



HAL
open science

Étude des relations bio-optiques dans l'océan global et du fonctionnement biogéochimique des maxima de subsurface de chlorophylle en Méditerranée à partir des mesures des flotteurs profileurs BGC-Argo

Marie Barbieux

► **To cite this version:**

Marie Barbieux. Étude des relations bio-optiques dans l'océan global et du fonctionnement biogéochimique des maxima de subsurface de chlorophylle en Méditerranée à partir des mesures des flotteurs profileurs BGC-Argo. Océanographie. Sorbonne Université, 2019. Français. NNT : 2019SORUS490 . tel-02926277

HAL Id: tel-02926277

<https://theses.hal.science/tel-02926277>

Submitted on 31 Aug 2020

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.



**SORBONNE
UNIVERSITÉ**
CRÉATEURS DE FUTURS
DEPUIS 1257



**INSTITUT DE LA MER
DE VILLEFRANCHE**



Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale des sciences de l'environnement d'Ile de France (ED129)

Observatoire Océanologique de Villefranche / Equipe Optique Marine et Télédétection, Application Biogéochimiques

Etude des relations bio-optiques dans l'océan global et du fonctionnement biogéochimique des maxima de subsurface de chlorophylle en Méditerranée à partir des mesures des flotteurs profileurs BGC-Argo

Par Marie BARBIEUX

Thèse de doctorat spécialité : Océan Atmosphère, Climat et Observations Spatiales

Dirigée par Annick BRICAUD & Julia UITZ

Présentée et soutenue publiquement le 9 janvier 2019

Devant un jury composé de :

Mme. Anne PETRENKO
M. Hubert LOISEL
M. Paul NIVAL
Mme. Collin ROESLER
Mme. Julia UITZ
Mme. Annick BRICAUD

Maître de conférence
Professeur
Professeur
Professeur
Chargée de recherche
Directrice de recherche

Rapporteur
Rapporteur
Examinateur
Examinatrice
Co-directrice
Directrice



Except where otherwise noted, this work is licensed under <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire d'Océanographie de Villefranche, de l'Université Pierre et Marie Curie (Sorbonne Université) au sein de l'équipe "Optique Marine et Télédétection et Applications Biogéochimiques".

Je souhaite tout d'abord remercier Gaby Gorsky directeur de l'Observatoire Océanographique de Villefranche-sur-Mer lors du début de ma thèse, Anne Corval actuelle directrice de l'Institut de la Mer de Villefranche, Antoine Sciandra, ex-directeur du laboratoire océanographique de Villefranche-sur-Mer ainsi que Rodolphe Lemée et Fabrizio D'Ortenzio, nouveaux directeur et co-directeur du LOV de m'avoir accueillie au sein de cette structure unique.

Merci aux membres du jury, Paul Nival, Collin Roesler, et tout particulièrement aux rapporteurs, Anne Petrenko et Hubert Loisel, d'avoir évalué mon travail.

Je souhaite également à nouveau remercier Collin Roesler et également Yannick Huot, tous deux membres de mon comité de thèse pour leurs très nombreux commentaires et conseils extrêmement constructifs.

Je souhaite également dire un grand merci à/aux ...

Supers gestionnaires Isabelle, Linda et Corinne pour avoir géré mon cas administratif (et quel cas !) David Izidore pour ta disponibilité, ton soutien logistique et administratif. Pas de David, pas de double-projet, pas de double-projet, pas de thèse, pas de thèse...pas de thèse !

A l'équipe OMTAB et :

Marin mon compère de folie, mon working mate, mon acolyte mais avant tout un gars avec le cœur en or.

Thomas ton soutien m'a été tout particulièrement précieux. Une telle confiance accordée pousse à se dépasser et à tenir.

Raph pour ta générosité, ta sensibilité et ton soutien inconditionnel girlpowa.

Aux post-doc et tout particulièrement à :

Emanuele, mon grand frère de science, toujours prêt à me donner tes précieux conseils et m'aider à déstresser,

Alex, pour tes patientes explications et toutes nos discussions pas seulement scientifiques,

Orens. pour ta flegme à la cool, ta disponibilité et ton efficacité lors de l'écriture des papiers.

Travailler avec vous fut un bonheur, merci pour tous vos conseils... avoir votre soutien permet de grandir scientifiquement !

A Bernard (#Bernardlamachine, Ad impossibilia nemo tenetur) pour ta disponibilité permanente à mes appels à l'aide, ton oreille attentive et ton soutien indéfectible à mes moments de panique « codesque ».

Egalement à David Antoine et l'équipe BOUSSOLE pour les données et notamment Enzo pour tes commentaires piquants mais toujours bienveillants, ainsi que Melek et Emilie pour les sorties en Mer à bord du Téthys. Merci également à Antoine, Catherine et Christophe pour la résolution de problèmes de codes ainsi que tout autres soucis de calibration et prises de tête, Quentin pour tes conseils de sage toujours avisés, Céline pour les discussions bateau, Francis pour les cafés pontons, Marine (special thanks pour les spellcheck et relecture en tout genre !!!) & Louis pour prendre soin de mon poisson rouge et pas que, Loïc pour m'avoir fait passer le pas de l'apnée, Carolyn & Martina pour les excursions de médiation scientifique, Griet pour les pauses glaces à la baleine, Tristan pour les discussions philosophiques, Anouck & Guillaume pour votre bonne humeur contagieuse, Laurie, Sabine, Héroïse, Edouard et j'en oublie sans doute... Merci à toutes et tous de faire de Villefranche et de cette équipe un véritable cocon de bonne humeur et de soutien !

Au reste des collègues du laboratoire et :

Amanda, avec toi j'ai effectué mes premiers stages au labo, j'ai découvert avec émerveillement ce monde hallucinant du plancton. Ta générosité et ta confiance m'ont permis de vivre un autre de mes rêves et de partir sur Tara...

Mika, alcoolyste et conseiller de folie,

Anne-So, partenaire de road trip aux States,

La coloc des thésards de la belle époque: Nico, Léo, Simon, David, Fabio, Robin...

Côté sportif, merci à/aux...

Mes coéquipières de Nice (Mention spéciale à Katerina et Virginia...Ta leme pio meta !, et à Man & Clax pour votre joie de vivre communicative), de Lille (Mention spéciale à mes colocs Micha et Momouli pour leur patience face à mon énergie parfois débordante, et à Lucie pour nos discussions autour d'une bière), et co-équipières de l'équipe de France (mention spéciale à Gégé, Estelle, Morgane et Lucie pour votre amitié et votre soutien chocolaté dans les moments difficiles). Vous faites partie intégrante de ce projet. Vous m'avez permis d'accomplir cette thèse en m'autorisant à décharger mon trop plein d'énergie et d'émotions.

Mes coachs de water polo Giorgos et Filippos. Vous m'avez poussé et permis de poursuivre ce rêve que je pensais impossible.

Apnéistes rencontrés à Chango. Toucher du doigt ce monde inspire et m'a permis de m'évader à un moment crucial de ma thèse.

Enfin merci aux...

Potos de l'Université de Lille ; Meryll, Brenda, Melesio, Fabio, Sandra, Martin, Alexis... merci pour votre accueil !

Potos du master Marie Bau, Chloé Rascasse, Sara Labrousse, Perrine, Thibaut, Guilhem, Doug, Carole, Maia, Théo, Ulysse... vous êtes loin mais 1) je tiens à vous et 2) je sais qu'on se reverra !!

Et tout particulièrement, merci à :

Laeti, pour toutes nos discussions sur tout et rien, pour nos moments de folie, pour ton soutien permanent et ta patience à écouter mes histoires (bien compliquées !). Je n'aurais pas pu réaliser tout ça sans toi. J'ai de la chance de t'avoir à mes côtés et je sais que cela durera !

Clem, pour les remotivations permanentes, les coups de pied au cul de déstress... avoir une amie aussi volontaire inspire et donne de la force.

Enfin, merci à mes encadrants:

Hervé Claustre, encadrant de mon Master 2, pour avoir cru en moi depuis le début, pour les conseils scientifiques et les coups de pouce avisés aux moments cruciaux.

Annick et Julia... là je ne suis pas sûre que des mots suffisent pour vous remercier. Vous avez suivi avec compréhension et patience (et il en faut pour me cadrer) tous mes projets, toutes mes idées, même les plus folles comme notamment de réaliser une thèse en même temps que faire du sport de haut niveau...ce qui n'était pas prévu à la base !! C'est ce subtil et savant mélange de conseils avisés, de cadrage, de soutien et d'autorisation de liberté scientifique qui me permettent d'accomplir ce premier pas dans le monde de la recherche.

Et bien sûr...je remercie :

Mes parents...vous m'avez transmis mes outils les plus précieux dans la vie ; ma capacité d'adaptation au travers de nos voyages, et ma volonté et quête de toujours plus grâce à votre exigence. Plus que tout, je connais grâce à vous la valeur de la curiosité et de l'émerveillement permanent nécessaire à l'accomplissement de mes rêves les plus fous.

Ma petite sœur, parce que nous sommes faites du même bois et du même humour... Le voyage nous a forgé et je sais qu'il nous poussera à accomplir à nouveau des projets communs.

Ce bon vieux John Lennon disait :

« Rêver seul ne reste qu'un rêve, rêvé ensemble devient la réalité »

Alors...Merci à toutes et tous !

SOMMAIRE

Liste des figures	I
Liste des tableaux	IV
Liste des notations	V
Liste des régions océaniques et leur abréviations	VII

CHAPITRE 1: Introduction générale

<u>I. Processus biogéochimiques dans l'océan global : concepts théoriques et état de l'art</u>	<u>3</u>
I.1. Cycle du carbone dans l'océan et pompe biologique	3
I.2. La biomasse phytoplanctonique, variable clef du cycle du carbone océanique	4
I.3. La mesure de la fluorescence de la chlorophylle <i>a</i> et des propriétés bio-optiques de l'océan	7
<u>II. Moyens d'observations de l'océan</u>	<u>10</u>
II.1. Les mesures <i>in situ</i> issues de campagnes océanographiques	10
II.2. L'apport de la télédétection satellitaire de la couleur de l'océan	10
II.3. La robotique <i>in situ</i> au service de l'observation	11
<u>III. Objectifs et structure de la thèse</u>	<u>12</u>

CHAPITRE 2: Calibration et traitement des données issues des flotteurs profileurs BGC-Argo : De la donnée brute à la variable biogéochimique

<u>I. Introduction</u>	<u>17</u>
<u>II. De la mesure de la fluorescence à la variable biogéochimique</u>	<u>19</u>
II.1. La mesure de fluorescence <i>in vivo</i> de la chlorophylle <i>a</i>	19
II.2. Etapes de calibration et correction	20
II.3. Correction du biais dans le facteur de calibration de la fluorescence de la chlorophylle <i>a</i>	22
<u>III. Propriétés bio-optiques mesurées par les flotteurs</u>	<u>26</u>
III.1. La mesure du coefficient de rétrodiffusion particulaire	26

III.2. La mesure du coefficient d'atténuation particulaire	27
<u>IV. Valorisations de la base de données globale BGC-Argo</u>	<u>31</u>
IV.1. Une base de données BGC-Argo en libre accès	31
IV.2. Description des bases de données BGC-Argo : Article dans ESSD	32
IV.3. Descriptions des différentes méthodes de correction : Articles en co-auteur	53
<u>V. Mise à jour de la base de données et perspectives</u>	<u>53</u>

CHAPITRE 3: Etude de la variabilité de la relation entre le coefficient de rétrodiffusion particulaire et la concentration en chlorophylle a à l'échelle globale

<u>I. Résumé de l'étude</u>	<u>57</u>
<u>II. Article publié dans JGR-Oceans</u>	<u>59</u>

CHAPITRE 4: Caractérisation bio-optique du maximum de subsurface de chlorophylle en Mer Méditerranée

<u>I. Résumé de l'étude</u>	<u>85</u>
<u>II. Article en révision dans Biogeosciences</u>	<u>87</u>

CHAPITRE 5: Etude du cycle diurne de différentes propriétés optiques et estimation de la production en période oligotrophe dans deux régimes contrastés de Méditerranée à partir de données de flotteurs BGC-Argo multiprofileurs

<u>I. Introduction</u>	<u>135</u>
<u>II. Matériel & Methodes</u>	<u>138</u>
II.1. Zones d'étude	138
II.2. Spécificités des flotteurs BGC-Argo à échantillonnage multiprofiles	139
II.3. Méthode d'estimation de la production à partir du cycle diurne des propriétés optiques	140
II.4. Pigments phytoplanctoniques et estimations des classes de taille de phytoplancton	143
II.5. Le modèle de Production Primaire de Morel (1991)	145
<u>III. Résultats & Discussion</u>	<u>146</u>

III.1. Evaluation de la méthode bio-optique d'estimation de la production communautaire	146
III.1.1. Cycle diurne des propriétés optiques	146
III.1.2. Variabilité de la relation entre le POC et les propriétés optiques	151
III.2. Production communautaire dans deux écosystèmes contrastés de Méditerranée	154
III.2.1. Variabilité de la production communautaire	154
III.2.2. Composition de l'assemblage particulaire	159
III.2.3. Conditions environnementales au niveau du SCM	164
III.2.4. Une production non-négligeable dans les régions oligotrophes	166
IV. Conclusion	168

CHAPITRE 6: Conclusions générales

I. Rappel des enjeux et objectifs	173
II. Résultats majeurs	174
III. Intérêts et Limites des approches présentées	175
IV. Perspectives	177

BIBLIOGRAPHIE	181
---------------	-----

ANNEXES

Annexe A	207
Annexe B	222

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Schéma conceptuel des cycles saisonniers de la biomasse phytoplanctonique dans trois grands régimes océaniques : a) Les gyres subpolaires, b) les gyres subtropicaux et c) la Mer Méditerranée	6
Figure 1.2: Exemple d'une photographie satellite d'un bloom de coccolithophoridés en Mer de Barents. Source : https://modis.gsfc.nasa.gov/gallery/#	11
Figure 2.1 : Flotteur profileur autonome CTS4 avant mise à l'eau	17
Figure 2.2: Structure interne d'un flotteur profileur autonome. Source : www.argo.ucsd.edu	18
Figure 2.3: Représentation schématique du cycle classique des flotteurs profileurs Argo. Source : www.argo.ucsd.edu	18
Figure 2.4: Exemple de série temporelle des estimations de la couche euphotique issues des mesures de PAR du flotteur ou du modèle de Morel et Maritorena (2001) pour un flotteur déployé en Mer Ionienne.....	23
Figure 2.5: Facteur de correction issu de la méthode développée dans cette thèse pour différentes régions de l'océan global. Les régions correspondent à celles exposées au début de ce manuscrit, mises à part Ker_plateau, Ker_nord et Ker_sud qui désignent différentes subdivisions de la région ATOI_SO à proximité des Iles Kerguelen où plusieurs flotteurs ont été déployés.....	24
Figure 2.6: Profils de Chla (en noir) et après les différentes étapes de correction (en rouge) pour trois flotteurs différents déployés en gyre subpolaire de l'Atlantique Nord (NASPG), Mer Noire et gyre subtropical de l'Atlantique Sud (SASTG).....	25
Figure 2.7: Exemples de profils de b_{bp} avant (points noirs) et après les différentes étapes de correction (points rouges) collectés par un flotteur déployé en SASTG (a) et NASPG (b). Les valeurs anormales positives sont indiquées par les cercles bleus.....	27
Figure 2.8: Série temporelle du coefficient d'atténuation particulaire avant (a) et après (b) les différentes étapes de correction du biofouling. Exemple d'un flotteur déployé en Mer Ligure.	28
Figure 2.9: Déploiement durant la campagne PEACETIME du flotteur profileur lovbio112b (WMO: 6902828) avec le transmissiomètre c-Rover installé en position horizontale (Crédit photo N. Haëntjens).....	28
Figure 5.1: Variations journalières de c_p (en noir) et b_{bp} (en blanc) en période d'oligotrophie estivale (A), de bloom (B) et de déclin du bloom (C) au site BOUSSOLE en Méditerranée. La partie hachurée des diagrammes représente la période diurne tandis que la partie grisée représente la période nocturne. Source : Kheireddine & Antoine, 2014.....	137
Figure 5.2: Trajectoires de deux flotteurs BGC-Argo en Méditerranée (a); fLig (WMO6901496) et flon (WMO6902828) déployés respectivement en Mer Ligure (b) et Mer Ionienne (c).....	138
Figure 5.3: Schéma de l'échantillonnage typique d'un cycle diurne de 24h, où t_{sr} , t_n , t_{ss} et t_{sr1} correspondent aux temps auxquels les profils de b_{bp} et c_p sont échantillonnés. $B(t_{sr})$, $B(t_n)$, $B(t_{ss})$ et $B(t_{sr1})$ correspondent à la biomasse carbonée intégrée sur une couche d'eau prédéfinie à chaque pas de temps	139

- Figure 5.4: Evolution temporelle de c_p et b_{bp} en Mer Ligure (a & b) et en Mer Ionienne (c & d) dans la couche de surface (0- Z_{pd}). Les lignes en pointillés indiquent les dates auxquelles les valeurs de c_p et b_{bp} atteignent épisodiquement un minimum. L'échelle en ordonnée est similaire entre Mer Ligure et Mer Ionienne pour b_{bp} et c_p respectivement 146
- Figure 5.5: Evolution temporelle de c_p et b_{bp} en Mer Ligure (a & b) et en Mer Ionienne (c & d) dans la couche de surface (0- Z_{pd}). Les lignes en pointillés indiquent les dates auxquelles les valeurs de c_p et b_{bp} atteignent épisodiquement un minimum. Les échelles en ordonnée sont différentes et ajustées à chaque variable et chaque région 147
- Figure 5.6: Evolution temporelle de c_p et b_{bp} en Mer Ligure (a & b) et en Mer Ionienne (c & d) dans la couche du SCM. Les lignes en pointillés indiquent les dates auxquelles les valeurs de c_p et b_{bp} atteignent épisodiquement un minimum. 148
- Figure 5.7: Exemple d'évolution à fine échelle temporelle de c_p (a) et b_{bp} (b) en Mer Ionienne dans la couche du SCM durant la période du 1er au 6 septembre 2017..... 148
- Figure 5.8: Figure extraite de Kheireddine & Antoine (2014) présentant l'évolution temporelle de Δc_p et de Δb_{bp} à la station BOUSSOLE durant la période oligotrophe s'étendant du 26 au 31 juin 2010 149
- Figure 5.9 : Amplitude relative journalière de c_p et b_{bp} (en %) dans la couche de surface (0- Z_{pd}) pour la Mer Ligure (a) et la Mer Ionienne (b). Les droites horizontales pointillées indiquent les valeurs moyennes d'amplitude pour chaque propriété optique..... 150
- Figure 5.10: Variations temporelles du POC intégré dans la couche 0- Z_{euMAX} pour le flotteur fLig à partir de la mesure de c_p (a) et b_{bp} (b). Les couleurs correspondent aux différentes relations POC-IOPs présentées dans les Tables 5.4 et 5.5. 152
- Figure 5.11: Evolution temporelle de la production communautaire estimée à partir de la mesure de c_p (a) et de b_{bp} (b) pour le flotteur fLig. Les couleurs correspondent aux différentes relations POC-IOPs utilisées et présentées dans les Tables 5.4 et 5.5. Les lignes en pointillés indiquent les dates précédemment identifiées. 154
- Figure 5.12: Evolution temporelle du POC intégré (a & b) et de la production communautaire (c & d) dans la couche 0- Z_{euMAX} pour la Mer Ligure (a & c) et la Mer Ionienne (b & d). Les lignes en pointillés indiquent les dates précédemment identifiées..... 155
- Figure 5.13: Evolution temporelle de la production communautaire calculée à partir de c_p (a et c) et b_{bp} (b et d) en Mer Ligure (a et b) et en Mer Ionienne (c et d). Les couleurs correspondent aux différentes couches de la colonne d'eau (épaisseur des couches d'eau constante). Les lignes en pointillés indiquent les dates précédemment identifiées. 156
- Figure 5.14: Evolution temporelle de la production communautaire calculée à partir de c_p (a et c) et b_{bp} (b et d) en Mer Ligure (a et b) et en Mer Ionienne (c et d). Les couleurs correspondent aux différentes couches de la colonne d'eau (épaisseur des couches d'eau variable). Les lignes en pointillés indiquent les dates précédemment identifiées..... 156
- Figure 5.15: Histogramme des valeurs moyennes de production estimées à partir de la méthode bio-optique (c_p et b_{bp}) et du modèle de production primaire de Morel (1991) dans la couche du SCM en Mer Ligure et en Mer Ionienne pour la saison oligotrophe (mai à septembre). Les barres d'erreur représentent l'écart type autour de nos estimations. Cet écart type illustre la variabilité des estimations induite par l'utilisation des différentes relations POC-IOPs issues de la littérature (*cf.* Table 5.6). 157
- Figure 5.16: Evolution temporelle de la Chla en Mer Ligure (c) et en Mer Ionienne (f) dans la couche du SCM. Par souci de lisibilité la Figure 5.4 est reproduite. Les figures a et d présentent ainsi l'évolution temporelle de c_p et les panels b et e celle de b_{bp} dans la

couche du SCM. Les lignes en pointillés indiquent les dates précédemment identifiées.	159
Figure 5.17: Evolution temporelle des rapports $b_{bp}/Chla$, $c_p/Chla$ et b_{bp}/c_p dans la couche du SCM, en Mer Ligure (a, c & e) et en Mer Ionienne (b, d et f). Par souci de lisibilité, les séries temporelles de ces rapports moyennés dans le SCM sont rapportées sur cette figure sur une même échelle temporelle sans distinction des années échantillonnées mais ces résultats seront bien discutés en prenant en compte les dates précises d'échantillonnage. Les lignes en pointillés indiquent les dates précédemment identifiées.	161
Figure 5.18: Histogrammes illustrant les corrélations croisées entre les mesures issues du flotteur fLig et les mesures au site BOUSSOLE pour la concentration en chlorophylle <i>a</i> (a), b_{bp} (b) et c_p (c). La droite verticale noire indique la valeur maximale de corrélation et signale donc le décalage temporel entre les deux types de données.	162
Figure 5.19: Série temporelle des contributions relatives (%) du micro- (a), nano- (b) et picophytoplancton (c) à la concentration totale en chlorophylle <i>a</i> dérivées des mesures pigmentaires au site BOUSSOLE. Les droites horizontales noires indiquent la profondeur moyenne du SCM et le cadre noir indique la période du 14/07/14 au 16/08/14.	163
Figure 5.20 : Série temporelle des contributions de chaque pigment à l'ensemble des pigments diagnostiques (en %) au site BOUSSOLE. Les droites horizontales noires indiquent la profondeur moyenne du SCM et le cadre noir indique la période du 14/07/14 au 16/08/14.	163
Figure 5.21: Profils verticaux de la concentration en chlorophylle <i>a</i> et des contributions à la concentration en chlorophylle <i>a</i> associées au micro-, nano-, et picophytoplancton (en %) pour les stations de la campagne PEACETIME effectuées en parallèle des premiers profils du flotteur flon déployé le 28/05/2017.	164
Figure 5.22: Série temporelle des isopycnes en Mer Ligure (a) et en Mer Ionienne (b). Les lignes en pointillés indiquent les dates précédemment identifiées	165
Figure 5.23: Série temporelle de la profondeur du SCM (a) et de la quantité moyenne de lumière disponible par jour au niveau du SCM (b) en Mer Ligure et en Mer Ionienne. Les lignes en pointillés indiquent les dates précédemment identifiées.	166

LISTE DES TABLEAUX

Table 2.1: Caractéristiques et contributions de différentes particules vivantes à la diffusion et la rétrodiffusion	30
Table 5.1: Pigments diagnostiques utilisés dans les équations 5.11-14 et leurs abréviations.....	143
Table 5.2: Coefficients associés au pigments diagnostiques tirés des études de Uitz et al. (2006), Di cicco (2014) et Di cicco et al. (2017).	144
Table 5.3: Indices quantitatifs liés à l'amplitude du cycle diurne dans les différentes couches de la colonne d'eau pour les deux régions considérées. La différence entre l'amplitude relative maximale et minimale et l'amplitude relative moyenne sur l'ensemble de la période échantillonnée (Mai-Septembre) pour chaque propriété optique, sont rapportées et exprimées en %.	149
Table 5.4: Relations POC- b_{bp} issues de la littérature.....	151
Table 5.5: Relations POC- c_p issues de la littérature	151
Table 5.6: Valeurs moyennes et écarts types des estimations de production dans la couche du SCM à partir du cycle diurne des différents indicateurs bio-optiques et du modèle de production primaire de Morel (1991) en Mer Ligure et Ionienne.	157
Table 5.7: Estimations de production primaire issues de la littérature pour la Méditerranée. Nos estimations de la production communautaire sont également rapportées ainsi que celle Claustre et al. (2008) dans le gyre subtropical du Pacifique Sud.	167
Table 5.8: Contribution du SCM à la production communautaire de l'ensemble de la couche 0-1.5 Z_{eu} (en %)	168

LISTE DES NOTATIONS¹

pCO ₂	Pression partielle de dioxyde de carbone (ppm)
POC	Carbone organique particulaire
PP	Production primaire
Chla	Concentration en chlorophylle <i>a</i>
SPG	Gyre subpolaire
STG	Gyre subtropical
SCM	Maximum de subsurface de chlorophylle
IOPs	Propriétés optiques inhérentes
b _{bp}	Coefficient de rétrodiffusion particulaire (m ⁻¹)
c _p	Coefficient d'atténuation particulaire (m ⁻¹)
BGC-Argo	Biogéochimique-Argo
PAR	Eclairement disponible pour la photosynthèse (mol quanta m ⁻² s ⁻¹)
F _{Chla}	Fluorescence de la chlorophylle <i>a</i>
HPLC	Chromatographie Liquide Haute Performance
NPQ	Quenching non photochimique
CDOM	Matière organique dissoute colorée
FDOM	Matière détritique organique fluorescente
Z _{eu}	Profondeur de la couche euphotique (m)
Z _{pd}	Profondeur de pénétration (m)
b	Coefficient de diffusion (m ⁻¹)
β(θ,λ) longueur d'onde	Coefficient angulaire de diffusion avec θ l'angle de diffusion et λ la longueur d'onde

¹ Par ordre d'apparition dans le manuscrit

MLD	Profondeur de la couche de mélange (m)
SEANOE	Acronyme pour « SEA scieNtific Open data Edition »
[NO ₃ ⁻]	Concentration en nitrates (μM)
SBM	Maximum de subsurface de biomasse phytoplanctonique
TChl <i>a</i> chlorophyllide <i>a</i>)	Chlorophylle <i>a</i> totale (chlorophylle <i>a</i> + divinyl chlorophylle <i>a</i> + chlorophyllide <i>a</i>)
DP	Pigments diagnostiques
Fuco	Fucoxanthine
Peri	Péridinine
Hex-Fuco	19'-hexanoyloxyfucoxanthine
But-fuco	19'-butanoyloxyfucoxanthine
Allo	Alloxanthine
Zea	Zéaxanthine
TChl <i>b</i>	Chlorophylle <i>b</i> totale (chlorophylle <i>b</i> + divinyl chlorophylle <i>b</i>)
microChl <i>a</i>	Chlorophylle <i>a</i> totale associée au microphytoplancton
nanoChl <i>a</i>	Chlorophylle <i>a</i> totale associée au nanophytoplancton
picoChl <i>a</i>	Chlorophylle <i>a</i> totale associée au picophytoplancton
a^*	Coefficient d'absorption spécifique du phytoplancton (m ² (mg Chl <i>a</i>) ⁻¹)
a^*_{\max} (mg Chl <i>a</i>) ⁻¹)	Coefficient maximal d'absorption spécifique du phytoplancton (m ² (mg Chl <i>a</i>) ⁻¹)
φ_{μ}	Rendement quantique de fixation du carbone (mol C (mol quanta) ⁻¹)
$\varphi_{\mu_{\max}}$ (mol quanta) ⁻¹)	Rendement quantique maximal de fixation du carbone (mol C (mol quanta) ⁻¹)
PUR	Eclairement utilisable pour la photosynthèse (mol quanta m ⁻² s ⁻¹)

KPUR	Paramètre de photosaturation de la courbe P vs. E lorsque celle-ci est exprimée en fonction du PUR ($\mu\text{mol quanta m}^{-2} \text{s}^{-1}$)
$\tilde{\Delta}c_p$	Amplitude journalière relative du cycle diurne de c_p (%)
$\tilde{\Delta}b_{bp}$	Amplitude journalière relative du cycle diurne de b_{bp} (%)
PEACETIME	Acronyme de la campagne en mer « Process studies at the air-sea interface after dust deposition in the Mediterranean sea »
BOUSSOLE	Acronyme de « Bouée pour l'acquisition de Séries Optiques à Long Terme »

LISTE DES REGIONS OCEANQUES ET DE LEUR ABREVIATION

NASPG	Gyre subpolaire de l'Atlantique Nord
ICB_NASPG	Bassin Islandais
IRM_NASPG	Bassin d'Irmingier
LAS_NASPG	Mer du Labrador
SLAS_NASPG	Sud de la Mer du Labrador
NASTG	Gyre subtropical de l'Atlantique Nord
STZ_NASPG	Zone de transition entre le gyre subpolaire et le gyre subtropical de l'Atlantique Nord
WNASTG	Zone ouest du gyre subtropical de l'Atlantique Nord
EQNASTZ	Zone de transition entre le gyre subtropical et la zone équatoriale de l'Atlantique Nord
SASTG	Gyre subtropical de l'Atlantique Sud
SSASTG	Zone sud du gyre subtropical de l'Atlantique Sud
SASTZ	Zone de transition du gyre subtropical de l'Atlantique Sud
SO	Océan Austral
ATOI_SO	Secteur Atlantico-Indien de l'Océan Austral

IND_SO	Secteur Indien de l'Océan Austral
ATL_SO	Secteur Atlantique de l'Océan Austral
MED	Mer Méditerranée
NW_MED Golfe du Lion	Bassin Nord-ouest Méditerranée correspondant à la Mer Ligure et au
SW_MED	Bassin Algéro-provençal de la Méditerranée
TYR_MED	Mer Tyrrhénienne
ION_MED	Mer Ionienne
LEV_MED	Mer Levantine
RED_SEA	Mer Rouge
BLACK_SEA	Mer Noire
PAC	Océan Pacifique
SPSTG	Gyre subtropical du Pacifique Sud
NC_PAC	Nouvelle-Calédonie
ARC	Océan Arctique
NOR_ARC	Mer de Norvège

CHAPITRE 1

Introduction Générale

MESURES IN SITU

PHOTOACCLIMATATION

PROXIES

BIOMASSE PHYTOPLANKTONIQUE

BGC-ARGO

CLIMATOLOGIES

BIOGÉOCHIMIE

SUBSURFACE

Table des matières

I. <u>PROCESSUS BIOGEOCHIMIQUES DANS L'OCEAN GLOBAL : CONCEPTS THEORIQUES ET ETAT DE L'ART</u>	3
I.1. CYCLE DU CARBONE DANS L'OCEAN ET POMPE BIOLOGIQUE	3
I.2. LA BIOMASSE PHYTOPLANCTONIQUE, VARIABLE CLEF DU CYCLE DU CARBONE OCEANIQUE	4
I.3. LA MESURE DE LA FLUORESCENCE DE LA CHLOROPHYLLE A ET DES PROPRIETES BIO-OPTIQUES DE L'OCEAN	7
II. <u>MOYENS D'OBSERVATIONS DE L'OCEAN</u>	10
II.1. LES MESURES IN SITU ISSUES DE CAMPAGNES OCEANOGRAPHIQUES	10
II.2. L'APPORT DE LA TELEDETECTION SATELLITAIRE DE LA COULEUR DE L'OCEAN	10
II.3. LA ROBOTIQUE IN SITU AU SERVICE DE L'OBSERVATION	11
III. <u>OBJECTIFS ET STRUCTURE DE LA THESE</u>	12

CHAPITRE 1

INTRODUCTION GENERALE

I. PROCESSUS BIOGEOCHIMIQUES DANS L'OCEAN GLOBAL : CONCEPTS THEORIQUES ET ETAT DE L'ART

I.1. Cycle du carbone dans l'océan et pompe biologique

Depuis la révolution industrielle, en raison de l'utilisation intensive de combustibles fossiles, une hausse de la pression partielle de dioxyde de carbone ($p\text{CO}_2$) atmosphérique¹ a été observée (Thoning et al. 1989; IPCC 2013; Conway & Tans 2017). Dans ce contexte, l'océan constitue un puits essentiel de carbone, qui capture environ un tiers des émissions mondiales de CO_2 anthropiques *via* différents processus physiques et biologiques (Raven & Falkowski 1999; Khatiwala et al. 2009). La pompe à carbone physique (*i.e.* pompe de solubilité) module le contenu en carbone de l'océan en équilibrant la $p\text{CO}_2$ atmosphérique et océanique (Weiss 1974; Takahashi et al. 2002). Elle contribue, sur une échelle de temps supérieure au siècle, à hauteur de ~85 % au piégeage du carbone anthropique par l'océan (Sarmiento & Gruber 2002). Cependant, le gradient vertical de carbone océanique est majoritairement attribué à la pompe à carbone biologique (Volk & Hoffert 1985). Cette pompe biologique, initiée par les organismes phytoplanctoniques à la base du réseau trophique océanique, conduit à la séquestration de carbone au fond des océans. Les microorganismes autotrophes, qui effectuent la photosynthèse, utilisent l'énergie lumineuse, les nutriments disponibles dans l'eau de mer et le carbone organique dissous pour produire de la matière organique, qui constitue alors un stock de carbone organique particulaire (POC). Cette production de matière organique, ou production primaire (PP), contribue pour moitié à la PP globale (*i.e.* terrestre plus océanique) de la planète (Field et al. 1998). La majorité du carbone organique issu de cette PP océanique est rapidement reminéralisée *via* des processus métaboliques (*e.g.* la respiration). La part de POC restante, soit l'équivalent d'un cinquième de la PP totale, est exportée en profondeur (Martin et al. 1987; Lutz et al. 2007; Guidi et al. 2015). Finalement, seule une petite portion du carbone exporté sera effectivement séquestrée dans les couches profondes de l'océan pour des centaines voire des milliers d'années, alimentant l'un des plus grands réservoirs de carbone de la planète. L'activité photosynthétique océanique constitue ainsi un mécanisme efficace pour extraire le CO_2 de l'atmosphère et participe à la régulation du climat terrestre.

¹ En août 2018, la $p\text{CO}_2$ atmosphérique a été enregistrée à 406,99 ppm au site de Mauna Loa (moyenne mensuelle). (<https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/index.html>)

Le phytoplancton, bien que représentant une petite fraction du carbone organique océanique, est capable de générer de grandes quantités de carbone chaque année, en raison de son taux de renouvellement très rapide (*i.e.* de l'ordre de quelques jours). La production primaire constitue donc un processus particulièrement dynamique de la pompe à carbone biologique, régulé par des facteurs biotiques et abiotiques eux-mêmes extrêmement dynamiques. Il est ainsi difficile de quantifier et d'appréhender avec exactitude les flux de carbone associés (Sarmiento & Le Quéré 1996; Le Quéré et al. 2009) et complexe de prédire l'impact du changement climatique sur la capacité des océans à stocker le carbone (Passow & Carlson 2012). La communauté des océanographes biogéochimistes s'efforce d'étudier les différents processus de la pompe biologique (*i.e.* production primaire, reminéralisation bactérienne, et export et séquestration de carbone) et de mieux quantifier leurs impacts sur le cycle global du carbone océanique. En dépit de son rôle clef au sein du cycle du carbone océanique, la variabilité spatiale et temporelle de la PP à l'échelle globale reste encore mal décrite. Il est donc nécessaire d'étudier en amont la distribution spatiale et temporelle de la biomasse phytoplanctonique. C'est dans ce cadre général que s'inscrit cette thèse.

1.2. La biomasse phytoplanctonique, variable clef du cycle du carbone océanique

La biomasse phytoplanctonique, dont la distribution dépend de multiples facteurs biotiques et abiotiques, est soumise à une importante variabilité spatio-temporelle. Par exemple, les propriétés physiques des masses d'eau influencent les conditions de croissance des organismes phytoplanctoniques (Wilson & Coles 2005; Holliday et al. 2006; Martinez et al. 2009; Barton et al. 2015). Le mélange de la colonne d'eau joue ainsi un rôle important dans le contrôle de la disponibilité en lumière et en nutriments (Cushing 1959; Dutkiewicz et al. 2001; Lavigne et al. 2013), paramètres essentiels au développement des micro-organismes autotrophes. Des processus tels que la sénescence des cellules phytoplanctoniques ou le broutage par le zooplancton vont également influencer la répartition de cette biomasse (Cullen et al. 1992; Latasa et al. 2014).

A l'échelle globale, les fortes concentrations en phytoplancton, estimées communément par la concentration en chlorophylle *a* (Chl*a*), se retrouvent dans les zones d'upwelling (remontée d'eaux profondes riches en nutriments) ou dans les gyres subpolaires (SPG pour « SubPolar Gyres », correspondant à des zones de latitude > 40° nord et sud) notamment durant le printemps ou l'été. Durant cette période de l'année, la biomasse phytoplanctonique se développe massivement pour former de véritables efflorescences (ou blooms ; Figure 1.1a). Dans les SPG, ces blooms sont généralement dominés par des communautés microphytoplanctoniques composées principalement de diatomées (*e.g.* Sieracki et al. 1993; Leblanc et al. 2009; Lacour et al. 2017). Les mécanismes qui permettent d'expliquer l'initiation de telles floraisons printanières sont largement discutés (Sverdrup 1953; Townsend et al. 1992; Siegel et al. 2002; Behrenfeld 2010; Mahadevan et al. 2012), notamment en raison de la difficulté d'échantillonner de telles régions océaniques durant le cycle saisonnier complet et à la fréquence adéquate. Le couvert nuageux très fréquent y limite l'observation satellitaire tandis que les conditions météorologiques sur le terrain permettent difficilement un échantillonnage tout au long de l'année à partir de mesures traditionnelles de

campagnes en mer. Le débat reste donc encore pleinement d'actualité (Henson et al. 2006; Taylor & Ferrari 2010; Mignot et al. 2018).

Les biomasses phytoplanctoniques les plus faibles sont retrouvées dans les gyres subtropicaux (STG pour « SubTropical Gyres »). Ces zones oligotrophes² représentent de véritables déserts océaniques en surface (Dandonneau & Lemasson 1987; Claustre & Maritorena 2003; Signorini et al. 2015) et se caractérisent généralement par la présence d'un maximum profond de chlorophylle (Cullen 1982; Hense & Beckmann 2008; Cullen 2014; Mignot et al. 2014). Ce phénomène est appelé maximum profond de chlorophylle (« DCM » pour « Deep Chlorophyll Maximum ») ou maximum de chlorophylle de subsurface (« SCM » pour « Subsurface Chlorophyll Maximum »). Bien que ce maximum se produise généralement au-dessous de la couche de surface, il ne s'installe pas nécessairement très profondément dans la colonne d'eau, rendant la notation DCM parfois inappropriée. Par conséquent, dans ce manuscrit, nous utiliserons la notation « SCM ». Les SCMs peuvent être observés dans les régions tempérées et les gyres subpolaires (Parslow et al. 2001; Uitz et al. 2009; Arrigo et al. 2011; Ardyna et al. 2013) mais c'est dans les régions oligotrophes de l'océan global que la distribution verticale de la biomasse phytoplanctonique est, presque tout au long de l'année, marquée par la présence de tels maxima de chlorophylle dans la couche de subsurface (Figure 1.1b). Les SCMs dans ces régions sont généralement constitués de communautés phytoplanctoniques de petite taille (nano- ou picophytoplancton, Chisholm 1992; Letelier et al. 1993; Perez et al. 2006; Ras et al. 2007) et sont communément considérés comme étant dus au processus de photoacclimatation des cellules phytoplanctoniques en réponse aux faibles intensités lumineuses (Kiefer et al. 1976; Fennel & Boss 2003; Dubinsky & Stambler 2009). Pourtant, certaines études (Furuya 1990; Winn et al. 1995; Letelier et al. 2004; Beckmann & Hense 2007) ont démontré que les SCMs peuvent être, épisodiquement ou saisonnièrement, associés à une réelle augmentation de biomasse phytoplanctonique. La dynamique temporelle des SCMs, leur variabilité régionale et leur forte hétérogénéité à petite échelle spatiale rendent, néanmoins, l'échantillonnage de cette structure verticale particulièrement délicat. Il est donc difficile de quantifier les éventuels épisodes de production en profondeur. La contribution des SCMs aux estimations globales de production reste encore méconnue.

Les SCMs sont également observables en Méditerranée (*e.g.* Marty et al. 2008). Cette mer semble constituer un régime intermédiaire entre les deux extrêmes que représentent les SPG d'une part et les STG de l'autre (Figure 1.1c; Lavigne et al. 2015). Elle s'illustre par la présence d'un gradient ouest-est de la concentration en nutriments et en chlorophylle *a* (Dugdale & Wilkerson 1988; Bethoux et al. 1992; Antoine et al. 1995; Bosc et al. 2004; D'Ortenzio & D'Alcalà 2009). Le bassin ouest présente des caractéristiques communes à la fois des SPG (*i.e.* bloom au printemps) et

² On parle de zone oligotrophe lorsque la concentration en nutriments est faible et que, par extension, la Chl_a est inférieure à 0.1 mg m⁻³, de zone mésotrophe pour une Chl_a entre 0.1-1 mg m⁻³ et eutrophe lorsque la Chl_a dépasse 1 mg m⁻³ (Antoine et al., 1996)

des STG (*i.e.* SCM en été) tandis que le bassin est se comporte en toute saison comme un système subtropical (Lavigne et al. 2015).

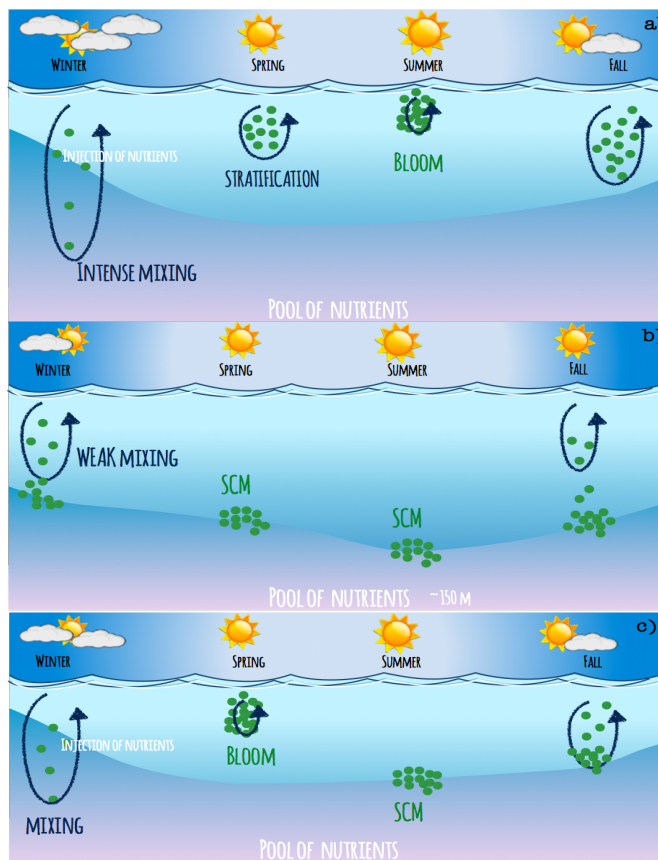


Figure 1.1: Schéma conceptuel des cycles saisonniers de la biomasse phytoplanctonique dans trois grands régimes océaniques : a) Les gyres subpolaires, b) les gyres subtropicaux et c) la Mer Méditerranée

Les communautés phytoplanctoniques ainsi que leur distribution spatio-temporelle sont très différentes d'un régime à l'autre. Afin d'améliorer la modélisation de la production primaire et des différents cycles biogéochimiques océaniques (Aumont et al. 2003; Le Quéré et al. 2005; Hood et al. 2006; Uitz et al. 2010), il est indispensable de prendre en compte les différences de structure des assemblages phytoplanctoniques. En effet, la structure taxonomique et de taille des communautés de phytoplancton affecte, par exemple, l'efficacité photosynthétique, le transfert de matière organique vers les niveaux trophiques supérieurs ou encore son export vers les profondeurs (Goldman 1993; Treguer et al. 1995; Guidi et al. 2009). Les communautés dominées par de grandes cellules (*e.g.* diatomées) vont être principalement responsables de la production nouvelle (Dugdale & Goering 1967; Goldman 1993) et contribuer considérablement à l'exportation de carbone organique à des niveaux trophiques supérieurs (Eppley & Peterson 1979; Michaels & Silver 1988; Agusti et al. 2015), contrairement aux communautés dominées par le picophytoplancton dont la

biomasse sera rapidement reminéralisée par le réseau microbien (Michaels & Silver 1988; Falkowski et al. 1998). Il est communément admis que les zones eutrophes sont responsables d'une très large part du carbone exporté vers l'océan profond et contribuent largement au piégeage de carbone par l'océan, à l'inverse les zones oligotrophes génèreraient une production faible et principalement régénérée. Néanmoins, ce portrait global doit être nuancé. En effet, dans les gyres subtropicaux, il semble que la contribution des petites cellules à la production primaire globale et à l'export de carbone soit malgré tout importante (*e.g.* Goericke & Welschmeyer 1993; Grob et al. 2007; Richardson & Jackson 2007). Des blooms épisodiques de nano/microphytoplancton ont également été observés dans ce type d'écosystèmes pourtant stratifiés et oligotrophes (Carpenter et al. 1999; Dore et al. 2008). De la même manière, la présence exclusive de petites cellules induisant une faible production au niveau du SCM n'est pas systématique, de nombreux SCMs pouvant être productifs et caractérisés par la présence de cellules microphytoplanctoniques (Nencioli et al. 2009; Crombet et al. 2011; Kemp & Villareal 2013).

Ainsi, même si les tendances générales sont bien connues, il est important de mieux décrire la distribution et la dynamique de la biomasse phytoplanctonique mais également les relations exactes entre l'augmentation de cette biomasse carbonée et les forçages abiotiques (*e.g.* limitation en lumière et nutriments) et biotiques (*e.g.* broutage, dégradation bactérienne). Il semble également essentiel de mieux appréhender la dynamique spatio-temporelle de la biomasse phytoplanctonique et de mieux quantifier l'impact des SCMs sur nos estimations globales de production primaire. Pour répondre à ce besoin, il est crucial de bénéficier de mesures de la biomasse phytoplanctonique et de la production à haute résolution spatiale et temporelle à l'échelle globale.

1.3. La mesure de la fluorescence de la chlorophylle *a* et des propriétés bio-optiques de l'océan

L'étude de la distribution et des sources de variabilité de la biomasse phytoplanctonique représente un véritable défi en océanographie car cette biomasse phytoplanctonique est particulièrement difficile à mesurer. Des mesures indirectes sont le plus souvent utilisées. Le comptage cellulaire et la conversion du biovolume en biomasse carbonée à l'aide de relations empiriques (Strathmann 1967) peuvent être par exemple utilisés, mais c'est l'analyse chromatographique (HPLC pour « High Performance Liquid Chromatography ») des pigments qui représente certainement l'approche la plus fréquemment employée pour caractériser les communautés phytoplanctoniques. A ce jour, cette méthode est la plus précise et considérée comme la méthode de référence pour quantifier la concentration en chlorophylle *a* (Jeffrey & Mantoura, 1997; Roy et al., 2011), l'indicateur de biomasse phytoplanctonique le plus communément utilisé. Récemment, Graff et al. (2012 & 2015), couplant mesures de cytométrie en flux et quantification du contenu cellulaire en carbone, ont proposé une méthode permettant de mesurer la biomasse phytoplanctonique de manière directe. Cette méthode reste cependant fastidieuse et un effort d'échantillonnage colossal est nécessaire si l'on souhaite appréhender la variabilité de cette biomasse phytoplanctonique à de larges échelles spatio-temporelles. En effet cette méthode, tout comme celles exposées précédemment, se base sur des mesures discrètes.

Afin de pallier les limitations inhérentes aux mesures discrètes, la mesure de propriétés optiques liées au phytoplancton permettant un échantillonnage en continu a donc été envisagée. La fluorescence de la chlorophylle *a* (Lorenzen 1966) est ainsi à ce jour la plus fréquemment employée pour estimer la concentration en chlorophylle *a* et donc *in fine* la biomasse phytoplanctonique. La fluorescence de la chlorophylle *a* est un estimateur de la concentration en chlorophylle *a* (Chla), représentant elle-même un proxy de la biomasse phytoplanctonique. Il n'est cependant pas aisé de relier de manière directe la fluorescence de la chlorophylle *a* à la biomasse phytoplanctonique. Différentes hypothèses sous-jacentes à la chaîne de proxies « fluorescence – Chla – biomasse phytoplanctonique » doivent être prises en compte afin d'interpréter correctement la quantité biogéochimique estimée à partir du signal optique mesuré. En effet, la relation entre la fluorescence de la chlorophylle *a* et la Chla, tout comme le lien entre la Chla et le contenu en carbone est soumis à une forte variabilité. Tout d'abord, le rapport fluorescence/Chla varie en fonction de la composition des communautés phytoplanctoniques, de leur acclimatation à la lumière, des conditions nutritives, de la phase de croissance des cellules phytoplanctoniques ou encore du quenching non-photochimique (Cullen 1982; Geider et al. 1998; Proctor & Roesler 2010; Macintyre et al. 2011). De la même manière, le rapport carbone/Chla fluctue non seulement d'une espèce à l'autre, mais également au sein d'une même espèce en fonction des conditions environnementales (Banse 1977; Geider 1987; Cloern et al. 1995) et des phases de croissance (Riemann et al. 1989; Geider et al. 1997).

Afin d'affiner l'interprétation de la fluorescence de la chlorophylle *a* en terme de biomasse phytoplanctonique, il est possible d'utiliser les mesures complémentaires des propriétés optiques inhérentes (IOPs)³ telles que le coefficient de rétrodiffusion (b_{bp}) ou d'atténuation (c_p) particulaire qui permettent d'obtenir des informations supplémentaires sur l'assemblage particulaire. Ces propriétés optiques nous renseignent en premier lieu sur l'abondance mais également sur la nature des particules en suspension (*e.g.* micro-organismes, particules non-vivantes) dans le milieu (Morel & Bricaud 1986; Babin et al. 2003; Huot et al. 2007; Whitmire et al. 2010). Par ailleurs, les estimations de b_{bp} et de c_p sont moins sensibles que la mesure de la fluorescence de la chlorophylle *a* à l'état physiologique des cellules phytoplanctoniques en réponse aux conditions lumineuses ou nutritives. En revanche, ces indices optiques concernent l'ensemble des particules présentes dans le milieu et ne permettent pas d'isoler spécifiquement le phytoplancton du reste de l'assemblage particulaire (*e.g.* zooplancton, détritus, bactéries, particules minérales). Les coefficients de rétrodiffusion et d'atténuation sont ainsi considérés comme des proxies du POC (Stramski et al. 1999; Bishop et al.

³ Les propriétés optiques inhérentes (IOPs) dépendent uniquement des propriétés du milieu et de ses constituants alors que les propriétés optiques apparentes (AOPs) sont conditionnées par les IOPs ainsi que par les conditions d'éclairement du milieu (Preisendorfer 1961; Mobley 2010). Les propriétés optiques apparentes, comme la réflectance ou le coefficient d'atténuation diffuse, sont déterminées à partir de mesures de quantités radiométriques telles que la luminance et l'éclairement. Ces propriétés sont quantifiables *in situ* mais également à partir des mesures satellitales. Les IOPs peuvent être mesurées *in situ* mais également retrouvées depuis l'espace à partir des AOPs, le lien entre les luminances et les IOPs étant décrit par la théorie du transfert radiatif.

1999; Gardner et al. 2006; Cetinić et al. 2012). Finalement, aucune de ces différentes mesures, fluorescence de la chlorophylle ou IOPs, ne permet d'évaluer strictement la biomasse phytoplanctonique. Cependant, leur analyse conjointe constitue une perspective particulièrement intéressante dans le but d'améliorer notre compréhension et nos estimations de cette variable clef du cycle du carbone océanique (Behrenfeld & Boss 2003; Behrenfeld & Boss 2006; Westberry et al. 2010; Graff et al. 2015).

Outre la biomasse phytoplanctonique, ces mesures rendent également possible l'estimation de la production primaire (à partir de la Chl a) et de la production communautaire (mesures des IOPs)⁴. En effet, ces mesures peuvent être utilisées comme variables d'entrées des modèles bio-optiques dits « de production primaire ». Ces modèles qui, quelle que soit leur formulation, nécessitent également comme variable d'entrée l'éclairement disponible pour la photosynthèse, peuvent être couplés aux observations satellitaires de la couleur de l'océan et permettent ainsi d'obtenir des estimations globales de la PP (Longhurst et al. 1995; Antoine et al. 1996; Behrenfeld & Falkowski 1997; Uitz et al. 2010). Cependant, les paramètres photophysologiques de ces modèles restent mal contraints en raison du manque de données *in situ* pertinentes (Babin et al. 1994; Sakshaug et al. 1997; Uitz et al. 2008). La faible quantité de mesures *in situ* de production dans l'océan mondial entrave également la validation des estimations globales de PP (*e.g.* Marra 2015; Siegel et al. 2016). Dans ce contexte, l'utilisation des cycles diurnes des IOPs pourrait constituer une alternative intéressante pour estimer la production (Siegel et al. 1989; Claustre et al. 2008; Gernez et al. 2011). Les coefficients de rétrodiffusion et d'atténuation particulières présentent un cycle diurne marqué, caractérisé par une augmentation pendant la journée et une diminution durant la nuit (*e.g.* Gernez et al. 2011; Kheireddine & Antoine 2014; Barnes & Antoine 2014). L'augmentation diurne est la conséquence du processus de production primaire compensé par les pertes (*e.g.* respiration, broutage) tandis que la diminution nocturne est attribuée aux pertes métaboliques qui dominent en l'absence de production autotrophe. A partir de ces variations diurnes des propriétés optiques, il est ainsi possible de quantifier la production de carbone organique (*e.g.* Siegel et al. 1989).

La concentration en chlorophylle a et les IOPs constituent donc des variables adéquates pour répondre à la problématique de la dynamique spatio-temporelle de la biomasse phytoplanctonique et de la quantification de la production de la communauté phytoplanctonique. Elles possèdent l'avantage d'être mesurables *in situ*, de façon continue grâce à des capteurs miniatures pouvant être embarqués sur une large gamme de plateformes océanographiques (navire océanographique *via* un montage de type FerryBox ou « continu de surface », mouillage fixe, planeur sous-marin ou glider, flotteur profileur).

⁴ A noter que, notamment d'après Westberry et al. (2008), il est possible d'estimer la PP à partir de b_{bp} , faisant l'hypothèse que celui-ci est un proxy du carbone d'origine phytoplanctonique.

II. MOYENS D'OBSERVATIONS DE L'OCEAN

II.1. Les mesures *in situ* issues de campagnes océanographiques

Historiquement, les mesures des propriétés biogéochimiques sont effectuées à partir de prélèvements d'échantillons d'eau de mer lors de campagnes océanographiques. Cet échantillonnage est restreint à la fois dans le temps et dans l'espace et permet d'obtenir des profils verticaux discrets, donc généralement à faible résolution verticale, des différentes variables biogéochimiques. Les mesures de Chl_a issues des analyses par HPLC ou les mesures de POC sont alors représentatives uniquement d'un instant et d'un lieu donnés et ne permettent pas de résoudre la variabilité spatiale (*e.g.* méso- et submésoéchelle) et temporelle (*e.g.* saisonnière, interannuelle) des différents processus biogéochimiques. Un sous-échantillonnage chronique des océans subsiste ainsi, à tel point que Munk (2000)⁵ en a dit « si je devais choisir une seule phrase pour décrire le premier siècle de l'océanographie moderne, ce serait un siècle de sous-échantillonnage ». L'échantillonnage réalisé à partir de campagnes océanographiques, bien que permettant une description précise de la colonne d'eau, ne permet donc pas de couvrir les échelles spatio-temporelles adaptées à la compréhension de multiples processus biogéochimiques. Ces observations ne sont pas suffisantes, ce qui contribue à limiter notre compréhension du fonctionnement des océans et notre capacité à modéliser et prédire leur évolution future. La communauté scientifique a de ce fait développé de nouvelles stratégies, permettant de réaliser des observations à haute résolution spatiale et temporelle et d'augmenter notre capacité à décrire et comprendre des processus biogéochimiques clefs.

II.2. L'apport de la télédétection satellitaire de la couleur de l'océan

La télédétection de la « couleur de l'océan » permet d'estimer des variables biogéochimiques clefs, comme la concentration en chlorophylle de l'océan de surface, et cela à l'échelle globale. Ces mesures satellitaires ont bouleversé l'océanographie depuis le début des années 1980 et permettent la description de divers processus biogéochimiques à de larges échelles spatio-temporelles (Figure 1.2). Cependant, les mesures satellitaires de couleur de l'eau possèdent des limites intrinsèques. Les capteurs de couleur de l'océan n'échantillonnent en effet que la couche superficielle des océans (*i.e.* 1/5ème de la couche euphotique ; Gordon & McCluney 1975) et le couvert nuageux, qui s'étend de manière récurrente au-dessus de nombreuses régions océaniques, limite la fréquence temporelle des observations.

⁵ J'ai eu la chance immense de rencontrer Walter Munk à San Diego lors du programme d'échange FADEX-O en mai 2018. Cet échange restera un événement marquant de mon parcours d'apprentie chercheuse.

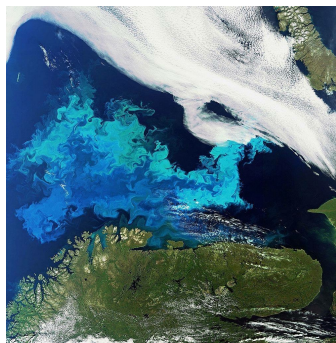


Figure 1. 2: Exemple d'une image satellite d'un bloom de coccolithophoridés en Mer de Barents. Source : <https://modis.gsfc.nasa.gov/gallery/#>

Par ailleurs, les mesures radiométriques de couleur de l'océan doivent être corrigées de l'influence de l'atmosphère qui correspond à plus de 90 % du signal mesuré par le capteur satellitaire de couleur de l'océan (*e.g.* Kaufman et al. 1997; Siegel et al. 2000; Vermote et al. 2002). Des algorithmes d'inversion doivent ensuite être utilisés. Ceux-ci associent les mesures radiométriques et permettent d'accéder, *in fine*, aux variables biogéochimiques telles que la concentration en chlorophylle *a* (Gordon et al. 1988; Morel 1988; Siegel et al. 2013; Blondeau-Patissier et al. 2014). Une hypothèse centrale sur laquelle se fonde l'interprétation des mesures de la couleur de l'océan est ainsi que les IOPs covarient avec la Chla (*e.g.* Smith & Baker 1978). Les algorithmes bio-optiques actuels dépendent de la validité de cette hypothèse, il est donc nécessaire d'étudier la variabilité de différentes relations bio-optiques de manière empirique et ce à partir de mesures *in situ* (O'Reilly et al. 1998; Siegel et al. 2005). L'évaluation de l'exactitude et de la précision des algorithmes permettant de modéliser la Chla à partir des mesures radiométriques des capteurs satellitaire de couleur de l'océan ont, cependant, été entravés par le nombre limité et la distribution géographique des données de radiance et de chlorophylle *in situ* récoltées de manière simultanée ainsi que par le nombre encore plus réduit de mesures *in situ* coïncidant avec les données satellitaires. Jusqu'à présent, la plupart des relations empiriques étaient ainsi peu représentatives à l'échelle globale, ayant été établies à partir de jeux de données issus de campagnes en mer dont la couverture et la résolution spatio-temporelle sont relativement limitées. Il semblait donc nécessaire d'augmenter la résolution verticale et spatio-temporelle ainsi que la densité des observations *in situ* de référence, à l'échelle globale et sur l'ensemble de la colonne d'eau. Bénéficiant d'un jeu de données étoffé de mesures telles que la concentration en chlorophylle *a* ou le coefficient de rétrodiffusion particulaire, il sera possible de réévaluer ces relations bio-optiques et d'établir de nouvelles paramétrisations globales et régionales. Ces mesures permettront également de valider les estimations des différentes variables biogéochimiques issues des mesures satellitaires ou encore d'étendre les observations satellitaires de surface à l'ensemble de la zone euphotique dans laquelle le phytoplancton se développe (Morel & Berthon 1989; Uitz et al. 2006; Duforêt-Gaurier et al. 2010; Sauzède et al. 2016).

II.3. La robotique *in situ* au service de l'observation

Au cours de la dernière décennie, la communauté scientifique a déployé un réseau de flotteurs profileurs Argo permettant de mesurer la température et la salinité de la surface jusqu'à plus de 1000 m de profondeur à travers l'océan mondial (Roemmich et al. 2004 & 2010). Pour la première

fois, les scientifiques ont, par exemple, bénéficié de plus de profils durant un seul hiver austral que pendant toute l'histoire de l'océanographie « pré-Argo » (Roemmich et al. 2009). Les flotteurs profileurs, initialement dédiés à des mesures physiques et hydrographiques, représentent une technologie efficace qui fournit désormais des observations biogéochimiques de l'océan global (Claustre et al. 2010; IOCCG 2011; Johnson & Claustre 2016).

Le développement et l'implémentation d'une nouvelle génération de capteurs optiques miniaturisés sur ces plateformes autonomes permettent d'effectuer des observations répétées et à haute résolution de plusieurs variables biogéochimiques mesurées par les satellites. Le réseau de flotteurs biogéochimiques Argo (BGC-Argo) fournit ainsi à la communauté scientifique une grande quantité de profils verticaux *in situ* de variables environnementales (lumière, nutriments), biogéochimiques (fluorescence de la chlorophylle *a*) et optiques (coefficients de rétrodiffusion et d'atténuation), en temps réel, de manière non intrusive, avec une résolution temporelle d'une journée à quelques jours durant plusieurs années et une couverture spatiale large (à l'échelle d'un bassin). Le réseau de flotteurs BGC-Argo constitue ainsi un outil de choix pour l'étude de la dynamique spatio-temporelle et verticale de la biomasse phytoplanctonique à une résolution et des échelles jamais explorées auparavant (Mignot et al. 2014; Xing et al. 2014; Rembauville et al. 2017; Mignot et al. 2018).

III. OBJECTIFS ET STRUCTURE DE LA THESE

Cette thèse se situe à l'interface entre l'optique marine et la biogéochimie. Elle constitue une étude bio-optique visant à caractériser l'état biologique et biogéochimique des océans à travers leurs propriétés optiques (Smith & Baker 1978; Siegel et al. 2005). Nous avons vu que ces propriétés, proxies de la biomasse phytoplanctonique, peuvent être mesurées *in situ*, sur toute la colonne d'eau et de manière continue à partir de capteurs bio-optiques implémentés sur les flotteurs profileurs BGC-Argo. Notre principal objectif sera d'analyser les mesures issues du réseau BGC-Argo (*i.e.* fluorescence de la chlorophylle *a* et coefficient de rétrodiffusion principalement) à l'échelle globale afin d'améliorer notre compréhension de la dynamique spatio-temporelle ainsi que verticale de la biomasse phytoplanctonique et de quantifier la production biologique océanique. Au fil des chapitres, nous répondrons à divers problématiques et sous-objectifs visant à atteindre cet objectif principal.

Tout d'abord, la question de la gestion du flux massif de données généré par le réseau de flotteurs BGC-Argo sera évoquée. Garantir la qualité de la base de données BGC-Argo à long terme est, en effet, crucial. Dans un chapitre de Matériels et Méthodes (Chapitre 2), nous aborderons donc les procédures de contrôle qualité et de calibration assurant la cohérence des données générées par les différents capteurs et flotteurs profileurs. Ce travail a été valorisé par la publication d'une base de données ainsi que de trois articles en co-auteurs :

Barbieux, M., et al., (2017). A global database of vertical profiles derived from Biogeochemical Argo float measurements for biogeochemical and bio-optical applications. SEANOE, <https://doi.org/10.17882/49388>

Xing, X., Claustre, H., Boss, E., Roesler, C., Organelli, E., Poteau, A., **Barbieux, M.**, D'Ortenzio, F. (2016), Correction of profiles of in-situ chlorophyll fluorometry for the contribution of fluorescence originating from non-algal matter, 15(1), <http://doi.wiley.com/10.1002/lom3.10144>

Roesler, C., Uitz, J., Claustre, H., Boss, E., Xing, X., Organelli, E., Briggs, N., Bricaud, A., Schmechtig, C., Poteau, A., D'Ortenzio, F., Ras, J., Drapeau, S., Haëntjens, N., **Barbieux**, M. (2017). Recommendations for obtaining unbiased chlorophyll estimates from in situ chlorophyll fluorometers: A global analysis of WET Labs ECO sensors. *Limnology and Oceanography: Methods*, 15(6), 572-585. <https://doi.org/10.1002/lom3.10185>

Organelli, E., **Barbieux**, M., et al., (2017). Two databases derived from BGC-Argo float measurements for marine biogeochemical and bio-optical applications, *Earth System Science Data*, 9, <https://doi.org/10.5194/essd-9-861-2017>

Dans ce qui constituera notre premier chapitre de résultats (Chapitre 3), la variabilité de la relation entre propriété optique (spécifiquement b_{bp}) et grandeur biogéochimique (Chla) sera étudiée, et ce, dans diverses couches de la colonne d'eau. La base de données globale BGC-Argo constitue une occasion unique d'évaluer les relations bio-optiques à l'échelle de l'océan global. Etudier la variabilité de la relation entre Chla et b_{bp} à partir des données de BGC-Argo permettra de 1) mieux appréhender la variabilité régionale et temporelle de cette relation et d'inférer des informations biogéochimiques essentielles sur le fonctionnement biogéochimique de différentes régions océaniques, 2) fournir des relations bio-optiques établies à partir de mesures *in situ* qualifiées permettant de valider les algorithmes d'inversion satellitaires et d'améliorer la paramétrisation des modèles bio-optiques. Cette étude fait l'objet d'une publication dans le « *Journal of Geophysical Research-Oceans* » :

Barbieux, M., Uitz, J., Bricaud, A., Organelli, E., Poteau, A., Schmechtig, C., Gentili, B., Obolensky, G., Leymarie, E., Penker'h, C., D'Ortenzio, F., Claustre, H. (2018). Assessing the variability in the relationship between the particulate backscattering coefficient and the chlorophyll a concentration from a global Biogeochemical-Argo database. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 123. <https://doi.org/10.1002/2017JC013030>.

