longo, A. F., Ingall, E. D., Diaz, J. M., Oakes, M., King, L. E., Nenes, A., Mihalopoulos, N., Violaki, K., Avila, A., Benitez-Nelson, C. R., Brandes, J., McNulty, I., and Vine, D. J.: P-NEXFS analysis of aerosol phosphorus delivered to the Mediterranean Sea, Geophysical Research Letters, 41, 2014GL060 555,
- 805 doi:10.1002/2014GL060555, http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/2014GL060555/abstract, 2014.

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, http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/ S0079661109000020, 2009.

810 Madec, G.: NEMO ocean engine, http://nora.nerc.ac.uk/164324/, 2008.

- Mahowald, N., Jickells, T. D., Baker, A. R., Artaxo, P., Benitez-Nelson, C. R., Bergametti, G., Bond, T. C., Chen, Y., Cohen, D. D., Herut, B., Kubilay, N., Losno, R., Luo, C., Maenhaut, W., McGee, K. A., Okin, G. S., Siefert, R. L., and Tsukuda, S.: Global distribution of atmospheric phosphorus sources, concentrations and deposition rates, and anthropogenic impacts, Global Biogeochemical Cycles, 22, GB4026, doi:10.1029/2008GB003240, http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2008GB003240/abstract, 2008.
- Mahowald, N. M., Engelstaedter, S., Luo, C., Sealy, A., Artaxo, P., Benitez-Nelson, C., Bonnet, S., Chen, Y., Chuang, P. Y., Cohen, D. D., Dulac, F., Herut, B., Johansen, A. M., Kubilay, N., Losno, R., Maenhaut, W., Paytan, A., Prospero, J. M., Shank, L. M., and Siefert, R. L.: Atmospheric Iron Deposition: Global Distribution, Variability, and Human Perturbations, Annual Review of Marine Science, 1, 245–
- 820 278, doi:10.1146/annurev.marine.010908.163727, http://www.annualreviews.org/doi/abs/10.1146/annurev. marine.010908.163727, 2009.
 - Manca, B., Burca, M., Giorgetti, A., Coatanoan, C., Garcia, M. J., and Iona, A.: Physical and biochemical averaged vertical profiles in the Mediterranean regions: an important tool to trace the climatology of water masses and to validate incoming data from operational oceanography, Journal of Marine
- 825 Systems, 48, 83–116, doi:10.1016/j.jmarsys.2003.11.025, http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ S0924796304000090, 2004.
- Markaki, Z., Oikonomou, K., Koçak, M., Kouvarakis, G., Chaniotaki, A., Kubilay, N., and Mihalopoulos, N.: Atmospheric deposition of inorganic phosphorus in the Levantine Basin, eastern Mediterranean: Spatial and temporal variability and its role in seawater productivity, Limnology and Oceanography, 48, 1557–1568, http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.4319/lo.2003.48.4.1557/abstract, 2003.
- Mayol, E., Jiménez, M. A., Herndl, G. J., Duarte, C. M., and Arrieta, J. M.: Resolving the abundance and air-sea fluxes of airborne microorganisms in the North Atlantic Ocean, Frontiers in Microbiology, 5, doi:10.3389/fmicb.2014.00557, http://journal.frontiersin.org/article/10.3389/fmicb.2014.00557/abstract, 2014.
- 835 Migon, C. and Sandroni, V.: Phosphorus in rainwater: Partitioning inputs and impact on the surface coastal ocean, Limnology and Oceanography, 44, 1160–1165, http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.4319/lo.1999. 44.4.1160/full, 1999.
 - Migon, C., Sandroni, V., and Béthoux, J.-P.: Atmospheric input of anthropogenic phosphorus to the northwest Mediterranean under oligotrophic conditions, Marine Environmental Research, 52, 413–426, http://www. sciencedirect.com/science/article/pii/S0141113601000952, 2001.
 - Minero, F. J. G., Iglesias, I., Jato, V., Aira, M. J., Candau, P., Morales, J., and Tomas, C.: Study of the pollen emissions of Urticaceae, Plantaginaceae and Poaceae at five sites in western Spain, Aerobiologia, 14, 117, doi:10.1007/BF02694195, http://link.springer.com/article/10.1007/BF02694195, 1998.

Monod, J.: Recherches sur la croissance des cultures bactériennes, Hermann, 1958.

840

- 845 Moore, C. M., Mills, M. M., Arrigo, K. R., Berman-Frank, I., Bopp, L., Boyd, P. W., Galbraith, E. D., Geider, R. J., Guieu, C., Jaccard, S. L., Jickells, T. D., La Roche, J., Lenton, T. M., Mahowald, N. M., Marañón, E., Marinov, I., Moore, J. K., Nakatsuka, T., Oschlies, A., Saito, M. A., Thingstad, T. F., Tsuda, A., and Ulloa, O.: Processes and patterns of oceanic nutrient limitation, Nature Geoscience, 6, 701–710, doi:10.1038/ngeo1765, http://www.nature.com/ngeo/journal/v6/n9/full/ngeo1765.html, 2013.
- 850 Moulin, C., Guillard, F., Dulac, F., and Lambert, C. E.: Long-term daily monitoring of Saharan dust load over ocean using Meteosat ISCCP-B2 data: 1. Methodology and preliminary results for 1983–1994 in the Mediterranean, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 102, 16 947–16 958, doi:10.1029/96JD02620, http: //onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/96JD02620/abstract, 1997.
- Moulin, C., Lambert, C. E., Dayan, U., Masson, V., Ramonet, M., Bousquet, P., Legrand, M., Balkanski, Y. J.,
 Guelle, W., Marticorena, B., Bergametti, G., and Dulac, F.: Satellite climatology of African dust transport in the Mediterranean atmosphere, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 103, 13 137–13 144,
 - doi:10.1029/98JD00171, http://doi.wiley.com/10.1029/98JD00171, 1998.
 Myriokefalitakis, S., Nenes, A., Baker, A. R., Mihalopoulos, N., and Kanakidou, M.: Bioavailable atmospheric phosphorous supply to the global ocean: a 3-D global modelling study, Biogeosciences Discussions, pp.
- 860 1–28, doi:10.5194/bg-2016-215, http://www.biogeosciences-discuss.net/bg-2016-215/, 2016.
- Nabat, P., Solmon, F., Mallet, M., Kok, J. F., and Somot, S.: Dust emission size distribution impact on aerosol budget and radiative forcing over the Mediterranean region: a regional climate model approach, Atmospheric Chemistry and Physics Discussions, 12, 17835–17886, doi:10.5194/acpd-12-17835-2012, http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/12/17835/2012/, 2012.
- 865 Nabat, P., Somot, S., Mallet, M., Michou, M., Sevault, F., Driouech, F., Meloni, D., di Sarra, A., Di Biagio, C., Formenti, P., Sicard, M., Léon, J.-F., and Bouin, M.-N.: Dust aerosol radiative effects during summer 2012 simulated with a coupled regional aerosol–atmosphere–ocean model over the Mediterranean, Atmos. Chem. Phys., 15, 3303–3326, doi:10.5194/acp-15-3303-2015, http://www.atmos-chem-phys.net/15/3303/ 2015/, 2015.
- 870 Nenes, A., Krom, M. D., Mihalopoulos, N., Van Cappellen, P., Shi, Z., Bougiatioti, A., Zarmpas, P., and Herut, B.: Atmospheric acidification of mineral aerosols: a source of bioavailable phosphorus for the oceans, Atmospheric Chemistry and Physics, 11, 6265–6272, doi:10.5194/acp-11-6265-2011, http://www. atmos-chem-phys.net/11/6265/2011/, 2011.

Palmiéri, J.: Modélisation biogéochimique de la mer Méditerranée avec le modèle régional couplé NEMO-

- 875 MED12/PISCES, Ph.D. thesis, http://www.theses.fr/2014VERS0061/document, thèse de doctorat dirigée par Dutay, Jean-Claude, Bopp, Laurent et Béranger, Karine Sciences de l'environnement Versailles-St Quentin en Yvelines 2014 2014VERS0061, 2014.
- Palmiéri, J., Orr, J. C., Dutay, J.-C., Béranger, K., Schneider, A., Beuvier, J., and Somot, S.: Simulated anthropogenic CO2 storage and acidification of the Mediterranean Sea, Biogeosciences, 12, 781–802, doi:10.5194/bg-12-781-2015, http://www.biogeosciences.net/12/781/2015/, 2015.
- Paytan, A., Mackey, K. R. M., Chen, Y., Lima, I. D., Doney, S. C., Mahowald, N., Labiosa, R., and Post, A. F.: Toxicity of atmospheric aerosols on marine phytoplankton, Proceedings of the National Academy of Sciences, 106, 4601–4605, doi:10.1073/pnas.0811486106, http://www.pnas.org/content/106/12/4601, 2009.

Piazzola, J., Mihalopoulos, N., Canepa, E., Tedeschi, G., Prati, P., Zarmpas, P., Bastianini, M., Missamou, T.,

885 and Cavaleri, L.: Characterization of aerosols above the Northern Adriatic Sea: Case studies of offshore and onshore wind conditions, Atmospheric Environment, 132, 153–162, doi:10.1016/j.atmosenv.2016.02.044, http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231016301571, 2016.

- Poupkou, A., Markakis, K., Liora, N., Giannaros, T. M., Zanis, P., Im, U., Daskalakis, N., Myriokefalitakis, S., Kaiser, J. W., Melas, D., Kanakidou, M., Karacostas, T., and Zerefos, C.: A modeling study of the im-
- 890 pact of the 2007 Greek forest fires on the gaseous pollutant levels in the Eastern Mediterranean, Atmospheric Research, 149, 1–17, doi:10.1016/j.atmosres.2014.05.015, //www.sciencedirect.com/science/article/ pii/S0169809514002166, 2014.
 - Pujo-Pay, M., Conan, P., Oriol, L., Cornet-Barthaux, V., Falco, C., Ghiglione, J.-F., Goyet, C., Moutin, T., and Prieur, L.: Integrated survey of elemental stoichiometry (C, N, P) from the western to eastern Mediterranean
- Sea, Biogeosciences, 8, 883–899, doi:10.5194/bg-8-883-2011, http://www.biogeosciences.net/8/883/2011/,
 2011.

Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Cusack, M., Pérez, N., Mihalopoulos, N., Theodosi, C., Gerasopoulos, E., Kubilay, N., and Koçak, M.: Variability in regional background aerosols within the Mediterranean, Atmospheric Chemistry and Physics, 9, 4575–4591, doi:10.5194/acp-9-4575-2009, http://www.atmos-chem-phys.
 net/9/4575/2009/, 2009.

- Rea, G., Turquety, S., Menut, L., Briant, R., Mailler, S., and Siour, G.: Source contributions to 2012 summertime aerosols in the Euro-Mediterranean region, Atmospheric Chemistry and Physics, 15, 8013–8036, doi:10.5194/acp-15-8013-2015, http://www.atmos-chem-phys.net/15/8013/2015/, 2015.
- Richon, C., Dutay, J.-C., Dulac, F., Wang, R., Balkanski, Y., Nabat, P., Aumont, O., Desboeufs, K., Laurent,
 B., Guieu, C., Raimbault, P., and Beuvier, J.: Modeling the impacts of atmospheric deposition of nitrogen and desert dust–derived phosphorus on nutrients and biological budgets of the Mediterranean Sea,
 Progress in Oceanography, doi:10.1016/j.pocean.2017.04.009, http://www.sciencedirect.com/science/article/
 pii/S0079661116301811, 2017.
- Ridame, C., Dekaezemacker, J., Guieu, C., Bonnet, S., L'Helguen, S., and Malien, F.: Contrasted Saharan dust
 events in LNLC environments: impact on nutrient dynamics and primary production, Biogeosciences, 11, 4783–4800, doi:10.5194/bg-11-4783-2014, http://www.biogeosciences.net/11/4783/2014/, 2014.
- Saito, M. A., Goepfert, T. J., and Ritt, J. T.: Some thoughts on the concept of colimitation: Three definitions and the importance of bioavailability, Limnology and Oceanography, 53, 276–290, doi:10.4319/lo.2008.53.1.0276, http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.4319/lo.2008.53.1.0276/abstract,
 2008.
- Schwier, A. N., Rose, C., Asmi, E., Ebling, A. M., Landing, W. M., Marro, S., Pedrotti, M.-L., Sallon, A., Iuculano, F., Agusti, S., and others: Primary marine aerosol emissions from the Mediterranean Sea during pre-bloom and oligotrophic conditions: correlations to seawater chlorophyll a from a mesocosm study, Atmospheric Chemistry and Physics, 15, 7961–7976, http://www.atmos-chem-phys.net/15/7961/ 2015/acp-15-7961-2015.html, 2015.
- Tanaka, T., Thingstad, T. F., Christaki, U., Colombet, J., Cornet-Barthaux, V., Courties, C., Grattepanche, J.-D., Lagaria, A., Nedoma, J., Oriol, L., Psarra, S., Pujo-Pay, M., and Van Wambeke, F.: Lack of P-limitation of phytoplankton and heterotrophic prokaryotes in surface waters of three anticyclonic eddies in the stratified

Mediterranean Sea, Biogeosciences, 8, 525–538, doi:10.5194/bg-8-525-2011, http://www.biogeosciences. net/8/525/2011/, 2011.

Turquety, S., Menut, L., Bessagnet, B., Anav, A., Viovy, N., Maignan, F., and Wooster, M.: APIFLAME v1.0: high-resolution fire emission model and application to the Euro-Mediterranean region, Geoscientific Model Development, 7, 587–612, doi:10.5194/gmd-7-587-2014, http://www.geosci-model-dev.net/7/ 587/2014/, 2014.

925

- 930 van der Werf, G. R., Randerson, J. T., Giglio, L., Collatz, G. J., Mu, M., Kasibhatla, P. S., Morton, D. C., DeFries, R. S., Jin, Y., and van Leeuwen, T. T.: Global fire emissions and the contribution of deforestation, savanna, forest, agricultural, and peat fires (1997–2009), Atmos. Chem. Phys., 10, 11707–11735, doi:10.5194/acp-10-11707-2010, http://www.atmos-chem-phys.net/10/11707/2010/, 2010.
- Vincent, J., Laurent, B., Losno, R., Bon Nguyen, E., Roullet, P., Sauvage, S., Chevaillier, S., Coddeville, P.,
 Ouboulmane, N., di Sarra, A. G., Tovar-Sánchez, A., Sferlazzo, D., Massanet, A., Triquet, S., Morales Baquero, R., Fornier, M., Coursier, C., Desboeufs, K., Dulac, F., and Bergametti, G.: Variability of mineral dust deposition in the western Mediterranean basin and south-east of France, Atmos. Chem. Phys., 16, 8749–8766, doi:10.5194/acp-16-8749-2016, http://www.atmos-chem-phys.net/16/8749/2016/, 2016.
- Wang, R., Balkanski, Y., Boucher, O., Ciais, P., Peñuelas, J., and Tao, S.: Significant contribution of
 combustion-related emissions to the atmospheric phosphorus budget, Nature Geoscience, 8, 48–54,
 doi:10.1038/ngeo2324, http://www.nature.com/ngeo/journal/v8/n1/full/ngeo2324.html, 2015a.
- Wang, R., Balkanski, Y., Bopp, L., Aumont, O., Boucher, O., Ciais, P., Gehlen, M., Peñuelas, J., Ethé, C., Hauglustaine, D., Li, B., Liu, J., Zhou, F., and Tao, S.: Influence of anthropogenic aerosol deposition on the relationship between oceanic productivity and warming, Geophysical Research Letters, p. 2015GL066753, doi:10.1002/2015GL066753, http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/2015GL066753/abstract, 2015b.
- Wang, R., Goll, D., Balkanski, Y., Hauglustaine, D., Boucher, O., Ciais, P., Janssens, I., Penuelas, J., Guenet, B., Sardans, J., Bopp, L., Vuichard, N., Zhou, F., Li, B., Piao, S., Peng, S., Huang, Y., and Tao, S.: Global forest carbon uptake due to nitrogen and phosphorus deposition from 1850 to 2100, Global Change Biology, 23, 4854–4872, doi:10.1111/gcb.13766, http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/gcb.13766/abstract, 2017.

Basin	Model mean (σ)	Data mean (σ)	RMSE	normalized bias	% bias
Whole Med.	0.137 (0.04)	0.140 (0.1)	0.06	-0.01	-0.4
West	0.175 (0.03)	0.215 (0.1)	0.08	-0.10	-23
Adriatic	0.155 (0.007)	0.205 (0.04)	0.06	-0.13	-31
Aegean	0.141 (0.02)	0.145 (0.1)	0.10	-0.01	-3
Ionian	0.108 (0.03)	0.094 (0.04)	0.03	0.07	13
Levantine	0.108 (0.2)	0.07 (0.02)	0.04	0.23	38

Table 1. Average chlorophyll *a* concentration (spatial standard deviation in brackets) and statistical indicators(spatial RMSE, normalized and relative bias) for different Mediterranean sub-basins (see Figure 3 for the sub-basins limits). Values are calculated from Figure 1. Coastal areas are filtered out as in Figure 1.

Station	ADIOS	LMDz-INCA (ADIOS period)	LMDz-INCA (2005)
Cap Spartel, Morocco	6.8 (2.7)	2.7 (1.5)	6.3 (4.4)
Cap Béar, France	11 (3.1)	3.4 (4.8)	2.1 (3.8)
Corsica, France	28 (4.6)	3.6 (4.4)	3.1 (3.9)
Mahdia, Tunisia	24 (2.8)	3.7 (1.8)	11.6 (3.3)
Lesbos, Greece	6.0 (2.3)	3.7 (4.1)	18.8 (5.2)
Crete, Greece	9.0 (3.2)	3.3 (2.3)	8.9 (4.1)
Akkuyu, Turkey	10 (3.2)	3.7 (4.0)	14.1 (4.9)
Cavo Greco, Cyprus	4.1 (1.8)	3.6 (3.1)	8.6 (4.3)
Alexandria, Egypt	21 (3.3)	3.4 (2.5)	8.2 (4.1)

Table 2. Dust deposition fluxes (g m⁻² yr⁻¹) measured during the ADIOS campaign (derived from AI measured deposition fluxes considering that dust contains 7 % of AI), simulated by the LMDz–INCA model on the ADIOS period (June 2001 - May 2002) and the simulation period (2005). Values in brackets indicate the geometric standard deviations of monthly fluxes (same restrictions on the number of values as in Figure 2.

Basin	Total P	Pdust	Pcomb	Ref.
East	28			Krom et al., 2010
Whole Med.	11 (9-21)	3.6 (1-10)	7.5 (5-11)	This work
West	9 (6-15)	1.7 (0-5)	7.3 (5-11)	This work
Adriatic	6 (4-16)	0.97 (0-5)	5.1	This work
Aegean	11	2.0 (0-5)	9.0 (6-11)	This work
Ionian	40 (27-71)	20 (5-60)	20 (10-33)	This work
Levantine	11 (7-18)	4.3 (1-14)	7 (4-10)	This work

Table 3. Relative atmospheric contribution (%) to total PO_4 supply in different sub-basins of atmospheric sources (atmospheric inputs/(atmospheric inputs + riverine inputs + Gibraltar inputs)) according to the model. The values in parentheses show the minimum and maximum monthly contributions over the year when variability is more than 3 %. The sub basins are described in Figure 3. Values from Krom et al. (2010) also include river inputs.



0.000 0.025 0.050 0.075 0.100 0.125 0.150 0.175 0.200 0.225 0.250 0.275 0.300 0.325 0.350 0.375 0.400 0.425 0.450 0.475 0.500 mg/m3

Figure 1. Satellite map of average surface chlorophyll *a* concentration from Bosc et al. (2004) (1997–2004, left) and modeled average surface chlorophyll *a* concentration (right). Model and satellite data are filtered for coastal waters (white areas). Additional white areas on the satellite maps are lack of data.



Figure 2. Comparison of modeled and observed monthly geometric mean of total P (*Pdust + Pcomb*) deposition fluxes at the 9 ADIOS stations (Guieu et al., 2010) and soluble PO_4 at Frioul and Cap Ferrat stations (de Fommervault et al., 2015). Each point is the geometric mean of monthly observed and modeled values at the given station over 1 year, namely 2005 for the model and June 2001–May 2002 for the ADIOS observations (only 6 values are available at Alexandria to compute the observed mean and standard deviation, 10 at Mahdia, and 11 at Finokalia) and between 2007 and 2012 for the observations at Frioul and Cap Ferrat stations. Error bars represent the geometric standard deviation on model (y—axis) and measurements (x—axis).



Figure 3. Total seasonal desert dust derived soluble phosphorus deposition (*Pdust*, in 10^{-6} molPO₄ m⁻² season⁻¹) over each season of the year 2005 (molar flux is calculated as mass flux/phosphorus molar weight) from the LMDz–INCA model. Numbers on the maps are the average seasonal deposition fluxes over the whole basin in 10^{-6} molPO₄ m⁻² season⁻¹. In the Summer (JJA) deposition map, we display the different sub regions referred to in the text. In the Automn (SON) map, we display sub regions as defined in Manca et al. (2004): DJ1 is the North Adriatic region, DJ3 is the South Adriatic region and DJ5 is the South Ionian region.



Figure 4. Total seasonal combustion-derived soluble phosphorus deposition (*Pcomb* in 10^{-6} molPO₄ m⁻² season⁻¹) over each season of the year 2005 (molar flux is calculated as mass flux/phosphorus molar weight) from the LMDz–INCA model. Numbers on the maps are the average seasonal deposition fluxes over the basin in 10^{-6} molPO₄ m⁻² season⁻¹.



(a) 2005 average

(b) 1997-2012 average

Figure 5. Map of average *Pdust* proportion in total P deposition for 2005 (left) and 1997–2012 (right). The black line on the right map represents the 50 % *Pdust* proportion limit.



Figure 6. Map of total PO₄ deposition from both *Pdust* and *Pcomb* $(10^{-6} \text{ molPO}_4 \text{ m}^{-2})$ for June 2005. Red and black bars represent average PO₄ deposition (in $10^{-6} \text{ molPO}_4 \text{ m}^{-2})$ from the two sources in each framed area. The limits of the areas are described in Manca et al. (2004) and Figure 3. There is no atmospheric deposition modeled in the Marmara and Black Seas.



Figure 7. Map of maximal relative effects of total (*Pdust+Pcomb*) deposition in June 2005 (on a daily basis) on the surface phosphate concentration (0–10 m). The reference PO_4 concentration values are taken from the REF simulation without atmospheric phosphate deposition. Red and black bars represent average relative effects (%) within the framed areas for each P source. The limits of the areas are described in Manca et al. (2004) and Figure 3. There is no atmospheric deposition modeled in the Marmara and Black Seas.



Figure 8. Average relative effects of total P, *Pdust* and *Pcomb* deposition on surface (0–10 m) chlorophyll *a* concentration for June 2005. There is no atmospheric deposition modeled in the Marmara and Black Seas.



Figure 9. Map of maximal relative effects of total (*Pdust+Pcomb*) deposition on primary production in the surface Mediterranean (0–10 m) in June 2005 (on a daily basis). The reference PO₄ concentration values are taken from the REF simulation without atmospheric phosphate deposition. Barplots represent average relative effects of each source (%) within the framed areas excluding land. The limits of the areas are described in Manca et al. (2004). There is no atmospheric deposition modeled in the Marmara and Black Seas.



P-value	
0.17	
0.04	
0.03	
	P-value 0.17 0.04 0.03

Figure A1. Annually averaged PO_4 vertical profile in the Algerian sub–basin (see map and Manca et al. (2004)) and statistical indicators over different depths. Model values are the blue line (2005 average, Ntot simulation from Richon et al., 2017) and measured values from Manca et al. (2004) are in pink. Horizontal bars and dashed lines indicate spatial standard deviation of observations and model results respectively.



Figure A2. Annually averaged PO_4 vertical profile in the South Levantine sub–basin (see map and Manca et al. (2004)) and statistical indicators over different depths. Model values are the blue line (2005 average, Ntot simulation from Richon et al., 2017) and measured values from Manca et al. (2004) are in pink. Horizontal bars and dashed lines indicate spatial standard deviation of observations and model results respectively.



Figure A3. Annually averaged PO_4 vertical profile in the South Ionian sub–basin (see map and Manca et al. (2004)) and statistical indicators over different depths. Model values are the blue line (2005 average, Ntot simulation from Richon et al., 2017) and measured values from Manca et al. (2004) are in pink. Horizontal bars and dashed lines indicate spatial standard deviation of observations and model results respectively.



Figure A4. Annually averaged PO_4 vertical profile in the South Adriatic sub-basin (see map and Manca et al. (2004)) and statistical indicators over different depth. Model values are the blue line (2005 average, Ntot simulation from Richon et al., 2017) and measured values from Manca et al. (2004) are in pink. Horizontal bars and dashed lines indicate spatial standard deviation of observations and model results respectively.

0.005

0.03

-0.09

-19.43

0.30

0.70

200-500

0.14

0.17

0.002



Figure A5. Annually averaged PO_4 vertical profile in the Gulf of Lions sub-basin (see map and Manca et al. (2004)) and statistical indicators over different depth. Model values are the blue line (2005 average, Ntot simulation from Richon et al., 2017) and measured values from Manca et al. (2004) are in pink. Horizontal bars and dashed lines indicate spatial standard deviation of observations and model results respectively.

0.025

0.01

0.00

-0.48

0.93

0.07

0.015

0.32

200-500

0.32


Figure A6. Annually averaged NO_3 vertical profile in the Algerian sub–basin (see map and Manca et al. (2004)) and statistical indicators over different depths. Model values are the blue line (2005 average, Ntot simulation from Richon et al., 2017) and measured values from Manca et al. (2004) are in pink. Horizontal bars and dashed lines indicate spatial standard deviation of observations and model results respectively.



Figure A7. Annually averaged NO_3 vertical profile in the South Levantine sub–basin (see map and Manca et al. (2004)) and statistical indicators over different depths. Model values are the blue line (2005 average, Ntot simulation from Richon et al., 2017) and measured values from Manca et al. (2004) are in pink. Horizontal bars and dashed lines indicate spatial standard deviation of observations and model results respectively.

0.89

0.38

0.06

11

0.99

0.01

2.48

200-500

2.22

0.64



Figure A8. Annually averaged NO_3 vertical profile in the South Ionian sub-basin (see map and Manca et al. (2004)) and statistical indicators over different depths. Model values are the blue line (2005 average, Ntot simulation from Richon et al., 2017) and measured values from Manca et al. (2004) are in pink. Horizontal bars and dashed lines indicate spatial standard deviation of observations and model results respectively.



Figure A9. Annually averaged NO_3 vertical profile in the South Adriatic sub-basin (see map and Manca et al. (2004)) and statistical indicators over different depth. Model values are the blue line (2005 average, Ntot simulation from Richon et al., 2017) and measured values from Manca et al. (2004) are in pink. Horizontal bars and dashed lines indicate spatial standard deviation of observations and model results respectively.

6.3 Diagnostics supplémentaires

6.3.1 Les effets potentiels du dépôt de particules d'origine biogénique et volcanique

Nous avons choisi de ne pas discuter des effets du dépôt de *Pbap* sur la biogéochimie de la Méditerranée car il nous est impossible de distinguer les effets liés aux particules biogéniques de ceux liés aux particules volcaniques. De plus, comme Pbap est traité comme une source supplémentaire de phosphate et que nos résultats suggèrent que les effets du dépôt de phosphate sur la croissance biologique ne sont significatifs que dans les régions ou P est limitant, on peut faire l'hypothèse que le dépôt de Pbap entraînerait une augmentation de l'activité biologique de surface dans les zones limitées en phosphate (la mer Egée par exemple). Néanmoins, l'analyse des flux de phosphate déposé montre que Pbap peut être une source importante, voire dominante de phosphate atmosphérique dans certaines régions du bassin. Si le contenu en phosphore biodisponible du tephra issu des volcans méditerranéens est faible (P. Allard, Comm. Pers.), certaines études semblent montrer que ce n'est pas le cas pour les particules biogéniques. Ces particules sont composées de matière de différentes origines dont les solubilités sont variables. D'après Ariya et al. (2009), les émissions bactériennes sont complètement insolubles, Mahowald et al. (2008) et Kanakidou et al. (2012) considèrent que les spores fongiques sont 50 % solubles et que les pollens sont 100 % solubles (Hoose et al., 2010). En revanche, dans le modèle 3–D de Myriokefalitakis et al. (2016), les particules biogéniques libèrent en majorité du phosphore organique dissout (DOP). Dans la version du modèle PISCES utilisée pour cette étude, le DOP n'est pas représenté. En effet, la matière organique dans PISCES est représentée uniquement sous forme de carbone particulaire et dissous qui peut être recyclé par respiration bactérienne en nutriments biodisponibles (dont le phosphate) dont la quantité est modulée par le ratio de Redfield. Ainsi, notre hypothèse que le dépôt de particules biogéniques constitue une source de phosphate pour la biogéochimie marine pourrait être cohérente si on considère les effets à long terme du dépôt (après recyclage du DOP en phosphate inorganique). En effet, les études précédentes indiquent que, contrairement à nos premières hypothèses, les particules biogéniques seraient partiellement voire totalement solubles.

La Figure 6.5 montre le dépôt de phosphate calculé avec les hypothèses du tableau 6.1 le long de sections Nord–Sud qui correspondent aux gradients de dépôt de P les plus importants. En effet, les Figures 6.3 et 6.4 montrent que le dépôt de *Pcomb* et *Pbap* est maximal dans les régions côtières du Nord de l'Adriatique et de la mer Egée.

Le phosphore issu des particules biogéniques et volcaniques semble être une source importante de phosphate pour la surface de la Méditerranée. En effet, ces calculs de flux montrent que *Pbap* est dominant par rapport à *Pdust* dans le Nord de l'Adriatique et de la mer Egée pour l'été 2005. Un nouveau calcul de la contribution relative des différentes sources atmosphériques de P aux apports externes totaux de phosphate (Tableau 6.2) est présenté ci-dessous. Ce tableau confirme que le dépôt de phosphore issu des particules biogéniques et volcaniques pourrait être une source de phosphore plus importante que les poussières dans certaines régions. Notamment dans les régions Adriatique et Egée, près des sources principales de *Pbap*. Ainsi, les études précédentes ont montré l'importance des aérosols lithogéniques et issus de la combustion comme sources de nutriments pour la biogéochimie de la Méditerranée, mais il existe d'autres sources dans la région dont les effets ne sont pas encore évalués qui pourraient avoir également des conséquences importantes sur le fonctionnement biogéochimique du bassin.

Chapitre 6. Simulation des effets du dépôt d'aérosols phosphatés issus de poussières et de 180 la combustion sur la biogéochimie de la Méditerranée



FIGURE 6.5 – Dépôt moyen de phosphate (μ mol m⁻² an⁻¹) issu de chacune des sources (*Pdust* en rouge, *Pcomb* en noir et *Pbap* en vert) sur des sections Nord–Sud entre la mer Adriatique et la mer Ionienne (haut) et entre la mer Egée et la mer Levantine (bas). Les moyennes sont calculées sur l'été 2005.

Bassin	Total aerosol	\mathbf{Pdust}	\mathbf{Pcomb}	$\mathbf{P}\mathbf{b}\mathbf{a}\mathbf{p}$	Ref.
Est	28				Krom et al. (2010)
Méditerranée	14 (11-21)	3.4(1-11)	7.0(4-10)	4.0	Cette étude
Ouest	13(10-20)	1.6(0-5)	7.0(4-11)	5.0	Cette étude
Adriatique	8.3 (6-16)	0.9(0-6)	5.0	2.4	Cette étude
Egée	14 (13-16)	1.9(0-6)	8.7 (7-11)	3.6	Cette étude
Ionien	48 (35-75)	17(5-54)	17(10-30)	13(10-16)	Cette étude
Levantin	13 (10-19)	4.2(1-13)	6.4(4-10)	2.8	Cette étude

TABLE 6.2 – Contribution relative du dépôt de phosphore issu de chacune des sources aux apport totaux externes en phosphate (%). La contribution est calculée par : dépôt atmosphérique/(dépôt atmosphérique + apports côtiers + apports de Gibraltar) pour l'ensemble de la Méditerranée et le bassin Ouest (les apports à Gibraltar ne sont pas inclus pour les autres bassins). Les valeurs entre parenthèses représentent le maximum et minimum de contribution mensuelle sur l'année 2005 (pas de valeurs si la variabilité est inférieure à 3 %).

Nous avons choisi de ne pas étudier plus en détail les effets du dépôt de phosphore issu des particules biogéniques et volcaniques car la confusion de ces différentes sources aux propriétés très contrastées dans un même traceur nous paraît être une hypothèse trop forte pour mener une étude fiable. Néanmoins, certains indices nous indiquent que le choix d'une solubilité de 50 % pour Pbap n'est peut-être pas si irréaliste. En effet, notre première hypothèse se basait sur Mahowald et al. (2008) qui concluait qu'une fraction importante des particules d'origine biogénique est très peu soluble. Pourtant, si on considère les hypothèses utilisées par Myriokefalitakis et al. (2016), la solubilité de ces particules pourrait être élevée; en particulier si on considère que le phosphore organique est recyclé en PO_4 . Ces hypothèses révèlent néanmoins la nécessité d'étudier plus en détail la composition des particules biogéniques et leur devenir dans l'eau de mer afin de pouvoir distinguer ses différents composants et leurs propriétés physico-chimiques dans l'atmosphère comme dans l'eau de mer.

6.3.2 Effets du dépôt de phosphate sur la structure de la chaîne trophique

Le modèle PISCES permet de représenter 2 classes de taille dans chaque compartiment planctonique. Des études expérimentales montrent que le dépôt d'aérosol tend à favoriser la croissance des plus petits organismes (Guieu et al., 2014b; Herut et al., 2016). Nous avons voulu tester si le modèle nous permettait de retrouver ces résultats. Pour cela, nous avons calculé un paramètre que nous appelons SCI (Size Class Index). Cet indice permet de détecter s'il existe une différence dans l'augmentation de biomasse des différentes classes de plancton en réaction au dépôt atmosphérique. Il est calculé de la manière suivante :

$$SCI = Fr_{d\acute{e}p\acute{o}t}^{B,D,M} - Fr_{sansd\acute{e}p\acute{o}t}^{B,D,M}$$
(6.3)

Dans cette équation, Fr désigne la fraction de biomasse de la classe de plancton considérée (B pour bactéries, D pour diatomées ou M pour mésozooplancton) au sein de son niveau trophique. Ce coefficient a été calculé pour les fractions de biomasse Diatomées/Phytoplancton total, Mésozooplancton/Zooplancton total et Bactéries/Phytoplancton. Le signe de SCI indique quelle classe voit sa biomasse augmenter le plus fortement suite au dépôt atmosphérique. Un SCI positif indique que les organismes les plus gros ont une croissance plus forte suite au dépôt (respectivement, que le phytoplancton répond plus fortement que les bactéries). Des valeurs négatives indiquent au contraire que les petits organismes ont une croissance plus forte.