Dans le Chapitre 4 de ce manuscrit, la dynamique saisonnière et régionale des maxima de subsurface de Chla sera explorée. Ce chapitre aura pour but de mieux appréhender les mécanismes biogéochimiques à l'origine des SCMs, inobservables à partir de la couleur de l'océan et jusqu'à présent relativement peu explorés à de fines résolutions verticales et spatio-temporelles. Ici, nous aurons deux objectifs : 1) établir une typologie des différents types de SCMs; 2) étudier les facteurs environnementaux et biologiques sous-jacents à l'occurrence de ces SCMs. Ce chapitre est valorisé par un deuxième article en première auteure, en révision dans « *Biogeosciences* » :

Barbieux, M., Uitz, J., Gentili, B., Pasqueron de Fommervault, O., Mignot, A., Poteau, A., Schmechtig, C., Taillandier, V., Leymarie, E., Penker'h, C., D'Ortenzio, F., Claustre, H., Bricaud, A. (en révision). Vertical distribution of bio-optical properties and associated subsurface chlorophyll maximum in the Mediterranean Sea from a Biogeochemical-Argo float database. *Biogeosciences Discussions*. <https://doi.org/10.5194/bg-2018-367>.

Dans une troisième et dernière partie de résultats (Chapitre 5), les proxies bio-optiques seront utilisés afin de quantifier la production communautaire brute à l'échelle régionale et en particulier dans la couche de subsurface. Pour cela, nous nous baserons sur l'analyse du cycle diurne du carbone organique particulaire (POC), dérivé des mesures à haute fréquence de c_p et b_{bp} effectuées par les flotteurs profileurs à échantillonnage multiprofiles. Dans cette étude, le but sera donc d'évaluer le rôle des SCMs en terme de production réalisée dans la colonne d'eau.

Finalement un chapitre de synthèse et de perspectives (Chapitre 6) viendra clore ce manuscrit.

CHAPITRE 2

Calibration et traitement des données
issues des flotteurs profileurs BGC-
Argo: De la donnée brute à la
variable biogéochimique

CONTRÔLE QUALITÉ
MESURES IN SITU BGC-ARGO
FLUORESCENCE
CALIBRATION PROPRIÉTÉS BIO-OPTIQUES
PROXIES
BASE DE DONNÉES

Table des matières

I. INTRODUCTION	17
II. DE LA MESURE DE LA FLUORESCENCE A LA VARIABLE BIOGEOCHIMIQUE	19
II.1. LA MESURE DE FLUORESCENCE IN VIVO DE LA CHLOROPHYLLE A	19
II.2. ETAPES DE CALIBRATION ET CORRECTION	20
II.3. CORRECTION DU BIAIS DANS LE FACTEUR DE CALIBRATION DE LA FLUORESCENCE DE LA CHLOROPHYLLE A	22
III. PROPRIETES BIO-OPTIQUES MESUREES PAR LES FLOTTEURS	26
III.1. LA MESURE DU COEFFICIENT DE RETRODIFFUSION PARTICULAIRE	26
III.2. LA MESURE DU COEFFICIENT D'ATTENUATION PARTICULAIRE	27
IV. VALORISATIONS DE LA BASE DE DONNEES GLOBALE BGC-ARGO	31
IV.1. UNE BASE DE DONNEES BGC-ARGO EN LIBRE ACCES	31
IV.2. DESCRIPTION DES BASES DE DONNEES BGC-ARGO : ARTICLE DANS ESSD	32
IV.3. DESCRIPTIONS DES DIFFERENTES METHODES DE CORRECTION : ARTICLES EN CO-AUTEURE	53
V. MISE A JOUR DE LA BASE DE DONNEES ET PERSPECTIVES	53

CHAPITRE 2

CALIBRATION ET TRAITEMENT DES DONNEES ISSUES DES FLOTTEURS PROFILEURS BGC-ARGO: DE LA DONNEE BRUTE A LA VARIABLE BIOGEOCHIMIQUE

I. INTRODUCTION

La communauté scientifique a récemment mis au point un réseau de robots autonomes capables d'effectuer des profils verticaux et de mesurer la température et la salinité de la surface à plus de 1000 m de profondeur à travers l'océan mondial (Roemmich et al. 2004 & 2010). Ces flotteurs profileurs initialement dédiés à des mesures physiques et hydrographiques fournissent désormais, grâce à l'implémentation de nouveaux capteurs optiques miniatures, des indicateurs de variables biogéochimiques de l'océan global à une résolution spatio-temporelle et verticale sans précédent dans des zones difficiles d'accès (Claustre et al. 2010; IOCCG 2011; Johnson & Claustre 2016). Le réseau BGC-Argo dont les données sont utilisées dans cette thèse est ainsi constitué d'un ensemble de flotteurs du type PROVOR CTS4, correspondant au dernier modèle de plateforme autonome développée par NKE Marine Electronics Inc. (France) sur lequel différents capteurs physico-chimiques et optiques sont implémentés (Figure 2.1).



Figure 2.1 : Flotteur profileur autonome CTS4 avant mise à l'eau

On dispose donc de mesures de variables environnementales telles que la température, la salinité ou le PAR (*i.e.* « Photosynthetically Active Radiation ») mais également de diverses variables biogéochimiques comme la fluorescence de la chlorophylle *a*, la fluorescence de la matière organique dissoute colorée, ou les coefficients de rétrodiffusion et d'atténuation particulières, tous deux indicateurs du stock de carbone organique particulaire. Le principe de déplacement vertical des plateformes Argo et BGC-Argo repose sur un changement de volume à masse constante. La densité du flotteur est ajustée afin de permettre la réalisation de profils verticaux. Lors de la descente, un système de pompe hydraulique expulse de l'huile depuis une vessie externe vers un réservoir interne (Figure 2.2). La masse restant constante mais le volume étant moins important, le flotteur profileur plus dense que l'eau environnante coulera et effectuera ainsi un profil descendant. Le processus inverse aura lieu lors de la phase de remontée de la plateforme.

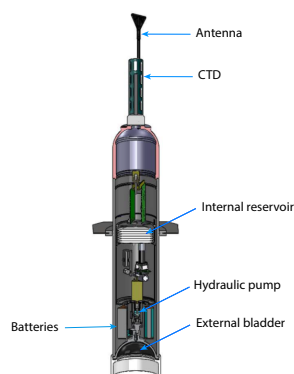


Figure 2.2: Structure interne d'un flotteur profileur autonome. Source : www.argo.ucsd.edu

La plateforme effectue des cycles tout au long de sa vie, d'une durée moyenne de 3 ans. Un cycle correspond à une descente du flotteur en profondeur, une dérive à une profondeur dite de « parking » durant 5 à 10 jours et une remontée durant laquelle il y a acquisition de données. Le flotteur, programmé pour finir sa remontée au midi solaire, n'est géolocalisé qu'en surface lorsqu'il transmet ses données au satellite par communication Iridium. Ce système à capacité de transmission bidirectionnelle est utilisé pour transmettre le volume important de données acquises pendant le profil et éventuellement modifier la périodicité et la résolution verticale de l'acquisition des données. Un profil vertical 0-1000 m est effectué à intervalle de 1 à 10 jours (tous les 2 à 4 jours en moyenne sur l'ensemble du réseau BGC-Argo) (Figure 2.3). L'acquisition des données se fait à la remontée, à une résolution de 0.20 m entre la surface et 10 m, de 1 m entre 10 et 250 m et généralement de 10 m entre 250 et 1000 m (la couche de surface étant hétérogène et nécessitant une fréquence d'échantillonnage importante).

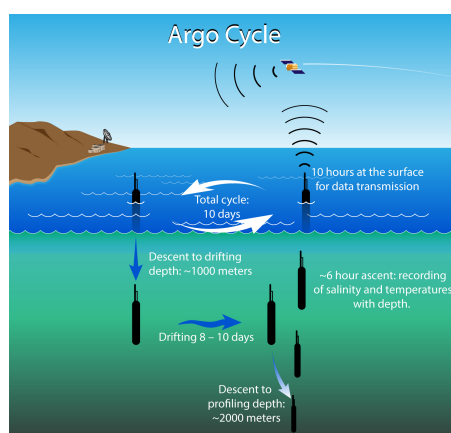


Figure 2.3: Représentation schématique du cycle classique des flotteurs profileurs Argo. Source : www.argo.ucsd.edu

Ces différentes caractéristiques sont adaptées en fonction de la mission et des objectifs scientifiques. Des flotteurs programmés pour effectuer plusieurs profils par jour ont également été utilisés dans la dernière section de résultats de cette thèse (Chapitre 5). Dans ce cas, le flotteur ne remonte alors pas qu'une seule fois par jour (fonctionnement dit « monopprofil ») mais plusieurs fois avec généralement un premier profil effectué le matin, un à midi et un le soir (fonctionnement dit « multiprofiles »). Ce type d'échantillonnage permet notamment d'étudier des processus à l'échelle journalière.

Au vu de l'impact du « biofouling » sur les mesures issues de mouillage (e.g. Lehaitre & Compère 2008), il est légitime de craindre une dégradation de la qualité des mesures liée à la salissure des capteurs par des dépôts biologiques. Afin d'éviter cette contamination, ces plateformes sont programmées pour dériver en profondeur la majeure partie de leur temps de vie, classiquement à une profondeur de « parking » d'environ 1000 m. Elles sont donc relativement peu sensibles au « biofouling » car le niveau de lumière à de telles profondeurs est peu propice aux activités biologiques. Par ailleurs, l'analyse et l'interprétation des données issues des plateformes Argo et BGC-Argo peuvent sembler complexes en raison de l'acquisition lagrangienne des mesures. Celles-ci sont, en effet, réalisées à la fois dans le temps et l'espace puisque le flotteur dérive au gré des courants. Il est néanmoins possible de recontextualiser les mesures dans leur environnement afin, par exemple, de déterminer si les changements observés dans les données acquises résultent de la variabilité temporelle ou si ils doivent être attribués à des structures hydrologiques. Pour cela différentes approches peuvent être utilisées, telles que l'analyse simultanée des trajectoires des flotteurs et des mesures satellitales altimétriques, l'identification des changements de masses d'eau via les diagrammes température vs. salinité, ou encore la contextualisation géographique des mesures au sein de biorégions proposées dans la littérature (D'Ortenzio & D'Alcalà 2009; Lacour et al. 2015; Mayot et al. 2017).

Au cours de ce chapitre, nous exposerons les différentes étapes de calibration et de correction nécessaires pour passer des mesures optiques aux variables biogéochimiques d'intérêt. Ces étapes seront détaillées ci-après pour chaque variable et résumées dans l'Encart 2.1.

II. DE LA MESURE DE LA FLUORESCENCE A LA VARIABLE BIOGEOCHIMIQUE

II.1. La mesure de fluorescence *in vivo* de la chlorophylle *a*

La fluorescence *in vivo* (Lorenzen, 1966) est la technique la plus communément utilisée pour estimer la concentration en chlorophylle *a* dans les environnements aquatiques en raison de son faible coût et de son implémentation aisée sur un large panel de capteurs. Lorsque la molécule de chlorophylle *a* est éclairée par une source lumineuse, elle absorbe une partie de l'énergie lumineuse (principalement dans la région bleu-vert du spectre lumineux) et dissipe l'énergie excédentaire. Cette dissipation d'énergie peut s'effectuer sous forme de chaleur mais également sous la forme d'une réémission de photons dans la partie rouge du spectre. Ce processus de relaxation des molécules de chlorophylle *a*, de l'état excité à l'état initial, est appelé fluorescence. La quantité de photons émis pendant ce processus est proportionnelle à la concentration en chlorophylle *a*. L'intensité mesurée de la fluorescence de la chlorophylle *a* F_{Chla} (en mole quanta $m^{-3} s^{-1}$) est donnée par l'équation suivante (Krause & Weis 1991; Roesler et al. 2017):

$$F_{Chla} = \phi_f \int_{400}^{750} E(\lambda) a^*(\lambda) Chla \, d\lambda \quad (\text{Eq. 2.1})$$

L'équation 2.1 correspond au produit, intégré entre les limites du domaine spectral de l'éclairement solaire disponible pour la photosynthèse (400 nm à 750 nm), de $E(\lambda)$ l'éclairement « d'excitation » (en mole quanta $m^{-2} s^{-1}$), $a^*(\lambda)$ le coefficient spectral d'absorption spécifique de la chlorophylle *a* (en $m^2 \text{ mg Chla}^{-1}$) et $Chla$ la concentration en chlorophylle *a* (en $\text{mg } m^{-3}$). Le facteur ϕ_f correspond au rendement quantique de la fluorescence (en mole quanta émise (mole quanta absorbée) $^{-1}$), on suppose ici qu'il est spectralement indépendant. Si E , a^* et ϕ_f étaient constants dans le temps et sur la profondeur, la fluorescence F_{Chla} serait

donc proportionnelle à la concentration en chlorophylle *a* (Neale et al. 1989). En pratique cette hypothèse n'est pas exacte. La relation entre fluorescence et concentration en chlorophylle *a* est modulée principalement par la composition taxonomique de l'assemblage phytoplanctonique et les facteurs environnementaux tels que les conditions lumineuses et nutritives qui influencent à la fois a^* (Morel & Bricaud 1981; Bricaud et al. 1983) et ϕ_f (Falkowski & Kiefer 1985; Mitchell & Kiefer 1988; Behrenfeld & Kolber 1999; Kruskopf & Flynn 2006).

Afin de connaître la relation entre F_{Chla} et Chla, il est nécessaire d'étalonner le fluorimètre. Pour cela, une courbe standard peut être réalisée par le fabricant du capteur en mesurant simultanément la fluorescence *in vivo* et la concentration en chlorophylle *a* pour une série de dilutions de phytoplancton. Cette procédure de calibration est systématiquement appliquée pour étalonner les fluorimètres dont sont équipés les flotteurs BGC-Argo. Cependant, les conditions expérimentales utilisées pour établir ces calibrations ne sont pas toujours représentatives des gammes de concentrations en chlorophylle *a* ainsi que de la diversité des communautés phytoplanctoniques rencontrées *in situ* par le capteur. La relation fluorescence vs. concentration en chlorophylle *a* établie en usine ne peut ainsi pas être extrapolée à l'ensemble de la série temporelle des mesures de fluorescence d'un capteur fluorimétrique donné. Aucune « post-calibration » n'est, par ailleurs, envisageable puisque le flotteur (et donc le fluorimètre) ne sont pas systématiquement récupérés en fin de vie. Lorsque des mesures de Chla déterminées par Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC) concomitantes au déploiement du flotteur profileur sont disponibles, il est possible de réaliser des calibrations locales supplémentaires. Néanmoins, cette nouvelle calibration n'est, à nouveau, optimale qu'au moment du déploiement du capteur et ne sera pas forcément pertinente durant toute la durée de vie du flotteur, selon les environnements et communautés phytoplanctoniques qu'il échantillonnera. Des procédures alternatives, prenant en compte la variabilité de la relation fluorescence vs. Chla ainsi que la dérive éventuelle du capteur dans le temps, doivent donc être développées.

II.2. Etapes de calibration et correction

Les flotteurs BGC-Argo utilisés dans cette thèse disposent tous du même capteur WETLabs (Western Environmental Technology Laboratories) ECO (Environmental Characterization Optics) mesurant la fluorescence de la chlorophylle aux longueurs d'onde d'excitation et d'émission de 470 nm et 695 nm, respectivement. Différentes étapes sont nécessaires pour dériver la concentration en chlorophylle *a* à partir de cette mesure de fluorescence.

La première étape, comme dans la section précédente, consiste à transformer les données brutes de fluorescence transmises en comptes numériques en Chla via l'équation suivante :

$$\text{Chla} = (F_{\text{Chla}} - \text{dark}) \text{ scaling factor} \quad (\text{Eq. 2.2})$$

où les termes « dark » et « scaling factor » fournis par le constructeur (WETLabs) désignent, respectivement, la mesure de fluorescence dans l'eau pure à l'obscurité et le facteur de calibration.

Les profils verticaux de Chla sont ensuite corrigés de différents biais et qualitativement contrôlés en suivant les procédures et recommandations de Schmechtig et al. (2014). Il s'avère tout d'abord que le terme « dark » fourni par le fabricant nécessite une correction. En effet, certains capteurs mesurent un signal de fluorescence non nul à des profondeurs où l'obscurité ne permet pas le développement de phytoplancton (Chla nulle). Ce biais est donc corrigé en soustrayant à l'ensemble du profil une valeur fixe de fluorescence, par exemple la valeur mesurée à la profondeur la plus grande (e.g. Xing et al. 2011; Guinet et al. 2013), afin

de contraindre la Chla à des valeurs de 0 en profondeur. Cette étape systématiquement appliquée aux profils de Chla correspond ainsi à ce que l'on appelle un « ajustement par le fond ».

Les profils de Chla sont ensuite corrigés des éventuelles valeurs négatives anormales qui sont liées au bruit instrumental lors de l'acquisition de la mesure et ne représentent donc pas un signal biologique. Pour cela, un filtre médian (fenêtre de 5 points de données) est appliqué au profil et la distribution du signal résiduel entre le filtre médian et le profil de Chla est calculée. Toute valeur au moins deux fois inférieure au quantile 10% de la distribution de ce signal résiduel est supprimée et aucune interpolation n'est effectuée pour remplacer les éventuelles valeurs manquantes. Les valeurs positives anormales sont conservées mais toute valeur mesurée en dehors de la gamme indiquée par les spécifications techniques du fabricant (WETLabs, 2016) est, en revanche, supprimée. A nouveau, aucune interpolation des données manquantes n'est effectuée. Des tests sur l'encrassage des capteurs et la dérive instrumentale sont ensuite réalisés selon la méthode d'Organelli et al. (2017).

Une correction du quenching non photochimique (NPQ; Kiefer 1973) est également effectuée. Le NPQ est l'un des mécanismes d'acclimatation physiologique affectant fortement la relation fluorescence vs. Chla. Il correspond à la diminution du signal de fluorescence dans les eaux de surface pendant la journée et plus particulièrement au midi solaire (e.g. Marra 1997). Le NPQ représente l'ensemble des mécanismes photoprotecteurs (ou de photoacclimatation) par lequel les cellules se protègent, en dissipant l'excès d'énergie sous forme de chaleur, et évitent ainsi les dommages dûs à une intensité lumineuse excessive (Kiefer 1973; Krause & Weis 1991; Neale et al. 1993; Maxwell & Johnson 2000). Ce phénomène nécessite d'être correctement pris en compte afin de retrouver avec exactitude la concentration en chlorophylle *a*. En effet, le NPQ affecte la relation fluorescence vs. Chla. La Chla estimée via la mesure de fluorescence lors du processus de NPQ sera sous-estimée par rapport à sa valeur réelle. Des méthodes de correction ont été proposées en utilisant des mesures concomitantes de fluorescence et de concentration en chlorophylle *a* (Cullen & Lewis 1995; Holm-Hansen et al. 2000), ou en reliant la fluorescence à certains paramètres bio-optiques comme le coefficient de rétrodiffusion particulaire (Behrenfeld & Boss 2006; Sackmann et al. 2008). Ne bénéficiant pas de données pigmentaires concomitantes aux mesures des flotteurs BGC-Argo, les méthodes telles que celles de Cullen & Lewis (1995) ou Holm-Hansen et al. (2000) n'ont pu être appliquées. Par ailleurs, dans le cadre de cette thèse, nous nous concentrons sur l'étude de la relation optique b_{bp} -Chla. Utiliser b_{bp} afin de corriger la Chla est donc impossible car cela induirait un biais dans notre interprétation. Les méthodes de Behrenfeld & Boss (2006) ou Sackmann et al. (2008) sont donc mal adaptées à notre étude. Une méthode alternative (Xing et al. 2012), établie spécifiquement à partir de mesures de fluorimètres de plateformes autonomes, a donc été utilisée afin de corriger les profils de Chla de l'influence du NPQ dans la couche de surface (Schmechtig et al., 2014). Cette méthode repose sur l'identification d'un maximum de fluorescence (MaxFluo) présent en journée dans la couche de mélange à une profondeur appelée $Z_{MaxFluo}$. L'épaisseur de la couche potentiellement affectée par le quenching est ainsi identifiée et la valeur de fluorescence (MaxFluo) est alors extrapolée jusqu'à la surface. Une telle extrapolation implique intrinsèquement deux hypothèses : 1) la concentration en chlorophylle est considérée uniforme dans la couche de surface, 2) le NPQ n'a pas d'effet au-delà de $Z_{MaxFluo}$. La méthode élimine efficacement le problème de décroissance de la fluorescence en surface au midi solaire, donnant des profils cohérents entre le jour (profils affectés par le NPQ) et la nuit (profils non affectés par le NPQ). Cette correction, bien que particulièrement appropriée aux cas où la couche de mélange est profonde, semble également efficace pour réduire l'influence du NPQ dans des régions où la colonne d'eau est stratifiée (Xing et al. 2012).

Afin de disposer de profils de Chla de bonne qualité, nous avons également participé à la mise en

place d'une méthode prenant en compte la contribution d'autres particules ou matériel dissous que les particules algales au signal de fluorescence de la chlorophylle *a*. Certaines études ont en effet démontré une contribution de la matière organique colorée au signal de fluorescence de la chlorophylle dans les eaux profondes (> 300 m) dans certaines régions spécifiques comme la Mer rouge, la Mer Noire ou les gyres subtropicaux (Broenkow et al. 1983; Lewitus & Broenkow 1985; Breves et al. 2003; Claustre et al. 2008). Cette matière détritique organique fluorescente appelée FDOM pour « fluorescent detrital organic matter » inclut à la fois la matière dissoute colorée (CDOM) et les particules non-algales fluorescentes. Dans ces zones, le signal de FDOM est fortement corrélé au signal de fluorescence dû à la concentration en chlorophylle *a*. A de telles profondeurs, une augmentation du signal de fluorescence de la chlorophylle ne peut être liée à une augmentation de la biomasse algale. Une telle augmentation s'explique donc forcément par la contribution d'un autre type de matière, en l'occurrence de la CDOM ou des particules non-algales fluorescentes (Proctor & Roesler 2010; Röttgers & Koch 2012; Xing et al. 2017). Une méthode de correction a donc été proposée pour pallier ce problème (Xing et al. 2017). Dans de tels écosystèmes, une correction spécifique est appliquée profil par profil lorsque les concentrations de Chla et de FDOM sont corrélées positivement en dessous de la profondeur où la Chla est supposée nulle. Cette correction est basée sur une relation linéaire entre la fluorescence de la chlorophylle ($FChla_{meas}$) et la matière organique dissoute colorée ($FDOM_{meas}$)¹. La pente ($Slope_{FDOM}$) et l'intercept (C) de cette relation sont utilisés afin de corriger l'ensemble du profil de fluorescence de la chlorophylle selon l'équation suivante :

$$FChla_{meas} = Slope_{FDOM} FDOM_{meas} + C \quad (Eq. 2.3)$$

Il est important de mentionner qu'afin de retrouver avec exactitude le coefficient de correction $Slope_{FDOM}$, la régression linéaire entre FChla et FDOM doit être effectuée sur un nombre de données suffisamment important pour assurer la robustesse de la relation. Finalement, dans le cas où le flotteur ne bénéficierait pas de capteur mesurant la FDOM, la solution de « l'ajustement par le fond » du profil de Chla sera toujours envisageable. Il faudra cependant définir avec précaution la valeur minimale de fluorescence due à la chlorophylle *a* en profondeur.

II.3. Correction du biais dans le facteur de calibration de la fluorescence de la chlorophylle *a*

Comparant les estimations de Chla provenant des capteurs ECO de WETLabs (*i.e.* identiques ou similaires aux capteurs dont sont équipés les flotteurs BGC-Argo) avec des estimations de Chla issues de différentes méthodes telles que les analyses pigmentaires HPLC, les mesures radiométriques *in situ* (Xing et al. 2011), la spectrophotométrie (Boss et al. 2013) et les algorithmes satellitaires globaux de couleur de l'océan, Roesler et al. (2017)² ont mis en évidence un biais global dans le facteur de calibration établi par WETLabs, variant selon la région échantillonnée. Afin de quantifier ce biais, ils calculent un facteur de correction correspondant à la pente de la relation entre la Chla issue des ECO WETLabs et la Chla estimée indépendamment à partir des différentes méthodes. Effectuant une analyse régionale à l'échelle de l'océan global, Roesler et al. (2017) démontrent que ce facteur de correction varie entre ~1 dans la région

¹ Mesure de la fluorescence de la matière organique dissoute aux longueurs d'onde d'excitation/émission 370 nm/460 nm.

² Etude dans laquelle je suis co-auteur.

d'upwelling côtier de la Mer d'Oman à plus de 6 dans la province de l'Océan Austral au sud de la Nouvelle-Zélande. Ces variations régionales sont probablement induites par différents mécanismes d'acclimatation aux conditions environnementales ou à des différences dans la composition de l'assemblage phytoplanctonique. Elles illustrent donc la variabilité naturelle existant autour de la relation fluorescence vs. Chla. L'étalonnage régional de chaque capteur étant impossible, Roesler et al. (2017) recommandent aux utilisateurs de capteurs ECO WETLabs qu'un facteur de correction global soit appliqué aux mesures de fluorescence de la chlorophylle provenant de ces capteurs afin d'améliorer la précision des estimations de la concentration en chlorophylle. Le facteur de correction global de 2 correspondant au facteur médian établi sur l'ensemble de la base de données BGC-Argo est ainsi utilisé pour corriger les profils de Chla du biais d'étalonnage.

Une méthode supplémentaire avait été testée au cours de cette thèse. Celle-ci avait permis d'obtenir un facteur de correction global similaire à celui de Roesler et al. (2017) et contribué à renforcer la nécessité d'une correction des données de Chla issues des capteurs ECO des flotteurs BGC-Argo. Cette méthode se base sur la comparaison des estimations de Chla mesurées par le fluorimètre ECO avec les estimations de Chla effectuées par le modèle bio-optique de Morel & Maritorena (2001) (MM01). Initialement, le modèle MM01 avait été utilisé afin de calculer la profondeur de couche euphotique (Z_{euMM01}) et compléter les estimations de couche euphotique dérivées des mesures de PAR du flotteur (Z_{euPAR} , définie comme la profondeur à laquelle la valeur de PAR correspond à 1% de sa valeur de surface). Dans le cas de mesures de PAR de mauvaise qualité (Organelli et al. 2016), il était en effet intéressant de bénéficier d'une estimation alternative de la couche euphotique. Mais les estimations de Z_{euMM01} tendaient régulièrement à sous-estimer la profondeur de la couche euphotique si on les comparait aux estimations de Z_{euPAR} (e.g. Figure 2.4).

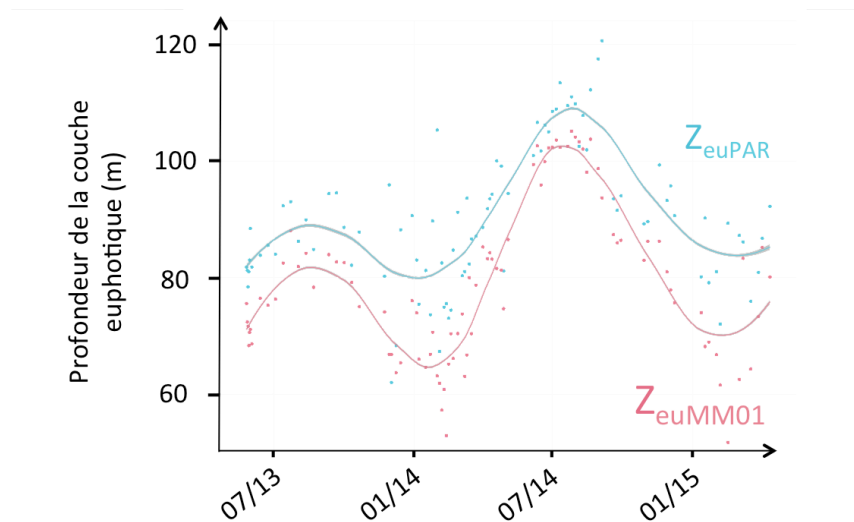


Figure 2.4: Exemple de série temporelle des estimations de la couche euphotique issues des mesures de PAR du flotteur ou du modèle de Morel et Maritorena (2001) pour un flotteur déployé en Mer Ionienne.

Les équations du modèle MM01 ont donc été une nouvelle fois utilisées pour calculer une valeur théorique de concentration en chlorophylle a intégrée dans la couche euphotique ($Chla_{INTMM01}$):

$$Z_{eu} = 912.5 Chla_{INTMM01}^{-0.839} \quad \text{si } 10 \text{ m} < Z_{euPAR} < 102 \text{ m} \quad (\text{Eq. 2.4})$$

et

$$Z_{eu} = 426.3 Chla_{INTMM01}^{-0.547} \quad \text{si } 102 \text{ m} < Z_{euPAR} < 180 \text{ m} \quad (\text{Eq. 2.5})$$

En comparant cette estimation de $Chla_{INTMM01}$ à la $Chla$ mesurée directement par le capteur et intégrée dans $0-Z_{euPAR}$ ($Chla_{INTmes}$), on obtient un rapport $Chla_{INTMM01} / Chla_{INTmes}$ qui correspond au facteur de correction dans les différentes régions dans lesquelles sont déployés les flotteurs (Figure 2.5).

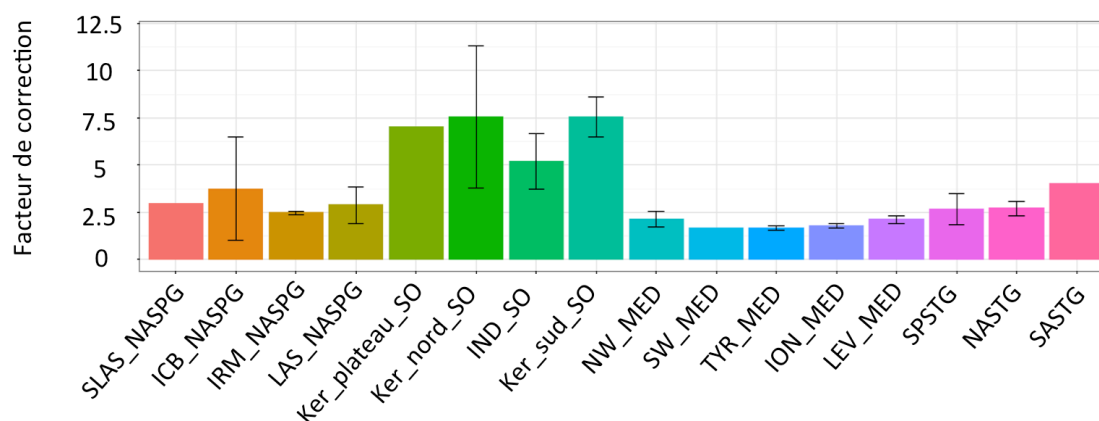


Figure 2.5: Facteur de correction issu de la méthode développée dans cette thèse pour différentes régions de l'océan global. Les régions correspondent à celles exposées au début de ce manuscrit, mises à part Ker_plateau, Ker_nord et Ker_sud qui désignent différentes subdivisions de la région ATOI_SO à proximité des Iles Kerguelen où plusieurs flotteurs ont été déployés.

ENCART 2.1 : Résumé des différentes étapes de calibration et correction

Les différentes étapes de calibration et correction de la Chla estimée à partir des capteurs WET Labs ECO dont sont équipés les flotteurs profileurs BGC-Argo peuvent être résumées comme suit :

- 1) Conversion du signal de fluorescence en Chla à partir des coefficients (« dark » et « scale factor ») établis et fournis par le constructeur
- 2) Contrôle de qualité des données selon la procédure standard BGC-Argo (Schmechtig et al., 2014) avec « ajustement par le fond » et suppression des valeurs anormales
- 3) Tests supplémentaires sur le biofouling et la dérive instrumentale (Organelli et al. 2017)
- 4) Correction du NPQ dans la couche de surface
- 5) Contrôle et éventuelle correction de la contribution de la matière organique colorée au signal de fluorescence de la chlorophylle
- 6) Correction du facteur global de 2 selon les recommandations de Roesler et al. (2017).

Finalement, à l'issue de ces différentes étapes, les profils corrigés de Chla (Figure 2.6) peuvent être analysés.

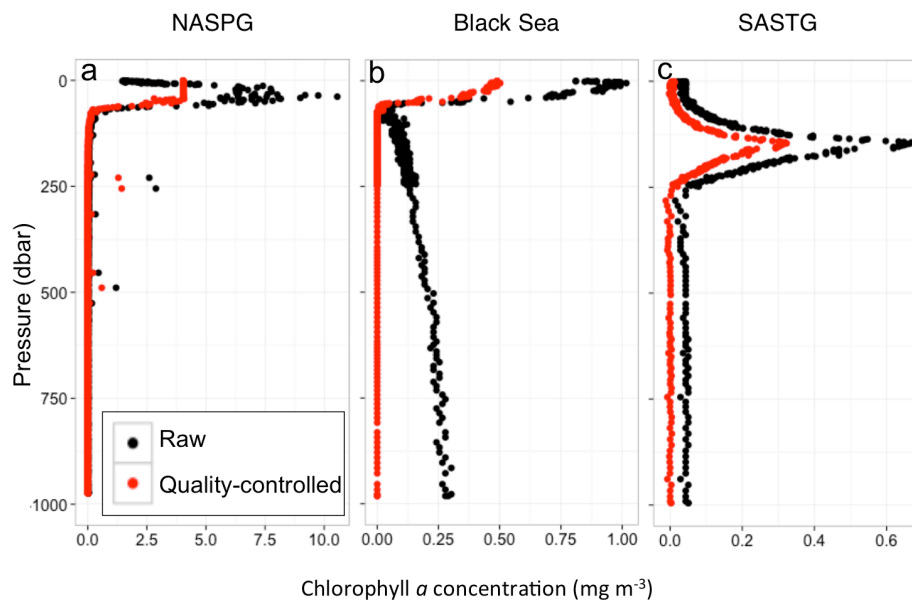


Figure 2.6: Profils de Chla (en noir) et après les différentes étapes de correction (en rouge) pour trois flotteurs différents déployés en gyre subpolaire de l'Atlantique Nord (NASPG), Mer Noire et gyre subtropical de l'Atlantique Sud (SASTG)

III. PROPRIETES BIO-OPTIQUES MESUREES PAR LES FLOTTEURS

III.1. La mesure du coefficient de rétrodiffusion particulaire

Le coefficient de diffusion (b) correspond à la lumière qui est diffusée après interaction avec les différentes composantes du milieu. Le coefficient b peut être quantifié grâce à la mesure de $\beta(\theta, \lambda)$, le coefficient angulaire de diffusion où θ est l'angle de diffusion et λ la longueur d'onde (nm). Le coefficient $b(\lambda)$, exprimé en m^{-1} , est ainsi le résultat de l'intégration de $\beta(\theta, \lambda)$ entre les angles 0 et π selon :

$$b(\lambda) = 2\pi \int_0^\pi \beta(\theta, \lambda) \sin\theta \, d\theta \quad (\text{Eq. 2.6})$$

En intégrant le coefficient angulaire de diffusion entre 0 et $\pi/2$, on obtient le coefficient de diffusion avant (b_f) alors qu'entre $\pi/2$ et π , on obtient le coefficient de rétrodiffusion (b_b). Pour obtenir la contribution des particules au coefficient angulaire de diffusion ($\beta_p(\theta, \lambda)$), la contribution de l'eau de mer pure ($\beta_{sw}(\theta, \lambda)$) doit d'abord être retranchée selon :

$$\beta_p(\theta, \lambda) = \beta(\theta, \lambda) - \beta_{sw}(\theta, \lambda) \quad (\text{Eq. 2.7})$$

avec les valeurs de $\beta_{sw}(\theta, \lambda)$ dépendant de la température et de la salinité (Zhang et al. 2009).

Utilisant le facteur de conversion χ et à certains angles θ donnés, il est ensuite possible de relier $\beta_p(\theta, \lambda)$ au coefficient de rétrodiffusion des particules $b_{bp}(\lambda)$ (Boss & Pegau 2001) :

$$b_{bp}(\lambda) = 2\pi\chi (\beta(\theta, \lambda) - \beta_{sw}(\theta, \lambda)) \quad (\text{Eq. 2.8})$$

Les capteurs ECO de WETLabs mesurent le coefficient angulaire de diffusion à 124° et à 700 nm, pour lesquels le facteur de conversion χ prend la valeur de 1.076 (Sullivan et al. 2013).

Les valeurs du coefficient de rétrodiffusion des particules ainsi obtenues ont ensuite été contrôlées. Tout comme pour la Chl a , les valeurs anormales négatives liées au bruit instrumental ou sortant de la gamme indiquée par le fabricant (WETLabs) ont été supprimées et l'absence de tout encrassage ou de dérive du capteur a été vérifiée. Les valeurs anormales positives ont été supprimées en utilisant un filtre médian de fenêtre 5 conformément à Briggs et al. (2011). Ces valeurs positives sont liées au passage de plus grosses particules devant le capteur (Briggs et al. 2011). Celles-ci représentent donc un signal biologique mais nous choisissons, dans le cadre de notre étude, de conserver uniquement le « background » de la mesure de b_{bp} (Figure 2.7). Selon la théorie de Mie, les particules submicroniques telles les particules non-vivantes (*i.e.* détritiques ou matériaux lithogènes) ou les particules vivantes (*e.g.* bactéries) contribuent majoritairement au signal de b_{bp} considéré ici (Bricaud et al. 1983; Morel & Ahn 1991; Stramski & Kiefer 1991).

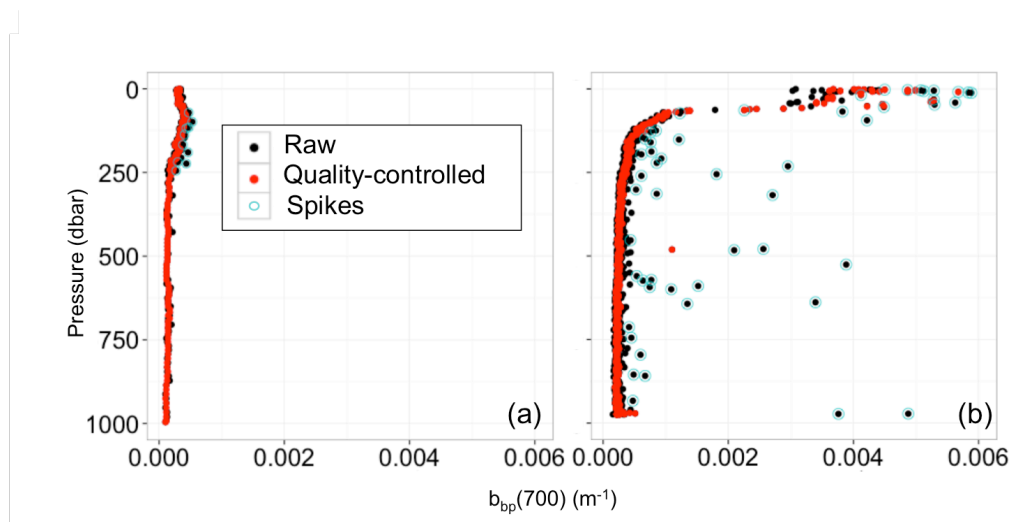


Figure 2.7: Exemples de profils de b_{bp} avant (points noirs) et après les différentes étapes de correction (points rouges) collectés par un flotteur déployé en SASTG (a) et NASPG (b). Les valeurs anormales positives sont indiquées par les cercles bleus.

III.2. La mesure du coefficient d'atténuation particulaire

Un transmissiomètre c-Rover de WETLabs a également été implémenté sur certains flotteurs BGC-Argo. Ce capteur mesure le coefficient d'atténuation des particules (c_p) à 650 nm. Le coefficient d'absorption du matériel dissous est négligeable à cette longueur d'onde (Bricaud et al. 1981; Loisel & Morel 1998). De plus, l'absorption par les particules (détritiques et végétales) est également négligeable, de sorte qu'à 650 nm, c_p est équivalent au coefficient de diffusion des particules (b_p). Les principales sources de variations de c_p sont l'abondance et la taille des particules tandis que les sources de fluctuation au second ordre sont l'indice de réfraction, la forme et la composition des particules (Gardner et al. 1993; Aas 1996). Pour une distribution standard de la taille des particules définie par la théorie de Mie, les particules auxquelles le transmissiomètre est le plus sensible se situent dans la gamme de taille de 0.5-20 μm (Stramski & Kiefer 1991), ce qui correspond au domaine de taille des particules vivantes telles que le phytoplancton, les bactéries hétérotrophes et photo-hétérotrophes mais aussi non-vivantes (i.e. détritiques). Il a également été suggéré (Morel 1988) et vérifié par la suite (Gardner et al. 1993; Loisel & Morel 1998; Claustre et al. 1999) que c_p est linéairement relié à la concentration en carbone organique particulaire (ou POC pour « Particulate Organic Carbon »). Plus de détails sur la contribution des différentes particules aux différentes mesures bio-optiques sont fournis dans l'Encart 2.2 ci-après.

Pour obtenir la valeur du coefficient d'atténuation particulaire, les comptes numériques bruts enregistrés par le capteur c-Rover sont tout d'abord convertis en transmittance (Tr) en utilisant la mesure du « dark » et du coefficient de calibration fournis par le constructeur (WETLabs). A partir des valeurs de transmittance, c_p est calculé tel que :

$$c_p = -\frac{1}{0.25} \ln\left(\frac{Tr}{100}\right) \quad (\text{Eq. 2.9})$$

Le transmissiomètre, installé en position verticale (i.e. fenêtre optique orientée vers la surface), est particulièrement sujet au biofouling. Les mesures ont donc dû être corrigées de l'encrassement du capteur. Pour cela, les mesures acquises entre 300 m et la profondeur maximale d'échantillonnage ont été sélectionnées. Profil par profil, la valeur médiane du signal mesuré à l'ensemble de ces profondeurs a été calculée et soustraite au profil initial. Cette correction correspond à un « ajustement par le fond » qui permet

d'obtenir *in fine* des profils de c_p exploitables (Figure 2.8). Afin de limiter l'encrassage du capteur, l'utilisation du transmissiomètre c-Rover en position horizontale a été testé sur un flotteur déployé en Mer Ionienne (Méditerranée) durant la campagne PEACETIME (été 2017) (Figure 2.9). Cet essai fut concluant et aucune correction de biofouling n'a dû être réalisée pour les données issues de ce capteur.

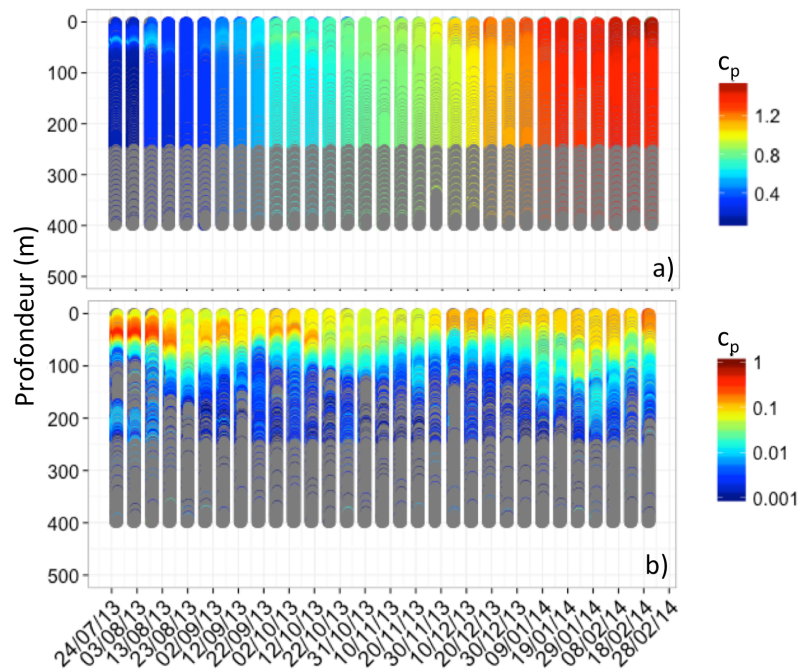


Figure 2.8: Série temporelle du coefficient d'atténuation particulaire avant (a) et après (b) les différentes étapes de correction du biofouling. Exemple d'un flotteur déployé en Mer Ligure.



Figure 2.9: Déploiement durant la campagne PEACETIME du flotteur profileur lovbio112b (WMO: 6902828) avec le transmissiomètre c-Rover installé en position horizontale (Crédit photo N. Haëntjens)

ENCART 2.2 : Contribution des différentes particules aux mesures bio-optiques:

La contribution des différentes particules aux mesures optiques est encore actuellement sujette à discussion (*e.g.* Stramski et al. 2004; Dall'Olmo et al. 2009). Il est pourtant crucial de bénéficier d'une compréhension détaillée de la contribution du phytoplancton au signal de rétrodiffusion ou d'atténuation particulaire afin d'interpréter correctement les mesures bio-optiques.

Pour répondre à cette problématique, diverses études ont conduit à modéliser les coefficients d'absorption et de rétrodiffusion des particules, en se basant sur la théorie de Mie³ (Morel & Bricaud 1981; Bricaud et al. 1983; Morel & Bricaud 1986; Morel & Ahn 1991; Stramski & Kiefer 1991; Ahn et al. 1992; Stramski et al. 2001). Il a ainsi été établi que la rétrodiffusion du phytoplancton, des bactéries marines, des ciliés et/ou des flagellés était faible comparée à la rétrodiffusion d'autres types de particules marines telles que les détritiques ou les matériaux lithogènes. Cependant, étant donné la diversité de formes, tailles et structures des micro-organismes, il semble que la théorie de Mie ne soit pas toujours adaptée. Des mesures en laboratoire (Vaillancourt et al. 2004; Whitmire et al. 2010) et des estimations issues de modèles théoriques, prenant en compte la structure interne et la non-sphéricité des particules (Bricaud et al. 1992; Kitchen & Zaneveld 1992; Quirantes & Bernard 2004; Neukermans & Fournier 2018), ont, en effet, révélé des valeurs de coefficients de rétrodiffusion significativement plus élevées (jusqu'à un ordre de grandeur) que celles attendues pour des particules sphériques et homogènes équivalentes. La quantification exacte des contributions des différentes particules vivantes et non-vivantes à la mesure de b_{bp} reste donc sujette à débat (*e.g.* Stramski et al. 2004 ; Organelli et al. sous presse, Nature Communications).

Il est admis que les différentes particules vivantes ne contribuent pas toutes au signal de diffusion et de rétrodiffusion dans les mêmes proportions. Cette contribution dépend de nombreux paramètres tels que la forme, l'indice de réfraction, la taille ou encore les structures internes des cellules (Morel & Bricaud 1986; Babin et al. 2003; Huot et al. 2007; Whitmire et al. 2010). Nous présentons ici un résumé des connaissances sur les caractéristiques et les contributions de différentes particules vivantes à la rétrodiffusion et à la diffusion (Table 2.1).

³ La théorie de Mie s'appuie sur l'hypothèse que les particules sont sphériques et homogènes.

Table 2.1: Caractéristiques et contributions de différentes particules vivantes à la diffusion et la rétrodiffusion selon la théorie de Mie.

Type de particules	Taille	Abondance	Importance en termes de diffusion et de rétrodiffusion
Virus	30 nm-0.75µm (Bratbak et al. 1992; Cochlan et al. 1993)	10 ⁶ -10 ¹⁴ virions par m ⁻³ en régions eutrophes (Kepner et al. 1998)	1-2% de la diffusion particulaire totale (Stramski & Kiefer 1991) et faible contribution à la rétrodiffusion totale (Balch et al. 2000)
Bactéries hétérotrophes	0.2-1 µm (Ducklow et al. 1986)	1.5 10 ¹¹ cellules m ⁻³ en zone ultraoligotrophe (Neveux et al. 1989) et 3-4 10 ¹² cellules m ⁻³ en upwelling côtier (McManus & Peterson 1988) Décroissance plus faible que le phytoplancton: si diminution de 3 à 4 ordres de grandeur en Chla, le nombre de bactéries fluctue de 1.5-2 ordres de magnitude (Cole et al. 1988)	10-40% de la diffusion de la lumière dans la couche superficielle de l'océan et correspond au compartiment microbien le plus efficace en terme de rétrodiffusion (Stramski & Kiefer 1991; Morel & Ahn 1991)
Ciliés et flagellés	~10 et ~5 µm, respectivement (Morel & Ahn 1991)	10 ⁸ - 10 ⁹ cellules m ⁻³ (Geider 1988) et rapport cilié-flagellés de 1:100 (Sherr et al. 1986)	Impact sur la diffusion équivalent aux bactéries hétérotrophes et contribution négligeable à la rétrodiffusion (Morel & Ahn 1991)
Coccolithophoridés	2-20 µm (Okada & Honjo 1973; Schmidt et al. 2006)	Abondance déterminée par des facteurs environnementaux locaux, un bloom de coccolithophoridés peut présenter plus de 10 ⁶ cellules m ⁻³ (Brown & Yoder 1994; Balch 2018)	En période de bloom, peut contribuer à plus de 50% du signal d'atténuation et plus de 75% du signal de rétrodiffusion (Balch et al. 1991)
Diatomées	2-1000 µm mais les plus abondantes correspondent à la classe de taille du microphytoplancton (>20 µm) (Guillard & Kilham 1977)	L'abondance de diatomées varie entre 10 ³ cellules m ⁻³ en conditions ultraoligotrophes et 10 ⁵ -10 ⁶ cellules m ⁻³ en condition de bloom (Guillard & Kilham 1977; Tiselius & Kuylenstierna 1996)	Contribue de manière variable à la rétrodiffusion en fonction de leur taille et de leur forme. Les plus grosses diatomées ont tendance à plus rétrodiffuser la lumière (Whitmire et al. 2010)
Dinoflagellés	10-180 µm (Taylor & Pollinger 1987; Le Bescot et al. 2015)	En période de bloom l'abondance de dinoflagellés peut être de 10 ¹² cellules m ⁻³ (Taylor & Pollinger 1987)	Forte rétrodiffusion expliquée par leur composition cellulaire et leur structure interne particulière (Whitmire et al. 2010)

IV. VALORISATIONS DE LA BASE DE DONNEES GLOBALE BGC-ARGO

IV.1. Une base de données BGC-Argo en libre accès

Le travail de calibration, d'homogénéisation et de mise en forme des données est valorisé par la mise en ligne d'une base de données sur le plateforme SEANOE (<http://www.seanoe.org/data/00383/49388/>). Cette base de données est utilisée dans différentes études qui seront exposées au cours de ce manuscrit (Organelli et al. 2017; Barbieux et al. 2017; Barbieux et al. 2018).

Titre: A global database of vertical profiles derived from Biogeochemical Argo float measurements for biogeochemical and bio-optical applications

Auteurs: Marie Barbieux^{1*}, Emanuele Organelli^{1,2}, Hervé Claustre¹, Catherine Schmechtig³, Antoine Poteau¹, Emmanuel Boss⁴, Annick Bricaud¹, Nathan Briggs¹, Giorgio Dall'Olmo^{2,5}, Fabrizio D'Ortenzio¹, Louis Prieur¹, Collin Roesler⁶, Julia Uitz¹, Xiaogang Xing⁷

Affiliations:

¹ Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, CNRS, UMR 7093, Laboratoire d'Océanographie de Villefranche (LOV), 181 Chemin du Lazaret, 06230 Villefranche-sur-mer, France

² Plymouth Marine Laboratory, Prospect Place, The Hoe, PL1 3DH Plymouth, United Kingdom

³ Sorbonne Universités, UPMC Université Paris 06, CNRS, UMS 3455, OSU Ecce-Terra, Paris, France

⁴ School of Marine Sciences, University of Maine, Orono, Maine, USA.

⁵ National Centre for Earth Observation, Plymouth Marine Laboratory, Plymouth, United Kingdom

⁶ Department of Earth and Oceanographic Science, Bowdoin College, Brunswick, Maine, USA.

⁷ State Key Laboratory of Satellite Ocean Environment Dynamics, Second Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Hangzhou 310012, China

* barbieux@obs-vlfr.fr

Résumé: La base de données globale présentée ici comprend des profils verticaux de 0 à 1000 m de variables bio-optiques et biogéochimiques acquises par les flotteurs profileurs BGC-Argo. Les données ont été collectées entre octobre 2012 et janvier 2016, autour du midi solaire, dans plusieurs régions océaniques représentant la gamme de conditions trophiques rencontrées dans l'océan global. La base de données comprend des profils d'éclairement descendant à 380, 412 et 490 nm, PAR, concentration en chlorophylle *a*, fluorescence de la matière organique dissoute colorée et coefficient de rétrodiffusion des particules à 700 nm. La qualité des différentes variables biogéochimiques et bio-optiques a été contrôlée selon des procédures spécialement développées pour permettre une utilisation optimale à l'échelle mondiale. La pollution des données par un éventuel « biofouling » ou toute autre forme de problème instrumental a été identifiée. Afin de permettre différents types d'applications biogéochimiques aux utilisateurs, les profils verticaux de Chl*a* et de b_{bp} sont présentés avant et après traitement (*i.e.* correction du quenching non-photochimique, identification de pics anormaux, *etc.*). Les profils verticaux de température et de salinité associés aux données bio-optiques sont également fournis, bien qu'ils n'aient été contrôlés que du « biofouling » et de la dérive instrumentale.

Mots clés: Flotteurs BGC-Argo ; Bio-optique; Echelle globale.

IV.2. Description des bases de données BGC-Argo : Article dans ESSD

En parallèle de la publication de cette base de données dans l'archive en ligne SEANOE, j'ai participé en tant que 2^{ème} auteure à la publication d'un article. Cet article est donc présenté ici afin d'illustrer le travail effectué sur la base de données globale utilisée dans cette thèse.

Two databases derived from BGC-Argo float measurements for marine biogeochemical and bio-optical applications

Emanuele Organelli, Marie Barbieux, Hervé Claustre, Catherine Schmechtig, Antoine Poteau, Annick Bricaud, Emmanuel Boss, Nathan Briggs, Giorgio Dall'Olmo, Fabrizio D'Ortenzio, Edouard Leymarie, Antoine Mangin, Grigor Obolensky, Christophe Penkerch, Louis Prieur, Collin Roesler, Romain Serra, Julia Uitz, and Xiaogang Xing

Article publié dans Earth System Science Data en Novembre 2017

Citation : Organelli, E., Barbieux, M., et al., (2017). Two databases derived from BGC-Argo float measurements for marine biogeochemical and bio-optical applications, Earth System Science Data, 9, <https://doi.org/10.5194/essd-9-861-2017>



Two databases derived from BGC-Argo float measurements for marine biogeochemical and bio-optical applications

Emanuele Organelli^{1,2}, Marie Barbieux¹, Hervé Claustre¹, Catherine Schmechtig³, Antoine Poteau¹, Annick Bricaud¹, Emmanuel Boss⁴, Nathan Briggs¹, Giorgio Dall’Olmo^{2,5}, Fabrizio D’Ortenzio¹, Edouard Leymarie¹, Antoine Mangin⁶, Grigor Obolensky⁷, Christophe Penkerch¹, Louis Prieur¹, Collin Roesler⁸, Romain Serra⁶, Julia Uitz¹, and Xiaogang Xing⁹

¹Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, CNRS, UMR 7093, Laboratoire d’Océanographie de Villefranche (LOV), 181 Chemin du Lazaret, 06230 Villefranche-sur-mer, France

²Plymouth Marine Laboratory, PL1 3DH Plymouth, UK

³Sorbonne Universités, UPMC Université Paris 06, CNRS, UMS 3455, OSU Ecce-Terra, Paris, France

⁴School of Marine Sciences, University of Maine, Orono, Maine, USA

⁵National Centre for Earth Observation, Plymouth Marine Laboratory, PL1 3DH Plymouth, UK

⁶ACRI-ST, 260 route du Pin Montard, 06904 Sophia-Antipolis, France

⁷ERIC Euro-Argo, 29280 Plouzané, France

⁸Department of Earth and Oceanographic Science, Bowdoin College, Brunswick, Maine, USA

⁹State Key Laboratory of Satellite Ocean Environment Dynamics, Second Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Hangzhou, 310012, China

Correspondence to: Emanuele Organelli (emo@pml.ac.uk)

Received: 18 June 2017 – Discussion started: 13 July 2017

Revised: 5 October 2017 – Accepted: 10 October 2017 – Published: 22 November 2017

Abstract. Since 2012, an array of 105 Biogeochemical-Argo (BGC-Argo) floats has been deployed across the world’s oceans to assist in filling observational gaps that are required for characterizing open-ocean environments. Profiles of biogeochemical (chlorophyll and dissolved organic matter) and optical (single-wavelength particulate optical backscattering, downward irradiance at three wavelengths, and photosynthetically available radiation) variables are collected in the upper 1000 m every 1 to 10 days. The database of 9837 vertical profiles collected up to January 2016 is presented and its spatial and temporal coverage is discussed. Each variable is quality controlled with specifically developed procedures and its time series is quality-assessed to identify issues related to biofouling and/or instrument drift. A second database of 5748 profile-derived products within the first optical depth (i.e., the layer of interest for satellite remote sensing) is also presented and its spatiotemporal distribution discussed. This database, devoted to field and remote ocean color applications, includes diffuse attenuation coefficients for downward irradiance at three narrow wavebands and one broad waveband (photosynthetically available radiation), calibrated chlorophyll and fluorescent dissolved organic matter concentrations, and single-wavelength particulate optical backscattering. To demonstrate the applicability of these databases, data within the first optical depth are compared with previously established bio-optical models and used to validate remotely derived bio-optical products. The quality-controlled databases are publicly available from the SEANOE (SEA scieNtific Open data Edition) publisher at <https://doi.org/10.17882/49388> and <https://doi.org/10.17882/47142> for vertical profiles and products within the first optical depth, respectively.

1 Introduction

In the early 2000s, the international oceanographic community raised concerns about the large uncertainties still limiting the estimation of key biogeochemical processes in the ocean that contribute to controlling the Earth's climate (e.g., primary production and carbon export). The spatial and temporal under-sampling of most of the world's oceans was considered the main cause of this limitation (Munk, 2000; Hall et al., 2010). The same community thus proposed the implementation of autonomous platforms, such as the Biogeochemical-Argo profiling floats (hereafter BGC-Argo floats), as one solution to fill this observational gap (Johnson et al., 2009; Claustre et al., 2010a). Unlike sampling from vessels, BGC-Argo floats operate with high temporal and spatial coverage, including remote areas and periods when ship-based sampling is difficult. BGC-Argo can therefore help the scientific community to accumulate observations on biogeochemical properties from the surface to the interior of the ocean in a new and systematic way (Claustre et al., 2010a; Biogeochemical-Argo Planning Group, 2016; Johnson and Claustre, 2016). This, together with several other recent efforts to compile global biologically or biogeochemically relevant datasets (Peloquin et al., 2013; Sauzède et al., 2015; Bakker et al., 2016; Mouw et al., 2016; Valente et al., 2016), may provide new insights on marine ecological and biogeochemical processes and help better understand if oceans and their properties have changed and/or are changing over the decades (Organelli et al., 2017).

In 2012, an array of BGC-Argo floats started to be deployed in several oceanic areas encompassing a wide range of biogeochemical and trophic conditions, from subpolar to tropical and from eutrophic systems to oligotrophic mid-ocean gyres (Organelli et al., 2016a, 2017). This array of floats was devoted to the acquisition of profiles of key biogeochemical quantities via their optical properties (i.e., chlorophyll *a* and colored dissolved organic matter, CDOM) and of hydrological variables (i.e., temperature and salinity). In addition, the array provided measurements of the underwater light field (i.e., irradiance) and of the inherent optical properties (i.e., particulate optical beam attenuation and backscattering coefficients) of the oceans. All these measurements, and derived quantities, are useful for both biogeochemical and bio-optical studies, to address the variability in biological processes (e.g., phytoplankton phenology and primary production; Lacour et al., 2015) and linkages with physical drivers (Boss et al., 2008; Boss and Behrenfeld, 2010; Lacour et al., 2017; Mignot et al., 2017; Stanev et al., 2017), to estimate particulate organic carbon concentrations and export (e.g., Bishop et al., 2002; Dall'Olmo and Mork, 2014; Poteau et al., 2017), and to support satellite missions through validation of bio-optical products retrieved from ocean color remote sensing (e.g., chlorophyll concentration; Claustre et al., 2010b; IOCCG, 2011, 2015; Gerbi et al., 2016; Haëntjens et al., 2017) or by identification

of those regions with bio-optical behaviors departing from mean-statistical trends (i.e., bio-optical anomalies; Organelli et al., 2017).

The study reported here presents a quality-controlled database of biogeochemical and bio-optical vertical profiles acquired by more than 100 BGC-Argo floats equipped with a homogeneous and interoperable instrument configuration. The “Biogeochemical and Optical Argo Database – profiles” (BOPAD-prof; Barbieux et al., 2017a) includes 0–1000 m measurements of calibrated fluorometric chlorophyll *a* (Chl, mg m^{-3}) and fluorescent dissolved organic matter (FDOM, ppb of quinine sulfate) concentrations, the particulate optical backscattering coefficient at 700 nm ($b_{\text{bp}}(700)$, m^{-1}), downward irradiance $E_{\text{d}}(\lambda)$ at three wavelengths (380, 412, and 490 nm, $\mu\text{W cm}^{-2} \text{nm}^{-1}$), and the spectrally integrated photosynthetically available radiation (PAR, $\mu\text{mol quanta m}^{-2} \text{s}^{-1}$). Temperature (T , °C) and salinity (S , PSU) provide the hydrographic context for the optical observations. The geographic and temporal distribution of each parameter is described and discussed. A second database is specifically devoted to field and remote ocean color applications (Organelli et al., 2016b). It is focused on observations and derived products within the first optical depth Z_{pd} (also known as the penetration depth, i.e., the layer of interest for satellite remote sensing; Gordon and McCluney, 1975; units of m) and includes the “Biogeochemical and Optical Argo Database – surface” (BOPAD-surf) Chl, FDOM, and $b_{\text{bp}}(700)$ quantities derived from the quality-controlled vertical profiles in addition to the diffuse attenuation coefficients for downward irradiance ($K_{\text{d}}(\lambda)$, m^{-1}) and PAR ($K_{\text{d}}(\text{PAR})$, m^{-1}). Data presented in BOPAD-surf are compared with existing bio-optical models and used in conjunction with products derived from satellite platforms in order to show applicability for validating ocean color bio-optical products. Finally, sources of uncertainties are presented, and errors discussed, for variables in BOPAD-prof and profile-derived products within BOPAD-surf.

2 Material and methods

2.1 Biogeochemical-Argo floats: instruments, sampling strategy, and data

The PROVOR CTS4 profiling float used in this study is one of the latest models of autonomous platforms developed by NKE Marine Electronics Inc. (France). Designed in the context of the Remotely-Sensed Biogeochemical Cycles in the Ocean (remOcean) and Novel Argo Ocean Observing System (NAOS) projects, this profiling float has also been adopted by several international collaborators and research programs. A full technical description of the platform and instrument arrangements can be found in Leymarie et al. (2013) and Organelli et al. (2016a).

All PROVOR CTS4 profiling floats were programmed to acquire 0–1000 m vertical profiles every 1 to 10 days while

operating (every 4 ± 2 days on average; see Appendix A), depending on the mission and scientific objectives. Upward profiles commenced from the 1000 m parking depth in time for surfacing at local noon. Data acquisition was nominally at 0.20 m resolution between surface and 10 m, 1 m resolution between 10 and 250 m, and generally 10 m resolution between 250 and 1000 m (except on some occasions when it was 1 m).

An array of 105 BGC-Argo floats acquired more than 10 000 vertical profiles of bio-optical and biogeochemical variables over a broad range of oceanic environments and trophic conditions between October 2012 and January 2016. A WET Labs ECO (Environmental Characterization Optics) sensor installed on each BGC-Argo float provided 0–1000 m vertical profiles of chlorophyll (fluorometer with excitation and emission of 470 and 695 nm) and dissolved organic matter (fluorometer with excitation and emission of 370 and 460 nm) fluorescence and of the volume scattering coefficient ($\beta(\theta, \lambda)$) measured at an angle of 124° and a wavelength λ of 700 nm (Sullivan et al., 2013; Schmechtig et al., 2016). The multispectral ocean color radiometer OCR-504 (Satlantic Inc.) provided vertical profiles of PAR and downward irradiance $E_d(\lambda)$ at three wavelengths (380, 412, and 490 nm) in the upper 250 m. Electronic counts of each measured variable were converted into geophysical quantities using the calibration factors and standard practices provided by the manufacturers (Satlantic, 2013; WET Labs, 2016). According to the standard procedures for Argo data management (Wong et al., 2015), each profile was quality-controlled by applying methods specifically developed for each parameter (see Sect. 2.2). Because sensor performance might degrade over the float lifetime, each float was evaluated for possible corruption by biofouling or instrument drift (see Sect. 2.3). A total of 9837 BGC-Argo stations, each one corresponding to an upward profile, composed the database BOPAD-prof presented in this study (Fig. 1). To discuss the geographic and temporal representativeness of the database, the 9837 quality-controlled stations were grouped into 25 geographic areas. BGC-Argo float names, number of profiles, lifetime, and additional details are presented in Appendix A.

2.2 Quality control of vertical profiles

Vertical profiles of Chl concentration were quality-controlled following procedures and recommendations in Schmechtig et al. (2014). Profiles were (1) adjusted for nonzero deep values and (2) corrected by removing negative spikes lower than twice the 10th quantiles of the residual signal calculated as the difference between the profile values and a median filter (five-point window). No interpolation of missing data was performed. Positive spikes were retained; (3) measured values outside the specific range reported in the manufacturer's technical specifications were removed (WET Labs, 2016). No interpolation of missing data was performed and (4) profiles were corrected for non-photochemical quench-

ing (NPQ; Kiefer, 1973) by extrapolation of the fluorescence at the bottom of the mixed layer to the surface following Xing et al. (2012) and Schmechtig et al. (2014). Profile-by-profile analysis–visualization, number of invalid points, and related origin are available on <http://seasiderendezvous.eu>. Profiles collected in areas such as the Black Sea and subtropical regions were further corrected for the contribution of fluorescence originating from non-algal matter following procedures described in Xing et al. (2017). The correction was applied when Chl and FDOM concentrations were positively correlated below the depth at which Chl was supposed to be zero (for equations and quantitative metrics see Xing et al., 2017). The magnitude of this correction within the mixed layer varied between 3 and 50 % (for details see Table 2 in Xing et al., 2017, for the same database). Finally, according to the recommendations by Roesler et al. (2017) on the overestimation by standard WET Labs fluorometers, remaining Chl values were divided by a factor of 2 to correct for the global bias in factory calibration.

The FDOM vertical profiles were quality-controlled according to the following procedures: (1) measured values outside the specific range reported in the manufacturer's technical specifications were removed (WET Labs, 2016). No interpolation of missing data was performed; (2) negative and positive spikes outside the 25th and 75th quantiles of the raw profile were removed, and subsequently any measurement with an absolute residual value > 4 calculated as the difference between the profile and a mean filter was removed. Finally, according to the assumption that deep CDOM concentrations are conservative in a given water body (Nelson et al., 2010), and assuming that the BGC-Argo floats included in this database spent their lifetime mainly within the same deep water mass, an offset was applied to each FDOM profile to align the median value between 950 and 1000 m with the first profile and correct for possible sensor drift.

Following procedures described in Schmechtig et al. (2016), vertical profiles of the angular scattering coefficient $\beta(124^\circ, 700)$ were (1) converted into the particulate angular scattering coefficient by removing the contribution of pure seawater, which depends on water temperature and salinity (Zhang et al., 2009); (2) converted to the particulate optical backscattering coefficient at 700 nm ($b_{bp}(700)$) using a χ factor equal to 1.076 (Sullivan et al., 2013); and (3) verified for measured values outside the specific range reported in the manufacturer's technical specifications (WET Labs, 2016). No interpolation of removed data was performed; (4) the profiles were corrected by removing negative spikes lower than twice the 10th quantiles of the residual signal calculated as the difference between the profile and a median filter (Briggs et al., 2011). No interpolation of missing data was performed. Positive spikes were retained.

Vertical profiles of PAR and $E_d(\lambda)$ were quality controlled following the procedures detailed in Organelli et al. (2016a). This protocol accepts measurements acquired both under clear and cloudy sky conditions as good as soon as these re-

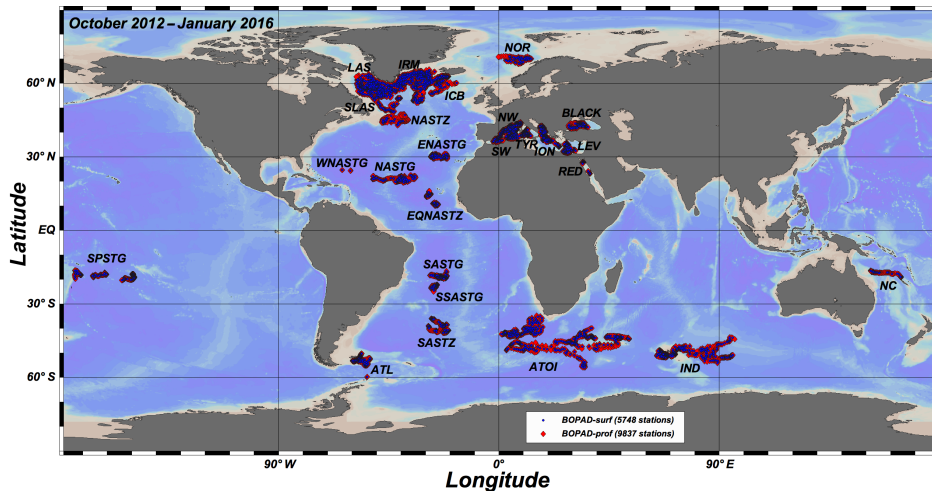


Figure 1. Red diamonds indicate the 9837 stations collected by 105 Biogeochemical-Argo floats in the period of October 2012–January 2016 that compose the database of vertical profiles (BOPAD-prof). Blue dots indicate the 5748 stations used to assemble the database within the first optical depth and devoted to bio-optical applications (BOPAD-surf). Abbreviations for the 25 geographic regions used to group the stations are also displayed (see Appendix A for full description). The map was drawn using the Ocean Data View software (R. Schlitzer, Ocean Data View, <http://odv.awi.de>).

main stable during the cast (Organelli et al., 2016a). A first step of the quality control consisted of identifying and discarding each profile acquired under very unstable sky and sea conditions (see quantitative metrics in Organelli et al., 2016a). The remaining profiles were quality controlled to identify and remove (1) nonzero dark measurements at depth, (2) sporadic atmospheric clouds, and (3) wave focusing (Zaneveld et al., 2001) in the upper part of the profile. Because $E_d(\lambda)$ and PAR measurements are collected up to a few centimeters from the sea surface, quality-controlled vertical profiles were completed by values just below it ($E_d(0^-)$). The $E_d(0^-)$ values were calculated by extrapolation within the first optical depth (Z_{pd}) using a second-degree polynomial fit (Organelli et al., 2016a), with Z_{pd} calculated as $Z_{eu}/4.6$ (Morel, 1988). The euphotic depth, Z_{eu} , is the depth at which PAR is reduced to 1% of its value just below the surface and was calculated from measured PAR profiles. To achieve $E_d(0^-)$ calculations, initial values of Z_{eu} and Z_{pd} were first estimated from the shallowest PAR measurement and subsequently from that corresponding to 0^- . For radiometric data prior to the application of the above-mentioned quality-control procedures, the reader is referred to the archive at <https://doi.org/10.17882/42182> (Argo, 2000).

2.3 Testing for biofouling and instrument drift

A set of four tests was specifically developed to identify potential biofouling and instrument drift. To achieve a reliable evaluation for each of the 105 BGC-Argo floats, each variable was examined both individually and in conjunction with the others, which is greatly aided by redundancy among derived quantities. A combination of raw profiles and quality-

controlled products was needed for the analysis. Ancillary data such as measurements acquired in drift mode at 1000 m (i.e., between two following ascent profiles) were also included in the analysis and they can be publicly accessed at <http://www.oao.obs-vlfr.fr/maps/en/>. Test 1 was conducted on raw time series of salinity, Chl, FDOM, $b_{bp}(700)$, and $E_d(\lambda)$, i.e., before the application of the quality-control procedures described in Sect. 2.2. Test 1 aimed to identify sharp gradients in measured variables over the entire profile (i.e., sudden decrease or increase of Chl and FDOM concentrations or increase in $b_{bp}(700)$ values) not attributable to any biological or hydrological cause (e.g., particle aggregates or nepheloid layer of particles). Tests 2 and 3 were conducted on raw measurements collected by each profiler when in drift mode. Test 2 analyzed time series of the sensors' dark measurements for Chl and $E_d(\lambda)$ at the 1000 m parking depth. Test 3 consisted of the analysis of the relationship between raw FDOM and salinity at the 1000 m parking depth over time. Assuming that deep CDOM concentrations are conservative in the same water body (Nelson et al., 2010), variations in deep FDOM values for a given salinity are likely due to changes in sensor performances (Fig. 2). Test 4 was based on the comparison between irradiance values just above the sea surface ($E_d(0^+)$) and those modeled by Gregg and Carder (1990) for clear cloudless sky, as described by Organelli et al. (2016a). The performance of this test, which assesses the accuracy of measured irradiance values, strongly depends on the value extrapolated to the sea surface (i.e., $E_d(0^-)$). $E_d(0^+)$ values at 380, 412, and 490 nm were obtained by dividing $E_d(0^-)$ derived from quality-controlled profiles as described in Sect. 2.2 by the transmission across the sea–air interface factor (Austin, 1974). When the results

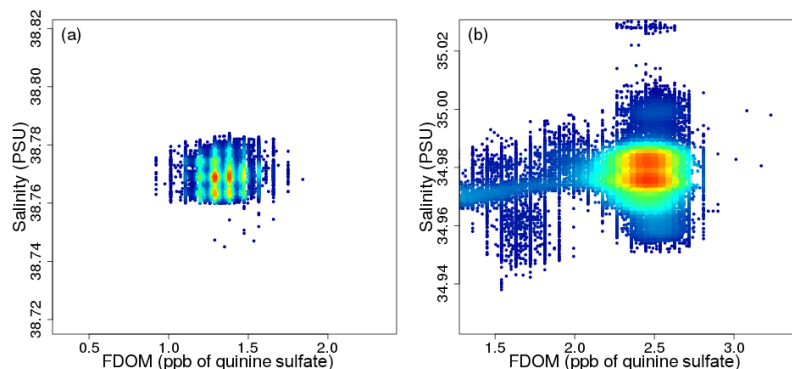


Figure 2. Salinity (PSU) vs. FDOM (ppb of quinine sulfate) data collected during drift at the 1000 m parking depth for two Biogeochemical-Argo floats: **(a)** float WMO 6901768 (eastern Mediterranean Sea) showing no FDOM changes for a similar salinity (7 months of sampling) and **(b)** float WMO 6901474 (North Atlantic subtropical gyre) showing a decrease in FDOM for a similar salinity (more than 24 months of sampling). In plot **(b)**, FDOM values around 2.5 ppb of quinine sulfate represent measurements collected during the first 2 years of the float lifetime and which have not been discarded. Colors indicate density of measurements for a given salinity vs. the FDOM value (red > blue).

of the tests above indicated possible measurement issues (i.e., 1710 profiles spanned across 70 floats), each preprocessing variable time series was interrupted and only previously collected profiles were retained (i.e., 9837 stations in BOPAD-prof).

2.4 Bio-optical products within the first optical depth

BOPAD-surf was compiled using 5748 stations with quality-controlled Z_{eu} and Z_{pd} values (Fig. 1). The procedure of Organelli et al. (2016a) reduced the number of PAR profiles that can be exploited for deriving optical quantities within the first optical depth (see Sect. 2.2 for computation) by about 40% (e.g., because of atmospheric clouds) with respect to BOPAD-prof. To compute vertical diffuse attenuation coefficients for downward irradiance ($K_d(\lambda)$) and PAR ($K_d(\text{PAR})$) within Z_{pd} , each radiometric profile was binned in 1 m intervals. $K_d(\lambda)$ and $K_d(\text{PAR})$ values were then derived from a linear fit, after removal of outliers, between the natural logarithm of the radiometric quantity and depth (in units of pressure) following Mueller et al. (2003). $K_d(\lambda)$ and $K_d(\text{PAR})$ values obtained from linear fits based on less than three points or with a determination coefficient (r^2) lower than 0.90 were discarded (Organelli et al., 2017). Values of Chl, FDOM, and $b_{bp}(700)$ were also derived, within the first optical depth, from quality-controlled vertical profiles. Before computation, FDOM quality-controlled profiles were smoothed by applying first a median filter (five-point window) and then an average filter (seven-point window). A median filter (five-point window) was applied to quality-controlled $b_{bp}(700)$ profiles to identify and subsequently remove positive spikes. Finally, Chl, FDOM, and $b_{bp}(700)$ profiles were binned in 1 m intervals, and the average within Z_{pd} was computed.

2.5 Comparison with satellite data

To demonstrate the applicability of these BGC-Argo databases, satellite-derived diffuse attenuation coefficients of downward irradiance at 490 nm ($K_d(490)_{\text{sat}}$) obtained by the GlobColour project (ACRI-ST, 2017) were downloaded from the web portal <http://seasiderendezvous.fr/matchup.php> and compared to the in situ BGC-Argo counterparts. $K_d(490)_{\text{sat}}$ values were obtained, for the period October 2012 to January 2016, from daily Level 3 Chl merged products using the empirical algorithm by Morel et al. (2007a). Chl products were merged using MODIS-Aqua and VIIRS Level 3 products (NASA reprocessing R2014.0); see fully detailed merging procedures in ACRI-ST (2017). As statistics of the match-up analysis, the RMSE (m^{-1}) and the median percentage difference (MPD) were calculated according to Organelli et al. (2016c).

3 Quality-controlled vertical profiles

In this section, specific examples of quality control are presented for each examined variable to provide context for the database. In the case of Chl profiles, three examples extracted from floats operating in different trophic and optical environments are presented (North Atlantic subpolar gyre, Black Sea, and South Atlantic subtropical gyre; Fig. 3). It is recalled here that all quality-controlled Chl values are divided by 2 as recommended by Roesler et al. (2017). The raw North Atlantic profile (Fig. 3a) exhibits strong non-photochemical quenching at the surface and positive spikes at depth. After the quality control, NPQ is corrected and the positive spikes that are likely related to biological information are retained (Fig. 3a). The Black Sea vertical chlorophyll profile (Fig. 3b) is mainly characterized by a monotonic Chl increase to depth, where the concentration is expected to be null. As Proctor and Roesler (2010) and Xing et al. (2017) stated, the

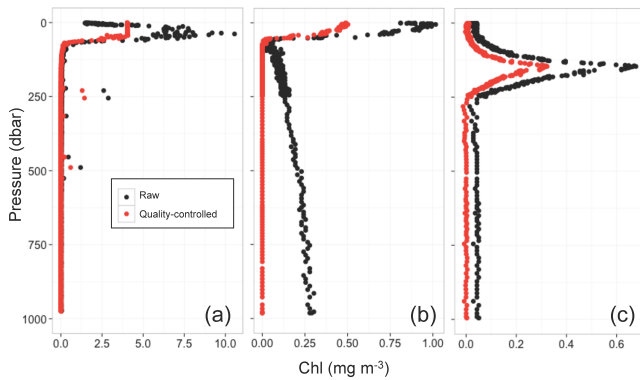


Figure 3. Raw and quality-controlled vertical profiles of chlorophyll *a* concentration (Chl) for the following areas: **(a)** the North Atlantic subpolar gyre (float WMO 6901516), **(b)** the Black Sea (float WMO 7900591), and **(c)** the South Atlantic subtropical gyre (float WMO 6901439).

observed Chl increase at depth is due to very high CDOM (which is a consequence of the anoxic conditions prevailing at depth in the Black Sea) and non-algal matter concentrations that can affect the chlorophyll fluorescence signal. After correcting the profile according to Xing et al. (2017), Chl concentrations below 100 m are zero. The profile from the South Atlantic subtropical gyre mostly exhibits a nonzero dark offset, which is removed in quality control (Fig. 3c).

Raw FDOM vertical profiles are generally noisy and spiky, especially in the upper water column (Fig. 4). After quality control, large spikes are identified and removed, and the profile is aligned to match the 950–1000 m median value of the first profile acquired by the float (Fig. 4). Depending on the application, further processing of FDOM profiles such as smoothing and filtering is recommended before use (see, for example, Sect. 2.4).

In the case of $b_{bp}(700)$ vertical profiles, the examples in Fig. 5 represent quality-controlled profiles with and without positive spikes (see Sect. 2.4). Although positive spikes likely indicate the occurrence of large aggregates and are essential to monitoring carbon fluxes towards the deep ocean (Briggs et al., 2011), they can introduce some noise when export of particulate organic carbon due to small particles (Dall’Olmo and Mork, 2014), the physiological status of the algal community (Barbieux et al., 2017b), or the bio-optical behavior of world’s oceans (Organelli et al., 2017) is analyzed. Both versions of $b_{bp}(700)$ profiles are archived in BOPAD-prof.

All the quality-controlled profiles of $E_d(\lambda)$ and PAR included in the database presented correspond to Type 1 (i.e., best quality) in Organelli et al. (2016a). The examples in Fig. 6 represent $E_d(412)$ profiles collected in eastern Mediterranean Sea waters under different sky conditions. The profile in Fig. 6a is acquired under nearly clear sky conditions. In this case, the quality-control procedure only

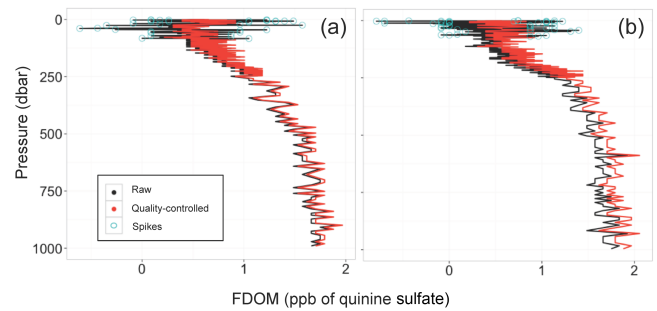


Figure 4. **(a, b)** Raw and quality-controlled vertical profiles of fluorescent dissolved organic matter (FDOM, ppb of quinine sulfate) collected by the profiling float WMO 6901440 in the South Atlantic subtropical gyre. Open cyan circles indicate positive spikes for the raw profile. Both profiles were acquired within 1 week from the deployment.

identifies and removes dark values at depth (not shown) and those corresponding to wave focusing (Zaneveld et al., 2001) at the surface. The profile in Fig. 6b is instead characterized by nonzero dark values in deep waters (not shown) and sporadic atmospheric clouds, with the major cloud perturbing data acquisition for at least 2 min. The ensemble of tests of the applied quality-control procedure (Organelli et al., 2016a) detects the various perturbations (Fig. 6b). Additional examples showing performances of applied procedure for $E_d(380)$, $E_d(412)$, $E_d(490)$, and PAR can be found in Organelli et al. (2016a).

4 BOPAD-prof: spatiotemporal distribution of the biogeochemical and optical Argo database of vertical profiles

Deployment of BGC-Argo floats has been mainly focused, within limitations of project-driven resources, on some of the important carbon-export regions of the Atlantic Ocean (Alkire et al., 2012), on areas with dynamic trophic regimes (e.g., Mediterranean Sea; D’Ortenzio and Ribera d’Alcalà, 2009), and on oligotrophic mid-ocean gyres, in all cases in regions with depths greater than 1000 m (except on a very few occasions). As a result, the 9837 BGC-Argo stations of vertical profiles within BOPAD-prof cover a wide range of trophic conditions and represent the first step to set up a publicly available and interoperable database for biogeochemical and bio-optical studies. Hereafter, we present the spatial and temporal coverage of quality-controlled vertical profiles for each biogeochemical and bio-optical variable between the world’s hemispheres and among regions. The spatiotemporal distribution of temperature profiles, which are representative of the entire raw database, is also shown.

The latitudinal and monthly distributions of the quality-controlled profiles show similar patterns among the eight variables (Fig. 7), which indicates that the quality-control

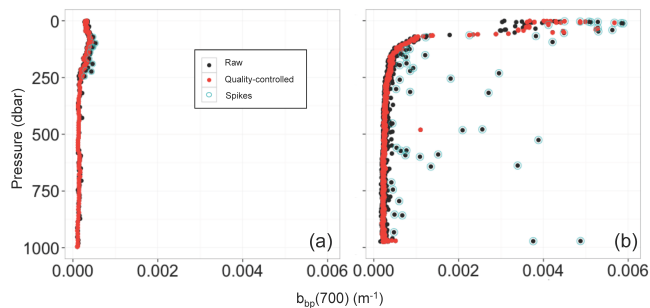


Figure 5. (a, b) Raw (i.e., before positive spike removal) and quality-controlled (i.e., after application of a median filter) vertical profiles of particulate optical backscattering at 700 nm ($b_{bp}(700)$) collected in the South Atlantic subtropical (float WMO 6901439) and North Atlantic subpolar (float WMO 6901516) gyres, respectively. Open cyan circles indicate positive spikes (Briggs et al., 2011).

procedures do not bias the sampling spatially or temporally. However, the total number of profiles for a given latitude and month of the year is different among variables. It is generally the highest for Chl (Fig. 7c, d) and $b_{bp}(700)$ (Fig. 7g, h). Because of the strict quality control by Organelli et al. (2016a) that removes radiometric profiles acquired under very unstable meteorological conditions, the total number of $E_d(\lambda)$ and PAR profiles is generally the lowest (Fig. 7i–p).

In the Northern Hemisphere, the database covers a broader latitudinal range than in the Southern Hemisphere. Data range from the Equator to the Arctic Ocean, and late spring to midsummer are the most represented periods. The number of profiles is substantially lower between January and April. This occurs especially for radiometric quantities (Fig. 7) as a consequence of the decreasing stability of the water column associated with deteriorated sky and sea conditions (D’Ortenzio et al., 2005; Lacour et al., 2015). This high contribution of the Northern Hemisphere to the database is due to the first projects piloting the deployment of BGC-Argo floats that were mainly focused on the North Atlantic subpolar gyre (i.e., 48–65° N; remOcean project) and the Mediterranean Sea (i.e., 31–44° N; NAOS project). Latitudes higher than 67° N are included thanks to a 3-year operating float collecting all variables except FDOM (Fig. 7e). Latitudes between 0 and 30° N (i.e., subtropical gyres and surrounding zones) are also represented owing to measurements acquired by 10 BGC-Argo floats (Fig. 7). Note, however, that the number of FDOM profiles at these latitudes is lower than for the other variables as a consequence of sensor failure on some floats and absence in those floats deployed in the framework of the UK Bio-Argo and E-AIMS projects (in which the FDOM sensor was replaced by a sensor measuring particulate backscattering coefficient at 532 nm, $b_{bp}(532)$). The Northern Hemisphere is also represented by data collected in two marginal seas (Fig. 1): the Black and Red seas. Similar to subtropical gyres and surrounding areas, the number of

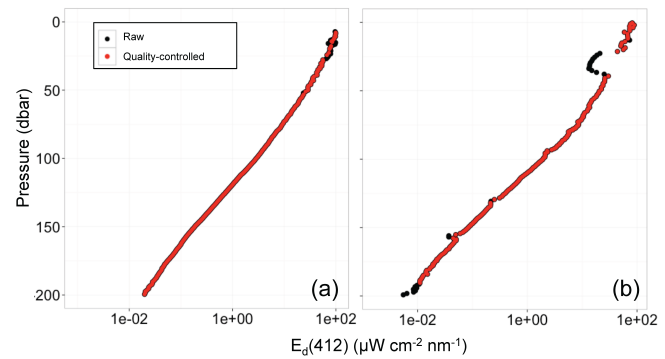


Figure 6. Raw and quality-controlled vertical profiles of downward irradiance at 412 nm ($E_d(412)$) collected by the same profiling float (WMO 6901528) in the eastern Mediterranean Sea under (a) nearly clear and (b) cloudy skies.

FDOM profiles in the Black Sea is lower than for other variables because half of the floats deployed in this area measured $b_{bp}(532)$ instead of FDOM (see Sect. 7 for $b_{bp}(532)$ data availability).

The Southern Hemisphere is primarily represented by data collected at latitudes between 38 and 56° S (Fig. 7) in the Atlantic and Indian sectors of the Southern Ocean (Fig. 1). In contrast to the Northern Hemisphere, no floats have been deployed or reached latitudes higher than 60° S (Fig. 7). Measurements of each variable are also acquired by seven floats in southern subtropical gyres (around 16–25° S) both in the Atlantic and Pacific oceans and by two floats in the region close to New Caledonia in the South Pacific (Fig. 1). The temporal coverage of data collected in the Southern Hemisphere remains uniform from January to September for each variable, but then increases from October to December (Fig. 7). This reflects a switch to adaptive sampling to better resolve the phytoplankton bloom. Similar to the Northern Hemisphere, the number of radiometric profiles tends, however, to slightly decrease during the autumn and the austral summer (from June to August) as a consequence of the worsening meteorological conditions and deepening mixed layer depths (Dong et al., 2008).

The 25 selected regions (grouped into nine major areas) contribute, in terms of number of profiles, in different proportions to the database (Fig. 8). This is a consequence of the different number of floats deployed in each area together with a modulated profiling frequency (from 1 to every 10 days). The North Atlantic Ocean dominates BOPAD-prof, as a consequence of the intensive sampling characterizing the subpolar gyre area in multiple programs. Vertical profiles acquired in the Southern Ocean and the western Mediterranean Sea each represent on average 18 % of the database. The eastern Mediterranean Sea is about 14 %, while the South Atlantic subtropical gyre and surrounding areas contribute 6.3 % on average. The South Pacific Ocean represents only 3 to 5 % of the vertical profiles within BOPAD-prof, while polar and

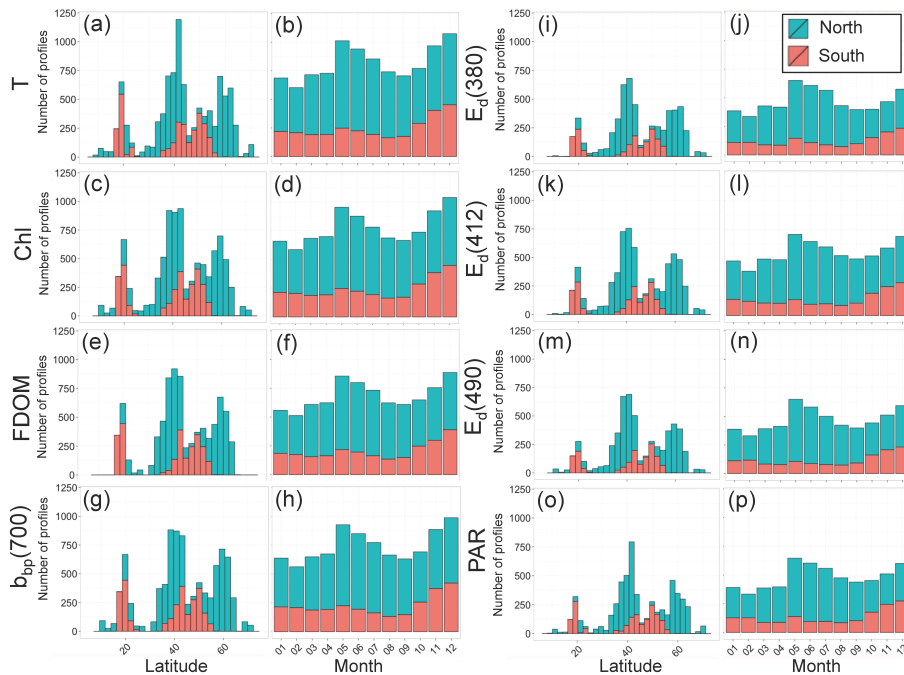


Figure 7. Latitudinal and monthly distributions of the 9837 vertical profiles, presented as stacked histograms, for (a–b) temperature (T), (c–d) chlorophyll a concentration (Chl), (e–f) fluorescent dissolved organic matter (FDOM), (g–h) particulate optical backscattering coefficient at 700 nm ($b_{bp}(700)$), (i–j) downward irradiance at 380 nm ($E_d(380)$), (k–l) downward irradiance at 412 nm ($E_d(412)$), (m–n) downward irradiance at 490 nm ($E_d(490)$), and (o–p) photosynthetically available radiation (PAR). Vertical profile distributions are displayed for both Northern and Southern hemispheres.

marginal seas individually represent a proportion $< 3\%$ of each collected variable. Large areas such as the North Pacific and Indian oceans equal 0% as no deployments occurred in those regions.

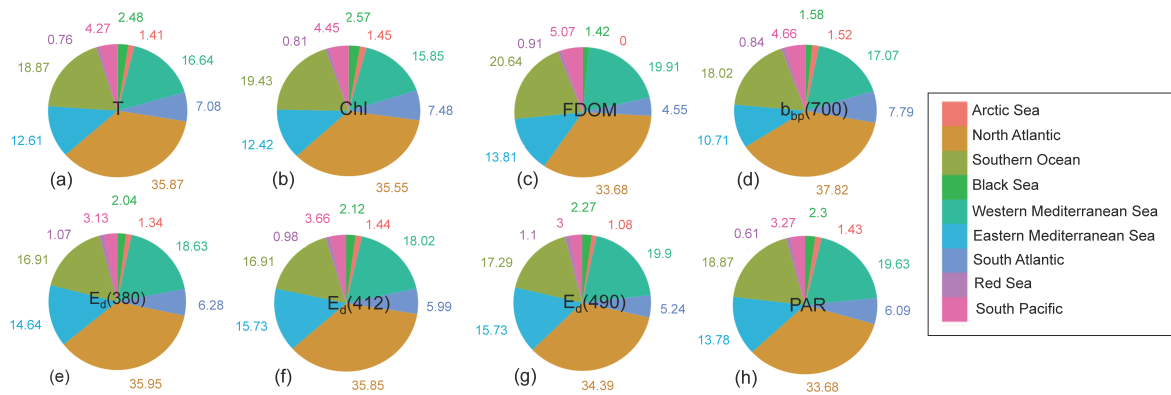
5 BOPAD-surf: properties of the bio-optical database within the first optical depth and joint use with remote sensing of ocean color

Because of the unique in situ spatial and temporal coverage, the international community of optical oceanographers (Claustre et al., 2010b; IOCCG, 2011, 2015; Biogeochemical-Argo Planning Group, 2016) has recently recognized measurements collected by BGC-Argo floats as a fruitful resource of data for bio-optical applications, such as the identification of regions with optical properties departing from mean statistical relationships (Organelli et al., 2017) as well as the validation of ocean color reflectances (Gerbi et al., 2016) and bio-optical products (IOCCG, 2015; Haëntjens et al., 2017). In this context, BOPAD-surf has been compiled with 5748 stations of biogeochemical (i.e., Chl and FDOM) and bio-optical (i.e., $K_d(\lambda)$, $K_d(\text{PAR})$, and $b_{bp}(700)$) variables within the first optical depth (i.e., the layer of interest for ocean color) as derived from previously quality-controlled vertical profiles. The characteristics of this database are described hereafter.

All the 5748 BGC-Argo stations correspond to quality-controlled measurements of euphotic and first optical depths and represent about 60% of the database of quality-controlled vertical profiles. Ranges and averages (and associated standard deviations) of Z_{eu} and Z_{pd} and of the other variables are reported in Table 1. In agreement with previous observations (Morel and Maritorena, 2001; Lee et al., 2007; Morel et al., 2007a, b; Soppa et al., 2013; Organelli et al., 2014), values of Z_{eu} and Z_{pd} vary mostly in the ranges of 10.5–180.2 and 2.3–39.2 m, respectively, with the deepest values characterizing the Atlantic and South Pacific ocean gyres (Fig. 9a, b). The shallowest Z_{eu} and Z_{pd} layers are instead characteristic of the North Atlantic subpolar gyre in spring, the western Mediterranean Sea, and the Black Sea (Fig. 9a, b). The observed ranges of Chl, FDOM, $b_{bp}(700)$, $K_d(\lambda)$, and $K_d(\text{PAR})$ values derived from BGC-Argo measurements (Table 1) are also in good agreement with previous observations (Morel and Maritorena, 2001; Morel et al., 2007a, b; Cetinić et al., 2012; Dall’Olmo et al., 2012; Pelouquin et al., 2013; Sauzède et al., 2015; Valente et al., 2016). As examples of their spatial distribution across the explored regions, $K_d(412)$ and $K_d(\text{PAR})$ are shown in Fig. 9c and d, respectively. The reader is referred to the work by Organelli et al. (2017) for regional variability in $K_d(380)$ and $K_d(490)$ coefficients.

Table 1. Number of profiles and minimum, maximum, and average (\pm standard deviation) values for each variable included in the Biogeochemical-Argo database within the first optical depth (BOPAD-surf).

Parameter	<i>N</i>	Minimum	Maximum	Average \pm standard deviation
Z_{eu} (m)	5748	10.5	203.8	74 ± 32
Z_{pd} (m)	5748	2.3	44.3	16 ± 7
Chl (mg m^{-3})	4858	0.014	12.15	0.71 ± 1.21
FDOM (ppb of quinine sulfate)	4787	0.028	4.80	1.32 ± 0.76
$b_{bp}(700)$ (m^{-1})	5177	0.00009	0.0274	0.0013 ± 0.0012
$K_d(380)$ (m^{-1})	4156	0.015	0.520	0.103 ± 0.065
$K_d(412)$ (m^{-1})	3951	0.010	0.546	0.090 ± 0.059
$K_d(490)$ (m^{-1})	3553	0.017	0.475	0.065 ± 0.046
$K_d(\text{PAR})$ (m^{-1})	5245	0.025	0.464	0.092 ± 0.051

**Figure 8.** Relative contributions (%) of the 9837 vertical profiles among nine regions and subregions sampled by Biogeochemical-Argo floats: (a) temperature (T), (b) chlorophyll a concentration (Chl), (c) fluorescent dissolved organic matter (FDOM), (d) particulate backscattering coefficient at 700 nm ($b_{bp}(700)$), (e) downward irradiance at 380 nm ($E_d(380)$), (f) downward irradiance at 412 nm ($E_d(412)$), (g) downward irradiance at 490 nm ($E_d(490)$), and (h) photosynthetically available radiation (PAR). See Appendix A for basins included within each region and/or subregion.

As a consequence of the variable-specific quality-control procedures, each variable within BOPAD-surf is represented with different proportions in the 25 regions (Table 2). Of the 5748 stations with quality-controlled Z_{eu} , 83–90 % contain Chl, FDOM, and $b_{bp}(700)$ measurements; 62–72 % contain $K_d(\lambda)$ values within Z_{pd} ; and > 90 % contain $K_d(\text{PAR})$. The Labrador Sea region contains the highest fraction of profiles of each variable (13.81–17.08 %), while the Iceland Basin and the Irminger Sea contribute on average 7.6–7.8 % of the profiles in the database (Table 2). In the Mediterranean Sea, the northwestern, southwestern, and Ionian basins each contribute between 5.5 and 9.7 % of the profiles, while the Levantine and Tyrrhenian seas each contribute about 4 % on average (Table 2). In the Southern Hemisphere, the eastern Atlantic and the Indian sectors of the Southern Ocean each contribute about 6–10 % of the entire database, while the relative contribution of the western part of the Atlantic sector is < 4.45 % (Table 2). Subtropical gyres of both hemispheres contribute from 1.47 to 4.43 % according to the variable (Table 2). Marginal seas (i.e., Black and Red seas) and transition

zones among various trophic regimes represent less than 3 % of the whole database within the first optical depth (Table 2). The North Pacific and Indian oceans equal 0 %.

The goal of BOPAD-surf supporting in situ and remote bio-optical applications is demonstrated by two examples of possible use. As a first exercise, previously established bio-optical relationships (Morel et al., 2007a) are evaluated against the BGC-Argo database. It is important to identify the regions with bio-optical behaviors deviating from the average trend because a bio-optical anomaly could likely lead to uncertainties in retrieving bio-optical and biogeochemical quantities from satellite ocean color observations (Organelli et al., 2017). The relationship of $K_d(\text{PAR})$ as a function of $K_d(490)$ for the BGC-Argo database is in good agreement with those by Morel et al. (2007a). Slight deviations appear, however, at the lowest $K_d(\text{PAR})$ and $K_d(490)$ values and mainly correspond to samples collected in the subtropical gyres and eastern Mediterranean Sea (Fig. 10). In a second exercise, $K_d(490)$ values obtained from the merged GlobColour satellite products (ACRI-ST, 2017) are

Table 2. Relative contribution (%) of biogeochemical and bio-optical variables for the 25 geographic regions included in the Biogeochemical-Argo database within the first optical depth (BOPAD-surf).

Region	Basin (abbreviation)	Chl	FDOM	$b_{bp}(700)$	$K_d(380)$	$K_d(412)$	$K_d(490)$	$K_d(PAR)$
Arctic Sea	Norwegian Sea (NOR)	1.54	0.00	1.60	1.52	1.95	1.49	1.58
Black Sea	Black Sea (BLACK)	2.68	0.00	2.07	2.38	2.96	2.73	2.21
Western Mediter-ranean Sea	Northwestern (NW)	8.79	9.71	9.02	7.89	7.87	7.97	8.01
	Southwestern (SW)	7.62	8.13	7.11	7.24	5.59	5.88	6.58
	Tyrrhenian Sea (TYR)	3.83	4.97	4.15	4.55	3.32	2.98	3.85
Eastern Mediter-ranean Sea	Ionian Sea (ION)	7.60	9.34	5.52	9.24	8.00	8.53	8.27
	Levantine Sea (LEV)	2.96	5.39	5.62	4.21	3.32	3.80	4.67
North Atlantic subpolar gyre	Labrador Sea (LAS)	15.62	13.81	15.14	15.18	17.08	17.00	14.41
	Irminger Sea (IRM)	7.64	8.36	7.78	7.87	8.83	7.15	7.42
	Iceland Basin (ICB)	7.00	7.19	7.48	7.56	8.86	8.19	7.15
	South Labrador Sea (SLAS)	0.58	0.00	0.52	0.51	0.71	0.56	0.51
	Transition zone (NASTZ)	0.95	0.96	0.89	0.82	0.81	0.90	0.84
North Atlantic subtropical gyre	Subtropical gyre (NASTG)	2.26	2.32	2.86	2.26	1.97	2.56	2.61
	Eastern subtropical gyre (ENASTG)	1.07	0.00	0.00	1.32	1.01	1.27	1.35
	Western subtropical gyre (WNASTG)	0.08	0.00	0.10	0.05	0.00	0.03	0.08
	Transition zone (EQ-NASTZ)	1.01	0.00	1.00	0.12	0.28	0.45	0.82
Red Sea	Red Sea (RED)	0.93	1.04	1.04	0.99	0.66	0.65	0.78
South Atlantic Ocean	Subtropical gyre (SASTG)	1.63	4.43	4.10	3.73	2.86	3.26	3.74
	South subtropical gyre (SSASTG)	0.33	0.00	0.95	0.77	0.58	0.84	0.90
	Transition zone (SASTZ)	1.81	0.00	1.70	0.99	1.47	1.60	1.51
South Pacific Ocean	Subtropical gyre (SPSTG)	1.56	2.74	2.53	1.56	1.47	1.77	2.21
	New Caledonia (NC)	0.97	1.19	1.12	0.87	0.68	0.90	0.93
Southern Ocean	Atlantic sector (ATL)	3.54	3.91	0.64	4.45	2.91	3.74	3.68
	Atlantic to Indian sector (ATOI)	10.09	10.28	9.54	7.84	10.07	8.13	8.77
	Indian sector (IND)	7.93	6.25	7.51	6.09	6.73	7.60	7.11

compared to $K_d(490)$ coefficients obtained from BGC-Argo floats (Fig. 11). While the two products agree approximately at moderate values ($K_d(490) \sim 0.1 \text{ m}^{-1}$), estimates from BGC-Argo floats are considerably lower on average, especially at high and very low water clarity. This result strongly warrants further investigation. Thanks to the unprecedented spatial and temporal distribution provided by these autonomous platforms, as well as to the understanding of the associated uncertainty, ocean color algorithm and product validation can routinely be performed in several regions so that errors and possible causes of failure (e.g., influence of Raman scattering; Westberry et al., 2013) could be assessed and/or solved and algorithms for improving the quality of retrievals may be refined.

BOPAD-surf does not, however, represent the only effort in compiling an extensive database tailored for in situ and remote bio-optical applications. BOPAD-surf and the compilation published by Valente et al. (2016; hereafter VL2016) may be good partners, and thus be beneficial to the largest community of oceanographers as soon as complementarities and differences are highlighted. Though BOPAD-surf's temporal coverage is shorter than for VL2016, it extends bio-optical measurements through 2013–2015. It includes regions such as the North Atlantic subpolar gyre, the Southern Ocean, and the Red Sea that are not archived in VL2016. Conversely, VL2016 offers data from the North Pacific and Indian oceans where no PROVOR CTS4 profiling floats have been deployed (Fig. 1). BOPAD-surf complements VL2016 by also providing a balanced acquisition of variables during

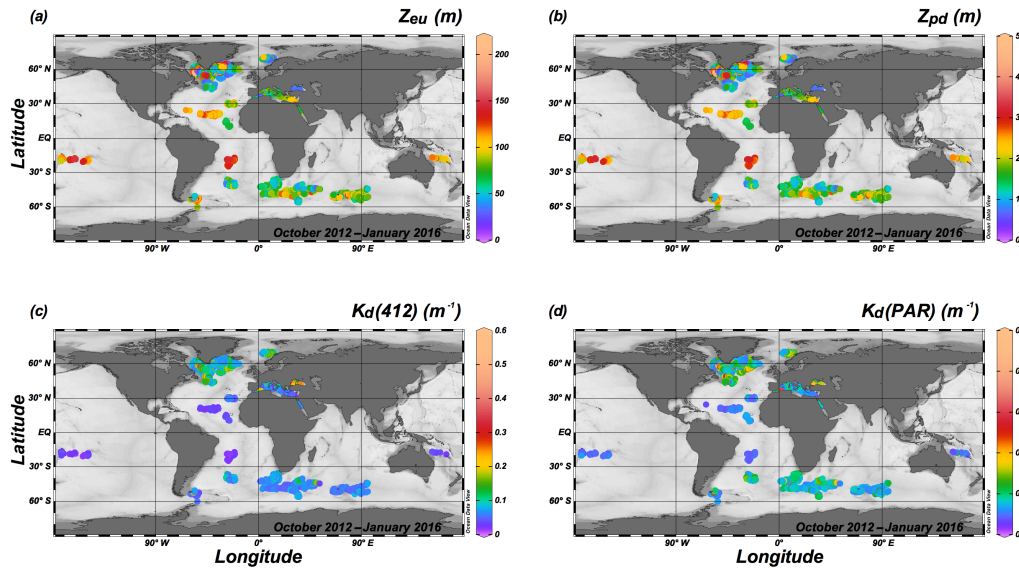


Figure 9. Distribution of (a) euphotic depth (Z_{eu}), (b) first optical depth (Z_{pd}), (c) average value of the diffuse attenuation coefficient for downward irradiance at 412 nm within the first optical depth ($K_d(412)$), and (d) average value of the diffuse attenuation coefficient for the photosynthetically available radiation within the first optical depth ($K_d(PAR)$).

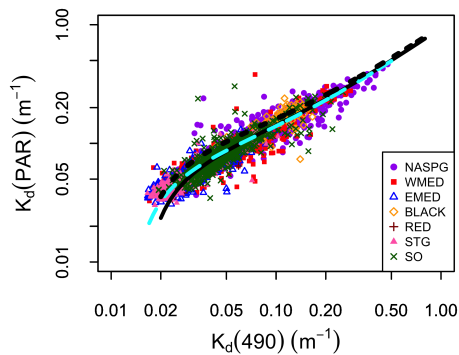


Figure 10. Log–log plot of the diffuse attenuation coefficient for PAR ($K_d(PAR)$) as a function of the diffuse attenuation coefficient for downward irradiance at 490 nm averaged within the first optical depth ($K_d(490)$). The dashed line is the fit to all data and corresponds to $K_d(PAR) = 0.062 (\pm 0.002) + 0.869 (\pm 0.011) K_d(490) - 0.001 (\pm 4 \times 10^{-5}) K_d(490)^{-1}$, with $n = 3402$. Dotted and solid lines represent relationships established by Morel et al. (2007a; Eqs. 9 and 9', respectively) limited to the range of $K_d(490)$ found in that study. Biogeochemical-Argo data are grouped into seven major areas: Norwegian Sea, North Atlantic subpolar gyre and surrounding areas (NASPG); western Mediterranean Sea (WMED); eastern Mediterranean Sea (EMED); Black Sea (BLACK); Red Sea (RED); subtropical gyres and surrounding areas (STG); and Southern Ocean (SO).

wintertime and harsh periods. Considering variables and differences in acquisition and processing, only the diffuse attenuation coefficients for downward irradiance at 412 and 490 nm (i.e., $K_d(412)$ and $K_d(490)$) are directly comparable between the two databases. VL2016 offers a 25-band

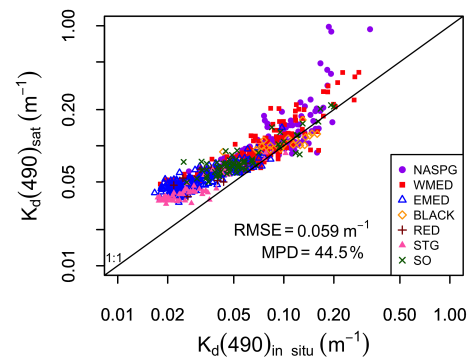


Figure 11. Comparison ($n = 658$) between the diffuse attenuation coefficient for downward irradiance at 490 nm as derived from satellite measurements ($K_d(490)_{sat}$) as a function of $K_d(490)$ derived from Biogeochemical-Argo float measurements within the first optical depth ($K_d(490)_{in\ situ}$). The solid line represents the 1 : 1 line. Biogeochemical-Argo data are grouped in seven major areas: Norwegian Sea, North Atlantic subpolar gyre and surrounding areas (NASPG); western Mediterranean Sea (WMED); eastern Mediterranean Sea (EMED); Black Sea (BLACK); Red Sea (RED); subtropical gyres and surrounding areas (STG); and Southern Ocean (SO). The RMSE and the median percentage difference (MPD) for all data are shown.

resolution of these coefficients in the visible range, while BOPAD-surf extends such a measurement to a single wavelength in the UV region (i.e., $K_d(380)$) and includes attenuation coefficients for one broad waveband (i.e., $K_d(PAR)$). Similarly, BOPAD-surf provides measurements of the particulate optical backscattering at 700 nm, a band not included in VL2016 (27 bands between 405 and 683 nm). The main

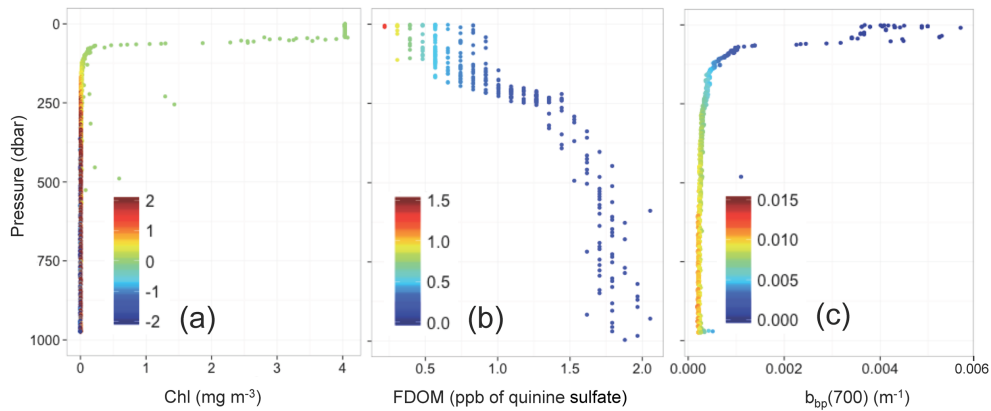


Figure 12. Ratios between sensor sensitivity thresholds and quality-controlled values of (a) chlorophyll *a* concentration (Chl), (b) fluorescent dissolved organic matter (FDOM), and (c) particulate backscattering coefficients at 700 nm ($b_{bp}(700)$). Sensor sensitivity limits are 0.007 mg m^{-3} , $0.28 \text{ ppb of quinine sulfate}$, and $2.2 \times 10^{-6} \text{ m}^{-1}$ for Chl, FDOM, and $b_{bp}(700)$, respectively. Measurements used as examples correspond to quality-controlled profiles shown in Figs. 3a, 4b, and 5b.

differences between the two databases appear for the variables relating to Chl and colored dissolved or detrital material. Because of calibration challenges for deriving accurate Chl concentrations from *in vivo* fluorescence measurements (see Sect. 6), VL2016 is only compiled with Chl concentrations obtained from high-performance liquid chromatography (HPLC) and/or spectrophotometric or fluorometric measurements on algal pigment extracts. FDOM is a different parameter from $a_{dg}(\lambda)$ in Valente et al. (2016). While $a_{dg}(\lambda)$ relies on the light absorption properties of the whole pool of colored dissolved and/or particulate organic material, FDOM only measures the fluorescence emitted by a fraction of this matter. Depending on the excitation and emission wavelengths of the sensor, FDOM can be a proxy of concentrations of freshly produced material or more aged humic substances (Nelson and Gauglitz, 2016). However, in some regions, FDOM can be significantly correlated to $a_{dg}(\lambda)$ and thus be retrievable from ocean color remote sensing (e.g., Matsuoka et al., 2017). FDOM data included in BOPAD-surf also represent a useful resource to improve the understanding of the optical behavior of the oceans (Organelli et al., 2017). Finally, no measurements of remote sensing reflectance are archived within BOPAD-surf, but successors of the PROVOR CTS4 profiling floats used in BOPAD-surf are planned to be deployed in order to collect multispectral downward irradiance and upwelling radiance measurements.

6 Data uncertainty

Through this section, characterization of the uncertainty associated with each quality-controlled variable within BOPAD-prof, and for derived products contained in BOPAD-surf, is provided. No error propagation and budgets are presented here.

When using fluorescence measurements as a proxy of Chl concentration, the uncertainty may propagate from conversion of electronic counts in geophysical quantities, through the application of quality-control procedures for the influence of the NPQ and/or other environmental variables (e.g., non-algal matter), to calibration corrections. The sensor sensitivity of 0.007 mg m^{-3} (i.e., one digital count) is critical at the surface of most oligotrophic environments or for deep low Chl values, where it may be twice as high as the signal (Fig. 12a). Correction for the NPQ may also introduce uncertainties depending on the procedure and assumptions on which the method relies. However, a comparison between the method by Xing et al. (2012) used here and based on the calculation of the mixed layer depth, and an alternative correction developed by Sackmann et al. (2008) based on the use of particulate optical backscattering, showed similar performances for BGC-Argo Chl measurements (X. Xing, unpublished data). As discussed by Xing et al. (2017), the correction of Chl profiles for non-algal matter disturbance by using alternative procedures with respect to the one applied here may also introduce errors, which vary regionally and are the highest in the Black Sea area ($\sim 0.1 \text{ mg m}^{-3}$), while the lowest are observed in the subpolar North Atlantic Ocean and Mediterranean Sea (~ 0.007 and 0.004 mg m^{-3} , respectively). A main challenge in quality-assessing fluorescence Chl measurements relies on the assumption of what is measured and what is actually phytoplankton biomass (Roesler et al., 2017). The fluorescence-to-chlorophyll ratio depends on changes in nutrient availability, growth phase, photophysiology, and taxonomic composition of algal communities (Cullen, 1982). This implies that calibration factors may change regionally and seasonally. Indeed, standard fluorometer corrections rely on the comparison with contemporaneous HPLC-determined chlorophyll concentrations, which are the most accurate estimates for phytoplank-

ton pigments. However, given the BGC-Argo particularity of sampling autonomously, over long periods and across different regions, any HPLC-based calibration performed at the time of the deployment may become invalid during the float's voyage. Haëntjens et al. (2017) recommend the use of radiometric data available on floats together with models (Xing et al., 2011) to systematically verify the calibration of the Chl fluorometer, and applied corrections, over time. In this study, no spatiotemporal variability in the fluorescence-to-chlorophyll ratio has been taken into account to correct BGC-Argo Chl measurements, and no radiometry-based corrections have been used to avoid redundancy among variables and derived quantities (i.e., $K_d(490)$). Only the correction for the instrument-induced bias recommended by Roesler et al. (2017) has been applied, though it might be insufficient and thus under-correct Chl values measured at high latitudes and especially in the Southern Ocean (Roesler et al., 2017). Chl profiles prior to the application of any quality-control procedures used here, including NPQ and the recommended calibration factor by Roesler et al. (2017), are also archived in BOPAD-prof so that alternative chains of protocols can be applied at the user's discretion.

FDOM measurements within BOPAD-prof appeared very noisy even after quality control and spike detection (see Sect. 3). However, using the profile in Fig. 4b as a specific example, the impact of the sensor sensitivity (0.28 ppb of quinine sulfate, \sim one digital count) on the measured values may be critical for surface measurements (Fig. 12b). Low FDOM values at the surface may be a result of the attenuation by other optically significant substances of the light fluoresced by the dissolved material (Downing et al., 2012) and/or be quenched as an effect of increasing temperature (Baker et al., 2005). No specific methods for BGC-Argo floats measurements are currently available to correct for the thermal fluorescence quenching properties, and it has been preferred to avoid implementation of published procedures (Wratas et al., 2011; Downing et al., 2012; Ryder et al., 2012) as they can be applied at the user's discretion.

Uncertainties related to the particulate optical backscattering, as acquired by WET Labs ECO sensors or instruments with similar or same technical and geometrical characteristics, have been discussed by already published studies (Dall'Olmo et al., 2009; Briggs et al., 2011; Sullivan et al., 2013; Poteau et al., 2017). Experimental errors may arise from multiple sources such as conversion and calibration coefficients (e.g., scaling factor and dark counts), instrument age, and sensor responsiveness to environmental factors such as temperature and light (Sullivan et al., 2013). The impact of the sensor sensitivity ($2.2 \times 10^{-6} \text{ m}^{-1}$) on the measured values is low (Fig. 12c). The combined uncertainty is generally less than 10 % (Sullivan et al., 2013), but it may increase up to about 30 % in most oligotrophic environments (Dall'Olmo et al., 2009). In particular, the recent analysis by Poteau et al. (2017), which includes the same BGC-Argo floats used in this study, suggests that more con-

sistent $b_{bp}(700)$ measurements would be achieved by taking into account a bias equal to $3.5 \times 10^{-5} \text{ m}^{-1}$ due to changes in dark counts from the time of the sensor's purchase to that of deployment. Disagreement between different sensor models measuring $b_{bp}(700)$ in the same areas may yield a bias of up to 30 % (Poteau et al., 2017).

Experimental uncertainties in radiometric profiles may arise from instrument tilt with respect to the vertical (maximum of $\pm 10\%$; E. Leymarie, unpublished data) and sensor calibration (2–4 %; Hooker et al., 2002). The shading of the float's antenna and conductivity–temperature–depth (CTD) sensor head is negligible for the $E_d(\lambda)$ sensor, except over a few degrees of the sun's azimuth (direct shading; E. Leymarie, unpublished data). The study by Briggs et al. (2017) on radiometers implemented on the PROVOR CTS4 BGC-Argo floats also evidences the dependency of sensor dark counts on ambient temperature. The uncertainty in factory dark measurements is the lowest near 20°C ($< 0.01 \mu\text{W cm}^{-2} \text{ nm}^{-1}$ for $E_d(\lambda)$; $< 1.4 \mu\text{mol quanta m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ for PAR), for both $E_d(\lambda)$ and PAR. The highest errors occur when the radiometer operates near 0°C , as the uncertainty grows up to about $0.06 \mu\text{W cm}^{-2} \text{ nm}^{-1}$ for $E_d(490)$ and $2.6 \mu\text{mol quanta m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ for PAR. Similarly, higher uncertainties are also observed when radiometric measurements are acquired around 30°C ($\sim 0.03 \mu\text{W cm}^{-2} \text{ nm}^{-1}$ for $E_d(412)$ and $E_d(490)$; Briggs et al., 2017) rather than near 20°C . It is important to note, however, that dark offsets generally affect profiles at depth as the irradiance drops to 0, whilst their impact is less than 1 % for the highest values at the top of the ocean (Organelli et al., 2016a).

In BOPAD-surf, the standard error is associated with each value of diffuse attenuation coefficient for downward irradiance and PAR ($K_d(\lambda)$ and $K_d(\text{PAR})$) as derived from the linear fit on log quantities within the first optical depth Z_{pd} (see Sect. 2.4). Errors can have an impact of up to 33 % on the measured coefficients, although the median value for the entire database is less than 5 % regardless of the waveband, with the minimum found for $K_d(380)$ (i.e., 3.4 %). Because Chl, FDOM, and $b_{bp}(700)$ represent the mean value of the profile within Z_{pd} , the standard deviations are archived in BOPAD-surf. The median value of the coefficient of variation (CV%; calculated as $100(\text{SD-to-mean ratio})$), for the entire database, is low for all three variables and around 5 % in the case of FDOM and $b_{bp}(700)$. The variability in Chl concentration is close to 0 % as a consequence of the application of the method by Xing et al. (2012), which corrects the NPQ by extrapolating the Chl value at the bottom of the mixed layer to the surface. More importantly, such a low variability in the observed variables suggests that they were homogeneously distributed within the first optical depth as derived from PAR measurements and that Z_{pd} was similar or shallower than the mixed layer depth.

7 Data availability

BOPAD-prof (Barbieux et al., 2017a) and BOPAD-surf (Organelli et al., 2016b) are publicly available from the SEANOE (SEA scieNtific Open data Edition) publisher at <https://doi.org/10.17882/49388> and <https://doi.org/10.17882/47142>, respectively. BOPAD-surf version 2 is the one used and described in this study. Float name, number of cycles, and profile, date, latitude, and longitude are reported in both databases. In BOPAD-prof, vertical profiles of Chl before quality control and $b_{bp}(700)$ with removal of positive spikes (see Sect. 2.4) are also included. BOPAD-surf includes standard errors of $K_d(\lambda)$ and $K_d(\text{PAR})$ as derived from a linear fit (see Sect. 2.4) and standard deviations of averaged Chl, FDOM, and $b_{bp}(700)$ values within the first optical depth. BGC-Argo raw data used in this study are publicly available online (Argo, 2000) and distributed as netCDF files. Vertical profiles of $b_{bp}(532)$ collected in the frame of the UK Bio-Argo (nine floats) and E-AIMS (five floats) projects can be downloaded at <https://doi.org/10.17882/42182> (Argo, 2000). Files included in BOPAD-prof and BOPAD-surf can be read in table format by using standard functions of most common programming languages.

8 Conclusions and recommendations for use

The first measurements of biogeochemical and bio-optical variables collected by the PROVOR CTS4 generation of autonomous BGC-Argo floats have been quality-controlled and synthesized into a single database of nearly 10 000 vertical profiles (BOPAD-prof), collected in just 3 years despite meteorological conditions in several oceanic areas with depths greater than 1000 m. Profile-derived bio-optical variables within the first optical depth have also been condensed into a database dedicated to support field and remote bio-optical applications (BOPAD-surf). Spatial and temporal coverages have been presented. Possible uncertainties for each variable have been provided.

The two databases presented here can be directly exploited for several applications, from biogeochemistry and primary production estimation and modeling, to the analysis of the physical forcing on biology together with the assessment of any seasonal and sub-seasonal dependence, and to the evaluation of the ocean's bio-optical variability. For specific examples based on same PROVOR CTS4 profiling floats included in this study, the reader is referred to the works by

Dall'Olmo and Mork (2014) and Poteau et al. (2017) for estimation and analysis of particulate organic carbon concentrations and fluxes; Lacour et al. (2017), Mignot et al. (2017), and Stanev et al. (2017) for observing the impact of physical drivers on biology; and Organelli et al. (2017) and Barbieux et al. (2017b) for analysis of the variability in diffuse attenuation coefficients for downward irradiance and particulate optical backscattering-to-chlorophyll ratios across different oceanic areas, respectively. It is worth noting that the latter two studies have been pursued by exclusively exploiting BOPAD-surf and BOPAD-prof. The new and systematic way BGC-Argo floats collect data, and their potential in dramatically increasing oceanic observations in a restricted time, also supplement and complement published carbon cycle and optically relevant pan-oceanic data compilations (Peloquin et al., 2013; Sauzède et al., 2015; Bakker et al., 2016; Mouw et al., 2016; Valente et al., 2016).

BOPAD-surf has also proved to directly support ocean color algorithm and product validation. Online platforms (i.e., <http://seasiderendezvous.eu>) are already available to support nearly real-time ocean color applications and interactive management of BGC-Argo profiles. We remind readers that, according to the specific use intended for these data, further processing may be needed. Additional corrections, e.g., dark counts and temperature dependence for radiometric or FDOM measurements, might be required at the user's discretion. Additional or regional adjustments on the calibration factor for chlorophyll fluorescence might also be needed (Roesler et al., 2017). The quality-control procedures applied here remove only major, known sensor issues.

Finally, these two databases are a first step to provide users with the unprecedented quantity of autonomous in situ measurements processed with common internationally accepted procedures. However, due to the characteristics of the Biogeochemical-Argo network (Johnson and Claustre, 2016; Biogeochemical Argo Group, 2016) and its youthfulness, both databases are likely to evolve as new regions are explored, improved vertical and temporal frequency is achieved, and more advanced quality-control procedures are developed. Therefore, it is expected that BOPAD-prof and BOPAD-surf could be amended and/or enriched in the future with new quality-controlled profiles and products, or they might be merged with other already-operating configurations of autonomous profiling floats and sensors (e.g., Johnson et al., 2017). The way the two databases have been built makes them potentially fully interoperable with future compilations.

Appendix A

Table A1. Region, basin, abbreviation, and a list of the BGC-Argo floats for the 25 geographic regions included in the Biogeochemical-Argo database. Lifetime and average profile interval for each float is shown. Research project and principal investigator are also reported for each float. Note that the total number of floats is > 105 because some floats moved across two or more basins during their lifetime. An average profile interval of > 10 days indicates a temporary loss of communication between the server and the profiling float, which resulted in periods of inactivity. Dates in the table are given as dd/mm/yy.

Region	Sub-region	Basin	Abbr.	Float WMO	PI	Project	Date of first profile	Date of last profile	Lifetime (days)	Profile no.	Average profile interval (days)			
Arctic Sea		Norwegian Sea	NOR	6902547	Mork K. A.	E-AIMS	24/01/14	14/12/15	690	139	4.96			
Black Sea		Black Sea	BLACK	7900591	Slabakova V.	E-AIMS	20/12/13	23/09/15	643	98	6.56			
				7900592	Slabakova V.	E-AIMS	24/12/13	25/10/14	306	29	10.55			
				6900807	Balan S.	GeoEcoMar	11/12/14	02/01/16	388	74	5.24			
				6901866	Poulain P.-M.	Argo Italy	06/06/15	02/01/16	576	43	13.40			
Mediterranean Sea	Western Mediterranean Sea	Northwestern	NW	6901032	D'Ortenzio F.	NAOS	26/11/12	25/01/13	61	20	3.05			
				6902700	D'Ortenzio F.	NAOS	08/11/15	04/01/16	58	36	1.61			
				6901512	D'Ortenzio F.	NAOS	11/04/13	04/05/14	389	143	2.72			
				6901511	D'Ortenzio F.	NAOS	20/02/13	17/06/13	118	102	1.16			
				6901653	Conan P.	Bio-Argo France	09/07/14	05/03/15	240	67	3.58			
				6901496	Claustre H.	NAOS	18/07/13	13/03/14	239	81	2.95			
		6901776	Claustre H.	NAOS	17/03/14	27/09/14	195	59	3.31					
		6901649	Coppola L.	Bio-Argo France	17/07/14	27/05/15	315	84	3.75					
		6901648	Conan P.	Bio-Argo France	09/07/14	04/01/16	545	137	3.98					
			Southwestern	SW	6901513	D'Ortenzio F.	NAOS	11/05/13	23/03/15	682	161	4.24		
		6901511			D'Ortenzio F.	NAOS	22/06/13	10/09/14	446	117	3.81			
		6901653			Conan P.	Bio-Argo France	07/03/15	01/01/16	301	67	4.49			
	6901649	Coppola L.			Bio-Argo France	01/06/15	05/01/16	219	47	4.66				
	6901600	D'Ortenzio F.			NAOS	24/08/14	19/11/15	453	79	5.73				
	6901861	Poulain P.-M.			Argo Italy	28/05/14	27/02/15	276	64	4.31				
		Tyrrhenian Sea	TYR	6901483	D'Ortenzio F.	NAOS	25/07/13	27/03/14	246	57	4.32			
	6901490			D'Ortenzio F.	NAOS	18/06/13	07/07/13	20	7	2.86				
	6901491			D'Ortenzio F.	NAOS	18/06/13	30/05/15	712	167	4.26				
	6901767			D'Ortenzio F.	NAOS	02/06/15	04/01/16	217	47	4.62				
	6901769			D'Ortenzio F.	NAOS	02/06/15	04/01/16	217	47	4.62				
	6901864			Poulain P.-M.	Argo Italy	02/06/15	02/01/16	215	47	4.57				
		Eastern Mediterranean Sea	Ionian Sea	ION	6901510	D'Ortenzio F.	NAOS	28/05/13	26/05/15	729	175	4.17		
	6901529				D'Ortenzio F.	NAOS	28/05/13	10/02/15	624	135	4.62			
	6901605				D'Ortenzio F.	NAOS	13/02/14	22/05/14	99	35	2.83			
	6901768				D'Ortenzio F.	NAOS	20/05/15	05/01/16	231	55	4.20			
	6901771				D'Ortenzio F.	NAOS	01/06/15	04/01/16	218	48	4.54			
	6901862				Poulain P.-M.	Argo Italy	29/03/15	02/01/16	280	112	2.50			
6901863	Poulain P.-M.				Argo Italy	29/05/15	02/01/16	219	51	4.29				
6901865	Poulain P.-M.				Argo Italy	21/02/14	24/03/15	397	118	3.36				
	Levantine Sea				LEV	6901528	D'Ortenzio F.	NAOS	18/05/13	23/05/15	736	184	4.00	
6901655		D'Ortenzio F.	NAOS	04/08/14		21/05/15	291	79	3.68					
6901764		D'Ortenzio F.	NAOS	26/05/15		02/01/16	222	46	4.83					
6901765		D'Ortenzio F.	NAOS	25/05/15		01/01/16	222	48	4.63					
6901766		D'Ortenzio F.	NAOS	26/05/15		03/01/16	223	55	4.05					
6901770		D'Ortenzio F.	NAOS	23/05/15		02/01/16	225	49	4.59					
6901773		D'Ortenzio F.	NAOS	25/05/15		05/01/16	226	50	4.52					
North Atlantic Ocean	Subpolar gyre	Labrador Sea	LAS	6901521	Claustre H.	remOcean	17/05/13	06/04/14	325	66	4.92			
				6901522	Claustre H.	remOcean	17/05/13	18/05/13	2	2	1.00			
				6901524	Claustre H.	remOcean	19/05/13	27/12/15	953	167	5.71			
				6901526	Claustre H.	remOcean	19/05/13	06/06/13	19	19	1.00			
				6901517	Claustre H.	remOcean	26/01/14	25/02/14	31	6	5.17			
				6901480	Claustre H.	remOcean	13/05/14	27/12/15	594	148	4.01			
				6901481	Claustre H.	remOcean	16/11/13	06/03/14	111	15	7.40			
				6901482	Claustre H.	remOcean	26/12/14	30/01/15	36	4	9.00			
				6901523	Claustre H.	remOcean	17/05/13	17/03/14	305	62	4.92			
				6901523	Claustre H.	remOcean	04/06/15	22/06/15	23	7	3.29			
				6901527	Claustre H.	remOcean	19/05/13	27/12/15	953	213	4.47			
				6901489	Claustre H.	remOcean	02/04/14	26/02/15	331	57	5.81			
				6901525	Claustre H.	remOcean	19/05/13	14/05/14	361	153	2.36			
				6901484	Claustre H.	remOcean	05/01/14	06/03/14	61	10	6.10			
				6901485	Claustre H.	remOcean	13/08/14	30/01/15	171	23	7.43			
				6901486	Claustre H.	remOcean	26/02/14	05/01/16	679	175	3.88			
					Irminger Sea	IRM	6901517	Claustre H.	remOcean	28/10/13	16/01/14	81	9	9.00
				6901480			Claustre H.	remOcean	24/06/13	11/05/14	322	117	2.75	
	6901481	Claustre H.	remOcean	19/06/13			06/11/13	141	31	4.55				
	6901482	Claustre H.	remOcean	19/06/13			26/12/14	556	96	5.79				
	6901523	Claustre H.	remOcean	22/03/14			01/06/15	437	85	5.14				
	6901519	Claustre H.	remOcean	17/12/14			08/04/15	113	21	5.38				
	6901489	Claustre H.	remOcean	26/06/13			28/03/14	276	47	5.87				
	6901484	Claustre H.	remOcean	19/06/13			26/12/13	191	24	7.96				
	6901485	Claustre H.	remOcean	23/06/13			08/08/14	412	73	5.64				
	6901486	Claustre H.	remOcean	23/06/13			21/02/14	244	39	6.26				
	6901646	Claustre H.	remOcean	18/06/14			06/02/15	234	62	3.77				

Table A1. Continued.