La Figure 6.6 montre l'influence du dépôt de chacune des sources atmosphériques de phosphate sur la croissance de chaque classe de plancton. La colonne Pdust (gauche) montre les effets du dépôt de

Chapitre 6. Simulation des effets du dépôt d'aérosols phosphatés issus de poussières et de 182 la combustion sur la biogéochimie de la Méditerranée

phosphate issu de poussières naturelles sur les rapports de biomasses bactéries/phytoplancton (haut), diatomées/phytoplancton total (milieu) et mésozooplancton/zooplancton total (bas). Les colonnes du milieu et de droite indiquent respectivement les effets du dépôt de phosphate issu de la combustion et des particules biogéniques et volcaniques sur les mêmes rapports de biomasses. On observe que les



FIGURE 6.6 – Valeurs du paramètre SCI dans les 10 premiers mètres pour l'été (JJA) 2005 dans les 3 simulations.

valeurs de SCI sont globalement très faibles. Ceci indique que le dépôt de phosphate impacte la croissance de chacune des classes de plancton de manière similaire. Seul le dépôt de *Pcomb* semble entraîner une croissance plus importante de la biomasse de bactéries par rapport au phytoplancton dans la mer Egée et une croissance plus importante des plus gros organismes (diatomées et mésozooplancton) dans la mer Adriatique. Néanmoins, les valeurs absolues du paramètre SCI ne dépassent pas 3 %. Ces valeurs montrent que suite au dépôt de *Pcomb*, l'augmentation de biomasse moyenne des bactéries pour l'été 2005 est jusqu'à 3 % plus forte que l'augmentation de biomasse de phytoplancton. De la même manière, en Adriatique, l'augmentation de biomasse moyenne de mésozooplancton et diatomées pour l'été 2005 est environ 1 à 2 % plus forte que l'augmentation de biomasse du microzooplancton et du nanophytoplancton.

Ces résultats semblent en contradiction avec les résultats expérimentaux qui montrent une augmentation très nette de la croissance et de la proportion des plus petites classes de plancton suite au dépôt d'aérosols. En effet, une étude en laboratoire de Pulido-Villena et al. (2008) montre que l'abondance bactérienne dans les eaux méditerranéennes peut être multipliée par 1,5 suite au dépôt de poussières. Bien que des changements d'abondance si importants ne soient pas observés dans des conditions plus réalistes (Pulido-Villena et al., 2014), les résultats issus de notre modèle semblent très faibles. Par ailleurs, la concentration de bactéries n'est pas représentée explicitement dans le modèle PISCES mais calculée *a posteriori* à partir des concentrations de zooplancton. De plus, la dynamique du zooplancton est plus lente que celle des bactéries et la réponse de la biomasse zooplanctonique aux perturbations est plus lente et plus faible que celle des bactéries. Par conséquent, cette façon de calculer la biomasse bactérienne amène des résultats qui sous estiment probablement la réalité. Les réactions similaires des 2 classes de phyto et zooplancton sont sûrement liées à la nature redifieldienne de PISCES. En effet, dans un modèle de type Monod comme PISCES, la croissance planctonique est limitée par les concentrations en nutriments selon une formulation de type Michaëlis-Menten (voir les équations de la Section 3.2.1.1). Selon cette formulation, le taux de croissance planctonique est linéaire en fonction de la concentration en nutriments lorsque celles-ci sont faibles (inférieures à la constante de demi-saturation). Or, en Méditerranée, les concentrations en nutriments sont suffisamment faibles pour que la réponse du plancton à un apport supplémentaire de nutriments par l'atmosphère soit linéaire. Ainsi, les variations des taux de croissance des diatomées et du nanophytoplancton sont les mêmes en réponse au dépôt atmosphérique. Ceci explique les faibles valeurs de SCI observées.

Ces résultats pourraient être différents si le modèle PISCES était non redfieldien. En effet, dans ce cas, l'utilisation d'un nutriment pour la croissance planctonique ne se ferait plus en fonction du ratio fixe de Redfield, mais chaque nutriment serait utilisé par le phytoplancton indépendamment des concentrations des autres nutriments. Les limitations en nutriments pour chaque compartiment phytoplanctonique risquent de varier ainsi que les réponses de ces compartiments aux apports externes de nutriments.

Si le dépôt atmosphérique de phosphate semble avoir des effets similaires sur les différentes classes de taille de plancton, cette étude permet tout de même de représenter la structure de la chaîne trophique du modèle. La Figure 6.7 montre le profil vertical de la proportion de diatomées dans le phytoplancton total à la station DYFAMED au mois de février et au mois de juin 2005 dans chacune des simulations.

Au mois de février, le nanophytoplancton est largement dominant en surface et les diatomées ne re-



(a) Proportion de diatomées en février 2005

(b) Proportion de diatomées en juin 2005

FIGURE 6.7 – Profils verticaux de la proportion de diatomées en février et juin 2005.

présentent que 8 % de la biomasse du phytoplancton dans les 200 premiers mètres et environ 20 % entre 300 et 500 mètres. Au mois de juin, les diatomées sont quasi inexistantes dans les 20 premiers mètres, mais leur proportion augmente fortement au niveau du maximum de chlorophylle (entre 50 et 80 m). Dans cette zone, les diatomées peuvent représenter jusqu'à 40 % de la biomasse de phytoplancton.

On observe également en février une proportion fixe de 40 % de mésozooplancton dans les 200 pre-

Chapitre 6. Simulation des effets du dépôt d'aérosols phosphatés issus de poussières et de 184 la combustion sur la biogéochimie de la Méditerranée

miers mètres (Figure 6.8). Le mésozooplancton est largement dominant en profondeur. En revanche, au mois de juin, il semble que les gros organismes zooplanctoniques soient dominants, excepté dans la zone de maximum de chlorophylle. Ces résultats montrent que la biomasse de microzooplacton augmente grâce au broutage du phytoplancton dans la zone du DCM.





FIGURE 6.8 – Profils verticaux de la proportion de mésozooplancton en février et juin 2005.

D'une manière générale, le dépôt de phosphate ne semble pas avoir d'effet significatif sur la structure de la chaîne tropique à la station DYFAMED. En revanche le dépôt d'azote semble faire doubler la proportion de diatomées au niveau du DCM au mois de juin (Figure 6.7b) indiquant une possible limitation des diatomées en nitrate dans cette zone.

Dans ce chapitre de nouvelles sources atmosphériques de phosphate dont l'importance en Méditerranée a été suggérée dans la littérature ont été sélectionnées. Puis, le modèle PISCES a été ajusté afin de modéliser les effets de ces nouvelles sources de nutriments sur la biogéochimie marine. Les simulations de l'année 2005 effectuées ont permis de montrer que les effets du dépôt de phosphate en Méditerranée dépendent du flux déposé, de la région, de la saison mais aussi de la source. En effet, le phosphate issu de la combustion (anthropique et naturelle) est particulièrement soluble et se dépose en majorité près des côtes du Nord du bassin tandis que le phosphate issu de sources naturelles a une solubilité très faible et se dépose en majorité dans le Sud du bassin. Par ailleurs, les résultats suggèrent que le dépôt atmosphérique n'influence pas la structure de la chaîne trophique dans le modèle. Néanmoins, cette étude a permis de montrer que les petites classes de tailles de plancton sont largement dominantes en Méditerranée. Les travaux effectués jusqu'ici ont permis de montrer qu'il était possible de mettre en évidence une multitude d'effets du dépôt d'aérosols sur les cycles biogéochimiques de la Méditerranée grâce au modèle NE-MOMED12/PISCES. Les simulations effectuées jusqu'ici sont représentatives de conditions climatiques actuelles. Or la Méditerranée est un point chaud du changement climatique. En particulier, les projections climatiques pour le siècle à venir montrent que la température et la salinité de la Méditerranée devraient augmenter. Ceci pourrait avoir des conséquences importantes sur la biogéochimie du bassin. C'est ce qui motive l'étude suivante dans laquelle les conséquences des changements climatiques sur la biogéochimie de la Méditerranée ainsi que sa sensibilité au dépôt atmosphérique dans ces futures conditions sont étudiées.

Chapitre 7

Un aperçu du futur : Inclusion du dépôt d'aérosols dans un scénario d'évolution de la Méditerranée.

Ce chapitre a pour objectif d'étudier les effets des modifications physiques et biogéochimiques liées aux changements climatiques sur la sensibilité de la Méditerranée aux dépôts atmosphériques. Néanmoins, les évolutions des cycles biogéochimiques en Méditerranée au cours du siècle à venir sont encore aujourd'hui mal caractérisées. C'est pourquoi, dans un premier temps, nous avons produit une simulation des effets des changements climatiques sur les cycles biogéochimiques et la production biologique tout au long du 21ème siècle à l'échelle de l'ensemble de la mer Méditerranée. Pour cela, nous avons utilisé le modèle NEMOMED8/PISCES, pour lequel existent des forçages dynamiques et biogéochimiques correspondant à un scénario du GIEC (A2) de changement climatique. Ce scénario prédit une forte augmentation de la température et de la salinité des eaux méditerranéennes entraînant une forte stratification. Avec notre simulation nous proposons une quantification de l'évolution des apports externes de nutriments, ainsi que de la productivité du bassin et les limitations en nutriments qui lui sont associés. Ces travaux ont fait l'objet d'une publication (Richon et al. soumis à Biogeosciences). Par la suite, en continuité de nos travaux précédents sur l'impact du dépôt atmosphérique, nous avons étudié la sensibilité présente et future de la surface du bassin au dépôt d'azote naturel et anthropique et de phosphate issu des poussières naturelles

7.1 Article : Réponse de la biogéochimie de la Méditerranée au scénario A2 de changement climatique

Dans cet article, nous proposons de caractériser les effets du changement climatique grâce, pour la première fois, à un scénario d'évolution des conditions physiques qui couvre l'ensemble du 21ème siècle et l'ensemble du bassin méditerranéen. Giorgi (2006) désigne la région méditerranéenne comme un point chaud du changement climatique. En effet, cette région au climat marqué par une saison chaude et sèche et une saison d'hiver qui comprend parfois d'intenses épisodes pluvieux est considérée comme particulièrement sensible aux évolutions du climat. Il est donc apparu important d'évaluer pour la première fois dans cet article la sensibilité de la biogéochimie de la Méditerranée à un scénario de changement climatique qui, d'après Adloff et al. (2015) pourrait avoir d'importantes conséquences sur la circulation des masses d'eau.



FIGURE 7.1 – Différentes trajectoires d'émission de gaz à effet de serre décrits par le GIEC. Figure extraite de GIEC (2000). Le scénario A2 (graphe b) est utilisé dans ce chapitre.

Pour cela, les forçages produits par Adloff et al. (2015) qui reproduisent les évolutions des conditions atmosphériques et des décharges côtières en Méditerranée entre 2000 et 2100 ont été utilisés. Les forçages sont construits d'après le scénario A2 du GIEC (GIEC, 2000). Lors de la mise en place de ces scénarios, le scénario A2 était le plus pessimiste car il ne prévoit aucune diminution des émissions de gaz à effet de serre d'ici la fin du siècle et même une augmentation quasi–linéaire des émissions (ce scénario est également appelé "business as usual"). Il est basé notamment sur les hypothèses d'une augmentation constante de la population mondiale et d'un développement économique basé sur des stratégies régionales (chaque pays prend les décisions économiques basées sur des intérêts nationaux et régionaux). Les différents scénarios d'émission de dioxyde de carbone sont décrits dans la Figure 7.1. Un rapport plus récent du GIEC (GIEC, 2013) a permis la création des scénarios RCP (pour Representative Concentration Pathways). Ces scénarios représentent l'évolution des concentrations moyennes de CO_2 dans l'atmosphère au cours du 21ème siècle. Ces nouveaux scénarios diffèrent des précédents car les émissions et la capture de CO_2 grâce à de nouvelles technologies peuvent influencer la concentration atmosphérique moyenne. Néanmoins, les forçages climatiques correspondant aux scénarios RCP sur la région méditerranéenne ne sont pas dispo-

7.1. Article : Réponse de la biogéochimie de la Méditerranée au scénario A2 de changement climatique

nibles au moment de cette étude. Nous utilisons donc les seuls forçages physiques disponibles qui sont ceux décrits dans Adloff et al. (2015) et qui correspondent au scénario A2.

Dans cet article, un seul scénario d'évolution pour chaque forçage est utilisé. Les différents forçages dynamiques et biogéochimiques sont décrits. Ensuite, les effets de l'évolution de ces forçages sur la température, la salinité, la stratification et les sources et puis de nutriments sont évalués à l'échelle de l'ensemble du bassin. Puis, les évolutions des concentrations moyennes des nutriments principaux (nitrate et phosphate) et des biomasses planctoniques tout au long du siècle sont évaluées. Enfin, des bilans de la productivité de surface pour les périodes Présent et Futur sont effectués.

Manuscript prepared for Biogeosciences with version 2015/09/17 7.94 Copernicus papers of the LATEX class copernicus.cls. Date: 8 November 2017

Mediterranean Sea biogeochemical response to the transient SRES-A2 climate change scenario

Camille Richon¹, Jean-Claude Dutay¹, Laurent Bopp⁴, Briac Le Vu², James Orr¹, Samuel Somot³, François Dulac¹, and Florence Sevault³

 ¹LSCE/IPSL, Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, CEA-CNRS-UVSQ, Gif-sur-Yvette, France
 ²LMD (Laboratoire de Météorologie Dynamique), Palaiseau, France
 ³CNRM UMR 3589, Météo-France/CNRS, Toulouse, France

Correspondence to: Camille Richon (camille.richon@lsce.ipsl.fr)

Abstract. The Mediterranean Sea is a climate change hot--spot. Increasing greenhouse gas emissions are projected to lead to a significant warming of Mediterranean Sea waters, as well as major changes in its circulation, but the subsequent effects of such changes on marine biogeochemistry are still uncertain. We perform transient simulations with the coupled high resolution model

- 5 NEMOMED8/PISCES using the IPCC SRESA2 scenario and corresponding Atlantic and coastal nutrient inputs in order to investigate the changes in nutrient concentrations and biological productivity in response to climate change. Our results indicate that nitrate is accumulating in the Mediterranean Sea over the 21st century, whereas no tendency for phosphorus is found. These contrasted variations result from an unbalanced nitrogen-to-phosphorus input from external sources and have
- 10 consequences on phytoplankton nutrient limitation. In addition, phytoplankton net primary productivity is reduced by 10 % in 2090s in comparison to the present state, with reductions of up to -50 % in some regions such as the Aegean Sea as a result of nutrient limitations and vertical stratification. This article is a first step in the study of transient climate change effects on the Mediterranean biogeochemistry, but calls for more efforts to represent the evolution of physical and biogeochemical
- 15 forcings on the oligotrophic Mediterranean.

1 Introduction

The Mediterranean basin is enclosed by three continents, with mountains, deserts, rivers, and industrialized cities. This area is known as one of the most oligotrophic marine environment in the world (Béthoux et al., 1998). Because of the high anthropogenic pressure and low biological productivity,

20 this region is predicted to be highly sensitive to future climate change impacts (Giorgi, 2006). Records of the past evolutions of the Mediterranean circulation show that the Mediterranean has undergone abrupt changes in its circulation patterns over ancient times. In particular, high stratification events, characterized by the preservation of organic matter in the sediment, known as sapropels, have been recorded through the last 10 000 years. This accumulation of organic matter in the sediments

- 25 is interpreted as the result of a strong stratification of the water column leading to sub-oxic deep layers (e.g. Rossignol-Strick et al., 1982; Rohling, 1991, 1994; Vadsaria et al., 2017). In more recent times, severe winter conditions lead to changes in deep water formation such as the Eastern Mediterranean Transient (EMT) event that occurred during the early nineties (see Theocharis et al., 1999; Lascaratos et al., 1999; Nittis et al., 2003; Velaoras and Lascaratos, 2010; Roether et al., 2014). Also,
- 30 changes in the North Ionian Gyre circulation triggered the Bimodal Oscillating System (BiOS) that influences phytoplankton bloom in the Ionian Sea (Civitarese et al., 2010). The modifications of water transport lead to modified nutrient distribution that can alter local productivity. These events show that a semi–enclosed basin with short residence time of water such as the Mediterranean is highly sensitive to climate conditions and that changes in these conditions can trigger important circulation 35 changes ultimately leading to changes in the biogeochemistry.
- The Mediterranean is connected to the global ocean by the narrow Strait of Gibraltar that contributes significantly to its water and nutrient budgets (e.g. Gómez, 2003; Huertas et al., 2012). Future climate projections yield an increase in temperature and a decrease in precipitations over the Mediterranean region (IPCC, 2013) leading to warmer and saltier sea (Somot et al., 2006). As a result of
- 40 these changes, the Mediterranean thermohaline circulation (MTHC) may change. Stratification index increases in high-emission scenarios (Somot et al., 2006; Adloff et al., 2015). This may have significant impacts on marine productivity (Herrmann et al., 2014). If the weakening of the MTHC is confirmed, the reduction of vertical mixing may reduce nutrient supply in the upper layer of the Mediterranean that are essential for phytoplankton to bloom (d'Ortenzio and Ribera d'Alcalà, 2009;
- 45 Herrmann et al., 2013; Auger et al., 2014). Primary productivity in the ocean is influenced by water circulation that brings together available nutrients and phytoplankton (Harley et al., 2006). Changes in oceanic circulation such as modification of vertical mixing can have dramatic effects on plankton community dynamics and ultimately on the productivity of the entire oceanic food web (Klein et al., 2003; Civitarese et al., 2010). Few studies
- 50 have investigated the sensitivity of the oligotrophic Mediterranean Sea to future climate change (e.g. Herrmann et al., 2014, for the northwestern Mediterranean). Lazzari et al. (2014) investigated the effects of the A1B SRES (Special Report on Emissions Scenarios) moderate climate change scenario on the Mediterranean biological productivity and plankton communities. They performed short (10 years) simulations at the beginning and the end of the 21st century and found a decreasing trend
- 55 of phytoplankton biomass in response to this climate change scenario. Macias et al. (2015) simulated a "baseline" of expected consequences of climate change alone on the Mediterranean primary productivity. They found that according to the RCP 4.5 and RCP 8.5 scenarios, integrated primary productivity over the eastern Mediterranean basin may increase as a result of density changes. However, the response of the Mediterranean biogeochemistry to transient climate and biogeochemical
- 60 change scenarios has never been evaluated.

Being a semi enclosed oligotrophic basin, the Mediterranean is highly sensitive to external nutrient inputs. Their origins are mainly from coastal runoff, river discharges (Ludwig et al., 2009), Atlantic inputs at Gibraltar (Gómez, 2003), and atmospheric deposition (Richon et al., 2017a, b). This study aims at understanding the biogeochemical response of the Mediterranean to a "business–as–usual"

- 65 climate change scenario throughout the 21st century. For this purpose, we use the high resolution coupled physical-biogeochemical model NEMOMED8/PISCES. We model the evolution of biogeochemical tracers (nutrients and chlorophyll–a concentrations, plankton biomass, primary production) under the A2 SRES climate change scenario for the 21st century (IPCC, 2000). The choice of the A2 scenario was driven by the availability of daily 3–D forcings for the biogeochemical model, more scenarios would be necessary in order to perform an ensemble of simulations.
- This article is organized as follows: the coupled model, forcings and the different simulations are first described. Then, in section 3.1, we evaluate briefly the biogeochemical model and present the evolution of the physical and biogeochemical forcings. In section 3.3, we expose the inter--annual evolution of the main nutrients and the biogeochemical budgets in present and future conditions and discuss their impact on the biogeochemistry of the Mediterranean Sea.

2 Models, forcings and experiments

2.1 The ocean model

The oceanic model is NEMO (Madec, 2008) in a regional configuration over the Mediterranean Sea (NEMOMED8 configuration Beuvier et al., 2010). The NEMOMED8 grid has an horizontal resolu-

80 tion of 1/8° stretched in latitude that is to say with a resolution from 9 km in the North to 12 km in the South of the domain. The model has 43 vertical levels with varying thickness (from 6 m at the top to 200 m at the bottom). The Atlantic boundary is closed at 11°W and tracers are introduced in a buffer zone between 11°W and 6°W.

Air-sea fluxes (momentum, heat, water) and river discharges used to force NEMOMED8 are pre-

85 scribed by the atmospheric Regional Climate Model ARPEGE–Climate (Déqué et al., 1994; Gibelin and Déqué, 2003) using a global and stretched grid. The model has a 50 km horizontal resolution over the area of interest.

ARPEGE–Climate is itself driven by greenhouse gases (GHG) and aerosol forcings following the observed (up to year 2000) and SRES–A2 scenario and by SST coming from a previously run CNRM–

- 90 CM coupled GCM (for General Circulation Model) simulation (Royer et al., 2002). In addition, the ocean component of CNRM–CM (a low resolution NEMO version) provides the near–Atlantic conditions (3–D potential temperature and salinity) for NEMOMED8. The various forcings and the modeling chain from the GCM to the ocean regional model are described in details in Somot et al. (2006) and Adloff et al. (2015).
- 95 Finally, the NEMOMED8 simulation includes an historical period (HIS, 1980--2000) and a scenario

period (A2, 2001–2100) following the SRES–A2 hypothesis. Note that the NEMOMED8 simulation (ocean physics and forcings) used here corresponds to one of the simulations used and studied in Adloff et al. (2015). More specifically the simulations labeled HIS and A2 in their Table 1. This physical run has already been used to study climate change impacts on Mediterranean marine ecosystems (Jordà et al., 2012; Hattab et al., 2014; Albouy et al., 2015; Andrello et al., 2015).

- This physical model is coupled to the biogeochemical model PISCES (Aumont and Bopp, 2006), already used for investigations in the Mediterranean basin (Palmieri et al., 2015; Richon et al., 2017a, b). This Monod–type model (Monod, 1958) has 24 compartments including 2 phytoplankton (nanophytoplankton and diatoms) and 2 zooplankton classes (microzooplankton and mesozooplank-
- 105 ton). Phytoplankton growth is limited by the external concentration of five different nutrients: nitrate, ammonium, phosphate, silicic acid and iron. In this version of PISCES, elemental ratios of C:N:P are fixed to a constant (122:16:1). This type of model is called redfieldian. The biogeochemical model is ran afterhand in offline mode: biogeochemical quantities being passive tracers, they are transported during the simulation with PISCES by an advection–diffusion equation using dynamical
- 110 fields (velocities, mixing coefficients...) beforehand calculated by the dynamical model NEMO.

Main features of the circulation under the A2 scenario

The impacts of climate change on the Mediterranean Sea physics (SST, SSS, surface circulation, deep convection and thermohaline circulation, sea level) are detailed in Adloff et al. (2015) and are therefore out of the scope of the current study. In particular, changes in temperature and precipitation

- 115 in the A2 scenario lead to increased evaporation in the basin. River and Black Sea freshwater inputs decrease along with total precipitation. This consequently leads to a significant increase in Gibraltar net transport (+0.018 Sv). Temperature and salinity increase strongly, leading to a decrease in surface density. Average sea surface temperature of the Mediterranean rises up to 3 K by the end of the century. However, the temperature rise is not homogeneous in the basin, regions such as the Balearic,
- Aegean, Levantine and North Ionian undergo a more intense warming.In the A2 simulation, the entire Mediterranean basin is foreseen to become more stratified by 2100 and deep water formation is generally reduced.

2.2 Boundary and initial physical and biogeochemical conditions

All simulations begin from a restart of an historical run starting in January 1965 following a spin–up
of more than 115 years done with a loop of the years 1966 to 1981 for the physical forcings and the river nutrients.

External nutrients supply for the biogeochemical model are inputs from the Atlantic and from Mediterranean rivers. Atlantic inputs are prescribed by the water exchanges at the Strait of Gibraltar in the NEMO circulation model and by the concentrations of biogeochemical tracers in the buffer

130 zone. Nutrient concentrations in the buffer zone are prescribed from a global ocean climate projec-

tion using the A2 simulation values from IPSL–CM5–LR (Dufresne et al., 2013) performed in the frame of the CMIP5 project (see Taylor et al., 2012). Nutrient concentrations in the buffer zone are relaxed to these values with a time constant of one month.

- Nutrients inputs from river are derived from Ludwig et al. (2009) before 2000. For the 21st century,
 we use the estimations for nutrient discharge proposed by Ludwig et al. (2010) of the "Business As Usual" scenario from the Millenium Ecosystem Assessment (MEA) (Cork et al., 2005) which gives nitrate and phosphate discharge per subbasin in 2030 and 2050. Yearly values are build by linear interpolation between 2000 and 2030 and between 2030 and 2050, then stay constant from 2050 to 2100. A seasonal variability coming from the four most important rivers for Mediterranean
- 140 and Black Sea (Rhône, Po, Ebro and Danube) is also included. According to Ludwig et al. (2010), the future trends in nutrient discharges from the major rivers of the Mediterranean stay within the inter–annual variability of the past 40 years. However, if the riverine nutrient input is not drastically changed at the basin scale, Ludwig et al. (2010) point out some significant changes in the nutrient and water budget in specific regions. In particular, according to their scenario, the northern part of
- 145 the Mediterranean has decreasing trends in NO₃ discharge whereas it is increasing in the southeastern Levantine. Freshwater discharges from Ludwig et al. (2010) are based on the SESAME model reconstruction and differ from the ARPEGE–Climate model we use in this study. This may lead to incoherent water and nutrient discharges but the nutrient discharges from Ludwig et al. (2010) are the only available values and the SESAME model is not coupled with NEMO/PISCES.
- 150 Initial nutrient concentrations in the Mediterranean come from the SeaDataNet database (Schaap and Lowry, 2010) and initial nutrient concentrations in the buffer zone are prescribed from World Ocean Atlas (WOA) (Locarnini et al., 2006). Salinity and temperature are initialized from the MEDATLAS II climatology Fichaut et al. (2003).

2.3 Simulation set-up

- 155 All simulations are performed for 120 years (from 1980 to 2100). The control run ("CTRL") is performed with present–day conditions forcings. The future simulation is called "HIS/A2" as in Adloff et al. (2015). "HIS" is the name of the historical period (in our case between 1980 and 2000), and "A2" is the name of the 2001–2100 scenario simulation. It uses the general circulation forced with the A2 scenario conditions between 2001 and 2100.
- 160 In order to quantify separately the effects of climate and biogeochemical forcings, we performed 2 additional control simulations: "CTRL_R" with climatic conditions corresponding to present day conditions and river nutrient discharge from Ludwig et al. (2010), and "CTRL_RG" with climatic conditions corresponding to present day conditions, river nutrient discharge from Ludwig et al. (2010), and Atlantic buffer zone concentrations from Dufresne et al. (2013). Table 1 describes the
- 165 different simulations. The effects of external nutrient inputs independent of climate effect are derived by CTRL_R-CTRL and CTRL_RG-CTRL.

Name	Dynamics (NEMO years)	Buffer zone concentrations	River inputs
CTRL	1966–1981	1966–1981	1966-1981
CTRL_R	1966–1981	1966–1981	1980-2100
CTRL_RG	1966–1981	1980–2100	1980–2100
HIS/A2	1980–2100	1980–2100	1980-2100

Table 1. Description of the simulations. The years indicate the forcing years throughout the 120 years of simulation. The cycles are repeated in the CTRL simulations.

3 Results

3.1 Evaluation of the NEMOMED8/PISCES model

- NEMOMED8 has already been used in a number of regional Mediterranean Sea modeling studies
 either in hindcast mode (Beuvier et al., 2010; Herrmann et al., 2010; Soto-Navarro et al., 2015; Dunić et al., 2016) or scenario mode (Adloff et al., 2015). It satisfyingly produces the main characteristics of the Mediterranean Sea circulation. Evaluation of the HIS simulation provided in Adloff et al. (2015) shows that the main physical characteristics of the Mediterranean are produced, in spite of a too cold upper layer (1 K colder than observations) and too little stratification in comparison to observations. This cold bias is not corrected for our simulations.
- The regional NEMOMED physical model has already been coupled to the biogeochemical model PISCES on a 1/12° grid horizontal resolution (Palmieri et al., 2015; Richon et al., 2017a, b), but no future climate simulation have yet been performed. As it is the first study coupling NEMOMED8 with PISCES, we compared the main biogeochemical features of our control simulation with avail-
- 180 able data. Figure 1 shows the surface average chlorophyll concentration in the first 10 meters from simulations CTRL, HIS, and from satellites estimations. The model correctly reproduces the main high–chlorophyll regions such as the Gulf of Lions and coastal areas. The West to East gradient of productivity is also reproduced by the model with values that are in agreement with the satellite estimation. Moreover, this Figure shows that chlorophyll produced by the CTRL is stable over time.
- 185 The model fails however to reproduce the observed chlorophyll–rich areas in the Gulf of Gabes and at the Nile mouth. This discrepancy is probably linked with insufficient nutrient discharges from coastal runoff in these regions. Even though the satellite estimates are uncertain in the coastal areas, the model seems to underestimate chlorophyll production in those regions.
- The vertical distribution of NO₃ and PO₄ over a section crossing the Mediterranean from East 190 to West as well as chlorophyll concentration profiles are shown in appendix. In spite of some underestimation of nutrient concentrations that are probably linked with the features of the simulated intermediate and deep waters characteristics, the PISCES model reproduces the main characteristics of the Mediterranean biogeochemistry that are a salient West to East gradient in nutrient concen-



Figure 1. Average surface chlorophyll concentration from the CTRL (top), HIS (bottom left) and satellite estimations (MyOcean Dataset 1997–2012, bottom right).

trations, low surface nutrient concentrations and deep chlorophyll maximum (DCM). The average

- 195 chlorophyll concentration at the DYFAMED station in the first 200 m is 191 ± 195 10⁻⁹g L⁻¹ (average over the 1991–2005 period), the model value for the HIS period is 156 ± 82 10⁻⁹g L⁻¹. These reasonable performance support our efforts to investigate the evolution of the Mediterranean biogeochemistry under the A2 climate change scenario with this modeling platform. In particular, the HIS simulation reproduces very well the thermohaline circulation in the Adriatic and Ionian basins (see Adloff et al., 2015).
- 200 Auton et al., 2013).

3.2 Evolution of physical conditions

(Somot et al., 2006; Adloff et al., 2015).

3.2.1 Temperature and salinity evolution

Average surface heat and salt content (expressed as temperature and salinity) evolution in the entire basin along the control and scenario simulations are shown in Figure 2. Climate evolutions triggered
by greenhouse gases emissions in the A2 scenario result in a strong increase in the Mediterranean average temperature (2.5°) as also shown by Adloff et al. (2015). Salinity increase is also important (0.5 PSU on average over the basin). This figure shows the global average variation of heat and salt content but more detailed analysis show that the values are highly variable according to the region

These variations of hydrological characteristics of the water masses generate important changes in

²¹⁰



Figure 2. Evolution of average Mediterranean water temperature (°C) and salinity (PSU) in the control run (grey line) and the scenario run (blue line).

the circulation and in particular in the vertical mixing intensity. The strong reduction of vertical mixing observed in all deep water formation areas of the basin is linked with the changes in salinity and temperature of the water masses. It may induce a reduction of nutrient supply to the surfacewaters. A reduction in deep convection may also tend to reduce the loss of P and N to the sediment.

3.3 Evolution of the biogeochemical forcings

The nutrient budgets of the semi-enclosed Mediterranean basin are highly dependent on external sources. In order to map the effects of climate change on the Mediterranean nutrient balance, we calculated mass budgets of nitrate and phosphate along the simulated period. These budgets take into account changes in Atlantic, river discharges and sedimentation. Nitrate can also accumulate in the Mediterranean waters through N₂ fixation by cyanobacteria. But this process accounts for less than 1 % of the total nitrate budget (Ibello et al., 2010; Bonnet et al., 2011; Yogev et al., 2011). Therefore, we choose not to discuss it here.

3.3.1 Evolution of Gibraltar exchange fluxes of nutrients

225 We focus on the main limiting nutrients for the Mediterranean productivity that are nitrate (NO₃) and phosphate (PO₄). The total incoming and outgoing fluxes of nitrate and phosphate during all the simulation period are shown in Figures 3 and 4. Negative values indicate outgoing fluxes of nutrient.

The Mediterranean is a remineralization basin that has net negative fluxes of inorganic nutrients (i.e. 230 organic nutrients enter the basin through the Gibraltar Strait surface waters and inorganic nutrient



Figure 3. Evolution of total Gibraltar incoming fluxes of NO₃ and PO₄ (10^9 mol month⁻¹) in the control run (blue line) and the scenario run (grey line).

leave the Mediterranean through the deep waters of the Gibraltar Strait), (Huertas et al., 2012). We observe similar trends in phosphate and nitrate fluxes. This similarity is linked to the Redfieldian behavior of the primary production in PISCES. According to the simulation, the incoming fluxes decrease slightly until the middle of the century and then increase to reach values higher than the

- control in the last 25 years of simulations (Figure 3). Outgoing fluxes are following the same trends as incoming fluxes. We observe a slight drift in NO₃ outgoing flux in the control (Figure 4a). At the end of the 21st century, incoming fluxes of nutrient have increased in the scenario simulation by about 13 % (average calculated over the last 20 years of simulation compared with the first 20 years). Outgoing fluxes increase by a weaker degree (3.5 and 3.9 % for PO₄ and NO₃ respectively,
- 240 Figure 4). These observations are the result of the evolution of water fluxes through the Strait of Gibraltar computed by NEMOMED8, and the A2 scenario of nutrient concentrations in the buffer zone taken from Dufresne et al. (2013).

The imbalance between incoming and outgoing nutrient fluxes anomalies may result in accumulation of inorganic nutrients (in particular of nitrate) in the basin.

245 3.3.2 Evolution of river nutrient fluxes

River discharge is the main external source of nutrient for the eastern part of the basin. Figure 5 shows the total discharges in nitrate and phosphate along the simulation period.