Region	Sub-region	Basin	Abbr.	Float WMO	PI	Project	Date of first profile	Date of last profile	Lifetime (days)	Profile no.	Average profile interval (days)
North Atlantic	Subpolar gyre	Iceland Basin	ICB	6901520	Claustre H.	remOcean	20/04/13	27/11/13	222	62	3.58
				6901515	Claustre H.	remOcean	20/04/13	02/03/14	317	65	4.88
				6901516	Claustre H.	remOcean	20/04/13	04/01/16	990	337	2.94
				6901517	Claustre H.	remOcean	20/04/13	18/10/13	182	40	4.55
				6901518	Claustre H.	remOcean	20/04/13	28/08/13	131	98	1.34
				6901519	Claustre H.	remOcean	20/04/13	07/12/14	597	104	5.74
				6901514	Claustre H.	remOcean	20/04/13	21/06/13	63	35	1.80
	6901647	Thierry V.	Bio-Argo France	11/06/14	01/01/16	570	152	3.75			
	South Labrador Sea	SLAS	6901180	Dall'Olmo G.	UK Bio-Argo	16/11/15	28/12/15	43	27	1.59	
			6901181	Dall'Olmo G.	UK Bio-Argo	15/11/15	05/01/16	52	35	1.49	
	Transition zone	NASTZ	6901525	Claustre H.	remOcean	16/05/14	04/01/16	599	139	4.31	
	Subtropical gyre	Subtropical gyre	NASTG	6901474	Claustre H.	remOcean	27/10/12	18/10/14	722	70	10.31
				6901475	Claustre H.	remOcean	27/10/12	24/01/13	90	85	1.06
				6901472	Claustre H.	remOcean	26/10/12	02/01/16	1164	120	9.70
				6901473	Claustre H.	remOcean	25/10/12	20/02/15	849	88	9.65
		Eastern subtropical gyre	ENASTG	6901151	Dall'Olmo G.	E-AIMS	17/11/13	03/01/15	413	35	11.80
				6901152	Dall'Olmo G.	E-AIMS	23/10/13	21/04/15	546	110	4.96
		Western subtropical gyre	WNASTG	6901182	Dall'Olmo G.	UK Bio-Argo	01/01/16	05/01/16	5	5	1.00
	6901183			Dall'Olmo G.	UK Bio-Argo	30/12/15	05/01/16	7	7	1.00	
	Transition zone	EQNASTZ	6901174	Dall'Olmo G.	UK Bio-Argo	16/10/14	05/01/16	447	94	4.76	
6901175			Dall'Olmo G.	UK Bio-Argo	17/10/14	05/01/16	446	93	4.80		
Red Sea	Red Sea	RED	6901577	Claustre H.	remOcean	03/10/15	03/01/16	93	31	3.00	
			6901573	Claustre H.	remOcean	02/10/15	06/01/16	97	44	2.20	
South Atlantic Ocean	Subtropical gyre	SASTG	6901437	Claustre H.	remOcean	11/11/12	28/10/15	1082	103	10.50	
			6901439	Claustre H.	remOcean	10/11/12	03/08/13	267	265	1.01	
			6901440	Claustre H.	remOcean	10/11/12	15/11/12	6	6	1.00	
	South subtropical gyre	SSASTG	3901496	Dall'Olmo G.	UK Bio-Argo	23/10/14	01/01/16	436	108	4.04	
	Transition zone	SASTZ	3901497	Dall'Olmo G.	UK Bio-Argo	29/10/14	05/01/16	434	107	4.06	
3901498	Dall'Olmo G.	UK Bio-Argo	29/10/14	05/01/16	434	107	4.06				
South Pacific Ocean	Subtropical gyre	SPSTG	6901659	Claustre H.	remOcean	16/10/15	04/01/16	81	81	1.00	
			6901660	Petrenko A.	Bio-Argo France	31/03/15	03/01/16	279	63	4.43	
			6901687	Claustre H.	remOcean	05/04/15	02/01/16	273	137	1.99	
	New Caledonia	NC	6901656	Petrenko A.	Bio-Argo France	05/03/15	03/01/16	305	68	4.49	
			6901658	Petrenko A.	Bio-Argo France	23/03/15	03/01/16	287	71	4.04	
Southern Ocean	Atlantic sector	ATL	6901650	Sallée J.-B.	Bio-Argo France	09/05/15	26/06/15	49	49	1.00	
			6901654	Claustre H.	remOcean	09/05/15	05/01/16	241	241	1.00	
			6901651	Claustre H.	remOcean	21/10/14	22/10/14	2	2	1.00	
	Atlantic to Indian sector	ATOI	6901582	Claustre H.	remOcean	11/12/14	05/01/16	391	89	4.39	
			6901583	Claustre H.	remOcean	07/05/15	05/01/16	244	56	4.36	
			6901576	Claustre H.	remOcean	11/12/14	04/01/16	390	102	3.82	
			6901575	Claustre H.	remOcean	07/05/15	05/01/16	244	53	4.60	
			6901584	Claustre H.	remOcean	13/05/15	05/01/16	238	68	3.50	
			6901585	Claustre H.	remOcean	13/12/14	04/01/16	388	85	4.56	
			6901492	Speich S.	Bio-Argo France	04/12/13	05/01/16	763	177	4.31	
			6901493	Speich S.	Bio-Argo France	05/12/13	04/01/16	762	167	4.56	
			6901578	Claustre H.	remOcean	13/05/15	03/01/16	236	73	3.23	
	6901688	Claustre H.	remOcean	13/12/14	16/08/15	247	40	6.18			
	Indian sector	IND	6901004	Claustre H.	remOcean	26/01/15	05/01/16	345	84	4.11	
			6901580	Claustre H.	remOcean	26/01/15	04/01/16	344	102	3.37	
			6901574	Claustre H.	remOcean	23/01/15	05/01/16	348	131	2.66	
			6901581	Claustre H.	remOcean	24/01/15	05/01/16	347	161	2.16	
			6901579	Claustre H.	remOcean	23/01/15	05/01/16	348	129	2.70	
	6901689	Claustre H.	remOcean	24/01/15	25/04/15	92	46	2.00			
Average \pm standard deviation									332 \pm 248	81 \pm 58	4 \pm 2

Competing interests. The authors declare that they have no conflict of interest.

Acknowledgements. This study received funds and support from the following research projects: remOcean (funded by the European Research Council, grant agreement no. 246777), NAOS (funded by the Agence Nationale de la Recherche in the frame of the French “Equipped d’avenir” program, grant agreement no. ANR J11R107-F), AtlantOS (funded by the European Union’s Horizon 2020 research and innovation program, grant agreement no. 2014-633211), E-AIMS (funded by the European Commission’s FP7 project, grant agreement no. 312642), UK Bio-Argo (funded by the Natural Environment Research Council, grant agreement no. NE/L012855/1), REOPTIMIZE (funded by the European Union’s Horizon 2020 research and innovation program, Marie Skłodowska-Curie grant agreement no. 706781), Argo-Italy (funded by the Italian Ministry of Education, University and Research, MIUR), and the French Bio-Argo program (Bio-Argo France; funded by CNES-TOSCA, LEFE Cyber, and GMMC). We thank the principal investigators of several BGC-Argo float missions and projects: Sorin Balan (GeoEcoMar, Romania), Pascal Conan (Observatoire Océanologique de Banyuls sur mer, France; Bio-Argo France), Laurent Coppola (Laboratoire d’Océanographie de Villefranche, France; Bio-Argo France), Claire Lo Monaco (Laboratoire d’Océanographie et du Climat, France; OISO program), Kjell Arne Mork (Institute of Marine Research, Norway; E-AIMS), Anne Petrenko (Mediterranean Institute of Oceanography, France; Bio-Argo France), Pierre-Marie Poulain (National Institute of Oceanography and Experimental Geophysics, Italy; Argo-Italy), Jean-Baptiste Sallée (Laboratoire d’Océanographie et du Climat, France; Bio-Argo France), Violeta Slabakova (Bulgarian Academy of Sciences, Bulgaria; E-AIMS), Sabrina Speich (Laboratoire de Météorologie Dynamique, France; Bio-Argo France), Emil Stanev (University of Oldenburg, Germany; E-AIMS), and Virginie Thierry (Ifremer, France; Bio-Argo France). We also thank the Coriolis program for providing standard Argo floats to be equipped with additional bio-optical and biogeochemical sensors. Sandy Thomalla (CSIR, South Africa) and the anonymous reviewer are acknowledged for constructive comments and suggestions on a previous version of the paper.

Edited by: David Carlson

Reviewed by: Sandy Thomalla and one anonymous referee

References

ACRI-ST GlobColour Team: GlobColour Product User Guide (Version 4.1), Ref: GC-UM-ACR-PUG-01, 107 pp., available at: <http://www.globcolour.info> (last access: 19 November 2017), 2017.

Alkire, M. B., D’Asaro, E., Lee, C., Perry, M. J., Gray, A., Cetinić, I., Briggs, N., Rehm, E., Kallin, E., Kaiser, J., and González-Posada, A.: Estimates of net community production and export using high-resolution, Lagrangian measurements of O_2 , NO_3^- , and POC through the evolution of a spring diatom bloom in the North Atlantic, *Deep-Sea Res. Pt. I*, 64, 157–174, 2012.

Argo: Argo float data and metadata from Global Data Assembly Centre (Argo GDAC), SEANOE, <https://doi.org/10.17882/42182>, 2000.

Austin, R. W.: The remote sensing of spectral radiance from below the ocean surface, *Optical Aspects of Oceanography*, edited by: Jerlov, N. G. and Steemann-Nielsen, E. (Eds.), Elsevier, 317–344, 1974.

Baker, A.: Thermal fluorescence quenching properties of dissolved organic matter, *Water Res.*, 39, 4405–4412, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.08.023>, 2005.

Bakker, D. C. E., Pfeil, B., Landa, C. S., Metzl, N., O’Brien, K. M., Olsen, A., Smith, K., Cosca, C., Harasawa, S., Jones, S. D., Nakaoka, S.-I., Nojiri, Y., Schuster, U., Steinhoff, T., Sweeney, C., Takahashi, T., Tilbrook, B., Wada, C., Wanninkhof, R., Alin, S. R., Balestrini, C. F., Barbero, L., Bates, N. R., Bianchi, A. A., Bonou, F., Boutin, J., Bozec, Y., Burger, E. F., Cai, W.-J., Castle, R. D., Chen, L., Chierici, M., Currie, K., Evans, W., Featherstone, C., Feely, R. A., Fransson, A., Goyet, C., Greenwood, N., Gregor, L., Hankin, S., Hardman-Mountford, N. J., Harlay, J., Hauck, J., Hoppema, M., Humphreys, M. P., Hunt, C. W., Huss, B., Ibáñez, J. S. P., Johannessen, T., Keeling, R., Kitidis, V., Körtzinger, A., Kozyr, A., Krasakopoulou, E., Kuwata, A., Landschützer, P., Lauvset, S. K., Lefèvre, N., Lo Monaco, C., Manke, A., Mathis, J. T., Merlivat, L., Millero, F. J., Monteiro, P. M. S., Munro, D. R., Murata, A., Newberger, T., Omar, A. M., Ono, T., Paterson, K., Pearce, D., Pierrot, D., Robbins, L. L., Saito, S., Salisbury, J., Schlitzer, R., Schneider, B., Schweitzer, R., Sieger, R., Skjelvan, I., Sullivan, K. F., Sutherland, S. C., Sutton, A. J., Tadokoro, K., Telszewski, M., Tuma, M., van Heuven, S. M. A. C., Vandemark, D., Ward, B., Watson, A. J., and Xu, S.: A multi-decade record of high-quality fCO_2 data in version 3 of the Surface Ocean CO_2 Atlas (SOCAT), *Earth Syst. Sci. Data*, 8, 383–413, <https://doi.org/10.5194/essd-8-383-2016>, 2016.

Barbieroux, M., Organelli, E., Claustre, H., Schmechtig, C., Poteau, A., Boss, E., Bricaud, A., Briggs, N., Dall’Olmo, G., D’Ortenzio, F., Prieur, L., Roesler, C., Uitz, J., and Xing, X.: A global database of vertical profiles derived from Biogeochemical Argo float measurements for biogeochemical and bio-optical applications, SEANOE, <https://doi.org/10.17882/49388>, 2017a.

Barbieroux, M., Uitz, J., Bricaud, A., Organelli, E., Poteau, A., Schmechtig, C., Gentili, B., Penkerch, C., Leymarie, E., D’Ortenzio, F., and Claustre, H.: Assessing the variability in the relationship between the particulate backscattering coefficient and the chlorophyll a concentration from a global Biogeochemical-Argo database, *J. Geophys. Res.-Oceans*, in revision, 2017b.

Biogeochemical-Argo Planning Group: The scientific rationale, design and implementation plan for a Biogeochemical-Argo float array, edited by: Johnson, K. and Claustre, H., <https://doi.org/10.13155/46601>, 2016.

Bishop, J. K. B., Davis, R. E., and Sherman, J. T.: Robotic observations of dust storm enhancement of carbon biomass in the North Pacific, *Science*, 298, 817–821, 2002.

Boss, E. and Behrenfeld, M.: In situ evaluation of the initiation of the North Atlantic phytoplankton bloom, *Geophys. Res. Lett.*, 37, L18603, <https://doi.org/10.1029/2010GL044174>, 2010.

Boss, E., Swift, D., Taylor, L., Brickley, P., Zaneveld, R., Riser, S., Perry, M. J., and Strutton, P. G.: Observations of pigment and particle distributions in the western North Atlantic from an au-

- onomous float and ocean color satellite, *Limnol. Oceanogr.*, 53, 2112–2122, 2008.
- Briggs, N., Perry, M. J., Cetinić, I., Lee, C., D'Asaro, E., Gray, A. M., and Rehm, E.: High-resolution observations of aggregate flux during a sub-polar North Atlantic spring bloom, *Deep-Sea Res. Pt. I*, 58, 1031–1039, 2011.
- Briggs, N., Poteau, A., Cornec, M., Xing, X., Organelli, E., and Claustre, H.: Protocol for correcting temperature dependence of radiometer dark counts aboard profiling floats, in preparation, 2017.
- Cetinić, I., Perry, M. J., Briggs, N. T., Kallin, E., D'Asaro, E. A., and Lee, C. M.: Particulate organic carbon and inherent optical properties during 2008 North Atlantic Bloom Experiment, *J. Geophys. Res.*, 117, C06028, <https://doi.org/10.1029/2011JC007771>, 2012.
- Claustre, H., Antoine, D., Boehme, L., Boss, E., D'Ortenzio, F., Fanton D'Andon, O., Guinet, C., Gruber, N., Handegard, N. O., Hood, M., Johnson, K., Körtzinger, A., Lampitt, R., LeTraon, P.-Y., Le Quéré, C., Lewis, M., Perry, M. J., Platt, T., Roemmich, D., Sathyendranath, S., Send, U., Testor, P., and Yoder, J.: Guidelines towards an integrated ocean observation system for ecosystems and biogeochemical cycles, *Proceedings of OceanObs'09: Sustained Ocean Observations and Information for Society*, edited by: Hall, J., Harrison, D. E., and Stammer, D., Vol. 1, ESA Publ. WPP-306, <https://doi.org/10.5270/OceanObs09.pp.14>, 2010a.
- Claustre, H., Bishop, J., Boss, E., Bernard, S., Berthon, J.-F., Coatanoan, C., Johnson, K., Lotiker, A., Ulloa, O., Perry, M. J., D'Ortenzio, F., Fanton D'Andon, O. H., and Uitz, J.: Bio-optical profiling floats as new observational tools for biogeochemical and ecosystem studies: Potential synergies with ocean color remote sensing, *Proceedings of OceanObs'09: Sustained Ocean Observations and Information for Society*, edited by: Hall, J., Harrison, D. E., and Stammer, D., Vol. 2, ESA Publ. WPP-306, <https://doi.org/10.5270/OceanObs09.cwp.17>, 2010b.
- Cullen, J. J.: The deep chlorophyll maximum: comparing vertical profiles of chlorophyll *a*, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 39, 791–803, 1982.
- Dall'Olmo, G. and Mork, K. A.: Carbon export by small particles in the Norwegian Sea, *Geophys. Res. Lett.*, 41, 2921–2927, <https://doi.org/10.1002/2014GL059244>, 2014.
- Dall'Olmo, G., Westberry, T. K., Behrenfeld, M. J., Boss, E., and Slade, W. H.: Significant contribution of large particles to optical backscattering in the open ocean, *Biogeosciences*, 6, 947–967, <https://doi.org/10.5194/bg-6-947-2009>, 2009.
- Dall'Olmo, G., Boss, E., Behrenfeld, M. J., and Westberry, T. K.: Particulate optical scattering coefficients along an Atlantic Meridional Transect, *Opt. Express*, 20, 21532–21551, 2012.
- Dong, S., Sprintall, J., Gille, S. T., and Talley, L.: Southern Ocean mixed-layer depth from Argo float profiles, *J. Geophys. Res.-Oceans*, 113, C06013, <https://doi.org/10.1029/2006JC004051>, 2008.
- D'Ortenzio, F. and Ribera d'Alcalà, M.: On the trophic regimes of the Mediterranean Sea: a satellite analysis, *Biogeosciences*, 6, 139–148, <https://doi.org/10.5194/bg-6-139-2009>, 2009.
- D'Ortenzio, F., Iudicone, D., de Boyer Montegut, C., Testor, P., Antoine, D., Marullo, S., Santoleri, R., and Madec, G.: Seasonal variability of the mixed layer depth in the Mediterranean Sea as derived from in situ profiles, *Geophys. Res. Lett.*, 32, L12605, <https://doi.org/10.1029/2005GL022463>, 2005.
- Downing, B. D., Pellerin, B. A., Bergamaschi, B. A., Saraceno, J. F., and Kraus, T. E. C.: Seeing the light: The effects of particles, dissolved materials, and temperature on in situ measurements of DOM fluorescence in river and streams, *Limnol. Oceanogr.-Meth.*, 10, 767–775, 2012.
- Gerbi, G., Boss, E., Werdell, J., Proctor, C., Haëntjens, N., Lewis, M., Brown, K., Sorrentino, D., Zaneveld, J. R. V., Barnard, A. H., Koegler, J., Fargher, H., DeDonato, M., and Wallace, W.: Validation of ocean color remote sensing reflectance using autonomous floats, *J. Atmos. Ocean. Tech.*, 33, 2331–2352, <https://doi.org/10.1175/JTECH-D-16-0067.1>, 2016.
- Gordon, H. R. and McCluney, W. R.: Estimation of the depth of sun light penetration in the sea for remote sensing, *Appl. Optics*, 14, 413–416, 1975.
- Gregg, W. W. and Carder, K. L.: A simple spectral solar irradiance model for cloudless maritime atmospheres, *Limnol. Oceanogr.*, 35, 1657–1675, <https://doi.org/10.4319/lo.1990.35.8.1657>, 1990.
- Haëntjens, N., Boss, E., and Talley, L. D.: Revisiting Ocean Color algorithms for chlorophyll *a* and particulate organic carbon in the Southern Ocean using biogeochemical floats, *J. Geophys. Res.-Oceans*, 122, 6583–6593, <https://doi.org/10.1002/2017JC012844>, 2017.
- Hall, J., Harrison, D. E., and Stammer, D.: Conference Statement, *Proceedings of OceanObs'09: Sustained Ocean Observations and Information for Society*, edited by: Hall, J., Harrison, D. E., and Stammer, D., Vol. 1, ESA Publication WPP-306, <https://doi.org/10.5270/OceanObs09.Statement>, 2010.
- Hooker, S. B., McLean, S., Sherman, J., Small, M., Lazin, G., Zibordi, G., and Brown, J. W.: The Seventh SeaWiFS Intercalibration Round-Robin Experiment (SIRREX-7), March 1999, edited by: Hooker, S. B. and Firestone, E. R., SeaWiFS Postlaunch Technical Report Series, Vol. 17 NASA Technical memorandum No. 2002 – 206892, Greenbelt: NASA Goddard Space Flight Center, 2002.
- IOCCG: Bio-optical sensors on Argo floats, *IOCCG Report Series* 11, 89 pp., 2011.
- IOCCG: Proceedings of the 2015 International Ocean Colour Science Meeting, 45 pp., IOCCG, San Francisco, Calif., 2015.
- Johnson, K. S. and Claustre, H.: Bringing biogeochemistry into the Argo age, *Eos*, 97, <https://doi.org/10.1029/2016EO062427>, 2016.
- Johnson, K. S., Berelson, W. M., Boss, E., Chase, Z., Claustre, H., Emerson, S. R., Gruber, N., Körtzinger, A., Perry, M. J., and Riser, S. C.: Observing biogeochemical cycles at global scales with profiling floats and gliders: Prospects for a global array, *Oceanography*, 22, 216–225, <https://doi.org/10.5670/oceanog.2009.81>, 2009.
- Johnson, K. S., Plant, J. N., Coletti, L. J., Jannasch, H. W., Sakamoto, C. M., Riser, S. C., Swift, D. D., Williams, N. L., Boss, E., Haëntjens, N., Talley, L. D., and Sarmiento, J. L.: Biogeochemical sensor performance in the SOCCOM profiling float array, *J. Geophys. Res.-Oceans*, 122, 6416–6436, <https://doi.org/10.1002/2017JC012838>, 2017.
- Kiefer, D. A.: Fluorescence properties of natural phytoplankton populations, *Mar. Biol.*, 22, 263–269, 1973.
- Lacour, L., Claustre, H., Prieur, L., and D'Ortenzio, F.: Phytoplankton biomass cycles in the North Atlantic subpolar gyre: A similar mechanism for two different blooms

- in the Labrador Sea, *Geophys. Res. Lett.*, 42, 5403–5410, <https://doi.org/10.1002/2015GL064540>, 2015.
- Lacour, L., Ardyna, M., Stec, K. F., Claustre, H., Prieur, L., Poteau, A., Ribera D'Alcalà, M., and Iudicone D.: Unexpected winter phytoplankton blooms in the North Atlantic subpolar gyre, *Nat. Geosci.*, 10, 836–839, <https://doi.org/10.1038/NNGEO3035>, 2017.
- Lee, Z., Weidemann, A., Kindle, J., Arnone, R., Carder, K. L., and Davis, C.: Euphotic zone depth: Its derivation and implication to ocean-color remote sensing, *J. Geophys. Res.*, 112, C03009, <https://doi.org/10.1029/2006JC003802>, 2007.
- Leymarie, E., Poteau, A., Andre, X., Besson, F., Brault, P., Claustre, H., David, A., D'Ortenzio, F., Dufour, A., Lavigne, H., Le Reste, S., Le Traon, P.-Y., Migon, C., Nogue, D., Obolensky, G., Penker'h, C., Sagot, J., Schaeffer, C., Schmechtig, C., and Tailandier, V.: Development and validation of the new ProvBioII float, *Mercator Ocean-quarterly newsletter*, 48, 26–30, 2013.
- Matsuoka, A., Boss, E., Babin, M., Karp-Boss, L., Hafez, M., Chekalyuk, A., Proctor, C. W., Werdell, P. J., and Bricaud, A.: Pan-Arctic optical characteristics of colored dissolved organic matter: tracing dissolved organic carbon in changing Arctic waters using satellite ocean color data, *Remote Sens. Environ.*, 200, 89–101, 2017.
- Mignot, A., Ferrari, R., and Claustre, H.: Floats with bio-optical sensors reveal what processes trigger the North Atlantic bloom, *Nat. Commun.*, in press, 2017.
- Morel, A.: Optical modeling of the upper ocean in relation to its biogenous matter content (Case I waters), *J. Geophys. Res.*, 93, 10749–10768, 1988.
- Morel, A. and Maritorena, S.: Bio-optical properties of oceanic waters: a reappraisal, *J. Geophys. Res.*, 106, 7163–7180, 2001.
- Morel, A., Huot, Y., Gentili, B., Werdell, P. J., Hooker, S. B., and Franz, B. A.: Examining the consistency of products derived from various ocean color sensors in open ocean (Case 1) waters in the perspective of a multi-sensor approach, *Remote Sens. Environ.*, 111, 69–88, 2007a.
- Morel, A., Claustre, H., Antoine, D., and Gentili, B.: Natural variability of bio-optical properties in Case 1 waters: attenuation and reflectance within the visible and near-UV spectral domains, as observed in South Pacific and Mediterranean waters, *Biogeosciences*, 4, 913–925, <https://doi.org/10.5194/bg-4-913-2007>, 2007b.
- Mouw, C. B., Barnett, A., McKinley, G. A., Gloege, L., and Pilcher, D.: Global ocean particulate organic carbon flux merged with satellite parameters, *Earth Syst. Sci. Data*, 8, 531–541, <https://doi.org/10.5194/essd-8-531-2016>, 2016.
- Mueller, J. L., Morel, A., Frouin, R., Davis, C., Arnone, R., Carder, K., Lee, Z. P., Steward, R. G., Hooker, S., Mobley, C., McLean, S., Holben, B., Miller, M., Pietras, C., Knobelspiesse, K. D., Fargion, G. S., Porter, J., and Voss, K.: Radiometric measurements and Data Analysis Protocols, Mueller, J. L., Fargion, G. S., and McClain, C. R. (Eds.): *Ocean Optics Protocols for Satellite Ocean Color Sensor Validation*, Rev. 4, Volume 3 NASA Technical memorandum No 2003-21621, Greenbelt: NASA Goddard Space Flight Center, 2003.
- Munk, W. M.: Oceanography before, and after, the advent of satellites, in: *Satellites, oceanography and society*, edited by: Halpern, D., Elsevier, 1–4, 2000.
- Nelson, N. B. and Gauglitz, J. M.: Optical signatures of dissolved organic matter transformation in the global ocean, *Front. Mar. Sci.*, 2, 118, <https://doi.org/10.3389/fmars.2015.00118>, 2016.
- Nelson, N. B., Siegel, D. A., Carlson, C. A., and Swan, C.: Tracing global biogeochemical cycles and meridional overturning circulation using chromophoric dissolved organic matter, *Geophys. Res. Lett.*, 37, L03610, <https://doi.org/10.1029/2009GL042325>, 2010.
- Organelli, E., Bricaud, A., Antoine, D., and Matsuoka, A.: Seasonal dynamics of light absorption by Chromophoric Dissolved Organic Matter (CDOM) in the NW Mediterranean Sea (BOUS-SOLE site), *Deep-Sea Res. Pt. I*, 91, 72–85, 2014.
- Organelli, E., Claustre, H., Bricaud, A., Schmechtig, C., Poteau, A., Xing, X., Prieur, L., D'Ortenzio, F., Dall'Olmo, G., and Vellucci, V.: A novel near-real-time quality-control procedure for radiometric profiles measured by Bio-Argo floats: protocols and performances, *J. Atmos. Ocean. Tech.*, 33, 937–951, <https://doi.org/10.1175/JTECH-D-15-0193.1>, 2016a.
- Organelli, E., Barbieux, M., Claustre, H., Schmechtig, C., Poteau, A., Bricaud, A., Uitz, J., D'Ortenzio, F., and Dall'Olmo, G.: A global bio-optical database derived from Biogeochemical Argo float measurements within the layer of interest for field and remote ocean color applications, *SEANOE*, <https://doi.org/10.17882/47142>, 2016b.
- Organelli, E., Bricaud, A., Gentili, B., Antoine, D., and Vellucci, V.: Retrieval of Colored Detrital Matter (CDM) light absorption coefficients in the Mediterranean Sea using field and satellite ocean color radiometry: Evaluation of bio-optical inversion models, *Remote Sens. Environ.*, 186, 297–310, <https://doi.org/10.1016/j.rse.2016.08.028>, 2016c.
- Organelli, E., Claustre, H., Bricaud, A., Barbieux, M., Uitz, J., D'Ortenzio, F., and Dall'Olmo, G.: Bio-optical anomalies in the world's oceans: an investigation on the diffuse attenuation coefficients for downward irradiance derived from Biogeochemical Argo float measurements, *J. Geophys. Res.-Oceans*, 122, 3543–3564, <https://doi.org/10.1002/2016JC012629>, 2017.
- Peloquin, J., Swan, C., Gruber, N., Vogt, M., Claustre, H., Ras, J., Uitz, J., Barlow, R., Behrenfeld, M., Bidigare, R., Dierssen, H., Ditullio, G., Fernandez, E., Gallienne, C., Gibb, S., Goericke, R., Harding, L., Head, E., Holligan, P., Hooker, S., Karl, D., Landry, M., Letelier, R., Llewellyn, C. A., Lomas, M., Lucas, M., Mannino, A., Marty, J.-C., Mitchell, B. G., Muller-Karger, F., Nelson, N., O'Brien, C., Prezelin, B., Repeta, D., Jr. Smith, W. O., Smythe-Wright, D., Stumpf, R., Subramaniam, A., Suzuki, K., Trees, C., Vernet, M., Wasmund, N., and Wright, S.: The MARE-DAT global database of high performance liquid chromatography marine pigment measurements, *Earth Syst. Sci. Data*, 5, 109–123, <https://doi.org/10.5194/essd-5-109-2013>, 2013.
- Poteau, A., Boss, E., and Claustre, H.: Particulate concentration and seasonal dynamics in the mesopelagic ocean based on the backscattering coefficient measured with Biogeochemical-Argo floats, *Geophys. Res. Lett.*, 44, 6933–6939, <https://doi.org/10.1002/2017GL073949>, 2017.
- Proctor, C. W. and Roesler, C. S.: New insights on obtaining phytoplankton concentration and composition from in situ multispectral chlorophyll fluorescence, *Limnol. Oceanogr.-Meth.*, 8, 695–708, 2010.

- Roesler, C. S., Uitz, J., Claustre, H., Boss, E., Xing, X., Organelli, E., Briggs, N., Bricaud, A., Schmechtig, C., Poteau, A., D'Ortenzio, F., Ras, J., Drapeau, S., Haëntjens, N., and Barbioux, M.: Recommendations for obtaining unbiased chlorophyll estimates from in situ chlorophyll fluorometers: a global analysis of WET Labs ECO sensors, *Limnol. Oceanogr.-Meth.*, 15, 572–585, 2017.
- Ryder, E., Jennings, E., de Eyto, E., Dillane, M., NicAonghusa, C., Pierson, D. C., Moore, K., Rouen, M., and Poole, R.: Temperature quenching of CDOM fluorescence sensors: temporal and spatial variability in the temperature response and a recommended temperature correction equation, *Limnol. Oceanogr.-Meth.*, 10, 1004–1010, 2012.
- Sackmann, B. S., Perry, M. J., and Eriksen, C. C.: Seaglider observations of variability in daytime fluorescence quenching of chlorophyll-a in Northeastern Pacific coastal waters, *Biogeosciences Discuss.*, <https://doi.org/10.5194/bgd-5-2839-2008>, in review, 2008.
- Satlantic: Operation manual for the OCR-504, SATLANTIC Operation Manual SAT-DN-00034, Rev. G, 66 pp., 2013.
- Sauzède, R., Lavigne, H., Claustre, H., Uitz, J., Schmechtig, C., D'Ortenzio, F., Guinet, C., and Pesant, S.: Vertical distribution of chlorophyll a concentration and phytoplankton community composition from in situ fluorescence profiles: a first database for the global ocean, *Earth Syst. Sci. Data*, 7, 261–273, <https://doi.org/10.5194/essd-7-261-2015>, 2015.
- Schmechtig, C., Claustre, H., Poteau, A., and D'Ortenzio, F.: Bio-Argo quality control manual for the Chlorophyll-A concentration, *Argo*, <https://doi.org/10.13155/35385>, 2014.
- Schmechtig, C., Poteau, A., Claustre, H., D'Ortenzio, F., Dall'Olmo, G., and Boss, E.: Processing Bio-Argo particle backscattering at the DAC level, *Argo*, <https://doi.org/10.13155/39459>, 2016.
- Soppa, M. A., Dinter, T., Taylor, B. B., and Bracher, A.: Satellite derive euphotic depth in the Southern Ocean: Implications for primary production modelling, *Remote Sens. Environ.*, 137, 198–211, 2013.
- Stanev, E. V., Grayek, S., Claustre, H., Schmechtig, C., and Poteau, A.: Water intrusions and particle signatures in the Black Sea: a Biogeochemical-Argo float investigation, *Ocean Dynam.*, 67, 1119–1136, 2017.
- Sullivan, J. M., Twardowski, M. S., Zaneveld, J. R. V., and Moore, C. C.: Radiative transfer and optical properties of atmosphere and underlying surface: Measuring optical backscattering in water, edited by: Kokhanovsky, A., *Light Scattering Reviews Vol. 7*, Praxis Publishing Ltd, 189–224, 2013.
- Valente, A., Sathyendranath, S., Brotas, V., Groom, S., Grant, M., Taberner, M., Antoine, D., Arnone, R., Balch, W. M., Barker, K., Barlow, R., Bélanger, S., Berthon, J.-F., Besiktepe, S., Brando, V., Canuti, E., Chavez, F., Claustre, H., Crout, R., Frouin, R., García-Soto, C., Gibb, S. W., Gould, R., Hooker, S., Kahru, M., Klein, H., Kratzer, S., Loisel, H., McKee, D., Mitchell, B. G., Moisan, T., Muller-Karger, F., O'Dowd, L., Ondrusek, M., Poulton, A. J., Repecaud, M., Smyth, T., Sosik, H. M., Twardowski, M., Voss, K., Werdell, J., Wernand, M., and Zibordi, G.: A compilation of global bio-optical in situ data for ocean-colour satellite applications, *Earth Syst. Sci. Data*, 8, 235–252, <https://doi.org/10.5194/essd-8-235-2016>, 2016.
- Westberry, T. K., Boss, E., and Lee, Z.: Influence of Raman scattering on ocean color inversion models, *Appl. Optics*, 52, 5552–5561, 2013.
- WET Labs: ECO Fluorometers and Scattering Sensors, User manual eco160114, Edition B, 34 pp., 2016.
- Wong, A., Keeley, R., Carval, T., and the Argo Data Management Team: Argo quality control manual for CTD and trajectory data, Version 3, 56 pp., <https://doi.org/10.13155/33951>, 2015.
- Wratas, C. J., Hanson, P. C., Stacy, T. L., Morison, K. M., Mather, J., Hu, Y.-H., and Milewski, P.: A temperature compensation method for CDOM fluorescence sensors in freshwater, *Limnol. Oceanogr.-Meth.*, 9, 296–301, 2011.
- Xing, X., Morel, A., Claustre, H., Antoine, D., D'Ortenzio, F., Poteau, A., and Mignot, A.: Combined processing and mutual interpretation of radiometry and fluorimetry from autonomous profiling Bio-Argo floats: Chlorophyll a retrieval, *J. Geophys. Res.*, 116, C06020, <https://doi.org/10.1029/2010JC006899>, 2011.
- Xing, X., Claustre, H., Blain, S., D'Ortenzio, F., Antoine, D., Ras, J., and Guinet, C.: Quenching correction for in vivo chlorophyll fluorescence acquired by autonomous platforms: A case study with instrumented elephant seals in the Kerguelen region (Southern Ocean), *Limnol. Oceanogr.-Meth.*, 10, 483–495, 2012.
- Xing, X., Claustre, H., Boss, E., Roesler, C., Organelli, E., Poteau, A., Barbioux, M., and D'Ortenzio, F.: Correction of profiles of in-situ chlorophyll fluorometry for the contribution of fluorescence originating from non-algal matter, *Limnol. Oceanogr.-Meth.*, 15, 80–93, <https://doi.org/10.1002/lom3.10144>, 2017.
- Zaneveld, R., Boss, E., and Barnard, A.: Influence of surface waves on measured and modeled irradiance profiles, *Appl. Optics*, 40, 1442–1449, <https://doi.org/10.1364/AO.40.001442>, 2001.
- Zhang, X., Hu, L., and He, M.-X.: Scattering by pure seawater: effect of salinity, *Opt. Express*, 17, 5698–5710, 2009.

IV.3. Descriptions des différentes méthodes de correction : Articles en co-auteur

Ce travail est également valorisé par la publication de deux autres articles en tant que co-auteur qui sont disponibles en annexe de cette thèse :

Xing, X., Claustre, H., Boss, E., Roesler, C., Organelli, E., Poteau, A., Barbieux, M., D'Ortenzio, F. (2017), Correction of profiles of in-situ chlorophyll fluorometry for the contribution of fluorescence originating from non-algal matter, 15(1), <http://doi.wiley.com/10.1002/lom3.10144>

Ce premier article présente une méthode de correction de l'influence de la fluorescence de la matière non-algale à la mesure de la fluorescence de la chlorophylle *a*. Cette méthode est utilisée dans cette thèse conformément aux explications apportées dans la Section II.2. de ce Chapitre.

Roesler, C., Uitz, J., Claustre, H., Boss, E., Xing, X., Organelli, E., Briggs, N., Bricaud, A., Schmechtig, C., Poteau, A., D'Ortenzio, F., Ras, J., Drapeau, S., Haëntjens, N., Barbieux, M. (2017). Recommendations for obtaining unbiased chlorophyll estimates from in situ chlorophyll fluorometers: A global analysis of WET Labs ECO sensors. *Limnology and Oceanography: Methods*, 15(6), 572-585. <https://doi.org/10.1002/lom3.10185>

Cet article préconise quant à lui la correction globale d'un facteur 2 des mesures de Chla issues des capteurs ECO WETLabs. Cette recommandation est suivie au sein de ce manuscrit et exposé dans la Section II.3. de ce Chapitre.

V. MISE A JOUR DE LA BASE DE DONNEES ET PERSPECTIVES

Cette thèse constitue une première étape dans l'utilisation de la base de données globale BGC-Argo. Celle-ci a été assemblée localement (au sein du Laboratoire d'Océanographie de Villefranche) en temps quasi-réel grâce à des routines de traitement de données que nous avons programmées. Elle est accessible en ligne sur SEANOE (<http://www.seanoe.org/>) et désormais mise à jour sur Coriolis (<http://www.coriolis.eu.org/>) qui constitue le centre national d'assemblage de données (Data Assembly Center, DAC). Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons considéré et assemblé sous forme de base de données « globale » les données BGC-Argo collectées entre octobre 2012 et janvier 2016. Depuis lors, de nouvelles plateformes ont été déployées dont les mesures devront à terme être intégrées à une seconde version de la base de données globale BGC-Argo.

Par ailleurs, de nouvelles procédures de correction ont été très récemment développées et doivent, à l'avenir, être appliquées. Utilisant une base de données globale de profils de b_{bp} issus de 3 différents types de capteurs implémentés sur les flotteurs en fonction de différents programmes scientifiques, Poteau et al. (2017) ont identifié des différences significatives entre les estimations de b_{bp} issues des différents capteurs (*i.e.* ~30%). Cette étude met donc en avant la non-homogénéité de la mesure de b_{bp} issue de trois différents types de capteurs (SeabirdMCOMS, WETLabs Eco-Triplet, and Eco-FLBB) à l'échelle globale. Elle a permis de révéler une mauvaise estimation du facteur de calibration établi par le fabricant. L'impact de cette erreur est en cours⁴ d'évaluation et les valeurs de b_{bp} issues des capteurs WETLabs Eco-Triplet devront être réajustées (*i.e.* actuellement les valeurs de b_{bp} sont sous-estimées d'environ 10%). Par ailleurs, une nouvelle procédure de correction du NPQ est proposée depuis peu par Xing et al. (2018). Les auteurs de cette étude utilisent la profondeur de la couche mélangée (MLD) mais également et de manière conjointe, les profils de PAR et de Chla. Ils ont ainsi établi un seuil lumineux de $15 \mu\text{mol quanta m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ à partir duquel la correction du NPQ est nécessaire. Cette correction est appliquée, excepté lorsque la profondeur à laquelle ce seuil

⁴ En date du 09/11/2018.

lumineux est atteint est supérieure à la profondeur de la couche de mélange. Dans ce cas, une correction alternative, basée sur une relation empirique entre le PAR et le NPQ, est mise en œuvre. Cette méthode autorise de meilleures estimations de Chla à partir des mesures de fluorescence que les précédentes méthodes de correction du NPQ.

A l'avenir, il sera important de quantifier l'impact de ces nouvelles procédures sur nos estimations. Un article en préparation (Bellacicco et al., en préparation) devrait permettre une telle analyse. Cette étude vise à quantifier b_{bpNAP} , c'est-à-dire la contribution des particules non-algales au coefficient de rétrodiffusion particulaire. Dans cette étude, les auteurs font l'hypothèse que b_{bpNAP} correspond à l'ordonnée à l'origine de la relation Chla vs. b_{bp} . De manière critique les meilleures estimations possibles de b_{bp} et Chla sont donc nécessaires afin d'estimer avec précision l'ordonnée à l'origine de cette relation. Utilisant la base de données mise à jour des nouvelles procédures et la comparant avec la base de données établie dans cette thèse, cette étude permettra indirectement de quantifier l'impact des modifications engendrées par le nouveau facteur de calibration du b_{bp} et par la correction du NPQ sur la relation Chla vs. b_{bp} . La possibilité de « reprocesser » les données, c'est-à-dire d'appliquer la dernière version de l'ensemble des procédures de correction et de contrôle qualité aux données brutes, constitue une des forces du programme BGC-Argo. Disposant des données brutes, il est possible de réajuster les estimations lorsqu'une nouvelle procédure de correction est recommandée *a posteriori* (*i.e.* concept de « Delayed mode »). Ainsi, à tout moment, la qualité des données précédemment acquises peut être améliorée.

CHAPITRE 3

Etude de la variabilité de la relation entre le coefficient de rétrodiffusion particulaire et la concentration en chlorophylle *a* à l'échelle globale

ECHELLE GLOBALE

BIOMASSE PHYTOPLANCTONIQUE

MESURES IN SITU

BIOGÉOCHIMIE

PHOTOACCLIMATATION

VARIABILITÉ

ASSEMBLAGE PARTICULAIRE

RELATIONS BIO-OPTIQUES

Table des matières

I. RESUME DE L'ETUDE	57
II. ARTICLE PUBLIE DANS JGR-OCEANS	59

CHAPITRE 3 :

ETUDE DE LA VARIABILITE DE LA RELATION ENTRE LE COEFFICIENT DE RETRODIFFUSION PARTICULAIRE ET LA CONCENTRATION EN CHLOROPHYLLE A A L'ECHELLE GLOBALE

I. RESUME DE L'ETUDE

La caractérisation de la distribution et de la dynamique de la biomasse phytoplanctonique dans l'océan global nécessite des observations *in situ* sur une vaste gamme d'échelles spatiales et temporelles. Le réseau de flotteurs profileurs Biogéochimiques Argo (BGC-Argo) améliore progressivement notre capacité à mesurer *in situ* les propriétés optiques de l'océan et à appréhender de nombreux processus biogéochimiques (Claustre et al. 2010; IOCCG 2011; Biogeochemical-Argo Planning Group 2016; Johnson & Claustre 2016). La base de données bio-optiques issue des mesures des flotteurs BGC-Argo a considérablement augmenté au cours des dernières années et comprend désormais des observations recueillies dans une large gamme de conditions hydrologiques et trophiques rencontrées dans l'océan global (Organelli et al. 2017). En plus des mesures de température et de salinité, les flotteurs profileurs BGC-Argo sont capables d'observer à haute résolution verticale des propriétés bio-optiques telles que la fluorescence de la chlorophylle *a*, un proxy de la concentration en chlorophylle *a* (Chl_a), le coefficient de rétrodiffusion des particules (b_{bp}), un proxy du stock de carbone organique particulaire (POC), ou encore l'éclairement disponible pour la photosynthèse (PAR). Cette base de données offre une l'opportunité de réévaluer de manière globale des relations bio-optiques telle que la relation entre b_{bp} et Chl_a, et d'établir de nouvelles paramétrisations globales et régionales. Ce travail permettra non seulement d'obtenir des informations biogéochimiques sur une large gamme d'échelles spatiales et temporelles (Loisel et al. 2002; Siegel et al. 2005; Huot et al. 2007) mais aussi d'améliorer les algorithmes permettant d'estimer b_{bp} et Chl_a à partir des observations satellitaires de la couleur de l'océan.

En effet, les observations satellitaires de la couleur de l'océan ont révolutionné l'océanographie en permettant la description de divers processus biogéochimiques sur une large gamme d'échelles spatio-temporelles (*e.g.* McClain 2009), cependant elles ne constituent pas des mesures directes de la Chl_a ou de b_{bp} . Afin d'accéder à ces indicateurs biogéochimiques, il est avant tout nécessaire d'utiliser des algorithmes d'inversion basés sur des modèles bio-optiques. Une évaluation de ces modèles est nécessaire et il est essentiel d'analyser les différentes relations empiriques (*e.g.* telles que celle reliant le b_{bp} à la Chl_a) globales issues de mesures *in situ*. L'étude de la variabilité des relations bio-optiques est ainsi depuis longtemps un domaine actif de recherche dans la communauté de l'optique marine (Smith & Baker 1978; Mitchell & Holm-Hansen 1991; Mitchell 1992; Bricaud et al. 1995; Morel et al. 2007; Szeto et al. 2011; Huot & Antoine 2016; Organelli et al. 2017). Diverses études se sont concentrées sur la relation entre Chl_a et b_{bp} en utilisant des mesures issues des campagnes en mer (Huot et al. 2008; Dall'Olmo et al. 2009), des mouillages instrumentés (Antoine et al. 2011), ou des profileurs BGC-Argo (Xing et al. 2014). Ces études confirment toutes la covariation, au premier ordre, de b_{bp} avec la Chl_a (*e.g.* Siegel et al. 2005). Selon le jeu de données considéré, elles indiquent également l'existence d'une variabilité au second ordre autour de la relation moyenne entre la Chl_a et b_{bp} (Brown et al. 2008; Huot et al. 2008; Xing et al. 2014). Néanmoins, ces études n'ont jusqu'à présent pas permis de caractériser la variabilité de cette relation plus en détails car elles sont

limitées à une période, une région ou un régime trophique donné et généralement restreintes à la couche superficielle de la colonne d'eau.

Dans ce Chapitre, nous avons analysé la base de données globale BGC-Argo comprenant plus de 8500 profils verticaux de diverses variables acquises dans des conditions trophiques très variées, allant des zones subpolaires aux gyres subtropicaux. Notre objectif est de réévaluer et d'affiner les relations $Chla$ vs b_{bp} déjà établies et également de mieux comprendre les sources de variabilité de cette relation. Conformément aux études antérieures (Reynolds et al. 2001; Stramska et al. 2003; Huot et al. 2008; Dall'Olmo et al. 2009; Antoine et al. 2011; Xing et al. 2014) et à l'hypothèse de Smith & Baker (1978) et Siegel et al. (2005), une covariation générale entre b_{bp} et $Chla$ est observée à l'échelle mondiale dans la couche productive de la colonne d'eau ($0-1.5 Z_{eu}$, où Z_{eu} désigne la profondeur de la couche euphotique). Cependant, nos résultats révèlent également des déviations autour de la relation générale en fonction des saisons, des régions, et de la couche de la colonne d'eau considérée. Nous identifions deux situations distinctes: (1) dans les régimes subpolaires, des changements concomitants de $Chla$ et b_{bp} sont observés et correspondent vraisemblablement à des variations de la biomasse du phytoplancton; (2) au contraire, dans les régimes subtropicaux, un découplage entre les deux variables est identifié et attribué aux processus de photoacclimation du phytoplancton ou à un changement de l'abondance relative des particules détritiques et non algales. Fournissant des informations sur le couplage entre le stock de carbone organique particulaire et la $Chla$, cette étude permet également de mieux appréhender la dynamique de la biomasse phytoplanctonique dans différents régimes de l'océan mondial. Nous suggérons ainsi une utilisation du rapport $b_{bp}:Chla$, proxy du rapport POC: $Chla$ (Behrenfeld et al. 2015; Westberry et al. 2016), en tant qu'indicateur de la nature (composition et taille) de l'assemblage particulaire dans un régime dit de type "biomasse" (gyres subpolaires et bassin ouest méditerranéen), ou en tant qu'indice photophysique dans un régime dit de "photoacclimation" (gyres subtropicaux et bassin est méditerranéen).

Cette étude met ainsi en évidence le fort potentiel de la base de données mondiale BGC-Argo à réévaluer la relation empirique entre b_{bp} et la $Chla$ et à identifier les variations de second ordre et les nuances régionales et saisonnières autour de la covariation générale observée. Bien que la caractérisation de l'impact de la variabilité de la relation b_{bp} vs. $Chla$ sur les estimations satellitaires n'entre pas dans le cadre de cette étude, notre analyse pourrait s'avérer particulièrement utile à la communauté scientifique « couleur de l'océan ». Finalement, la quantité de données issues des flotteurs BGC-Argo continuant à augmenter, une réévaluation de la variabilité des relations bio-optiques et de nouvelles paramétrisations globales et régionales pourront être établies dans le futur.

II. ARTICLE PUBLIE DANS JGR-OCEANS

Assessing the variability in the relationship between the particulate backscattering coefficient and the chlorophyll a concentration from a global Biogeochemical-Argo database

Marie Barbieux, Julia Uitz, Annick Bricaud, Emanuele Organelli, Antoine Poteau, Catherine Schmechtig, Bernard Gentili, Grigor Obolensky, Edouard Leymarie, Christophe Penkerc'h, Fabrizio D'Ortenzio & Hervé Claustre

Article publié dans JGR-Oceans en décembre 2017

Citation : Barbieux, M., et al., (2017). Assessing the Variability in the Relationship Between the Particulate Backscattering Coefficient and the Chlorophyll a Concentration From a Global Biogeochemical-Argo Database, Journal of Geophysical Research: Oceans, 123(2),pp.1229-1250, <https://doi.org/10.1002/2017JC013030>

RESEARCH ARTICLE

10.1002/2017JC013030

Key Points:

- The b_{bp} -to- $Chla$ relationship varies along the water column, as well as with seasons and oceanic regions
- The b_{bp} -to- $Chla$ ratio is a valuable biogeochemical proxy for assessing the nature of the particulate assemblage and revealing photoacclimation processes
- The BGC-Argo float network yields an unprecedented amount of quality data for studying biogeochemical processes at a global scale and along the vertical dimension

Supporting Information:

- Supporting Information S1
- Supporting Information S2
- Supporting Information S3
- Table S1
- Table S2
- Table S3

Correspondence to:

M. Barbieux,
barbieux@obs-vlfr.fr

Citation:

Barbieux, M., Uitz, J., Bricaud, A., Organelli, E., Poteau, A., Schmechtig, C., . . . Claustre, H. (2018). Assessing the variability in the relationship between the particulate backscattering coefficient and the chlorophyll *a* concentration from a global Biogeochemical-Argo database. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 123. <https://doi.org/10.1002/2017JC013030>








Received 26 APR 2017

Accepted 7 DEC 2017

Accepted article online 28 DEC 2017

© 2017. American Geophysical Union.
All Rights Reserved.

Assessing the Variability in the Relationship Between the Particulate Backscattering Coefficient and the Chlorophyll *a* Concentration From a Global Biogeochemical-Argo Database

Marie Barbieux¹ , Julia Uitz¹, Annick Bricaud¹, Emanuele Organelli^{1,2} , Antoine Poteau¹ , Catherine Schmechtig³ , Bernard Gentili¹, Grigor Obolensky⁴, Edouard Leymarie¹ , Christophe Penkerch¹, Fabrizio D'Ortenzio¹ , and Hervé Claustre¹ 

¹Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, CNRS, Observatoire Océanologique de Villefranche, Laboratoire d'Océanographie de Villefranche, Villefranche-sur-Mer, France, ²Plymouth Marine Laboratory, Prospect Place, The Hoe, Plymouth, United Kingdom, ³OSU Ecce Terra, UMS 3455, CNRS and Université Pierre et Marie Curie, Paris 6, Paris, France, ⁴ERIC Euro-Argo, 29280 Plouzané, France

Abstract Characterizing phytoplankton distribution and dynamics in the world's open oceans requires in situ observations over a broad range of space and time scales. In addition to temperature/salinity measurements, Biogeochemical-Argo (BGC-Argo) profiling floats are capable of autonomously observing at high-frequency bio-optical properties such as the chlorophyll fluorescence, a proxy of the chlorophyll *a* concentration ($Chla$), the particulate backscattering coefficient (b_{bp}), a proxy of the stock of particulate organic carbon, and the light available for photosynthesis. We analyzed an unprecedented BGC-Argo database of more than 8,500 multivariable profiles collected in various oceanic conditions, from subpolar waters to subtropical gyres. Our objective is to refine previously established $Chla$ versus b_{bp} relationships and gain insights into the sources of vertical, seasonal, and regional variability in this relationship. Despite some regional, seasonal and vertical variations, a general covariation occurs at a global scale. We distinguish two main contrasted situations: (1) concomitant changes in $Chla$ and b_{bp} that correspond to actual variations in phytoplankton biomass, e.g., in subpolar regimes; (2) a decoupling between the two variables attributed to photoacclimation or changes in the relative abundance of nonalgal particles, e.g., in subtropical regimes. The variability in the b_{bp} : $Chla$ ratio in the surface layer appears to be essentially influenced by the type of particles and by photoacclimation processes. The large BGC-Argo database helps identifying the spatial and temporal scales at which this ratio is predominantly driven by one or the other of these two factors.

1. Introduction

Our ability to observe the dynamics of phytoplankton biomass and associated carbon fluxes on relevant space and time scales considerably limits our understanding and prediction skills of the biogeochemical role of phytoplankton in the carbon biological pump (Honjo et al., 2014; Legendre et al., 2015; Volk & Hoffert, 1985). For example, in situ measurements of primary production and phytoplankton carbon biomass are particularly challenging and remain scarce, although novel promising techniques have been recently proposed (Graff et al., 2012, 2015; Riser & Johnson, 2008). To overcome space-time coverage sampling limitations, bio-optical oceanographers have implemented optical sensors on a variety of in situ or remote platforms, from research vessels and moorings to ocean color satellites, gliders, and profiling floats, each with specific complementary space-time observation scales (Claustre et al., 2010; Dickey, 2003). Such platforms enable to monitor bio-optical properties that serve as proxies for major biogeochemical variables. Those include the concentration of chlorophyll *a* ($Chla$) and the particulate backscattering coefficient at 700 nm (hereafter referred simply as b_{bp}). The chlorophyll *a* concentration is the most commonly used proxy for the phytoplankton carbon biomass (Cullen, 1982; Siegel et al., 2013), although it is well known that the ratio of $Chla$ to carbon shows large fluctuations driven by a variety of factors such as phytoplankton physiology (Álvarez et al., 2016; Geider, 1993; Staehr et al., 2002) or community composition (Geider et al., 1997; Halsey & Jones, 2015; MacIntyre et al., 2002). In the absence of mineral particles (i.e., in most open ocean waters), b_{bp} generally covaries with, and is therefore used as a proxy of, the stock of particulate organic carbon (POC; Bishop,

2009; Loisel et al., 2002; Stramski et al., 1999). However, changes in the nature (composition and size) of the particle assemblage may cause large variability in the b_{bp} signal and in the POC-to- b_{bp} relationship (Bishop, 2009; Flory et al., 2004; Gardner et al., 2006; Stramski et al., 2008).

Examining bio-optical relationships, which, for example, link the inherent optical properties of particles such as absorption or scattering, to Chl a , has long been an area of active research in bio-optical oceanography (Bricaud et al., 1995; Huot & Antoine, 2016; Mitchell, 1992; Mitchell & Holm-Hansen, 1991; Morel et al., 2007; Organelli et al., 2017a; Smith & Baker, 1978a; Szeto et al., 2011). Among different types of applications, bio-optical relationships enable deriving biogeochemical information over a broad range of space and time scales from in situ or remote optical measurements (Huot et al., 2007; Loisel et al., 2002; Siegel et al., 2005). Such relationships are also used in semianalytical inverse models to interpret remote sensing ocean color data (Gordon et al., 1988; Loisel & Morel, 1998; Morel & Maritorena, 2001). Various studies focused on the relationship between Chl a and b_{bp} using data from ocean color remote sensing (Reynolds et al., 2001; Stramska et al., 2003), field cruises (Dall'Olmo et al., 2009; Huot et al., 2008), fixed mooring (Antoine et al., 2011), or Biogeochemical-Argo (BGC-Argo) profiling floats (Xing et al., 2014). All of these studies confirmed the principle of the "bio-optical assumption" (Siegel et al., 2005; Smith & Baker, 1978b), suggesting that in open ocean waters the optical properties of a water mass covary to a first order with Chl a . Yet depending on the considered data set, previous studies also indicate large second-order variability around the mean b_{bp} versus Chl a power law relationship (Brown et al., 2008; Huot et al., 2008; Xing et al., 2014). Restricted to a given period of time, region, or trophic regime and mainly to the surface layer of the water column, these studies did not lead to a thorough characterization of the variability in the relationship between Chl a and b_{bp} over the full range of environments encountered in the open ocean. In addition, these studies involved different methodologies for b_{bp} measurements or retrievals, so that it is difficult to untangle regional and/or seasonal variability from possible methodological biases (Sullivan et al., 2013).

The recently launched network of BGC-Argo profiling floats is progressively transforming our capability to observe optical properties and biogeochemical processes in the oceans (Biogeochemical-Argo Planning Group, 2016; Claustre et al., 2010; IOCCG, 2011; Johnson & Claustre, 2016). The current BGC-Argo bio-optical database has drastically increased over recent years and now encompasses observations collected in a broad range of hydrological, trophic, and bio-optical conditions encountered in the world's open oceans (Organelli et al., 2017a, 2017b). Based on homogeneous measurements and processing methodologies, this database offers a unique opportunity to comprehensively reassess bio-optical relationships. Based on the analysis of more than 8,500 multivariable profiles collected within the water column (0–1,000 m) by BGC-Argo floats, this study aims to (i) investigate the natural variability around the mean statistical b_{bp} -to-Chl a relationship at the vertical, regional, and seasonal scales and (ii) identify the underlying sources of variability.

2. Data and Methods

2.1. BGC-Argo Profiling Floats

2.1.1. BGC-Argo Database

An array of 105 BGC-Argo profiling floats was deployed in several areas of the world's oceans in the frame of several research programs (Organelli et al., 2016a, 2017a). BGC-Argo profiling float real-time data are accessible online (at <ftp://ftp.ifremer.fr/ifremer/argo/dac/coriolis/>), distributed as netCDF data files (Wong et al., 2013), and updated daily with new profiles. The quality-controlled database of bio-optical vertical profiles that supports this work is publicly available from SEANOE (SEA scieNtific Open data Edition) publisher (Barbieux et al., 2017). In this database, profiles of b_{bp} were eliminated when bathymetry was shallower than 400 m and a signature of b_{bp} at depth was noticeable. This allowed us to remove the data collected in waters where a coastal influence was suspected, Black Sea excepted. Hence, 8908 BGC-Argo multiparameter profiles or "stations" (corresponding to 91 different BGC-floats) collected between 8 November 2012 and 5 January 2016 were used in this study. These stations were grouped into 24 geographic areas (Table 1), following the bioregions presented in Organelli et al. (2017a), except for the Eastern Subtropical Atlantic Gyre that is missing in our database because of suspicious backscattering data from the two profiling floats deployed in this bioregion.

Our database includes measurements from a wide range of oceanic conditions, from subpolar to tropical waters and from eutrophic to oligotrophic conditions (Figure 1). For the purpose of simplifying the

Table 1
Bioregions With the Corresponding Abbreviation, Regime, and Number of Available Floats and Profiles Represented in the BGC-Argo Database Used in the Present Study.

Location	Region abbreviation	Regime	N° profiles	N° floats
Norwegian Sea	NOR_ARC	North Subpolar Gyre (NSPG)	139	1
Icelandic Basin	ICB_NASPG		828	8
Irminger Sea	IRM_NASPG		623	11
Labrador Sea	LAS_NASPG		1160	16
South Labrador Sea	SLAS_NASPG		62	2
North Atlantic Transition Zone to northern border of the Subtropical Gyre	STZ_NASPG		146	1
Atlantic to Indian Southern Ocean	ATOI_SO	Southern Ocean (SO)	910	10
Indian Sector of the Southern Ocean	IND_SO		653	6
Atlantic Sector of the Southern Ocean	ATL_SO		49	1
Ligurian Sea and Gulf of Lions	NW_MED	Mediterranean Sea (MED)	698	8
Provençal and Algero-Provençal Basin	SW_MED		417	4
Tyrrhenian Sea	TYR_MED		325	5
Ionian Sea	ION_MED		499	6
Levantine Sea	LEV_MED		511	7
Red Sea	RED_SEA		Subtropical Gyre (STG)	75
North Atlantic Western Subtropical Gyre	WNASTG	12		2
South Atlantic South Subtropical Gyre	SSASTG	108		1
North Atlantic Subtropical Gyre	NASTG	363		4
South Pacific Subtropical Gyre	SPSTG	281		3
New Caledonia sector of the Pacific	NC_PAC	139		2
South Atlantic Subtropical Gyre	SASTG	368		2
South Atlantic Subtropical Transition Zone	SASTZ	214		2
North Atlantic Transition Zone to Subtropical Equatorial Atlantic	EQNASTZ	187		2
Black Sea	BLACK_SEA	141		2
TOTAL		8767		106

presentation of the results, we grouped the different bioregions into five main regimes: (1) the North Atlantic Subpolar Gyre (NSPG) divided in Icelandic Basin, Labrador and Irminger Seas; (2) the Southern Ocean (SO) essentially comprising the Indian and the Atlantic sectors; (3) the Mediterranean Sea (MED) that comprises the Northwestern Basin (NW_MED), the Southwestern Basin (SW_MED), the Tyrrhenian Sea (TYR_MED), the Ionian Sea (ION_MED), and the Levantine Sea (LEV_MED); (4) the subtropical regimes (STG) that include subtropical oligotrophic waters from the North and South Atlantic and Pacific Oceans and Red Sea (RED_SEA); and (5) the Black Sea (Table 1).

2.1.2. Biogeochemical-Argo Sensor Characteristics and Sampling Strategy

The “PROVOR CTS-4” (NKE Marine Electronics Inc., France) is a profiling autonomous platform specifically designed in the context of the Remotely Sensed Biogeochemical Cycles in the Ocean (remOcean) and Novel Argo Ocean Observing System (NAOS) projects. The PROVOR CTS-4 profiling floats used in this study were equipped with a SBE 41 CTD (Seabird Inc., USA), an OCR-504 (SAtlantic Inc., USA) multispectral radiometer measuring the Photosynthetically Available Radiation over the 400–700 nm range (PAR), and an ECO3 (Combined Three Channel Sensors; WET Labs, Inc., USA) measuring the fluorescence of chlorophyll *a* and Colored Dissolved Organic Matter (CDOM) at excitation/emission wavelengths of 470/695 and 370/460 nm respectively, and the angular scattering coefficient of particles ($\beta(\theta, \lambda)$) measured at 700 nm and an angle of 124°. Measurements were collected during upward casts programmed every 1, 2, 3, 5, or 10 days depending on the mission and scientific objectives. All casts started from the parking depth at 1,000 m at a time that was sufficient for surfacing around local noon. Vertical resolution of acquisition was 10 m between 1,000 and 250 m, 1 m between 250 and 10 m, and 0.2 m between 10 m and the surface. Raw data (electronic counts) were transmitted to land, each time the floats surfaced, through Iridium two-way communication, and were converted into desired quantities. Each variable was quality-controlled according to procedures described hereafter and specifically developed for BGC-Argo data (Organelli et al., 2016b; Schmechtig et al.,

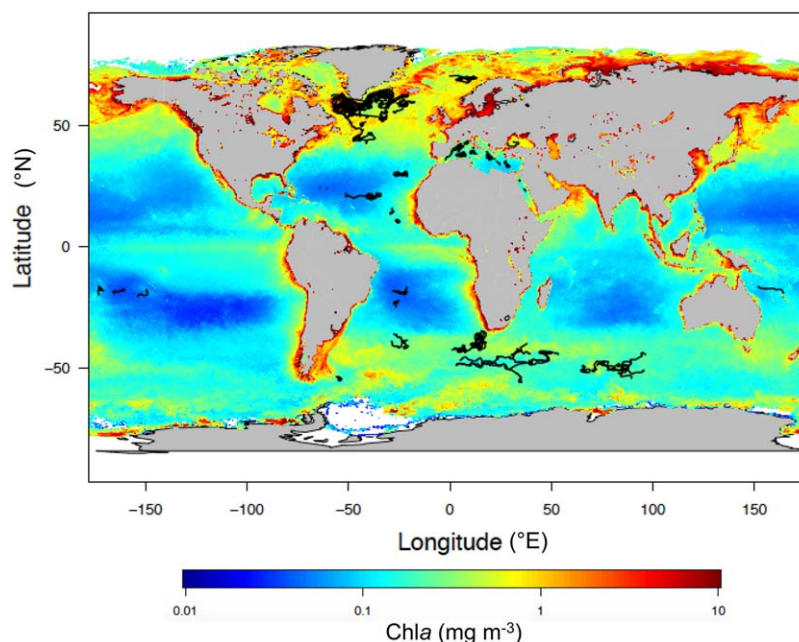


Figure 1. Geographical location of the multivariable vertical profiles collected by the BGC-Argo profiling floats represented in the database used in this study. The geographic locations are superimposed on an annual climatology of the surface chlorophyll *a* concentration derived from MODIS-Aqua climatological observations for the year 2015 (<https://oceancolor.gsfc.nasa.gov/cgi/l3>).