Nitrate discharge in the HIS/A2 simulation is significantly higher than in CTRL. NO₃ total discharge
in the Mediterranean has continuously increased from the 1960s. According to the scenario simulation, total river nitrate discharge is increased by 24 % at the end of the century in comparison to the



Figure 4. Evolution of total Gibraltar outgoing fluxes of NO₃ and PO₄ $(10^9 \text{mol month}^{-1})$ in the control run (blue line) and the scenario run (grey line).



Figure 5. Evolution of total river discharge fluxes of NO₃ and PO₄ $(10^9 \text{ mol month}^{-1})$ to the whole Mediterranean in the control run (grey line) and the scenario run (red line).

beginning.

Phosphate discharge is decreasing in the scenario simulation at the end of the century (by about 255 25 %). As suggested by Ludwig et al. (2010), PO₄ discharge in the A2 period stays lower than in the HIS period, in spite of a small discharge enhancement between 2030 and 2050. According to Ludwig et al. (2010), the socio–economic decisions made in the 21st century will influence nitrate and phosphate discharge over the Mediterranean. It is difficult to forecast these decisions and the resulting changes in nutrient discharges.

260 3.3.3 Evolution of sedimentation

Sedimentation generates nutrient removal from the Mediterranean Sea. In this version of PISCES, the loss of nitrogen and phosphorus to the sediment is calculated from the sinking of organic carbon particles to the sediment (linked through the Redfield ratio). Sediment fluxes of phosphorus and nitrogen along the simulations are shown in Figure 6.



Figure 6. Evolution of total sedimentation fluxes of P and N (10⁹mol month⁻¹) in the whole Mediterranean in the control run (blue line) and the scenario run (red line).

265

280

We observe that the loss to the sediment decreases rapidly during the HIS simulation (1980-2000). By the end of the century, sedimentation of P and N has decreased by almost 50 % in comparison to the 1980 fluxes. This strong decrease in sedimentation occurring over an enhancement in nutrient flux coming from the Atlantic and the enhancement of nitrate river flux may be linked to the decrease

in vertical fluxes. 270

In general, the sum of nitrogen fluxes in the Mediterranean basin increases by 39 % at the end of the century in the scenario whereas it is increased by 23 % in the control. The sum of phosphorus fluxes increases by 9 % in the scenario and by 11 % in the control. These results suggest a significant accumulation of nitrogen in the Mediterranean basin over the century.

275

3.4 Inter-annual evolution of nutrient concentrations

In order to observe the general evolution of tracer concentrations over the 21st century, we plotted the evolution of the main limiting nutrients (phosphate and nitrate) concentrations for the entire simulation period in the western and eastern basins. The separation between western and eastern basin is the Sicily Strait. Therefore, the eastern basin includes the Ionian, Levantine, Adriatic and Aegean basins.

Figures 7 and 8 show the evolution of average PO_4 concentrations in the western and eastern basin for the surface (0–200 m), intermediate (200–600 m) and bottom (> 600 m) layers of the water column.



Figure 7. Evolution of yearly average PO₄ concentration $(10^{-3} \text{mol m}^{-3})$ in the surface, intermediate and bottom layers in the western basin. Black line represent the HIS/A2 simulation, grey dashed line represent the CTRL (with standard deviation), dashed blue and green lines represent respectively the CTRL_R and CTRL_RG simulations.

285

We observe that PO_4 concentration evolution follows the Gibraltar incoming evolution in the surface and intermediate layers of the western basin (Figures 7a and 3b, Pearson's correlation coefficient is 0.63, p-value=10⁻¹⁴). Figure 7a shows that PO₄ concentration in the CTRL_RG simulation differs significantly from CTRL at the end of the 21st century. This is a sign that phosphate concentration in the western basin is strongly linked with Gibraltar inputs. However, the concentrations in the CTRL_RG simulation do not differ significantly from the CTRL simulation in the intermediate layer (Figure 7b). Nutrients enter the Mediterranean at Gibraltar through the surface layer and leave through intermediate and deep waters. A slight accumulation of phosphate is observed in the deep western basin that may be linked with the decrease in sedimentation flux (Figure 6a).



Figure 8. Evolution of yearly average PO_4 concentration $(10^{-3} \text{ mol m}^{-3})$ in the surface, intermediate and bottom layers in the eastern basin. Black line represent the HIS/A2 simulation, grey dashed line represent the CTRL (with standard deviation), dashed blue and green lines represent respectively the CTRL_R and CTRL_RG simulations.

295

The eastern part of the basin contains approximately 50 % less phosphate than the western part. In

this region, PO_4 concentration decreases in the beginning of the simulation and remains very low, especially in the surface layer during the 21st century (Figure 8a). We observe in Figures 8b and 8c a slight accumulation of phosphate in the intermediate and deep layers and very important interannual variability in the deep eastern basin.

300

The evolution of nitrate concentration shows a marked accumulation over the century in all regions of the intermediate and deep Mediterranean waters (Figures 9b, 9c, 10b and 10c). In the western basin, NO_3 concentrations are stable until the middle of the 21st century, and then sharply increase

- 305 until the end of the simulation period. This evolution follows NO₃ inputs from the Atlantic. Nutrient dynamics in the western basin seem mainly dependent on Gibraltar exchanges. In the eastern basin, the impacts of river discharges of NO₃ seem to have important influence on the nitrate accumulation as shown by the similar evolution of HIS/A2 and CTRL_R simulations. The significant differences between the CTRL simulations and the HIS/A2 shows that modification
- 310 of circulation resulting from climate change have significant impacts on the deep and intermediate nutrient concentrations. Figure 10a shows the contrasted effects of climate and biogeochemical changes. The strong difference between HIS/A2 and CTRL concentrations at the beginning of the simulation indicates that riverine nutrient discharge has strong influence on surface eastern NO₃ concentrations. But the strong difference between CTRL_R and HIS/A2 at the end of the century
- 315 indicates that vertical stratification tends to decrease nitrate concentration in the surface layer. In the intermediate and deep layers of the eastern basin (Figures 10b and 10c) the increase in nitrate concentration is linked to the effects of both climate and river discharge changes. In contrast, the difference between HIS/A2 and CTRL values of PO₄ concentrations indicate that the variations of phosphate concentrations over the 21st century are primarily linked with climate change.



Figure 9. Evolution of yearly average NO₃ concentration $(10^{-3} \text{mol m}^{-3})$ in the surface, intermediate and bottom layers in the western basin. Black line represent the HIS/A2 simulation, grey dashed line represent the CTRL (with standard deviation), dashed blue and green lines represent respectively the CTRL_R and CTRL_RG simulations.



Figure 10. Evolution of yearly average NO₃ concentration $(10^{-3} \text{mol m}^{-3})$ in the surface, intermediate and bottom layers in the eastern basin. Black line represent the HIS/A2 simulation, grey dashed line represent the CTRL (with standard deviation), dashed blue and green lines represent respectively the CTRL_R and CTRL'_RG simulations.

320 **3.5** Present and future biological productivity and nutrient limitations in the surface Mediterranean

Figures 11 and 12 show the average surface concentrations of nitrate and phosphate in the present (1980–2000) and the future (2080–2100) periods in the HIS/A2 simulation. In the Mediterranean Sea, biological productivity is mainly limited by these 2 nutrients and their evolution in the future
may determine the productivity of the basin. Figure 11 confirms the previous results and shows an accumulation of nitrate in large zones of the basin, except for the South–western part of the western

accumulation of nitrate in large zones of the basin, except for the South–western part of the western basin (Alboran Sea) and a small area in the South–eastern Levantine that we believe is the result of Nile discharge influence.



Figure 11. Present (1980–2000) and future (2080-2100) inter–annual average surface (0–200 m) concentrations of nitrate $(10^{-3} \text{mol m}^{-3})$ in the HIS/A2 simulation.



Figure 12. Present (1980–2000) and future (2080-2100) inter-annual average surface (0–200m) concentrations

of phosphate $(10^{-3} \text{mol m}^{-3})$ in the HIS/A2 simulation.

On the contrary, Figure 12 shows that phosphate surface concentrations are decreasing everywhere in the basin except next to the Nile mouth and the Alboran Sea. The specific concentrations observed next to the Nile mouth are linked with an inversion of the N:P ratio in this river in our scenario.

- 330 next to the Nile mouth are linked with an inversion of the N:P ratio in this river in our scenario. The future distribution of surface phosphate shows that all P rich areas of the eastern basin at the beginning of our simulations are largely depleted in the end of the simulation. For instance, the P rich area between Crete and Cyprus is no longer observed in the future period (Figure 12). Moreover, this area matches a productive zone observed in the present period. All the productive zones of
- 335 the present period are reduced in size and intensity. The primary production integrated over the euphotic layer (0–200 m) is reduced in our simulation by 10 % on average between present and future. However, Figure 13 shows a productivity decrease of more than 50 % in areas such as the Aegean Sea or the Levantine Sea. In general, the differences in surface biogeochemistry between the present (1980–2000) and future (2080–2100) periods are weaker in the western basin because of the 340 strong regulating impact of Gibraltar nutrient exchanges.



Figure 13. Present (1980–2000) and future (2080-2100) inter–annual average surface (0–200 m) integrated primary production (gC m⁻²) in the HIS/A2 simulation.

Figure 14 presents the limiting nutrient calculated using PISCES half-saturation coefficients (see Aumont and Bopp, 2006). The limiting nutrient is derived from the minimal value of limitation factors. In the Monod-type model PISCES, nutrient-based growth rates follow a Michaëlis-Menten
evolution with nutrient concentrations. In the present period, most of the productive areas are N and P co-limited in the simulation (Figure 14). This includes regions such as the Gulf of Lions, the South Adriatic, the Aegean Sea and the northern Levantine. In the future, accumulation of nitrogen on the basin modified the nutrient balance so that most of the eastern Mediterranean surface is P-limited. In the future, PO₄ budgets in the Mediterranean tend to decrease. The total balance of phosphate
is more negative in the future than in the present period whereas we observe an inverse situation

for nitrate. Therefore, phosphate becomes the major limiting nutrient in most of the regions where productivity is reduced such as the Aegean Sea, the northern Levantine and the South Adriatic.



Figure 14. Present (1980–2000) and future (2080-2100) inter–annual average surface (0–200 m) limiting nutrient in the HIS/A2 simulation. N and P colimitation is considered when limitation factors for N and P differ by less than 1 %.

3.6 Modifications of the Mediterranean deep chlorophyll maximum

355 One specificity of the Mediterranean biology is that most of the planktonic productivity occurs below the surface, at a depth called the deep chlorophyll maximum (DCM). Hence, most of the chlorophyll concentration is invisible for satellites (Moutin et al., 2012). Figure 15 shows the average depth of the DCM for the period 1980–2000 and for the period 2080–2100.



Figure 15. Present (left, 1980–2000) and future (right, 2080-2100) inter–annual average surface (0–200 m) DCM depth in the scenario simulation.

We observe that the DCM depth is not significantly changed in the future period in comparison to 360 the present, even though the physical characteristics of the water masses change along the century. The DCM tends to deepen slightly in some regions such as the South Ionian or the Tyrrhenian basin. These results suggest that the DCM depth is not significantly altered in the future but the intensity of subsurface productivity seems reduced (see Figure 13).

- 365 Figure 16 shows the average vertical profiles of chlorophyll at the DYFAMED station (43.25° N, 7.52° E) and the average profiles for the western and eastern basins for the present and future periods. The results show that the sub–surface chlorophyll maximum is still observed at the end of the century. At the DYFAMED station, the average DCM depth is unchanged but surface concentration is reduced. However, we observed seasonal variability in the chlorophyll concentration profiles at
- 370 the station with intensity and depth of DCM reduced by about 40 % for some month (not shown). In the western basin, the sub-surface maximum in the present and future periods is located at the same depth, but the average productivity is reduced by almost 50 %, which confirms the results from Figure 15. In the eastern basin, it is reduced and the sub-surface productivity maximum deepens below 200 m.
- 375 In the oligotrophic Mediterranean, the majority of the chlorophyll is produced within the DCM. The important changes in DCM we observe lead to 8 % reduction in integrated chlorophyll production between the present and the future periods (25748 10⁹mol of chlorophyll–a produced in the present period and 23442 10⁹mol of chlorophyll–a in the future period). Table 2 reports total chlorophyll production in the present and future periods of all the simulations in all Mediterranean sub–basins.
- 380 Sub-basins description is illustrated in Figure 2 of Adloff et al. (2015). Table 2 shows that chlorophyll production is stable over the CTRL simulation but decreases in all Mediterranean sub-basins over the HIS/A2 simulation. The decrease in chlorophyll production is more important in the eastern regions, in particular in semi-closed seas such as the Adriatic and Aegean (-16.8 and -19.3 % respectively). In the western basin, the loss of chlorophyll is less marked (-5.1 %). The production
- 385 is probably maintained by the enhancement of Gibraltar nutrient fluxes (chlorophyll production in CTRL_RG does not significantly decrease in the western basin). Chlorophyll production in the Atlantic buffer zone is increased in the HIS/A2 simulation by 11 % which is in the same order of magnitude than in CTRL_RG.

390



Figure 16. Present and future inter–annual average vertical profiles of total chlorophyll *a* ($10e^{-3}g m^{-3}$) at the DYFAMED station and averaged profiles over the western and eastern basins.
Basin	HIS (1980-2000)	A2 (2080–2100)	CTRL (1980-2000)	CTRL (2080-2100)	CTRL_R (1980-2000)	CTRL_R (2080-2100)	CTRL_RG (1980-2000)
Mediterranean	25748	23442	26999	26596	27011	25128	27033
West	9678	9180	10248	0866	10271	9430	10294
East	16070	14262	16752	16615	16741	15698	16739
Ionian-Levantine	13517	12181	14198	14049	14146	13448	14145
Adriatic	834	694	880	876	875	723	875
Aegean	1719	1387	1673	1690	1720	1527	1719
Atlantic Buffer Zone	3211	3566	3180	3184	3214	3064	3226
Table 2. Simulated integ	rated chlorophyll pro	duction (10 ⁹ mol) o	ver 20 years periods in t	he Mediterranean sub–b	asins in the different simul	ations.	

	∞
	q
	<u>_</u>
	₽
	g
ľ	п
	Ξ
	Ξ
	Ś
	-
	q
	e
	5
\$	4
2	Ħ
	ರ
	ň
	č
1	₽
	c
	Ξ
	ŝ
	g
•	5
	ã
	õ
	٩
	r
	s
	q
	ę
	ē
	Ξ
	g
	드
	e
	Ξ
1	ğ
	ഉ
1	5
1	-
	e)
,	9
	-
	q
•	-
	3
1	ō
	<u>_</u>
•	E
	ø
	ρ
	ŝ
	9
	67
	27
	õ
	Ş
0	0 ve
	20 Ve
	r 20 ye:
00	er 20 ye
00	ver 20 ye
	over 20 ye
) over 20 ye
	ol) over 20 ye
	nol) over 20 ye
	mol) over 20 ye
	mol) over 20 ye
	0° mol) over 20 ye
	10° mol) over 20 ye
	(10° mol) over 20 ye
	n (10° mol) over 20 ye
	on (10° mol) over 20 ye
	tion (10° mol) over 20 ye
	ction (10° mol) over 20 ye
	(10° mol) over 20 ye
	iduction (10° mol) over 20 ye
	oduction (10° mol) over 20 ye
	production (10° mol) over 20 yes
	production (10° mol) over 20 ye
	Il production (10° mol) over 20 ye
	(yll production (10° mol) over 20 ye
	hyll production (10° mol) over 20 ye
	phyll production (10° mol) over 20 yes
	ophyll production (10° mol) over 20 ye
	production (10° mol) over 20 yes
	lorophyll production (10° mol) over 20 ye
	hlorophyll production (10° mol) over 20 ye
	chlorophyll production (10° mol) over 20 ye
	d chlorophyll production (10° mol) over 20 ye
	ed chlorophyll production (10° mol) over 20 ye
•••••••••••••••••••••••••••••••••••••••	the theorem (10° mol) over 20 yes
	rated chlorophyll production (10° mol) over 20 ye
	grated chlorophyll production (10° mol) over 20 ye
	egrated chlorophyll production (10° mol) over 20 ye
	itegrated chlorophyll production (10° mol) over 20 ye
	integrated chlorophyll production (10° mol) over 20 ye
	1 integrated chlorophyll production (10° mol) over 20 ye
	ad integrated chlorophyll production (10 $^{\circ}$ mol) over 20 ye
	ted integrated chlorophyll production (10° mol) over 20 yes
	lated integrated chlorophyll production (10° mol) over 20 yes
	ulated integrated chlorophyll production (10° mol) over 20 yes
	mulated integrated chlorophyll production (10° mol) over 20 yes
	imulated integrated chlorophyll production (10° mol) over 20 yes
	Simulated integrated chlorophyll production (10° mol) over 20 yes
	. Simulated integrated chlorophyll production (10 $^{\circ}$ mol) over 20 yes
	2. Simulated integrated chlorophyll production (10 ^{\circ} mol) over 20 ye

The results indicate that 85 % of the reduction in chlorophyll production in the future period observed in the HIS/A2 simulation is explained by climate effects (difference between HIS/A2 and CTRL_RG). This is probably linked to the phosphate limitation of most regions of the basin (phos-

395 phate dynamics in our results is primarily influenced by climatic effects). However, the effects of increased Gibraltar inputs, decreased riverine phosphate inputs and increased nitrate inputs seem to have opposite effects from climate and circulation changes on chlorophyll production. In particular in the western basin, changes in riverine discharges of nutrients seem to have a negative impact on chlorophyll production (see CTRL_R values) whereas changes in Gibraltar inputs seem to favor 400 chlorophyll production (see CTRL_RG).

3.7 Plankton biomass evolution

Most of the biological activity in the marine environment is confined to the euphotic layer. Figure 17 shows the evolution of nanophytoplankton and diatoms in the top 200 m for the entire simulation period in the western and eastern basins. We observe for both phytoplankton classes that the biomasses

405

in the entire Mediterranean are lower at the end of the century than in the present conditions. Figure 17a indicate that even if the majority of bioavailable nutrients is found in the western basin, nanophytopankton concentration is generally higher in the eastern basin. In general, diatoms seem more sensitive to climate change and their biomass decreases more sharply than nanophytoplankton.



Figure 17. Inter–annual evolution of average nanophytoplankton (top) and diatoms (bottom) concentrations (mmol m^{-3}) in the surface Mediterranean (0–200 m) in the scenario simulation. Values are corrected by control drift.

- 410 Figure 18 shows the evolution of zooplankton biomasses in the first 200 m for the entire simulation period. We observe the same general evolutions than for phytoplankton: sharp decrease in microzooplankton during the 1980–2000 period and stable average concentrations for the rest of the century in all basins; important drawdown of mesozooplankton concentrations in the eastern basin. The mesozooplankton average concentration in the eastern part of the Mediterranean is decreased
- 415 by almost 60 % in 2100 in comparison to 1980. In the western basin, we observe a marked decrease of mesozooplankton concentrations between 1980 and 2040. After 2040, surface concentrations of mesozooplankton increases regularly to reach the same range of average value in the end of the century than for the present conditions. This evolution is similar to nutrient concentration variations in the surface western basin. In the PISCES model, zooplankton, and in particular mesozooplankton

420 is highly sensitive to the variations of external climatic and biogeochemical conditions because it is the highest trophic level represented. Because of its bottom up control, it canalizes all changes at the basin scale and ultimately displays the most important response. This behavior is similar to the trophic amplification observed by Chust et al. (2014) and Lefort et al. (2015).



(a) Microzooplankton concentration

(b) Mesozooplankton concentration

Figure 18. Inter–annual evolution of average microzooplankton (top) and mesozooplankton (bottom) concentrations (mmol m^{-3}) in the surface Mediterranean (0–200 m) in the scenario simulation. Values are corrected by control drift.

425

After all, the analysis of plankton biomass evolution along the simulation period suggests that primary and secondary production of the eastern basin is more sensitive to climate change than the western basin in this simulation. This part of the basin is more isolated from the open Atlantic ocean than the western part and receives less nutrients from the Atlantic and from coastal inputs. This
basin is also deeper and less productive than the western basin (Crispi et al., 2001). We observe a similarity in the rapid diminution of plankton biomass and phosphate concentration in the eastern basin (Figures 17a, 17b, 18a and 18b). Biological production is mainly P–limited in this basin (see also Figure 14), therefore, the constant low concentrations of PO₄ observed throughout the century limit biological production and keep plankton biomass at low levels.

435 4 Discussion

Climate change may impact all drivers of biogeochemical cycles in the ocean. In the case of semiclosed seas like the Mediterranean, the biogeochemistry is primarily influenced by external sources of nutrients (namely rivers, Atlantic and atmospheric inputs). Nutrient fluxes from these sources may evolve separately and differently according to socio-economical decisions and climatic feed-

- 440 back. In this study, different scenarios were used for river inputs ("Business as Usual" from Ludwig et al., 2010, based on the Millenium Ecosystem Assessment report) and for Atlantic nutrient concentrations (SRES/A2 from Dufresne et al., 2013). No atmospheric deposition was considered in this study because there is, to our knowledge, no transient scenario for atmospheric deposition evolution over the Mediterranean. The MEA report scenarios are based on different assumptions than the IPCC
- 445 SRES scenarios used to compute freshwater runoff in the HIS/A2 simulation. Moreover, the Ludwig et al. (2010) nutrient discharge transient scenario does not represent the inter–annual variability of nutrient runoff. Other studies by Herrmann et al. (2014) and Macias et al. (2015) used continued present day discharge of nutrients. Their method has the advantage of representing inter–annual variability of the fluxes. As there is no consensus nor validated scenario for nutrient fluxes from
- 450 coastal runoff in the Mediterranean, we chose to use one scenario from Ludwig et al. (2010). This scenario has the advantage of being derived from a coherent modeling framework. Moreover, our results showed that the biogeochemistry in many coastal regions of the Mediterranean such as the Adriatic Sea are highly influenced by coastal nutrient inputs. In these regions, the effects of nutrient runoff changes seem more important than climate change effects (see Table 2). Therefore, the choice
- 455 of coastal runoff scenario will influence greatly the results in these regions. These discrepancies and the uncertainties linked with the use of inconsistent scenarios in our simulation should be tackled by the development of a more integrated modeling framework for the study of climate change impacts on the Mediterranean biogeochemistry.

Although the physical model was shown to represent satisfyingly the MHTC (Adloff et al., 2015),

- 460 there are many uncertainties linked with climate change projections, some are discussed in Somot et al. (2006). In particular, the need to use different IPCC scenarios for climate change projections and THC changes. Adloff et al. (2015) apply an ensemble of SRES scenarios and boundary conditions to the Mediterranean and discuss their effects on MTHC. In particular, their results suggests that the choice of atmospheric and Atlantic conditions has strong influence on the MTHC. The A2
- 465 scenario was the only available with 3–D daily forcings for coupling with the PISCES biogeochemical model. However, Adloff et al. (2015) showed that other SRES scenarios such as the A1B produce weaker changes in MTHC that may have different consequences on the Mediterranean biogeochemistry. This study is a first step for transient modeling of the Mediterranean biogeochemistry but should be completed by different simulations under other scenarios as soon as appropriate forcings
- 470 are available. Results from our different control simulations showed that the choice of biogeochemical forcing scenario may influence the future evolution of the Mediterranean biogeochemistry. In particular, nutrient inputs at Gibraltar have important consequences on the western basin. Moreover, climate and nutrient forcing changes may have contrasted influences on the Mediterranean biogeochemistry. Stratification may lead to increased productivity in the surface because of the nutrient

- 475 concentration increase (see also Macias et al., 2015). But our results show that decreasing coastal discharges of phosphate may decrease the productivity in the basin. The evaluation of the CTRL simulation showed that NEMOMED8/PISCES is stable over time in spite of some decreasing trend in nitrate concentration. This slight drift is normal over a semi-closed basin like the Mediterranean because there no equilibrium between the sources and sinks of nutrients
- 480 (Gibraltar exchanges, coastal inputs and loss to sediments). Nutrient concentrations in the intermediate and deep layers were shown to be slightly underestimated in comparison to measurements (see appendix). Chlorophyll–a vertical profiles at the DYFAMED station show a correct representation of the sub–surface productivity maximum of the Mediterranean in spite of a mismatch in sub–surface chlorophyll maximum depth between model and measurements. Model values were not corrected to
- 485 match data, and we are therefore conscious that the uncertainties in the representation of present-day biogeochemistry by the PISCES model may be propagated in the future. This study should therefore be seen as a sensitivity test of the Mediterranean to changes in climatic and biogeochemical conditions.

In the PISCES version used in this study, nitrate and phosphate concentration variations are linked

- 490 by the Redfield ratio (Redfield et al., 1963). The Redfield hypothesis of a fixed nutrient ratio used for plankton growth and excretion holds true for most parts of the global ocean, but may not be true for oligotrophic regions such as the Mediterranean (e.g. Béthoux and Copin-Montégut, 1986). Moreover, changes in nutrient balance influence the nutrient limitations as shown by Figure 14. The results observed with the Redfieldian hypothesis are coherent with the observed variations of nutri-
- 495 ent supply to the Mediterranean and yield realistic biological productivity. But results concerning nutrient limitations might change in a non Redfieldian version of PISCES. Finally, plankton, and in particular phytoplankton have very short generation times (hours to days). Therefore, evolutionary processes such as the emergence of adaptative strategies to cope with changing conditions such as light and temperature may be susceptible to happen. In particular, the effects
- 500 of temperature on plankton growth may change in the future. Also, PISCES represents only the lowest levels of the trophic chain and biological dynamics are mainly driven by bottom up controls. But higher trophic levels exert a top down control on zooplankton via grazing, and many species if grazers are endangered by climate change. The importance of zooplankton grazing is in part linked to predators population that may change in the future. As a consequence, grazing pressure may change.
- 505 To our knowledge, this is the first attempt to study the basin–scale biogeochemical evolution using the A2 climate change scenario. Lazzari et al. (2014) tested the effects of several land use change scenarios on the A1B SRES climate change scenario over 10–years periods. The authors found a general decrease in plankton biomass that is lower than in our severe climate change scenario. They also conclude that the river mouth regions are highly sensitive because the Mediterranean is in-
- 510 fluenced by external nutrient inputs. Herrmann et al. (2014) studied the transient biogeochemical evolution of the northwestern Mediterranean Sea under the A2 and A1B scenarios with the coupled

ECO3M–S/SYMPHONIE model. However, as Macias et al. (2015), the authors used present day conditions for biogeochemical forcings. Results from Herrmann et al. (2014) indicate that chlorophyll production and plankton biomass increase slightly as a result of vertical stratification. Our
 results indicate that the contrasting effects of vertical stratification and changes in biogeochemical

forcings may lead to a decrease in chlorophyll and plankton biomass production at the basin scale.

Conclusion

This study aims to assessing the transient effects of climate and biogeochemical forcings variations under the IPCC A2 climate change scenario (which appears to be the most probable). The

- 520 NEMOMED8/PISCES model satisfyingly reproduces the main characteristics of the Mediterranean: the West-to-East gradient of productivity, the main productive zones and the presence of DCM, in spite of some shortcomings that we tried to point out. These general characteristics allow for the use of this model for conducting relevant investigation on the future evolution of the biochemistry of the Mediterranean basin in response to increased atmospheric CO₂ concentration. Moreover, the well
- 525 optimized numerical performance of this model has allowed to perform a continuous simulation over the entire period of the future IPCC scenario (A2) which had never been performed before. This study shows that future changes in physical and biogeochemical conditions (increase in temperature and stratification, Atlantic and coastal inputs changed) lead to a significant accumulation of nitrate and a decrease in biological productivity in the surface.
- 530 Our results also indicate that the variations of the Mediterranean biogeochemistry are influenced by external nutrient inputs and that climate change and nutrient discharges have contrasted influence on the Mediterranean productivity. In particular, the biogeochemistry in the western basin displays similar nutrient trends than Gibraltar inputs. Therefore, it appears critical to represent correctly the future variations of external biogeochemical forcings of the Mediterranean as they may have equally
- 535 important influence on biogeochemical cycles as climate. The eastern basin receives less nutrients from Gibraltar. As a consequence, its biogeochemistry is highly sensitive to vertical mixing and river inputs and the stratification observed in the future leads to a steep reduction in surface productivity. Finally, this study accounts for the changes in all external biogeochemical forcings except atmospheric deposition. However, Richon et al. (2017a, b) showed that atmospheric deposition can ac-
- 540 count for up to 80 % of PO_4 supply in some Mediterranean regions and has significant impacts on surface productivity. We did not include atmospheric deposition in this study because there is to our knowledge no available transient scenario for 21st century evolution of atmospheric deposition. But this nutrient source may be subject to important changes in the future. A new generation of fully coupled models have been developed and used to study aerosols (Nabat et al., 2015). These models
- 545 include a representation of ocean, atmosphere, aerosols and rivers and should be used to perform future climate projections at the Mediterranean regional scale.

Appendix A: Stability of the CTRL simulation

Figure A1 shows the inter–annual evolution of surface nutrient concentrations averaged over the entire Mediterranean during the CTRL simulation. This Figure shows that the model drift is limited. No tendency is observed for phosphate, a little decreasing trend exists for nitrate.



Figure A1. Average annual concentration of phosphate and nitrate in the surface Mediterranean (0–200 m) in the CTRL simulation.

550

Appendix B: Evaluation of the NEMOMED8/PISCES model

The comparison of modeled surace chlorphyll-a concentration with satellite estimates has revealed that the model correctly simulates the main characteristics observed in the Mediterranean Sea (Figure 1). Comparison with in situ observation provides more refined estimates.

555

560

565

Figure A2 presents the average chlorophyll–a profiles at the DYFAMED station (43.25°N, 7.52°E) compared with measured concentrations for the month of February (low stratification, high productivity) and June (high stratification, low productivity). There are few data points below 200 m. The model produces the characteristic of the deep chlorophyll maximum generated in June, even if its depth is too important.

The vertical distribution of nitrate and phosphate concentrations along a West-to-East transect is showed in Figure A3. The model produces the salient West-to-East gradient of nutrient concentrations. Concentrations in the surface layer seem correct although the nutricline is too smooth, leading to the underestimated deep water concentrations.



Figure A2. Average chlorophyll–a profiles in February (left) and June (right) for the first 20 years of the CTRL at the DYFAMED station (Ligurian Sea). Dots represent data points.



(b) P₄ concentration

Figure A3. Average concentrations of nitrate and phosphate for the 20 first years of the control simulation (CTRL). The dots represent data from the BOUM campaign (Moutin et al., 2012). The framed areas represent a zoom in the top 500 m.

References

570

- Adloff, F., Somot, S., Sevault, F., Jordà, G., Aznar, R., Déqué, M., Herrmann, M., Marcos, M., Dubois, C., Padorno, E., Alvarez-Fanjul, E., and Gomis, D.: Mediterranean Sea response to climate change in an ensemble of twenty first century scenarios, Climate Dynamics, 45, 2775–2802, doi:10.1007/s00382-015-2507-3, http://link.springer.com/article/10.1007/s00382-015-2507-3, 2015.
- Albouy, C., Leprieur, F., Le Loc'h, F., Mouquet, N., Meynard, C. N., Douzery, E. J. P., and Mouillot, D.: Projected impacts of climate warming on the functional and phylogenetic components of coastal Mediterranean fish biodiversity, Ecography, 38, 681–689, doi:10.1111/ecog.01254, http://doi.wiley.com/10.1111/ ecog.01254, 2015.
- 575 Andrello, M., Mouillot, D., Somot, S., Thuiller, W., and Manel, S.: Additive effects of climate change on connectivity between marine protected areas and larval supply to fished areas, Diversity and Distributions, 21, 139–150, doi:10.1111/ddi.12250, http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/ddi.12250/abstract, 2015.
 - Auger, P. A., Ulses, C., Estournel, C., Stemmann, L., Somot, S., and Diaz, F.: Interannual control of plankton communities by deep winter mixing and prey/predator interactions in the NW Mediterranean: Results from
- 580 a 30-year 3D modeling study, Progress in Oceanography, 124, 12–27, doi:10.1016/j.pocean.2014.04.004, http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079661114000524, 2014.
 - Aumont, O. and Bopp, L.: Globalizing results from ocean in situ iron fertilization studies: GLOBALIZING IRON FERTILIZATION, Global Biogeochemical Cycles, 20, n/a–n/a, doi:10.1029/2005GB002591, http: //doi.wiley.com/10.1029/2005GB002591, 2006.
- 585 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: Oceans, 115, C08017, doi:10.1029/2009JC005950, http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2009JC005950/abstract, 2010.
- Bonnet, S., Grosso, O., and Moutin, T.: Planktonic dinitrogen fixation along a longitudinal gradient across
 the Mediterranean Sea during the stratified period (BOUM cruise), Biogeosciences, 8, 2257–2267, doi:10.5194/bg-8-2257-2011, http://www.biogeosciences.net/8/2257/2011/, 2011.
 - Béthoux, J. P. and Copin-Montégut, G.: Biological fixation of atmospheric nitrogen in the Mediterranean Sea, Limnology and Oceanography, 31, 1353–1358, doi:10.4319/lo.1986.31.6.1353, http://onlinelibrary.wiley. com/doi/10.4319/lo.1986.31.6.1353/abstract, 1986.
- 595 Béthoux, J. P., Morin, P., Chaumery, C., Connan, O., Gentili, B., and Ruiz-Pino, D.: Nutrients in the Mediterranean Sea, mass balance and statistical analysis of concentrations with respect to environmental change, Marine Chemistry, 63, 155–169, doi:10.1016/S0304-4203(98)00059-0, http://www.sciencedirect.com/science/ article/pii/S0304420398000590, 1998.
- Chust, G., Allen, J. I., Bopp, L., Schrum, C., Holt, J., Tsiaras, K., Zavatarelli, M., Chifflet, M., Cannaby, H.,
 Dadou, I., Daewel, U., Wakelin, S. L., Machu, E., Pushpadas, D., Butenschon, M., Artioli, Y., Petihakis, G.,
 Smith, C., Garçon, V., Goubanova, K., Le Vu, B., Fach, B. A., Salihoglu, B., Clementi, E., and Irigoien,
 X.: Biomass changes and trophic amplification of plankton in a warmer ocean, Global Change Biology, 20,
 2124–2139, doi:10.1111/gcb.12562, http://doi.wiley.com/10.1111/gcb.12562, 2014.

Civitarese, G., Gacic, M., Lipizer, M., and Borzelli, G. L. E.: On the impact of the Bimodal Oscillating Sys-

- 605 tem (BiOS) on the biogeochemistry and biology of the Adriatic and Ionian Seas (Eastern Mediterranean), Biogeosciences, 7, 3987–3997, doi:10.5194/bg-7-3987-2010, wOS:000285574100006, 2010.
 - Cork, S., Peterson, G., Petschel-Held, G., Alcamo, J., Alder, J., Bennett, E., Carr, E., Deane, D., Nelson, G., Ribeiro, T., and others: Four scenarios, Ecosystems and human well-being: Scenarios, 2, http: //www.academia.edu/download/31005604/Millennium_assessment.pdf, 2005.
- 610 Crispi, G., Mosetti, R., Solidoro, C., and Crise, A.: Nutrients cycling in Mediterranean basins: the role of the biological pump in the trophic regime, Ecological Modelling, 138, 101–114, doi:10.1016/S0304-3800(00)00396-3, http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304380000003963, 2001.
 - d'Ortenzio, F. and Ribera d'Alcalà, M.: On the trophic regimes of the Mediterranean Sea: a satellite analysis, Biogeosciences, 6, 139–148, http://www.biogeosciences.net/6/139/2009/bg-6-139-2009.html, 2009.
- 615 Déqué, M., Dreveton, C., Braun, A., and Cariolle, D.: The ARPEGE/IFS atmosphere model: a contribution to the French community climate modelling, Climate dynamics, 10, 249–266, http://cat.inist.fr/?aModele= afficheN&cpsidt=4250659, 1994.
 - Dufresne, J.-L., Foujols, M.-A., Denvil, S., Caubel, A., Marti, O., Aumont, O., Balkanski, Y., Bekki, S., Bellenger, H., Benshila, R., Bony, S., Bopp, L., Braconnot, P., Brockmann, P., Cadule, P., Cheruy, F., Codron, F.,
- 620 Cozic, A., Cugnet, D., Noblet, N. d., Duvel, J.-P., Ethé, C., Fairhead, L., Fichefet, T., Flavoni, S., Friedlingstein, P., Grandpeix, J.-Y., Guez, L., Guilyardi, E., Hauglustaine, D., Hourdin, F., Idelkadi, A., Ghattas, J., Joussaume, S., Kageyama, M., Krinner, G., Labetoulle, S., Lahellec, A., Lefebvre, M.-P., Lefevre, F., Levy, C., Li, Z. X., Lloyd, J., Lott, F., Madec, G., Mancip, M., Marchand, M., Masson, S., Meurdesoif, Y., Mignot, J., Musat, I., Parouty, S., Polcher, J., Rio, C., Schulz, M., Swingedouw, D., Szopa, S., Talandier,
- 625 C., Terray, P., Viovy, N., and Vuichard, N.: Climate change projections using the IPSL-CM5 Earth System Model: from CMIP3 to CMIP5, Climate Dynamics, 40, 2123–2165, doi:10.1007/s00382-012-1636-1, https://link.springer.com/article/10.1007/s00382-012-1636-1, 2013.
- Dunić, N., Vilibić, I., Šepić, J., Somot, S., and Sevault, F.: Dense water formation and BiOS-induced variability in the Adriatic Sea simulated using an ocean regional circulation model, Climate Dynamics, doi:10.1007/s00382-016-3310-5, http://link.springer.com/10.1007/s00382-016-3310-5, 2016.
- Fichaut, M., Garcia, M. J., Giorgetti, A., Iona, A., Kuznetsov, A., Rixen, M., and Group, M.: MEDAR/MEDATLAS 2002: A Mediterranean and Black Sea database for operational oceanography, in: Elsevier Oceanography Series, edited by H. Dahlin, K. Nittis and S. E. Petersson, N. C. F., vol. 69 of *Building* the European Capacity in Operational OceanographyProceedings of the Third International Conference on
- EuroGOOS, pp. 645–648, Elsevier, http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0422989403801071,
 2003.
 - Gibelin, A.-L. and Déqué, M.: Anthropogenic climate change over the Mediterranean region simulated by a global variable resolution model, Climate Dynamics, 20, 327–339, doi:10.1007/s00382-002-0277-1, https: //link.springer.com/article/10.1007/s00382-002-0277-1, 2003.
- 640 Giorgi, F.: Climate change hot-spots, Geophysical Research Letters, 33, L08 707, doi:10.1029/2006GL025734, http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2006GL025734/abstract, 2006.
 - Gómez, F.: The role of the exchanges through the Strait of Gibraltar on the budget of elements in the Western Mediterranean Sea: consequences of human-induced modifications, Marine Pollution Bul-

letin, 46, 685–694, doi:10.1016/S0025-326X(03)00123-1, http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X03001231, 2003.

Harley, C. D. G., Randall Hughes, A., Hultgren, K. M., Miner, B. G., Sorte, C. J. B., Thornber, C. S., Rodriguez, L. F., Tomanek, L., and Williams, S. L.: The impacts of climate change in coastal marine systems, Ecology Letters, 9, 228–241, doi:10.1111/j.1461-0248.2005.00871.x, http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10. 1111/j.1461-0248.2005.00871.x/abstract, 2006.

645

675

- 650 Hattab, T., Albouy, C., Lasram, F. B. R., Somot, S., Le Loc'h, F., and Leprieur, F.: Towards a better understanding of potential impacts of climate change on marine species distribution: a multiscale modelling approach, Global Ecology and Biogeography, 23, 1417–1429, doi:10.1111/geb.12217, http://onlinelibrary.wiley.com/ doi/10.1111/geb.12217/abstract, 2014.
- 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: Oceans, 115, C12 051, doi:10.1029/2010JC006162, http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/
 2010JC006162/abstract, 2010.
 - Herrmann, M., Diaz, F., Estournel, C., Marsaleix, P., and Ulses, C.: Impact of atmospheric and oceanic interannual variability on the Northwestern Mediterranean Sea pelagic planktonic ecosystem and associ-
- 660 ated carbon cycle, Journal of Geophysical Research: Oceans, 118, 5792–5813, doi:10.1002/jgrc.20405, http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jgrc.20405/abstract, 2013.
- Herrmann, M., Estournel, C., Adloff, F., and Diaz, F.: Impact of climate change on the northwestern Mediterranean Sea pelagic planktonic ecosystem and associated carbon cycle, Journal of Geophysical Research: Oceans, 119, 5815–5836, doi:10.1002/2014JC010016, http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/
 2014JC010016/abstract, 2014.
 - Huertas, I. E., Ríos, A. F., García-Lafuente, J., Navarro, G., Makaoui, A., Sánchez-Román, A., Rodriguez-Galvez, S., Orbi, A., Ruíz, J., and Pérez, F. F.: Atlantic forcing of the Mediterranean oligotrophy, Global Biogeochemical Cycles, 26, GB2022, doi:10.1029/2011GB004167, http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/ 2011GB004167/abstract, 2012.
- 670 Ibello, V., Cantoni, C., Cozzi, S., and Civitarese, G.: First basin-wide experimental results on N2 fixation in the open Mediterranean Sea, Geophysical Research Letters, 37, L03 608, doi:10.1029/2009GL041635, http: //onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2009GL041635/abstract, 2010.
 - IPCC: Emissions scenarios: summary for policymakers : a special report of IPCC Working Group III, WMO (World Meteorological Organization) : UNEP (United Nations Environment Programme), Geneva, oCLC: 716501069, 2000.

IPCC: Fifth Assessment Report - Climate Change 2013, https://www.ipcc.ch/report/ar5/wg1/, 2013.

- Jordà, G., Marbà, N., and Duarte, C. M.: Mediterranean seagrass vulnerable to regional climate warming, Nature Climate Change, 2, 821–824, doi:10.1038/nclimate1533, http://www.nature.com/nclimate/journal/v2/ n11/abs/nclimate1533.html?foxtrotcallback=true, 2012.
- 680 Klein, B., Roether, W., Kress, N., Manca, B. B., Ribera d'Alcala, M., Souvermezoglou, E., Theocharis, A., Civitarese, G., and Luchetta, A.: Accelerated oxygen consumption in eastern Mediterranean deep waters following the recent changes in thermohaline circulation, Journal of Geophysical Research: Oceans, 108, 8107, doi:10.1029/2002JC001454, http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2002JC001454/abstract, 2003.

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, http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079661199000191, 1999.
 Lazzari, P., Mattia, G., Solidoro, C., Salon, S., Crise, A., Zavatarelli, M., Oddo, P., and Vichi, M.: The impacts of climate change and environmental management policies on the trophic regimes in the Mediterranean Sea: Scenario analyses, Journal of Marine Systems, 135, 137–149, doi:10.1016/j.jmarsys.2013.06.005, http:

690 //linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924796313001425, 2014.

685

- Lefort, S., Aumont, O., Bopp, L., Arsouze, T., Gehlen, M., and Maury, O.: Spatial and body-size dependent response of marine pelagic communities to projected global climate change, Global Change Biology, 21, 154–164, doi:10.1111/gcb.12679, http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/gcb.12679/abstract, 2015.
- Locarnini, R. A., Garcia, H. E., Boyer, T. P., Antonov, J. I., and Levitus, S.: World Ocean Atlas 2005, Volume 3:
 Dissolved Oxygen, Apparent Oxygen Utilization, and Oxygen Saturation [+DVD], NOAA Atlas NESDIS, http://www.vliz.be/nl/imis?module=ref&refid=117383&printversion=1&dropIMIStitle=1, 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, http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/
 S0079661109000020, 2009.
 - Ludwig, W., Bouwman, A. F., Dumont, E., and Lespinas, F.: Water and nutrient fluxes from major Mediterranean and Black Sea rivers: Past and future trends and their implications for the basin-scale budgets, Global Biogeochemical Cycles, 24, GB0A13, doi:10.1029/2009GB003594, http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10. 1029/2009GB003594/abstract, 2010.
- 705 Macias, D. M., Garcia-Gorriz, E., and Stips, A.: Productivity changes in the Mediterranean Sea for the twentyfirst century in response to changes in the regional atmospheric forcing, Frontiers in Marine Science, 2, doi:10.3389/fmars.2015.00079, https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmars.2015.00079/full, 2015. Madec, G.: NEMO ocean engine, http://eprints.soton.ac.uk/64324/, 2008.
 - Monod, J.: Recherches sur la croissance des cultures bactériennes, Hermann, 1958.
- 710 Moutin, T., Van Wambeke, F., and Prieur, L.: Introduction to the Biogeochemistry from the Oligotrophic to the Ultraoligotrophic Mediterranean (BOUM) experiment, Biogeosciences, 9, 3817–3825, doi:10.5194/bg-9-3817-2012, http://www.biogeosciences.net/9/3817/2012/, 2012.
 - 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, Cli-
- 715 mate Dynamics, 44, 1127–1155, doi:10.1007/s00382-014-2205-6, https://link.springer.com/article/10.1007/ s00382-014-2205-6, 2015.
 - Nittis, K., Lascaratos, A., and Theocharis, A.: Dense water formation in the Aegean Sea: Numerical simulations during the Eastern Mediterranean Transient, Journal of Geophysical Research: Oceans, 108, 8120, doi:10.1029/2002JC001352, http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2002JC001352/abstract, 2003.
- 720 Palmieri, J., Orr, J. C., Dutay, J.-C., Béranger, K., Schneider, A., Beuvier, J., and Somot, S.: Simulated anthropogenic CO2 storage and acidification of the Mediterranean Sea, Biogeosciences, 12, 781–802, doi:10.5194/bg-12-781-2015, http://www.biogeosciences.net/12/781/2015/, 2015.

Redfield, A. C., Ketchum, B. H., and Richards, F. A.: The influence of organisms on the composition of seawater, The sea: ideas and observations on progress in the study of the seas, http://www.vliz.be/en/imis? module=ref&refid=28944&printversion=1&dropIMIStitle=1, 1963.

Richon, C., Dutay, J.-C., Dulac, F., Wang, R., Balkanski, Y., Nabat, P., Aumont, O., Desboeufs, K., Laurent, B., Guieu, C., Raimbault, P., and Beuvier, J.: Modeling the impacts of atmospheric deposition of nitrogen and desert dust–derived phosphorus on nutrients and biological budgets of the Mediterranean Sea, Progress in Oceanography, doi:10.1016/j.pocean.2017.04.009, http://www.sciencedirect.com/science/article/
pii/S0079661116301811, 2017a.

725

740

755

Richon, C., Dutay, J.-C., Dulac, F., Wang, R., and Balkanski, Y.: Modeling the biogeochemical impact of atmospheric phosphate deposition from desert dust and combustion sources to the Mediterranean Sea, Biogeosciences Discuss., 2017, 1–33, doi:10.5194/bg-2017-242, http://www.biogeosciences-discuss.net/ bg-2017-242/, 2017b.

735 Roether, W., Klein, B., and Hainbucher, D.: The Eastern Mediterranean Transient, in: The Mediterranean Sea, edited by Borzelli, G. L. E., Gačić, M., Lionello, P., and Paolalanotte-Rizzoli, pp. 75–83, John Wiley & Sons, Inc., http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9781118847572.ch6/summary, 2014.

Rohling, E. J.: Shoaling of the Eastern Mediterranean Pycnocline due to reduction of excess evaporation: Implications for sapropel formation, Paleoceanography, 6, 747–753, doi:10.1029/91PA02455, http://onlinelibrary. wiley.com/doi/10.1029/91PA02455/abstract, 1991.

Rohling, E. J.: Review and new aspects concerning the formation of eastern Mediterranean sapropels, Marine Geology, 122, 1–28, doi:10.1016/0025-3227(94)90202-X, http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ 002532279490202X, 1994.

Rossignol-Strick, M., Nesteroff, W., Olive, P., and Vergnaud-Grazzini, C.: After the deluge: Mediterranean
 stagnation and sapropel formation, Nature, 295, 105–110, doi:10.1038/295105a0, http://www.nature.com/

nature/journal/v295/n5845/abs/295105a0.html, 1982. Royer, J.-F., Cariolle, D., Chauvin, F., Déqué, M., Douville, H., Hu, R.-M., Planton, S., Rascol, A., Ricard, J.-

L., Salas Y Melia, D., Sevault, F., Simon, P., Somot, S., Tyteca, S., Terray, L., and Valcke, S.: Simulation des changements climatiques au cours du XXIe siècle incluant l'ozone stratosphérique, Comptes Rendus Geo-

750 science, 334, 147–154, doi:10.1016/S1631-0713(02)01728-5, http://www.sciencedirect.com/science/article/ pii/S1631071302017285, 2002.

Schaap, D. M. and Lowry, R. K.: SeaDataNet – Pan-European infrastructure for marine and ocean data management: unified access to distributed data sets, International Journal of Digital Earth, 3, 50– 69, doi:10.1080/17538941003660974, http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/17538941003660974, 2010.

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, http://link.springer.com/10.1007/s00382-006-0167-z, 2006.

Soto-Navarro, J., Somot, S., Sevault, F., Beuvier, J., Criado-Aldeanueva, F., García-Lafuente, J., and Béranger,

760 K.: 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, 44, 1277–1292, doi:10.1007/s00382-014-2179-4, https://link.springer.com/article/10.1007/s00382-014-2179-4, 2015. Taylor, K. E., Stouffer, R. J., and Meehl, G. A.: An Overview of CMIP5 and the Experiment Design, Bulletin of the American Meteorological Society, 93, 485–498, doi:10.1175/BAMS-D-11-00094.1, http://journals. ametsoc.org/doi/abs/10.1175/BAMS-D-11-00094.1, 2012.

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, 1617–1620, doi:10.1029/1999GL900320, http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/ 1999GL900320/abstract, 1999.

765

775

- 770 Vadsaria, T., Ramstein, G., Li, L., and Dutay, J.-C.: Sensibilité d'un modèle océan-atmosphère (LMDz-NEMOMED8) à un flux d'eau douce : cas du dernier épisode de sapropèle en mer Méditerranée, Quaternaire, 28, 2017.
 - Velaoras, D. and Lascaratos, A.: North-Central Aegean Sea surface and intermediate water masses and their role in triggering the Eastern Mediterranean Transient, Journal of Marine Systems, 83, 58–66, doi:10.1016/j.jmarsys.2010.07.001, wOS:000282548300005, 2010.
- Yogev, T., Rahav, E., Bar-Zeev, E., Man-Aharonovich, D., Stambler, N., Kress, N., Béjà, O., Mulholland, M. R., Herut, B., and Berman-Frank, I.: Is dinitrogen fixation significant in the Levantine Basin, East Mediterranean Sea?, Environmental Microbiology, 13, 854–871, doi:10.1111/j.1462-2920.2010.02402.x, http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1462-2920.2010.02402.x/abstract, 2011.

7.2 Etude de la sensibilité future de la Méditerranée au dépôt d'aérosols

Les résultats précédents indiquent que l'évolution de la biogéochimie de la Méditerranée est en grande partie influencée par les flux de nutriments en provenance des sources externes au bassin. En effet, l'évolution des concentrations de nutriments en surface, en particulier au niveau de la surface du bassin Ouest, suit une évolution similaire à celle des flux de nutriments en provenance de l'Atlantique. De plus, la stratification verticale augmente fortement au cours du siècle, ce qui pourrait rendre la surface du bassin particulièrement sensible au dépôt de nutriments en provenance de l'atmosphère car la quantité de nutriments apportée par mélange vertical diminue. Or, l'étude précédente ne prend pas en compte les nutriments apportés par dépôt atmosphérique car il n'existe actuellement pas de scénario d'évolution de ces flux avec le changement climatique. C'est pourquoi, nous avons effectué une étude de sensibilité en utilisant les flux de dépôt d'aérosols qui correspondent au climat actuel en suivant le même protocole de simulation que Richon et al. (2017b), afin dévaluer l'effet de nouvelles conditions dynamiques plus stratifiées sur l'impact biogéochimique de ces dépôts.

7.2.1 Présentation des simulations

En plus de la simulation dite "scenario" décrite dans l'article précédent et qui ne contient l'apport de nutriments qu'en provenance des fleuves et de l'Atlantique, nous avons effectué 2 nouvelles simulations similaires pour lesquelles nous avons ajouté un dépôt atmosphérique (Tableau 7.1). La simulation scenario, sans dépôt atmosphérique, est notre simulation de référence.

Nom	Dynamique et biogéchimie (fleuves et Atlantique)	Dépôt N	Dépôt P
scenario	1980-2100	No	No
Ν	1980 - 2100	1997 - 2012	No
NALADIN	1980–2100	1997 - 2012	1980 - 2012

TABLE 7.1 – Description des simulations. Les années de dynamique et biogéochimie correspondent aux années de forçage de Adloff et al. (2015) et aux flux de nutriments en provenance des fleuves d'après Ludwig et al. (2010) ainsi qu'aux concentrations de nutriments dans la "buffer zone" issus de Dufresne et al. (2013). Les forçages atmosphériques disponibles sont répétés en boucle.

La seconde simulation "N" contient les mêmes sources de nutriments externes auxquelles s'ajoute le dépôt atmosphérique de nitrate et d'ammonium provenant des sources de combustion et de l'agriculture simulé par le modèle atmosphérique global LMDz–INCA (Hauglustaine et al., 2014; Wang et al., 2015a). Les champs LMDZ et la méthodologie utilisés pour la prise en compte de cette nouvelle source d'azote sont les mêmes que dans l'étude avec le modèle NEMOMED12/PISCES décrite précédemment (Chapitre 4 et Richon et al., 2017b). Le dépôt mensuel d'azote n'est disponible que sur la période 1997–2012. Nous avons donc choisi d'utiliser ces forçages en boucle pour toute la période d'étude.

La dernière simulation est nommée "NALADIN" et contient le même dépôt d'azote que la simulation "N" auquel s'ajoute le dépôt de phosphate (PO_4) issu des poussières désertiques simulé par le modèle ALADIN-Climat (Nabat et al., 2015). Les hypothèses concernant les apports de nutriments par les poussières sont aussi les mêmes que dans l'étude précédente avec NEMOMED12/PISCES (Chapitre 4 et Richon et al., 2017b). Le dépôt de poussières à la fréquence de 3 heures n'est disponible que pour la période 1980-2012. Nous utilisons donc cette période en boucle jusqu'en 2100.

Pour toute la période d'étude, la fréquence de sortie des traceurs biogéochimiques est mensuelle. Ainsi la variabilité saisonnière n'est que brièvement discutée ici mais la disponibilité des fichiers rend de nombreuses analyses possibles pour une étude plus approfondie. Nous sommes conscients que l'utilisation de dépôts atmosphériques actuels ne permet pas d'obtenir des résultats réalistes sur l'état futur de la Méditerranée mais nous ne disposions pas de scénario de dépôt pour le 21ème siècle au moment de l'étude. Par ailleurs, nous connaissons grâce à l'article de Richon et al. (2017b) les effets de ces dépôts atmosphériques dans les conditions climatiques présentes. Cette approche nous permet donc de réaliser une étude préliminaire pour appréhender comment les effets d'un dépôt atmosphérique supposé inchangé pourraient être modifiés dans les conditions océanographiques futures de la Méditerranée.

7.2.2 Comparaison de l'influence du dépôt atmosphérique dans les conditions présentes et futures

Les effets du dépôt atmosphérique sont évalués dans les 10 premiers mètres par différence entre les simulations. Nous avons calculé l'effet moyen sur les périodes 1980–2000 (Présent) et 2080–2100 (Futur). Il n'y a pas de correction par les valeurs du contrôle dans ces résultats. Aucune simulation de contrôle avec dépôt atmosphérique n'a été effectuée.

7.2.2.1 Effets du dépôt d'azote

La Figure 7.2 représente les effets relatifs du dépôt d'azote sur la biogéochimie de surface (NO₃, production primaire totale, broutage, chlorophylle, phytoplancton total et zooplancton total) pour les périodes Présent et Futur. Au début du siècle, les effets relatifs du dépôt atmosphérique sur la concentration de nitrates sont maximaux dans le Sud du bassin et en particulier dans le bassin Ionien et Tyrrhénien. Les dépôts d'azote les plus intenses ont lieu dans le Nord du bassin en particulier en Adriatique. Dans cette région, l'augmentation de concentration de nitrates observée peut atteindre 0,48 mmol $\rm m^{-3}$ ce qui correspond à l'augmentation maximale observée dans le bassin. Néanmoins dans cette région les apports côtiers sont très importants et l'atmosphère ne compte que pour 13 % en moyenne des apports de nitrate. En revanche dans les zones plus limitées en azote, la concentration de nitrates en surface peut augmenter de 40 à 50 % suite au dépôt atmosphérique (Figure 7.2). Dans le futur, les effets relatifs du dépôt atmosphérique d'azote sur la concentration de nitrate en surface sont bien plus importants. Les effets maximaux sont observés dans le bassin Levantin, autour de l'embouchure du Nil. Ces résultats sont liés aux changements de décharge en nutriments de ce fleuve (diminution de la décharge d'azote et augmentation de la décharge de phosphate) ce qui entraîne la baisse de son ratio N/P. Globalement, la concentration de nitrates augmente d'au moins 30 % dans la majeure partie du bassin à l'exception des bassins Adriatique, Alboran et du Golfe du Lion où les apports d'azote en provenance d'autres sources restent importants. Cette augmentation de la concentration relative peut également être le signe d'une accumulation de nitrates suite à la diminution de l'activité biologique.

Les effets sur tous les traceurs biologiques (chlorophylle, productivité primaire, broutage et plancton, Figure 7.2) ont une répartition spatiale similaire. On observe des effets plus forts du dépôt sur les réactions rapides comme la production primaire et le broutage par le zooplancton. Dans la période Présent, les effets fertilisants les plus intenses du dépôt d'azote sur la productivité primaire sont observés dans le bassin Ionien et Levantin (jusqu'à 15 % d'augmentation de productivité primaire). On observe également une augmentation de la concentration de chlorophylle jusqu'à 5 % dans le bassin Ouest et en particulier dans le Golfe du Lion et la mer d'Alboran. Les effets sur le phytoplancton et le zooplancton ne semblent pas significatifs. Dans certaines zones, les effets du dépôt d'azote semblent même être plutôt négatifs, en particulier au niveau des côtes algériennes et libyennes. Dans le futur, les effets du dépôt d'azote atmosphérique sur ces traceurs semblent moins importants. En effet, l'augmentation maximale observée est

228

d'environ 3–4 % pour la productivité primaire et la concentration de chlorophylle. Elle est localisée dans le bassin Ouest dans la mer d'Alboran tandis que dans le reste du bassin, les effets du dépôt semblent négligeables voire négatifs en mer Egée (\pm 10 % de productivité primaire) malgré l'accumulation de nitrates en surface.

Les effets du dépôt d'azote observés dans cette simulation sont en contraste avec les résultat obtenus dans la simulation MED12 (Richon et al., 2017b). En effet, dans le Chapitre 5, nos résultats montraient une augmentation marquée de la productivité biologique suite au dépôt d'azote atmosphérique (plus de 30 % d'augmentation de la concentration de la chlorophylle–a en été, jusqu'à 50 % d'augmentation de la productivité primaire). Les effets que nous observons avec le modèle NEMOMED8/PISCES sont beaucoup moins marqués, même dans les régions où le dépôt est maximal. Néanmoins, nous montrons ici les résultats moyens sur toute la période 1980–2000 sans distinction de la période de l'année. Les résultats pourraient être différents si nous prenions en compte uniquement la saison d'été. C'est pourquoi la Figure 7.3 montre les effets relatifs du dépôt d'azote total sur la production primaire de surface au mois de juin pour la moyenne des périodes Présent et Futur. Nous sélectionnons le mois de juin comme un exemple de la période stratifiée, le mois de juin a également été identifié dans Richon et al. (2017b) comme le mois pour lequel les effets relatifs du dépôt atmosphérique sur la biogéochimie de surface sont maximaux.

Dans cette Figure (7.3), on observe que les effets du dépôt d'azote au mois de juin dans la période Présent sont très marqués, en particulier dans le Nord du bassin. Ces résultats sont similaires à ceux de Richon et al. (2017b). En revanche, les effets relatifs du dépôt d'azote sont extrêmement faibles dans le futur. Cette Figure montre que l'on retrouve avec le modèle NEMOMED8/PISCES les résultats de Richon et al. (2017b) concernant les effets du dépôt d'azote dans le présent (forte augmentation de la productivité primaire dans les régions de fort dépôt, effets importants au mois de juin). De plus, la diminution des effets du dépôt d'azote dans le futur est cohérente avec nos résultats concernant le basculement de la limitation en nutriments du bassin vers une limitation quasi-totale en phosphate suite à l'accumulation d'azote en surface.

Ainsi, à la fin du siècle, les flux d'azote importants déposés n'entraînent plus d'effets sur la production biologique de surface mais participent à l'accumulation de nutriments. Il serait intéressant d'étudier l'ensemble de la période de simulation afin d'identifier la période de basculement entre la limitation en azote et la limitation en phosphate du bassin (qui correspondrait à la période à laquelle les effets du dépôt d'azote deviennent négligeables). Il est toutefois possible qu'une partie des effets du dépôt atmosphérique observés dans la période Futur soit liée aux effets cumulatifs du dépôt atmosphérique et à leur redistribution sur le bassin tout au long de la simulation. Afin d'évaluer réellement les effets du dépôt atmosphérique sans l'effet cumulatif, il faudrait conduire des simulations de contrôle qui incluent le dépôt atmosphérique d'azote et de phosphate. Ces simulations seraient effectuées avec les mêmes années de forçage physique et biogéochimie que la simulation CTRL de l'article 7.1 et les mêmes dépôt atmosphériques que les simulations N et NALADIN du Tableau 7.1. Les effets du dépôt seraient alors calculés non pas par différence entre les simulations N-scenario et NALADIN-N mais par différence entre chaque simulation corrigée de la tendance de son contrôle. Par exemple, les effets du dépôt d'azote seraient donnés par : (N–NContrôle) – (scenario–CTRL), avec NContrôle la simulation de contrôle incluant le dépôt d'azote.



FIGURE 7.2 – Effets relatifs normalisés (N - scenario)/scenario (%) du dépôt d'azote total sur les traceurs biogéochimiques en surface (0–10 m) moyennés pour la période Présent (1980–2000) à gauche et Futur (2080–2100) à droite.







FIGURE 7.3 – Cartes des effets relatifs du dépôt d'azote total sur la productivité primaire au mois de juin dans les 10 premiers mètres. Moyennes sur les mois de juin de la période Présent (1980–2000) et Futur (2080–2100).

7.2.2.2 Effets du dépôt de phosphate

La Figure 7.4 représente les effets relatifs du dépôt de phosphate sur la biogéochimie de surface (concentration de PO₄, production primaire totale, broutage, chlorophylle, phytoplancton total et zooplancton total) pour les périodes Présent (1980–2000) et Futur (2080–2100). Les effets du dépôt atmosphérique sur la concentration de PO₄ de surface sont, en moyenne, légèrement plus importants dans le futur (12,6 % d'augmentation moyenne sur l'ensemble du bassin), que dans le présent (8,7 % d'augmentation). On observe également une répartition des effets différente entre les deux périodes. Dans la période Présent, le dépôt de poussières désertiques entraîne une augmentation de la concentration de PO₄ dans le bassin Ouest et en particulier près de la côte algérienne et dans le Golfe de Gabès. Cette région correspond à la zone de dépôt maximal (voir Richon et al., 2017b). Dans le futur, les effets principaux du dépôt sont observés dans le bassin Est et en particulier près de l'embouchure du Nil. Les flux de dépôt sont les mêmes tout au long du siècle car les années de dépôt 1980 à 2012 sont répétées en boucle. Dès lors, les différences d'effets relatifs du dépôt atmosphérique observés entre la période Présent et la période Futur sont le produit de la redistribution du phosphate dans le bassin. Ces résultats montrent donc une consommation ou une évacuation du PO₄ dans le bassin Ouest et une accumulation dans le bassin Est.

On observe pour tous les traceurs biologiques que les effets du dépôt de poussière dans la période Présent sont principalement localisés dans le Sud du bassin. Par exemple, la productivité primaire augmente de plus de 20 % dans le sud Ionien suite au dépôt de poussières. Cette répartition spatiale des effets correspond à la zone de dépôt maximale des poussières qui est située dans la partie Sud du bassin. Les résultats obtenus dans la période Présent sont similaires par leur localisation et leur intensité à ceux obtenus dans Richon et al. (2017b).

Pour la période Futur, les effets du dépôt de phosphate sur les traceurs biologiques sont plus étendus et plus intenses. En effet, la productivité primaire dans l'Adriatique est augmentée d'environ 10 % dans le futur suite au dépôt. Ces résultats sont dus à la limitation en phosphate observée dans la majeure partie du bassin à la fin du siècle. Dès lors, le dépôt de phosphate par l'atmosphère, même faible, permet de lever temporairement les limitations en nutriments et d'augmenter la productivité biologique. De plus, on observe que les effets du dépôt ne sont pas significatifs à l'embouchure directe des fleuves. Ceci pourrait indiquer que les nutriments apportés par les effluents côtiers sont consommés rapidement et ne sont pas transportés sur de grandes distances. En conséquence, les zones hauturières deviennent plus oligotrophes et donc plus sensibles au dépôt atmosphérique au cours du siècle.

La Figure 7.5 montre les effets relatifs du dépôt de phosphate sur la productivité primaire au mois de juin dans les périodes Présent et Futur. On observe que dans la période Présent, les effets fertilisant du dépôt de phosphate sont principalement localisés dans le Sud du bassin, au niveau des principales zones de dépôt. On observe également dans la Figure 7.5a que les effets du dépôt de phosphate sont négatifs dans certaines zones qui correspondent aux zones dans lesquelles les effets du dépôt d'azote sont maximaux (Figure 7.3a). Cet effet peut être dû à la répartition différente des nutriments dans les simulations NALADIN et N qui pourrait créer une diminution relative de la quantité de nutriments dans ces régions, ou à l'augmentation de la sédimentation suite à la forte production biologique dans ces régions fertilisées par le dépôt d'azote. La production de matière organique suite à l'excrétion a pu augmenter les flux de matière vers le fond. Néanmoins, on observe que les effets du dépôt de phosphate dans le futur sont largement étendus.



FIGURE 7.4 – Effets relatifs normalisés (NALADN - N)/N (%) du dépôt de phosphate issu des poussières naturelles sur les traceurs biogéochimiques en surface (0–10 m) moyennés pour la période Présent (1980–2000) à gauche et Futur (2080–2100) à droite.







FIGURE 7.5 – Cartes des effets relatifs du dépôt de phosphate sur la productivité primaire au mois de juin dans les 10 premiers mètres. Moyennes sur les mois de juin de la période Présent (1980–2000) et Futur (2080–2100).

D'une manière générale, les résultats obtenus sont cohérents avec la plus forte limitation en phosphate diagnostiquée dans nos simulations pour le climat futur (Section 7.1). En effet, l'accumulation de phosphate en surface est beaucoup moins marquée que l'accumulation de nitrates ce qui confirme l'hypothèse d'un système encore plus limité en phosphate dans le futur et d'une utilisation plus marquée du dépôt atmosphérique de phosphate. Ces résultats ne tiennent pas compte des effets cumulatifs du dépôt atmosphérique (qui pourraient être importants en particulier pour l'azote). Néanmoins, l'accumulation d'azote sur l'ensemble du bassin observée dans l'article 7.1 montre que même s'il nous est impossible sans simulation de contrôle de quantifier les effets du dépôt d'azote dans le futur, les résultats obtenus sont qualitativement cohérents avec la tendance observée du basculement des zones limitées en azote au début du siècle vers une limitation en phosphate.

Conclusions

L'accumulation relative d'azote dans la couche de surface par rapport au phosphate d'origine désertique au cours du siècle, dans notre hypothèse de reconduction des dépôts récents, semble confirmée par notre étude, avec cependant des effets différents selon le nutriment considéré. Si les effets du dépôt d'azote ne semblent pas significatifs dans le futur, nous observons néanmoins une extension et une intensification de l'influence du dépôt de phosphate en surface. Nos résultats suggèrent que la Méditerranée devient plus sensible au dépôt de phosphate dans le futur par une limitation plus importante de la productivité par ce nutriment. L'accumulation relative de nitrates par rapport au phosphate au cours du siècle dans la couche de surface semble confirmer une limitation en phosphate qui s'accentue au cours du siècle suite aux changements climatiques.