2014, 2016). Additionally, all the casts were checked for data degradation due to biofouling or instrumental drift.

2.2. Bio-Optical Data Processing

2.2.1. Chlorophyll *a* Concentration

After dark counts have been subtracted from the raw signal, chlorophyll *a* fluorescence was first converted into chlorophyll *a* concentration according to calibration coefficients provided by the manufacturer (WET Labs, 2016). Following the procedures described in Schmechtig et al. (2014), the real-time dedicated quality control procedure identified the occurrence of negative spikes, adjusted chlorophyll *a* concentration profiles for cases of nonzero values at depth and verified the range of measured values according to technical specifications provided by the manufacturer (WET Labs, 2016). In order to correct for the effect of the so-called nonphotochemical quenching (NPQ; decrease in the fluorescence-to-Chl *a* ratio under high light conditions; Kiefer et al., 1973), we systematically applied the procedure developed by Xing et al. (2012). Besides, in some bioregions such as subtropical gyres or the Black Sea, the chlorophyll *a* concentration appeared to increase at depth where it should be null. Proctor and Roesler (2010) assigned this behavior to the influence of fluorescence originating from nonalgal matter. Profiles were thus corrected according to Xing et al. (2016). Finally, following the recommendation by Roesler et al. (2017) for Chl*a* measurements from WET Labs ECO fluorometers, the calibrated quality-controlled Chl*a* values were divided by a correction factor of 2. The correction factor was deduced from a global comparison of paired HPLC (high-performance liquid chromatography) and in situ fluorescence Chl*a* data and confirmed by optical proxies of Chl*a* such as light absorption line height (Roesler & Barnard, 2013) or in situ radiometry (Xing et al., 2011). The regional variability of this average correction factor along with its possible uncertainties is fully discussed in Roesler et al. (2017). We performed a sensitivity analysis of the b_{bp} -to-Chl*a* relationship to the factor used for correcting the fluorescence-based Chl*a* values. We tested the influence of using two sets of regional factors proposed by Roesler et al. (2017) derived either from HPLC analyses or radiometric measurements, compared to the global factor of 2. Except for the Southern Ocean that appears more sensitive than other regions to the choice of the correction factor, our analysis reveals that the regional factors induce minor changes to the b_{bp} -to-Chl*a* relationship. Overall, those minor changes have little impact on the

interpretation of our results. Thereafter our analysis considers Chla values originating from the global correction factor. Details of the sensitivity analysis may be found in electronic supporting information A.

2.2.2. Particulate Backscattering Coefficient

We followed the procedure established by Schmechtig et al. (2016). Backscattering sensors implemented on floats provide the angular scattering coefficient β at 124° and at 700 nm. The particulate backscattering coefficient was calculated following Boss and Pegau (2001):

$$b_{bp}(700) \text{ (m}^{-1}\text{)} = \chi(124) \times 2\pi \times \{\beta(124, 700) - \beta_{sw}(124, 700)\} \quad (1)$$

with $\beta(124, 700) \text{ (m}^{-1} \text{sr}^{-1}\text{)} = \text{slope} \times (\text{counts} - b_{b\text{dark}})$

where the (instrument-specific) slope and $b_{b\text{dark}}$ are provided by the manufacturer, and $\chi(124)$ is equal to 1.076 (Sullivan et al., 2013). The contribution of pure seawater (β_{sw}) was removed and computed according to Zhang et al. (2009). Finally, vertical profiles were quality-controlled by verifying the range of measured values according to the technical specifications provided by the manufacturer (WET Labs, 2016) and removing negative spikes following Briggs et al. (2011). Remaining spikes were removed by applying a median filter (five-point window).

2.2.3. Estimation of Uncertainty in the b_{bp} -to-Chla Ratio

The backscattering and chlorophyll fluorescence sensors implemented on floats are all ECO3 sensors (WET Labs, Inc.). This avoids heterogeneous sources of uncertainties associated with various sensors (see e.g., Roesler et al., 2017). In addition, the data are calibrated and qualified following the recommended standard BGC-Argo procedure presented in Schmechtig et al. (2016). A thorough estimation of the uncertainties affecting the different parameters would necessitate an entirely dedicated study, which is beyond the scope of the present one. However, an estimation of the average error that may influence our results has been made.

Accounting for measurement error only, we assume an error $\sigma b_{bp}(700) \text{ (m}^{-1}\text{)} = 2.2 \times 10^{-6}$ for the b_{bp} sensor and $\sigma \text{Chl } a \text{ (mg m}^{-3}\text{)} = 0.007$ for the chlorophyll fluorescence sensor, as provided by the manufacturer. Following an error propagation law (Birge, 1939; Ku, 1966), the combined effect of these errors on the b_{bp} -to-Chla ratio can be computed and a relative error (in %) can be obtained as

$$\sigma [b_{bp}/\text{Chla}] = \sqrt{\frac{\frac{\sigma b_{bp}^2}{\text{Chla}^2} + \frac{b_{bp}^2 \times \sigma \text{Chla}^2}{\text{Chla}^4} - \frac{2 \times b_{bp} \times \text{cor}(b_{bp}, \text{Chla}) \times \sigma b_{bp} \times \sigma \text{Chla}}{\text{Chla}^3}}{b_{bp}}} \times \text{Chla} \quad (2)$$

With $\text{cor}(b_{bp}, \text{Chla})$ corresponding to the correlation between the particulate backscattering coefficient and the chlorophyll a . Considering the surface data, a median error of 0.11% is obtained and 80% of the data show relative errors lower than 10% (Figure 2a). Relative errors larger than 10% appear for the lowest values of b_{bp} ($<10^{-3} \text{ m}^{-1}$) and Chla ($<10^{-2} \text{ mg m}^{-3}$; Figure 2b), which corresponds to the clearest waters of the oligotrophic gyres. In addition, a sensitivity analysis described in supporting information A indicates that correcting the fluorescence-based Chla values of the database with regional factors compared to a global factor does not significantly affect the distribution of the computed errors in the b_{bp} -to-Chla ratio.

2.3. Derived Variables

2.3.1. Physical and Biogeochemical Layers of the Water Column

We consider four different layers of the water column: (i) the productive layer (Morel & Berthon, 1989) comprised between the surface and $1.5 Z_{eu}$, with Z_{eu} corresponding to the euphotic depth which is the depth at which PAR is reduced to 1% of its surface value; (ii) the mixed layer where all properties are expected to be homogenous and that encompasses a large fraction of the phytoplankton biomass (Brainerd & Gregg, 1995; Taylor & Ferrari, 2010); (iii) the surface layer, observable by satellite remote sensing, extending from surface to the first optical depth (Z_{pd} ; Gordon & McCluney, 1975); and (iv) the deep chlorophyll maximum (DCM) layer (i.e., thickness of the DCM) where different processes may lead to a Chla enhancement. Unlike the productive layer, the surface, the mixed and the deep chlorophyll maximum layers are considered as homogeneous layers where the phytoplankton population is expected to be acclimated to the same light and nutrient regimes. The $0-1.5Z_{eu}$ layer is chosen to estimate the average b_{bp} -to-Chla ratio in the entire enlightened layer of the water column, even if it is acknowledged that large variations in this ratio may occur throughout this layer. This average b_{bp} -to-Chla ratio is thereafter used as a reference to which we compare the ratios calculated for the other layers of the water column.

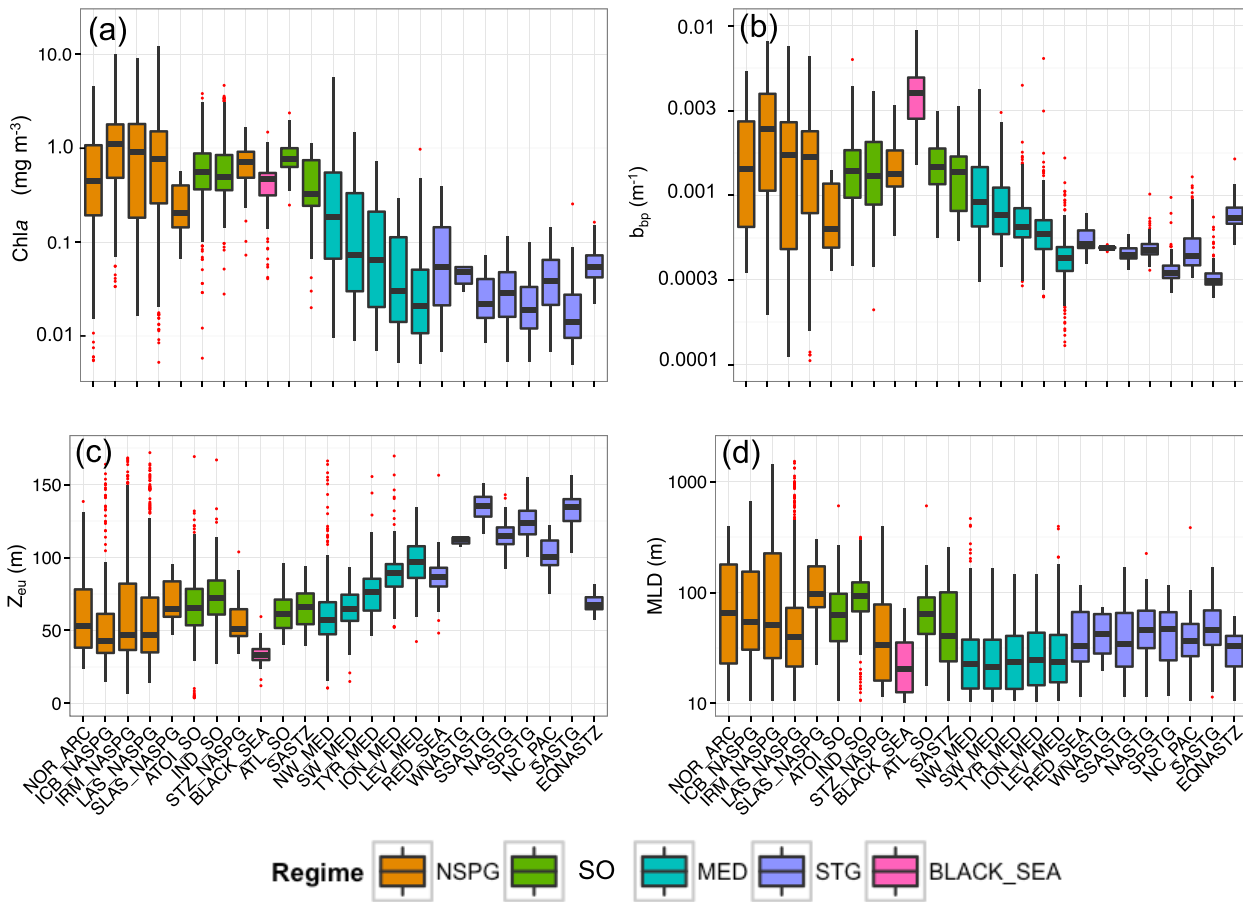


Figure 2. Boxplot of the distribution, for each of the 24 bioregions represented in the BGC-Argo database used in this study, of the (a) chlorophyll *a* concentration (Chla) in the surface (0- Z_{pd}) layer, (b) particulate backscattering coefficient at 700 nm (b_{bp}) in the surface (0- Z_{pd}) layer, (c) depth of the euphotic layer (Z_{eu}), and (d) mixed layer depth (MLD). Note that the bioregions are ordered following the absolute value of the latitude and, within the Mediterranean Sea, following the longitude (i.e., from west to east). Red points beyond the end of the whiskers represent outliers beyond the $1.5 \times IQR$ ($IQR = \text{interquartile range}$) threshold.

The mixed layer depth (MLD) was determined using a 0.03 kg m^{-3} density criterion (de Boyer Montégut, 2004). The euphotic depth Z_{eu} and the penetration depth, $Z_{pd} = Z_{eu}/4.6$, were computed from the BGC-Argo PAR vertical profiles following the procedure described in Organelli et al. (2016b). Values of Z_{eu} and Z_{pd} are available from Organelli et al. (2016a). To study more specifically the dynamics of the bio-optical properties in the DCM layer and because the width of a DCM may fluctuate in space and time, we adjusted a Gaussian profile to each vertical profile of Chla of the database that presented a deep Chla maximum and computed the width of this DCM. This parameterizing approach proposed by Lewis et al. (1983) has been widely used to fit vertical profiles of Chla (e.g., Morel & Berthon, 1989; Uitz et al., 2006) such as

$$c(z) = c_{\max} e^{-\left(\frac{z - z_{\max}}{\Delta z}\right)^2} \quad (3)$$

where $c(z)$ is the Chla concentration at depth z , c_{\max} is the Chla concentration at the depth of the DCM (z_{\max}), and Δz , the unknown, is the width of the DCM.

In order to retrieve Δz , the unknown parameter, we performed an optimization of equation (3) with a maximum width set at 50 m so only the profiles with a relatively pronounced DCM are kept. Then we computed the mean Chla and b_{bp} for the layer that represents the thickness of the DCM.

Finally, all quality-controlled profiles of Chl a and particulate backscattering coefficient were averaged within the different considered layers.

2.3.2. Environmental and Biological Parameters

In order to analyze the variability in the b_{bp} -to-Chl a relationship, we consider the role of the light conditions in the various layers of the water column, i.e., the productive, mixed, surface, and DCM layers. The vertical profiles of b_{bp} :Chl a and PAR were averaged within each of the four considered layers. For each layer and both variables, the median value was computed monthly and regionally (i.e., for each regime). For each layer and each regime, we determined the maximum observed PAR that was used to normalize the monthly median PAR values of the corresponding layer and regime (PAR $_{norm}$). Ultimately, for each layer and each regime, the monthly median PAR $_{norm}$ values were classified into four different intervals (0–0.25; 0.25–0.50; 0.50–0.75; 0.75–1), and the monthly averaged b_{bp} : Chl a values were assigned to one of these four PAR $_{norm}$ intervals.

Using the method of Uitz et al. (2006), an index of the phytoplankton community composition, based on the relative contributions of size classes to total chlorophyll a , was also computed from the surface Chl a values. We applied this procedure to the surface Chl a values from our BGC-Argo database that we further monthly averaged to finally obtain the relative contributions of microphytoplankton to the total chlorophyll a biomass for each bioregion within the 0- Z_{pd} layer.

3. Results

3.1. Overview of the BGC-Argo Database

A latitudinal decreasing gradient of surface Chl a is observed from the North Subpolar Gyre (NSPG) and Southern Ocean (SO) regimes to the subtropical (STG) regime with a median Chl a from ~ 1 mg m^{-3} to ~ 0.05 mg m^{-3} , respectively (Figure 2a). It is noteworthy that, in our data set where the South East Pacific Ocean is not represented, the South Atlantic Subtropical Gyre (SASTG) is the most oligotrophic bioregion, experiencing the lowest median Chl a (0.014 mg m^{-3}) and the highest median Z_{eu} (135 m). A west-to-east trophic gradient is observed in the Mediterranean Sea, with median surface Chl a values of 0.186 and 0.025 mg m^{-3} in the Northwestern Basin and the Levantine Sea, respectively (Figure 2a).

A similar pattern is observed in the surface particulate backscattering coefficient values (Figure 2b). Median surface b_{bp} values range between ~ 0.002 m^{-1} in NSPG and ~ 0.0003 m^{-1} in STG regime. In the Mediterranean Sea, the b_{bp} values vary over 1 order of magnitude, with maximum values found in the Northwestern Basin and minimum values in the Levantine Sea. The North Atlantic Transition Zone to Subtropical Equatorial Atlantic (EQNASTZ) bioregion exhibits particularly high values of b_{bp} compared to other STG regions (Figure 2a). The Z_{eu} values also show a latitudinal gradient (Figure 2c), with median values of ~ 50 m in NSPG and ~ 125 m in STG regimes. The median MLD shows a significant variability among the 24 bioregions (Figure 2d). The distribution of the MLD in the Mediterranean Sea is centered on a low median value of 23 m, but very large values (>250 m) are episodically observed in the Northwestern Mediterranean (NW_MED). The deepest mixed layers (median value of 98 m) are observed in the South Labrador Sea (SLAS_NASPG), and episodes of extremely deep mixed layers ($\sim 1,000$ m) are also recorded in the Labrador Sea (LAS_NASPG). The shallowest mixed layers are observed in the Black Sea (~ 20 m). It is also worth to notice that MLD values in STG are particularly stable and feature very few outliers.

3.2. Variability in the b_{bp} -to-Chl a Relationship at the Global Scale Within Distinct Layers of the Water Column

3.2.1. The Productive Layer

In this layer, the b_{bp} -to-Chl a relationship follows a power law ($R^2 = 0.74$; Figure 3a). Yet when data from different regimes and bioregions are considered separately, regional and seasonal patterns emerge. Bioregions of the subpolar NSPG and SO regimes (Figures 4a–4i) show a significant correlation between Chl a and b_{bp} with high R^2 (>0.60) and slope (i.e., exponent of the power law) always above 0.50 (except for the Norwegian Sea, Figure 4a). Minimal values of both Chl a and b_{bp} are encountered in winter whereas maximal values are reached in summer. Deviations from the global log-log linear model occur in some bioregions of the NSPG regime, e.g., in the Icelandic Basin (ICB_NASPG) in summer (Figure 4b) and are characterized by an abnormally high b_{bp} signal considering the observed Chl a levels. Such a deviation is found all year long in the Black Sea, where a correlation between Chl a and b_{bp} is no longer observable ($R^2 = 0.09$; Figure 4x).

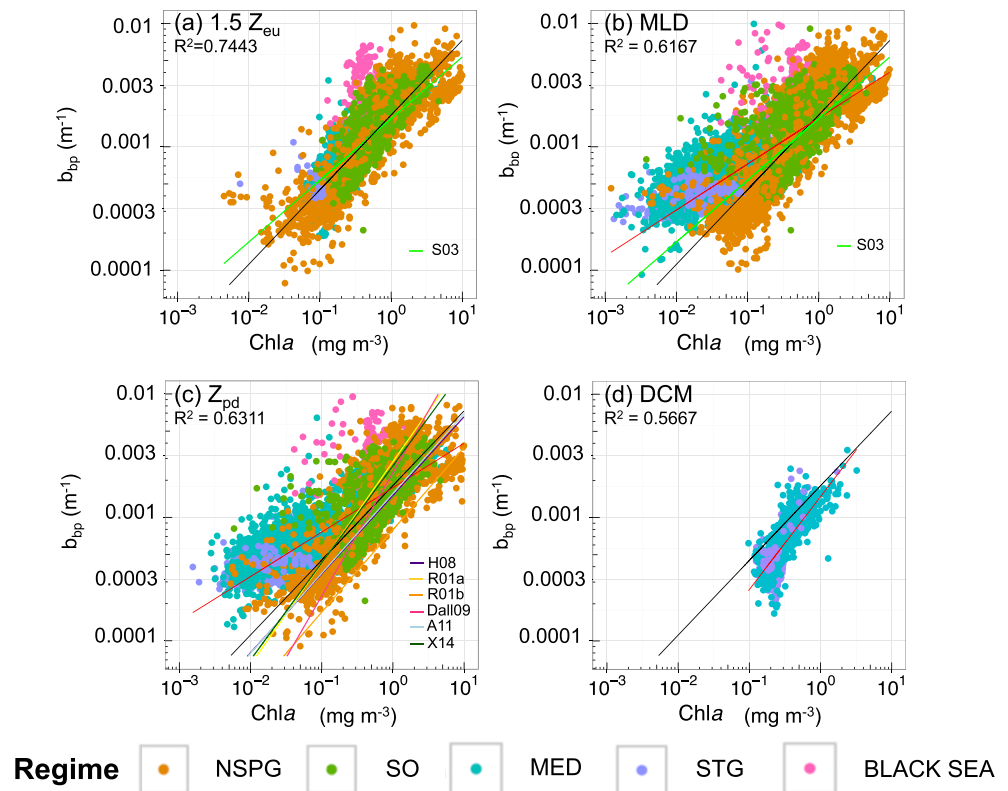


Figure 3. Log-log scatterplot of the particulate backscattering coefficient at 700 nm (b_{bp}) as a function of the chlorophyll a concentration (Chla) within (a) the productive layer comprised between the surface and $1.5Z_{eu}$, (b) the mixed layer, (c) the surface ($0-Z_{pd}$) layer, and (d) at the level of the deep chlorophyll maximum (DCM). The color code indicates the regime where the Biogeochemical-Argo data were collected. For each plot, the black line represents the relationship calculated over the productive layer ($0-1.5Z_{eu}$) while the red line corresponds to the regression model calculated over the considered layer. The other lines represent regression relationships from the literature summarized in Table 2.

In the Mediterranean Sea, the slope and R^2 decrease from the Northwestern Basin (NW_MED, Figure 4j) to the Levantine Sea (LEV_MED, Figure 4n), where Chla appears to be decoupled from b_{bp} . In the Mediterranean Sea, a seasonal pattern is noticeable principally in the NW_MED, where the highest values of Chla and b_{bp} are found in spring. Except for the South Atlantic Subtropical Transition Zone (SASTZ) that displays a steep slope and a high R^2 value (0.68 and 0.80, respectively), regions from the subtropical regime do not show any significant correlation between Chla and b_{bp} , featuring the lowest slope and R^2 values of the b_{bp} -to-Chla relationship (Figures 4o–4w). This clearly suggests a decoupling between those two properties. In these oligotrophic environments, different production regimes are delineated along the vertical axis in the upper and lower part of the euphotic zone. One may expect that the b_{bp} -to-Chla relationship will vary depending on the considered layer. In this perspective, we further investigate the behavior of the bio-optical properties in different layers of the water column, namely the mixed layer, the surface layer, and the DCM layer.

3.2.2. The Mixed and Surface Layers

The distribution of Chla and b_{bp} data for the surface and mixed layers shows similar patterns (Figures 3b and 3c). The distribution in the surface layer shows two distinct trends. With the exception of the Atlantic to Indian Southern Ocean (ATOI_SO) bioregion that shows an important dispersion of b_{bp} values during summer, the data collected in the NSPG and SO regimes and NW_MED bioregions exhibit a clear log-log linear covariation between Chla and b_{bp} associated with slopes above 0.3 and high R^2 (Figures 5a–5j), similarly to what is observed for the productive layer (Figures 3a and 4). In the subpolar NSPG and SO regimes, values of b_{bp} and Chla in the $0-Z_{pd}$ layer reach their maximal values in summer (Figures 5a–5i), whereas in the NW_MED, the highest values are recorded in spring (Figure 5j). Data from the subtropical regime (STG) form a separate cluster where Chla and b_{bp} are decoupled, with generally very low R^2 values. Chla values

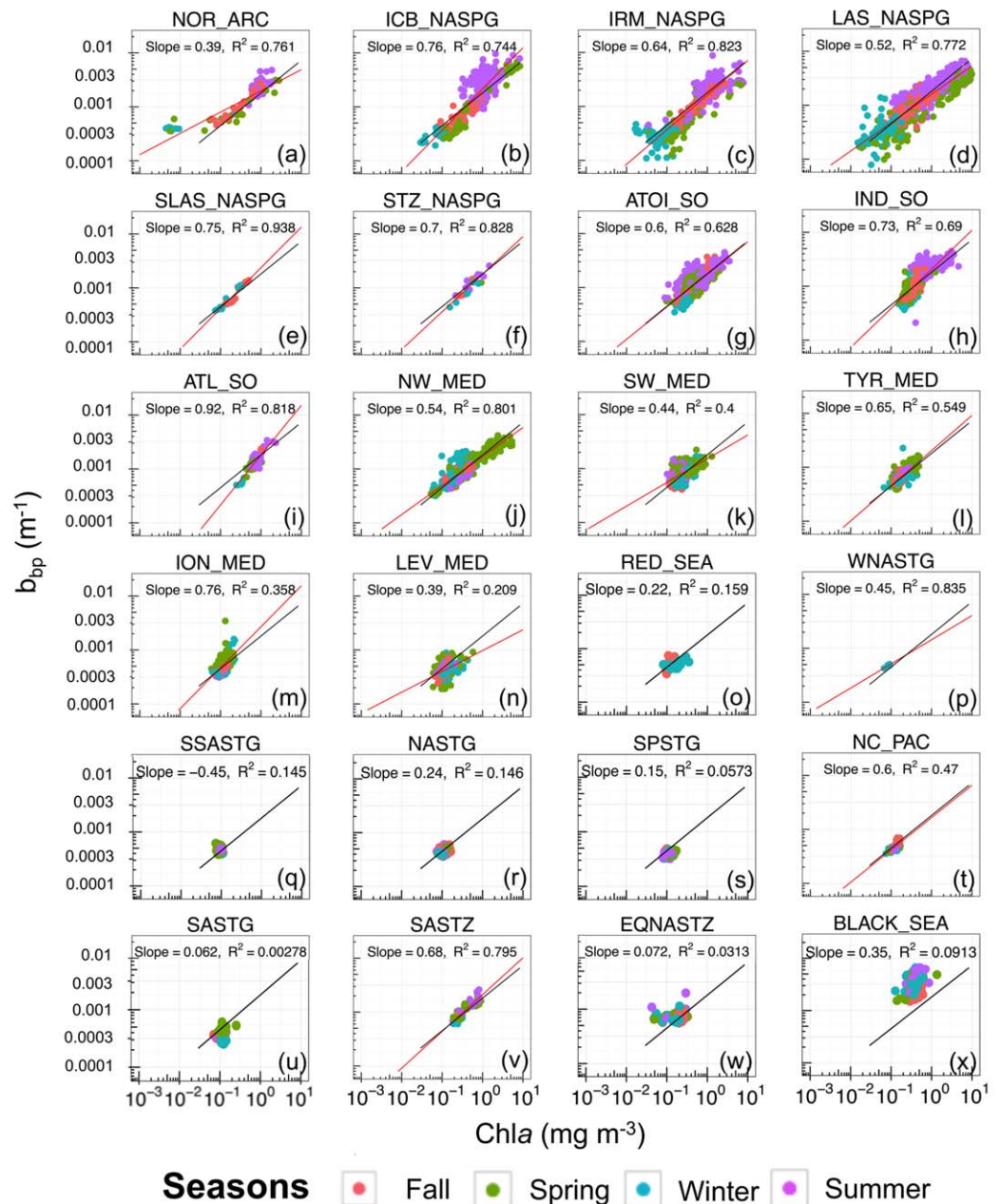


Figure 4. Log-log scatterplot of the particulate backscattering coefficient at 700 nm (b_{bp}) as a function of the chlorophyll *a* concentration ($Chla$) within the layer comprised between the surface and $1.5Z_{eu}$ for each bioregion. The color code indicates the seasons. The black line represents the average relationship calculated in this layer considering all bioregions and the red line corresponds to the regression model calculated for each bioregion considered here (when $R^2 > 0.2$).

encountered are almost always under 0.1 mg m^{-3} and the slope of the relationship remains under 0.2. Whereas b_{bp} values remain constant all over the seasons, a seasonal increase of $Chla$ is observable with noticeable higher winter values (Figures 5o–5w).

The MED Sea is characterized by a gradual decrease in the $Chla$ and b_{bp} covariation across a longitudinal trophic gradient (Figures 5j–5n) from the NW_MED (slope = 0.33, $R^2 = 0.66$) to the LEV_MED (slope = 0.15, $R^2 = 0.21$). The Eastern Mediterranean basin does not feature any spring maximum in $Chla$ and b_{bp} (Figures 5m and 5n). However, there is a noticeable winter increase in $Chla$ as reported also in the STG regime. Regarding the Black Sea bioregion, high values of both variables are observed and no seasonal pattern is noticed (Figure 5x), consistent with what is observed in the productive layer.

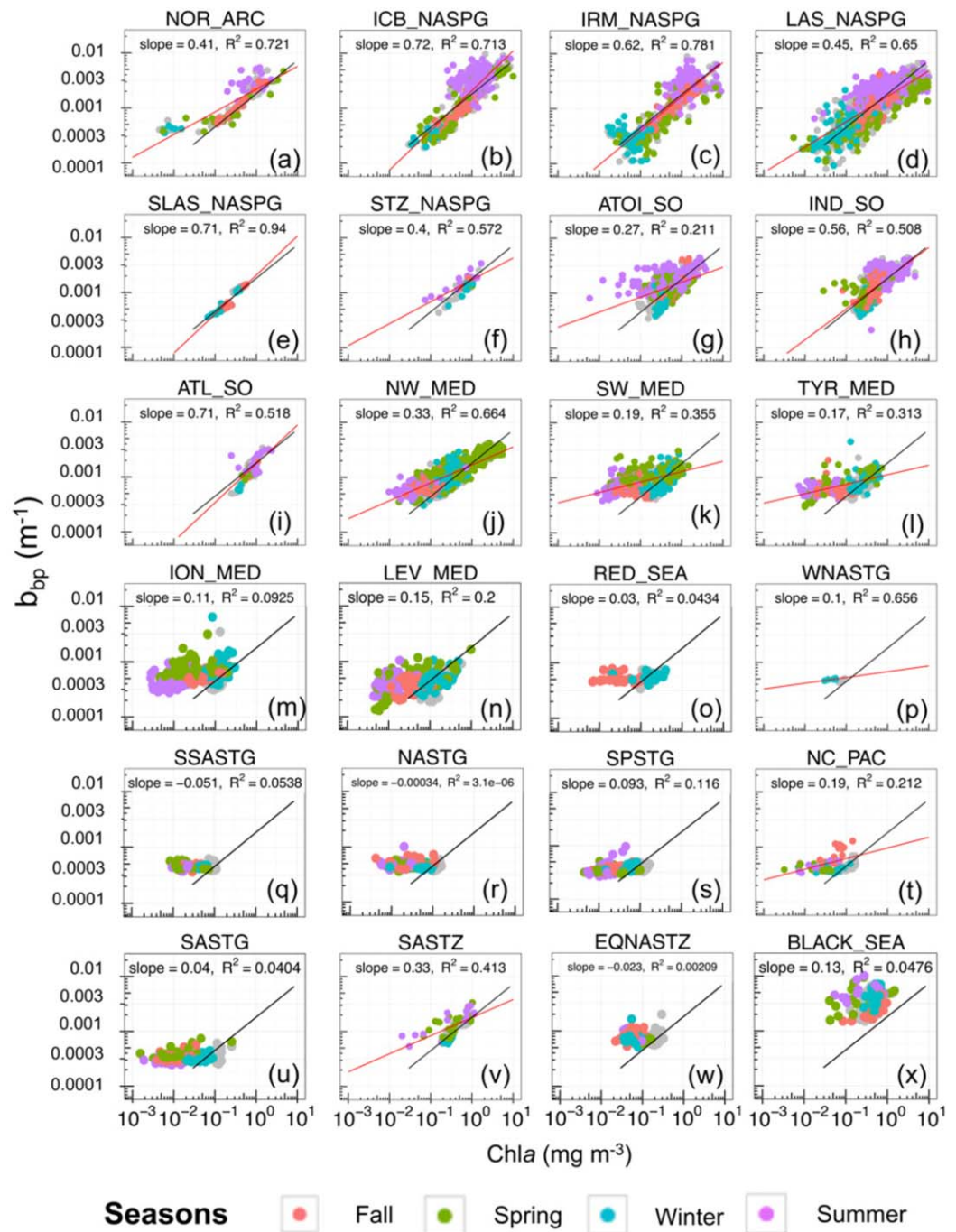


Figure 5. Log-log scatterplot of the particulate backscattering coefficient at 700 nm (b_{bp}) as a function of the chlorophyll *a* concentration (Chla) within the surface layer ($0-Z_{pd}$) for each bioregion. The color code indicates the seasons. For each plot, the black line represents the average relationship calculated for the surface layer ($0-Z_{pd}$) for the entire database while the red line is the regression model calculated for each bioregion (shown only if $R^2 > 0.2$). The data points for the productive layer are shown in grey color.

3.2.3. The Deep Chlorophyll Maximum Layer

The analysis of the b_{bp} -to-Chla relationship at the level of the DCM obviously considers only the seasonal or permanent stratified regimes (and bioregions) where a DCM occurs, i.e., the Mediterranean and subtropical regimes. The b_{bp} -to-Chla relationship in the DCM layer gradually deviates from the relationship established in the productive layer considering all bioregions (Figure 3d). Chla is systematically higher by a factor ~ 2

regardless of the bioregion and never reaches values below 0.1 mg m^{-3} (Figures 3d and B1 in electronic supporting information B).

The subset of data from this layer also shows two distinct trends in the b_{bp} -to- $Chla$ relationship, for $Chla$ values below or above 0.3 mg m^{-3} (Figure 3d). For $Chla > 0.3 \text{ mg m}^{-3}$, a positive correlation between b_{bp} and $Chla$ can be noticed, although with a large dispersion of the data around the regression line, whereas for $Chla < 0.3 \text{ mg m}^{-3}$, $Chla$ and b_{bp} exhibit a strong decoupling. The MED Sea (Figures B1a–B1e in electronic supporting information B) is characterized by a stronger covariation between $Chla$ and b_{bp} than the STG regime (Figures B1f–B1n in electronic supporting information B) ($R^2 = 0.53$ for NW_MED versus $R^2 = 0.10$ for SPSTG). In the Mediterranean Sea, DCMs are seasonal phenomena occurring essentially in summer or fall (e.g., Siokou-Frangou et al., 2010). A covariation between b_{bp} and $Chla$ occurs as soon as a DCM takes place, with maximum values of b_{bp} and $Chla$ encountered in summer when the DCM is the most pronounced, in both the western and eastern Mediterranean basins. On the opposite, in the STG regime where durable stratification takes place, DCMs appear as a permanent pattern. The b_{bp} and $Chla$ variations are decoupled and the highest values of both variables are recorded in spring or fall.

4. Discussion

The present analysis of a global BGC-Argo database indicates a general power relationship between b_{bp} and $Chla$ in the productive layer as well as in the surface and mixed layers. Nevertheless, the analysis of subsets of data suggests a large second-order variability around the global mean relationships, depending on the considered range of values in $Chla$ and b_{bp} , layer of the water column, region, or season. In this section, we investigate the sources of variability around the average b_{bp} -to- $Chla$ relationship in our database.

4.1. General Relationship Between $Chla$ and b_{bp}

The chlorophyll a concentration is the most commonly used proxy for the phytoplankton carbon biomass (Cullen, 1982; Siegel et al., 2013), whereas the particulate backscattering coefficient is considered as a proxy of the POC in open ocean (Balch et al., 2001; Cetinić et al., 2012; Dall'Olmo & Mork, 2014; Stramski et al., 1999) and provides information on the whole pool of particles, not specifically on phototrophic organisms. Over broad biomass gradients, the stock of POC covaries with phytoplankton biomass and hence b_{bp} and $Chla$ show substantial covariation. This is what is observed in the present study when the full database is considered (Figure 3a). This is also the case when we examine subsets of data from the NSPG and SO regimes that feature strong seasonality and show relatively constant relationships between b_{bp} and $Chla$ (Figures 3a–3c, 4a–4l, and 5a–5i). In such environments, an increase in the concentration of chlorophyll a is associated with an increase in b_{bp} . Such significant relationships between b_{bp} and $Chla$ have indeed been reported in several studies based on relatively large data sets (Huot et al., 2008) or measurements from seasonally dynamic systems (Antoine et al., 2011; Stramska et al., 2003; Xing et al., 2014). Our results corroborate these studies and yield a global relationship of the form $b_{bp}(700) = 0.00181 (\pm 0.000001) Chla^{0.605 (\pm 0.005)}$ for the productive layer.

Nevertheless, the b_{bp} -to- $Chla$ relationship is largely variable depending on the considered layer of the water column. Regarding the mixed and surface layers, our study suggests a general relationship with determination coefficients smaller than those calculated for the productive layer. The intercept (~ 0.0017) and more importantly the slope values (~ 0.36) associated with the surface layer are also lower than those associated with the productive layer (Table 3); hence, for a given level of b_{bp} , the $Chla$ is lower for the surface layer than predicted by the productive layer relationship. Empirical relationships of the literature previously established in various regions in the first few meters of the water column (Antoine et al., 2011; Dall'Olmo et al., 2009; Reynolds et al., 2001; Xing et al., 2014) always show steeper slope compared to our results for the surface layer (Table 2).

To our knowledge, the present study proposes the first analysis of the b_{bp} -to- $Chla$ relationship within the DCM layer. A significant relationship between b_{bp} and $Chla$ is observed and it is associated with the steepest slope, the highest RMSE and the lowest coefficient of determination in comparison with the other layers (Table 3). Thus, for the DCM layer, a given level of b_{bp} is associated with higher values of $Chla$ than predicted by the global relationship of the productive layer.

Table 2
Empirical Relationship Between the Particulate Backscattering Coefficient (b_{bp}) and the Concentration Of Chlorophyll a (Chl a) Previously Published in the Literature With the Corresponding Reference and Abbreviation, Region, and Layer of the Water Column Considered for Analysis

Empirical relationship	Region	Layer in the water column	Abbreviation	Reference
$b_{bp}(\lambda) = 0.0023 - 0.000005(\lambda - 550) \text{ Chl}a^{0.565 + 0.000486(\lambda - 550)}$	Eastern South Pacific	2/ $K_d(490)$	H08	Huot et al. (2008)
$b_{bp}(555) = 0.004 \text{ Chl}a^{0.822}$	Antarctic Polar Front	15 m	R01 a	Reynolds et al. (2001)
$b_{bp}(555) = 0.001 \text{ Chl}a^{0.667}$	Ross Sea	15 m	R01 b	Reynolds et al. (2001)
$b_{bp}(555) = 0.0019 \text{ Chl}a^{0.61}$	Polar North Atlantic	MLD	S03	Stramska et al. (2003)
$b_{bp}(526) = 0.00386 \text{ Chl}a$	Eastern Equatorial Pacific	Surface	Dall09	Dall'Olmo et al. (2009) modified in Xing et al. (2014)
$b_{bp}(532) = 0.003 \text{ Chl}a^{0.786}$	North Atlantic Subpolar Gyre	Z_{pd}	X14	Xing et al. (2014)
$b_{bp}(555) = 0.00197 \text{ Chl}a^{0.647}$	North-Western Mediterranean Sea and Santa Barbara Channel	Surface	All	Antoine et al. (2011)

In the next two sections, we will investigate the underlying processes leading to the existence or not of a relationship between b_{bp} and Chl a and explore the variability of this relationship along the vertical dimension, the seasons and the distinct bioregions of the different regimes. For this purpose, we will consider the behavior of the b_{bp} :Chl a ratio with respect to light conditions and phytoplankton community composition.

4.2. Influence of the Nature of the Particulate Assemblage on the b_{bp} -to-Chl a Relationship

Although the relationship between POC and b_{bp} is evident in some regions, the particulate backscattering coefficient is not a direct proxy of POC. It depends on several parameters such as the concentration of particles in the water column, their size distribution, shape, structure, and refractive index (Babin & Morel, 2003; Huot et al., 2007; Morel & Bricaud, 1986; Whitmire et al., 2010). The b_{bp} coefficient has been shown to be very sensitive to the presence of picophytoplankton as well as of nonalgal particles of the submicron size range (e.g., detritus, bacteria, and viruses), especially in oligotrophic waters (Ahn et al., 1992; Stramski et al., 2001; Vaillancourt et al., 2004), but also to particles up to 10 μm (Loisel et al., 2007).

In regions with substantial inputs of mineral particles, a shift toward enhanced b_{bp} values for a constant Chl a level occurs (Figures 4w and 4x, 5w and 5x). Substantial concentrations of mineral particles, submicrometer particles of Saharan origin, for example, have been shown to cause significant increases in the particulate backscattering signal (Claustre et al., 2002; Loisel et al., 2011; Prospero, 1996; Stramski et al., 2004). The EQNASTZ bioregion exhibits, for example, particularly high b_{bp} values compared to the low Chl a found in the surface layer (Figures 4w and 5w). This is not surprising considering that this region is located in the Equatorial North Atlantic dust belt (Kaufman et al., 2005). The Black Sea is also characterized by a higher b_{bp} signal than predicted from Chl a based on our global model (Figures 4x and 5x). This could be explained by the fact that this enclosed sea follows a coastal trophic regime and is strongly influenced by river runoff that may carry small and highly refractive lithogenic particles (Ludwig et al., 2009; Tanhua et al., 2013). Such an increase in backscattering signal may also be related to coccolithophorid blooms (Balch et al., 1996a). These small calcifying microalgae highly backscatter light due to their calcium carbonate shell and their presence could explain the episodically higher b_{bp} than predicted by the global regression model

Table 3
Empirical Relationship Obtained Between the Particulate Backscattering Coefficient (b_{bp}) and the Concentration of Chlorophyll a (Chl a) for the Different Layers of the Water Column Considered in This Study

Empirical relationship	Water column layer	R^2	RMSE	Number of data
$b_{bp}(700) = 0.00174 \text{ Chl}a^{0.360}$	0- Z_{pd}	0.6311	0.000942	5,253
$b_{bp}(700) = 0.00171 \text{ Chl}a^{0.373}$	0-MLD	0.6167	0.000932	8,743
$b_{bp}(700) = 0.00147 \text{ Chl}a^{0.753}$	DCM	0.5667	0.00104	1,628
$b_{bp}(700) = 0.00181 \text{ Chl}a^{0.605}$	0-1.5 Z_{eu}	0.7443	0.000967	5,250

Note. We also indicate the associated statistics: Root-mean-squared error (RMSE) and coefficient of determination R^2 for the significance level of $p < 0.001$.

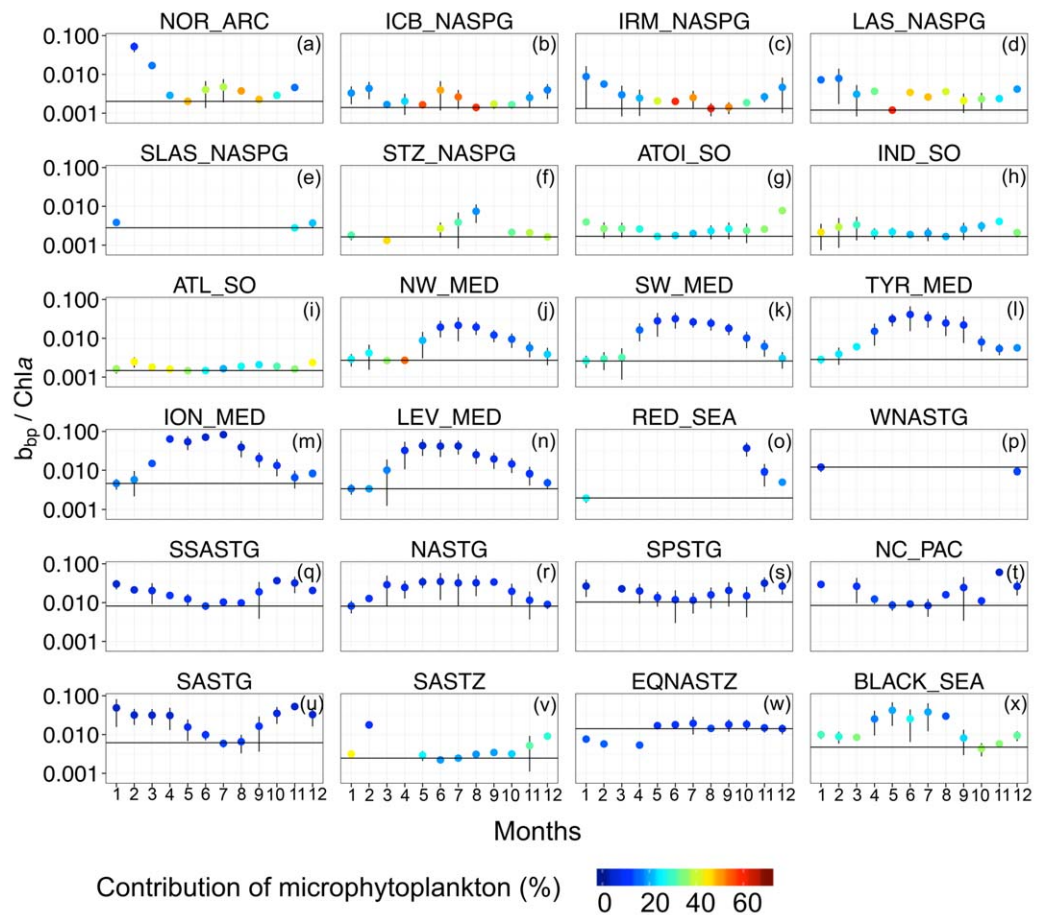


Figure 6. Monthly climatology of the $b_{bp}:Chla$ ratio within the surface layer ($0-Z_{pd}$). The color code indicates the fractional contribution of the microphytoplankton to the chlorophyll biomass associated with the entire phytoplankton assemblage, estimated from the Uitz et al. (2006) parameterization. In each figure, the horizontal black line shows the minimum value of the $b_{bp}:Chla$ ratio determined within each bioregion. The black lines represent the standard deviation for each data point.

particularly in the Black Sea where coccolithophorid blooms are frequently reported (Cokacar et al., 2001; Kopelevich et al., 2014) or in the Iceland Basin (Balch et al., 1996b; Holligan et al., 1993; Figure 4b or 5b).

Recently, the $b_{bp}:Chla$ ratio, proxy of the POC:Chla ratio (Álvarez et al., 2016; Behrenfeld et al., 2015; Westberry et al., 2016), has been used as an optical index of phytoplankton communities, with low values associated with a dominance of diatoms in the phytoplankton assemblage (Cetinić et al., 2012, 2015). Indeed, in open ocean waters, phytoplankton generally dominate the pool of particles in the water column. A shift toward higher or weaker b_{bp} values at a constant Chla level may be explained by changes in the phytoplankton community composition. However, in oligotrophic environments, nonalgal particles may represent a significant part of the particulate assemblage (Loisel et al., 2007; Stramski et al., 2004; Yentsch & Phinney, 1989). Indeed, a background of submicronic living biological cells such as viruses and bacteria or even non-living particles including detritus or inorganic particles could influence the $b_{bp}:Chla$ ratio (e.g., Claustre et al., 1999; Morel & Ahn, 1991; Stramski et al., 2001).

The lowest $b_{bp}:Chla$ values in our global database occur in summer in the NSPG and SO regimes (Figures 6a–6i) and are associated with large contributions (>40%) of microphytoplankton to the total Chla. This actually corroborates the hypothesis of Cetinić et al. (2012, 2015) that $b_{bp}:Chla$ can be considered as an optical index of the phytoplankton community composition. High values of the $b_{bp}:Chla$ ratio are associated with large contributions of picophytoplankton and nanophytoplankton to algal biomass and low values with diatom-dominated communities. The occurrence of microphytoplankton blooms of large-sized

phytoplankton community is indeed well known in the NSPG regime (Barton et al., 2015; Cetinić et al., 2015; Li, 2002) or in some productive regions of the Southern Ocean (Georges et al., 2014; Mendes et al., 2015; Uitz et al., 2009). Similarly, in the NW_MED bioregion, low $b_{bp}:Chla$ values are accompanied by large contributions of microphytoplankton during the spring bloom (Marty & Chiavérini, 2010; Mayot et al., 2016; Siokou-Frangou et al., 2010). On the opposite, high $b_{bp}:Chla$ values in summer are rather associated with dominant contributions of the picophytoplankton and nanophytoplankton to the total chlorophyll biomass (Figure 6j) and also possibly to a higher proportion of nonalgal particles, consistently with Navarro et al. (2014) or Sammartino et al. (2015).

In the rest of the Mediterranean Basin (SW_MED, TYR_MED and the Eastern Basin) (Figures 6k–6n) as well as in the subtropical regime, the phytoplankton biomass is essentially constant throughout the year with high $b_{bp}:Chla$ values in summer, lower values in winter, and a relatively constant picoplankton-dominated algal community (Figures 6o–6w; Dandonneau et al., 2004; Ras et al., 2008; Uitz et al., 2006). In this region, the seasonal cycle of the $b_{bp}:Chla$ ratio does not seem to be influenced at a first order by changes in phytoplankton community composition.

4.3. Influence of Photoacclimation on the b_{bp} -to- $Chla$ Relationship

The $Chla$ is an imperfect proxy of phytoplankton biomass that varies not only with phytoplankton carbon biomass but also with environmental conditions such as light, temperature, or nutrient availability (Babin et al., 1996; Cleveland et al., 1989; Geider et al., 1997). Phytoplankton cells adjust their intracellular $Chla$ in response to changes in light conditions through the process of photoacclimation (Dubinsky & Stambler, 2009; Eisner et al., 2003; Falkowski & Laroche, 1991; Lindley et al., 1995). Photoacclimation-induced variations in intracellular $Chla$ may cause large changes in the $Chla$ -to-carbon ratio (Behrenfeld et al., 2005; Geider, 1987; Sathyendranath et al., 2009) and, thus, changes in the b_{bp} -to- $Chla$ ratio (Behrenfeld & Boss, 2003; Siegel et al., 2005). In the upper oceanic layer of the water column, photoacclimation to high light may result in an increase in the b_{bp} -to- $Chla$ ratio whereas a decrease in this ratio occurs in DCM layers or in the upper layer during winter time in subpolar regimes (NSPG and SO) where photoacclimation to low light occurs.

The impact of light conditions on the $b_{bp}:Chla$ ratio in the different regimes is illustrated in Figure 7. Significant trends are observed in the different layers of the water column for all regimes except for the Black Sea. In the NSPG and SO regimes, the $b_{bp}:Chla$ ratio remains relatively constant with respect to the normalized PAR regardless of the considered layer of the water column (Figures 7a–7c). In contrast, the Mediterranean Sea and the subtropical gyres show a decoupling between b_{bp} and $Chla$ (Figures 5k–5w) so the $b_{bp}:Chla$ ratio in the productive, mixed or surface layer increases with an increase in the normalized PAR (Figures 7a–7c). The seasonal cycle of the $b_{bp}:Chla$ ratio in these regimes results from variations in $Chla$ whereas b_{bp} remains relatively constant over the seasons (not shown). Thus, our results suggest that the variability in the $b_{bp}:Chla$ ratio in the NSPG and SO regimes is not driven at first order by phytoplankton acclimation to light level even if such a process is known to occur at shorter temporal and spatial scales in those regimes (Behrenfeld et al., 2015; Lutz et al., 2003). On the opposite, in both the MED and STG regimes the $b_{bp}:Chla$ ratio variations are essentially driven by phytoplankton photoacclimation.

In these oligotrophic regimes, $Chla$ within the DCM layer is at least a factor of 2 higher than in the productive layer (Figure 6). In the lower part of the euphotic zone, phytoplankton cells hence adjust their intracellular $Chla$ to low light conditions, resulting in a decrease in the $b_{bp}:Chla$ ratio. In addition, the $b_{bp}:Chla$ ratio in this layer seems to remain constant within a regime regardless of absolute light conditions (Figure 7d). Actually, the absolute values of PAR essentially vary between 10 and 25 $\mu\text{mol quanta m}^{-2} \text{s}^{-1}$ in all the bioregions along the year with values exceeding 50 $\mu\text{mol quanta m}^{-2} \text{s}^{-1}$ only in the NW_MED and EQNASTZ bioregions. As reported by Letelier et al. (2004) and Mignot et al. (2014), the DCM may follow a given isolume along the seasonal cycle and is thus essentially light driven. Finally, we suggest that the relative homogeneity of both the environmental (PAR) conditions and phytoplankton community composition at the DCM level in subtropical regimes may explain the relative stability of the $b_{bp}:Chla$ values in this water column layer. In the Mediterranean Sea, in contrast, some studies evoke changes in phytoplankton communities in the DCM layer (Crombet et al., 2011) suggesting our results might be further explored when relevant data are available.

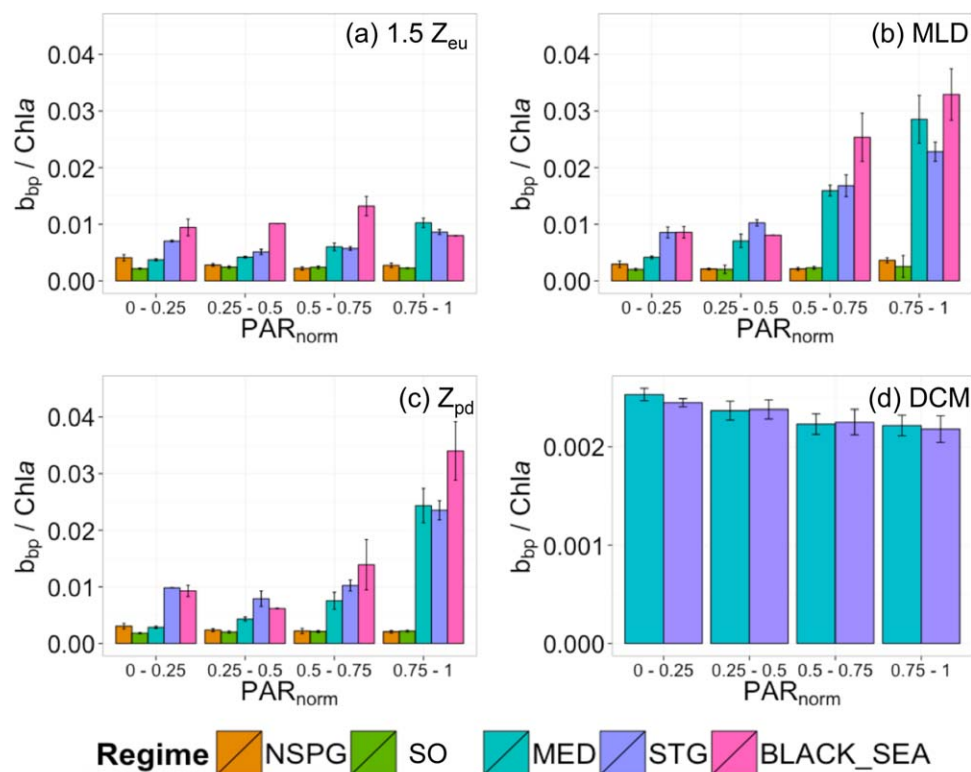


Figure 7. Histogram of the monthly median $b_{bp}:Chla$ ratio as a function of the normalized Photosynthetically Available Radiation (PAR_{norm}) for each regime within (a) the layer comprised between the surface and $1.5Z_{eu}$, (b) the mixed layer, (c) the surface layer, and (d) within the DCM layer. The color code indicates the regimes in which the BGC-Argo data were collected. Note the different y scale for Figure 7d compared to Figures 7a–7c. The black lines on the top of each bar represent the standard deviation.

4.4. Variability in the b_{bp} -to- $Chla$ Relationship Is Driven by a Combination of Factors

In the previous sections, we examined the processes that potentially drive the variability in the b_{bp} -to- $Chla$ relationship in the various oceanic regimes considered here.

In the subpolar regimes NSPG and SO, changes in the composition of the particle assemblage, phytoplankton communities in particular, are likely the first-order driver of the seasonal variability in the b_{bp} -to- $Chla$ ratio (Figure 8). In these regimes, the $b_{bp}:Chla$ ratio remains constant regardless of the light intensity in both the productive and surface layers suggesting that phytoplankton photoacclimation is likely not an important driver of the variability in the b_{bp} -to- $Chla$ relationship. We note, however, that in the SO other factors may come into play, such as the light-mixing regime or iron limitation (e.g., Blain et al., 2007, 2013; Boyd, 2002). On the opposite, in the subtropical regime, $Chla$ and b_{bp} are decoupled in the surface layer as well as in the DCM layer. Thus, photoacclimation seems to be the main process driving the vertical and seasonal variability of the b_{bp} -to- $Chla$ relationship, although a varying contribution of nonalgal particles to the particle pool cannot be excluded.

Whereas the subpolar and the subtropical regimes behave as a “biomass regime” and a “photoacclimation regime” (sensu Siegel et al., 2005), respectively, the Mediterranean Sea stands as an intermediate regime between these two end-members. The large number of data available in the Mediterranean allows us to describe this intermediate situation (Figure 8). The Mediterranean Sea appears as a more complex and variable system than the stable and resilient subtropical gyres. Along with the ongoing development of the global BGC-Argo program and associated float deployments, additional data collected in underrepresented regions will become available to make our database more robust and will help to improve our analysis. In the surface layer of the Mediterranean system, a high $b_{bp}:Chla$ ratio in summer might be attributed not only to (i) a background of submicronic living biological cells such as viruses and bacteria or large contribution of nonliving particles including detritus or inorganic particles (Bricaud et al., 2004; Claustre et al., 1999;

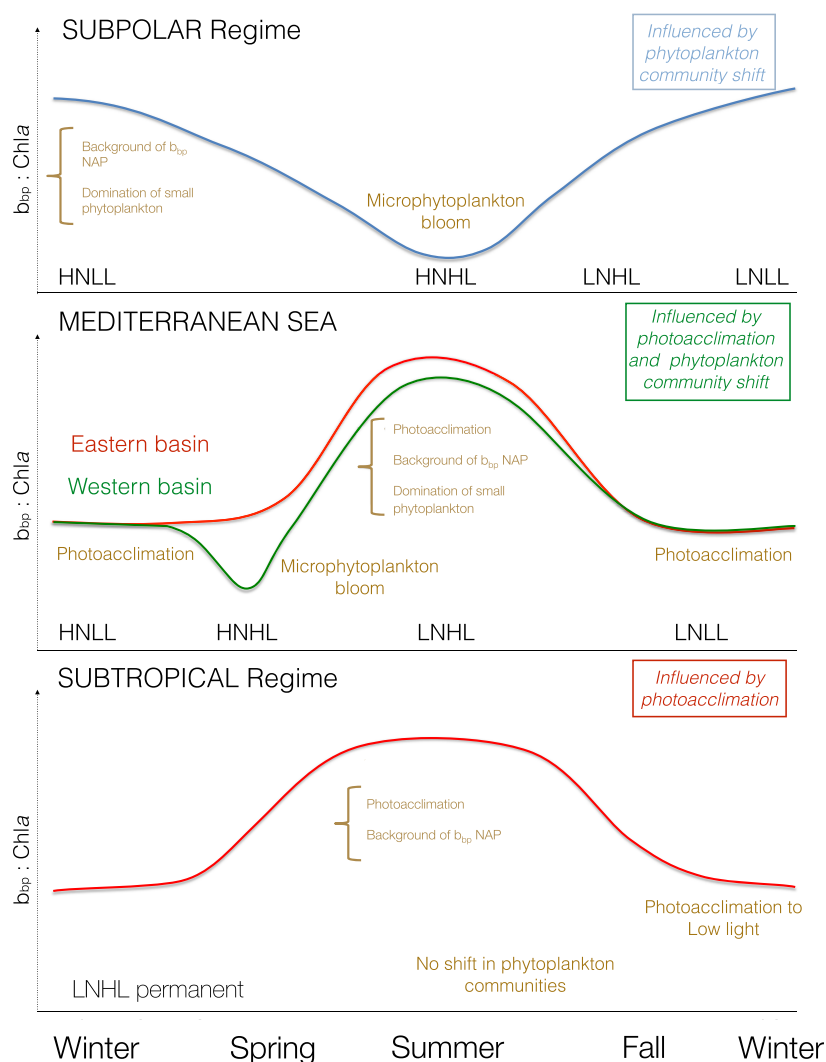


Figure 8. Conceptual scheme of the seasonal cycle of the $b_{bp}:Chla$ ratio in the surface layer of the ocean with potential factors explaining its variability. HNLL, High Nutrient Low Light; HNHL, High Nutrient High Light; LNHL, Low Nutrient High Light; LNLL, Low Nutrient Low Light.

Oubelkheir et al., 2005) or to (ii) photoacclimation of phytoplankton cells to high light conditions as suggested by Bellacicco et al. (2016), but also to (iii) a shift toward small phytoplankton dominated communities (picophytoplankton or nanophytoplankton) after the seasonal microphytoplankton bloom.

Following the longitudinal trophic gradient of the Mediterranean Sea, we observe a variation in the biogeochemical status of the DCM (Figures 1a–d in Supporting information A). The DCM may be attributed to low light photoacclimation similarly to the DCM observed in the STG regime. Yet under favorable light and nutrient conditions encountered in the Western Mediterranean basin, the DCM could result from a real biomass increase occurring at depth instead of a simple photoacclimation “artifact” (Beckmann & Hense, 2007; Cullen, 2014; Mignot et al., 2014; Winn et al., 1995). In such conditions referred to as “deep biomass maximum” (DBM), a concurrent increase in $Chla$ and POC associated with large phytoplankton cells leads to constantly low values of the $b_{bp}:Chla$ ratio (Figure 7d). Our results corroborate previous studies (Crombet et al., 2011; Latasa et al., 1992; Mignot et al., 2014) about the seasonal occurrence of a DBM in the Western Basin of Mediterranean Sea. This deep feature could actually represent a significant source of phytoplankton carbon biomass that is ignored by satellite ocean color sensors that only probe the surface layer of the water column.

Acknowledgments

This paper represents a contribution to the following research projects: remOcean (funded by the European Research Council, grant 246777), NAO5 (funded by the Agence Nationale de la Recherche in the frame of the French “Equipement d’avenir” program, grant ANR J11R107-F), the SOCLIM (Southern Ocean and climate) project supported by the French research program LEFE-CYBER of INSU-CNRS, the Climate Initiative of the foundation BNP Paribas and the French polar institute (IPEV), AtlantOS (funded by the European Union’s Horizon 2020 Research and Innovation program, grant 2014–633211), E-AIMS (funded by the European Commission’s FP7 project, grant 312642), U.K. Bio-Argo (funded by the British Natural Environment Research Council—NERC, grant NE/L012855/1), REOPTIMIZE (funded by the European Union’s Horizon 2020 Research and Innovation program, Marie Skłodowska-Curie grant 706781), Argo-Italy (funded by the Italian Ministry of Education, University and Research - MIUR), and the French Bio-Argo program (BGC-Argo France; funded by CNES-TOSCA, LEFE Cyber, and GMMC). We thank the PIs of several BGC-Argo floats missions and projects: Giorgio Dall’Olmo (Plymouth Marine Laboratory, United Kingdom; E-AIMS and U.K. Bio-Argo); Kjell-Arne Mork (Institute of Marine Research, Norway; E-AIMS); Violeta Slabakova (Bulgarian Academy of Sciences, Bulgaria; E-AIMS); Emil Stanev (University of Oldenburg, Germany; E-AIMS); Claire Lo Monaco (Laboratoire d’Océanographie et du Climat: Expérimentations et Approches Numériques); Pierre-Marie Poulain (National Institute of Oceanography and Experimental Geophysics, Italy; Argo-Italy); Sabrina Speich (Laboratoire de Météorologie Dynamique, France; LEFE-GMMC); Virginie Thierry (Ifremer, France; LEFE-GMMC); Pascal Conan (Observatoire Océanologique de Banyuls sur mer, France; LEFE-GMMC); Laurent Coppola (Laboratoire d’Océanographie de Villefranche, France; LEFE-GMMC); Anne Petrenko (Mediterranean Institute of Oceanography, France; LEFE-GMMC); and Jean-Baptiste Sallée (Laboratoire d’Océanographie et du Climat, France; LEFE-GMMC). Collin Roesler (Bowdoin College, USA) and Yannick Huot (University of Sherbrooke, Canada) are acknowledged for useful comments and fruitful discussion. We also thank the International Argo Program and the CORIOLIS project that contribute to make the data freely and publicly available. Data referring to Organelli et al. (2016a; <https://doi.org/10.17882/47142>) and Barbioux et al. (2017; <https://doi.org/10.17882/49388>) are freely available on SEANOE.

5. Conclusions

The main goal of the present study was to examine the variability of the relationship between the particulate backscattering coefficient and the chlorophyll *a* concentration over a broad range of oceanic conditions. Using an extensive BGC-Argo profiling float database, we investigated the sources of variability in this relationship with respect to the vertical dimension as well as on a seasonal and regional scale. In accordance with previous studies (Antoine et al., 2011; Dall’Olmo et al., 2009; Huot et al., 2008; Reynolds et al., 2001; Stramska et al., 2003; Xing et al., 2014) and consistently with the so-called “bio-optical assumption” (Siegel et al., 2005; Smith & Baker, 1978b), a general covariation between b_{bp} and Chl*a* is observed at a global scale in the productive layer of the water column (0–1.5 Z_{eu}). Although this covariation seems to be permanent in subpolar regimes in relation with large-amplitude phytoplankton biomass seasonal cycles (Boss & Behrenfeld, 2010; Henson et al., 2006; Lacour et al., 2015), several nuances have been revealed according to the season, considered layer of the water column and bioregion. We suggest that the b_{bp} :Chl*a* ratio, proxy of the C:Chl*a* ratio (Behrenfeld et al., 2015; Westberry et al., 2016), can be used either as an index of the nature (composition and size) of the particle assemblage in a “biomass regime” (NSPG and SO regimes and Western Mediterranean basin) or as a photophysiological index in a “photoacclimation regime” (STG regime and Eastern Mediterranean basin).

The present analysis provides insights into the coupling between major proxies of the POC and phytoplankton biomass in key regimes encountered in the world’s open oceans. It points to the strong potential of the recently available global BGC-Argo float database to address regional or seasonal nuances in first-order relationships that have been established in the past on admittedly restricted data sets. In addition, this study stresses out the large variability in the b_{bp} -to-Chl*a* relationship, which is critical to the bio-optical modeling of the b_{bp} coefficient in several semiempirical ocean color models (Garver & Siegel, 1997; Lee et al., 2002; Maritorena et al., 2002). Indeed, bio-optical and reflectance models require detailed knowledge and parameterization of the average trends in the inherent optical properties, especially in open ocean waters where these trends can be related to Chl*a*. Although the analysis of the impact of such variability on ocean color modeling is out of the scope of the present paper, we expect our analysis to be potentially useful in the context of applications to ocean color. Finally, as the amount of BGC-float data will continue to increase, it will be possible to reassess the variability of bio-optical relationships and to establish new “global” standards and regional parameterizations.