Nous avons observé dans ces simulations une diminution générale de la productivité biologique à l'échelle du bassin malgré une accumulation de certains nutriments en surface (voir article 7.1). Les organismes planctoniques responsables de la productivité primaire sont transportés par les courants marins. Il existe notamment un mécanisme appelé migration journalière verticale (DVM pour Diel Vertical Migration en anglais) par lequel le plancton est transporté par les courants verticaux en profondeur ce qui lui permet d'échapper aux prédateurs (mésozooplancton et necton). Cette migration met également en contact le plancton et les nutriments en profondeur et permet aussi au phytoplancton d'éviter des niveaux de luminosité qui lui seraient toxiques. La diminution des échanges verticaux a pu également supprimer ces migrations et provoquer la disparition d'une partie du plancton de surface par prédation, phototoxicité ou manque de certaines formes de nutriments.

Par ailleurs, même si le modèle PISCES ne représente que les plus bas niveaux trophiques (plancton), un comportement intéressant du modèle peut nous permettre de réfléchir aux conséquences du changement climatique sur l'écosystème marin. En effet, on observe que le zooplancton qui est en bout de chaîne trophique dans le modèle est le compartiment biologique qui réagit le plus fortement aux dépôts atmosphériques dans le futur (Figure 7.4). On observe également que le mésozooplancton qui rassemble les plus gros organismes tels que des larves de poissons ou des méduses réagit très fortement aux variations de la disponibilité en nutriments et donc en proies. On peut voir sur les Figures 11 et 14 de l'article que les évolutions des concentrations de PO_4 et de mésozooplancton suivent les mêmes évolutions au cours du siècle. Contrairement aux organismes unicellulaires, les consommateurs secondaires multicellulaires ont un cycle de vie très peu plastique. Les temps de génération de ces espèces sont plus longs que ceux des organismes unicellulaires, et leur temps d'adaptation à une variation de leur environnement sera plus long. Ainsi, les changements de circulation et de conditions de surface observées au cours du 21ème siècle en Méditerranée peuvent avoir des conséquences importantes sur la dynamique des populations des consommateurs secondaires ce qui pourrait bouleverser l'intégralité de l'écosystème. Des exemples de bouleversement des écosystèmes suites à des changements du milieu ont déjà été répertoriés dans différentes régions de l'océan global. Par exemple, Beaugrand (2004) a étudié les changements de la mer du

Nord survenus dans les années 1980 en conséquence de changements de conditions climatiques. En particulier, les résultats indiquent que l'abondance des différentes espèces de copépodes du genre *calanus*, qui varie selon les conditions climatiques (en particulier la température et la salinité), est positivement liée à l'abondance des poissons de la famille des Gadidés (qui comprend de nombreuses espèces commerciales et en particulier les espèces de cabillaud). Ainsi, les changements climatiques pourraient avoir d'importantes conséquences sur l'ensemble de la chaîne trophique et provoquer des bouleversements de l'abondance de certaines espèces qui ont une importance commerciale.

Enfin, nous ne disposions pas pour cette étude de scénarios de dépôt d'aérosols. Pourtant, la quantité mais aussi la composition chimique des dépôts pourrait changer au cours du siècle ce qui pourrait amener différents nutriments avec des solubilités variables à la Méditerranée. De plus, une seule source de phosphate, naturel et peu soluble, est représentée dans cette simulation. Or Richon et al. (2017a) montrent que le dépôt de phosphate issu de la combustion peut avoir des effets plus importants sur la biogéchimie de la Méditerranée et impacter des régions différentes. Néanmoins, les flux de dépôt de phosphate en provenance de différentes sources ne sont disponibles que pour l'année 2005 et nous ne disposons pas au moment de cette thèse d'informations sur la variabilité inter–annuelle des flux. Cette étude est donc une première approche mais mériterait d'être approfondie afin de répondre aux nombreuses incertitudes qu'elle soulève.

Cette étude a permis de montrer que les conditions futures de la Méditerranée - stratification plus marquée, température et salinité plus fortes et apports côtiers et Atlantiques de nutriments fortement bouleversés - provoquent une diminution significative de la production biologique et une accumulation de nutriments en surface, notamment de nitrates. Notre étude sur la sensibilité de la Méditerranée aux dépôts atmosphériques a permis de montrer que l'accentuation de la limitation en phosphate des eaux de surface rend le bassin particulièrement sensible aux dépôts de phosphate en provenance de l'atmosphère. Néanmoins, cette étude préliminaire ne prend pas en compte les modifications des quantités d'aérosols déposés en Méditerranée et n'inclut qu'une source de phosphate atmosphérique (les poussières désertiques). Par ailleurs, si les scénarios d'émissions proposés par les États permettent de faire des hypothèses sur les futurs flux potentiels d'aérosols d'origine anthropique, les modifications d'émission, de transport et de dépôt de phosphate naturel qui constitue une source majeure d'aérosol pour le bassin ne sont pas connues.

 $\mathbf{236}$

Chapitre 8

Discussion et perspectives

Dans ce chapitre final, nous revenons sur les résultats principaux de cette thèse et discutons des principales incertitudes soulevées par nos résultats. En particulier, nous revenons sur les développements du modèle PISCES entrepris ainsi que sur les futurs développements à envisager. Quelques développements et hypothèses nécessaires afin d'améliorer les modèles atmosphériques sont décrits. Les incertitudes liées à la représentation des effets du changement climatique sont également discutées. Dans une seconde partie, nous abordons l'une des perspectives de ce travail : l'application des derniers développements du modèle PISCES pour l'étude du comportement non redfieldien de la Méditerranée et montrons quelques résultats préliminaires.

8.1 Principaux résultats

8.1.1 Développements du modèle océanique NEMO/PISCES

Au cours de cette étude, nous avons utilisé un modèle dynamique régional haute résolution $(1/12^\circ)$ dont les forçages sont issus de la simulation libre NM12-FREE (Hamon et al., 2016), qui est la configuration développée à Mercator Océan (resp. J. Beuvier) et utilisée communément par tous les groupes de modélisation en biogéochimie impliqués dans le projet Mermex (MIO, LSCE, LA). Cette dynamique est la plus récente à notre disposition au moment de l'étude. La grille avec 75 niveaux verticaux permet d'avoir une forte résolution verticale et une représentation plus réaliste des processus de fine échelle comme la formation de tourbillons de surface par rapport à la grille précédemment utilisée qui ne comprend que 50 niveaux verticaux (Beuvier et al., 2010). Néanmoins, cette nouvelle dynamique présente encore quelques défauts notamment dans la représentation de la convection qui intervient trop tard dans l'année : la stratification verticale n'a lieu qu'en juin alors que les observations indiquent qu'elle commence en mai. De plus, la convection dans le bassin Ouest, et en particulier dans la région du Golfe du Lion est trop faible alors que la version précédente de la dynamique de Beuvier et al. (2010) représentait correctement cette zone de convection. Les défauts de représentation de la convection ont des conséquences sur la répartition des nutriments dans le bassin méditerranéen. Les profils verticaux montrent que la nutricline n'est pas assez marquée dans la plupart des régions du bassin, ce qui provoque des anomalies négatives de productivité dans le bassin par rapport aux données. Néanmoins, la dynamique NM12-FREE a fait l'objet d'une réanalyse avec assimilations de données décrite également par Hamon et al. (2016). Cette nouvelle approche est une voie intéressante pour obtenir une circulation plus réaliste, mais au moment de cette thèse, elle n'est pas encore assez finalisée pour procurer des résultats utilisables : les simulations de tritium/helium3 montrent la circulation profonde est altérée par l'assimilation de données (M. Ayache, communication personnelle), plus de réglages et analyses sont nécessaires. Même si certains défauts resterons indéniablement à imputer au modèle de biogéochimie marine, l'utilisation de cette nouvelle dynamique pourrait permettre de corriger une partie des défauts d'estimation des concentrations en nutriments et de représentation de la productivité du bassin.

Cette étude a permis pour la première fois d'inclure le dépôt atmosphérique d'azote et de phosphate dans le modèle haute résolution de la biogéochimie de la Méditerranée NEMOMED12/PISCES. Les simulations effectuées permettent d'observer et de quantifier l'influence du dépôt atmosphérique sur les bilans de nutriments et sur la productivité biologique de surface. Les résultats indiquent que les effets du dépôt atmosphérique sont dépendants de la saison et de la localisation du dépôt. Les effets fertilisants du dépôt sont observés à condition que la production biologique soit limitée par la disponibilité des nutriments au moment du dépôt. La reproduction et l'évaluation d'un tel comportement du modèle requiert alors la représentation correcte des limitations en nutriments. Pour cela, des valeurs de constantes de demi-saturation réalistes sont nécessaires. Nous avons utilisé dans cette thèse les valeurs de Palmieri (2014). Les résultats que nous obtenons concernant les limitations en nutriments (voir Figures 5.1, 5.2, 5.3) et 5.4) ne sont pas tous confirmés par les valeurs de la littérature. En particulier, nos résultats indiquent une large zone du bassin Est limitée en azote. Afin de préciser ces calculs, des tests de sensibilité pourraient être effectués, de nouvelles valeurs des constantes de demi-saturation pourraient être utilisées suite à de nouvelles expériences en laboratoire. Ou encore, un calcul plus direct des termes de limitation au cours de la simulation ('on-line') et non plus a posteriori pourrait être effectué. Ceci pourrait permettre de prendre en compte lors du calcul les variations des concentrations de nutriments à court terme au lieu d'utiliser les concentrations moyennes sauvegardées.

Lorsque des effets fertilisants du dépôt atmosphérique sont observés, l'augmentation de productivité est en général observée dans tous les compartiments biologiques du modèle. Un apport supplémentaire de nutriments par l'atmosphère semble avoir donc des conséquences sur l'ensemble de la chaîne trophique du modèle. Dès lors, il serait intéressant de vérifier si ces effets seraient transmis le long d'une

chaîne trophique plus complexe dans un modèle plus complet. Pour cela, il serait nécessaire de coupler le modèle PISCES avec des modèles qui représentent des niveaux trophiques supérieurs comme par exemple le modèle APECOSM-E (Dueri et al., 2012). Une autre solution serait d'inclure d'avantage de niveaux trophiques dans le modèle PISCES. Par exemple, les études expérimentales montrent que le compartiment bactérien est particulièrement sensible au dépôt atmosphérique (Pulido-Villena et al., 2008; Moutin et al., 2012). La réponse bactérienne au dépôt atmosphérique, a priori plus rapide que la réponse phytoplanctonique, pourrait modifier la quantité de nutriments biodisponibles pour la croissance du phytoplancton. Dans la version actuelle du modèle PISCES, les bactéries ne sont pas représentées de manière explicite. L'activité bactérienne est paramétrée et intervient uniquement lors des calculs de flux de matière organique. De plus, des études montrent une forte activité bactérienne en Méditerranée (Tanaka and Rassoulzadegan, 2004). Le développement du modèle PISCES afin d'inclure une boucle bactérienne explicite semble nécessaire afin de représenter les effets du dépôt atmosphérique sur la base de la chaîne trophique. En particulier, la récente campagne du projet PEACETIME (Guieu et Desboeufs, PIs) a permis de récolter des données *in situ* et de mener de nouvelles expériences en microcosmes sur les effets du dépôt d'aérosols sur la chaîne trophique bactérienne et planctonique de la Méditerranée. Ces nouvelles données devraient permettre prochainement de développer la version régionale méditerranéenne du modèle PISCES afin de mieux représenter les processus biologiques impactés par le dépôt.

Enfin, les études expérimentales montrent des effets du dépôt atmosphérique sur les champs de particules et l'export de carbone et de nutriments dans la colonne d'eau. Par exemple, Wagener et al. (2010) montrent que la concentration de fer diminue après ajout de poussières à la surface de la Méditerranée en conséquence des effets d'agrégation des particules dans la colonne d'eau. Les effets d'agrégation et de solubilisation des aérosols lors de leur trajet dans la colonne d'eau ne sont pas traités ici. De récents développements du modèle NEMO/PISCES effectués dans le cadre de l'étude du cycle du protactinium/thorium (van Hulten et al., 2017) permettent de représenter différentes tailles de particules lithogéniques en provenance de l'atmosphère dans la colonne d'eau. Ces développements pourraient être poursuivis afin de représenter la dissolution et l'agrégation des particules après le dépôt ce qui pourrait permettre de revisiter nos résultats. D'après les résultats expérimentaux, les effets du dépôt d'aérosols sur la productivité biologique de la surface de la Méditerranée, qui sont déjà en moyenne faibles, pourraient être réduits si ces effets d'agrégation étaient pris en compte dans le modèle.

8.1.2 Développements des modèles atmosphériques

Pour cette étude, les sorties de différents modèles atmosphériques globaux et régionaux qui représentent le dépôt de différents types d'aérosols ont été présentées pour la première fois (Chapitres 4 et 5). Nos diagnostics montrent que les modèles régionaux ALADIN–Climat et RegCM4 reproduisent un cycle de dépôt de poussières naturelles cohérent et la comparaison des flux de poussières produits par ALADIN–Climat avec les mesures disponibles montre que le modèle reproduit des valeurs réalistes (Richon et al., 2017b). Néanmoins, la variabilité spatiale des flux est parfois mal représentée et les flux à certaines stations sont sans doute sur–estimés (en particulier dans le bassin Est) au vu des observations limitées disponibles. Nous avons également utilisé les sorties du modèle global LMDz–INCA dans cette thèse. Nos résultats indiquent que la faible résolution de ce modèle sur la région méditerranéenne entraîne une sous–estimation de la variabilité spatiale et temporelle des flux d'azote et une nette sous–estimation des flux de phosphate. D'une manière générale, les résultats obtenus pourraient être précisés et améliorés avec des modèles de dépôt plus réalistes. L'amélioration de ces modèles passe par leur inter–comparaison ainsi que par la validation de l'ensemble de leurs paramètres. Ce travail étant très long et complexe, il est prévu dans le cadre du projet ChArMEx, mais il pourrait s'écouler plusieurs années avant la validation complète des modèles de dépôt atmosphérique que nous avons utilisés.

Nous avons choisi de concentrer cette étude sur les effets du dépôt des principaux éléments limitant

la production en Méditerranée (azote et phosphore). Pourtant, il existe d'autres types d'aérosols déjà introduits dans les modèles atmosphériques tel que le carbone organique ou les aérosols marins. Cette étude pourrait donc être étendue au dépôt de matière organique ou de métaux. En particulier, les métaux peuvent avoir un rôle important dans le fonctionnement biogéochimique de la Méditerranée. Si certains éléments traces comme le fer, le manganèse ou le cuivre peuvent favoriser la croissance biologique (Wang et al., 2017), d'autres métaux comme le plomb, le cadmium ou le cuivre à forte concentration peuvent avoir des effets néfastes sur la productivité du plancton (Debelius et al., 2011) et s'accumuler dans les tissus sur l'ensemble de la chaîne trophique (Castro-González and Méndez-Armenta, 2008). Par conséquent, il serait intéressant d'étudier à terme les effets potentiels de ces métaux dans les régions sous l'influence des activités anthropiques.

Nos résultats indiquent une forte dépendance de la réponse biogéochimique au flux et à la source d'aérosol considérée. La Méditerranée est au carrefour de nombreuses sources d'aérosols dont les cycles de dépôt et la composition chimique varient. C'est pourquoi l'étude complète des cycles de l'azote et du phosphore en Méditerranée passe par l'inclusion de toutes les sources atmosphériques de phosphore et d'azote dans les modèles atmosphériques et biogéochimiques.

Par ailleurs, les mesures de flux d'aérosol autour du bassin méditerranéen sont rares et nous disposons par conséquent de peu de données pour évaluer les flux de dépôt produits par les modèles. De plus, il est difficile d'identifier les sources des aérosols déposés. Pourtant, les modèles permettent de différencier de nombreuses sources d'aérosols et les résultats de ces modèles sont ainsi difficiles à évaluer. Enfin, les hypothèses concernant la composition et la solubilité des aérosols pourraient être précisées grâce à de nouvelles mesures. D'une part, de nouveaux collecteurs sont déployés dans le cadre du projet CARAGA (Laurent et al., 2015). Ils devraient permettre dans les prochaines années d'obtenir des mesures de flux de dépôt de poussières désertiques dans le bassin Est en particulier. D'autre part, un développement méthodologique récent (Fu et al., 2017) va permettre de compléter la base de données obtenue sur plusieurs années dans le bassin Ouest par le réseau CARAGA (Vincent et al., 2016) avec l'accès à la composition en métaux et en P du dépôt.

Les résultats obtenus dans cette étude sur les effets du dépôt d'aérosol sur la biogéochimie marine sont donc basés sur les modèles et hypothèses les plus adaptés à notre disposition au moment de l'étude. Ces résultats pourraient néanmoins être revisités suite à l'amélioration des modèles atmosphériques comme par exemple l'inclusion de nouvelles sources d'aérosols dans les modèles régionaux ALADIN-Climat ou RegCM4. De nouvelles mesures de flux et de composition des aérosols pourraient également aider à contraindre les hypothèses des modèles. Mais ces développements pourraient prendre plusieurs années. De plus, la composition chimique et la solubilité des aérosols déposés en milieu marin est également dépendante des conditions météorologiques lors de l'émission, du transport et du dépôt (Desboeufs et al., 2001). Les aérosols sont déjà en partie solubilisés au moment du dépôt par la pluie. Dans notre étude, nous n'avons pas inclus de distinction du mode de dépôt ni de la variation de solubilité. Ces développements seraient intéressants dans le cadre d'un modèle couplé océan-atmosphère. En effet, dans nos simulations 'off line', le dépôt atmosphérique - quel que soit son mode de dépôt - est découplé des événements de pluie. C'est-à-dire que des événements de dépôt d'aérosols (humides ou secs) ont lieu dans nos simulations en dehors des épisodes de précipitation. Les effets du dépôt humide pourraient être plus importants que les effets du dépôt sec car les aérosols ainsi déposés sont en général plus solubles (Desboeufs et al., 2001). Néanmoins, étant donné que nos résultats semblent montrer que les effets du dépôt atmosphérique dépendent principalement des limitations en nutriments sous-jacentes, distinguer le dépôt sec et humide dans ce modèle off line pourrait ne pas significativement changer les résultats. En effet, les effets fertilisants du dépôt pourraient être augmentés dans les zones limitées en azote ou en phosphate qui recevraient ce flux supplémentaire. Aussi, l'utilisation d'un modèle couplé pourrait permettre de prendre en compte les effets physiques liés à l'ajout d'eau douce simultanément au dépôt de nutriment. Les résultats

pourraient ainsi changer suite aux effets sur la circulation locale.

8.1.3 Effets du dépôt d'aérosols dans le futur

Au cours de cette thèse, l'évolution continue de la biogéochimie de la Méditerranée tout au long du 21ème siècle en réponse à un scénario de changement climatique a été simulée à l'échelle de l'ensemble du bassin. Cette méthode se distingue des études précédentes qui ne prenaient en compte qu'une partie du bassin (Herrmann et al., 2014) et/ou ne simulaient que des périodes de quelques années dans le présent et dans le futur (Lazzari et al., 2014). Cette simulation longue et coûteuse a pu être réalisé grâce à l'optimisation des performances réalisée en continu lors des développements des versions des modèles NEMO et PISCES et de leur couplage. Les résultats indiquent que les évolutions des forçages physiques de la région conduisent la Méditerranée à un réchauffement important. Ce réchauffement s'accompagne d'une augmentation de la salinité et d'une forte stratification de l'ensemble du bassin. Les résultats montrent que la biogéochimie du bassin est en grande partie influencée par les apports externes de nutriments, en particulier dans le bassin Ouest qui évoluent également en réponse aux changements climatiques. Les changements de dynamique, associés aux bouleversements des apports en provenance de l'Atlantique et des effluents côtiers, provoquent une accumulation de nutriments en surface, en particulier de nitrates, et une baisse de la productivité primaire. Selon le scénario utilisé (A2 du GIEC, dit "business as usual"), la Méditerranée serait susceptible d'accumuler de l'azote au cours du siècle. Ainsi, la quasi-totalité du bassin serait limitée en phosphate à la fin du siècle, réduisant la productivité de surface. Néanmoins, il existe différents scénarios de l'évolution du climat pour le 21ème siècle basés sur différentes trajectoires des émissions mondiales de gaz à effet de serre (GIEC, 2013). Au moment de cette thèse, les seuls forçages disponibles pour le modèle NEMOMED8/PISCES sont basés sur le scénario A2. Cette simulation particulière reste toujours pertinente pour initier nos études sur le changement climatique, mais bientôt de nouvelles simulations dynamiques (RCP) seront disponibles (météo France, S Somot) qui permettront d'étudier un ensemble de réponse du système méditerranéen aux contraintes imposées par le réchauffement climatique et l'activité humaine. De plus, il n'existe pas de scénario précis de l'évolution des apports de nutriments par les fleuves et de nouvelles approches sont aujourd'hui en construction (e.g. projet de thèse de R. Pagès au MIO). Notre étude constitue donc une première approche dont les résultats pourraient être revisités avec des scénarios plus précis ou dans le cadre d'un ensemble de simulations.

Une partie de cette étude a également consisté à montrer les effets potentiels du dépôt atmosphérique dans une Méditerranée plus stratifiée et plus chaude. Nous avons montré que les évolutions climatiques selon le scénario A2 avaient d'importantes conséquences sur la biogéochimie de la Méditerranée. Nos résultats, basés sur une hypothèse de reconduction des dépôts atmosphériques de la période récente, suggèrent que les effets du dépôt d'azote dans le futur ne seront pas significatifs car la Méditerranée n'est plus limitée en azote. En revanche, les effets du dépôt de phosphate augmentent dans le futur en conséquence de la limitation en phosphore plus importante. Les simulations des effets du dépôt atmosphérique au cours du 21ème siècle sont effectuées avec le dépôt atmosphérique simulé dans les conditions climatiques actuelles. En effet, il n'existe actuellement pas de scénario de l'évolution du dépôt d'aérosol sur la Méditerranée. Cette étude peut donc être vue comme une analyse de sensibilité de la Méditerranée dans les conditions climatiques futures au dépôt atmosphérique dans l'attente de scénarios de dépôt, mais en aucun cas comme une projection. Par ailleurs, nous n'avons pas effectué de simulation de contrôle incluant le dépôt atmosphérique. Par conséquent, les effets observés sont les effets cumulés sur l'ensemble de la période de simulation. Néanmoins, les résultats obtenus qui montrent une diminution des effets du dépôt d'azote et une augmentation des effets du dépôt de phosphate dans le futur, semblent cohérents avec la limitation générale du bassin en phosphate suite à l'accumulation d'azote.

Par ailleurs, le modèle PISCES représente le fonctionnement des écosystèmes tels qu'ils sont observés actuellement. Or, les petites espèces comme le plancton ont la particularité d'avoir des temps de génération très courts (de quelques heures à quelques jours) et sont susceptibles d'évoluer rapidement en réponse aux changements de leur milieu. En effet, une des hypothèses que nous avançons pour expliquer la diminution de la biomasse phytoplanctonique dans le futur est que les espèces sont exposées à des niveaux de lumière toxiques (voir Chapitre 7). Mais il se pourrait que les espèces s'adaptent à des niveaux de lumière plus intense grâce aux mécanismes évolutifs (mutation, migration, sélection, adaptation). Une perspective intéressante serait donc d'inclure quelques mécanismes d'adaptation (à la lumière ou à des concentrations de nutriments plus faibles, au changement de température...) dans le modèle PISCES afin d'observer la réponse de l'écosystème dans ces conditions. Enfin, les études menées dans le cadre de cette thèse ne concernent que la mer Méditerranée qui est modélisée comme un bassin fermé. Pourtant, la région est ouverte sur d'autres parties de l'océan mondial grâce au Détroit de Gibraltar et au canal de Suez. Ces zones peuvent constituer des ouvertures sur l'océan et permettre la migration d'espèces en provenance d'autres régions du globe. Un exemple d'espèce invasive en Méditerranée est le poisson roche qui en l'espace de quelques années a colonisé les côtes de l'île de Chypre après être entré dans le bassin Levantin par le canal de Suez (Kletou et al., 2016). Olenina et al. (2010) recensent 12 espèces de phytoplancton invasives en mer Baltique sur les 3 dernières décennies dont une (Prorocentrum minimum) ayant des effets environnementaux visibles (modifications de la couleur et de la composition des eaux, augmentation conséquente du pH). De nombreuses migrations et invasions sur l'ensemble de la chaîne trophique pourraient avoir lieu au cours du siècle. Ces migrations ne sont pas prises en compte dans le modèle PISCES.

8.2 Perspectives : Comportement non Redfieldien de la Méditerranée

L'ensemble des études effectuées dans cette thèse a été fait à l'aide du modèle biogéochimique PISCES dans une version dite "Redfieldienne". Dans cette configuration, les ratios élémentaires dans la matière organique sont fixes et déterminés a priori dans les paramètres du modèle (rapport C/N/P fixé à 122/16/1). Ces valeurs déterminent la quantité de matière de chaque nutriment utilisé pour la croissance et l'excrétion. Or, de nombreuses études semblent indiquer que la Méditerranée, parce qu'elle est très oligotrophe et semble dominée par les organismes de très petite taille, pourrait se comporter différemment (Kress and Herut, 2001; Krom et al., 2010; Pujo-Pay et al., 2011; Santinelli et al., 2012). La prise en compte d'un comportement éventuellement non redfieldien de la Méditerranée est importante car les limitations en nutriments que nous avons étudiées au cours de cette thèse sont fortement liées aux ratios intra-cellulaires de nutriments. Ainsi, nos résultats concernant les calculs de limitations en nutriments pourraient varier avec une configuration du modèle non redfieldienne. Au moment de cette thèse, une nouvelle version du modèle PISCES est en cours de développement au LOCEAN (O. Aumont). Cette version, appelée PISCES quota, permet de faire varier les ratios de nutriments utilisés pour la croissance et l'excrétion de matière organique. PISCES quota a été adapté à la Méditerranée au cours de cette thèse. Ce nouveau modèle diffère en de nombreux points de la version utilisée jusqu'à présent (PISCES V2) et n'a pas encore été étudié en détail. Nous présentons ici quelques résultats issus de ce travail préliminaire qui n'est pas encore finalisé.

8.2.1 Caractéristiques principales du modèle PISCES quota

Le modèle PISCES quota est très différent de la version PISCES V2 utilisée jusqu'ici. Une des différences principales est que le nombre de compartiments de phytoplancton dans PISCES quota a été augmenté. PISCES quota comporte 3 compartiments de phytoplancton car il inclut le picophytoplancton. Le picophytoplancton désigne les espèces de très petite taille $(10^{-12} \text{ m de diamètre})$. Cette classe de taille de plancton est, avec la nanophytoplancton, dominante dans les zones oligotrophes. Les nutriments nécessaires pour la croissance phytoplanctonique sont les mêmes que dans PISCES V2 (NO₃, NH₄, PO₄, Si et Fe). Dans PISCES quota, le taux de croissance phytoplanctonique est calculé selon la même formule que dans PISCES V2 (Equation 3.2). Mais, le taux de croissance dépend du terme de limitation en nutriments (L_{lim}^{ϕ}) qui est calculé dans cette nouvelle version PISCES quota en fonction du rapport intracellulaire de chaque nutriment. Pour chaque nutriment, il existe un quota intracellulaire minimum et maximum. Le contenu intracellulaire de chaque nutriment varie entre ces valeurs. Le taux de croissance phytoplanctonique est maximal si le contenu cellulaire en nutriment est égal au rapport maximum; il est nul si le rapport est à sa valeur minimale. Les termes de limitations en nutriments dans PISCES quota sont calculés de la manière suivante :

$$L_{lim}^{\phi} = min(L_N^{\phi}, L_{Fe}^{\phi}) \tag{8.1}$$

Avec :

$$L_{N}^{\phi} = max(0, \frac{1 - Q_{N,min}^{\phi}/Q_{N}^{\phi}}{1 - Q_{N,min}^{\phi}/Q_{N,max}^{\phi}})$$
(8.2)

$$L_{Fe}^{\phi} = min(1, max(0, \frac{Q_{Fe}^{\phi} - Q_{Fe,min}^{\phi}}{Q_{Fe,opt}^{\phi}}))$$
(8.3)

Avec $Q_{N,min}^{\phi}$ et $Q_{N,max}^{\phi}$ les ratios minimum et maximum d'azote intracellulaire, $Q_{Fe,min}^{\phi}$ et $Q_{Fe,opt}^{\phi}$ les ratios minimum et optimal de fer intracellulaire. Avec cette formulation, le terme de limitation en nutriment varie entre 0 et 1 ce qui permet de minimiser ou maximiser le taux de croissance phytoplanctonique en fonction des ratios de nutriments.

Ainsi, la limitation en nutriments dans ce modèle est plus complexe que dans PISCES V2. Ici, le nutriment pour lequel le quota intracellulaire s'approche le plus du quota minimum est considéré comme limitant la croissance. Le calcul des limitations en nutriments est très différent dans PISCES quota car le formalisme utilisé est issu d'une modélisation dite "en chaîne" (Pahlow and Oschlies, 2009), tandis que la version précédente de PISCES utilisait le formalisme de Monod (Monod, 1958). Dans cette nouvelle version, la croissance et l'assimilation de nutriments sont liées à la taille des chloroplastes qui est représentée par son contenu en azote et en fer. Dans le cas des diatomées, le terme L_{lim} tient également compte du quota de silice. Le phosphore n'est pas directement représenté dans les équations précédentes. En effet, le phosphore dans cette version du modèle ne limite pas directement la croissance, mais peut limiter l'assimilation d'azote, abaissant le quota intracellulaire d'azote proche du quota minimal ce qui limite la croissance (d'où la dénomination de "modèle en chaîne"). Calculer a posteriori les limitations en nutriments comme dans la section 5.2.1 est impossible avec PISCES quota.

Par ailleurs, le rapport de nutriments dans la matière organique est découplé des ratios de nutriments pour la croissance phytoplanctonique. Le zooplancton en particulier est dit "homéostatique", c'est-à-dire que les ratios de C/N/P de la matière organique sont fixés à la valeur de Redfield (122/16/1).

Néanmoins, le nouveau modèle PISCES quota comporte une clé appelée "key_quota" qui permet de faire varier les ratios intra-cellulaires de nutriments de la matière organique. Dans ce cas, le quota maximum utilisé pour la croissance du phytoplancton est donné par le rapport de nutriments de la matière organique. Lorsque la clé "key_quota" est activée, le rapportC/N/P de la matière organique est variable et influence l'assimilation de nutriments par le phytoplancton.

Ce nouveau modèle fonctionne différemment par rapport à la version de PISCES utilisée jusqu'ici. En effet, le paradigme de Monod utilisé dans PISCES V2 n'est plus utilisé dans cette version. Ceci permet de représenter des processus différents comme l'allocation des ressources au sein de la cellule, mais alourdit considérablement le modèle qui passe de 24 à 39 variables et double le temps de calcul.

8.2.2 Mise en place des simulations

La nouvelle version PISCES quota a été couplée avec NEMOMED12 avec les mêmes hypothèses et conditions initiales que dans la section 3.1.2. Cette version présente l'avantage de permettre d'étudier les changements induits par la prise en compte de quotas variables de nutriments dans la même configuration du modèle grâce à la clé "key_quota".

Le temps de calcul sur la grille haute résolution MED12 est très long et il nous est difficile d'effectuer des simulations longues avec ce modèle. Au cours de cette thèse, nous avons eu le temps de démarrer 2 spin-ups décrits dans le tableau 8.1. Dans chacune des simulations, les conditions physiques et biogéochimiques sont les mêmes, les forçages utilisés sont les mêmes que dans la section 3.1.2. Seule la clé "key_quota" diffère entre les simulations.

Nom	Années de forçages	Durée	key_quota
FIX	1982 - 1986	16 ans	Non
VAR	1982 - 1986	$16 \mathrm{~ans}$	Oui

TABLE 8.1 – Description des simulations effectuées avec le modèle PISCES quota. Les 5 années de forçage (1982–1986) sont répétées en boucle durant la durée de simulation (1982–1997). La clé 'key_quota' active le schéma non redfieldien de la matière organique.

Les nouvelles variables sont initialisées grâce à des calculs à partir des sorties du modèle NEMO-MED12/PISCES (voir Tableau 8.2). Ces variables devraient donc être équilibrées grâce à un spin-up complet avant de pouvoir faire une étude complète des résultats du modèle. De plus, les paramètres du modèle PISCES quota n'ont pas été ajustés pour l'étude de la Méditerranée. Les constantes de calcul utilisées dans les équations du modèle PISCES sont celles utilisées pour le développement du modèle global.

L'objectif des simulations avec le modèle PISCES quota est d'obtenir des simulations longues comme dans la section 4.4. Par manque de temps, seules quelques années de simulation avec et sans la clé "key_quota" (simulations FIX et VAR du tableau 8.1) ont été effectuées. Nous présentons les résultats suivants comme préliminaires tout en sachant qu'une mise à l'équilibre des traceurs et une simulation longue durée afin de pouvoir étudier le comportement moyen de la Méditerranée seraient nécessaires.

8.2.3 Résultats préliminaires

8.2.3.1 Concentrations en nutriments

Les résultats suivants présentent l'évolution inter–annuelle de la concentration en phosphate et nitrates de surface dans l'ensemble du bassin pour les 16 années (Figure 8.1).