References

- Ahn, Y.-H., Bricaud, A., & Morel, A. (1992). Light backscattering efficiency and related properties of some phytoplankters. *Deep Sea Research Part A: Oceanographic Research Papers*, 39(11–12), 1835–1855.
- Álvarez, E., Morán, X. A. G., López-Urrutia, Á., & Nogueira, E. (2016). Size-dependent photoacclimation of the phytoplankton community in temperate shelf waters (southern Bay of Biscay). *Marine Ecology Progress Series*, 543, 73–87. <https://doi.org/10.3354/meps11580>
- Antoine, D., Siegel, D. A., Kostadinov, T., Maritorena, S., Nelson, N. B., Gentili, B., . . . Guillocheau, N. (2011). Variability in optical particle backscattering in contrasting bio-optical oceanic regimes. *Limnology and Oceanography*, 56(3), 955–973. <https://doi.org/10.4319/lo.2011.56.3.0955>
- Babin, M., Morel, A., Fournier-Sicre, V., & Fell, F. (2003). Light scattering properties of marine particles in coastal and open ocean waters as related to the particle mass concentration. *Limnology and Oceanography*, 48(2), 843–859. <https://doi.org/10.4319/lo.2003.48.2.0843>
- Babin, M., Morel, A., & Gentili, B. (1996). Remote sensing of sea surface Sun-induced chlorophyll fluorescence: Consequences of natural variations in the optical characteristics of phytoplankton and the quantum yield of chlorophyll *a* fluorescence. *International Journal of Remote Sensing*, 17(12), 2417–2448.
- Balch, W. M., Drapeau, D. T., Fritz, J. J., Bowler, B. C., & Nolan, J. (2001). Optical backscattering in the Arabian Sea—Continuous underway measurements of particulate inorganic and organic carbon. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 48(11), 2423–2452. [https://doi.org/10.1016/S0967-0637\(01\)00025-5](https://doi.org/10.1016/S0967-0637(01)00025-5)
- Balch, W. M., Kilpatrick, K. A., Holligan, P., Harbour, D., & Fernandez, E. (1996a). The 1991 coccolithophore bloom in the central North Atlantic. 2. Relating optics to coccolith concentration. *Limnology and Oceanography*, 41(8), 1684–1696. <https://doi.org/10.4319/lo.1996.41.8.1684>
- Balch, W. M., Kilpatrick, K. A., & Trees, C. C. (1996b). The 1991 coccolithophore bloom in the central North Atlantic: I. Optical properties and factors affecting their distribution. *Limnology and Oceanography*, 41(8), 1669–1683.
- Barbioux, M., Organelli, E., Claustre, H., Schmechtig, C., Poteau, A., Boss, E., . . . Xing, X. (2017). A global database of vertical profiles derived from Biogeochemical Argo float measurements for biogeochemical and bio-optical applications. SEANOE. <https://doi.org/10.17882/49388>
- Barton, A. D., Lozier, M. S., & Williams, R. G. (2015). Physical controls of variability in North Atlantic phytoplankton communities. *Limnology and Oceanography*, 60(1), 181–197. <https://doi.org/10.1002/lno.10011>
- Beckmann, A., & Hense, I. (2007). Beneath the surface: Characteristics of oceanic ecosystems under weak mixing conditions—A theoretical investigation. *Progress in Oceanography*, 75(4), 771–796. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2007.09.002>
- Behrenfeld, M. J., & Boss, E. (2003). The beam attenuation to chlorophyll ratio: An optical index of phytoplankton physiology in the surface ocean? *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 50(12), 1537–1549. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2003.09.002>

- Behrenfeld, M. J., Boss, E., Siegel, D. A., & Shea, D. M. (2005). Carbon-based ocean productivity and phytoplankton physiology from space. *Global Biogeochemical Cycles*, 19(1). <https://doi.org/10.1029/2004GB002299>
- Behrenfeld, M. J., O'Malley, R. T., Boss, E. S., Westberry, T. K., Graff, J. R., Halsey, K. H., . . . Brown, M. B. (2015). Reevaluating ocean warming impacts on global phytoplankton. *Nature Climate Change*, 6(3), 323–330. <https://doi.org/10.1038/nclimate2838>
- Bellacicco, M., Volpe, G., Colella, S., Pitarch, J., & Santoleri, R. (2016). Role of photoacclimation on phytoplankton's seasonal cycle in the Mediterranean Sea through satellite ocean color data. *Remote Sensing of Environment*, 184, 595–604. <https://doi.org/10.1016/j.rse.2016.08.004>
- Biogeochemical-Argo Planning Group. (2016). In H. Claustre & K. Johnson (Eds.), *The scientific rationale, design, and implementation plan for a Biogeochemical-Argo float array* (Report). <https://doi.org/10.13155/46601>
- Birge, R. T. (1939). The propagation of errors. *American Journal of Physics*, 7(6), 351–357. <https://doi.org/10.1119/1.1991484>
- Bishop, J. K. B. (2009). Autonomous observations of the ocean biological carbon pump. *Oceanography*, 22(2), 182–193. <https://doi.org/10.5670/oceanog.2011.65>
- Blain, S., Quéguiner, B., Armand, L., Belviso, S., Bombled, B., Bopp, L., . . . Wagener, T. (2007). Effect of natural iron fertilization on carbon sequestration in the Southern Ocean. *Nature*, 446(7139), 1070–1074. <https://doi.org/10.1038/nature05700>
- Blain, S., Renaut, S., Xing, X., Claustre, H., & Guinet, C. (2013). Instrumented elephant seals reveal the seasonality in chlorophyll and light-mixing regime in the iron-fertilized Southern Ocean. *Geophysical Research Letters*, 40(24), 6368–6372. <https://doi.org/10.1002/2013GL058065>
- Boss, E., & Behrenfeld, M. (2010). In situ evaluation of the initiation of the North Atlantic phytoplankton bloom. *Geophysical Research Letters*, 37, L18603. <https://doi.org/10.1029/2010GL044174>
- Boss, E., & Pegau, W. S. (2001). Relationship of light scattering at an angle in the backward direction to the backscattering coefficient. *Applied Optics*, 40(30), 5503–5507. <https://doi.org/10.1364/AO.40.005503>
- Boyd, P. W. (2002). Environmental factors controlling phytoplankton processes in the Southern Ocean. *Journal of Phycology*, 38(5), 844–861. <https://doi.org/10.1046/j.1529-8817.2002.t01-1-01203.x>
- Brairner, K. E., & Gregg, M. C. (1995). Surface mixed and mixing layer depths. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 42(9), 1521–1543.
- Bricaud, A., Claustre, H., Ras, J., & Oubelkheir, K. (2004). Natural variability of phytoplanktonic absorption in oceanic waters: Influence of the size structure of algal populations. *Journal of Geophysical Research*, 109(C11). <https://doi.org/10.1029/2004JC002419>
- Bricaud, A., Roesler, C., & Zaneveld, J. R. V. (1995). In situ methods for measuring the inherent optical properties of ocean waters. *Limnology and Oceanography*, 40(2), 393–410. <https://doi.org/10.4319/lo.1995.40.2.0393>
- Briggs, N., Perry, M. J., Cetinić, I., Lee, C., D'Asaro, E., Gray, A. M., & Rehm, E. (2011). High-resolution observations of aggregate flux during a sub-polar North Atlantic spring bloom. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 58(10), 1031–1039. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2011.07.007>
- Brown, C. A., Huot, Y., Werdell, P. J., Gentili, B., & Claustre, H. (2008). The origin and global distribution of second order variability in satellite ocean color and its potential applications to algorithm development. *Remote Sensing of Environment*, 112(12), 4186–4203. <https://doi.org/10.1016/j.rse.2008.06.008>
- Cetinić, I., Perry, M. J., Briggs, N. T., Kallin, E., D'Asaro, E. A., & Lee, C. M. (2012). Particulate organic carbon and inherent optical properties during 2008 North Atlantic Bloom Experiment. *Journal of Geophysical Research*, 117(C6). <https://doi.org/10.1029/2011JC007771>
- Cetinić, I., Perry, M. J., D'Asaro, E., Briggs, N., Poulton, N., Sieracki, M. E., & Lee, C. M. (2015). A simple optical index shows spatial and temporal heterogeneity in phytoplankton community composition during the 2008 North Atlantic Bloom Experiment. *Biogeosciences*, 12(7), 2179–2194. <https://doi.org/10.5194/bg-12-2179-2015>
- Claustre, H., Bishop, J., Boss, E., Bernard, S., Berthon, J.-F., Coatanoan, C., . . . Uitz, J. (2010). *Bio-optical profiling floats as new observational tools for biogeochemical and ecosystem studies: Potential synergies with ocean color remote sensing*. Paper presented at Proceedings of the OceanObs'09: Sustained Ocean Observations and Information for Society Conference, ESA Publication WPP-306, Venice, Italy, September 21–25. <https://doi.org/10.5270/OceanObs09.cwp.17>
- Claustre, H., Morel, A., Babin, M., Cailliau, C., Marie, D., Marty, J.-C., . . . Vault, D. (1999). Variability in particle attenuation and chlorophyll fluorescence in the tropical Pacific: Scales, patterns, and biogeochemical implications. *Journal of Geophysical Research*, 104(C2), 3401–3422.
- Claustre, H., Morel, A., Hooker, S. B., Babin, M., Antoine, D., Oubelkheir, K., . . . Maritorea, S. (2002). Is desert dust making oligotrophic waters greener? *Geophysical Research Letters*, 29(10). <https://doi.org/10.1029/2001GL014056>
- Cleveland, J. S., Perry, M. J., Kiefer, D. A., & Talbot, M. C. (1989). Maximal quantum yield of photosynthesis in the northwest Sargasso Sea. *Journal of Marine Research*, 47(4), 869–886.
- Cokacar, T., Kubilay, N., & Oguz, T. (2001). Structure of *Emiliania huxleyi* blooms in the Black Sea surface waters as detected by SeaWiFS imagery. *Geophysical Research Letters*, 28(24), 4607–4610. <https://doi.org/10.1029/2001GL013770>
- Crombet, Y., Leblanc, K., Queguiner, B., Moutin, T., Rimmelin, P., Ras, J., . . . Pujo-Pay, M. (2011). Deep silicon maxima in the stratified oligotrophic Mediterranean Sea. *Biogeosciences*, 8(2), 459–475. <https://doi.org/10.5194/bg-8-459-2011>
- Cullen, J. J. (1982). The deep chlorophyll maximum: Comparing vertical profiles of chlorophyll *a*. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 39(5), 791–803.
- Cullen, J. J. (2014). Subsurface chlorophyll maximum layers: Enduring enigma or mystery solved? *Annual Review of Marine Science*, 7, 207–239. <https://doi.org/10.1146/annurev-marine-010213-135111>
- Dall'Olmo, G., & Mork, K. A. (2014). Carbon export by small particles in the Norwegian Sea. *Geophysical Research Letters*, 41(8), 2921–2927. <https://doi.org/10.1002/2014GL059244>
- Dall'Olmo, G., Westberry, T. K., Behrenfeld, M. J., Boss, E., & Slade, W. H. (2009). Significant contribution of large particles to optical backscattering in the open ocean. *Biogeosciences*, 6(6), 947–967. <https://doi.org/10.5194/bg-6-947-2009>
- Dandonneau, Y., Deschamps, P.-Y., Nicolas, J.-M., Loisel, H., Blanchot, J., Montel, Y., . . . Bécu, G. (2004). Seasonal and interannual variability of ocean color and composition of phytoplankton communities in the North Atlantic, equatorial Pacific and South Pacific. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 51(1–3), 303–318. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2003.07.018>
- de Boyer Montégut, C. (2004). Mixed layer depth over the global ocean: An examination of profile data and a profile-based climatology. *Journal of Geophysical Research*, 109(C12). <https://doi.org/10.1029/2004JC002378>
- Dickey, T. D. (2003). Emerging ocean observations for interdisciplinary data assimilation systems. *Journal of Marine Systems*, 40–41, 5–48. [https://doi.org/10.1016/S0924-7963\(03\)00011-3](https://doi.org/10.1016/S0924-7963(03)00011-3)
- Dubinsky, Z., & Stambler, N. (2009). Photoacclimation processes in phytoplankton: Mechanisms, consequences, and applications. *Aquatic Microbial Ecology*, 56(2–3), 163–176. <https://doi.org/10.3354/ame01345>

- Eisner, L. B., Twardowski, M. S., Cowles, T. J., & Perry, M. J. (2003). Resolving phytoplankton photoprotective: Photosynthetic carotenoid ratios on fine scales using in situ spectral absorption measurements. *Limnology and Oceanography*, *48*(2), 632–646. <https://doi.org/10.4319/lo.2003.48.2.0632>
- Falkowski, P. G., & Laroche, J. (1991). Acclimation to spectral irradiance in algae. *Journal of Phycology*, *27*(1), 8–14. <https://doi.org/10.1111/j.0022-3646.1991.00008.x>
- Flory, E. N., Hill, P. S., Milligan, T. G., & Grant, J. (2004). The relationship between flocculation and backscatter during a spring phytoplankton bloom. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, *51*(2), 213–223. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2003.09.012>
- Gardner, W. D., Mishonov, A. V., & Richardson, M. J. (2006). Global POC concentrations from in-situ and satellite data. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, *53*(5–7), 718–740. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2006.01.029>
- Garver, S. A., & Siegel, D. A. (1997). Inherent optical property inversion of ocean color spectra and its biogeochemical interpretation: 1. Time series from the Sargasso Sea. *Journal of Geophysical Research*, *102*(C8), 607–625.
- Geider, R. J. (1987). Light and temperature dependence of the carbon to chlorophyll *a* ratio in microalgae and cyanobacteria: Implications for physiology and growth of phytoplankton. *New Phytologist*, *106*(1), 1–34.
- Geider, R. J. (1993). Quantitative phytoplankton physiology: Implications for primary production and phytoplankton growth. *ICES Marine Science Symposium*, *197*, 52–62.
- Geider, R. J., MacIntyre, H. L., & 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*(1–3), 187–200. <https://doi.org/10.3354/meps148187>
- Georges, C., Monchy, S., Genitsaris, S., & Christaki, U. (2014). Protist community composition during early phytoplankton blooms in the naturally iron-fertilized Kerguelen area (Southern Ocean). *Biogeosciences*, *11*(20), 5847–5863. <https://doi.org/10.5194/bg-11-5847-2014>
- Gordon, H. R., & McCluney, W. R. (1975). Estimation of the depth of sunlight penetration in the sea for remote sensing. *Applied Optics*, *14*(2), 413–416. <https://doi.org/10.1364/AO.14.000413>
- Gordon, R., Brown, O. B., Evans, H., Brown, W., Smith, C., Baker, K., & Clark, D. K. (1988). A semianalytic radiance model of ocean color. *Journal of Geophysical Research*, *93*(D9), 10909–10924.
- Graff, J. R., Milligan, A. J., & Behrenfeld, M. J. (2012). The measurement of phytoplankton biomass using flow-cytometric sorting and elemental analysis of carbon. *Limnology and Oceanography: Methods*, *10*(11), 910–920. <https://doi.org/10.4319/lom.2012.10.910>
- Graff, J. R., Westberry, T. K., Milligan, A. J., Brown, M. B., Dall’Olmo, G., Van Dongen-Vogels, V., . . . Behrenfeld, M. J. (2015). Analytical phytoplankton carbon measurements spanning diverse ecosystems. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, *102*, 16–25. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2015.04.006>
- Halsey, K. H., & Jones, B. M. (2015). Phytoplankton strategies for photosynthetic energy allocation. *Annual Review of Marine Science*, *7*, 265–297. <https://doi.org/10.1146/annurev-marine-010814-015813>
- Henson, S. A., Robinson, I., Allen, J. T., & Waniek, J. J. (2006). Effect of meteorological conditions on interannual variability in timing and magnitude of the spring bloom in the Irminger Basin, North Atlantic. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, *53*(10), 1601–1615. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2006.07.009>
- Holligan, P. M., Fernández, E., Aiken, J., Balch, W. M., Boyd, P., Burkill, P. H., . . . van der Wal, P. (1993). A biogeochemical study of the coccolithophore, *Emiliania huxleyi*, in the North Atlantic. *Global Biogeochemical Cycles*, *7*(4), 879–900.
- Honjo, S., Eglinton, T. I., Taylor, C. D., Ulmer, K. M., Sievert, S. M., Bracher, A., . . . Repeta, D. J. (2014). Understanding the role of the biological pump in the global carbon cycle: An imperative for ocean science. *Oceanography*, *27*(3), 10–16. <https://doi.org/10.5670/oceanog.2014.78>
- Huot, Y., & Antoine, D. (2016). Remote sensing reflectance anomalies in the ocean. *Remote Sensing of Environment*, *184*, 101–111. <https://doi.org/10.1016/j.rse.2016.06.002>
- Huot, Y., Babin, M., Bruyant, F., Grob, C., Twardowski, M. S., Claustre, H., & To, C. (2007). Relationship between photosynthetic parameters and different proxies of phytoplankton biomass in the subtropical ocean. *Biogeosciences*, *4*(5), 853–868. <https://doi.org/10.5194/bg-4-853-2007>
- Huot, Y., Morel, A., Twardowski, M. S., Stramski, D., & Reynolds, R. A. (2008). Particle optical backscattering along a chlorophyll gradient in the upper layer of the eastern South Pacific Ocean. *Biogeosciences*, *5*, 495–507. <https://doi.org/10.5194/bg-5-495-2008>
- IOCCG. (2011). Bio-optical sensors on Argo floats. In H. Claustre (Ed.), *Reports of the International Ocean-Colour Coordinating Group*, No. 11. Dartmouth, Canada.
- Johnson, K., & Claustre, H. (2016). Bringing Biogeochemistry into the Argo Age. *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 1–7. <https://doi.org/10.1029/2016EO062427>
- Kaufman, Y. J., Koren, I., Remer, L. A., Tanré, D., Ginoux, P., & Fan, S. (2005). Dust transport and deposition observed from the Terra-Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS) spacecraft over the Atlantic Ocean. *Journal of Geophysical Research*, *110*(D10). <https://doi.org/10.1029/2003JD004436>
- Kiefer, D. A., Diego, S., & Jolla, L. (1973). Chlorophyll *a* fluorescence in marine centric diatoms: Responses of chloroplasts to light and nutrient stress. *Marine Biology*, *23*(1), 39–46.
- Kopelevich, O., Burenkov, V., Sheberstov, S., Vazyulya, S., Kravchishina, M., Pautova, L., . . . Grigoriev, A. (2014). Satellite monitoring of coccolithophore blooms in the Black Sea from ocean color data. *Remote Sensing of Environment*, *146*, 113–123. <https://doi.org/10.1016/j.rse.2013.09.009>
- Ku, H. H. (1966). Notes on the use of propagation of error formulas. *Journal of Research of the National Bureau of Standards, Section C: Engineering and Instrumentation*, *70*(4), 263. <https://doi.org/10.6028/jres.070C.025>
- Lacour, L., Claustre, H., Prieur, L., & D’Ortenzio, F. (2015). Phytoplankton biomass cycles in the North Atlantic Subpolar Gyre: A similar mechanism for two different blooms in the Labrador Sea. *Geophysical Research Letters*, *42*, 5403–5410. <https://doi.org/10.1002/2015GL064540>
- Latasa, M., Estrada, M., & Delgado, M. (1992). Plankton pigment relationships in the Northwestern Mediterranean during stratification. *Marine Ecology Progress Series*, *88*, 61–73.
- Lee, Z., Carder, K. L., & Arnone, R. A. (2002). Deriving inherent optical properties from water color: A multiband quasi-analytical algorithm for optically deep waters. *Applied Optics*, *41*(27), 5755–5772. <https://doi.org/10.1364/AO.41.005755>
- Legendre, L., Rivkin, R. B., Weinbauer, M. G., Guidi, L., & Uitz, J. (2015). The microbial carbon pump concept: Potential biogeochemical significance in the globally changing ocean. *Progress in Oceanography*, *134*, 432–450. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2015.01.008>
- Letelier, R. M., Karl, D. M., Abbott, M. R., & Bidigare, R. R. (2004). Light driven seasonal patterns of chlorophyll and nitrate in the lower euphotic zone of the North Pacific Subtropical Gyre. *Limnology and Oceanography*, *49*(2), 508–519. <https://doi.org/10.4319/lo.2004.49.2.0508>

- Lewis, M. R., Cullen, J. J., & Platt, T. (1983). Phytoplankton and thermal structure in the upper ocean: Consequences of nonuniformity in chlorophyll profile. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 88(C4), 2565–2570. <https://doi.org/10.1029/JC088iC04p02565>
- Li, W. K. W. (2002). Macroecological patterns of phytoplankton in the northwestern North Atlantic Ocean. *Nature*, 419(6903), 154–157. <https://doi.org/10.1038/nature00994>
- Lindley, S. T., Bidigare, R. R., & Barber, R. T. (1995). Phytoplankton photosynthesis parameters along 140°W in the equatorial Pacific. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 42(2–3), 441–463.
- Loisel, H., Mériaux, X., Berthon, J.-F., & Poteau, A. (2007). Investigation of the optical backscattering to scattering ratio of marine particles in relation to their biogeochemical composition in the eastern English Channel and southern North Sea. *Limnology and Oceanography*, 52(2), 739–752. <https://doi.org/10.4319/lo.2007.52.2.0739>
- Loisel, H., & Morel, A. (1998). Light scattering and chlorophyll concentration in case 1 waters: A reexamination. *Limnology and Oceanography*, 43(5), 847–858. <https://doi.org/10.4319/lo.1998.43.5.0847>
- Loisel, H., Nicolas, J.-M., Deschamps, P.-Y., & Frouin, R. (2002). Seasonal and inter-annual variability of particulate organic matter in the global ocean. *Geophysical Research Letters*, 29(24). <https://doi.org/10.2955/2002GL015948>
- Loisel, H., Vantrepotte, V., Norkvist, K., Mériaux, X., Kheireddine, M., Ras, J., . . . Moutin, T. (2011). Characterization of the bio-optical anomaly and diurnal variability of particulate matter, as seen from scattering and backscattering coefficients, in ultra-oligotrophic eddies of the Mediterranean Sea. *Biogeosciences*, 8(11), 3295–3317. <https://doi.org/10.5194/bg-8-3295-2011>
- Ludwig, W., Dumont, E., Meybeck, M., & Heussner, S. (2009). River discharges of water and nutrients to the Mediterranean and Black Sea: Major drivers for ecosystem changes during past and future decades? *Progress in Oceanography*, 60(3–4), 199–217. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2009.02.001>
- Lutz, V. A., Sathyendranath, S., Head, E. J. H., & Li, W. K. W. (2003). Variability in pigment composition and optical characteristics of phytoplankton in the Labrador Sea and the Central North Atlantic. *Marine Ecology Progress Series*, 260, 1–18. <https://doi.org/10.3354/meps260001>
- MacIntyre, H. L., Kana, T. M., Anning, T., & Geider, R. J. (2002). Photoacclimation of photosynthesis irradiance response curves and photosynthetic pigments in microalgae and cyanobacteria. *Journal of Phycology*, 38(1), 17–38. <https://doi.org/10.1046/j.1529-8817.2002.00094.x>
- Maritorena, S., Siegel, D. A., & Peterson, A. R. (2002). Optimization of a semi-analytical ocean color model for global-scale applications. *Applied Optics*, 41(15), 2705–2714. <https://doi.org/10.1364/AO.41.002705>
- Marty, J. C., & Chiavérini, J. (2010). Hydrological changes in the Ligurian Sea (NW Mediterranean, DYFAMED site) during 1995–2007 and biogeochemical consequences. *Biogeosciences*, 7(7), 2117–2128. <https://doi.org/10.5194/bg-7-2117-2010>
- Mayot, N., D'Ortenzio, F., D'Alcalá, M. R., Lavigne, H., & Claustre, H. (2016). Interannual variability of the Mediterranean trophic regimes from ocean color satellites. *Biogeosciences*, 13(6), 1901–1917. <https://doi.org/10.5194/bg-13-1901-2016>
- Mendes, C. R. B., Kerr, R., Tavano, V. M., Cavalheiro, F. A., Garcia, C. A. E., Dessai, D. R. G., & Anilkumar, N. (2015). Cross-front phytoplankton pigments and chemotaxonomic groups in the Indian sector of the Southern Ocean. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 118, 221–232. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2015.01.003>
- 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. *Global Biogeochemical Cycles*, 28, 1–21. <https://doi.org/10.1002/2013GB004781>
- Mitchell, B. G. (1992). Predictive bio-optical relationships for polar oceans and marginal ice zones. *Journal of Marine Systems*, 3(1–2), 91–105. [https://doi.org/10.1016/0924-7963\(92\)90032-4](https://doi.org/10.1016/0924-7963(92)90032-4)
- Mitchell, B. G., & Holm-Hansen, O. (1991). Bio-optical properties of Antarctic Peninsula waters: Differentiation from temperate ocean models. *Deep Sea Research Part A: Oceanographic Research Papers*, 38(8–9), 1009–1028. [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(91\)90094-V](https://doi.org/10.1016/0198-0149(91)90094-V)
- Morel, A., & Ahn, Y. (1991). Optics of heterotrophic nanoflagellates and ciliates: A tentative assessment of their scattering role in oceanic waters compared to those of bacterial and algal cells. *Journal of Marine Research*, 49(1), 177–202.
- Morel, A., & Berthon, J.-F. (1989). Surface pigments, algal biomass profiles, and potential production of the euphotic layer: Relationships re-investigated in view of remote-sensing applications. *Limnology and Oceanography*, 34(8), 1545–1562. <https://doi.org/10.4319/lo.1989.34.8.1545>
- Morel, A., & Bricaud, A. (1986). Inherent optical properties of algal cells including picoplankton: Theoretical and experimental results. *Canadian Bulletin of Fisheries and Aquatic Sciences*, 214, 521–559.
- Morel, A., Claustre, H., Antoine, D., & Gentili, B. (2007). Natural variability of bio-optical properties in Case 1 waters: Attenuation and reflectance within the visible and near-UV spectral domains, as observed in South Pacific and Mediterranean waters. *Biogeosciences*, 4(4), 913–925. <https://doi.org/10.5194/bg-4-913-2007>
- Morel, A., & Maritorena, S. (2001). Bio-optical properties of oceanic waters: A reappraisal. *Journal of Geophysical Research*, 106(C4), 7163–7180. <https://doi.org/10.1029/2000JC000319>
- Navarro, G., Alvain, S., Vantrepotte, V., & Huertas, I. E. (2014). Identification of dominant phytoplankton functional types in the Mediterranean Sea based on a regionalized remote sensing approach. *Remote Sensing of Environment*, 152, 557–575. <https://doi.org/10.1016/j.rse.2014.06.029>
- Organelli, E., Barbioux, M., Claustre, H., Schmechtig, C., Poteau, A., Bricaud, A., . . . Dall'Olmo, G. (2016a). A global bio-optical database derived from Biogeochemical Argo float measurements within the layer of interest for field and remote ocean colour applications. SEANO. <https://doi.org/10.17882/47142>
- Organelli, E., Barbioux, M., Claustre, H., Schmechtig, C., Poteau, A., Bricaud, A., . . . Xing, X. (2017b). Two databases derived from BGC-Argo float measurements for marine biogeochemical and bio-optical applications. *Earth System Science Data*, 9, 861–880. <https://doi.org/10.5194/essd-9-861-2017>
- Organelli, E., Claustre, H., Bricaud, A., Schmechtig, C., Poteau, A., Xing, X., . . . Vellucci, V. (2016b). A novel near real-time quality-control procedure for radiometric profiles measured by Bio-Argo floats: Protocols and performances. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 33, 937–951. <https://doi.org/10.1175/JTECH-D-15-0193.1>
- Organelli, E., Claustre, H., Bricaud, A., Barbioux, M., Uitz, J., D'Ortenzio, F., & Dall'Olmo, G. (2017a). Bio-optical anomalies in the world's oceans: An investigation on the diffuse attenuation coefficients for downward irradiance derived from Biogeochemical Argo float measurements. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 122, 3543–3564. <https://doi.org/10.1002/2016JC012629>
- Oubelkheir, K., Claustre, H., Sciandra, A., & Babin, M. (2005). Bio-optical and biogeochemical properties of different trophic regimes in oceanic waters. *Limnology and Oceanography*, 50(6), 1795–1809. <https://doi.org/10.4319/lo.2005.50.6.1795>
- Proctor, C. W., & Roesler, C. S. (2010). New insights on obtaining phytoplankton concentration and composition from in situ multispectral Chlorophyll fluorescence. *Limnology and Oceanography: Methods*, 8(12), 695–708. <https://doi.org/10.4319/lom.2010.8.695>
- Prospero, J. M. (1996). The atmospheric transport of particles to the ocean. *SCOPE—Scientific Committee on Problems of the Environment, International Council of Scientific Unions*, 57, 19–52.

- Ras, J., Claustre, H., & Uitz, J. (2008). Spatial variability of phytoplankton pigment distributions in the Subtropical South Pacific Ocean: Comparison between in situ and predicted data. *Biogeosciences*, 5(2), 353–369. <https://doi.org/10.5194/bg-5-353-2008>
- Reynolds, R. A., Stramski, D., & Mitchell, B. G. (2001). A chlorophyll-dependent semianalytical reflectance model derived from field measurements of absorption and backscattering coefficients within the Southern Ocean. *Journal of Geophysical Research*, 106(C4), 7125–7138. <https://doi.org/10.1029/1999JC000311>
- Riser, S. C., & Johnson, K. S. (2008). Net production of oxygen in the subtropical ocean. *Nature*, 451(7176), 323–325. <https://doi.org/10.1038/nature06441>
- Roesler, C., Uitz, J., Claustre, H., Boss, E., Xing, X., Organelli, E., . . . Barbieux, M. (2017). Recommendations for obtaining unbiased chlorophyll estimates from in situ chlorophyll fluorometers: A global analysis of WET Labs ECO sensors. *Limnology and Oceanography: Methods*, 15(6), 572–585. <https://doi.org/10.1002/lom3.10185>
- Roesler, C. S., & Barnard, A. H. (2013). Optical proxy for phytoplankton biomass in the absence of photophysiology: Rethinking the absorption line height. *Methods in Oceanography*, 7, 79–94. <https://doi.org/10.1016/j.mio.2013.12.003>
- Sammartino, M., Di Cicco, A., Marullo, S., & Santoleri, R. (2015). Spatio-temporal variability of micro-, nano- and pico-phytoplankton in the Mediterranean Sea from satellite ocean colour data of SeaWiFS. *Ocean Science*, 11(5), 759–778. <https://doi.org/10.5194/os-11-759-2015>
- Sathyendranath, S., Stuart, V., Nair, A., Oka, K., Nakane, T., Bouman, H., . . . Platt, T. (2009). Carbon-to-chlorophyll ratio and growth rate of phytoplankton in the sea. *Marine Ecology Progress Series*, 383, 73–84. <https://doi.org/10.3354/meps07998>
- Schmechtig, C., Claustre, H., Poteau, A., & D'Ortenzio, F. (2014). *Bio-Argo quality control manual for the chlorophyll-a concentration* (p. 1–13). Argo Data Management. <https://doi.org/10.13155/35385>
- Schmechtig, C., Poteau, A., Claustre, H., D'Ortenzio, F., Dall'Olmo, G., & Boss, E. (2016). *Processing Bio-Argo particle backscattering at the DAC level Version* (p. 1–13). Argo Data Management. <https://doi.org/10.13155/39459>
- Siegel, D. A., Behrenfeld, M. J., Maritorena, S., McClain, C. R., Antoine, D., Bailey, S. W., . . . Yoder, J. A. (2013). Regional to global assessments of phytoplankton dynamics from the SeaWiFS mission. *Remote Sensing of Environment*, 135, 77–91. <https://doi.org/10.1016/j.rse.2013.03.025>
- Siegel, D. A., Maritorena, S., Nelson, N. B., & Behrenfeld, M. J. (2005). Independence and interdependencies among global ocean color properties: Reassessing the bio-optical assumption. *Journal of Geophysical Research*, 110(C7). <https://doi.org/10.1029/2004JC002527>
- Siokou-Frangou, I., Christaki, U., Mazzocchi, M. G., Montresor, M., Ribera D'Alcalá, M., Vaqué, D., & Zingone, A. (2010). Plankton in the open Mediterranean Sea: A review. *Biogeosciences*, 7(5), 1543–1586. <https://doi.org/10.5194/bg-7-1543-2010>
- Smith, R. C., & Baker, K. S. (1978a). Optical classification of natural waters. *Limnology and Oceanography*, 23(2), 260–267. <https://doi.org/10.4319/lo.1978.23.2.0260>
- Smith, R. C., & Baker, K. S. (1978b). The bio-optical state of ocean waters and remote sensing. *Limnology and Oceanography*, 23(2), 247–259. <https://doi.org/10.4319/lo.1978.23.2.0247>
- Staehr, P. A., Henriksen, P., & Markager, S. (2002). Photoacclimation of four marine phytoplankton species to irradiance and nutrient availability. *Marine Ecology Progress Series*, 238, 47–59. <https://doi.org/10.3354/meps238047>
- Stramska, M., Stramski, D., Hapter, R., Kaczmarek, S., & Ston, J. (2003). Bio-optical relationships and ocean color algorithms for the north polar region of the Atlantic. *Journal of Geophysical Research*, 108(C5), 2156–2202. <https://doi.org/10.1029/2001JC001195>
- Stramski, D., Boss, E., Bogucki, D., & Voss, K. J. (2004). The role of seawater constituents in light backscattering in the ocean. *Progress in Oceanography*, 61(1), 27–56. <https://doi.org/10.1016/j.jpocean.2004.07.001>
- Stramski, D., Bricaud, A., & Morel, A. (2001). Modeling the inherent optical properties of the ocean based on the detailed composition of the planktonic community. *Applied Optics*, 40(18), 2929–2945. <https://doi.org/10.1364/AO.40.002929>
- Stramski, D., Reynolds, R. A., Babin, M., Kaczmarek, S., Lewis, M. R., Röttgers, R., . . . Claustre, H. (2008). Relationships between the surface concentration of particulate organic carbon and optical properties in the eastern South Pacific and eastern Atlantic Oceans. *Biogeosciences*, 5(1), 171–201. <https://doi.org/10.5194/bg-5-171-2008>
- Stramski, D., Reynolds, R. A., Kahru, M., & Mitchell, B. G. (1999). Estimation of particulate organic carbon in the ocean from satellite remote sensing. *Science*, 285(5425), 239–242.
- Sullivan, J., Twardowski, M., Ronald, S., Zaneveld, J. V., & Moore, C. C. (2013). Measuring optical backscattering in water. In A. A. Kokhanovsky (Ed.), *Light scattering reviews* 7, 189–224. Berlin, Germany: Springer.
- Szeto, M., Werdell, P. J., Moore, T. S., & Campbell, J. W. (2011). Are the world's oceans optically different? *Journal of Geophysical Research*, 116(C7). <https://doi.org/10.1029/2011JC007230>
- Tanhua, T., Hainbucher, D., Schroeder, K., Cardin, V., Álvarez, M., & Civitarese, G. (2013). The Mediterranean Sea system: A review and an introduction to the special issue. *Ocean Science*, 9(5), 789–803. <https://doi.org/10.5194/os-9-789-2013>
- Taylor, J. R., & Ferrari, R. (2010). Buoyancy and wind-driven convection at mixed layer density fronts. *Journal of Physical Oceanography*, 40(6), 1222–1242. <https://doi.org/10.1175/2010JPO4365.1>
- Uitz, J., Claustre, H., Griffiths, F. B., Ras, J., Garcia, N., & Sandroni, V. (2009). A phytoplankton class-specific primary production model applied to the Kerguelen Islands region (Southern Ocean). *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 56(4), 541–560. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2008.11.006>
- Uitz, J., Claustre, H., Morel, A., & Hooker, S. B. (2006). Vertical distribution of phytoplankton communities in open ocean: An assessment based on surface chlorophyll. *Journal of Geophysical Research*, 111(C8). <https://doi.org/10.1029/2005JC003207>
- Vaillancourt, R. D., Brown, C. W., Guillard, R. R. L., & Balch, W. M. (2004). Light backscattering properties of marine phytoplankton: Relationships to cell size, chemical composition and taxonomy. *Journal of Plankton Research*, 26(2), 191–212. <https://doi.org/10.1093/plankt/fbh012>
- Volk, T., & Hoffert, M. I. (1985). Ocean carbon pumps: Analysis of relative strengths and efficiencies in ocean-driven atmospheric CO₂ changes. In E. T. Sundquist & W. S. Broecker (Eds.), *The carbon cycle and atmospheric CO₂: Natural variations Archean to present, geophysical monograph series* (Vol. 32, pp. 99–110). Washington, DC: American Geophysical Union.
- Westberry, T. K., Schultz, P., Behrenfeld, M. J., Dunne, J. P., Hiscock, M. R., Maritorena, S., . . . Siegel, D. A. (2016). Annual cycles of phytoplankton biomass in the subarctic Atlantic and Pacific Ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 30(2), 175–190. <https://doi.org/10.1002/2015GB005276>
- Whitmire, A. L., Pegau, W. S., Karp-Boss, L., Boss, E., & Cowles, T. J. (2010). Spectral backscattering properties of marine phytoplankton cultures. *Optics Express*, 18(14), 15073–15093. <https://doi.org/10.1364/OE.18.015073>
- Winn, C. D., Campbell, L., Christian, J. R., Letelier, R. M., Hebel, D. V., Dore, J. E., . . . Karl, D. M. (1995). Seasonal variability in the phytoplankton community of the North Pacific Subtropical Gyre. *Global Biogeochemical Cycles*, 9(4), 605–620. <https://doi.org/10.1029/95GB02149>
- Wong, A., Keeley, R., & Carval, T. (2013). *Argo quality control manual* (p. 1–50). Argo Data Management. <https://doi.org/10.13155/33951>
- Xing, X., Claustre, H., Blain, S., D'Ortenzio, F., Antoine, D., Ras, J., & Guinet, C. (2012). Quenching correction for in vivo chlorophyll fluorescence acquired by autonomous platforms: A case study with instrumented elephant seals in the Kerguelen region (Southern Ocean). *Limnology and Oceanography*, 10(7), 483–495. <https://doi.org/10.4319/lom.2012.10.483>

- Xing, X., Claustre, H., Boss, E., Roesler, C., Organelli, E., Poteau, A., . . . D'Ortenzio, F. (2016). Correction of profiles of in-situ chlorophyll fluorometry for the contribution of fluorescence originating from non-algal matter. *Limnology and Oceanography: Methods*, *15*(1), 80–93. <https://doi.org/10.1002/lom3.10144>
- Xing, X., Claustre, H., Uitz, J., Mignot, A., Poteau, A., & Wang, H. (2014). Seasonal variations of bio-optical properties and their interrelationships observed by Bio-Argo floats in the subpolar North Atlantic. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, *119*(10), 7372–7388. <https://doi.org/10.1002/2014JC010189>
- Xing, X., Morel, A., Claustre, H., Antoine, D., D'Ortenzio, F., Poteau, A., & Mignot, A. (2011). Combined processing and mutual interpretation of radiometry and fluorimetry from autonomous profiling Bio-Argo floats: Chlorophyll *a* retrieval. *Journal of Geophysical Research*, *116*(C6). <https://doi.org/10.1029/2010JC006899>
- Yentsch, C. S., & Phinney, D. A. (1989). A bridge between ocean optics and microbial ecology. *Limnology and Oceanography*, *34*(8), 1694–1705. <https://doi.org/10.4319/lo.1989.34.8.1694>
- Zhang, X., Hu, L., & He, M.-X. (2009). Scattering by pure seawater: Effect of salinity. *Optics Express*, *17*(7), 5698–5710. <https://doi.org/10.1364/OE.17.012685>

CHAPITRE 4

Caractérisation bio-optique du maximum de subsurface de chlorophylle en Mer Méditerranée

A word cloud diagram with 'MAXIMUM PROFOND DE CHLOROPHYLLE' at the bottom. Other words are arranged around it: 'MÉDITERRANÉE' (large, left), 'CLASSIFICATION' (top left), 'PHOTOACCLIMATATION' (bottom left), 'BIOMASSE PHYTOPLANCTONIQUE' (diagonal, center), 'BIOGÉOCHIMIE' (diagonal, bottom right), 'MESURES IN SITU' (top right), and 'FACTEURS ENVIRONNEMENTAUX' (middle right).

CLASSIFICATION

MÉDITERRANÉE

PHOTOACCLIMATATION

BIOMASSE PHYTOPLANCTONIQUE

BIOGÉOCHIMIE

MESURES IN SITU

FACTEURS ENVIRONNEMENTAUX

MAXIMUM PROFOND DE CHLOROPHYLLE

Table des matières

I.	RESUME DE L'ETUDE	85
II.	ARTICLE EN REVISION DANS BIOGEOSCIENCES	87

CHAPITRE 4 :

CARACTERISATION BIO-OPTIQUE DU MAXIMUM DE SUBSURFACE DE CHLOROPHYLLE EN MER MEDITERRANEE

I. RESUME DE L'ETUDE

L'effort intensif d'observation biogéochimique qui y a été fourni au cours des dernières années ainsi que son caractère « d'océan miniature » font de la Mer Méditerranée une région idéale pour l'étude de la dynamique spatio-temporelle de la biomasse phytoplanctonique. Cette mer présentant un gradient ouest-est d'oligotrophie (Dugdale et Wilkerson, 1988 ; Bethoux et al, 1992 ; Antoine et al, 1995 ; Bosc et al, 2004 ; D'Ortenzio et Ribera d'Alcalà, 2009) est, saisonnièrement ou de façon quasi-permanente, marquée par la présence de maxima de chlorophylle de subsurface (SCMs) (Kimor et al. 1987; Estrada et al. 1993; Videau et al. 1994; Siokou-Frangou et al. 2010; Lavigne et al. 2015). Ces SCMs résultent souvent de la photoacclimation des organismes phytoplanctoniques qui induit une augmentation de la Chla intracellulaire en réponse à de faibles éclaircissements (Kiefer et al. 1976; Cullen & Eppley 1981; Winn et al. 1995; Fennel & Boss 2003; Dubinsky & Stambler 2009). Cependant, certaines études ont montré que les SCMs peuvent être, épisodiquement ou saisonnièrement, associés à une réelle augmentation de biomasse phytoplanctonique (Furuya 1990; Winn et al. 1995; Letelier et al. 2004; Beckmann & Hense 2007). Situés dans la couche de subsurface de la colonne d'eau, c'est-à-dire au-dessous de la couche de surface échantillonnée par les satellites de couleur de l'océan, les SCMs sont difficiles à observer à une résolution spatio-temporelle adéquate et leur impact biogéochimique reste méconnu. Pourtant, les SCMs pourraient constituer une source non négligeable de biomasse carbonée et leur contribution à la production primaire globale pourrait ainsi être sous-estimée.

La communauté bio-optique a récemment développé des flotteurs profileurs autonomes qui collectent des profils verticaux *in situ* de propriétés biogéochimiques telles que la fluorescence de la chlorophylle *a*, un indicateur de la concentration de chlorophylle *a* (Chla), et le coefficient de rétrodiffusion des particules (b_{bp}), un indicateur du stock de carbone organique particulaire (POC). Les propriétés physico-chimiques telles que la concentration en nitrates ($[NO_3^-]$) ou l'éclairement disponible pour la photosynthèse (PAR), essentielles pour comprendre le fonctionnement des SCMs, sont également mesurées de manière simultanée. Trente-six flotteurs profileurs BioGeochemical-Argo (BGC-Argo) ont été déployés en Méditerranée de 2012 à 2017, fournissant une base de données de 4050 profils multi-variés *in situ*. Cette vaste base de données nous donne l'occasion unique de mieux comprendre la distribution verticale et la variabilité saisonnière de la biomasse phytoplanctonique dans la couche de subsurface et de mieux caractériser les mécanismes impliqués dans la mise en place des SCMs. Notre étude vise ainsi à répondre à deux questions principales : (1) Quels sont les différents types de SCMs en Méditerranée ? ; (2) Quels facteurs environnementaux contrôlent la présence et la dynamique des différents types de SCMs dans cette région ?

Pour répondre à ces questions, trois approches complémentaires ont été utilisées. Tout d'abord, dans le but d'identifier les principaux mécanismes de contrôle des SCMs dans les différentes régions de la Mer Méditerranée, la variabilité spatiale et saisonnière des propriétés biogéochimiques (Chla et b_{bp}) et des conditions environnementales au niveau des SCMs a été analysée à l'échelle climatologique. À l'aide d'une

méthode statistique, une classification des profils verticaux de Chl_a et de b_{bp} rencontrés au cours d'un cycle annuel dans les différentes régions de la Méditerranée a ensuite été réalisée. Cette approche nous a permis de quantifier la fréquence d'occurrence de différents types de SCMs dans cinq régions spécifiques du bassin méditerranéen. Enfin, à l'aide de deux flotteurs BGC-Argo déployés dans le Golfe du Lion et la Mer Levantine, nous avons réalisé une étude de cas de deux régimes contrastés et étudié les conditions environnementales qui contrôlent la présence des SCMs dans ces deux régions.

Nos résultats indiquent la présence récurrente de SBMs en Méditerranée occidentale. Dans ces régions, nous observons que les nitrates ne sont pas systématiquement limitants au niveau de la couche de subsurface. Bénéficiant très fréquemment de ressources lumineuses et nutritives importantes, les SCMs résultent donc d'une augmentation de biomasse carbonée en profondeur. Au contraire, dans le régime de type subtropical de la Méditerranée orientale, les SCMs sont au premier ordre la conséquence du processus de photoacclimation à de faibles éclaircissements. Les SCMs les plus profonds sont ainsi observés en Mer Ionienne et Levantine durant l'été. Dans ce type de SCMs, les communautés phytoplanctoniques s'adaptent très probablement aux niveaux d'éclaircissement particulièrement faibles afin d'atteindre des profondeurs auxquelles les ressources nutritives sont disponibles. A partir d'une classification statistique basée sur la forme des profils verticaux de Chl_a et de b_{bp} recueillis sur l'ensemble de la Méditerranée, nous avons également mis en évidence différentes situations intermédiaires de SCMs.

Alors que les cycles saisonniers de Chl_a observés en surface à partir des mesures satellitales de couleur de l'océan peuvent sembler similaires, par exemple, entre le bassin sud-ouest méditerranéen et la Mer Levantine (*cf.* D'Ortenzio & D'Alcalà 2009), nos résultats suggèrent des situations contrastées en subsurface d'une région à l'autre avec un SCM sans plus productif dans le bassin sud-ouest méditerranéen qu'en Mer Levantine. Finalement, en contraste avec l'idée que les SCMs dans les régions oligotrophes résultent le plus souvent du processus de photoacclimation des cellules phytoplanctoniques, il semble que des SCMs du type SBM soient fréquemment observés en Méditerranée. Par conséquent, nous suggérons l'importance de quantifier la contribution des SCMs à la production primaire dans le futur. Celle-ci pourrait être significative alors qu'elle est actuellement ignorée par les estimations satellitaires.

II. ARTICLE EN REVISION DANS BIOGEOSCIENCES

Bio-optical characterization of subsurface chlorophyll maxima in the Mediterranean Sea from a Biogeochemical-Argo float database

Marie Barbieux, Julia Uitz, Bernard Gentili, Orens Pasqueron de Fommervault, Alexandre Mignot, Antoine Poteau, Catherine Schmechtig, Vincent Taillandier, Edouard Leymarie, Christophe Penkerc'h, Fabrizio D'Ortenzio, Hervé Claustre & Annick Bricaud

Article en discussion dans Biogeosciences depuis septembre 2018

Citation: Barbieux, M., et al., (in revision). Bio-optical Characterization of subsurface chlorophyll maxima in the Mediterranean Sea From a Biogeochemical-Argo Database, Biogeosciences Discussions, pp.1-54, <https://doi.org/10.5194/bg-2018-367>

Bio-optical characterization of subsurface chlorophyll maxima in the Mediterranean Sea from a Biogeochemical-Argo float database

Marie Barbieux¹, Julia Uitz¹, Bernard Gentili¹, Orens Pasqueron de Fommervault², Alexandre Mignot³, Antoine Poteau¹, Catherine Schmechtig⁴, Vincent Taillandier¹, Edouard Leymarie¹, Christophe Penker^h¹, Fabrizio D'Ortenzio¹, Hervé Claustre¹ & Annick Bricaud¹

¹CNRS and Sorbonne Université, Laboratoire d'Océanographie de Villefranche, LOV, F-06230 Villefranche-sur-mer, France

²Alseamar-alcen company, 9 Europarc Sainte Victoire, 13590 Meyreuil, France

³Mercator Océan, 31520 Ramonville Saint Agne

⁴OSU Ecce Terra, UMS 3455, CNRS and Sorbonne Université, Paris 6, 4 place Jussieu 75252 Paris cedex 05, France

Correspondence to: Marie Barbieux (marie.barbieux@obs-vlfr.fr)

ABSTRACT

As commonly observed in oligotrophic stratified waters, a Subsurface (or Deep) Chlorophyll Maximum (SCM) frequently characterizes the vertical distribution of phytoplankton chlorophyll in the Mediterranean Sea. Occurring far from the surface layer “seen” by ocean color satellites, SCMs are difficult to observe with adequate spatio-temporal resolution and their biogeochemical impact remains unknown. BioGeochemical-Argo (BGC-Argo) profiling floats represent appropriate tools for studying the dynamics of SCMs. Based on data collected from 36 BGC-Argo floats deployed in the Mediterranean Sea, our study aims to address two main questions: (1) What are the different types of SCMs in Mediterranean Sea? (2) Which environmental factors control their occurrence and dynamics? First, we analyzed the seasonal and regional variations of the chlorophyll concentration (Chl_a), particulate backscattering coefficient (b_{bp}), a proxy of the Particulate Organic Carbon (POC), and environmental parameters (PAR and nitrates) within the SCM layer over the Mediterranean basin. The vertical profiles of Chl_a and b_{bp} were then statistically classified, and the seasonal occurrence of each of the different types of SCMs quantified. Finally, a case study was performed on two contrasted regions and the environmental conditions at depth were further investigated to understand the main controls on the SCMs. In the Eastern Basin, SCMs result, at a first order, from photoacclimation process. Conversely, SCMs in the Western Basin reflect a biomass increase at depth benefiting from both light and nitrate resources. Our results also suggest that a variety of intermediate types of SCMs are encountered between these two end-member situations.

1 INTRODUCTION

The vertical distribution of phytoplankton in the open ocean is often characterized by the occurrence of high chlorophyll *a* concentration (Chl*a*) beneath the mixed layer (Cullen and Eppley, 1981; Fasham et al., 1985; Raimbault et al., 1993; Letelier et al., 2004; Tripathy et al., 2015). This phenomenon is commonly referred to as Deep Chlorophyll Maximum (DCM) or Subsurface Chlorophyll Maximum (SCM). Although it always happens below the surface layer (approximately below the first 20 meters), it does not necessarily settle very deep in the water column, thus making the notation DCM sometimes inappropriate. Hence, in the following, we will use the notation SCM. Commonly observed at depth in oligotrophic stratified regions (Anderson, 1969; Cullen, 1982; Furuya, 1990; Mignot et al., 2014), SCMs are also known to occur below the mixed layer in temperate- and high-latitude environments (Parslow et al., 2001; Uitz et al., 2009; Ardyna et al., 2013; Arrigo et al., 2011). The formation of a subsurface maximum of Chl*a* in these different ecosystems results from various underlying mechanisms leading to different types of SCMs. In stratified waters, SCMs often result from photoacclimation of the phytoplankton organisms, which induces an increase in the intracellular Chl*a* in response to low light conditions (Kiefer et al., 1976; Winn et al., 1995; Fennel and Boss, 2003; Dubinsky and Stambler, 2009). However SCMs resulting from an actual increase in phytoplankton carbon biomass have also been reported in such ecosystems (Beckmann and Hense, 2007; Crombet et al., 2011; Mignot et al., 2014). In high-latitude regions with well-mixed surface waters, SCMs have been shown to result from the accumulation of particles sinking from the mixed layer (Quéguiner et al., 1997; Parslow et al., 2001), photophysiological acclimation of algal cells (Mikaelyan and Belyaeva, 1995) or phytoplankton growth at the depth of the nutricline (Holm-Hansen and Hewes, 2004; Tripathy et al., 2015). Hence, regional or local studies have highlighted underlying processes indicating that, under certain conditions, SCMs could contribute to carbon production and export, and thus potentially have an important biogeochemical role. However, we have limited knowledge of their biogeochemical significance at large spatial and temporal scales. Their contribution to the depth-integrated primary production has been assessed for a limited number of regions and remains largely unknown. It has been reported to be underestimated from 40 to 75% in the Arctic Ocean (Ardyna et al., 2013; Hill et al., 2013), to more than 40% in the oligotrophic Atlantic (Perez et al., 2006), 40-50% in the Celtic Sea (Hickman et al., 2012) and about 58% in the North Sea (Weston et al., 2005). The biogeochemical contribution of the SCMs to the global ocean is also particularly hard to assess at large spatio-temporal scales, especially because SCMs settle at a depth usually far from the surface layer “seen” by ocean color satellites. Remotely

sensed estimates are restricted to the upper layer of the water column that represent only one fifth of the euphotic layer where phytoplankton photosynthesis takes place (Gordon and McCluney, 1975). The exact biogeochemical role of SCMs, thus, needs to be further explored.

The Mediterranean Sea is considered as an oligotrophic province where the vertical distribution of phytoplankton is, seasonally or permanently, characterized by the occurrence of a SCM (Kimor et al., 1987; Estrada et al., 1993; Videau et al., 1994; Christaki et al., 2001; Siokou-Frangou et al., 2010; Lavigne et al., 2015). It is also a low-nutrient concentration basin, one of the largest nutrient-depleted areas of the global ocean and it is characterized by a west-to-east gradient in both nutrients and chlorophyll *a* concentration (Dugdale and Wilkerson, 1988; Bethoux et al., 1992; Antoine et al., 1995; Bosc et al., 2004; D'Ortenzio and Ribera d'Alcalà, 2009). While the Eastern Basin is defined as oligotrophic (Krom et al., 1991; Ignatiades et al., 2002; Lavigne et al., 2015), the Western Basin is more productive and behaves as a temperate system (Morel and André, 1991; Marty et al., 2002; Mayot et al., 2017b). Hence, this “miniature ocean” presents SCMs that may be encountered in both seasonally stratified environments and permanently stratified waters of the global ocean. This, coupled with an intensive effort of biogeochemical observations in this region, makes the Mediterranean Sea an ideal region for studying SCMs.

The biogeochemical and bio-optical community recently developed autonomous profiling floats that collect *in situ* vertical profiles of biogeochemical properties such as the chlorophyll *a* fluorescence (*i.e.* a proxy of the chlorophyll *a* concentration (Chl*a*)) and the particulate backscattering coefficient (b_{bp}) (*i.e.* a proxy of the Particulate Organic Carbon (POC)). Physical-chemical properties such as nitrate concentration ($[NO_3^-]$) or the Photosynthetically Available Radiation (PAR), essential to understand the functioning of SCMs, are also measured simultaneously (Johnson et al., 2009; Claustre et al., 2010; Johnson and Claustre, 2016). Thirty-six BioGeochemical-Argo (BGC-Argo) have been deployed in the Mediterranean Sea from 2012 to 2017, providing a database of 4050 *in situ* multi-variable profiles. This extensive database gives us the unique opportunity to enhance our comprehension of the vertical distribution and seasonal variability of the phytoplankton biomass in the subsurface layer of the Mediterranean Sea and expand our understanding of the mechanisms involved in the occurrence of SCMs. Our study seeks to address two main questions: (1) What are the different types of SCMs in Mediterranean Sea?; and (2) Which environmental factors control the occurrence and dynamics of the different types of SCMs in this region? To address these questions, three complementary approaches were used. First, based on a climatological approach, we analyzed the spatial and seasonal variability of biogeochemical properties (*i.e.* Chl*a* and b_{bp}) and environmental

conditions at the SCM level. This should lead to the identification of the main mechanisms controlling SCMs in different regions of the Med Sea. Second, using a statistical method, we classified the vertical profiles of $Chl a$ and b_{bp} seasonally encountered in the various regions of the Med. This approach allowed us to quantify the frequency of occurrence of distinct types of SCMs in these different regions. Finally, using two specific BGC-Argo floats deployed in the Gulf of Lions and the Levantine Sea, we conducted a case study of two contrasted regimes and investigate the environmental conditions that control the occurrence of SCMs in each regime.

2 DATA AND METHODS

2.1 The BGC-Argo profiling float database

Thirty-six BGC-Argo profiling floats were deployed in the Mediterranean Sea in 5 geographic areas, *i.e.* the Northwestern (NW) and Southwestern (SW) regions, the Tyrrhenian (TYR), Ionian (ION) and Levantine (LEV) Seas. Our study was based on the analysis of a database comprising 4050 multivariable vertical profiles, corresponding to upward casts collected between November 26, 2012 and September 27, 2017 (Table 1 and Figure 1).

Table 1: Regions with the corresponding abbreviation and number of available floats and profiles represented in the Mediterranean BGC-Argo database used in the present study

Region	Basin	Abbreviation	Number of profiles	Number of floats
Gulf of Lions and Ligurian Sea	Western	NW	980	11
Algero-provencal Basin	Western	SW	540	5
Tyrrhenian Sea	Western	TYR	553	5
Ionian Sea	Eastern	ION	936	8
Levantine Sea	Eastern	LEV	1041	7
Total	2	5	4050	36

The “PROVOR CTS-4” (NKE Marine Electronics, Inc.) is a profiling autonomous platform that has been specifically designed in the frame of the remOcean and NAOS projects. The physical variables (depth, temperature and salinity) were acquired by a SBE 41 CTD (Sea-Bird Scientific Inc.). Two optical packages, the so-called remA and remB, were developed to be specifically implemented on profiling floats. The remA is composed of an OCR-504 (SATlantic, Inc.), a multispectral radiometer that measures the Photosynthetically Available Radiation (PAR) and the downwelling irradiance at

380, 410 and 490 nm. The remA also includes an ECO3 sensor (Combined Three Channel Sensors; WET Labs, Inc.) measuring the fluorescence of the chlorophyll *a* and the Colored Dissolved Organic Matter (CDOM) at excitation/emission wavelengths of 470/695 nm and 370/460 nm, respectively, and the angular scattering coefficient of particles ($\beta(\theta, \lambda)$) at 700 nm and at an angle of 124° . Finally, 15 floats were also equipped with a nitrate (NO_3^-) (Deep SUNA, Sea-Bird Scientific, Inc.) or/and an oxygen (O_2) sensor (optode 4330, Aanderaa, Inc.). Depending on the scientific objectives of the different projects, the measurements were collected during upward casts programmed every 1, 2, 3, 5, or 10 days. All casts started from a parking depth at 1000 m at a time that was sufficient for surfacing around local noon. The vertical resolution of data acquisition was 10 m between 1000 m and 250 m, 1 m between 250 m and 10 m, and 0.2 m between 10 m and the surface. Each time the floats surfaced, the raw data were transmitted to land through Iridium two-way communication.

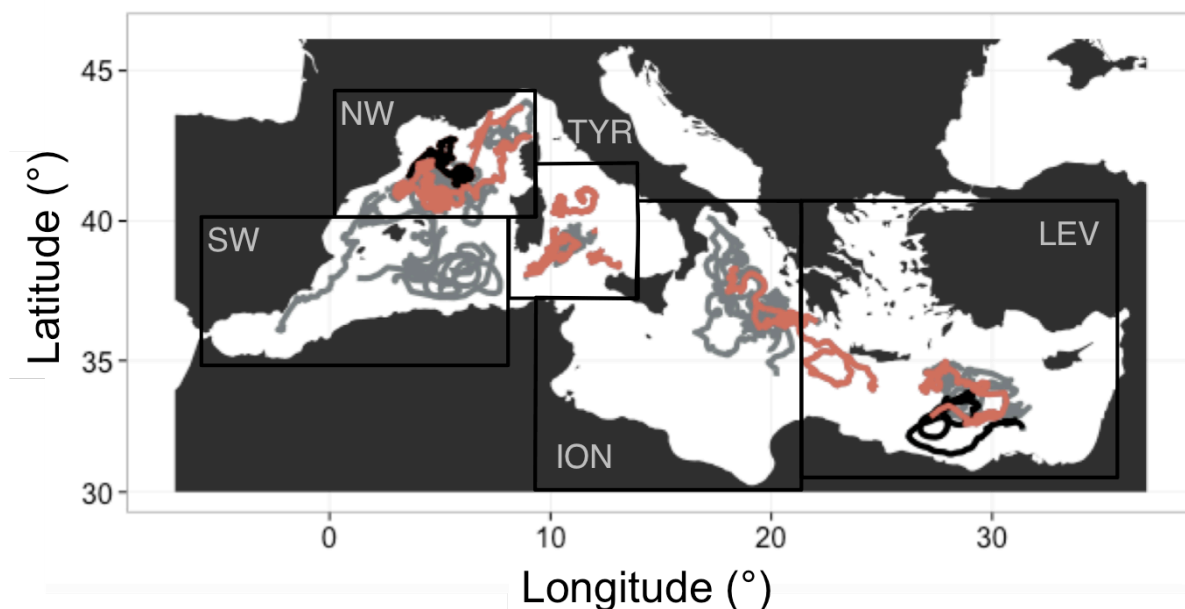


Figure 1: Geographic location of the multi-variable vertical profiles collected by the BGC-Argo profiling floats in the Mediterranean Sea. The boundaries of the regions considered in this study are indicated by the black rectangles. NW, SW and TYR correspond to the Western Basin regions whereas ION and LEV represent the Eastern Basin regions. The red color indicates BGC-Argo floats equipped with nitrate sensors. The black color indicates the specific BGC-Argo floats equipped with nitrate sensors that are used in Figures 10 and 11.

2.2 Retrieval of key biogeochemical variables from optical measurements

For each bio-optical parameter, raw counts were converted into the desired quantities according to technical specifications and calibration coefficients provided by the manufacturer. These quantities

were transformed into chlorophyll *a* concentration (Chl*a*) and particulate backscattering coefficient (b_{bp}) following the BGC-Argo procedure (Schmechtig et al., 2015, 2016b; Organelli et al., 2017b). This procedure included a correction of non-photochemical quenching for Chl*a* following Xing et al., (2012) method. In addition, we applied a correction factor to Chl*a* fluorescence measurements from the BGC-Argo floats, following the recommendation of Roesler et al., (2017). Comparing estimates of Chl*a* from the WET Labs ECO fluorometers (used on BGC-Argo floats) with Chl*a* estimates from other methods, these authors evidenced a bias varying according to the region sampled. In order to quantify this bias, they calculated the slope of the relationship between the Chl*a* values from the ECO fluorometers and those estimated independently using HPLC analyses. This bias was further confirmed using optical proxies such as *in situ* radiometric measurements (Xing et al., 2011) or algal absorption measurements (Boss et al., 2013; Roesler and Barnard, 2013). At a global scale, Roesler et al. (2017) evidenced an overestimation of the Chl*a* concentration by a factor of 2, on which regional variations of the fluorescence-to- Chl*a* ratio are superimposed. This correction factor applied to BGC-Argo data was found to have little impact on the interpretation of the results on a global scale (Barbieux et al., 2017; Organelli et al., 2017a) and did not modify the interpretation of the present results, especially because the regional correction factors proposed by Roesler et al. (2017) for the Mediterranean Sea are very close to the global factor of 2 (1.62 and 1.72 for the Western and Eastern Basin, respectively). Finally a quality-controlled procedure was performed following the BGC-Argo recommendations (Schmechtig et al., 2016a). All data were also visually checked in order to detect any drift over time or sensor deficiency. These data were made freely available by the International Argo Program (<http://www.argo.ucsd.edu>, <http://argo.jcommops.org>) and the CORIOLIS project (<http://www.coriolis.eu.org>).

After binning the data at a 1-m resolution, the mixed layer depth (MLD) was derived from the CTD data using the density criterion of de Boyer Montégut (2004). The MLD was calculated as the depth where the density difference compared to the surface (10 m) reference value is 0.03 kg m^{-3} . The depth of the SCM and of the Subsurface b_{bp} Maximum ($Sb_{bp}M$) was identified as the depth where the absolute value of Chl*a* or b_{bp} reaches a maximum below the MLD. Large spikes associated with particle aggregates or zooplankton (Gardner et al., 2000; Briggs et al., 2011) were observed in the b_{bp} profiles and made it sometimes difficult to identify the depth of the $Sb_{bp}M$. Hence, for the purpose of the $Sb_{bp}M$ retrieval exclusively, the b_{bp} values were smoothed with a mean filter (5-point window). To study the SCM dynamics and obtain the width of the SCM that may fluctuate in space and time, a Gaussian profile was adjusted to each Chl*a* vertical profile of the database that presented a SCM. This

approach first proposed by Lewis et al. (1983) has been widely used in oceanographic studies (e.g. Morel and Berthon, 1989; Uitz et al., 2006; Barbieux et al., 2017). The width of the gaussian adjusted to the vertical profile of Chla represented the width of the SCM. The SCM layer was defined as the layer extending across the entire width of the SCM. The upper (or lower) limit was retrieved by removing (or adding) half of the width of the SCM to the absolute depth of the SCM.

2.3 Estimation of nitrate concentration

The SUNA sensor measures the light absorption in the wavelength range from 217 to 240 nm. In this spectral band, the light absorption is dominated by nitrates and bromides, and, to a much lesser extent, by organic matter (Johnson and Coletti, 2002). Various algorithms were developed to obtain the nitrate concentration ($[\text{NO}_3^-]$) from the measured light absorption spectrum (e.g. Arai et al., 2008; Zielinski et al., 2011). The TCSS algorithm was specifically developed to take into account the temperature dependency of the bromide spectrum, which significantly improved the accuracy of the retrieved $[\text{NO}_3^-]$ (Sakamoto et al., 2009). This algorithm was recently modified to also take into account a pressure dependency (Pasqueron de Fommervault et al., 2015a; Sakamoto et al., 2017). Previous studies also evidenced the inaccuracy of standard calibration procedures (D'Ortenzio et al., 2014; Pasqueron de Fommervault et al., 2015a) and showed that SUNA sensors often undergo offset issue and drift over time [Johnson and Coletti, 2002]. Johnson et al. (2017) proposed a method to correct these issues for the Southern Ocean. Using the GLODAP-V2 database (<http://cdiac.ornl.gov/oceans/GLODAPv2>) of *in situ* measurements, the authors determined an empirical relationship allowing the estimation of the $[\text{NO}_3^-]$ at depth ($[\text{NO}_3^-]_{\text{deep_pred}}$ for nitrate concentration deep reference value) using a multiple linear regression (MLR) with physical and geolocation parameters as predictors (salinity, temperature, oxygen, latitude and longitude). BGC-Argo profiles of nitrate concentration were then corrected by adjusting the SUNA measurements to the retrieved deep reference value. Following a similar approach, we established a regional empirical relationship for the Mediterranean Sea (Eq.1) allowing to retrieve the $[\text{NO}_3^-]_{\text{deep_pred}}$ values using parameters that were systematically measured by the BGC-Argo floats (*i.e.* latitude, longitude, temperature and salinity). For the Mediterranean Sea, oxygen was not used as an input parameter of the MLR as this parameter was not systematically available for the BGC-Argo floats of our database. Moreover, its absence in the MLR as an input parameter did not affect the retrieval of the nitrate concentrations. Comparing the nitrate concentrations predicted by the MLR to the nitrate

concentrations from GLODAP-V2 data, the determination coefficients of the relationship presented very similar values for the model with and without oxygen (see Figure S1 in Supplement 1).

Hence, the following equation was finally used:

$$[\text{NO}_3^-]_{\text{deep_pred}} = 454.28 - 0.002 \times \text{Latitude} - 0.0473 \times \text{Longitude} + 1.7262 \times \text{Temperature} - 12.165 \times \text{Salinity} \quad (1)$$

A strong correlation was noticed between the nitrate concentrations predicted from the MLR model and the measurements provided in the GLODAP-V2 database. This correlation was associated with a strong determination coefficient ($R^2 = 0.89$) and a small root mean square error (RMSE = 0.52 $\mu\text{mol L}^{-1}$). Then, comparing the predicted climatology-based with the observed BGC-Argo nitrate concentrations at depth and computing the adjusted nitrate concentration for each depth, we obtained the following equation:

$$[\text{NO}_3^-]_{\text{adjusted}}(t,z) = [\text{NO}_3^-]_{\text{raw}}(t,z) - ([\text{NO}_3^-]_{\text{deep_obs}}(t) - [\text{NO}_3^-]_{\text{deep_pred}}(t)) \quad (2)$$

with $[\text{NO}_3^-]_{\text{raw}}(t,z)$ corresponding to the raw nitrate value from the SUNA sensor.

The BGC-Argo $[\text{NO}_3^-]$ profiles of the Mediterranean database were compared with *in situ* measurements collected simultaneously to float deployment (see Taillandier et al., 2017 for more details), using the classic colorimetric method (Morris and Riley, 1963). We demonstrated that the retrieval of the BGC-Argo $[\text{NO}_3^-]$ with the proposed calibration procedure was satisfying. The comparison between the nitrate concentrations retrieved from the BGC-Argo floats to the reference *in situ* measurements (Figure 2) showed a robust relationship ($R^2 = 0.86$ and slope = 0.97, N = 162).

The nitracline that separates upper nitrate-depleted waters from lower repleted waters corresponds, in this paper, to the depth where $[\text{NO}_3^-]$ is 1 μM smaller than the median $[\text{NO}_3^-]$ value in the first 10 meters of the water column (Lavigne et al., 2013). The diffusive vertical supply of nitrates to the euphotic zone is not only influenced by the depth of the nitracline from the sunlit surface layer but also by the slope of the nitracline. The slope of the nitracline was calculated as the vertical $[\text{NO}_3^-]$ gradient between the isocline 1 μM and the isocline 3 μM as already done for the Mediterranean Sea by Pasqueron de Fommervault et al. (2015a).

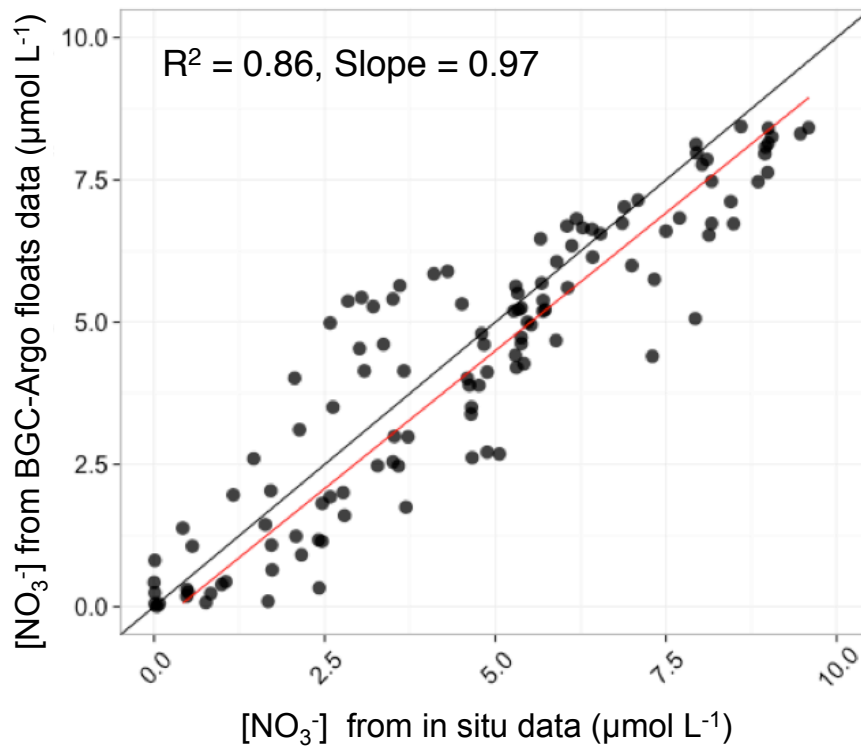


Figure 2: Comparison of the nitrate concentrations retrieved from the BGC-Argo floats to the reference *in situ* measurements. The statistics (determination coefficient and slope) of the regression analysis between float-derived and *in situ* data are also indicated.

2.4 Estimation of daily PAR

The BGC-Argo vertical profiles of PAR were quality-checked following Organelli et al. (2016). Only solar noon profiles were considered for our analysis because zenith measurements ensure the best retrieval (Organelli et al., 2017) of the isolume, *i.e.* depth corresponding to a chosen value of light. BGC-Argo floats provide instantaneous PAR (iPAR) measurements just beneath the sea surface at local noon (iPAR(0⁻, noon)).

From iPAR measurement, a vertical profile of daily-averaged PAR was estimated following the method of Mignot et al. (2018). This method relies on a theoretical clear-sky estimate of iPAR just beneath the sea surface using the solar irradiance model SOLPOS developed by the National Renewable Energy Laboratory (NREL, 2000). Hence, we followed three main steps:

(1) The instantaneous photosynthetically available radiation just beneath the sea surface at time t , iPAR(0⁻, t) in $\mu\text{mol photons m}^{-2} \text{s}^{-1}$, was determined from Eq. (3):

$$iPAR(0^-, t) = iPAR_{clear}(0^-, t) \frac{iPAR(0^-, noon)}{iPAR_{clear}(0^-, noon)} \quad (3)$$

with $iPAR_{clear}(0^-, t)$ the theoretical estimate of $iPAR$ just beneath the sea surface at time t , $iPAR(0^-, noon)$ the float measurement of $iPAR$ just beneath the sea surface at local noon, and $iPAR_{clear}(0^-, noon)$ the theoretical estimate of $iPAR$ just beneath the sea surface at local noon for the same time and location as the float measurement. The ratio of $iPAR(0^-, noon)$ to $iPAR_{clear}(0^-, noon)$ represented an index of the cloud coverage at noon, which was applied to the clear-sky $iPAR$ estimates at any time t . This approach thus assumes that the cloud coverage at noon is representative of the daily cloud coverage. Although the cloud coverage is unlikely to be constant throughout the entire day, this approach enabled to account for the daily course of light through modeled estimates, rather than considering only the noon-time instantaneous float measurements.

(2) The daily-averaged PAR just beneath sea surface, $PAR(0^-)$ in $\text{mol photons m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, was obtained by averaging Eq. (3) over daylength. In parallel, the diffuse attenuation coefficient for PAR , $K_d(PAR)$ in unit of m^{-1} , was derived from the float $iPAR$ measurements by fitting a linear least square regression forced through the origin between the data of $\ln\left(\frac{iPAR_{float}(z, noon)}{iPAR_{float}(0^-, noon)}\right)$ and z taken in the upper 40 m of the water column (Mignot *et al.*, 2018).

(3) Finally, the daily-averaged PAR for each depth z of the water column, $PAR(z)$ in units of $\text{mol photons m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, was calculated from $K_d(PAR)$ and $PAR(0^-)$ as follows:

$$PAR(z) = PAR(0^-) \exp(-K_d(PAR)z) \quad (4)$$

Additionally, the isolume $0.3 \text{ mol quanta.m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, which corresponds to the dataset median daily PAR value at the SCM depth, was used as an indicator of the light available for photosynthesis at the SCM level. We also computed the euphotic layer depth (Z_{eu}) as the depth where the PAR is reduced to 1% of its surface value (Gordon and McCluney, 1975) and the penetration depth (Z_{pd}) calculated as $Z_{eu} / 4.6$. The surface layer corresponds to the layer extending from 0 to Z_{pd} .

2.5 Definition of the SCM Layer

To study specifically the dynamics of the bio-optical properties in the SCM layer, we adjusted a Gaussian profile to each vertical profile of $Chl a$ of the database that presented a subsurface $Chl a$ maximum and computed the width of this SCM. This parameterizing approach proposed by Lewis *et al.*, (1983) has been widely used to fit vertical profiles of $Chl a$ (*e.g.* Morel and Berthon, 1989; Uitz *et*

al., 2006) such as:

$$c(z) = c_{\max} e^{-\left(\frac{z-z_{\max}}{\Delta z}\right)^2} \quad (5)$$

where $c(z)$ is the Chl a concentration at depth z , c_{\max} is the Chl a concentration at the depth of the SCM (z_{\max}), and Δz , the unknown, is the width of the SCM. In order to retrieve Δz , the unknown parameter, we performed an optimization of equation (5) with a maximum width set at 50 m so only the profiles with a relatively pronounced SCM are kept. Finally, in this study, the different biogeochemical variables are averaged in this SCM layer (*cf.* Figures 3, 4, 6 and 11).

2.6 Statistical method of classification of the vertical profiles providing the identification of the SCM

A statistical method based on the Singular Value Decomposition (SVD) algorithm (Golub and Van Loan, 1996) was used to identify the different types of SCMs in the Mediterranean Sea. The approach allowed to tackle the large amount of data provided by the BGC-Argo floats and to simultaneously classify the Chl a and b_{bp} vertical profiles of the database. Based on the shape of the Chl a or b_{bp} vertical profile, the method did not require an *a priori* knowledge on the considered profile such as in previous studies (*e.g.* Uitz et al., 2006; Mignot et al., 2011; Lavigne et al., 2015). The present method involved three major steps summarized as follows (see Supplementary Material 2 for more details):

(1) Each vertical profile of Chl a and b_{bp} were normalized in depth and magnitude. The depths were normalized by the euphotic depth (Z_{eu}) and the Chl a and b_{bp} values were normalized to the maximum value of each profile (*i.e.* $Chl_{a_{\max}}$ and $b_{bp_{\max}}$, respectively). Ultimately, the Chl a and b_{bp} values of a profile were joined by one end, to obtain a dimensionless, twice as long, “metaprofile” that was subsequently classified on the basis of its shape.

(2) A Principal Component Analysis (PCA) was performed using the Singular Value Decomposition algorithm (Pearson, 1901). The singular values were ordered in decreasing order and only the first N values were kept. N was chosen so that the corresponding singular vectors capture 95% of variance of the dataset and the resulting vertical profiles of Chl a and b_{bp} were ecologically meaningful (see Supplement 2 provided as electronic supplementary material).

(3) Each singular vector defined a profile shape. A dimensionless metaprofile can be represented as a linear combination of those shapes, each multiplied by a coefficient. To classify each metaprofile in a category of shape, we used a numerical optimization algorithm on the whole set of coefficients to maximize the value of one coefficient while minimizing the N-1 others, for each metaprofile. The coefficient that was maximal for each metaprofile defined its class of shape. More details on the method are provided as electronic supplementary material.

For each of the five regions of the Mediterranean considered, we finally obtained the dominant shapes of vertical Chl a and b_{bp} profiles, which are representative of the different situations encountered along an annual cycle. This approach allowed to establish a typology of SCMs in the BGC-Argo database and to report their frequency of occurrence in each region.

3 RESULTS & DISCUSSION

3.1 Regional and seasonal variability of the SCM

Using a climatological approach, we first examined the characteristics of the SCMs such as their depth, thickness and amplitude in order to better apprehend their vertical dynamics in the water column along the Mediterranean west-to-east gradient. Then, the seasonal variations of the biogeochemical properties (Chl a and b_{bp}) at the SCM level were studied in relation to environmental conditions. This ultimately led us to identify and describe the main types of SCMs in the five considered regions of the Mediterranean Sea.

3.1.1 Variability of the SCM along the west-to-east gradient

The well-known west-to-east trophic gradient of the Mediterranean was observed in the present dataset, with a decrease in the surface Chl a from the NW region (median value of 0.15 mg m $^{-3}$) to the LEV region (median value of 0.04 mg m $^{-3}$; Figure 3a). A decrease in the amplitude of the SCM paralleled the surface gradient, with decreasing mean Chl a and b_{bp} values in the SCM from the NW to the LEV (0.45 to 0.24 mg m $^{-3}$ and 0.00088 to 0.00050 m $^{-1}$ for Chl a and b_{bp} , respectively) (Figures 3b-c). In the Eastern Basin (*i.e.* ION and LEV), only 27% of the Chl a values were distributed above the median value calculated for the entire Mediterranean Basin (0.28 mg m $^{-3}$) whereas 66% of the Chl a values exceeded it in the Western Basin (*i.e.* NW, SW, and TYR; Figure 4).

Similarly, in the Eastern Basin, only ~30% of the b_{bp} values exceeded the median value calculated for the entire Mediterranean Sea in the SCM (0.00058 m^{-1}) (*i.e.* 32% and 29% for the ION and LEV, respectively; Figures 4d-e) whereas in the Western Basin, ~75% of the b_{bp} values were distributed above the global median value (*i.e.* 81%, 80% and 71% for the NW, SW and TYR, respectively, Figures 4a-c).

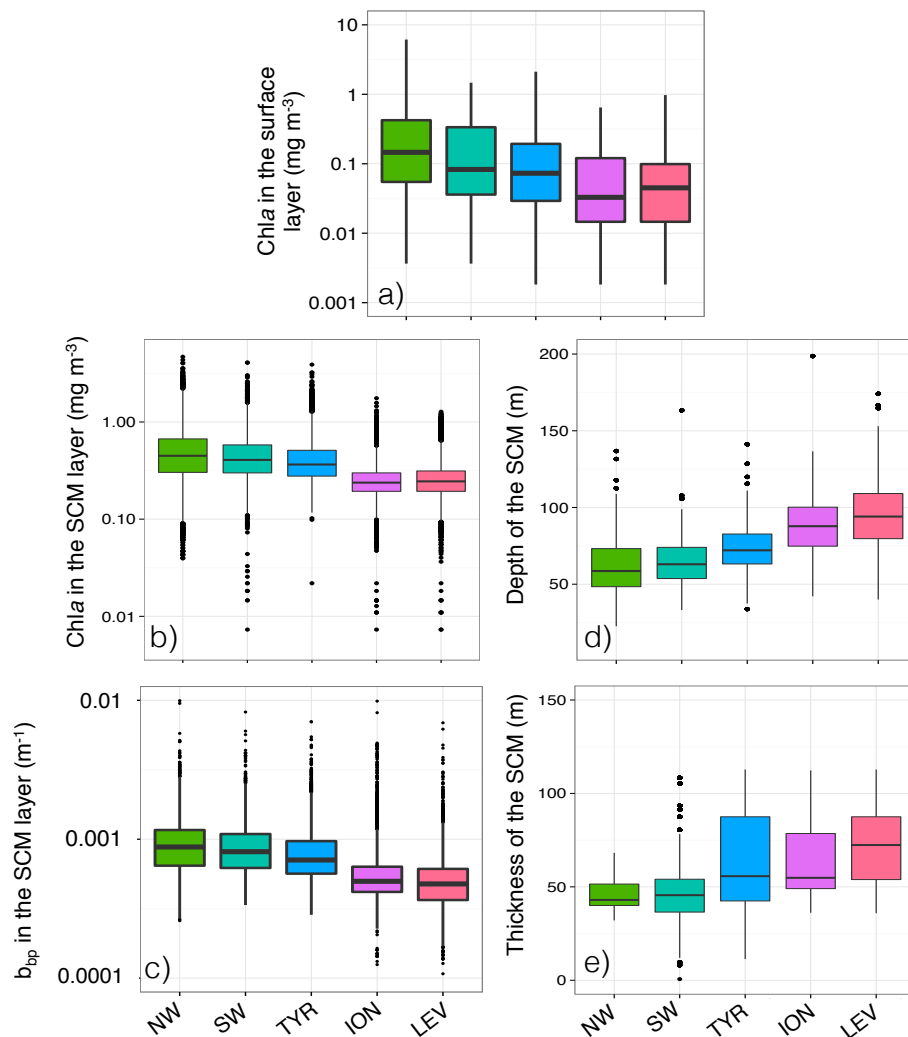


Figure 3: Boxplot of the distribution of the chlorophyll *a* concentration (Chla) in the surface (a) and SCM layers (b), the particulate backscattering coefficient (b_{bp}) in the SCM layer (c), and the depth (d) and thickness (e) of the SCM for each Mediterranean region considered in this study.

In parallel, from the NW to the LEV regions, a deepening of the SCM (median values of 58 and 95 m, respectively; Figure 3d) and an increase in its thickness (median values of 43 and 72 m, respectively; Figure 3e) was observed. A statistical Wilcoxon test revealed non-identical distributions

of the considered variables (SCM amplitude, depth and thickness) among the different Mediterranean regions (significance level $p < 0.001$). Our results suggest that the well-known west-to-east trophic gradient of the Mediterranean occurs not only at the surface but also at depth. As suggested by previous studies (Mignot et al., 2014; Lavigne et al., 2015), we confirm that the thickness and depth of the SCM are inversely related to its amplitude. The eastward weakening, deepening and increase in the thickness of the SCM is gradual across the Mediterranean Sea.

3.1.2 Seasonal variations of *Chl a* and b_{bp}

The seasonal cycle of the *Chl a* in the SCM was more pronounced in the Western Basin than in the Eastern Basin. This was especially true for the NW (Figure 4a) with median values of *Chl a* reaching $\sim 0.8 \text{ mg m}^{-3}$ in June-July and $\sim 0.3 \text{ mg m}^{-3}$ in January-February. Similarly, the seasonal cycle of b_{bp} in the SCM was more pronounced in the Western part of the Mediterranean Sea than in the Eastern Basin. Depending on the region and period of the year, the *Chl a* and b_{bp} values showed synchronous or decoupled seasonal cycles. In the Western Basin, the b_{bp} and *Chl a* seasonal cycles were coupled. The NW and TYR regions of the Western Basin showed a seasonal cycle characterized by two *Chl a* peaks at the SCM in March-April and June-July (the SW region presents a single maximum from April to July) and a simultaneous increase in b_{bp} recorded in April-June (Figures 4a-c). On the opposite, the ION and the LEV presented a unique maximum of *Chl a* in June that is delayed compared to the b_{bp} seasonal maximum occurring in February-April (Figures 4d-e).

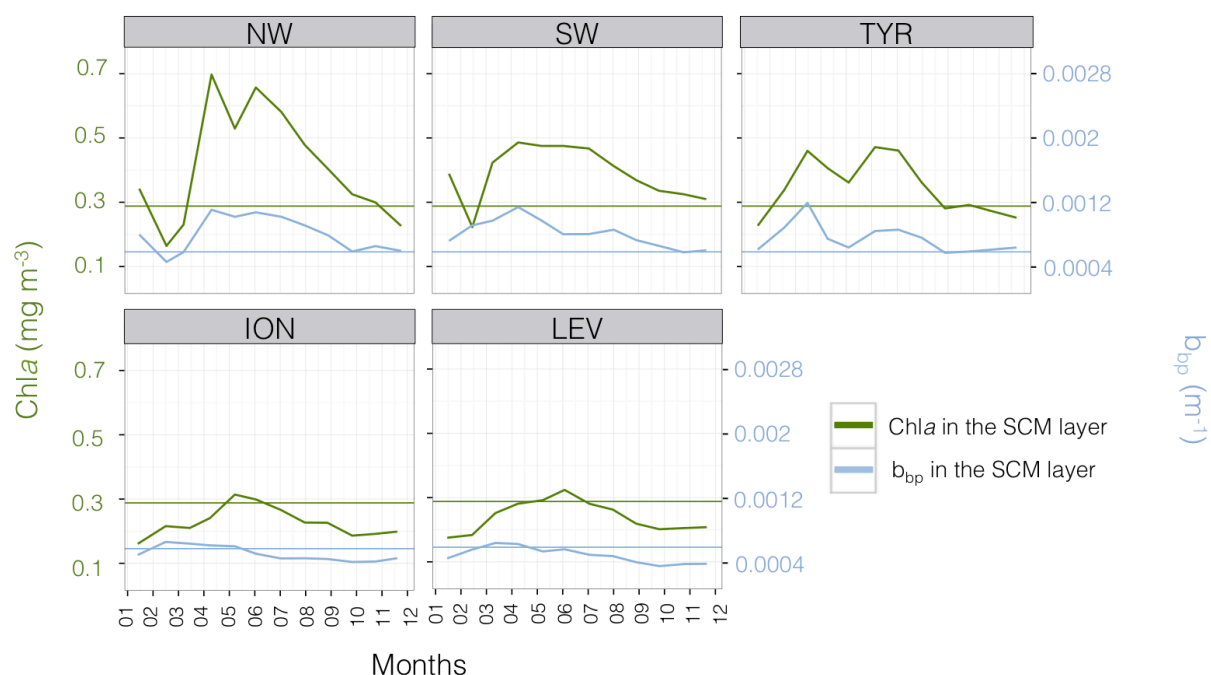


Figure 4: Monthly median value of the chlorophyll *a* concentration, Chla (in green) and of the particulate backscattering coefficient, b_{bp} (in blue) in the SCM layer for the five Mediterranean regions considered in this study. The annual median of Chla (0.28 mg m^{-3}) and b_{bp} ($5.8 \times 10^{-4} \text{ m}^{-1}$) calculated for the SCM layer and over the entire Mediterranean Sea are indicated by the green and blue horizontal lines, respectively. Note the different scales of the y-axes in panels a-e.

The chlorophyll *a* concentration is the most commonly used, yet imperfect, indicator of the phytoplankton biomass (Cleveland et al., 1989; Geider, 1993). Variations in Chla may reflect changes in either phytoplankton carbon (Furuya, 1990; Hodges and Rudnick, 2004; Beckmann and Hense, 2007) or in intracellular content as a result of physiological processes occurring in phytoplankton cells, photoacclimation in particular (Geider et al., 1997; Fennel and Boss, 2003). The particulate backscattering coefficient is considered as a proxy of the abundance of particles (Morel and Ahn, 1991; Stramski and Kiefer, 1991; Loisel and Morel, 1998; Stramski et al., 2004) and of the stock of Particulate Organic Carbon (POC) in the open ocean waters (Stramski et al., 1999; Balch et al., 2001; Cetinić et al., 2012; Dall’Olmo and Mork, 2014). In contrast with Chla, it provides information on the whole pool of particles, not specifically on phototrophic organisms. The backscattering coefficient also depends on several parameters such as the size distribution, nature, shape, structure and refractive index of the particles (Morel and Bricaud, 1986; Babin and Morel, 2003; Huot et al., 2007b; Whitmire et al., 2010).

The vertical and seasonal coupling of $Chl a$ and b_{bp} has been shown to reflect an actual increase in carbon biomass whereas a decoupling could result from photoacclimation or from a change in the nature or size distribution of the particle assemblage (Flory et al., 2004; Behrenfeld et al., 2005; Siegel et al., 2005). The results presented above indicate that the Western Basin presents higher values of $Chl a$ and b_{bp} in the SCM compared to the Eastern Basin and displays a coupling of the properties all year long (Figure 4). Hence, we suggest that in the NW, SW and TYR regions, the SCM sustains larger phytoplankton carbon biomass than in the ION and LEV regions. Furthermore, in this Eastern part of the Mediterranean Sea, the SCM results, at first order, from physiological acclimation to low light and/or from a modification of the nature of the particle assemblage. In the next section, we will analyse the environmental conditions occurring at the SCM level and attempt to determine the factors underpinning the seasonal occurrence of SCMs in the different regions.

3.1.3 Environmental factors controlling the SCM

From a bottom-up perspective, it is the balance between light and nutrient limitations that influences the establishment of phytoplankton communities at depth (Kiefer et al., 1976; Cullen, 1982; Klausmeier and Litchman, 2001; Ryabov, 2012; Latasa et al., 2016). To explore the light-nutrient regime within the SCM layer, a monthly climatology of the isolume and nitracline in the different considered regions was represented along with the depth of the Subsurface $Chl a$ and b_{bp} Maxima (*i.e.* SCM and $Sb_{bp}M$, respectively). The MLD was also superimposed in order to illustrate physical forcings (Figure 5).

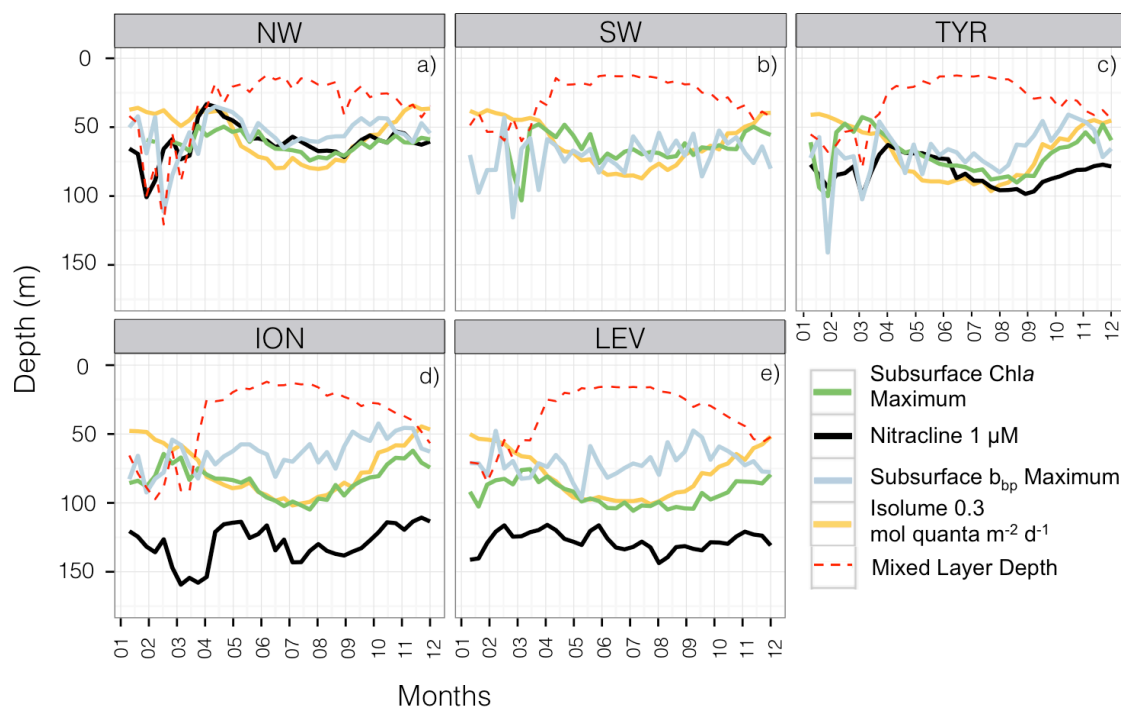


Figure 5: Monthly median values of the depths of the Subsurface Chla Maximum (in green), the nitracline (in black), the Subsurface b_{bp} Maximum (in blue), the reference isolume (in yellow) and the Mixed Layer (in dotted red) for the five Mediterranean regions. The depth of the nitracline is not shown for the SW as there is no BGC-Argo float equipped with a nitrate sensor for this region.

In the Western Basin, the isolume 0.3 mol quanta $\text{m}^{-2} \text{d}^{-1}$, the nitracline 1 μmol , the $S_{b_{bp}M}$ and the SCM were all located at a similar depth during the oligotrophic period (maximum depth difference < 20 m; Figures 5a-c). In accordance with previous findings (*e.g.* Pasqueron de Fommervault et al., 2015a), our results suggest that in the NW region of the Mediterranean Sea, the winter deepest climatological mixed layer depth reached the nutricline, thus likely inducing nutrient input to the surface layer. In the TYR region, the MLD was always shallower than the nutricline during the winter season but the difference between the MLD and the nutricline remained very small all year long. Hence, in the Western Basin of the Mediterranean Sea both light and nutrient resources seem to be available and probably support an actual increase in phytoplankton biomass (Figures 5 and 6a-b). In the Northwestern part of the Mediterranean Sea, the MLD was deeper than the nutricline $\sim 20\%$ of the time during an annual cycle (Figure 6e) essentially during the winter season (Figure 5 a-c). The shallowest (median of 61 m; Figure 6c) and the steepest (slope of 90 $\mu\text{mol m}^{-4}$; Figure 6d) nitraclines were also recorded in this region, thus confirming an important upward diffusive flux of

nitrate available to sustain phytoplankton biomass and eventually allowed the occurrence of a Subsurface Biomass Maximum.

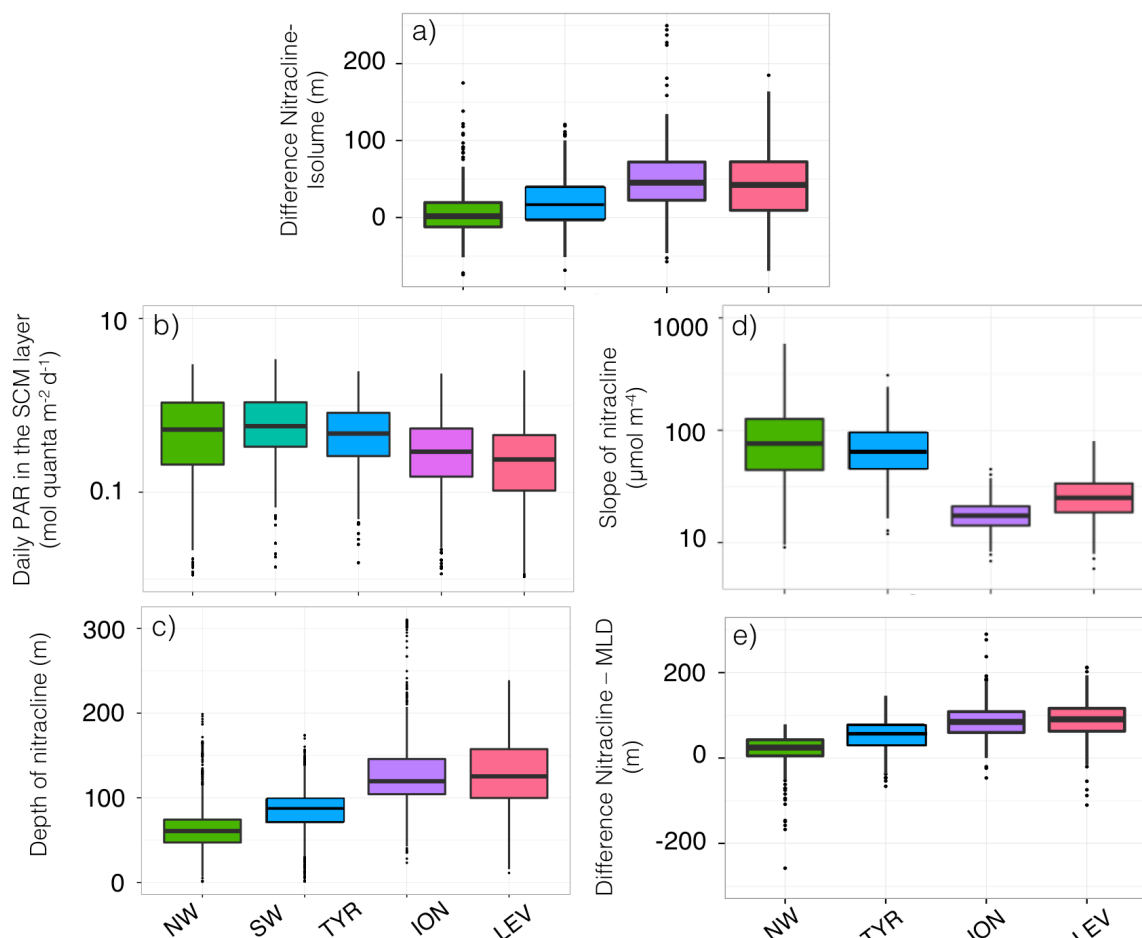


Figure 6: Boxplot of the distribution, for each of the Mediterranean regions considered in this study, of the difference between the depths of the nitracline $1 \mu\text{mol}$ and of the isolume $0.3 \text{ mol quanta m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (a), of the daily PAR in the SCM layer (b), of the depth (c) and slope (d) of the nitracline, and the difference between the depths of the nitracline $1 \mu\text{mol}$ and of the Mixed Layer Depth (e). The SW is not always represented, as there is no BGC-Argo float equipped with a nitrate sensor in this region.

In contrast, in the ION and LEV regions, the isolume $0.3 \text{ mol quanta m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, nitracline $1 \mu\text{mol}$, SCM and $S_{b_{bp}M}$ were not collocated in the water column (Figures 5d-e). The difference between the depths of the SCM and nitracline was ~ 50 m during the stratified period (Figures 5d-e and 6a) and the $S_{b_{bp}M}$ was shallower than the SCM (by ~ 40 m), suggesting that the standing stock of carbon is maintained at a higher concentration above the depth of the SCM. In the Eastern Basin

(Ionian and Levantine Sea), the MLD almost never reached the nutricline even during the winter period as it was deeper than the nutricline only <3% of the time during an annual cycle (Figure 6e). The nutricline was deeper (~120 m in Eastern Basin *versus* ~70 m in Western Basin; Figure 6c) and the nutrient gradient was also less sharp (nitracline slope of ~40 $\mu\text{mol m}^{-4}$ in Eastern Basin *versus* ~90 $\mu\text{mol m}^{-4}$ in Western Basin; Figure 6d) than in the Western part of the Mediterranean Sea, suggesting a weak upward diffusive flux of nitrates that corroborates previous results (Tanhua et al., 2013; Pasqueron de Fommervault et al., 2015b). The inverse relationship between the nitracline steepness and the thickness of the SCM is also confirmed (Gong et al., 2017). The PAR at the SCM level was significantly lower in this Eastern part than in the Western part of the Mediterranean Sea (Wilcoxon test at a significance level of $p < 0.001$; Figure 6b). The development of the SCM in this system is, thus, likely to be limited by both the availability of light and nutrients. The SCM still settles at a depth where light is available at a sufficient level to sustain photosynthesis, but never reaches the nitracline.

3.1.4 Coupling and decoupling of b_{bp} and Chl a in the SCM

We have seen that the SCM of the Western Basin benefits from both light and nutrient resources. In these conditions, the observed simultaneous increase in Chl a and b_{bp} at the SCM most likely represents an actual development of phytoplankton biomass, as indicated by the concordance between the depths of the SCM and the $S_{b_{bp}M}$ (Figure 5). On the opposite, in the Eastern part of the Mediterranean Sea, the maxima of Chl a and b_{bp} are not co-located. This result suggests that environmental conditions, typically the light conditions, might inhibit the increase in phytoplankton biomass.

In the Eastern Basin of the Mediterranean Sea, the microorganisms are, most probably, acclimated or even adapted to the environmental conditions. While photoacclimation is defined as a short-term acclimation of a photosynthetic organism to changing irradiance, photoadaptation refers to the long-term evolutionary adaptation of photosynthetic organisms to ambient light conditions, through genetic selection. SCM species are known to use different strategies such as photoacclimation to low light (*i.e.* increase in the intracellular pigment content), mixotrophy or small-scale directed movements towards light (Falkowski and Laroche, 1991; Geider et al., 1997; Clegg et al., 2012). Phytoplankton species are also likely to have different carbon-to-chlorophyll ratio (Falkowski et al., 1985; Geider, 1987; Cloern et al., 1995; Sathyendranath et al., 2009) and b_{bp} properties (Vaillancourt et al., 2004; Whitmire et al., 2010), and a vertical shift toward species

photoadapted to the particular environmental conditions prevailing in the SCM layer is a well-known phenomenon (e.g. Pollehne et al., 1993; Latasa et al., 2016). For example, two ecotypes of *Prochlorococcus*, characterized by different accessory pigment contents are known to be adapted to either low-light or high-light conditions and to occupy different niches in the water column (Moore and Chisholm, 1999; Bouman et al., 2006; Garczarek et al., 2007). In particular, the low-light ecotype, characterized by increased intracellular pigmentation, has been frequently observed at the SCM level in the Mediterranean, especially in the Eastern part (Brunet et al., 2006; Siokou-Frangou et al., 2010). A west-to-east modification in the composition of phytoplankton communities in the SCM toward a dominance of picophytoplankton species adapted to recurring light limitation, has been observed (Christaki et al., 2001; Siokou-Frangou et al., 2010; Crombet et al., 2011). A vertical decoupling between b_{bp} and *Chl**a* could thus illustrate either a photoacclimation of phytoplankton cells or the occurrence of specific phytoplankton communities adapted to the conditions prevailing in the SCM layer.

Although photoacclimation seems to be a widespread hypothesis in numerous studies to explain the vertical decoupling of *Chl**a* and b_{bp} (e.g. Brunet et al., 2006; Cullen, 1982; Mignot et al., 2014), it should yet be reminded that this decoupling could also result from a change in the nature or size distribution of the entire particle pool. Small particles are, for example, known to backscatter light more efficiently than large particles (Morel and Bricaud, 1986; Stramski et al., 2004). A higher proportion of nonalgal particles in the Eastern compared to the Western Basin could thus explain the decoupling between b_{bp} and *Chl**a*. The nonalgal particles compartment is defined as the background of submicronic living biological cells (*i.e.* viruses or bacteria) and non-living particles (*i.e.* detritus or inorganic particles) and is typically known to represent a significant part of the particulate assemblage in oligotrophic ecosystems (Morel and Ahn, 1991; Claustre et al., 1999; Stramski et al., 2001).

Finally, photoacclimation processes as well as vertical gradients in phytoplankton species or in the non-phytoplankton particles, also contributing to b_{bp} , could explain the vertical decoupling of b_{bp} and *Chl**a* we observed in the Eastern Basin. The different types of *Chl**a* and b_{bp} vertical profiles depends on both the nature of the particles present in the water column, the physiology of phytoplanktonic cells and their related bio-optical properties, but yet our dataset did not allow us to conclude on the dominance of one process compared to the other.

3.2 Classification of the Chl a and b_{bp} vertical profiles

In the previous section, we identified the major environmental factors leading to the occurrence of two main types of SCMs in the five considered regions of the Mediterranean Sea. While a concomitant maximum of Chl a and b_{bp} suggested a carbon biomass maximum, a decoupling between the vertical distributions of these two properties may reflect photoacclimation, a modification of the algal community composition, or a change in the nature and/or size of the particle assemblage. The seasonal and regional variability in this global picture of the SCM was explored using a statistical approach applied to the BGC-Argo dataset. Our aim was here to classify the Chl a and b_{bp} profiles based on their shape. This led us to propose a typology of the different types of SCMs seasonally encountered in the five regions of the Mediterranean Sea. It also permitted to assess the frequency of these different types of SCMs over the seasonal cycle and compare their characteristics among the various regions of the Mediterranean Sea.

3.2.1 The NW: a region with a specific trophic regime

In the NW, the vertical distributions of Chl a and b_{bp} presented four different shapes over the annual cycle (Figures 7a-b). The *mixed* shape was characterized by a homogeneous distribution of Chl a and b_{bp} (as suggested by the deep mean MLD associated with this type of profile; Figures 7a-b) and showed occurrence exceeding 60% from December to March (Figure 8a). The *bloom* shape exhibited high Chl a and b_{bp} values at surface with maximum occurrence > 55% in April. The coexistence of the *mixed* and the *bloom* shapes during winter and spring could result from intermittent mixing that alters the vertical distribution of Chl a and b_{bp} (e.g. Chiswell, 2011; Lacour et al., 2017). The SBM_{aZeu} and the SBM_{bZeu} (SBM occurring above and below the euphotic depth, respectively) constituted two different cases of subsurface maximum. In both cases, Chl a and b_{bp} covaried (Figures 7a-b), the maxima of Chl a and b_{bp} were observed at nearly the same depth suggesting an increase in carbon biomass in subsurface.

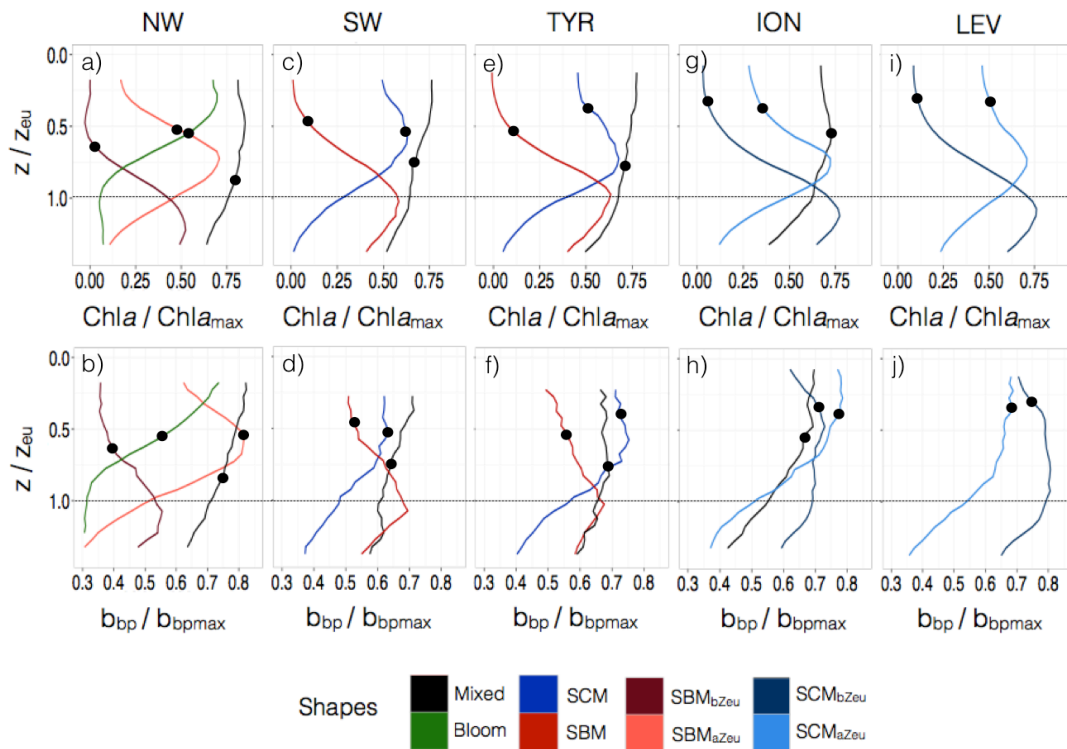


Figure 7: Normalized vertical profiles of the chlorophyll *a* concentration (Chla) (a, c, e, g, and i) and particulate backscattering coefficient (b_{bp}) (b, d, f, h, and j) for each of the considered Mediterranean regions. The Chla and b_{bp} are normalized to their individual profile maximum value, Chla_{max} and b_{bpmax} , respectively, while the depth is normalized to the euphotic depth (Z_{eu}). The color code indicates the different types of profiles, namely the different shapes are the “bloom”, “mixed”, “SBM” (Subsurface Biomass Maximum) with a distinction between the “SBM_{aZeu}” and the “SBM_{bZeu}” (for SBM occurring above or below the euphotic depth, respectively), and the “SCM” (Subsurface Chlorophyll Maximum) with a distinction between the “SCM_{aZeu}” and the “SCM_{bZeu}” (for SCM occurring or below the euphotic depth, respectively). The black dots indicate the position of the mean Mixed Layer Depth (MLD) for each type of profile.

The SBM_{aZeu} was often observed in late spring and late summer whereas the SBM_{bZeu} occurred more frequently (> 50%) in the middle of the oligotrophic period. This results suggests a deepening of the SCM along the oligotrophic season and corroborates the “light-driven hypothesis” previously formulated by Letelier et al. (2004) and Mignot et al. (2014). These authors observed that the seasonal variation of the depth of the SCM depicts the same displacement as the isolumes and consequently suggested that the SCM depth displacement is light-driven. In the NW region, the high surface Chla of the bloom shape (Figure 7a) probably results in increased light attenuation in the water column from fall to spring. Consequently, the SCM established shallower in spring than in summer (Figure 5a) and the SBM_{aZeu} shape occurred relatively frequently in spring (Figure 8a). Then, from spring to summer, the Chla decrease in the surface layer of the water column resulted in

decreased light attenuation and subsequent deepening of the SCM (Figure 5a), which thus formed a subsurface maximum of Chla and b_{bp} below the euphotic layer (SBM_{bZeu} , Figure 8a). Therefore, our results are consistent with previous studies (e.g. Gutiérrez-Rodríguez et al., 2010; Mayot et al., 2017b) that highlighted the special status of the Northwestern region, the only region to exhibit the *bloom* shape and predominantly SBMs during the oligotrophic season (Figures 9a-b).

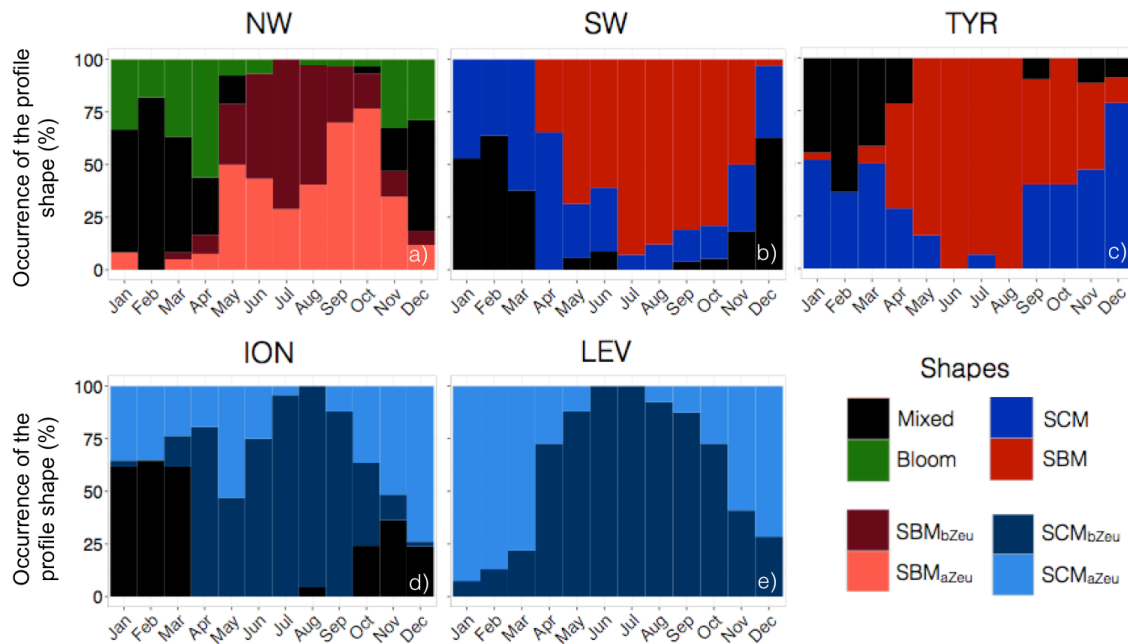


Figure 8: Monthly occurrence of the different types of profile shapes for each of the five considered Mediterranean regions. The color code indicates the type of profile shape, namely “*bloom*”, “*mixed*”, “*SBM*” (Subsurface Biomass Maximum) with a distinction between the “ SBM_{aZeu} ” and the “ SBM_{bZeu} ” (for SBM occurring above or below the euphotic depth, respectively), and the “*SCM*” (Subsurface Chlorophyll Maximum) with a distinction between the “ SCM_{aZeu} ” and the “ SCM_{bZeu} ” (for SCM occurring or below the euphotic depth, respectively).

3.2.2 The SW and the TYR: regions of transition

In the Southwestern region as well as in the Tyrrhenian Sea, three shapes characterized the seasonal variability of the vertical distribution of Chla and b_{bp} (Figures 7c-d and e-f). A *mixed* shape, similar to that observed in the NW (Figures 9c-d), a *SBM* shape (Figures 9e-f), and a *SCM* shape (decoupling between the maximum of Chla and b_{bp} at depth) were successively encountered over the seasonal cycle, with weak differences in their frequency of occurrence among the two regions. The *SCM* shape established shallower in the water column than the *SBM* shape (Figures 7c-f). It was

encountered mainly in winter and fall (~50% of occurrence), alternating with the *mixed* shape (Figures 8b-c). Thus, this shape probably illustrates the erosion of the SCM by the winter mixing as previously suggested, for example, in Lavigne et al. (2015). The *SBM* shape occurred mainly during spring and summer (>75%) when both light and nutrients were available for phytoplankton growth (Figures 5b-c). The *SBM* shapes of the SW and the TYR were comparable to the *SBM_{bZeu}* shape of the NW occurring at almost the same depth (~ Z_{eu}). The *SCM* shapes of the SW and TYR were analogous to the *SCM_{aZeu}* shape of the ION and LEV (Figures 9e-h). Hence, our results suggest that the SW and TYR regions are transition regimes that present types of SCMs that can be found in both the Western and Eastern Basins.

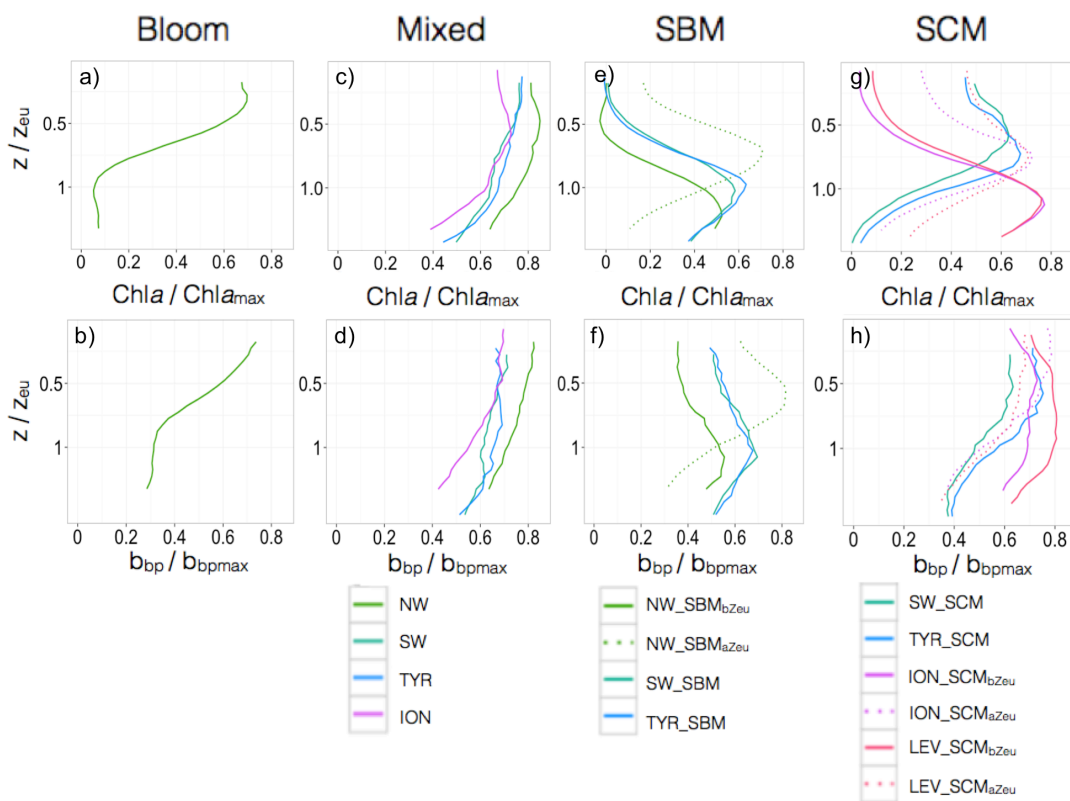


Figure 9: Normalized vertical profiles of the chlorophyll *a* concentration (*Chla*) (a,c,e, and g) and particulate backscattering coefficient (*b_{bp}*) (b,d,f, and h) for each shape type. The *Chla* and *b_{bp}* are normalized to their individual profile maximum value, *Chla_{max}* and *b_{bpmax}*, respectively, while the depth is normalized to the euphotic depth (Z_{eu}). The color code and the type of lines indicate the region of the Mediterranean Sea and the different shapes, respectively. The different shapes are the “*bloom*”, “*mixed*”, “*SBM*” (Subsurface Biomass Maximum) with a distinction between the “*SBM_{aZeu}*” and the “*SBM_{bZeu}*” (for *SBM* occurring above or below the euphotic depth, respectively), and the “*SCM*” (Subsurface Chlorophyll Maximum) with a distinction between the “*SCM_{aZeu}*” and the “*SCM_{bZeu}*” (for *SCM* occurring or below the euphotic depth, respectively). Note the different scales of the x-axes.

3.2.3 The ION and the LEV: oligotrophic end-members

In the Ionian Sea, three different shapes were retrieved along the seasonal cycle, *i.e.* the *mixed*, the SCM_{aZeu} and the SCM_{bZeu} shapes (Figures 7g-h). In this region, the *Chla* maximum was always decorrelated from the b_{bp} maximum that revealed higher values at surface than at depth. In the Levantine Sea, only two distinct shapes were encountered, *i.e.* the SCM_{aZeu} and the SCM_{bZeu} shapes and associated with shallow MLDs (Figures 7i-j). The subsurface maximum of *Chla* was never associated with a subsurface maximum of b_{bp} . Such SCMs constituted a permanent pattern with SCM_{bZeu} and SCM_{aZeu} reaching occurrences of 100% in June-July and > 75% in December-March, respectively (Figures 8d-e). The SCM_{bZeu} shape was a particularity of the Eastern Basin. This shape was very similar in the ION and LEV, but very different from the shapes observed in the other regions (Figures 9g-h). This SCM_{bZeu} settled below the Z_{eu} that, in such oligotrophic systems, occurs relatively deep in the water column (~95 m; Figure 3d). This type of SCM was also very thick (~70 m) (Figure 3e) and associated with low values of the nitracline slope (Figure 6d).

3.3 A case study of the Gulf of Lions and Levantine Sea

Both the climatological and statistical approaches proposed in this study allowed us to characterize the SCM dynamics in five regions of the Mediterranean Sea at large spatial (interregional) and temporal (seasonal) scales. In the present section, we focused on the data provided by two BGC-Argo floats that recorded simultaneously bio-optical properties, PAR and nitrate concentration in two distinct regions, representing the two extremes of the Mediterranean trophic gradient. This helped to gain understanding of the dynamics of the SCM at a weekly and regional scale and should give insights in the mechanisms underlying the occurrence of SCMs in these end-member regimes.

3.3.1 Overview of the two contrasted systems

The float WMO 6901512 (fGL) was been deployed in the Gulf of Lions the 11th of April 2013 and recorded data until the 4th of May, 2014 (Figure 10a). The float WMO 6901528 (fLS) collected data in the Levantine Sea from May 18, 2013 to May 23, 2015 (Figure 10c). The two regions presented very different seasonal *Chla* distribution. The Gulf of Lions is a typical “temperate-like” system that exhibits a winter period characterized by large MLDs (Millot, 1999; Lavigne et al., 2015) (maximum MLD > 1000 m, Figure 10d). The intense mixing induces a refueling of nutrients (Gačić

et al., 2002; D'Ortenzio et al., 2014; Severin et al., 2017), which allows the development of a spring bloom (Marty et al., 2002, 2008; Mayot et al., 2017a) as revealed by the high surface Chla from April to May (Figure 10b). A subsurface maximum of Chla established from the end of May to mid-November at a depth similar to that of the nitracline $1 \mu\text{M}$ and isolume $0.3 \text{ mol quanta m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, and displayed maximum Chla of $\sim 1 \text{ mg m}^{-3}$ in July (Figure 10b).

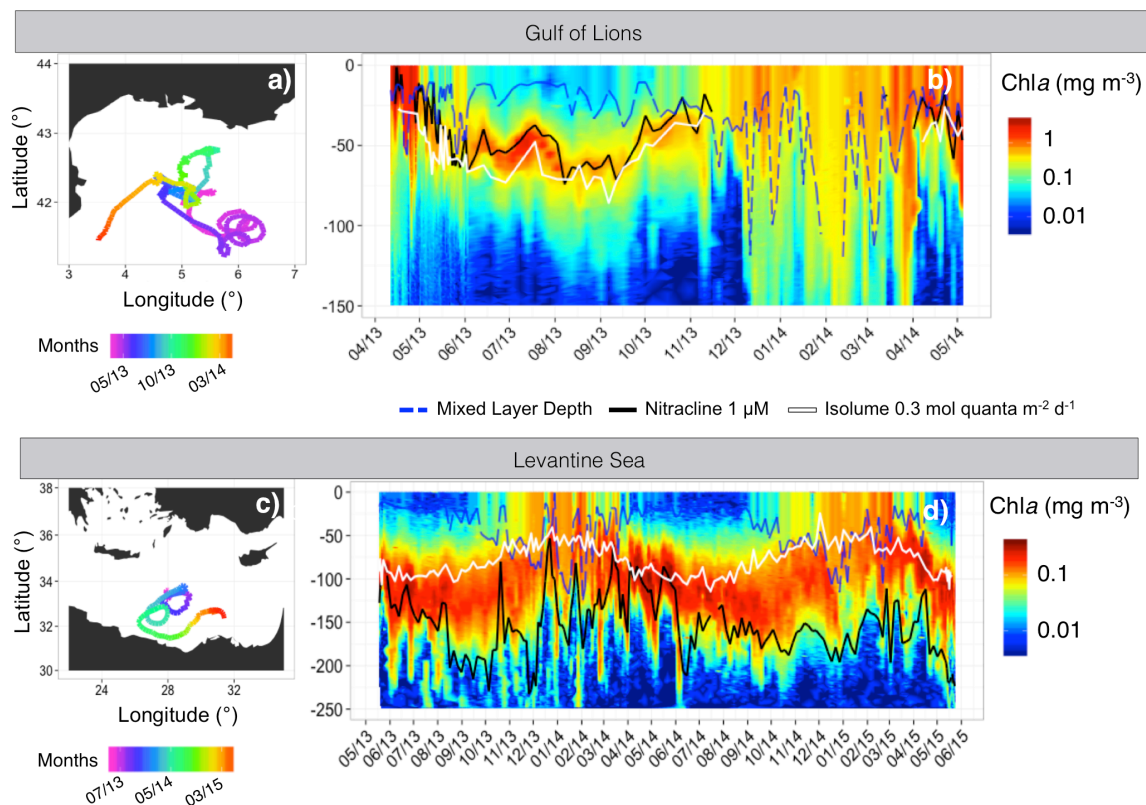


Figure 10: Trajectory and Chla time series of the float deployed in the Gulf of Lions (fGL; a-b) and of the float deployed in the Levantine Sea (fLS; c-d). On panels b and d, the white line shows the isolume $0.3 \text{ mol quanta m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, the blue line indicates the Mixed Layer Depth (MLD) and the black line the nitracline $1 \mu\text{M}$.

The Levantine Sea behaves, on the opposite, as a “tropical-like” system. Winter mixing was weak (maximum MLD of 125 m; Figure 10d) but still able to erode the SCM as suggested by the small increase in surface Chla from November to February (Figure 10b). The seasonal MLD deepening almost never reached the nitracline, thus limiting the nitrate supply to the upper layer of the water column (Dugdale and Wilkerson, 1988; Lavigne et al., 2013; Pasqueron de Fommervault et al., 2015a), hence leading to relatively low surface primary production in this area (Krom et al., 1991; Psarra et al., 2000; Bricaud et al., 2002; Siokou-Frangou et al., 2010). The SCM is a permanent

feature in this region, settling below the isolume $0.3 \text{ mol quanta m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ and far above the nitracline (Figure 10d).

3.3.2 Factors limiting the SCM

For exploring the limiting factors at the level of the SCM, we used a nutrient-vs-light resource-limitation diagram. This approach employed in biogeochemical modelling (Cloern, 1999; Li and Hansell, 2016) exploits simultaneously PAR and $[\text{NO}_3^-]$ data in order to understand which environmental factor limits phytoplankton growth (Figure 11).

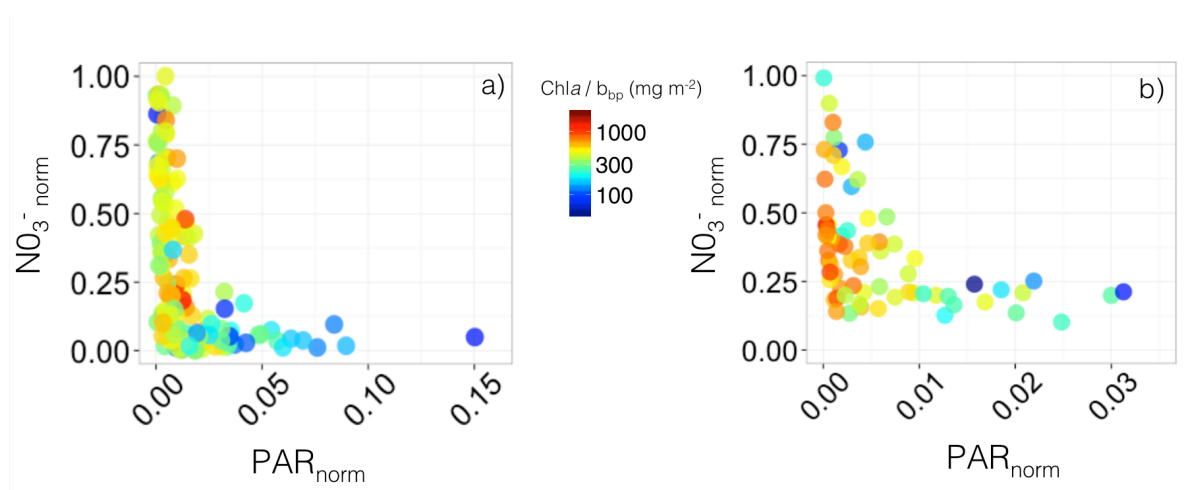


Figure 11: Nutrient versus light resource-limitation diagram for the two BGC-Argo floats deployed in the Gulf of Lions (a) and Levantine Sea (b). The color of the data points indicates the Chla-to- b_{bp} ratio values. The x- and y-axes respectively represent the PAR and $[\text{NO}_3^-]$ values normalized to the maximum value calculated over the float lifetime in the layer extending from the surface to below the SCM. Note that the plots show only data collected within the SCM layer, thus corresponding to low normalized PAR values (*i.e.* under 25% of the maximum PAR).

In the Gulf of Lions, two different types of situations occurred: (1) very low light compared to the maximum surface PAR ($\text{PAR}_{\text{norm}} < 0.025$) coupled with $\text{NO}_3^-_{\text{norm}}$ comprised between 0 and 1, indicative of light limitation; and (2) low light compared to the maximum surface PAR (PAR_{norm} within the range 0.025-0.15) associated with $\text{NO}_3^-_{\text{norm}} < 0.15$, indicative of nitrate limitation, probably resulting from uptake by phytoplankton (Figure 11a). On the contrary, in the Eastern part of the Mediterranean Sea, the SCM was always associated with very low light conditions compared to the maximum surface PAR ($\text{PAR}_{\text{norm}} < 0.025$) and variable $\text{NO}_3^-_{\text{norm}}$ values comprised between 0.1 and 1 (Figure 11b). This suggests that, even when the nitrate concentration is sufficient to sustain primary

production at the SCM level, another factor limits phytoplankton growth. Phytoplankton growth at the SCM is probably limited by light or co-limited by both light and nutrients. Phosphate is also an important limiting factor for phytoplankton growth in the entire Mediterranean Sea (Marty et al., 2002; Pujo-Pay et al., 2011), the Eastern Basin in particular (Krom et al., 1991, 2010). Hence, in a non-nitrate limited SCM of the Levantine (Figure 11b), phytoplankton may still be limited by either or both low phosphate concentrations and low light levels. Since autonomous measurements of phosphate concentrations are not possible yet, our chemical data are restricted to nitrate so we cannot conclude on the role of phosphate in the settlement of the SCM.

The coupling between $Chla$ and b_{bp} was studied using the $Chla$ -to- b_{bp} ratio. In both the Western and Eastern Basins, SCMs with prevailing very low light conditions were accompanied by high values of the $Chla$ -to- b_{bp} ratio ($> 300 \text{ mg m}^{-2}$). In contrast, in the SCM of the Western Basin associated with low values of $NO_3^-_{norm}$, the $Chla$ -to- b_{bp} ratio showed values $< 300 \text{ mg m}^{-2}$. This ratio is a proxy of the $Chla$ -to-POC ratio (Behrenfeld et al., 2015; Álvarez et al., 2016; Westberry et al., 2016) and constitutes an optical index of photoacclimation (Behrenfeld et al., 2005; Siegel et al., 2005) or of the phytoplankton communities (Cetinić et al., 2012, 2015). Hence, in both the Western and Eastern Basins, the high values of the $Chla$ -to- b_{bp} ratio occurring in the SCM associated with very low light conditions could be attributed to either photoacclimation of phytoplankton cells to low light intensity. In contrast, in the SCM of the Western Basin where low values of $NO_3^-_{norm}$ were reported, the low $Chla$ -to- b_{bp} ratio values could either indicate a higher proportion of detrital particles or an increase in biomass sustained by a specific phytoplankton assemblage dominated by communities of nano- or pico-sized cells, including very small diatoms (*e.g.* Leblanc et al., 2018).