La Figure 8.1 montre que la concentration de nitrate dans la couche de surface de la Méditerranée semble avoir quasiment atteint un état d'équilibre. La dérive importante observée lors des premières années de spin-up est due à l'ajustement suite à l'initialisation des variables DON et DOP. La concentration de phosphate semble, en revanche, dériver encore. De plus, la dérive est encore très importante dans les couches intermédiaires et profondes. C'est pourquoi quelques années supplémentaires de spin-up seraient nécessaires. Cette figure indique que les concentrations de nitrate et phosphate semblent se diriger vers

Variable	Signification	Valeur initiale
DON	Azote organique dissout (Dissolved Organic Nitrogen)	DON=DOC
DOP	Phosphore organique dissout (Dissolved Organic Phosphorus)	DOP=DOC
PON	Azote organique particulaire (Particulate Organic Nitrogen)	PON=POC
POP	Phosphore organique particulaire (Particulate Organic Phosphorus)	POP=POC
GON	Azote organique total (Gross Organic Nitrogen = Particulaire + Dissout)	GON=GOC
GOP	Phosphore organique total (Gross Organic Phosphorus)	GOP=POC
DIAN	Biomasse azotée des diatomées	DIAN=PHY2
DIAP	Biomasse phosphorée des diatomées	DIAP=PHY2
PHYN	Biomasse azotée du nanophytoplancton	PHYN=PHY
PHYP	Biomasse phosphorée du nanophytoplancton	PHYP=PHY
PIC	Biomasse de picophytoplancton	PIC=PHY
PICN	Biomasse azotée du picophytplancton	PICN=PHY
PICP	Biomasse phosphorée du picophytoplancton	PICP=PHY
\mathbf{PFe}	Contenu en fer du picophytoplancton	PFe=NFe
PCHL	Chlorophylle produite par le picophytoplancton	PCHL=NCHL

TABLE 8.2 – Noms des nouvelles variables introduites dans PISCES quota, significations et valeurs initiales. Les valeurs initiales sont calculées à partir des valeurs obtenues à la fin du spin–up des simulations historiques décrit dans la Section 3.3. Toutes les unités sont en mmol m⁻³, sauf PCHL et NCHL qui sont en mg m⁻³. PHY et PHY2 désignent respectivement les biomasses de nanophytoplancton et de diatomées. NFe désigne le contenu en fer du nanophytoplancton et NCHL désigne la chlorophylle produite par le nanophytoplancton.



FIGURE 8.1 – Evolution des concentrations moyennes de phosphate et nitrate dans les 200 premiers mètres de l'ensemble du bassin pour les 16 premières années de spin-up. La courbe bleue représente la simulation FIX, la courbe noire représente la simulation VAR.

un équilibre différent dans les 2 configurations. La simulation FIX semble avoir des concentrations en nutriments plus importantes. La reminéralisation de matière organique dans la simulation VAR s'effectue avec des quotas variables de C/N/P, ce qui peut entraîner une répartition différente des nutriments dans

la colonne d'eau.

Afin de s'assurer que cette nouvelle version de PISCES reproduit les caractéristiques principales de la Méditerranée, les concentrations de phosphate et de nitrate sur une section verticale sont représentées dans les Figures 8.2 et 8.3. Ces Figures représentent les concentrations annuelles moyennes issues des 2 configurations du modèle le long d'une section qui traverse la Méditerranée d'Ouest en Est et les comparent aux données mesurées durant la campagne BOUM (Moutin et al., 2012). Dans chacune des configurations, le gradient Ouest-Est de concentrations de nutriments est bien représenté. On retrouve avec ces résultats les mêmes défauts que la version précédente du modèle : une nutricline trop peu marquée et des concentrations sous-estimées en profondeur, en particulier dans le bassin Ouest. On observe que les différences entre les 2 simulations sont très peu marquées. Ce résultat suggère que les écarts avec les observations (nutricline) sont très certainement reliés en partie à la dynamique. La similitude dans la répartition des concentrations de nutriments à l'échelle du bassin confirme que les différences observées dans la Figure 8.1 sont dues à la productivité biologique et aux différences liées à la reminéralisation. En effet, les différences entre les simulations FIX et VAR sont largement réduites sous la couche euphotique dans laquelle a lieu la majorité de l'activité biologique.






(b) VAR

FIGURE 8.2 – Concentration moyenne de NO_3 pour la 15ème année de spin-up dans les deux simulations comparée avec les données de la campagne BOUM (points) (Moutin et al., 2012).



0.00 0.02 0.04 0.06 0.08 0.10 0.12 0.14 0.16 0.18 0.20 0.22 0.24 0.26 0.28 0.30 0.32 0.34 0.36 0.38 0.40 0.42 0.44 0.46 0.48 PO4 mmol m⁻³

(a) FIX



(b) VAR

FIGURE 8.3 – Concentration moyenne de PO_4 dans les deux simulations comparée avec les données de la campagne BOUM (points) (Moutin et al., 2012).

8.2.3.2 Chlorophylle de surface

Nous avons comparé la production de chlorophylle de surface pour la 15ème année du spin-up dans les deux simulations. Le cycle saisonnier de la production de chlorophylle dans les 10 premiers mètres de l'ensemble du bassin est donné Figure 8.4.

On observe que le cycle saisonnier de la production de chlorophylle est cohérent entre les 2 simulations. Néanmoins, ce cycle est différent du cycle saisonnier produit avec la version redfieldienne de PISCES (voir Figure 8.5). Le maximum de productivité est observé entre mars et mai et est suivi d'une période de forte oligotrophie en été qui dure jusqu'au mois d'octobre. De plus, la concentration moyenne de chlorophylle est environ 30 % plus importante dans la version PISCES V2. Les différences importantes observées entre les versions de PISCES V2 et quota pourraient être expliquées en partie par le fait que les simulations VAR et FIX ne sont pas à l'équilibre. La production biologique pourrait être différente une fois les traceurs à l'équilibre. Par ailleurs, le cycle saisonnier de la Figure 8.5 est le cycle moyen de la période 1997–2012 de la période de simulation historique (voir Chapitre 4) tandis que les valeurs de la Figure 8.4 ne concernent qu'une année particulière.



FIGURE 8.4 – Cycle saisonnier de la production totale de chlorophylle dans les 10 premiers mètres sur l'ensemble du bassin. La courbe verte correspond à la simulation FIX, la courbe bleue correspond à la simulation VAR.

La production de chlorophylle est plus faible dans la simulation VAR, en cohérence avec la concentration de nutriments plus faible dans cette configuration. De plus, la simulation VAR semble produire plus de contraste entre les situations productives et les situations non productives. En effet, on observe sur la Figure 8.6 que dans la simulation VAR, les régions dans lesquelles une floraison printanière existe sont plus productives que dans la simulation FIX (dans le bassin Adriatique par exemple). Au contraire, les zones oligotrophes sont moins productives dans la simulation VAR. Le bassin Est est moins productif que dans la simulation FIX. On observe toutefois sur la Figure 8.6 que les simulations comprennent quelques défauts. La zone de floraison du Golfe du Lion est située trop au Sud et le bassin Est (en particulier la



FIGURE 8.5 – Cycle saisonnier de la production totale de chlorophylle dans les 10 premiers mètres sur l'ensemble du bassin produit avec PISCES V2.



mer Egée et le Gyre de Rhodes) est, dans les 2 configurations, trop peu productif.

FIGURE 8.6 – Cartes de la concentration de chlorophylle totale dans les 10 premiers mètres en avril dans la simulation quota var (gauche) et quota fixe (droite) pour la 15ème année de spin-up.

Le taux de croissance est calculé de la même manière dans les 2 simulations, c'est-à-dire, qu'il est borné par un rapportintracellulaire maximal de nutriments. Dans la simulation VAR, ce rapport maximal peut varier et il est donc possible que ce rapport ait augmenté. En effet, nos résultats indiquent que le rapport DON/DOP dans la couche euphotique est plus élevé dans la simulation VAR que dans la simulation FIX, ce qui pourrait être le signe de l'augmentation du rapport N/P intracellulaire maximal dans la simulation

VAR. Cette augmentation du rapport maximal entraîne une augmentation de la consommation de nutriments inorganiques. Ainsi, un rapport maximal trop élevé pourrait faire diminuer le taux de croissance car s'il n'est pas atteint, la croissance est plus faible que dans une situation dans laquelle ce rapport est fixe.

La configuration VAR du modèle PISCES a été développée pour étudier l'océan global. Dans ce contexte, l'augmentation du rapport intracellulaire maximal peut être suivie d'une augmentation de la consommation de nutriments et d'un maintient du taux de croissance. Mais la Méditerranée est une zone très pauvre en nutriments et l'augmentation de la consommation de nutriments inorganiques semble dans notre cas conduire à un appauvrissement des eaux de surface menant à une diminution importante du taux de croissance planctonique. Le modèle PISCES quota devrait donc être adapté pour pouvoir représenter au mieux le cas particulier des eaux oligotrophes de la Méditerranée.

8.2.3.3 Productivité spécifique de chaque groupe phytoplanctonique

La Figure 8.7 représente les cartes de la productivité primaire totale (gC m⁻² an⁻¹) de chaque groupe phytoplanctonique pour la 15ème année de nos 2 simulations. Ces résultats sont comparés avec les estimations de Uitz et al. (2012) issues d'un modèle sur la période 1998–2007.

On observe que la productivité primaire dans nos simulations est légèrement supérieure (entre 10 et 30 %



FIGURE 8.7 – Cartes de la productivité primaire totale (gC m⁻² an⁻¹) pour l'ensemble du phytoplancton (PPTOT) et pour chaque groupe phytoplanctonique (Picophytoplancton PP Pico, Nanophytoplancton PP Nano et Diatomées PP Dia) dans les simulations VAR et FIX pour la 15ème année de spin–up. La colonne de droite représente les cartes issues de Uitz et al. (2012).

selon les régions) aux estimations de Uitz et al. (2012). De plus, la répartition spatiale de la productivité ainsi que la proportion relative de chaque groupe est cohérente. A l'échelle annuelle, le nanophytoplancton semble être responsable de la majeure partie de la production primaire. La production primaire est plus importante dans la simulation FIX. Dans cette simulation, le gradient Ouest-Est de productivité est moins marqué et la production primaire dans les bassins Ionien et Adriatique est relativement élevée, ce qui n'est pas observé dans les données de Uitz et al. (2012). Les résultats de la simulation VAR semblent plus proches des estimations du modèle de Uitz et al. (2012).

La Figure 8.8 représente les cycles saisonniers de la production primaire de chaque groupe phytoplanctonique dans les 10 premiers mètres de l'ensemble du bassin.



FIGURE 8.8 – Cycle saisonnier de la production primaire de chaque groupe phytoplanctonique dans les 10 premiers mètres de l'ensemble du bassin pour la 15ème année de spin-up. Les courbes bleues représentent la simulation VAR, les courbes rouges représentent la simulation FIX.

La productivité primaire du nanophytoplancton et des diatomées suit le même cycle saisonnier dans les 2 simulations avec un maximum de productivité au printemps et un minimum en été. En revanche, la productivité du picophytoplancton semble affectée par la prise en compte d'un quota variable. Dans la simulation FIX, la productivité du picophytoplancton est maximale en été ce qui semble en accord avec des observations expérimentales (Guieu et al., 2010a). D'après les paramètres de PISCES, les constantes de demi-saturation du picophytoplancton sont plus faibles que celles du nanophytoplancton et des diatomées. Par conséquent, la croissance du picophytoplancton est plus rapide dans des conditions de faible disponibilité de nutriments. Ceci pourrait expliquer la forte productivité du picophytoplancton en été. Dans la simulation VAR, le taux de croissance est modulé en fonction du rapport de nutriments biodisponibles. Par conséquent, il est possible que les conditions oligotrophes de l'été en surface de la Méditerranée créent un déséquilibre trop important du rapport de nutriments et limitent la productivité du picophytoplancton.

Ces premiers résultats permettent de révéler un comportement différent de cette nouvelle version de PISCES par rapport aux résultats précédemment présentés. Ils montrent que la prise en compte du comportement non redfieldien de la Méditerranée apporte de nouveaux résultats concernant la production biologique du bassin. Néanmoins les paramètres utilisés ici sont les valeurs par défaut du modèle global et ne sont probablement pas adaptés à la Méditerranée. Des études plus approfondies devraient être menées avec ce modèle afin d'en évaluer les paramètres et résultats en détail. Ce travail sera accompli dans le cadre d'une intercomparaison avec le modèle ECO3M développé au MIO (Baklouti et al., 2006a,b) pour bénéficier de leur grande expertise sur l'utilisation de modèles non-redfieldiens (projet SIMED). Enfin, ce modèle pourrait permettre d'étudier plus en détail les limitations en nutriments qui ne sont pas à ce jour totalement connues à l'échelle du bassin méditerranéen. Par ailleurs, les effets du dépôt atmosphérique mis en évidence durant cette thèse dépendent des limitations en nutriments. Ces effets pourraient donc changer dans cette nouvelle configuration de PISCES. D'autant plus que certaines sources d'aérosols permettent d'apporter au bassin des nutriments sous forme de matière organique. Par exemple, les particules biogéniques pourraient apporter du DOP comme décrit dans le chapitre 6 et dans Myriokefalitakis et al. (2016).

Le travail effectué dans cette section n'est que très préliminaire. Il vise uniquement à s'assurer du fonctionnement du modèle sur la région méditerranéenne mais nous n'avons pas eu le temps d'étudier en détail les nouvelles caractéristiques de cette version. Pourtant, l'élargissement de la chaîne trophique et la prise en compte du comportement non redfieldien de la Méditerranée ouvrent de nombreuses perspectives d'études.

Les résultats obtenus au cours de cette thèse permettent une première évaluation des effets du dépôt d'aérosols à l'échelle inter–annuelle sur l'ensemble de la Méditerranée. Si nos résultats montrent des aspects inattendus des effets du dépôt comme une forte dépendance de la réaction des organismes planctoniques aux limitations en nutriments, de nombreuses incertitudes concernant notamment la représentation du dépôt d'aérosols dans les modèles atmosphériques existent. Les récents développement du modèle PISCES peuvent permettre de représenter le comportement non redfieldien de la Méditerranée. Les résultats préliminaires obtenus avec la nouvelle version non redfieldienne de PISCES en cours de développement au LOCEAN par O. Aumont suggèrent que la productivité des groupes phytoplanctoniques diffère lorsque l'on prend en compte des ratios C/N/P intra–cellulaires variables. Malgré des difficultés liées au temps de calcul, cette nouvelle version du modèle ouvre des perspectives intéressantes sur l'étude de la biogéochimie de la Méditerranée.

Chapitre 9

Conclusion générale

La question qui motive cette étude est : quels sont les effets du dépôt d'aérosols sur la biogéochimie de la Méditerranée? C'est une thématique inscrite à l'interface des projets MerMex et ChArMEx du programme MISTRALS. Cette question a déjà été abordée à partir de projets expérimentaux (DUNE, Peacetime en cours) qui ont procuré de précieux résultats pour mieux connaitre à partir de mesures locales, les mécanismes qui contrôlent la réponse biogéochimique à un apport atmosphérique de nutritifs. Mon objectif a été d'étudier la réponse globale du bassin méditerranéen au dépôt atmosphérique en utilisant la modélisation. La modélisation intégrée régionale (océan/atmosphère/biologie/aérosol) du système n'étant pas encore disponible à l'heure actuelle, j'ai procédé en fonction de la disponibilité des outils de modélisation.

En particulier, la version du modèle couplé physique-biogéochimie haute résolution NEMO/PISCES la plus récente (3.6) a été adaptée pour la Méditerranée, puis mise à l'équilibre. La comparaison des sorties du modèle avec les mesures disponibles dans le bassin montre que la haute résolution spatiale et temporelle associée à des forçages et paramètres spécifiques à la Méditerranée permettent de représenter les principales caractéristiques du fonctionnement biogéochimique du bassin méditerranéen. En particulier, les résultats montrent que le modèle reproduit de manière réaliste les gradients et cycles saisonniers de productivité, la répartition des nutriments dans le bassin ainsi que les principales zones de production.

Il a également été nécessaire de sélectionner les modèles atmosphériques qui permettent de représenter de manière pertinente les flux de dépôt d'aérosols sur la Méditerranée avec les résolutions spatiales et temporelles suffisamment fines. Les modèles ALADIN-Climat pour la représentation du dépôt de poussières désertiques et LMDz–INCA pour la représentation du dépôt de nitrate et d'ammonium sont apparus les mieux adaptés à la problématique. Les cycles saisonniers du dépôt ont été analysés et ont montré que la répartition spatiale et temporelle de ces aérosols issus de sources variées sont très différentes. En effet, les poussières désertiques sont déposées en majorité dans le Sud et l'Est du bassin avec de rares événements de dépôt intense loin des côtes. Elles suivent un cycle saisonnier très marqué avec une forte prédominance des dépôts au printemps et en hiver et un dépôt très faible en été tandis que les dépôts d'azote qui sont en partie liés aux activités anthropiques suivent un cycle saisonnier moins marqué avec une prédominance des dépôts dans le Nord du bassin. Les flux de dépôt issus des modèles atmosphériques ont été évalués grâce aux séries temporelles du dépôt mesurées dans différentes régions côtières du bassin méditerranéen. Ces évaluations ont montré que les modèles de dépôt atmosphérique reproduisent des flux réalistes mais que les variations spatiales du dépôt sont souvent sous-estimées. Ainsi, les gradients de dépôt sont mal représentés même si les estimations du dépôt total à l'échelle du bassin sont réalistes (en moyenne 18 10^9 gN mois⁻¹ et 0,5 10^9 gPO₄ mois⁻¹ déposés respectivement d'après le modèle LMDz-INCA et ALADIN-Climat).

L'intégration du dépôt atmosphérique de nutriments dans des simulations longues (16 ans) ne semble pas changer significativement l'état biogéochimique moyen du bassin méditerranéen. Si de faibles augmentations de la productivité de surface dans certaines régions comme la mer de Ligure semblent visibles suite au dépôt d'azote, les concentrations inter-annuelles moyennes de nutriments et de chlorophylle sur l'ensemble du bassin sont inchangées suite au dépôt de nutriments. C'est pourquoi les effets du dépôt atmosphérique à l'échelle saisonnière ont été étudiés. Les résultats du Chapitre 5 montrent que les effets du dépôt de phosphate et d'azote en provenance de l'atmosphère dépendent de la saison et de la région de dépôt. Le dépôt atmosphérique peut ainsi représenter jusqu'à 80 % des apports en phosphate et 45 %des apports en nitrate dans le bassin Ionien. Par ailleurs, le dépôt atmosphérique dans certaines régions peut permettre de doubler la production primaire dans le cas d'événements intenses de dépôt. La réponse relative maximale au dépôt a été observée durant la période stratifiée au mois de juin dans les régions Tyrrhénienne et Nord Ionienne pour le dépôt d'azote et dans les régions Sud-Ouest, Adriatique et Égéenne pour le dépôt de phosphate. Ceci suggère que la réponse de la biogéochimie au dépôt atmosphérique dépend des conditions biogéochimiques des eaux sous-jacentes. L'analyse des limitations en nutriments et de la réponse à court terme de différentes régions au dépôt de nutriments a permis de montrer que le dépôt atmosphérique permet une augmentation de la productivité allant jusqu'à 60 % d'augmentation de la production de chlorophylle dans les 3 à 5 jours après le dépôt si la région est préalablement limitée par le nutriment déposé.

Cette première partie a permis de répondre à une question importante pour l'étude des cycles biogéochimiques de la Méditerranée et de montrer pour la première fois les régions et saisons les plus impactées par le dépôt atmosphérique. Les effets du dépôt de phosphate issu des poussières désertiques, qui constituent l'aérosol le plus étudié en Méditerranée, ont été quantifiés à l'échelle du bassin. Les simulations effectuées à l'aide des modèles NEMOMED12/PISCES et ALADIN–Climat montrent que la poussière désertique représente en moyenne annuelle 9,1 % du phosphate apporté par l'ensemble des sources externes au bassin (fleuves, Atlantique et poussières désertiques) et que cette source de phosphate est responsable d'une augmentation de productivité primaire en moyenne faible à l'échelle du bassin (environ 3 à 5 %) mais qui pourrait être jusqu'à 30 à 50 % lors d'événements intenses de dépôt. Néanmoins, cette étude n'est pas complète car il existe de nombreuses autres sources d'aérosols autour de la Méditerranée.

C'est pourquoi cette étude a été étendue à de nouvelles sources d'aérosols, en particulier aux aérosols issus de la combustion dont l'importance en Méditerranée a été suggérée par de nombreuses mesures. Le modèle LMDz–INCA m'a permis d'étudier les flux de dépôt du phosphate issu de types de sources différentes : les poussières désertiques et la combustion qui inclut à la fois les activités anthropiques et les feux de forêts. Les flux de dépôt de phosphate issu de ces sources ont été évalués. Le modèle global basse résolution LMDz–INCA ne permet pas de représenter les gradients de dépôt à l'échelle de la Méditerranée. Néanmoins, il permet de représenter le dépôt moyen à l'échelle du bassin avec toute-fois une certaine sous–estimation des flux par rapport aux mesures. L'inclusion dans le modèle PISCES de 2 sources de atmosphériques de phosphate dont le cycle saisonnier et la répartition spatiale du dépôt sont contrastés, permet de montrer que différentes sources impactent différentes régions avec des effets sur la biogéochimie de chaque région qui dépendent du flux et de la limitation en nutriments de chaque région.

Ces résultats soulignent les nombreuses incertitudes liées aux effets du dépôt atmosphérique en Méditerranée. Parce que la Méditerranée est au carrefour de nombreuses sources d'aérosols aux propriétés physico-chimiques et aux cycles saisonniers très variés, il est difficile aujourd'hui de quantifier les effets du dépôt d'aérosol en Méditerranée sans l'étude plus précise des flux déposés ainsi que du devenir de ces aérosols une fois déposés en milieu marin. Cette étude élargit le champs des études d'impact du dépôt atmosphérique en Méditerranée mais les conclusions devront être précisées grâce à de nouvelles mesures de flux et de nouveaux modèles de dépôt avec une meilleure résolution spatiale et temporelle sur la région méditerranéenne.

Enfin, si la Méditerranée est considérée comme un point chaud du changement climatique et qu'un nombre croissant d'études vise à étudier les effets de ces changements sur la circulation et les conditions physiques du bassin, il n'existe pas au moment de cette thèse d'étude continue des effets des changements climatiques sur la biogéochimie de l'ensemble du bassin. Les récents développements de scénario continu d'évolution des conditions physiques en Méditerranée selon le scénario du GIEC A2, du type "business as usual" en ce qui concerne les émissions anthropiques de gaz à effet de serre, m'ont permis d'effectuer une simulation continue de la biogéochimie de la Méditerranée avec le modèle NEMOMED8/PISCES. Cette simulation permet d'évaluer pour la première fois à l'échelle de l'ensemble du bassin l'évolution continue des conditions biogéochimiques en réponse aux changements de conditions physiques (qui incluent entre autres une augmentation importante de la température et de la salinité ainsi que de la stratification dans de nombreuses régions). Les changements de conditions physiques, associés aux variations des flux entrant de nutriments en provenance des fleuves et de Gibraltar, provoquent une diminution de la productivité biologique de 10 % en moyenne à l'échelle du bassin. La concentration de plancton diminue de plus de 50 % en 2100 par rapport aux conditions de 1980 dans le bassin Est. Cette diminution de la productivité biologique semble liée aux limitations en nutriments. En effet, de larges zones qui sont limitées au début du siècle en azote deviennent rapidement limitées en phosphate au cours du 21ème siècle, provoquant également une accumulation importante de nitrate en surface. Ces bouleversements de la biogéochimie du bassin méditerranéen m'ont incité à étudier les effets du dépôt atmosphérique de nutriments dans ces futures conditions. Pour cela, j'ai utilisé les dépôts actuels de poussières désertiques et d'azote issus des modèles ALADIN-Climat et LMDz-INCA, car il n'existe pas de modèle d'évolution des dépôts atmosphériques pour le 21ème siècle. La répétition des flux de dépôt d'aérosols tout au long du 21ème siècle montre que la limitation quasi-totale du bassin en phosphate rend la surface de la Méditerranée particulièrement sensible aux effets du dépôt de poussières désertiques (qui apportent du phosphate) et insensible aux effets du dépôt d'azote. Le dépôt de phosphate permet d'après les résultats d'augmenter la productivité biologique de l'ensemble des régions de la Méditerranée avec une prédominance des effets dans les zones de dépôt maximal (côtes Sud du bassin Ouest et bassin Ionien dans notre cas).

Cette étude permet pour la première fois de simuler de manière continue au cours du 21ème siècle les effets des changements climatiques et des modifications des apports côtiers et atlantiques de nutriments. Cette première approche permet d'apporter de nouveaux résultats sur l'étude des effets du changement climatique sur la Méditerranée mais doit s'inscrire dans un cadre plus large de modélisation prenant en compte différents scénarios d'évolution des conditions physiques et biogéochimiques.

D'une manière générale, les travaux effectués au cours de ma thèse ont permis de mettre en évidence 4 résultats principaux.

- La Méditerranée est sous l'influence de nombreuses sources d'aérosols anthropiques et naturelles qui constituent des sources importantes de nutriments pour la Méditerranée. Les résultats indiquent que l'atmosphère pourrait constituer une source majoritaire de phosphate pour la surface du bassin Ionien. L'importance relative de l'atmosphère comme source de nutriments varie en fonction de la saison et du lieu de dépôt. En effet, les résultats issus des modèles de dépôt atmosphérique indiquent que les effets relatifs du dépôt sur la productivité de surface sont maximaux lors de la période stratifiée et en particulier au mois de juin.
- Le dépôt de nutriments en provenance de l'atmosphère peut permettre d'augmenter la productivité de la surface du bassin. Toutefois, l'augmentation de productivité biologique n'est significative que

si la région dans laquelle se situe le dépôt est limitée en nutriments. C'est le cas le plus souvent lors de la saison stratifiée et dans les régions hauturières qui sont éloignées de l'influence des autres sources externes de nutriments.

- Dans les cas où des effets positifs du dépôt atmosphérique sur la production biologique sont observés, ces effets sont systématiquement transmis le long de la chaîne trophique du modèle PISCES. Ces résultats soulignent la sensibilité de l'ensemble de la chaîne trophique aux perturbations externes en Méditerranée.
- Enfin, les résultats de notre dernière étude (Chapitre 7) indiquent que la biogéochimie de la Méditerranée risque d'être fortement bouleversée suite aux augmentations de température et de salinité ainsi qu'à la stratification qui devraient se produire au cours du 21ème siècle. Les concentrations en nutriments ainsi que la productivité de surface risquent de diminuer en réponse aux changements de flux de nutriments en provenance des sources externes au bassin. Dans ce contexte, la sensibilité de la surface du bassin au dépôt atmosphérique semble s'amplifier.

L'ensemble de ces résultat est toutefois limité par la disponibilité des modèles et des mesures de dépôt atmosphérique afin de contraindre nos hypothèses et de valider les flux de dépôt utilisés. Il est donc important de développer les modèles atmosphériques régionaux ainsi que les réseaux et campagnes de mesures afin de pouvoir étudier au mieux l'influence du dépôt atmosphérique sur les océans. De nombreux développements du modèle océanique NEMO/PISCES pourraient être effectués afin de mieux représenter les limitations en nutriments et la chaîne trophique.

Par ailleurs, de nouveaux scénarios d'évolution des conditions physiques et biogéochimiques de la Méditerranée au cours du siècle à venir sont nécessaires afin d'évaluer précisément la sensibilité de cette région aux changements climatiques. En particulier, il n'existe pas de scénario de l'évolution des décharges côtières de nutriments et du dépôt d'aérosols. Or les résultats de cette thèse indiquent que ces sources externes de nutriments déterminent les cycles biogéochimiques du bassin méditerranéen.

Enfin, une partie du travail effectué a également permis de montrer qu'il était possible d'étudier les cycles biogéochimiques de la Méditerranée en s'éloignant du paradigme de Monod et Redfield qui lient la productivité biologique et la croissance à des ratios fixes de nutriments dans la matière organique. En effet, le nouveau modèle PISCES quota, qui permet de représenter la croissance planctonique dans un contexte non redfieldien, a été couplé à NEMOMED12. Les premières années de simulations effectuées ont montré qu'il est possible d'utiliser ce modèle afin d'étudier de nouvelles questions concernant la productivité spécifique du bassin méditerranéen. L'intégration de simulations effectuées au cours de cette thèse dans un projet d'inter–comparaison des modèles de biogéochimie marine ECO3M (non redfieldien) et PISCES, utilisés dans le cadre du programme MerMex, doit également permettre d'améliorer la compréhension et la représentation de nombreux phénomènes biogéochimiques spécifiques à la Méditerranée. A terme, le couplage avec la chaîne trophique supérieure est également envisageable.

Le travail effectué dans cette thèse est une étape dans l'élaboration d'une plateforme de modélisation plus intégrée pour mieux représenter les effets des apports atmosphériques sur la biogéochimie en mer Méditerranée et mieux répondre aux enjeux scientifiques qui se posent pour le devenir de ce bassin. Les développements en cours sur chaque composante du système permettront bientôt d'approfondir nos études. Aussi, les nouvelles données obtenues lors de la campagne Peacetime (mai 2017) pendant laquelle des observations ont pu être récoltées in-situ lors d'un épisode de dépôt de poussières sahariennes, devraient bientôt permettre d'améliorer notre compréhension des mécanismes qui contrôlent la réponse de la mer Méditerranée. La synergie entre les études expérimentales et les études de modélisation dans le cadre du programme MISTRALS représente un cadre unique pour améliorer la représentation des processus concernés dans les modèles et répondre à nos enjeux scientifiques.

Bibliographie

- Adani, M., Dobricic, S., and Pinardi, N. (2010). Quality Assessment of a 1985–2007 Mediterranean Sea Reanalysis. Journal of Atmospheric and Oceanic Technology, 28(4): 569–589. 40
- Adloff, F., Somot, S., Sevault, F., Jordà, G., Aznar, R., Déqué, M., Herrmann, M., Marcos, M., Dubois, C., Padorno, E., Alvarez-Fanjul, E., and Gomis, D. (2015). Mediterranean Sea response to climate change in an ensemble of twenty first century scenarios. *Climate Dynamics*, 45(9-10) : 2775–2802. 188, 189, 227
- Al-Momani, I. F., Tuncel, S., Eler, n., Örtel, E., Sirin, G., and Tuncel, G. (1995). Major ion composition of wet and dry deposition in the eastern Mediterranean basin. *Science of The Total Environment*, 164(1): 75–85. 34
- Andronico, D., Scollo, S., Caruso, S., and Cristaldi, A. (2008). The 2002–03 Etna explosive activity : Tephra dispersal and features of the deposits. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 113(B4) : B04209. 32
- Arabelos, D. N., Papazachariou, D. Z., Contadakis, M. E., and Spatalas, S. D. (2011). A new tide model for the Mediterranean Sea based on altimetry and tide gauge assimilation. Ocean Science, 7(3): 429– 444. 40
- Arakawa, A. and Lamb, V. R. (1977). Computational Design of the Basic Dynamical Processes of the UCLA General Circulation Model. Methods in Computational Physics : Advances in Research and Applications, 17 : 173–265. 44
- Ariya, P. A., Sun, J., Eltouny, N. A., Hudson, E. D., Hayes, C. T., and Kos, G. (2009). Physical and chemical characterization of bioaerosols – Implications for nucleation processes. *International Reviews* in Physical Chemistry, 28(1): 1–32. 179
- Arístegui, J., Gasol, J. M., Duarte, C. M., and Herndld, G. J. (2009). Microbial oceanography of the dark ocean's pelagic realm. *Limnology and Oceanography*, 54(5): 1501–1529. 51
- Aumont, O. and Bopp, L. (2006). Globalizing results from ocean in situ iron fertilization studies : globalizing iron fertilization. *Global Biogeochemical Cycles*, 20(2). 40
- Aumont, O., Ethé, C., Tagliabue, A., Bopp, L., and Gehlen, M. (2015). PISCES-v2 : an ocean biogeochemical model for carbon and ecosystem studies. *Geosci. Model Dev.*, 8(8) : 2465–2513. 16, 40, 47, 72
- Avila, A., Queralt-Mitjans, I., and Alarcón, M. (1997). Mineralogical composition of African dust delivered by red rains over northeastern Spain. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 102(D18) : 21977– 21996. 32
- Baker, A. R. and Jickells, T. D. (2006). Mineral particle size as a control on aerosol iron solubility. *Geophysical Research Letters*, 33(17). 36

- Baklouti, M., Diaz, F., Pinazo, C., Faure, V., and Quéguiner, B. (2006a). Investigation of mechanistic formulations depicting phytoplankton dynamics for models of marine pelagic ecosystems and description of a new model. *Progress in Oceanography*, 71(1): 1–33. 17, 40, 253
- Baklouti, M., Faure, V., Pawlowski, L., and Sciandra, A. (2006b). Investigation and sensitivity analysis of a mechanistic phytoplankton model implemented in a new modular numerical tool (Eco3m) dedicated to biogeochemical modelling. *Progress in Oceanography*, 71(1): 34–58. 40, 253
- Bangert, M., Kottmeier, C., Vogel, B., and Vogel, H. (2011). Regional scale effects of the aerosol cloud interaction simulated with an online coupled comprehensive chemistry model. *Atmospheric Chemistry* and Physics, 11(9): 4411–4423. 64
- Bartnicki, J. and Fagerli, H. (2008). Airborne load of nitrogen to European seas. *Ecological Chemistry* and Engineering. S, (Vol. 15, nr 3): 297–313. 32, 34
- Beaugrand, G. (2004). The North Sea regime shift : Evidence, causes, mechanisms and consequences [review article]. *Progress in Oceanography*, 60 : 245–262. 235
- Bergametti, G., Remoudaki, E., Losno, R., Steiner, E., Chatenet, B., and Buat-Menard, P. (1992). Source, transport and deposition of atmospheric phosphorus over the northwestern Mediterranean. *Journal of* Atmospheric Chemistry, 14(1-4) : 501–513. 32, 33, 34, 36
- Berland, B., Bonin, D., and Maestrini, S. (1980). Azote ou phosphore? Considérations sur le paradoxe nutritionnel de la mer méditerranée. Oceanologica Acta, 3(1): 135–141. 26, 27
- Berland, B. R., Burlakova, Z. P., Georgieva, L. V., Izmestieva, M., Kholodov, V. I., Krupatkina, D. K., Maestrini, S. Y., and Zaika, V. E. (1987). Phytoplancton estival de la mer du Levant, biomasse et facteurs limitants. In Actes de colloques - IFREMER, pages 61–83. Institut français de recherche pour l'exploitation de la mer. 26, 121
- Béthoux, J. P., Morin, P., Madec, C., and Gentili, B. (1992). Phosphorus and nitrogen behaviour in the Mediterranean Sea. Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers, 39(9): 1641–1654. 26, 36
- Beuvier, J. (2011). Modélisation de la variabilité climatique de la circulation et des masses d'eau en Méditerranée : impacts des échanges océan-atmosphère. Palaiseau, Ecole polytechnique. 44, 45
- Beuvier, J., Béranger, K., Lebeaupin Brossier, C., Somot, S., Sevault, F., Drillet, Y., Bourdallé-Badie, R., Ferry, N., and Lyard, F. (2012). Spreading of the Western Mediterranean Deep Water after winter 2005 : Time scales and deep cyclone transport. *Journal of Geophysical Research*, 117(C7). 45
- Beuvier, J., Sevault, F., Herrmann, M., Kontoyiannis, H., Ludwig, W., Rixen, M., Stanev, E., Béranger, K., and Somot, S. (2010). Modeling the Mediterranean Sea interannual variability during 1961–2000 : Focus on the Eastern Mediterranean Transient. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 115(C8) : C08017. 45, 238
- Blumberg, A. F. and Mellor, G. L. (1987). A Description of a Three-Dimensional Coastal Ocean Circulation Model. In Heaps, N. S., editor, *Three-Dimensional Coastal Ocean Models*, pages 1–16. American Geophysical Union. DOI : 10.1029/CO004p0001. 39
- Bonnet, S., Guieu, C., Chiaverini, J., Ras, J., and Stock, A. (2005). Effect of atmospheric nutrients on the autotrophic communities in a low nutrient, low chlorophyll system. *Limnology and Oceanography*, 50(6): 1810–1819. 15

- Bosc, E., Bricaud, A., and Antoine, D. (2004). Seasonal and interannual variability in algal biomass and primary production in the Mediterranean Sea, as derived from 4 years of SeaWiFS observations : MEDITERRANEAN SEA BIOMASS AND PRODUCTION. *Global Biogeochemical Cycles*, 18(1). 25, 26
- Bouet, C., Cautenet, G., Bergametti, G., Marticorena, B., Todd, M. C., and Washington, R. (2012). Sensitivity of desert dust emissions to model horizontal grid spacing during the Bodélé Dust Experiment 2005. Atmospheric Environment, 50: 377–380. 126
- Béranger, K., Mortier, L., and Crépon, M. (2005). 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(2–4): 341–364. 39, 40, 45
- Bricchi, E., Fornaciari, M., Giannoni, C., Greco, F., Fascini, D., Frenguelli, G., Mincigrucci, G., and Romano, B. (1992). Fluctuations of grass pollen content in the atmosphere of East Perugia and meteorological correlations (year 1989). Aerobiologia, 8(3): 401–406. 32
- Béthoux, J. (1979). Budgets of the mediterranean sea their dependance on the local climate and on the characteristics of the atlantic waters. *Oceanologica Acta*, 2(2) : 157–163. 21
- Béthoux, J., Morin, P., Chaumery, C., Connan, O., Gentili, B., and Ruiz-Pino, D. (1998). Nutrients in the Mediterranean Sea, mass balance and statistical analysis of concentrations with respect to environmental change. *Marine Chemistry*, 63(1-2): 155–169. 27
- Béthoux, J. P. and Copin-Montégut, G. (1986). Biological fixation of atmospheric nitrogen in the Mediterranean Sea. Limnology and Oceanography, 31(6): 1353–1358. 27
- Béthoux, J. P. and Gentili, B. (1994). The Mediterranean Sea, a Test Area for Marine and Climatic Interactions. In Malanotte-Rizzoli, P. and Robinson, A. R., editors, *Ocean Processes in Climate Dyna*mics : Global and Mediterranean Examples, number 419 in NATO ASI Series, pages 239–254. Springer Netherlands. DOI : 10.1007/978-94-011-0870-6_11. 21
- Béthoux, J. P. and Gentili, B. (1999). Functioning of the Mediterranean Sea : past and present changes related to freshwater input and climate changes. *Journal of marine systems*, 20(1-4) : 33–47. 39
- Béthoux, J. P., Gentili, B., Morin, P., Nicolas, E., Pierre, C., and Ruiz-Pino, D. (1999). The Mediterranean Sea : a miniature ocean for climatic and environmental studies and a key for the climatic functioning of the North Atlantic. *Progress in Oceanography*, 44(1–3) : 131–146. 28
- Béthoux, J. P., Gentili, B., Raunet, J., and Tailliez, D. (1990). Warming trend in the western Mediterranean deep water. Nature, 347(6294): 660–662. 19
- Buitenhuis, E. T. and Geider, R. J. (2010). A model of phytoplankton acclimation to iron–light colimitation. *Limnology and Oceanography*, 55(2): 714–724. 50
- Castro-González, M. I. and Méndez-Armenta, M. (2008). Heavy metals : Implications associated to fish consumption. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 26(3) : 263–271. 37, 240
- Charles, F., Lantoine, F., Brugel, S., Chrétiennot-Dinet, M.-J., Quiroga, I., and Rivière, B. (2005). Seasonal survey of the phytoplankton biomass, composition and production in a littoral NW Mediterranean site, with special emphasis on the picoplanktonic contribution. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 65(1-2): 199-212. 27
- Chassignet, E. P., Smith, L. T., Halliwell, G. R., and Bleck, R. (2003). North Atlantic simulations with the Hybrid Coordinate Ocean Model (HYCOM) : Impact of the vertical coordinate choice, reference pressure, and thermobaricity. *Journal of Physical Oceanography*, 33(12) : 2504–2526. 39

- Chiapello, I. (2014). Dust Observations and Climatology. In Knippertz, P. and Stuut, J.-B. W., editors, Mineral Dust, pages 149–177. Springer Netherlands. 31
- Christodoulaki, S., Petihakis, G., Kanakidou, M., Mihalopoulos, N., Tsiaras, K., and Triantafyllou, G. (2013). Atmospheric deposition in the Eastern Mediterranean. A driving force for ecosystem dynamics. *Journal of Marine Systems*, 109-110: 78–93. 37
- Civitarese, G., Gacic, M., Lipizer, M., and Borzelli, G. L. E. (2010). On the impact of the Bimodal Oscillating System (BiOS) on the biogeochemistry and biology of the Adriatic and Ionian Seas (Eastern Mediterranean). *Biogeosciences*, 7(12) : 3987–3997. WOS :000285574100006. 23
- Coste, B., Corre, P. L., and Minas, H. J. (1988). Re-evaluation of the nutrient exchanges in the strait of gibraltar. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 35(5): 767–775. 28
- Crise, A., Crispi, G., and Mauri, E. (1998). A seasonal three-dimensional study of the nitrogen cycle in the Mediterranean Sea : Part I. Model implementation and numerical results. *Journal of Marine Systems*, 18(1–3) : 287–312. 39
- Crispi, G., Crise, A., and Solidoro, C. (2002). Coupled Mediterranean ecomodel of the phosphorus and nitrogen cycles. *Journal of Marine Systems*, 33–34 : 497–521. 39
- Crispi, G., Mosetti, R., Solidoro, C., and Crise, A. (2001). Nutrients cycling in Mediterranean basins : the role of the biological pump in the trophic regime. 138(1) : 101–114. 26, 39
- Crispi, G., Pacciaroni, M., and Viezzoli, D. (2006). Simulating biomass assimilation in a Mediterranean ecosystem model using SOFA : setup and identical twin experiments. *Ocean Science*, 2(2) : 123–136. 40
- D'Almedia, G. (1986). A Model for Saharan Dust Transport. Journal of Climate and Applied Meteorology, 25(7): 903–916. 31
- Dayan, U., Ziv, B., Shoob, T., and Enzel, Y. (2008). Suspended dust over southeastern Mediterranean and its relation to atmospheric circulations. *International Journal of Climatology*, 28(7): 915–924. 32
- de Fommervault, O. P., Migon, C., Dufour, A., D'Ortenzio, F., Kessouri, F., Raimbault, P., Garcia, N., and Lagadec, V. (2015). Atmospheric input of inorganic nitrogen and phosphorus to the Ligurian Sea : Data from the Cap Ferrat coastal time-series station. Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers, 106 : 116–125. 33, 36
- de Leeuw, G., Guieu, C., Arneth, A., Bellouin, N., Bopp, L., Boyd, P. W., van der Gon, H. A. C. D., Desboeufs, K. V., Dulac, F., Facchini, M. C., Gantt, B., Langmann, B., Mahowald, N. M., Marañón, E., O'Dowd, C., Olgun, N., Pulido-Villena, E., Rinaldi, M., Stephanou, E. G., and Wagener, T. (2014). Ocean–Atmosphere Interactions of Particles. In Liss, P. S. and Johnson, M. T., editors, Ocean-Atmosphere Interactions of Gases and Particles, pages 171–246. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. DOI: 10.1007/978-3-642-25643-1_4. 35
- Debelius, B., Forja, J. M., and Lubián, L. M. (2011). Toxicity of copper, nickel and zinc to Synechococcus populations from the Strait of Gibraltar. *Journal of Marine Systems*, 88(1) :113–119. 37, 240
- Dee, D. P., Uppala, S. M., Simmons, A. J., Berrisford, P., Poli, P., Kobayashi, S., Andrae, U., Balmaseda, M. A., Balsamo, G., Bauer, P., Bechtold, P., Beljaars, A. C. M., van de Berg, L., Bidlot, J., Bormann, N., Delsol, C., Dragani, R., Fuentes, M., Geer, A. J., Haimberger, L., Healy, S. B., Hersbach, H., Hólm, E. V., Isaksen, L., Kallberg, P., Köhler, M., Matricardi, M., McNally, A. P., Monge-Sanz, B. M., Morcrette, J.-J., Park, B.-K., Peubey, C., de Rosnay, P., Tavolato, C., Thépaut, J.-N., and Vitart, F. (2011). The ERA-Interim reanalysis : configuration and performance of the data assimilation system. Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society, 137(656) : 553–597. 45, 65

- Desboeufs, K., Leblond, N., Wagener, T., Bon Nguyen, E., and Guieu, C. (2014). Chemical fate and settling of mineral dust in surface seawater after atmospheric deposition observed from dust seeding experiments in large mesocosms. *Biogeosciences*, 11(19): 5581–5594. 32, 72
- Desboeufs, K. V., Losno, R., and Colin, J.-L. (2001). Factors influencing aerosol solubility during cloud processes. Atmospheric Environment. 33, 34, 36, 37, 70, 240
- Diaz, F., Raimbault, P., Boudjellal, B., Garcia, N., and Moutin, T. (2001). Early spring phosphorus limitation of primary productivity in a NW Mediterranean coastal zone (Gulf of Lions). *Marine Ecology Progress Series*, 211 : 51–62. 27, 121
- Doney, S. C., Mahowald, N., Lima, I., Feely, R. A., Mackenzie, F. T., Lamarque, J.-F., and Rasch, P. J. (2007). Impact of anthropogenic atmospheric nitrogen and sulfur deposition on ocean acidification and the inorganic carbon system. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104(37) : 14580–14585. 32
- D'Ortenzio, F., Iudicone, D., de Boyer Montegut, C., Testor, P., Antoine, D., Marullo, S., Santoleri, R., and Madec, G. (2005). Seasonal variability of the mixed layer depth in the Mediterranean Sea as derived from in situ profiles. *Geophysical Research Letters*, 32(12) : L12605. 26
- d'Ortenzio, F. and Ribera d'Alcalà, M. (2009). On the trophic regimes of the Mediterranean Sea : a satellite analysis. *Biogeosciences*, 6(2) : 139–148. 26
- Dueri, S., Faugeras, B., and Maury, O. (2012). Modelling the skipjack tuna dynamics in the Indian Ocean with APECOSM-E – Part 2 : Parameter estimation and sensitivity analysis. *Ecological Modelling*, 245 : 55–64. 239
- Dufresne, J.-L., Foujols, M.-A., Denvil, S., Caubel, A., Marti, O., Aumont, O., Balkanski, Y., Bekki, S., Bellenger, H., Benshila, R., Bony, S., Bopp, L., Braconnot, P., Brockmann, P., Cadule, P., Cheruy, F., Codron, F., Cozic, A., Cugnet, D., Noblet, N. d., Duvel, J.-P., Ethé, C., Fairhead, L., Fichefet, T., Flavoni, S., Friedlingstein, P., Grandpeix, J.-Y., Guez, L., Guilyardi, E., Hauglustaine, D., Hourdin, F., Idelkadi, A., Ghattas, J., Joussaume, S., Kageyama, M., Krinner, G., Labetoulle, S., Lahellec, A., Lefebvre, M.-P., Lefevre, F., Levy, C., Li, Z. X., Lloyd, J., Lott, F., Madec, G., Mancip, M., Marchand, M., Masson, S., Meurdesoif, Y., Mignot, J., Musat, I., Parouty, S., Polcher, J., Rio, C., Schulz, M., Swingedouw, D., Szopa, S., Talandier, C., Terray, P., Viovy, N., and Vuichard, N. (2013). Climate change projections using the IPSL-CM5 Earth System Model : from CMIP3 to CMIP5. *Climate Dynamics*, 40(9-10) : 2123–2165. 227
- Dulac, F., BUAT-MÉNARD, P., Ezat, U., Melki, S., and Bergametti, G. (1989). Atmospheric input of trace metals to the western Mediterranean : uncertainties in modelling dry deposition from cascade impactor data. *Tellus B*, 41(3) : 362–378. 32, 37
- Durrieu de Madron, X., Guieu, C., Sempéré, R., Conan, P., Cossa, D., D'Ortenzio, F., Estournel, C., Gazeau, F., Rabouille, C., Stemmann, L., Bonnet, S., Diaz, F., Koubbi, P., Radakovitch, O., Babin, M., Baklouti, M., Bancon-Montigny, C., Belviso, S., Bensoussan, N., Bonsang, B., Bouloubassi, I., Brunet, C., Cadiou, J. F., Carlotti, F., Chami, M., Charmasson, S., Charrière, B., Dachs, J., Doxaran, D., Dutay, J. C., Elbaz-Poulichet, F., Eléaume, M., Eyrolles, F., Fernandez, C., Fowler, S., Francour, P., Gaertner, J. C., Galzin, R., Gasparini, S., Ghiglione, J. F., Gonzalez, J. L., Goyet, C., Guidi, L., Guizien, K., Heimbürger, L. E., Jacquet, S. H. M., Jeffrey, W. H., Joux, F., Le Hir, P., Leblanc, K., Lefèvre, D., Lejeusne, C., Lemé, R., Loÿe-Pilot, M. D., Mallet, M., Méjanelle, L., Mélin, F., Mellon, C., Mérigot, B., Merle, P. L., Migon, C., Miller, W. L., Mortier, L., Mostajir, B., Mousseau, L., Moutin, T., Para, J., Pérez, T., Petrenko, A., Poggiale, J. C., Prieur, L., Pujo-Pay, M., Pulido-Villena, Raimbault, P., Rees, A. P., Ridame, C., Rontani, J. F., Ruiz Pino, D., Sicre, M. A., Taillandier, V., Tamburini, C., Tanaka, T., Taupier-Letage, I., Tedetti, M., Testor, P., Thébault, H., Thouvenin, B., Touratier,

F., Tronczynski, J., Ulses, C., Van Wambeke, F., Vantrepotte, V., Vaz, S., and Verney, R. (2011). Marine ecosystems' responses to climatic and anthropogenic forcings in the Mediterranean. *Progress in Oceanography*, 91(2): 97–166. 27

- Ekman, A. M. L. and Rodhe, H. (2003). Regional temperature response due to indirect sulfate aerosol forcing : impact of model resolution. *Climate Dynamics*, 21(1) : 1–10. 64
- Evan, A. T., Flamant, C., Gaetani, M., and Guichard, F. (2016). The past, present and future of African dust. Nature, 531(7595) : 493–495. 34
- Fekete, B. M., Tucker, B. A., and Vorosmarty, C. J. (1998). GLOBAL RIVER DISCHARGE, 1807-1991, V. 1.1 (RIVDIS). Technical report. DOI: 10.3334/ORNLDAAC/199. 29, 52
- Fernández, V., Dietrich, D. E., Haney, R. L., and Tintoré, J. (2005). Mesoscale, seasonal and interannual variability in the Mediterranean Sea using a numerical ocean model. *Progress in Oceanography*, 66(2–4): 321–340. 40
- Fichaut, M., Garcia, M. J., Giorgetti, A., Iona, A., Kuznetsov, A., Rixen, M., and Group, M. (2003).
 MEDAR/MEDATLAS 2002 : A Mediterranean and Black Sea database for operational oceanography.
 In H. Dahlin, K. Nittis and S. E. Petersson, N. C. F., editor, *Elsevier Oceanography Series*, volume 69 of *Building the European Capacity in Operational OceanographyProceedings of the Third International Conference on EuroGOOS*, pages 645–648. Elsevier. 46
- Formenti, P., Rajot, J. L., Desboeufs, K., Caquineau, S., Chevaillier, S., Nava, S., Gaudichet, A., Journet, E., Triquet, S., Alfaro, S., Chiari, M., Haywood, J., Coe, H., and Highwood, E. (2008). Regional variability of the composition of mineral dust from western Africa : Results from the AMMA SOP0/DABEX and DODO field campaigns. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 113(D23) : D00C13. 32
- Fraysse, M., Pairaud, I., Ross, O. N., Faure, V. M., and Pinazo, C. (2014). Intrusion of Rhone River diluted water into the Bay of Marseille : Generation processes and impacts on ecosystem functioning. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 119(10) : 6535–6556. 40
- Fu, Y., Desboeufs, K., Vincent, J., Bon Nguyen, E., Laurent, B., Losno, R., and Dulac, F. (2017). Estimating chemical composition of atmospheric deposition fluxes from mineral insoluble particles deposition collected in the Western Mediterranean region. *Atmospheric Measurement Techniques Discussions*, pages 1–21. 240
- Gantt, B. and Meskhidze, N. (2013). The physical and chemical characteristics of marine primary organic aerosol : a review. Atmospheric Chemistry and Physics, 13(8) : 3979–3996. 33
- Geider, R. J., MacIntyre, H. L., and Kana, T. M. (1997). Dynamic model of phytoplankton growth and acclimation : responses of the balanced growth rate and the chlorophyll a : carbon ratio to light, nutrient-limitation and temperature. *Marine Ecology Progress Series*, 148 : 187–200. 49
- GIEC (2000). Emissions scenarios : summary for policymakers : a special report of IPCC Working Group III. WMO (World Meteorological Organization) : UNEP (United Nations Environment Programme), Geneva. OCLC : 716501069. 64, 188
- GIEC (2013). Climate change 2013 : the physical science basis; summary for policymakers, a report of Working Group I of the IPCC, technical summary, a report accepted by Working Group I of the IPCC but not approved in detail and frequently asked questions; part of the Working Group I contribution to the fifth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Intergovernmental Panel on Climate Change, New York. OCLC: 880145174. 64, 188, 241

Giorgi, F. (2006). Climate change hot-spots. Geophysical Research Letters, 33(8):L08707. 15, 188

- Giorgi, F., Bi, X., and Qian, Y. (2002). Direct radiative forcing and regional climatic effects of anthropogenic aerosols over East Asia : A regional coupled climate-chemistry/aerosol model study. *Journal* of Geophysical Research : Atmospheres, 107(D20) : 4439. 64
- Giorgi, F., Coppola, E., Solmon, F., Mariotti, L., Sylla, M., Bi, X., Elguindi, N., Diro, G., Nair, V., Giuliani, G., Turuncoglu, U., Cozzini, S., Güttler, I., O'Brien, T., Tawfik, A., Shalaby, A., Zakey, A., Steiner, A., Stordal, F., Sloan, L., and Brankovic, C. (2012). RegCM4 : model description and preliminary tests over multiple CORDEX domains. *Climate Research*, 52 : 7–29. 65
- Giovagnetti, V., Brunet, C., Conversano, F., Tramontano, F., Obernosterer, I., Ridame, C., and Guieu, C. (2013). Assessing the role of dust deposition on phytoplankton ecophysiology and succession in a lownutrient low-chlorophyll ecosystem : a mesocosm experiment in the Mediterranean Sea. *Biogeosciences*, 10(5): 2973–2991. 37
- Gomez, F., Gonzalez, N., Echevarria, F., and Garcia, C. M. (2000). Distribution and fluxes of dissolved nutrients in the Strait of Gibraltar and its relationships to microphytoplankton biomass. *Estuarine*, *coastal and shelf science*, 51(4): 439–449. 29
- Goudie, A. (2006). Desert dust in the global system. Springer, Berlin; New York. 32
- Grythe, H., Ström, J., Krejci, R., Quinn, P., and Stohl, A. (2014). A review of sea-spray aerosol source functions using a large global set of sea salt aerosol concentration measurements. *Atmos. Chem. Phys.*, 14(3): 1277–1297. 33
- Guelle, W., Balkanski, Y. J., Schulz, M., Marticorena, B., Bergametti, G., Moulin, C., Arimoto, R., and Perry, K. D. (2000). Modeling the atmospheric distribution of mineral aerosol : Comparison with ground measurements and satellite observations for yearly and synoptic timescales over the North Atlantic. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 105(D2) : 1997–2012. 64
- Guerzoni, S. and Chester, R. (1996). The impact of desert dust across the Mediterranean. Kluwer Academic Publisher. 15, 17
- Guerzoni, S., Chester, R., Dulac, F., Herut, B., Loÿe-Pilot, M.-D., Measures, C., Migon, C., Molinaroli, E., Moulin, C., Rossini, P., and others (1999). The role of atmospheric deposition in the biogeochemistry of the Mediterranean Sea. *Progress in Oceanography*, 44(1) : 147–190. 30, 36, 37
- Guieu, C., Aumont, O., Paytan, A., Bopp, L., Law, C. S., Mahowald, N., Achterberg, E. P., Marañón, E., Salihoglu, B., Crise, A., Wagener, T., Herut, B., Desboeufs, K., Kanakidou, M., Olgun, N., Peters, F., Pulido-Villena, E., Tovar-Sanchez, A., and Völker, C. (2014a). The significance of the episodic nature of atmospheric deposition to Low Nutrient Low Chlorophyll regions : Atmospheric pulses to LNLC ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 28(11) : 1179–1198. 16, 37, 73
- Guieu, C., Bonnet, S., Wagener, T., and Loÿe-Pilot, M.-D. (2005). Biomass burning as a source of dissolved iron to the open ocean? *Geophysical Research Letters*, 32(19) : L19608. 32, 34
- Guieu, C., Chester, R., Nimmo, M., Martin, J. M., Guerzoni, S., Nicolas, E., Mateu, J., and Keyse, S. (1997). Atmospheric input of dissolved and particulate metals to the northwestern Mediterranean. Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography, 44(3-4): 655–674. 32, 36, 37
- Guieu, C., Dulac, F., Desboeufs, K., Wagener, T., Pulido-Villena, E., Grisoni, J.-M., Louis, F., Ridame, C., Blain, S., Brunet, C., Bon Nguyen, E., Tran, S., Labiadh, M., and Dominici, J.-M. (2010a). Large clean mesocosms and simulated dust deposition : a new methodology to investigate responses of marine oligotrophic ecosystems to atmospheric inputs. *Biogeosciences*, 7(9) : 2765–2784. 15, 37, 252
- Guieu, C., Dulac, F., Ridame, C., and Pondaven, P. (2014b). Introduction to project DUNE, a DUst experiment in a low Nutrient, low chlorophyll Ecosystem. *Biogeosciences*, 11(2): 425–442. 16, 181

- Guieu, C., Loÿe-Pilot, M.-D., Benyahya, L., and Dufour, A. (2010b). Spatial variability of atmospheric fluxes of metals (Al, Fe, Cd, Zn and Pb) and phosphorus over the whole Mediterranean from a one-year monitoring experiment : Biogeochemical implications. *Marine Chemistry*, 120(1-4) : 164–178. 33, 37
- Guyennon, A., Baklouti, M., Diaz, F., Palmieri, J., Beuvier, J., Lebaupin-Brossier, C., Arsouze, T., Béranger, K., Dutay, J.-C., and Moutin, T. (2015). New insights into the organic carbon export in the Mediterranean Sea from 3-D modeling. *Biogeosciences*, 12(23): 7025–7046. 40
- 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. (2016). Design and validation of MEDRYS, a Mediterranean Sea reanalysis over the period 1992–2013. Ocean Science, 12(2): 577–599. 40, 45, 46, 90, 238
- Hauglustaine, D. A., Balkanski, Y., and Schulz, M. (2014). A global model simulation of present and future nitrate aerosols and their direct radiative forcing of climate. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(20): 11031–11063. 55, 73, 227
- Heimbürger, L.-E., Migon, C., Losno, R., Miquel, J.-C., Leblond, N., and Cossa, D. (2010). Factors controlling the temporal variability of mass and trace metal downward flux at 1000 m depth at the DYFAMED site (Northwestern Mediterranean Sea). *Biogeosciences Discussions*, 7(2): 2549–2567. 85
- Herrmann, M., Estournel, C., Adloff, F., and Diaz, F. (2014). Impact of climate change on the northwestern Mediterranean Sea pelagic planktonic ecosystem and associated carbon cycle. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 119(9): 5815–5836. 40, 241
- Herrmann, M., Somot, S., Sevault, F., Estournel, C., and Déqué, M. (2008). Modeling the deep convection in the northwestern Mediterranean Sea using an eddy-permitting and an eddy-resolving model : Case study of winter 1986–1987. Journal of Geophysical Research : Oceans, 113(C4) : C04011. 39
- Herut, B., Rahav, E., Tsagaraki, T. M., Giannakourou, A., Tsiola, A., Psarra, S., Lagaria, A., Papageorgiou, N., Mihalopoulos, N., Theodosi, C. N., Violaki, K., Stathopoulou, E., Scoullos, M., Krom, M. D., Stockdale, A., Shi, Z., Berman-Frank, I., Meador, T. B., Tanaka, T., and Paraskevi, P. (2016). The Potential Impact of Saharan Dust and Polluted Aerosols on Microbial Populations in the East Mediterranean Sea, an Overview of a Mesocosm Experimental Approach. Frontiers in Marine Science, 3, 32, 37, 181
- Herut, B., Zohary, T., Kromc, M. D., Fauzi, R., Mantourad, C., Pittae, P., Psarrae, S., Rassoulzadeganf, F., Tanakaf, T., and F.Thingstad, T. (2005). Response of East Mediterranean surface water to Saharan dust :On-board microcosm experiment and field observations. *Deep-sea Research*. 15
- Holliday, D., Stieglitz, T. C., Ridd, P. V., and Read, W. W. (2007). Geological controls and tidal forcing of submarine groundwater discharge from a confined aquifer in a coastal sand dune system. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 112(C4) :C04015. 30
- Hoose, C., Kristjánsson, J. E., and Burrows, S. M. (2010). How important is biological ice nucleation in clouds on a global scale? *Environmental Research Letters*, 5(2) : 024009. 179
- Huertas, I. E., Ríos, A. F., García-Lafuente, J., Makaoui, A., Rodríguez-Gálvez, S., Sánchez-Román, A., Orbi, A., Ruíz, J., and Pérez, F. F. (2009). Anthropogenic and natural CO2 exchange through the Strait of Gibraltar. *Biogeosciences*, 6(4): 647–662. 21, 28, 29
- Huertas, I. E., Ríos, A. F., García-Lafuente, J., Navarro, G., Makaoui, A., Sánchez-Román, A., Rodriguez-Galvez, S., Orbi, A., Ruíz, J., and Pérez, F. F. (2012). Atlantic forcing of the Mediterranean oligotrophy. *Global Biogeochemical Cycles*, 26(2): GB2022. 21, 28, 29

- Hummel, M., Hoose, C., Gallagher, M., Healy, D. A., Huffman, J. A., O'Connor, D., Pöschl, U., Pöhlker, C., Robinson, N. H., Schnaiter, M., Sodeau, J. R., Stengel, M., Toprak, E., and Vogel, H. (2015). Regional-scale simulations of fungal spore aerosols using an emission parameterization adapted to local measurements of fluorescent biological aerosol particles. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(11): 6127–6146. 32
- Im, U., Christodoulaki, S., Violaki, K., Zarmpas, P., Kocak, M., Daskalakis, N., Mihalopoulos, N., and Kanakidou, M. (2013). Atmospheric deposition of nitrogen and sulfur over southern Europe with focus on the Mediterranean and the Black Sea. Atmospheric Environment, 81 : 660–670. 34
- Jickells, T. D. (2005). Global Iron Connections Between Desert Dust, Ocean Biogeochemistry, and Climate. Science, 308(5718): 67–71. 36
- Jordà, G., Sánchez-Román, A., and Gomis, D. (2017). Reconstruction of transports through the Strait of Gibraltar from limited observations. *Climate Dynamics*, 48(3-4): 851–865. 28
- Journet, E., Desboeufs, K., Caquineau, S., and Colin, J.-L. (2008). Mineralogy as a critical factor of dust iron solubility. *Geophysical Research Letters*. 36
- Joussaume, S. (1985). Simulation of Airborne Impurity Cycles Using Atmospheric General Circulation Models. Annals of Glaciology, 7: 131–137. 64
- Joussaume, S. (1990). Three-dimensional simulations of the atmospheric cycle of desert dust particles using a general circulation model. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 95(D2) : 1909–1941. 64
- Kanakidou, M., Duce, R. A., Prospero, J. M., Baker, A. R., Benitez-Nelson, C., Dentener, F. J., Hunter, K. A., Liss, P. S., Mahowald, N., Okin, G. S., Sarin, M., Tsigaridis, K., Uematsu, M., Zamora, L. M., and Zhu, T. (2012). Atmospheric fluxes of organic N and P to the global ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 26(3) : GB3026. 179
- Kanakidou, M., Mihalopoulos, N., Kindap, T., Im, U., Vrekoussis, M., Gerasopoulos, E., Dermitzaki, E., Unal, A., Koçak, M., Markakis, K., Melas, D., Kouvarakis, G., Youssef, A. F., Richter, A., Hatzianastassiou, N., Hilboll, A., Ebojie, F., Wittrock, F., von Savigny, C., Burrows, J. P., Ladstaetter-Weissenmayer, A., and Moubasher, H. (2011). Megacities as hot spots of air pollution in the East Mediterranean. Atmospheric Environment, 45(6): 1223–1235. 32
- Kaskaoutis, D. G., Kharol, S. K., Sifakis, N., Nastos, P. T., Sharma, A. R., Badarinath, K. V. S., and Kambezidis, H. D. (2011). Satellite monitoring of the biomass-burning aerosols during the wildfires of August 2007 in Greece : Climate implications. *Atmospheric Environment*, 45(3) : 716–726. 34
- 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. (2004). A global ocean carbon climatology : Results from Global Data Analysis Project (GLODAP). *Global Biogeochemical Cycles*, 18(4) : GB4031. 56
- Kinne, S., Schulz, M., Textor, C., Guibert, S., Balkanski, Y., Bauer, S. E., Berntsen, T., Berglen, T. F., Boucher, O., Chin, M., Collins, W., Dentener, F., Diehl, T., Easter, R., Feichter, J., Fillmore, D., Ghan, S., Ginoux, P., Gong, S., Grini, A., Hendricks, J., Herzog, M., Horowitz, L., Isaksen, I., Iversen, T., Kirkevåg, A., Kloster, S., Koch, D., Kristjansson, J. E., Krol, M., Lauer, A., Lamarque, J. F., Lesins, G., Liu, X., Lohmann, U., Montanaro, V., Myhre, G., Penner, J., Pitari, G., Reddy, S., Seland, O., Stier, P., Takemura, T., and Tie, X. (2006). An AeroCom initial assessment optical properties in aerosol component modules of global models. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(7) : 1815–1834. 64

- Kletou, D., Hall-Spencer, J. M., and Kleitou, P. (2016). A lionfish (Pterois miles) invasion has begun in the Mediterranean Sea. *Marine Biodiversity Records*, 9(1). 242
- Koçak, M., Kubilay, N., Tuğrul, S., and Mihalopoulos, N. (2010). Atmospheric nutrient inputs to the northern levantine basin from a long-term observation : sources and comparison with riverine inputs. *Biogeosciences*, 7(12) : 4037–4050. 30
- Korzun, V. I. and Unesco (1977). Atlas of world water balance. Unesco; Gidrometeoizdat, Paris; Leningrad. OCLC: 4739843. 29
- Kress, N. and Herut, B. (2001). Spatial and seasonal evolution of dissolved oxygen and nutrients in the Southern Levantine Basin (Eastern Mediterranean Sea) : chemical characterization of the water masses and inferences on the N : P ratios. *Deep Sea Research Part I* : Oceanographic Research Papers, 48(11) : 2347–2372. 26, 242
- Krom, M. D., Emeis, K.-C., and Van Cappellen, P. (2010). Why is the Eastern Mediterranean phosphorus limited? Progress in Oceanography, 85(3–4): 236–244. 26, 27, 37, 121, 181, 242
- Krom, M. D., Herut, B., and Mantoura, R. F. C. (2004). Nutrient budget for the Eastern Mediterranean : Implications for phosphorus limitation. *Limnological Oceanography*. 35, 36, 96
- Krom, M. D., Kress, N., Brenner, S., and Gordon, L. I. (1991). Phosphorus limitation of primary productivity in the eastern Mediterranean Sea. *Limnology and Oceanography*, 36(3): 424–432. 27, 121
- Krom, M. D., Thingstad, T. F., Brenner, S., Carbo, P., Drakopoulos, P., Fileman, T. W., Flaten, G. A. F., Groom, S., Herut, B., Kitidis, V., Kress, N., Law, C. S., Liddicoat, M. I., Mantoura, R. F. C., Pasternak, A., Pitta, P., Polychronaki, T., Psarra, S., Rassoulzadegan, F., Skjoldal, E. F., Spyres, G., Tanaka, T., Tselepides, A., Wassmann, P., Wexels Riser, C., Woodward, E. M. S., Zodiatis, G., and Zohary, T. (2005). Summary and overview of the CYCLOPS P addition Lagrangian experiment in the Eastern Mediterranean. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 52(22–23) : 3090–3108. 26, 34
- Lafuente, J. G., Vargas, J. M., Plaza, F., Sarhan, T., Candela, J., and Bascheck, B. (2000). Tide at the eastern section of the Strait of Gibraltar. *Journal of Geophysical Research : Oceans (1978–2012)*, 105(C6) : 14197–14213. 28
- Lamarque, J.-F., Bond, T. C., Eyring, V., Granier, C., Heil, A., Klimont, Z., Lee, D., Liousse, C., Mieville, A., Owen, B., Schultz, M. G., Shindell, D., Smith, S. J., Stehfest, E., Van Aardenne, J., Cooper, O. R., Kainuma, M., Mahowald, N., McConnell, J. R., Naik, V., Riahi, K., and van Vuuren, D. P. (2010). Historical (1850–2000) gridded anthropogenic and biomass burning emissions of reactive gases and aerosols : methodology and application. Atmospheric Chemistry and Physics, 10(15) : 7017–7039. 73
- Lamarque, J.-F., Shindell, D. T., Josse, B., Young, P. J., Cionni, I., Eyring, V., Bergmann, D., Cameron-Smith, P., Collins, W. J., Doherty, R., Dalsoren, S., Faluvegi, G., Folberth, G., Ghan, S. J., Horowitz, L. W., Lee, Y. H., MacKenzie, I. A., Nagashima, T., Naik, V., Plummer, D., Righi, M., Rumbold, S. T., Schulz, M., Skeie, R. B., Stevenson, D. S., Strode, S., Sudo, K., Szopa, S., Voulgarakis, A., and Zeng, G. (2013). The Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP) : overview and description of models, simulations and climate diagnostics. *Geoscientific Model Development*, 6(1) :179–206. 64
- Lascaratos, A. (1993). Estimation of deep and intermediate water mass formation rates in the Mediterranean Sea. Deep-sea research. Part 2. Topical studies in oceanography, 40(6): 1327–1332. 39

- Lascaratos, A., Roether, W., Nittis, K., and Klein, B. (1999). Recent changes in deep water formation and spreading in the eastern Mediterranean Sea : a review. *Progress in Oceanography*, 44(1–3) : 5–36. 23
- Laurent, B., Losno, R., Chevaillier, S., Vincent, J., Roullet, P., Bon Nguyen, E., Ouboulmane, N., Triquet, S., Fornier, M., Raimbault, P., and Bergametti, G. (2015). An automatic collector to monitor insoluble atmospheric deposition : application for mineral dust deposition. *Atmospheric Measurement Techniques*, 8(7) : 2801–2811. 33, 240
- Lazzari, P., Mattia, G., Solidoro, C., Salon, S., Crise, A., Zavatarelli, M., Oddo, P., and Vichi, M. (2014). The impacts of climate change and environmental management policies on the trophic regimes in the Mediterranean Sea : Scenario analyses. *Journal of Marine Systems*, 135 : 137–149. 40, 241
- Lebeaupin Brossier, C., Béranger, K., Deltel, C., and Drobinski, P. (2011). The Mediterranean response to different space-time resolution atmospheric forcings using perpetual mode sensitivity simulations. *Ocean Modelling*, 36(1-2): 1-25. 21, 24, 129
- Lebeaupin Brossier, C., Béranger, K., and Drobinski, P. (2012). Sensitivity of the northwestern Mediterranean Sea coastal and thermohaline circulations simulated by the 1/12-resolution ocean model NEMO-MED12 to the spatial and temporal resolution of atmospheric forcing. *Ocean Modelling*, 43–44 : 94–107. 21, 45
- Lejeusne, C., Chevaldonné, P., Pergent-Martini, C., Boudouresque, C. F., and Pérez, T. (2010). Climate change effects on a miniature ocean : the highly diverse, highly impacted Mediterranean Sea. Trends in Ecology & Evolution, 25(4) : 250–260. 19
- Locarnini, R. A., Garcia, H. E., Boyer, T. P., Antonov, J. I., and Levitus, S. (2006). World Ocean Atlas 2005, Volume 3 : Dissolved Oxygen, Apparent Oxygen Utilization, and Oxygen Saturation [+DVD]. NOAA Atlas NESDIS, (3). 45, 54, 56
- Loÿe-Pilot, M. D. and Martin, J. M. (1996). Saharan Dust Input to the Western Mediterranean : An Eleven Years Record in Corsica. In Guerzoni, S. and Chester, R., editors, *The Impact of Desert Dust* Across the Mediterranean, number 11 in Environmental Science and Technology Library, pages 191– 199. Springer Netherlands. DOI : 10.1007/978-94-017-3354-0_18. 33
- Loÿe-Pilot, M. D., Martin, J. M., and Morelli, J. (1986). Influence of Saharan dust on the rain acidity and atmospheric input to the Mediterranean. *Nature*, 321(6068) : 427–428. 15, 33
- Longhurst, A., Sathyendranath, S., Platt, T., and Caverhill, C. (1995). An estimate of global primary production in the ocean from satellite radiometer data. *Journal of Plankton Research*, 17(6): 1245–1271. 24
- Longo, A. F., Ingall, E. D., Diaz, J. M., Oakes, M., King, L. E., Nenes, A., Mihalopoulos, N., Violaki, K., Avila, A., Benitez-Nelson, C. R., Brandes, J., McNulty, I., and Vine, D. J. (2014). P-NEXFS analysis of aerosol phosphorus delivered to the Mediterranean Sea. *Geophysical Research Letters*, 41(11): 2014GL060555. 131
- López-Jurado, J.-L., González-Pola, C., and Vélez-Belchí, P. (2005). 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(24) : L24606. 24
- Ludwig, W., Bouwman, A. F., Dumont, E., and Lespinas, F. (2010). Water and nutrient fluxes from major Mediterranean and Black Sea rivers : Past and future trends and their implications for the basin-scale budgets. *Global Biogeochemical Cycles*, 24(4) :GB0A13. 227

- Ludwig, W., Dumont, E., Meybeck, M., and Heussner, S. (2009). River discharges of water and nutrients to the Mediterranean and Black Sea :Major drivers for ecosystem changes during past and future decades? *Progress in Oceanography.* 29, 45, 52
- Madec, G. (2008). NEMO ocean engine. 44
- Mahowald, N., Albani, S., Kok, J. F., Engelstaeder, S., Scanza, R., Ward, D. S., and Flanner, M. G. (2014). The size distribution of desert dust aerosols and its impact on the Earth system. *Aeolian Research*, 15(0): 53 – 71. 70
- Mahowald, N., Jickells, T. D., Baker, A. R., Artaxo, P., Benitez-Nelson, C. R., Bergametti, G., Bond, T. C., Chen, Y., Cohen, D. D., Herut, B., Kubilay, N., Losno, R., Luo, C., Maenhaut, W., McGee, K. A., Okin, G. S., Siefert, R. L., and Tsukuda, S. (2008). Global distribution of atmospheric phosphorus sources, concentrations and deposition rates, and anthropogenic impacts. *Global Biogeochemical Cycles*, 22(4): GB4026. 131, 179, 181
- Manca, B., Burca, M., Giorgetti, A., Coatanoan, C., Garcia, M.-J., and Iona, A. (2004). Physical and biochemical averaged vertical profiles in the Mediterranean regions : an important tool to trace the climatology of water masses and to validate incoming data from operational oceanography. *Journal of Marine Systems*, 48(1-4) : 83–116. 89, 90, 91, 92, 93
- Marañén, E., Fernández, A., Mouriño-Carballido, B., MartÍnez-García, S., Teira, E., Cermeño, P., Chouciño, P., Huete-Ortega, M., Fernández, E., Calvo-Diaz, A., Morán, X. A. G., Bode, A., Moreno-Ostos, E., Varela, M. M., Patey, M. D., and Achterberg, E. P. (2010). Degree of oligotrophy controls the response of microbial plankton to Saharan dust. *Limnology and Oceanography*, 55(6): 2339–2352. 38
- Markaki, Z., Loÿe-Pilot, M. D., Violaki, K., Benyahya, L., and Mihalopoulos, N. (2010). Variability of atmospheric deposition of dissolved nitrogen and phosphorus in the Mediterranean and possible link to the anomalous seawater N/P ratio. *Marine Chemistry*, 120(1–4) : 187–194. 35, 36, 37
- Markaki, Z., Oikonomou, K., Kocak, M., Kouvarakis, G., Chaniotaki, A., Kubilay, N., and Mihalopoulos, N. (2003). Atmospheric deposition of inorganic phosphorus in the Levantine Basin, eastern Mediterranean : Spatial and temporal variability and its role in seawater productivity. *Limnology and Oceanography*, 48(4) : 1557–1568. 36
- Menut, L., Bessagnet, B., Khvorostyanov, D., Beekmann, M., Blond, N., Colette, A., Coll, I., Curci, G., Foret, G., Hodzic, A., and others (2014a). CHIMERE 2013 : a model for regional atmospheric composition modelling. *Geoscientific model development*, 6(4) : 981–1028. 64
- Menut, L., Chiapello, I., and Moulin, C. (2009). Previsibility of mineral dust concentrations : The CHIMERE-DUST forecast during the first AMMA experiment dry season. 64
- Menut, L., Mailler, S., Siour, G., Bessagnet, B., Turquety, S., Rea, G., Briant, R., Mallet, M., Sciare, J., and Formenti, P. (2014b). Analysis of the atmospheric composition during the summer 2013 over the Mediterranean area using the CHARMEX measurements and the CHIMERE model. Atmospheric Chemistry and Physics Discussions, 14(16): 23075–23123. 40, 65
- Migon, C., Sandroni, V., and Béthoux, J.-P. (2001). Atmospheric input of anthropogenic phosphorus to the northwest Mediterranean under oligotrophic conditions. *Marine Environmental Research*, 52(5): 413-426. 32, 36
- Millot, C. (1989). La circulation générale en Méditerranée occidentale : Aperçu de nos connaissances et projets d'études. Annales de Géographie, 98(549) : 497–515. 21

- Millot, C. and Taupier-Letage, I. (2005). Circulation in the Mediterranean Sea. In Saliot, A., editor, *The Mediterranean Sea*, number 5K in Handbook of Environmental Chemistry, pages 29–66. Springer Berlin Heidelberg. DOI: 10.1007/b107143. 21, 22
- Minero, F. J. G., Iglesias, I., Jato, V., Aira, M. J., Candau, P., Morales, J., and Tomas, C. (1998). Study of the pollen emissions of Urticaceae, Plantaginaceae and Poaceae at five sites in western Spain. *Aerobiologia*, 14(2-3) : 117. 32, 34, 130
- Monod, J. (1958). Recherches sur la croissance des cultures bactériennes. Hermann. 243
- Moore, W. S. and Shaw, T. J. (1998). Chemical signals from submarine fluid advection onto the continental shelf. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 103(C10) : 21543–21552. 30
- Morley, N. H., Burton, J. D., Tankere, S. P. C., and Martin, J. M. (1997). Distribution and behaviour of some dissolved trace metals in the western Mediterranean Sea. Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography, 44(3): 675–691. 56
- Moulin, C., Guillard, F., Dulac, F., and Lambert, C. E. (1997a). Long-term daily monitoring of Saharan dust load over ocean using Meteosat ISCCP-B2 data : 1. Methodology and preliminary results for 1983–1994 in the Mediterranean. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 102(D14) : 16947–16958. 33
- Moulin, C., Lambert, C. E., Dayan, U., Masson, V., Ramonet, M., Bousquet, P., Legrand, M., Balkanski, Y. J., Guelle, W., Marticorena, B., Bergametti, G., and Dulac, F. (1998). Satellite climatology of African dust transport in the Mediterranean atmosphere. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 103(D11) : 13137–13144. 32
- Moulin, C., Lambert, C. E., Dulac, F., and Dayan, U. (1997b). Control of atmospheric export of dust from North Africa by the North Atlantic Oscillation. *Nature*, 387(6634): 691–694. 32
- Moutin, T. and Raimbault, P. (2002). Primary production, carbon export and nutrients availability in western and eastern Mediterranean Sea in early summer 1996 (MINOS cruise). Journal of Marine Systems, 33–34 : 273–288. 27, 121
- Moutin, T., Van Wambeke, F., and Prieur, L. (2012). Introduction to the Biogeochemistry from the Oligotrophic to the Ultraoligotrophic Mediterranean (BOUM) experiment. *Biogeosciences*, 9(10): 3817–3825. 26, 28, 56, 239, 246, 247, 248
- Myriokefalitakis, S., Nenes, A., Baker, A. R., Mihalopoulos, N., and Kanakidou, M. (2016). Bioavailable atmospheric phosphorous supply to the global ocean : a 3-D global modeling study. *Biogeosciences*, 13(24) : 6519–6543. 179, 181, 253
- Nabat, P. (2014). Interactions aérosols-rayonnement-nuages et variabilité climatique en Méditerranée : approche par la modélisation régionale couplée. PhD thesis, Toulouse, Toulouse. 71
- Nabat, P., Solmon, F., Mallet, M., Kok, J. F., and Somot, S. (2012). Dust emission size distribution impact on aerosol budget and radiative forcing over the Mediterranean region : a regional climate model approach. Atmospheric Chemistry and Physics, 12(21) : 10545–10567. 17, 40, 64, 65
- Nabat, P., Somot, S., Mallet, M., Michou, M., Sevault, F., Driouech, F., Meloni, D., di Sarra, A., Di Biagio, C., Formenti, P., Sicard, M., Léon, J.-F., and Bouin, M.-N. (2015). Dust aerosol radiative effects during summer 2012 simulated with a coupled regional aerosol-atmosphere-ocean model over the Mediterranean. Atmospheric Chemistry and Physics, 15(6): 3303–3326. 40, 64, 66, 71, 227

- Nenes, A., Krom, M. D., Mihalopoulos, N., Van Cappellen, P., Shi, Z., Bougiatioti, A., Zarmpas, P., and Herut, B. (2011). Atmospheric acidification of mineral aerosols : a source of bioavailable phosphorus for the oceans. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(13) : 6265–6272. 34
- Nickovic, S., Kallos, G., Papadopoulos, A., and Kakaliagou, O. (2001). A model for prediction of desert dust cycle in the atmosphere. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 106(D16) : 18113–18129. 64
- Nittis, K., Lascaratos, A., and Theocharis, A. (2003). Dense water formation in the Aegean Sea : Numerical simulations during the Eastern Mediterranean Transient. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 108(C9) : 8120. 23
- Nixon, S. W. (2003). Replacing the Nile : Are Anthropogenic Nutrients Providing the Fertility Once Brought to the Mediterranean by a Great River? AMBIO : A Journal of the Human Environment, 32(1) : 30–39. 29
- Olenina, I., Wasmund, N., Hajdu, S., Jurgensone, I., Gromisz, S., Kownacka, J., Toming, K., Vaiciūtė, D., and Olenin, S. (2010). Assessing impacts of invasive phytoplankton : The Baltic Sea case. *Marine Pollution Bulletin*, 60(10) :1691–1700. 242
- Olgun, N., Duggen, S., Andronico, D., Kutterolf, S., Croot, P. L., Giammanco, S., Censi, P., and Randazzo, L. (2013). Possible impacts of volcanic ash emissions of Mount Etna on the primary productivity in the oligotrophic Mediterranean Sea : Results from nutrient-release experiments in seawater. *Marine Chemistry*. 32
- Pahlow, M. and Oschlies, A. (2009). Chain model of phytoplankton P, N and light colimitation. Marine Ecology Progress Series, 376: 69–83. 243
- Palmieri, J. (2014). Modélisation Biogéochimique de la mer Méditerranée avec le modèle régional couplé NEMO-MED12/PISCES. PhD thesis, Université Versailles Saint-Quentin. 17, 40, 52, 55, 56, 77, 238
- Pascual, D., Pla, E., Lopez-Bustins, J. A., Retana, J., and Terradas, J. (2015). Impacts of climate change on water resources in the Mediterranean Basin : a case study in Catalonia, Spain. *Hydrological Sciences Journal*, 60(12) : 2132–2147. 30
- Pinardi, N. (2010). Ocean Science Preface Operational oceanography in the Mediterranean Sea : the second stage of development. 40
- Pinardi, N., Zavatarelli, M., Adani, M., Coppini, G., Fratianni, C., Oddo, P., Simoncelli, S., Tonani, M., Lyubartsev, V., Dobricic, S., and Bonaduce, A. (2015). Mediterranean Sea large-scale low-frequency ocean variability and water mass formation rates from 1987 to 2007 : A retrospective analysis. *Progress* in Oceanography, 132 : 318–332. 22
- Poupkou, A., Markakis, K., Liora, N., Giannaros, T. M., Zanis, P., Im, U., Daskalakis, N., Myriokefalitakis, S., Kaiser, J. W., Melas, D., Kanakidou, M., Karacostas, T., and Zerefos, C. (2014). A modeling study of the impact of the 2007 Greek forest fires on the gaseous pollutant levels in the Eastern Mediterranean. Atmospheric Research, 149 : 1–17. 32
- Prospero, J. M., Landing, W. M., and Schulz, M. (2010). African dust deposition to Florida : Temporal and spatial variability and comparisons to models. *Journal of Geophysical Research*, 115(D13). 32
- Puillat, I., Taupier-Letage, I., and Millot, C. (2002). Algerian Eddies lifetime can near 3 years. Journal of Marine Systems, 31(4): 245–259. 39

- Pujo-Pay, M., Conan, P., Oriol, L., Cornet-Barthaux, V., Falco, C., Ghiglione, J.-F., Goyet, C., Moutin, T., and Prieur, L. (2011). Integrated survey of elemental stoichiometry (C, N, P) from the western to eastern Mediterranean Sea. *Biogeosciences*, 8(4): 883–899. 26, 242
- Pulido-Villena, E., Baudoux, A.-C., Obernosterer, I., Landa, M., Caparros, J., Catala, P., Georges, C., Harmand, J., and Guieu, C. (2014). Microbial food web dynamics in response to a Saharan dust event : results from a mesocosm study in the oligotrophic Mediterranean Sea. *Biogeosciences*, page 5607. 37, 182
- Pulido-Villena, E., Wagener, T., and Guieu, C. (2008). Bacterial response to dust pulses in the western Mediterranean : Implications for carbon cycling in the oligotrophic ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 22(1). 15, 182, 239
- Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Cusack, M., Pérez, N., Mihalopoulos, N., Theodosi, C., Gerasopoulos, E., Kubilay, N., and Koçak, M. (2009). Variability in regional background aerosols within the Mediterranean. Atmospheric Chemistry and Physics, 9(14): 4575–4591. 32
- Radu, R., Déqué, M., and Somot, S. (2008). Spectral nudging in a spectral regional climate model. *Tellus* A, 60(5): 898–910. 45, 65
- Rahav, E., Herut, B., Levi, A., Mulholland, M. R., and Berman-Frank, I. (2013). Springtime contribution of dinitrogen fixation to primary production across the Mediterranean Sea. Ocean Science, 9(3): 489– 498. 27
- Redfield, A. C. (1934). On the Proportions of Organic Derivatives in Sea Water and Their Relation to the Composition of Plankton. University Press of Liverpool. Google-Books-ID : N6VEnQEACAAJ. 26
- Reul, A., Vargas, J. M., Jiménez-Gómez, F., Echevarrı´a, F., Garcı´a-Lafuente, J., and Rodrı´guez, J. (2002). Exchange of planktonic biomass through the Strait of Gibraltar in late summer conditions. Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography, 49(19) : 4131–4144. 29
- Richards, F. (1965). Anoxic basins and fjords. In Riley, J. and Skirrow, G., editors, *Chemical Oceano-graphy*, volume 1, pages 611–645. Academic Press, New-York, USA. 52
- Richon, C., Dutay, J.-C., Dulac, F., Wang, R., and Balkanski, Y. (2017a). Modeling the biogeochemical impact of atmospheric phosphate deposition from desert dust and combustion sources to the Mediterranean Sea. *Biogeosciences Discussion*, 2017 : 1–33. 4, 18, 126, 132, 133, 135, 137, 139, 141, 143, 145, 147, 149, 151, 153, 155, 157, 159, 161, 163, 165, 167, 169, 171, 173, 175, 177, 236
- Richon, C., Dutay, J.-C., Dulac, F., Wang, R., Balkanski, Y., Nabat, P., Aumont, O., Desboeufs, K., Laurent, B., Guieu, C., Raimbault, P., and Beuvier, J. (2017b). Modeling the impacts of atmospheric deposition of nitrogen and desert dust-derived phosphorus on nutrients and biological budgets of the Mediterranean Sea. *Progress in Oceanography.* 4, 18, 65, 95, 96, 116, 117, 121, 126, 131, 227, 228, 229, 232, 239
- Ridame, C. (2001). Rôle des apports atmosphériques d'origine continentale dans la biogéochimie marine : Impact des apports sahariens sur la production primaire en Méditerranée. PhD thesis. 26
- Ridame, C., Dekaezemacker, J., Guieu, C., Bonnet, S., L'Helguen, S., and Malien, F. (2014). Contrasted Saharan dust events in LNLC environments : impact on nutrient dynamics and primary production. *Biogeosciences*, 11(17) : 4783–4800. 37
- Ridame, C. and Guieu, C. (2002). Saharan input of phosphate to the oligotrophic water of the open western Mediterranean Sea. *Limnology and Oceanography*, 47(3): 856–869. 37

- Rixen, M. (2005). The Western Mediterranean Deep Water : A proxy for climate change. Geophysical Research Letters, 32(12). 46
- Roether, W., Klein, B., and Hainbucher, D. (2014). The Eastern Mediterranean Transient. In Borzelli, G.
 L. E., Gačić, M., Lionello, P., and Paolalanotte-Rizzoli, editors, *The Mediterranean Sea*, pages 75–83. John Wiley & Sons, Inc. 23
- Roether, W., Manca, B. B., Klein, B., Bregant, D., Georgopoulos, D., Beitzel, V., Kovačević, V., and Luchetta, A. (1996). Recent Changes in Eastern Mediterranean Deep Waters. *Science*, 271(5247): 333– 335. 23
- Rohling, E. J. (1994). Review and new aspects concerning the formation of eastern Mediterranean sapropels. *Marine Geology*, 122(1): 1–28. 24
- Rossignol-Strick, M., Nesteroff, W., Olive, P., and Vergnaud-Grazzini, C. (1982). After the deluge : Mediterranean stagnation and sapropel formation. *Nature*, 295(5845) : 105–110. 24
- Sammartino, M., Di Cicco, A., Marullo, S., and Santoleri, R. (2015). Spatio-temporal variability of micro-, nano- and pico-phytoplankton in the Mediterranean Sea from satellite ocean colour data of SeaWiFS. Ocean Sciences, 11(5): 759–778. 27, 28
- Sanchez-Gomez, E., Somot, S., Josey, S. A., Dubois, C., Elguindi, N., and Déqué, M. (2011). Evaluation of Mediterranean Sea water and heat budgets simulated by an ensemble of high resolution regional climate models. *Climate Dynamics*, 37(9-10) : 2067–2086. 20, 21
- Santese, M., Perrone, M. R., Zakey, A. S., Tomasi, F. D., and Giorgi, F. (2010). Modeling of Saharan dust outbreaks over the Mediterranean by RegCM3 : case studies. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(1): 133–156. 64
- Santinelli, C., Ibello, V., Lavezza, R., Civitarese, G., and Seritti, A. (2012). New insights into C, N and P stoichiometry in the Mediterranean Sea : The Adriatic Sea case. *Continental Shelf Research*, 44 : 83–93. 242
- Sanz, M. J., Carratalá, A., Gimeno, C., and Millán, M. M. (2002). Atmospheric nitrogen deposition on the east coast of Spain : relevance of dry deposition in semi-arid Mediterranean regions. *Environmental Pollution*, 118(2) : 259–272. 34
- Sarmiento, J. L., Herbert, T., and Toggweiler, J. R. (1988). Mediterranean nutrient balance and episodes of anoxia. Global Biogeochemical Cycles, 2(4): 427–444. 39
- Sarthou, G. and Jeandel, C. (2001). Seasonal variations of iron concentrations in the Ligurian Sea and iron budget in the Western Mediterranean Sea. *Marine Chemistry*, 74(2–3) : 115–129. 56, 85
- Schaap, M., Loon, M. v., Ten Brink, H. M., Dentener, F. J., and Builtjes, P. J. H. (2004). Secondary inorganic aerosol simulations for Europe with special attention to nitrate. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4(3): 857–874. 64
- Schneider, A., Wallace, D. W. R., and Körtzinger, A. (2007). Alkalinity of the Mediterranean Sea. Geophysical Research Letters, 34(15). 56
- Schroeder, K., Ribotti, A., Borghini, M., Sorgente, R., Perilli, A., and Gasparini, G. P. (2008). An extensive western Mediterranean deep water renewal between 2004 and 2006. *Geophysical Research Letters*, 35 :L18605. 24

- Schulz, M., Balkanski, Y., Guelle, W., Dulac, F., Moulin, C., and Lambert, C. E. (1996). Model Components Necessary to Capture a Dust Plume Pattern Over the Mediterranean Sea. In *The Impact of Desert Dust Across the Mediterranean*, Environmental Science and Technology Library, pages 51–58. Springer, Dordrecht. DOI: 10.1007/978-94-017-3354-0_4. 64
- Schulz, M., Balkanski, Y. J., Guelle, W., and Dulac, F. (1998). Role of aerosol size distribution and source location in a three-dimensional simulation of a Saharan dust episode tested against satellite-derived optical thickness. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 103(D9) : 10579–10592. 64
- Sciare, J., Oikonomou, K., Favez, O., Liakakou, E., Markaki, Z., Cachier, H., and Mihalopoulos, N. (2008). Long-term measurements of carbonaceous aerosols in the Eastern Mediterranean : evidence of long-range transport of biomass burning. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(18) : 5551–5563. 32
- Sedwick, P. N., Sholkovitz, E. R., and Church, T. M. (2007). Impact of anthropogenic combustion emissions on the fractional solubility of aerosol iron : Evidence from the Sargasso Sea : Fractional solubility of aerosol iron. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 8(10). 36
- Sharaf El Din, S. H. (1977). Effect of the Aswan High Dam on the Nile flood and on the estuarine and coastal circulation pattern along the Mediterranean Egyptian coast. *Limnology and Oceanography*, 22(2): 194–207. 29
- Solmon, F., Elguindi, N., and Mallet, M. (2012). Radiative and climatic effects of dust over West Africa, as simulated by a regional climate model. *Climate Research*, 52 : 97–113. 64
- Solmon, F., Giorgi, F., and Liousse, C. (2006). Aerosol modelling for regional climate studies : application to anthropogenic particles and evaluation over a European/African domain. *Tellus B*, 58(1) : 51–72. 65
- Solmon, F., Mallet, M., Elguindi, N., Giorgi, F., Zakey, A., and Konaré, A. (2008). Dust aerosol impact on regional precipitation over western Africa, mechanisms and sensitivity to absorption properties. *Geophysical Research Letters*, 35(24) : L24705. 64
- Somot, S., Sevault, F., and Déqué, M. (2006). Transient climate change scenario simulation of the Mediterranean Sea for the twenty-first century using a high-resolution ocean circulation model. *Climate Dynamics*, 27(7-8) : 851–879. 19, 45
- Spyrou, C., Kallos, G., Mitsakou, C., Athanasiadis, P., Kalogeri, C., and Iacono, M. J. (2013). Modeling the radiative effects of desert dust on weather and regional climate. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(11) : 5489–5504. 64
- Statham, P. J. and Hart, V. (2005). Dissolved iron in the Cretan Sea (eastern Mediterranean). Limnology and Oceanography, 50(4): 1142–1148. 56
- Stieglitz, T., Rapaglia, J., and Bokuniewicz, H. (2008). Estimation of submarine groundwater discharge from bulk ground electrical conductivity measurements. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 113(C8) : C08007. 30
- Sverdrup, H., Johnson, M., and Fleming, R. H. (1942). The oceans, their physics, chemistry, and general biology. Prentice hall, n. y. edition. 15, 20
- Tanaka, T. and Rassoulzadegan, F. (2004). Vertical and seasonal variations of bacterial abundance and production in the mesopelagic layer of the NW Mediterranean Sea : bottom-up and top-down controls. Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers, 51(4) : 531–544. 85, 239

- Tanaka, T., Thingstad, T. F., Christaki, U., Colombet, J., Cornet-Barthaux, V., Courties, C., Grattepanche, J.-D., Lagaria, A., Nedoma, J., Oriol, L., Psarra, S., Pujo-Pay, M., and Van Wambeke, F. (2011). Lack of P-limitation of phytoplankton and heterotrophic prokaryotes in surface waters of three anticyclonic eddies in the stratified Mediterranean Sea. *Biogeosciences*, 8(2): 525–538. 27, 34, 37, 121
- Taupier-Letage, I. (2008a). On the Use of Thermal Images for Circulation Studies : Applications to the Eastern Mediterranean Basin. In Barale, V. and Gade, M., editors, *Remote Sensing of the European* Seas, pages 153–164. Springer Netherlands. DOI : 10.1007/978-1-4020-6772-3_12. 21
- Taupier-Letage, I. (2008b). On the Use of Thermal Images for Circulation Studies : Applications to the Eastern Mediterranean Basin. In Barale, V. and Gade, M., editors, *Remote Sensing of the European Seas*, pages 153–164. Springer Netherlands. DOI : 10.1007/978-1-4020-6772-3_12. 39
- Tegen, I., Hollrig, P., Chin, M., Fung, I., Jacob, D., and Penner, J. (1997). Contribution of different aerosol species to the global aerosol extinction optical thickness : Estimates from model results. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 102(D20) : 23895–23915. 64
- Textor, C., Schulz, M., Guibert, S., Kinne, S., Balkanski, Y., Bauer, S., Berntsen, T., Berglen, T., Boucher, O., Chin, M., and others (2006). Analysis and quantification of the diversities of aerosol life cycles within AeroCom. Atmospheric Chemistry and Physics, 6(7): 1777–1813. 64
- Theocharis, A., Nittis, K., Kontoyiannis, H., Papageorgiou, E., and Balopoulos, E. (1999). Climatic changes in the Aegean Sea influence the eastern Mediterranean thermohaline circulation (1986–1997). *Geophysical Research Letters*, 26(11) : 1617–1620. 23
- Tummon, F., Solmon, F., Liousse, C., and Tadross, M. (2010). Simulation of the direct and semidirect aerosol effects on the southern Africa regional climate during the biomass burning season. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 115(D19) : D19206. 64
- Turquety, S., Menut, L., Bessagnet, B., Anav, A., Viovy, N., Maignan, F., and Wooster, M. (2014). APIFLAME v1.0 : high-resolution fire emission model and application to the Euro-Mediterranean region. *Geoscientific Model Development*, 7(2) : 587–612. 32
- Uitz, J., Stramski, D., Gentili, B., D'Ortenzio, F., and Claustre, H. (2012). Estimates of phytoplankton class-specific and total primary production in the Mediterranean Sea from satellite ocean color observations : primary production in the mediterranean. *Global Biogeochemical Cycles*, 26(2). 24, 28, 251, 252
- Vadsaria, T., Ramstein, G., Li, L., and Dutay, J.-C. (2017). Sensibilité d'un modèle océan-atmosphère (LMDz-NEMOMED8) à un flux d'eau douce : cas du dernier épisode de sapropèle en mer Méditerranée. Quaternaire, 28(2). 24
- van Hulten, M. v., Dutay, J.-C., and Roy-Barman, M. (2017). A global scavenging and circulation ocean model of thorium-230 and protactinium-231 with realistic particle dynamics (ProThorP 0.1). SciRate. 239
- Velaoras, D. and Lascaratos, A. (2010). North-Central Aegean Sea surface and intermediate water masses and their role in triggering the Eastern Mediterranean Transient. *Journal of Marine Systems*, 83(1-2): 58–66. WOS :000282548300005. 23
- Vichi, M., Pinardi, N., and Masina, S. (2007). A generalized model of pelagic biogeochemistry for the global ocean ecosystem. Part I : Theory. Journal of Marine Systems, 64(1-4) : 89–109. 40

- Vincent, J., Laurent, B., Losno, R., Bon Nguyen, E., Roullet, P., Sauvage, S., Chevaillier, S., Coddeville, P., Ouboulmane, N., di Sarra, A. G., Tovar-Sánchez, A., Sferlazzo, D., Massanet, A., Triquet, S., Morales Baquero, R., Fornier, M., Coursier, C., Desboeufs, K., Dulac, F., and Bergametti, G. (2016). Variability of mineral dust deposition in the western Mediterranean basin and south-east of France. Atmospheric Chemistry and Physics, 16(14): 8749–8766. 34, 240
- Wagener, T., Guieu, C., and Leblond, N. (2010). Effects of dust deposition on iron cycle in the surface Mediterranean Sea : results from a mesocosm seeding experiment. *Biogeosciences*, 7(11) : 3769–3781. 16, 38, 239
- Wang, F. J., Chen, Y., Guo, Z. G., Gao, H. W., Mackey, K. R., Yao, X. H., Zhuang, G. S., and Paytan, A. (2017). Combined effects of iron and copper from atmospheric dry deposition on ocean productivity. *Geophysical Research Letters*, page 2016GL072349. 240
- Wang, R., Balkanski, Y., Bopp, L., Aumont, O., Boucher, O., Ciais, P., Gehlen, M., Peñuelas, J., Ethé, C., Hauglustaine, D., Li, B., Liu, J., Zhou, F., and Tao, S. (2015a). Influence of anthropogenic aerosol deposition on the relationship between oceanic productivity and warming. *Geophysical Research Letters*, page 2015GL066753. 73, 126, 227
- Wang, R., Balkanski, Y., Boucher, O., Bopp, L., Chappell, A., Ciais, P., Hauglustaine, D., Peñuelas, J., and Tao, S. (2015b). Sources, transport and deposition of iron in the global atmosphere. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(11) : 6247–6270. 36
- Wang, R., Balkanski, Y., Boucher, O., Ciais, P., Peñuelas, J., and Tao, S. (2015c). Significant contribution of combustion-related emissions to the atmospheric phosphorus budget. *Nature Geoscience*, 8(1): 48– 54. 126
- Zakey, A. S., Giorgi, F., and Bi, X. (2008). Modeling of sea salt in a regional climate model : Fluxes and radiative forcing. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 113(D14) : D14221. 65
- Zakey, A. S., Solmon, F., and Giorgi, F. (2006). Implementation and testing of a desert dust module in a regional climate model. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(12): 4687–4704. 65
- Zanis, P. (2009). A study on the direct effect of anthropogenic aerosols on near surface air temperature over Southeastern Europe during summer 2000 based on regional climate modeling. Annales Geophysicae, 27: 3977–3988. 64
- Zavatarielli, M. and Mellor, G. L. (1995). A Numerical Study of the Mediterranean Sea Circulation. Journal of Physical Oceanography, 25(6): 1384–1414. 21
- Zubler, E. M., Folini, D., Lohmann, U., Lüthi, D., Schär, C., and Wild, M. (2011). Simulation of dimming and brightening in Europe from 1958 to 2001 using a regional climate model. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 116(D18) : D18205. 64

*Les références sont ordonnées par ordre alphabétique des auteurs.

**NB : Les chiffres en fin de chaque référence correspondent aux pages des citations. La version électronique inclut les liens vers les pages respectives.