4 CONCLUSIONS

The present study is, to our knowledge, the first examining the spatial and temporal variability of Subsurface Chlorophyll a Maxima (SCMs) in the Mediterranean Sea using BioGeochemical-Argo profiling floats equipped with both light (PAR) and nitrate ($[NO_3^-]$) sensors. Our study aims to improve the understanding of the characteristics and dynamics of phytoplankton biomass in the subsurface layer of the Mediterranean Sea. We identified two major mechanisms controlling the occurrence of SCMs, *i.e.* (1) SCMs arising from an actual increase in carbon biomass most probably reflecting an increase in phytoplankton biomass benefiting from both light and nutrient resources

(SBMs) with a potentially non negligible contribution of non-phytoplankton particles at depth; and (2) SCMs that stem from an increase in intracellular chlorophyll *a* concentration as a result of photoacclimation to low light levels. In the temperate-like system of the Western Mediterranean Sea, SBMs are recurrent whereas in the “subtropical-like” system of the Eastern Mediterranean Sea, SCMs are, at a first order, representative of photoacclimation process. Using a statistical classification of vertical profiles of Chl*a* and b_{bp} collected over the entire Mediterranean, we have evidenced different intermediate SCM situations that can be summarized as follows (Figure 12):

- 1) The SBM_{aZeu} is a Subsurface Biomass Maximum that settles above the euphotic zone in the Northwestern Mediterranean Sea (NW). It is the thinnest (~40m) and shallowest (~60 m) biomass maximum. It is also the most intense, probably because it benefits from adequate light and nutrient resources, with the deep mixed layer occurring in this region during the winter period probably inducing a seasonal renewal of the nutrients in the surface layer.
- 2) The SBM_{bZeu} establishes below the euphotic zone in the NW. As well as the SBMs of the Southwestern Mediterranean Sea (SW) and Tyrrhenian Sea (TYR), less intense than the SBM_{aZeu} probably because nutrients conditions are less favourable than in the NW region as the winter MLD is close to, but never reaches the nutricline.
- 3) The SCM of the SW and TYR as well as the SCM_{aZeu} (*i.e.* settling above the euphotic depth) of the Ionian (ION) and Levantine (LEV) Seas are not biomass subsurface maxima, but reflect Chl*a* maxima resulting from photoacclimation. Moving from the SW to LEV region, the amplitude of the SCM decreases while its thickness increases.
- 4) The SCM_{bZeu} of the ION and LEV settle below the euphotic depth and are deeper (~95 m) than all the other subsurface maxima. They are most probably the consequence of a decoupling of the MLD and the nutricline and represent the oligotrophic end-member type of subsurface maxima in the Mediterranean Sea. In these types of SCMs, phytoplankton communities most probably establish deep in the water column, in order to reach the nutrient resources. These communities are likely photoacclimated, and also possibly photoadapted, to the low light conditions encountered at such depths. The phytoplankton assemblage is likely composed of picophytoplankton (Casotti et al., 2003; Siokou-Frangou et al., 2010), including the low-light adapted *Prochlorococcus* ecotype (Brunet et al., 2006; Garczarek et al., 2007).

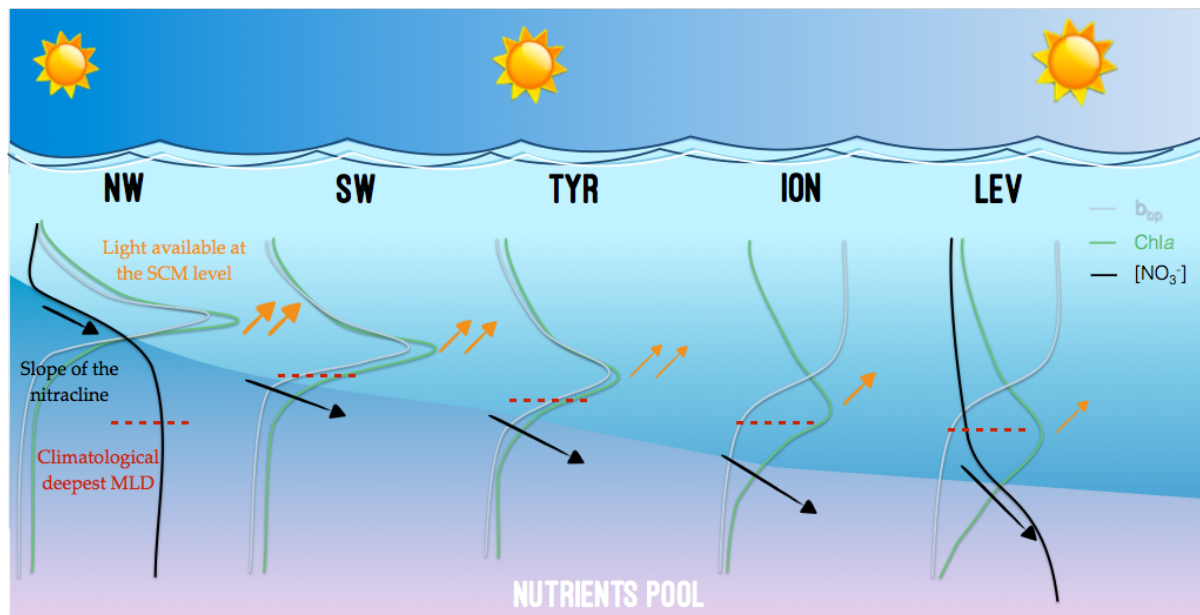


Figure 12: Schematic representation of the different situations of SCMs in the Mediterranean Sea during the oligotrophic summer period for the five considered regions of the Mediterranean Sea along the west-to-east gradient.

In permanently stratified oligotrophic ecosystems, the SCM phytoplankton species may settle especially deep and adapt to the prevailing low-light levels in order to benefit from more nutrients. On the contrary, when nitrates are not a limiting factor at the SCM level (*e.g.* in the northwestern region after the bloom period), the SCM is only controlled by the amount of light available at depth. In either case, light is a crucial forcing parameter that controls the depth of the SCM. Consistently with previous studies conducted in other open ocean regions (Longhurst and Glen Harrison, 1989; Furuya, 1990; Severin et al., 2017), the present work suggests that shallower SCMs tend to display larger phytoplankton biomass than deeper SCMs. In our study, these biomass maxima are characterized by a coupling of $Chla$ and b_{bp} that suggests an increase in carbon biomass. Finally, the present results indicate that SBMs represent a frequent feature in the Mediterranean Sea, which contrasts with the idea that SCMs in oligotrophic regions typically result from photoacclimation of phytoplankton cells. Thus, we suggest that the contribution of SCMs to primary production, which may be substantial although ignored by current satellite-based estimates, should be further investigated.

ACKNOWLEDGEMENTS

This paper represents a contribution to the following research projects: remOcean (funded by the European Research Council, grant 246777), NAOS (funded by the Agence Nationale de la Recherche in the frame of the French “Equipement d’avenir” program, grant ANR J11R107-F), the SOCLIM (Southern Ocean and climate) project supported by the French research program LEFE- CYBER of INSU-CNRS, the Climate Initiative of the foundation BNP Paribas and the French polar institute (IPEV), AtlantOS (funded by the European Union’s Horizon 2020 Research and Innovation program, grant 2014– 633211), E-AIMS (funded by the European Commission’s FP7 project, grant 312642), U.K. Bio-Argo (funded by the British Natural Environment Research Council—NERC, grant NE/L012855/1), REOPTIMIZE (funded by the European Union’s Horizon 2020 Research and Innovation program, Marie Skłodowska-Curie grant 706781), Argo-Italy (funded by the Italian Ministry of Education, University and Research - MIUR), and the French Bio-Argo program (BGC-Argo France; funded by CNES-TOSCA, LEFE Cyber, and GMMC). We thank the PIs of several BGC-Argo floats missions and projects: Giorgio Dall’Olmo (Plymouth Marine Laboratory, United Kingdom; E-AIMS and U.K. Bio- Argo); Kjell-Arne Mork (Institute of Marine Research, Norway; E-AIMS); Violeta Slabakova (Bulgarian Academy of Sciences, Bulgaria; E-AIMS); Emil Stanev (University of Oldenburg, Germany; E-AIMS); Claire Lo Monaco (Laboratoire d’Océanographie et du Climat: Expérimentations et Approches Numériques); Pierre-Marie Poulain (National Institute of Oceanography and Experimental Geophysics, Italy; Argo- Italy); Sabrina Speich (Laboratoire de Météorologie Dynamique, France; LEFE- GMMC); Virginie Thierry (Ifremer, France; LEFE-GMMC); Pascal Conan (Observatoire Océanologique de Banyuls sur mer, France; LEFE-GMMC); Laurent Coppola (Laboratoire d’Océanographie de Villefranche, France; LEFE-GMMC); Anne Petrenko (Mediterranean Institute of Oceanography, France; LEFE-GMMC); and Jean-Baptiste Sallée (Laboratoire d’Océanographie et du Climat, France; LEFE-GMMC). Louis Prieur and Jean-Olivier Irisson (Laboratoire d’Océanographie de Villefranche, France) are acknowledged for useful comments and fruitful discussion. We also thank the International Argo Program and the CORIOLIS project that contribute to make the data freely and publicly available.

REFERENCES

- Álvarez, E., X. A. G. Morán, Á. López-Urrutia, and E. Nogueira (2016), Size-dependent photoacclimation of the phytoplankton community in temperate shelf waters (southern Bay of Biscay), *Marine Ecology Progress Series*, 543, 73–87, doi:10.3354/meps11580.
- Anderson, G. C. (1969), Subsurface Chlorophyll Maximum in the Northeast Pacific Ocean, *Limnology and Oceanography*, 14(3), 386–391.
- Antoine, D., A. Morel, and J.-M. André (1995), Algal pigment distribution and primary production in the eastern Mediterranean as derived from coastal zone color scanner observations, *Journal of Geophysical Research*, 100, 16193–16209.
- Arai, R., N. Nishiyama, N. Nakatani, and T. Okuno (2008), Measurement Method of Nutrient using Principal Component Regression, in *OCEANS 2008-MTS/IEEE Kobe Techno-Ocean*, IEEE., pp. 1–6.
- Ardyna, M., M. Babin, M. Gosselin, E. Devred, S. Bélanger, A. Matsuoka, and J. E. Tremblay (2013), Parameterization of vertical chlorophyll a in the Arctic Ocean: Impact of the subsurface chlorophyll maximum on regional, seasonal, and annual primary production estimates, *Biogeosciences*, 10(6), 4383–4404, doi:10.5194/bg-10-4383-2013.
- Arrigo, K. R., P. A. Matrai, and G. L. Van Dijken (2011), Primary productivity in the Arctic Ocean: Impacts of complex optical properties and subsurface chlorophyll maxima on large-scale estimates, *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 116(11), 1–15, doi:10.1029/2011JC007273.

- Babin, M., A. Morel, V. Fournier-Sicre, F. Fell, and D. Stramski (2003), Light scattering properties of marine particles in coastal and open ocean waters as related to the particle mass concentration, *Limnology and Oceanography*, 48(2), 843–859, doi:10.4319/lo.2003.48.2.0843.
- Balch, W. M., D. T. Drapeau, J. J. Fritz, B. C. Bowler, and J. Nolan (2001), Optical backscattering in the Arabian Sea—continuous underway measurements of particulate inorganic and organic carbon, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 48(11), 2423–2452, doi:10.1016/S0967-0637(01)00025-5.
- Barbieux, M. et al. (2017), Assessing the Variability in the Relationship Between the Particulate Backscattering Coefficient and the Chlorophyll a Concentration From a Global Biogeochemical-Argo Database, *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 123(2), 1229–1250, doi:10.1002/2017JC013030.
- Beckmann, A., and I. Hense (2007), Beneath the surface: Characteristics of oceanic ecosystems under weak mixing conditions - A theoretical investigation, *Progress in Oceanography*, 75(4), 771–796, doi:10.1016/j.pocean.2007.09.002.
- Behrenfeld, M. J., E. Boss, D. A. Siegel, and D. M. Shea (2005), Carbon-based ocean productivity and phytoplankton physiology from space, *Global Biogeochemical Cycles*, 19(GB1006), 1–14, doi:10.1029/2004GB002299.
- Behrenfeld, M. J., R. T. O'Malley, E. S. Boss, T. K. Westberry, J. R. Graff, K. H. Halsey, A. J. Milligan, D. A. Siegel, and M. B. Brown (2015), Revaluating ocean warming impacts on global phytoplankton, *Nature Climate Change*, 6(3), 323–330, doi:10.1038/nclimate2838.
- Bethoux, J. P., P. Morin, C. Madec, and B. Gentili (1992), Phosphorus and nitrogen behaviour in the Mediterranean Sea, *Deep Sea Research Part A, Oceanographic Research Papers*, 39(9), 1641–1654, doi:10.1016/0198-0149(92)90053-V.
- Bosc, E., A. Bricaud, and D. Antoine (2004), Seasonal and interannual variability in algal biomass and primary production in the Mediterranean Sea, as derived from 4 years of SeaWiFS observations, *Global Biogeochemical Cycles*, 18(GB1005), 1–17, doi:10.1029/2003GB002034.
- Boss, E., M. Picheral, T. Leeuw, A. Chase, E. Karsenti, G. Gorsky, L. Taylor, W. Slade, J. Ras, and H. Claustre (2013), The characteristics of particulate absorption, scattering and attenuation coefficients in the surface ocean; Contribution of the Tara Oceans expedition, *Methods in Oceanography*, 7, 52–62, doi:10.1016/j.mio.2013.11.002.
- Bouman, H. et al. (2006), Oceanographic Basis of the Global Surface Distribution of *Prochlorococcus* Ecotypes, *Science*, 312(5775), 918–921, doi:10.1126/science.39.1002.398.
- de Boyer Montégut, C. (2004), Mixed layer depth over the global ocean: An examination of profile data and a profile-based climatology, *Journal of Geophysical Research*, 109(C12), 1–20, doi:10.1029/2004JC002378.
- Bricaud, A., E. Bosc, and D. Antoine (2002), Algal biomass and sea surface temperature in the Mediterranean Basin Intercomparison of data from various satellite sensors, and implications for primary production estimates, *Remote Sensing of Environment*, 81(2–3), 163–178, doi:10.1016/S0034-4257(01)00335-2.
- Briggs, N., M. J. Perry, I. Cetinić, C. Lee, E. D'Asaro, A. M. Gray, and E. Rehm (2011), High-resolution observations of aggregate flux during a sub-polar North Atlantic spring bloom, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 58(10), 1031–1039, doi:10.1016/j.dsr.2011.07.007.
- Brunet, C., R. Casotti, V. Vantrepotte, F. Corato, and F. Conversano (2006), Picophytoplankton diversity and photoacclimation in the Strait of Sicily (Mediterranean Sea) in summer. I. Mesoscale variations, *Aquatic Microbial Ecology*, 44(2), 127–141, doi:10.3354/ame044127.
- Casotti, R., A. Landolfi, C. Brunet, F. D'Ortenzio, O. Mangoni, and M. Ribera d'Alcalá (2003), Composition and dynamics of the phytoplankton of the Ionian Sea (eastern Mediterranean), *Journal of Geophysical Research*, 108(C9), 1–19, doi:10.1029/2002JC001541.
- Cetinić, I., M. J. Perry, N. T. Briggs, E. Kallin, E. A. D'Asaro, and C. M. Lee (2012), Particulate organic carbon and inherent optical properties during 2008 North Atlantic Bloom Experiment, *Journal of Geophysical Research*, 117(C06028), 1–18, doi:10.1029/2011JC007771.
- Cetinić, I., M. J. Perry, E. D'Asaro, N. Briggs, N. Poulton, M. E. Sieracki, and C. M. Lee (2015), A simple optical index shows spatial and temporal heterogeneity in phytoplankton community composition during the 2008 North Atlantic Bloom Experiment, *Biogeosciences*, 12(7), 2179–2194, doi:10.5194/bg-12-2179-2015.

- Chiswell, S. M. (2011), Annual cycles and spring blooms in phytoplankton: Don't abandon Sverdrup completely, *Marine Ecology Progress Series*, 443, 39–50, doi:10.3354/meps09453.
- Christaki, U., A. Giannakourou, F. Van Wambeke, and G. Grégori (2001), Nanoflagellate predation on auto- and heterotrophic picoplankton in the oligotrophic Mediterranean Sea, *Journal of Plankton Research*, 23(11), 1297–1310, doi:10.1093/plankt/23.11.1297.
- Claustre, H., A. Morel, M. Babin, C. Cailliau, D. Marie, J.-C. Marty, D. Tailliez, and D. Vaulot (1999), Variability in particle attenuation and chlorophyll fluorescence in the tropical Pacific: Scales, patterns, and biogeochemical implications, *Journal of Geophysical Research*, 104(C2), 3401–3422.
- Claustre, H. et al. (2010), Bio-optical profiling floats as new observational tools for biogeochemical and ecosystem studies: Potential synergies with ocean color remote sensing., in "Proceedings of the OceanObs'09: Sustained Ocean Observations and Information for Society" Conference, edited by J. Hall, D. E. Harrison, and D. Stammer, ESA Publ. WPP-306, Venice, Italy, 21–25 Sep.
- Clegg, M. R., U. Gaedke, B. Bohrer, and E. Spijkerman (2012), Complementary ecophysiological strategies combine to facilitate survival in the hostile conditions of a deep chlorophyll maximum, *Oecologia*, 169(3), 609–622, doi:10.1007/s00442-011-2225-4.
- Cleveland, J. S., M. J. Perry, D. A. Kiefer, and M. C. Talbot (1989), Maximal quantum yield of photosynthesis in the northwest Sargasso Sea., *Journal of Marine Research*, 47(4), 869–886.
- Cloern, J. E. (1999), The relative importance of light and nutrient limitation of phytoplankton growth: A simple index of coastal ecosystem sensitivity to nutrient enrichment, *Aquatic Ecology*, 33(1), 3–16, doi:10.1023/A:1009952125558.
- Cloern, J. E., C. Grenz, and L. Videgar-Lucas (1995), An empirical model of the phytoplankton chlorophyll: carbon ration-the conversion factor between productivity and growth rate., *Limnology and Oceanography*, 40(7), 1313–1321.
- Crombet, Y., K. Leblanc, B. Queguiner, T. Moutin, P. Rimmelin, J. Ras, H. Claustre, N. Leblond, L. Oriol, and M. Pujo-Pay (2011), Deep silicon maxima in the stratified oligotrophic Mediterranean Sea, *Biogeosciences*, 8(2), 459–475, doi:10.5194/bg-8-459-2011.
- Cullen, J. J. (1982), The Deep Chlorophyll Maximum: Comparing Vertical Profiles of Chlorophyll a, *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 39(5), 791–803, doi:10.1139/f82-108.
- Cullen, J. J., and R. W. Eppley (1981), Chlorophyll Maximum Layers of the Southern-California Bight and Possible Mechanisms of their Formation and Maintenance, *Oceanologica Acta*, 4(1), 23–32.
- D'Ortenzio, F., and M. R. D'Alcalà (2009), On the trophic regimes of the Mediterranean Sea: A satellite analysis, *Biogeosciences*, 6(2), 139–148, doi:10.5194/bg-6-139-2009.
- D'Ortenzio, F. et al. (2014), Observing mixed layer depth, nitrate and chlorophyll concentrations in the northwestern Mediterranean: A combined satellite and NO₃ profiling floats experiment, *Geophysical Research Letters*, 41, 6443–6451, doi:10.1002/2014GL061020.
- Dall'Olmo, G., and K. A. Mork (2014), Carbon export by small particles in the Norwegian Sea, *Geophysical Research Letters*, 41(8), 2921–2927, doi:10.1002/2014GL059244.
- Dubinsky, Z., and N. Stambler (2009), Photoacclimation processes in phytoplankton: Mechanisms, consequences, and applications, *Aquatic Microbial Ecology*, 56(2–3), 163–176, doi:10.3354/ame01345.
- Dugdale, R. C., and F. P. Wilkerson (1988), Nutrient sources and primary production in the Eastern Mediterranean, in *Oceanologica Acta*, edited by H. J. Minas and P. Nival, pp. 179–184.
- Estrada, M., C. Marrasé, M. Latasa, E. Berdalet, M. Delgado, and T. Riera (1993), Variability of deep chlorophyll maximum in the Northwestern Mediterranean, *Marine Ecology Progress Series*, 92, 289–300, doi:10.3354/meps092289.
- Falkowski, P. G., and J. Laroche (1991), Acclimation to spectral irradiance in algae, *Journal of Phycology*, 27(1), 8–14, doi:10.1111/j.0022-3646.1991.00008.x.
- Falkowski, P. G., Z. Dubinsky, and K. Wyman (1985), Growth-irradiance relationships in phytoplankton, *Limnol. Oceanogr.*, 30(2), 311–321.
- Fasham, M. J. R., T. Platt, B. Irwin, and K. Jones (1985), Factors affecting the spatial pattern of the deep chlorophyll maximum in the

- region of the Azores front, *Progress in Oceanography*, 14(C), 129–165, doi:10.1016/0079-6611(85)90009-6.
- Fennel, K., and E. Boss (2003), Subsurface maxima of phytoplankton and chlorophyll: Steady-state solutions from a simple model, *Limnology and Oceanography*, 48(4), 1521–1534, doi:10.4319/lo.2003.48.4.1521.
- Flory, E. N., P. S. Hill, T. G. Milligan, and J. Grant (2004), The relationship between flocculation area and backscatter during a spring phytoplankton bloom, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 51(2), 213–223, doi:10.1016/j.dsr.2003.09.012.
- Furuya, K. (1990), Subsurface chlorophyll maximum in the tropical and subtropical western Pacific Ocean: Vertical profiles of phytoplankton biomass and its relationship with chlorophyll a and particulate organic carbon, *Marine Biology*, 107, 529–539, doi:10.1007/bf01313438.
- Gačić, M., G. Civitarese, S. Miserocchi, V. Cardin, A. Crise, and E. Mauri (2002), The open-ocean convection in the Southern Adriatic: A controlling mechanism of the spring phytoplankton bloom, *Continental Shelf Research*, 22(14), 1897–1908, doi:10.1016/S0278-4343(02)00050-X.
- Garczarek, L. et al. (2007), High vertical and low horizontal diversity of *Prochlorococcus* ecotypes in the Mediterranean Sea in summer, *FEMS Microbiology Ecology*, 60(2), 189–206, doi:10.1111/j.1574-6941.2007.00297.x.
- Gardner, W. D., M. J. Richardson, and W. O. Smith (2000), Seasonal patterns of water column particulate organic carbon and fluxes in the Ross Sea, Antarctica, *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 47, 3423–3449, doi:10.1016/S0967-0645(00)00074-6.
- Geider, R. J. (1987), Light and temperature dependence of the carbon to chlorophyll a ratio in microalgae and cyanobacteria: Implications for physiology and growth of phytoplankton, *New Phytologist*, 106(1), 1–34.
- Geider, R. J. (1993), Quantitative phytoplankton physiology: implications for primary production and phytoplankton growth, *ICES Marine Science Symposium*, 197, 52–62.
- Geider, R. J., H. L. MacIntyre, and T. M. Kana (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(1–3), 187–200, doi:10.3354/meps148187.
- Golub, G. H., and C. F. Van Loan (1996), *Matrix Computations*, The Johns., Baltimore and London.
- Gong, X., W. Jiang, L. Wang, H. Gao, E. Boss, X. Yao, S. J. Kao, and J. Shi (2017), Analytical solution of the nitracline with the evolution of subsurface chlorophyll maximum in stratified water columns, *Biogeosciences*, 14(9), 2371–2386, doi:10.5194/bg-14-2371-2017.
- Gordon, H. R., and W. R. McCluney (1975), Estimation of the Depth of Sunlight Penetration in the Sea for Remote Sensing, *Applied Optics*, 14(2), 413–416, doi:10.1364/AO.14.000413.
- Gutiérrez-Rodríguez, A., M. Latasa, M. Estrada, M. Vidal, and C. Marrasé (2010), Carbon fluxes through major phytoplankton groups during the spring bloom and post-bloom in the Northwestern Mediterranean Sea, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 57(4), 486–500, doi:10.1016/j.dsr.2009.12.013.
- Hickman, A. E., C. M. Moore, J. Sharples, M. I. Lucas, G. H. Tilstone, V. Krivtsov, and P. M. Holligan (2012), Primary production and nitrate uptake within the seasonal thermocline of a stratified shelf sea, *Marine Ecology Progress Series*, 463, 39–57, doi:10.3354/meps09836.
- Hill, V. J., P. A. Matrai, E. Olson, S. Suttles, M. Steele, L. A. Codispoti, and R. C. Zimmerman (2013), Synthesis of integrated primary production in the Arctic Ocean: II. In situ and remotely sensed estimates, *Progress in Oceanography*, 110, 107–125, doi:10.1016/j.pocean.2012.11.005.
- Hodges, B. A., and D. L. Rudnick (2004), Simple models of steady deep maxima in chlorophyll and biomass, *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 51(8), 999–1015, doi:10.1016/j.dsr.2004.02.009.
- Holm-Hansen, O., and C. D. Hewes (2004), Deep chlorophyll-a maxima (DCMs) in Antarctic waters: I. Relationships between DCMs and the physical, chemical, and optical conditions in the upper water column, *Polar Biology*, 27(11), 699–710, doi:10.1007/s00300-004-0641-1.
- Huot, Y., M. Babin, F. Bruyant, C. Grob, M. S. Twardowski, H. Claustre, and C. To (2007), Relationship between photosynthetic

- parameters and different proxies of phytoplankton biomass in the subtropical ocean, *Biogeosciences*, 4(5), 853–868, doi:10.5194/bg-4-853-2007.
- Ignatiades, L., S. Psarra, V. Zervakis, K. Pagou, E. Souvermezoglou, G. Assimakopoulou, and O. Gotsis-Skretas (2002), Phytoplankton size-based dynamics in the Aegean Sea (Eastern Mediterranean), *Journal of Marine Systems*, 36(1–2), 11–28, doi:10.1016/S0924-7963(02)00132-X.
- Johnson, K., and H. Claustre (2016), Bringing Biogeochemistry into the Argo Age, *Eos*, 1–7, doi:10.1029/2016EO062427.
- Johnson, K., W. Berelson, E. Boss, Z. Chase, H. Claustre, S. Emerson, N. Gruber, A. Körtzinger, M. J. Perry, and S. Riser (2009), Observing Biogeochemical Cycles at Global Scales with Profiling Floats and Gliders: Prospects for a Global Array, *Oceanography*, 22(3), 216–225, doi:10.5670/oceanog.2009.81.
- Johnson, K. S., and L. J. Coletti (2002), In situ ultraviolet spectrophotometry for high resolution and long-term monitoring of nitrate, bromide and bisulfide in the ocean, *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 49(7), 1291–1305, doi:10.1016/S0967-0637(02)00020-1.
- Johnson, K. S. et al. (2017), Biogeochemical sensor performance in the SOCCOM profiling float array, *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 122(8), 6416–6436, doi:10.1002/2017JC012838.
- Kiefer, D. A., R. J. Olson, and O. Holm-Hansen (1976), Another look at the nitrite and chlorophyll maxima in the central North Pacific, *Deep-Sea Research and Oceanographic Abstracts*, 23(12), 1199–1208, doi:10.1016/0011-7471(76)90895-0.
- Kimor, B., T. Berman, and A. Schneller (1987), Phytoplankton assemblages in the deep chlorophyll maximum layers off the Mediterranean coast of Israel, *Journal of Plankton Research*, 34(11), 433–443, doi:10.1016/0198-0254(87)90913-7.
- Klausmeier, C. a., and E. Litchman (2001), Algal games: The vertical distribution of phytoplankton in poorly mixed water columns, *Limnology and Oceanography*, 46(8), 1998–2007, doi:10.4319/lo.2001.46.8.1998.
- Krom, M. D., N. Kress, S. Brenner, and L. I. Gordon (1991), Phosphorus Limitation of Primary Productivity in the Eastern Mediterranean-Sea, *Limnology and Oceanography*, 36(3), 424–432, doi:10.4319/lo.1991.36.3.0424.
- Krom, M. D., K. C. Emeis, and P. Van Cappellen (2010), Why is the Eastern Mediterranean phosphorus limited?, *Progress in Oceanography*, 85(3–4), 236–244, doi:10.1016/j.pocean.2010.03.003.
- Lacour, L., M. Ardyna, K. F. Stec, H. Claustre, L. Prieur, A. Poteau, M. Ribera D’Alcala, and D. Iudicone (2017), Unexpected winter phytoplankton blooms in the North Atlantic subpolar gyre, *Nature Geoscience*, 10(11), 836–839, doi:10.1038/NNGEO3035.
- Latasa, M., A. Gutiérrez-rodríguez, A. M. Cabello, and R. Scharek (2016), Influence of light and nutrients on the vertical distribution of marine phytoplankton groups in the deep chlorophyll maximum, *Planet Ocean*, 80(S1), 57–62, doi:10.3989/scimar.04316.01A.
- Lavigne, H., F. D’Ortenzio, C. Migon, H. Claustre, P. Testor, M. R. D’Alcalà, R. Lavezza, L. Houpert, and L. Prieur (2013), Enhancing the comprehension of mixed layer depth control on the Mediterranean phytoplankton phenology, *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 118(7), 3416–3430, doi:10.1002/jgrc.20251.
- Lavigne, H., F. D’Ortenzio, M. Ribera D’Alcalà, H. Claustre, R. Sauzède, and M. Gacic (2015), On the vertical distribution of the chlorophyll a concentration in the Mediterranean Sea: a basin scale and seasonal approach, *Biogeosciences*, 12(5), 4139–4181, doi:10.5194/bg-12-4139-2015.
- Leblanc, K. et al. (2018), Nanoplanktonic diatoms are globally overlooked but play a role in spring blooms and carbon export, *Nature Communications*, 9(1), 953, doi:10.1038/s41467-018-03376-9.
- Letelier, R. M., D. M. Karl, M. R. Abbott, and R. R. Bidigare (2004), Light driven seasonal patterns of chlorophyll and nitrate in the lower euphotic zone of the North Pacific Subtropical Gyre, *Limnology and Oceanography*, 49(2), 508–519, doi:10.4319/lo.2004.49.2.0508.
- Lewis, M. R., J. J. Cullen, and T. Platt (1983), Phytoplankton and thermal structure in the upper ocean: Consequences of nonuniformity in chlorophyll profile, *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 88(C4), 2565–2570, doi:10.1029/JC088iC04p02565.
- Li, Q. P., and D. A. Hansell (2016), Mechanisms controlling vertical variability of subsurface chlorophyll maxima in a mode-water eddy, *Journal of Marine Research*, 74(3), 175–199, doi:10.1357/002224016819594827.
- Loisel, H., and A. Morel (1998), Light scattering and chlorophyll concentration in case 1 waters: A reexamination, *Limnology and*

Oceanography, 43(5), 847–858, doi:10.4319/lo.1998.43.5.0847.

- Longhurst, A. R., and W. Glen Harrison (1989), The biological pump: Profiles of plankton production and consumption in the upper ocean, *Progress in Oceanography*, 22(1), 47–123, doi:10.1016/0079-6611(89)90010-4.
- Marty, J. C., J. Chiavérini, M. D. Pizay, and B. Avril (2002), Seasonal and interannual dynamics of nutrients and phytoplankton pigments in the western Mediterranean Sea at the DYFAMED time-series station (1991-1999), *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 49(11), 1965–1985, doi:10.1016/S0967-0645(02)00022-X.
- Marty, J. C., N. Garcia, and P. Raimbault (2008), Phytoplankton dynamics and primary production under late summer conditions in the NW Mediterranean Sea, *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 55(9), 1131–1149, doi:10.1016/j.dsr.2008.05.001.
- Mayot, N., F. D’Ortenzio, J. Uitz, B. Gentili, J. Ras, V. Vellucci, M. Golbol, D. Antoine, and H. Claustre (2017a), Influence of the phytoplankton community structure on the spring and annual primary production in the Northwestern Mediterranean Sea, *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 122, 1–17, doi:10.1002/2016JC012668.
- Mayot, N., F. D’Ortenzio, V. Taillandier, L. Prieur, O. Pasqueron de Fommervault, H. Claustre, A. Bosse, P. Testor, and P. Conan (2017b), Physical and biogeochemical controls of the phytoplankton blooms in North-Western Mediterranean Sea: A multiplatform approach over a complete annual cycle (2012-2013 DEWEX experiment), *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 122, doi:10.1002/2016JC012052.
- Mignot, a., H. Claustre, F. D’Ortenzio, X. Xing, a. Poteau, and J. Ras (2011), From the shape of the vertical profile of in vivo fluorescence to Chlorophyll-a concentration, *Biogeosciences*, 8(8), 2391–2406, doi:10.5194/bg-8-2391-2011.
- Mignot, A., H. Claustre, J. Uitz, A. Poteau, F. D’Ortenzio, and X. Xing (2014), Understanding the seasonal dynamics of phytoplankton biomass and the deep chlorophyll maximum in oligotrophic environments: A Bio-Argo float investigation, *Global Biogeochemical Cycles*, 28(8), 1–21, doi:10.1002/2013GB004781.
- Mignot, A., R. Ferrari, and H. Claustre (2018), Floats with bio-optical sensors reveal what processes trigger the North Atlantic bloom, *Nature Communications*, 9(1), 190, doi:10.1038/s41467-017-02143-6.
- Mikaelyan, A. S., and G. A. Belyaeva (1995), Chlorophyll “a” content in cells of Antarctic phytoplankton, *Polar Biology*, 15(6), 437–445, doi:10.1007/BF00239721.
- Millot, C. (1999), Circulation in the Western Mediterranean Sea, *Journal of Marine Systems*, 20(1–4), 423–442, doi:10.1016/S0924-7963(98)00078-5.
- Moore, L. R., and S. W. Chisholm (1999), Photophysiology of the marine cyanobacterium *Prochlorococcus*: Ecotypic differences among cultured isolates, *Limnology and Oceanography*, 44(3), 628–638, doi:10.4319/lo.1999.44.3.0628.
- Morel, A., and Y. Ahn (1991), Optics of heterotrophic nanoflagellates and ciliates: A tentative assessment of their scattering role in oceanic waters compared to those of bacterial and algal cells, *Journal of Marine Research*, 49(1), 177–202.
- Morel, A., and J.-M. André (1991), Pigment distribution and Primary Production in the Western Mediterranean as Derived and Modeled From Coastal Zone Color Scanner Observations, *Journal of Geophysical Research*, 96(C7), 12685–12698, doi:10.1029/91JC00788.
- Morel, A., and J.-F. Berthon (1989), Surface pigments, algal biomass profiles, and potential production of the euphotic layer: Relationships reinvestigated in view of remote-sensing applications, *Limnology and Oceanography*, 34(8), 1545–1562, doi:10.4319/lo.1989.34.8.1545.
- Morel, A., and A. Bricaud (1986), Inherent optical properties of algal cells including picoplankton: theoretical and experimental results, *Canadian Bulletin of Fisheries and Aquatic Science*, 214, 521–559.
- Morris, A. W., and J. P. Riley (1963), The determination of nitrate in sea water, *Analytica Chimica Acta*, 29, 272–279, doi:10.1016/S0003-2670(00)88614-6.
- NREL (2000), SOLPOS 2.0 Documentation. Technical Report,
- Organelli, E., H. Claustre, A. Bricaud, C. Schmechtig, A. Poteau, X. Xing, L. Prieur, F. D’Ortenzio, G. Dall’Olmo, and V. Vellucci (2016), A novel near real-time quality-control procedure for radiometric profiles measured by Bio-Argo floats: protocols and performances, *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 33, 937–951, doi:10.1175/JTECH-D-15-0193.1.

- Organelli, E., H. Claustre, A. Bricaud, M. Barbieux, J. Uitz, F. D'Ortenzio, and G. Dall'Olmo (2017a), Bio-optical anomalies in the world's oceans: An investigation on the diffuse attenuation coefficients for downward irradiance derived from Biogeochemical Argo float measurements, *Journal of Geophysical Research - Oceans*, 122, 2017–2033, doi:doi:10.1002/2016JC012629.
- Organelli, E. et al. (2017b), Two databases derived from BGC-Argo float measurements for marine biogeochemical and bio-optical applications, *Earth System Science Data*, 9, 861–880, doi:https://doi.org/10.5194/essd-9-861-2017.
- Parslow, J. S., P. W. Boyd, S. R. Rintoul, and F. B. Griffiths (2001), A persistent subsurface chlorophyll maximum in the Interpolar Frontal Zone south of Australia: Seasonal progression and implications for phytoplankton-light-nutrient interactions, *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 106(C12), 31543–31557, doi:10.1029/2000JC000322.
- Pasqueron de Fommervault, O. et al. (2015a), Seasonal variability of nutrient concentrations in the Mediterranean Sea: Contribution of Bio-Argo floats, *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 120, 8528–8550, doi:doi:10.1002/2015JC011103.
- Pasqueron de Fommervault, O., C. Migon, F. D'Ortenzio, M. Ribera d'Alcalà, and L. Coppola (2015b), Temporal variability of nutrient concentrations in the northwestern Mediterranean sea (DYFAMED time-series station), *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 100, 1–12, doi:10.1016/j.dsr.2015.02.006.
- Pearson, K. (1901), On lines and planes of closest fit to systems of points in space, *Philosophical Magazine Series 6*, 2(11), 559–572, doi:10.1080/14786440109462720.
- Perez, V., E. Fernandez, E. Maranon, X. a. G. Moran, and M. V. Zubkov (2006), Vertical distribution of phytoplankton biomass, production and growth in the Atlantic subtropical gyres, *Deep Sea Res. I*, 53, 1616–1634, doi:10.1016/j.dsr.2006.07.008.
- Pollehne, F., B. Klein, and B. Zeitzschel (1993), Low light adaptation and export production in the deep chlorophyll maximum layer in the northern Indian Ocean, *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 40(3), 737–752, doi:10.1016/0967-0645(93)90055-R.
- Psarra, S., a. Tselepidis, and L. Ignatiades (2000), Primary productivity in the oligotrophic Cretan Sea (NE Mediterranean): seasonal and interannual variability, *Progress in Oceanography*, 46(2–4), 187–204, doi:10.1016/S0079-6611(00)00018-5.
- Quéguiner, B., P. Tréguer, I. Peeken, and R. Scharek (1997), Biogeochemical dynamics and the silicon cycle in the Atlantic sector of the Southern Ocean during austral spring 1992, *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 44(1–2), 69–89, doi:10.1016/S0967-0645(96)00066-5.
- Raimbault, P., B. Coste, M. Boulhadid, and B. Boudjellal (1993), Origin of high phytoplankton concentration in deep chlorophyll maximum (DCM) in a frontal region of the Southwestern Mediterranean Sea (algerian current), *Deep-Sea Research Part I*, 40(4), 791–804, doi:10.1016/0967-0637(93)90072-B.
- Roesler, C. et al. (2017), Recommendations for obtaining unbiased chlorophyll estimates from in situ chlorophyll fluorometers: A global analysis of WET Labs ECO sensors, *Limnology and Oceanography: Methods*, 15(6), 572–585, doi:10.1002/lom3.10185.
- Roesler, C. S., and A. H. Barnard (2013), Optical proxy for phytoplankton biomass in the absence of photophysiology: Rethinking the absorption line height, *Methods in Oceanography*, 7, 79–94, doi:10.1016/j.mio.2013.12.003.
- Ryabov, A. B. (2012), Phytoplankton competition in deep biomass maximum, *Theoretical Ecology*, 5(3), 373–385, doi:10.1007/s12080-012-0158-0.
- Sakamoto, C. M., K. S. Johnson, and L. J. Coletti (2009), Improved algorithm for the computation of nitrate concentrations in seawater using an in situ ultraviolet spectrophotometer, *Limnology and Oceanography-Methods*, 7, 132–143, doi:10.4319/lom.2009.7.132.
- Sakamoto, C. M., K. S. Johnson, L. J. Coletti, and H. W. Jannasch (2017), Pressure correction for the computation of nitrate concentrations in seawater using an in situ ultraviolet spectrophotometer, *Limnology and Oceanography: Methods*, 15(10), 897–902, doi:10.1002/lom3.10209.
- Sathyendranath, S., V. Stuart, A. Nair, K. Oka, T. Nakane, H. Bouman, M. H. Forget, H. Maass, and T. Platt (2009), Carbon-to-chlorophyll ratio and growth rate of phytoplankton in the sea, *Marine Ecology Progress Series*, 383, 73–84, doi:10.3354/meps07998.
- Schmechtig, C., A. Poteau, H. Claustre, F. D'Ortenzio, and E. Boss (2015), Processing Bio-Argo chlorophyll-a concentration at the DAC Level, *Argo Data Management*, 1–22, doi:10.13155/39468.

- Schmechtig, C., V. Thierry, and The Bio-Argo Team (2016a), Argo Quality Control Manual for Biogeochemical Data, Argo Data Management, 1–54, doi:10.13155/40879.
- Schmechtig, C., A. Poteau, H. Claustre, F. D’Ortenzio, G. Dall’Olmo, and E. Boss (2016b), Processing Bio-Argo particle backscattering at the DAC level Version, Argo Data Management, 1–13, doi:doi:10.13155/39459.
- Severin, T. et al. (2017), Open-ocean convection process: a driver of the winter nutrient supply and the spring phytoplankton distribution in the Northwestern Mediterranean Sea, *Journal of Geophysical Research*, doi:10.1002/2014JC010094.
- Siegel, D. A., S. Maritorena, N. B. Nelson, and M. J. Behrenfeld (2005), Independence and interdependencies among global ocean color properties: Reassessing the bio-optical assumption, *Journal of Geophysical Research C: Oceans*, 110(7), 1–14, doi:10.1029/2004JC002527.
- Siokou-Frangou, I., U. Christaki, M. G. Mazzocchi, M. Montresor, M. Ribera d’Alcalá, D. Vaqué, and A. Zingone (2010), Plankton in the open Mediterranean Sea: a review, *Biogeosciences*, 7(5), 1543–1586, doi:10.5194/bg-7-1543-2010.
- Stramski, D., and D. A. Kiefer (1991), Light scattering by microorganisms in the open ocean, *Progress in Oceanography*, 28(4), 343–383, doi:10.1016/0079-6611(91)90032-H.
- Stramski, D., R. A. Reynolds, M. Kahru, and B. G. Mitchell (1999), Estimation of Particulate Organic Carbon in the Ocean from Satellite Remote Sensing, *Science*, 285(5425), 239–242.
- Stramski, D., A. Bricaud, and A. Morel (2001), Modeling the inherent optical properties of the ocean based on the detailed composition of the planktonic community, *Applied Optics*, 40(18), 2929–2945, doi:10.1364/AO.40.002929.
- Stramski, D., E. Boss, D. Bogucki, and K. J. Voss (2004), The role of seawater constituents in light backscattering in the ocean, *Progress in Oceanography*, 61(1), 27–56, doi:10.1016/j.pocean.2004.07.001.
- Taillandier, V. et al. (2017), Hydrography in the Mediterranean Sea during a cruise with RV Tethys 2 in May 2015, *Earth System Science Data*, (November), 1–30, doi:10.17882/51678.
- Tanhua, T., D. Hainbucher, K. Schroeder, V. Cardin, M. Álvarez, and G. Civitarese (2013), The Mediterranean Sea system: a review and an introduction to the special issue, *Ocean Science*, 9(5), 789–803, doi:10.5194/os-9-789-2013.
- Tripathy, S. C., S. Pavithran, P. Sabu, H. U. K. Pillai, D. R. G. Dessai, and N. Anilkumar (2015), Deep chlorophyll maximum and primary productivity in Indian ocean sector of the southern ocean: Case study in the subtropical and polar front during austral summer 2011, *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 118, 240–249, doi:10.1016/j.dsr2.2015.01.004.
- Uitz, J., H. Claustre, A. Morel, and S. B. Hooker (2006), Vertical distribution of phytoplankton communities in open ocean: An assessment based on surface chlorophyll, *Journal of Geophysical Research*, 111(C8005), 1–23, doi:10.1029/2005JC003207.
- Uitz, J., H. Claustre, F. B. Griffiths, J. Ras, N. Garcia, and V. Sandroni (2009), A phytoplankton class-specific primary production model applied to the Kerguelen Islands region (Southern Ocean), *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 56(4), 541–560, doi:10.1016/j.dsr.2008.11.006.
- Vaillancourt, R. D., C. W. Brown, R. R. L. Guillard, and W. M. Balch (2004), Light backscattering properties of marine phytoplankton: relationships to cell size, chemical composition and taxonomy, *Journal of Plankton Research*, 26(2), 191–212, doi:10.1093/plankt/fbh012.
- Videau, C., A. Sournia, L. Prieur, and M. Fiala (1994), Phytoplankton and primary production characteristics at selected sites in the geostrophic Almeria-Oran front system (SW Mediterranean Sea), *Journal of Marine Systems*, 5(3–5), 235–250, doi:10.1016/0924-7963(94)90049-3.
- Westberry, T. K., P. Schultz, M. J. Behrenfeld, J. P. Dunne, M. R. Hiscock, S. Maritorena, J. L. Sarmiento, and D. A. Siegel (2016), Annual cycles of phytoplankton biomass in the subarctic Atlantic and Pacific Ocean, *Global Biogeochemical Cycles*, 30(2), 175–190, doi:10.1002/2015GB005276.
- Weston, K., L. Fernand, D. K. Mills, R. Delahunty, and J. Brown (2005), Primary production in the deep chlorophyll maximum of the central North Sea, *Journal of Plankton Research*, 27(9), 909–922, doi:10.1093/plankt/fbi064.
- Whitmire, A. L., W. S. Pegau, L. Karp-Boss, E. Boss, and T. J. Cowles (2010), Spectral backscattering properties of marine phytoplankton cultures, *Optics Express*, 18(14), 15073–15093, doi:10.1029/2003RG000148.D.

-
- Winn, C. D., L. Campbell, J. R. Christian, R. M. Letelier, D. V Hebel, J. E. Dore, L. Fujieki, and D. M. Karl (1995), Seasonal variability in the phytoplankton community of the North Pacific Subtropical Gyre, *Global Biogeochemical Cycles*, 9(4), 605–620, doi:10.1029/95gb02149.
- Xing, X., A. Morel, H. Claustre, D. Antoine, F. D’Ortenzio, A. Poteau, and A. Mignot (2011), Combined processing and mutual interpretation of radiometry and fluorimetry from autonomous profiling Bio-Argo floats: Chlorophyll a retrieval, *Journal of Geophysical Research*, 116(C06020), 1–14, doi:10.1029/2010JC006899.
- Xing, X., H. Claustre, S. Blain, F. D’Ortenzio, D. Antoine, J. Ras, and C. Guinet (2012), Quenching correction for in vivo chlorophyll fluorescence acquired by autonomous platforms: A case study with instrumented elephant seals in the Kerguelen region (Southern Ocean), *Limnology and Oceanography: Methods*, 10, 483–495, doi:10.4319/lom.2012.10.483.
- Zielinski, O., D. Voß, B. Saworski, B. Fiedler, and A. Körtzinger (2011), Computation of nitrate concentrations in turbid coastal waters using an in situ ultraviolet spectrophotometer, *Journal of Sea Research*, 65(4), 456–460, doi:10.1016/j.seares.2011.04.002.

SUPPLEMENTARY MATERIAL
OF THE BIOGEOSCIENCE
PAPER:

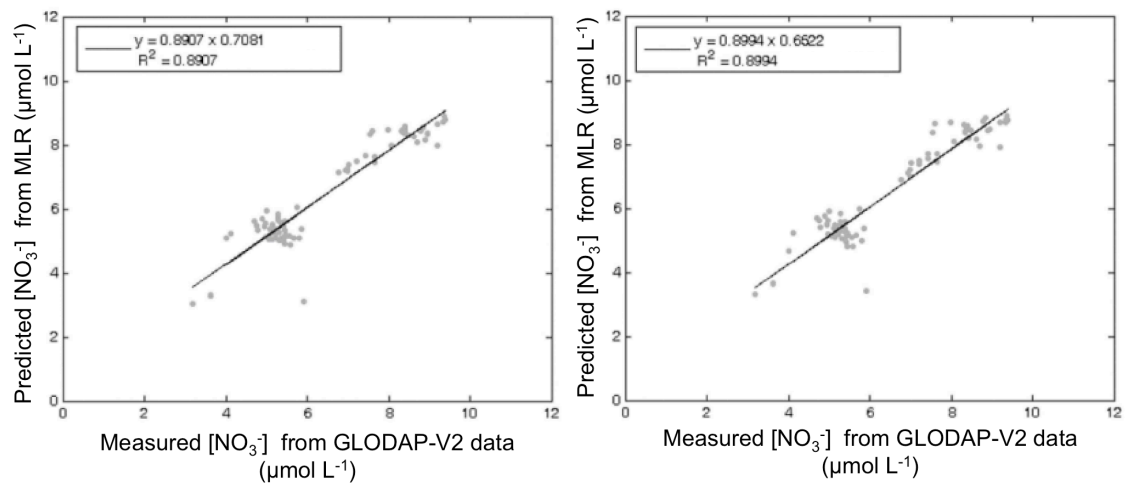


Figure S1: Nitrate concentrations between 900 and 1050 dbar predicted by the MLR as a function of nitrates concentrations actually measured. In the left panel, the relationship for the model taking into account oxygen, in the right panel the relationship for the model without oxygen.

Annex : Classification - Description of the method

This method involves two steps : i) the **singular value decomposition** theorem is used to extract the important features from the data; ii) then the extracted features are combined in a **classification** step to form new features, each of which describing a subset of the data

1 Singular value decomposition

Formally, the singular value decomposition (SVD) of an $m \times n$ matrix \mathbf{A} is a factorization of the form $\mathbf{U}\mathbf{\Sigma}\mathbf{V}^T$, where \mathbf{U} is an $m \times m$ unitary matrix, $\mathbf{\Sigma}$ is a $m \times n$ rectangular diagonal matrix with non-negative real numbers on the diagonal, and \mathbf{V} is an $n \times n$ unitary matrix. The diagonal entries σ_i of $\mathbf{\Sigma}$ are known as the singular values of \mathbf{A} . The columns of \mathbf{U} and the columns of \mathbf{V} are called the left-singular vectors and right-singular vectors of \mathbf{A} , respectively.

Let $\mathbf{A} = \{a_{i,j}\}_{1 \leq i \leq m, 1 \leq j \leq n}$, and suppose $m \leq n$. Then

$$a_{i,j} = \sum_{k=1}^m \sigma_k u_{i,k} v_{j,k} \quad (1)$$

with $\mathbf{U} = \{u_{i,j}\}_{1 \leq i \leq m, 1 \leq j \leq m}$, $\mathbf{V} = \{v_{i,j}\}_{1 \leq i \leq n, 1 \leq j \leq m}$, and singular values

$$\sigma_1 \geq \sigma_2 \geq \dots \geq \sigma_m \geq 0$$

The singular vectors are orthonormal, i.e.,

$$\sum_{i=1}^m u_{i,k} u_{i,l} = \sum_{j=1}^n v_{j,k} v_{j,l} = \begin{cases} 0 & \text{if } k \neq l \\ 1 & \text{if } k = l \end{cases}$$

The first L leading terms ($1 \leq L \leq m$) of the singular value expansion (Eq. (1)) can be used to approximate \mathbf{A} by $\mathbf{A}^{(L)} = \{a_{i,j}^{(L)}\}_{1 \leq i \leq m, 1 \leq j \leq n}$, with

$$a_{i,j}^{(L)} = \sum_{k=1}^L \sigma_k u_{i,k} v_{j,k} \quad (2)$$

Moreover, the variance explained by each term is in proportion to the magnitude of the respective singular value, since

$$\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (a_{i,j} - a_{i,j}^{(L)})^2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n a_{i,j}^2 - \sum_{k=1}^L \sigma_k^2 \quad (3)$$

So an efficient compaction of the data set is thus achieved and, as a result, the meaningful information is separated from the redundancy and noise inherent in the data. The choice of the number L of leading terms is crucial for the next step (classification) since the number of classes will be the same. For this purpose, Eq. (3) will be a decisive assistance in the choice of this number.

2 Classification

In this step, the features extracted by SVD are recombined to form mutually exclusive classes. The goal is to rearrange the leading terms of SVD to form characteristic shape functions. The left and singular vectors are rotated so that the approximation is preserved.

2.1 Rotation of the singular vectors

In the following, we consider that the number of leading terms L is selected, and, in order to simplify the notation, \mathbf{A} means $\mathbf{A}^{(L)}$, $\mathbf{\Sigma}$ is the diagonal matrix of the first L singular values, and \mathbf{U} and \mathbf{V} are respectively the first L left and right singular vectors.

$$\mathbf{A} = \mathbf{U}\mathbf{\Sigma}\mathbf{V}^\top$$

Let \mathcal{R} be a square $L \times L$ rotation matrix; its transpose is equal to its inverse : $\mathcal{R}\mathcal{R}^\top = \mathbf{I}$ where \mathbf{I} is the identity matrix

$$\mathbf{A} = \mathbf{U}\mathcal{R}\mathcal{R}^\top\mathbf{\Sigma}(\mathbf{V})^\top$$

and, as \mathcal{R}^\top and $\mathbf{\Sigma}$ commute :

$$\mathbf{A} = \mathbf{U}\mathcal{R}\mathbf{\Sigma}\mathcal{R}^\top\mathbf{V}^\top$$

$$\mathbf{A} = \mathbf{U}\mathcal{R}\mathbf{\Sigma}(\mathbf{V}\mathcal{R})^\top$$

Now, let's group the terms as follows : $\mathbf{U}\mathcal{R}\mathbf{\Sigma} = \mathbf{S}$ and $\mathbf{V}\mathcal{R} = \mathbf{C}$; then

$$\mathbf{A} = \mathbf{S}\mathbf{C}^\top$$

$\mathbf{S} = \{s_{i,k}\}$ is a $m \times L$ matrix whose columns will be called the characteristic shapes, and $\mathbf{C} = \{c_{j,k}\}$ is a $n \times L$ matrix whose columns are the new right vectors, called coefficients of characteristic shapes.

$$a_{i,j} = \sum_{k=1}^L s_{i,k} c_{j,k} \quad (4)$$

coefficient $c_{j,k}$ referring to the j th column of matrix \mathbf{A} . Note that orthonormality of \mathbf{C} is preserved.

2.2 Criterium for the determination of groups

The goal of the classification is to enhance features, each of which describing a subset of the data. We called these features characteristic shapes. Consider the j th column of matrix \mathbf{A} ; we call it the j th data profile :

$$\hat{a}_j = \{a_{i,j}\}_{1 \leq i \leq m}$$

The k th characteristic shape is written as :

$$\hat{s}_k = \{s_{i,k}\}_{1 \leq i \leq m} \quad (5)$$

and Eq.(4) as :

$$\hat{a}_j = \sum_{k=1}^L c_{j,k} \hat{s}_k$$

The j th data profile is a linear combination of the characteristic shapes. The aim of the optimisation is that such a profile is best described by one feature and only one; suppose it is characteristic shape \hat{s}_{k_1} . Then

$$c_{j,k_1} \gg c_{j,k_2} \quad \forall k_2 \neq k_1$$

A mathematical statement of this requirement would be

$$\sum_{j=1}^n (c_{j,k_1} c_{j,k_2})^2 \text{minimum}$$

So the criterion adopted to determine the rotation matrix is

$$\sum_{\substack{k_1, k_2=1 \\ k_2 > k_1}}^L \sum_{j=1}^n (c_{j,k_1} c_{j,k_2})^2 \text{minimum}$$

2.3 Numerical resolution

Now we have to find the rotation matrix in order to solve the problem of minimization. For that, we use the fact that any rotation matrix of size $L \times L$ can be constructed as a product of at most $L \times (L - 1)/2$ Givens rotation matrices. A Givens rotation is represented by a matrix of the form

$$G(i, j, \theta) = \begin{bmatrix} 1 & \cdots & 0 & \cdots & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ 0 & \cdots & c & \cdots & s & \cdots & 0 \\ \vdots & & \vdots & \ddots & \vdots & & \vdots \\ 0 & \cdots & -s & \cdots & c & \cdots & 0 \\ \vdots & & \vdots & & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 & \cdots & 0 & \cdots & 1 \end{bmatrix}$$

where $c = \cos(\theta)$ and $s = \sin(\theta)$ appear at the intersections i th and j th rows and columns.

The rotation matrix \mathcal{R} is written as :

$$\mathcal{R} = \prod_{\substack{i,j=1 \\ j>i}}^L G(i, j, \theta_{i,j})$$

The minimization focuses on the $L \times (L - 1)/2$ $\theta_{i,j}$ angles of Givens rotations. It is achieved by the method of Nelder and Mead (1965), that uses only function values and is robust.

2.4 Achieving classification

Let minimization being achieved; \mathcal{S} and \mathcal{C} are respectively the optimal matrix of characteristic shapes and the optimal matrix of coefficients. We defined L groups corresponding to the L characteristic shapes. At characteristic shape \hat{s}_k correspond the group of profiles G_k

$$G_k = \{\hat{a}_j = \sum_{l=1}^L c_{j,l} \hat{s}_l, j \in \llbracket 1; n \rrbracket, \max_{l=1,L} |c_{j,l}| = |c_{j,k}|\}$$

In other words, a profile \hat{a}_j belongs to group k if its coefficient with the greatest absolute value is the coefficient of \hat{s}_k .

Once each profile is affected to a group, we define the mean shapes for the groups. Let N_k be the set of indexes of profiles of group G_k

$$N_k = \{j \in \llbracket 1; n \rrbracket, \hat{a}_j \in G_k\}$$

and n_k the number of elements of N_k . The mean coefficient for the group is defined as :

$$\bar{c}_k = 1/n_k \sum_{j \in N_k} c_{j,k} \quad (6)$$

and the mean shape of group k as :

$$\bar{s}_k = \bar{c}_k \hat{s}_k \quad (7)$$

CHAPITRE 5

Etude du cycle diurne de différentes propriétés optiques et estimation de la production en période oligotrophe dans deux régimes contrastés de Méditerranée à partir de données de flotteurs BGC-Argo multiprofileurs

OLIGOTROPHIE

MAXIMUM PROFOND DE CHLOROPHYLLE

MESURES IN SITU

PRODUCTION

PHOTOACCLIMATATION

BIOMASSE PHYTOPLANCTONIQUE

CYCLE DIURNE

BIOGÉOCHIMIE

Table des matières

I. INTRODUCTION	135
II. MATERIEL & METHODES	138
II.1. ZONES D'ETUDE	138
II.2. SPECIFICITES DES FLOTTEURS BGC-ARGO A ECHANTILLONNAGE MULTIPROFILS	139
II.3. METHODE D'ESTIMATION DE LA PRODUCTION A PARTIR DU CYCLE DIURNE DES PROPRIETES OPTIQUES	140
II.4. PIGMENTS PHYTOPLANCTONIQUES ET ESTIMATIONS DES CLASSES DE TAILLE DE PHYTOPLANCTON	143
II.5. LE MODELE DE PRODUCTION PRIMAIRE DE MOREL (1991)	145
III. RESULTATS & DISCUSSION	146
III.1. EVALUATION DE LA METHODE BIO-OPTIQUE D'ESTIMATION DE LA PRODUCTION COMMUNAUTAIRE	146
III.1.1. CYCLE DIURNE DES PROPRIETES OPTIQUES	146
III.1.2. VARIABILITE DE LA RELATION ENTRE LE POC ET LES PROPRIETES OPTIQUES	150
III.2. PRODUCTION COMMUNAUTAIRE DANS DEUX ECOSYSTEMES CONTRASTES DE MEDITERRANEE	154
III.2.1. VARIABILITE DE LA PRODUCTION COMMUNAUTAIRE	154
III.2.2. COMPOSITION DE L'ASSEMBLAGE PARTICULAIRE	159
III.2.3. CONDITIONS ENVIRONNEMENTALES AU NIVEAU DU SCM	164
III.2.4. UNE PRODUCTION NON-NEGLIGEABLE DANS LES REGIONS OLIGOTROPHES	166
IV. CONCLUSION	168

CHAPITRE 5

ETUDE DU CYCLE DIURNE DE DIFFERENTES PROPRIETES OPTIQUES ET ESTIMATION DE LA PRODUCTION PHYTOPLANCTONIQUE EN PERIODE OLIGOTROPHE DANS DEUX REGIMES CONTRASTES DE MEDITERRANEE A PARTIR DE DONNEES DE FLOTTEURS BGC-ARGO MULTIPROFILÉUR

I. INTRODUCTION

La production primaire (PP) océanique est une composante essentielle du cycle du carbone océanique. L'équilibre entre la production primaire brute et la respiration communautaire dans les systèmes océaniques détermine si la pompe biologique agit comme source ou puits net de carbone (Williams 1993). Cet équilibre est variable selon les échelles spatiales et temporelles (Geider et al. 1997; del Giorgio et al. 1997; Duarte & Agusti 1998; del Giorgio & Duarte 2002). A l'heure du changement climatique, il est crucial de quantifier quels sont les puits et les sources de carbone à l'échelle globale. Il est donc nécessaire de bénéficier d'estimations globales de PP mais également d'étudier le fonctionnement biogéochimique des écosystèmes à plus petites échelles spatiales et temporelles (Serret et al. 1999; González et al. 2001 & 2002).

Traditionnellement, les mesures de production primaire sont basées sur des expériences d'incubation *in situ* ou *in vitro* (*i.e.* à bord du navire, en conditions contrôlées) couplées à des analyses isotopiques du carbone (Nielsen 1952; Fitzwater et al. 1982; Dandonneau 1993; Barber & Hitling 2002) ou à des mesures de la concentration en oxygène (Williams & Jenkinson 1982; Williams & Purdie 1991; Maixandeu et al. 2005). Cependant, ces mesures sont coûteuses, chronophages, nécessitent une forte expertise technique et sont contraintes par la couverture spatiale et temporelle insuffisante des campagnes à bord des navires océanographiques.

La PP peut également être estimée *via* des modèles biogéochimiques, ces derniers étant utilisés non seulement pour comprendre la dynamique des écosystèmes marins mais également pour prédire leur évolution face au changement climatique (Denman et al. 1996; Bopp et al. 2001; Boyd & Doney 2002; Sarmiento et al. 2004; Aumont et al. 2016). Reposant sur une approche écosystémique, ces modèles visent notamment à simuler de façon correcte le cycle du carbone et quantifier la production primaire *via* la prise en compte des différents flux et processus biogéochimiques (*e.g.* assimilation des nutriments, intensité du broutage, *etc.*). La paramétrisation et la validation de ces modèles sont cependant particulièrement délicates en raison du peu de disponibilité et de la faible couverture spatio-temporelle des données *in situ*. Une alternative à l'estimation de la PP réside dans l'implémentation de modèles bio-optiques dits de production primaire (Morel 1991; Longhurst et al. 1995; Antoine et al. 1996; Behrenfeld et al. 2002). Ces modèles se basent sur les estimations de la concentration en chlorophylle issues des observations satellitaires de la couleur de l'océan et prennent en compte l'éclairement disponible pour la photosynthèse ainsi que différents paramètres photophysologiques du phytoplancton. Ces modèles permettent d'obtenir des estimations de PP sur l'ensemble de la colonne d'eau à l'échelle globale et sur une large gamme d'échelles spatio-temporelles (*e.g.* Behrenfeld et al. 2006; Uitz et al. 2010). Cependant, les satellites n'observant que la couche superficielle de l'océan, ces modèles reposent donc sur une extrapolation des estimations satellitaires de la Chla de surface à partir de relations empiriques reliant la Chla de surface à l'ensemble de la colonne d'eau.

Par ailleurs, la paramétrisation et la validation de ces modèles souffriront à nouveau du manque de données *in situ* disponibles.

Dans les systèmes oligotrophes, la PP océanique demeure mal quantifiée et sa variabilité spatiale et temporelle peu caractérisée. Tout d'abord, les mesures *in situ* dans ces systèmes (del Giorgio et al. 1997; del Giorgio & Duarte 2002; Duarte et al. 2011) sont particulièrement sensibles à la contamination lors de la manipulation des échantillons du fait des faibles niveaux de production qui y sont mesurés. Par ailleurs, la production dans ces écosystèmes est soumise à une forte hétérogénéité spatiale et temporelle (Karl et al. 2003; Williams et al. 2004). En effet, des efflorescences phytoplanctoniques peuvent épisodiquement se développer dans la couche de surface de ces zones pourtant fortement stratifiées et considérées comme oligotrophes (Carpenter et al. 1999; Dore et al. 2008). De plus, dans de tels écosystèmes la distribution verticale du phytoplancton se caractérise fréquemment par la présence d'un maximum de chlorophylle en subsurface (SCM pour Subsurface Chlorophyll Maximum) (Cullen 1982; Hense & Beckmann 2008; Cullen 2014). De manière générale, les SCMs résultent de la photoacclimatation des organismes phytoplanctoniques (Kiefer et al. 1976; Cullen 1982; Fennel & Boss 2003; Dubinsky & Stambler 2009). Le maximum de Chla est lié à une augmentation du contenu intracellulaire des organismes phytoplanctoniques en Chla plutôt qu'à une augmentation du nombre de cellules. Cependant, des SCMs résultant d'une réelle augmentation de biomasse phytoplanctonique ont été signalés de manière épisodique et/ou saisonnière dans les régions oligotrophes de l'océan global (Beckmann & Hense 2007; Nencioli et al. 2009; Crombet et al. 2011; Kemp & Villareal 2013; Chapitre 4 de cette thèse). Dans de tels écosystèmes les estimations de PP issues des modèles bio-optiques sont particulièrement difficiles car même si le profil de Chla et son SCM peuvent être prédits à partir de relations empiriques, il est impossible de prédire si le SCM sera le résultat de la photoacclimatation ou d'une augmentation de biomasse. Il semble ainsi indispensable de mieux prendre en compte la contribution des SCMs à la production primaire globale et d'appréhender plus précisément la variabilité spatio-temporelle de cette production dans de telles régions oligotrophes de l'océan global. Pour cela, il est nécessaire de disposer de mesures *in situ* à haute résolution spatio-temporelle sur l'ensemble de la colonne d'eau.

Différentes études (*e.g.* Siegel et al. 1989; Claustre et al. 2008; Barnes & Antoine 2014) ont proposé une alternative aux estimations de PP *in situ* classiques ou issues des modèles. Ces méthodes se basent sur le cycle diurne du coefficient d'atténuation particulaire (c_p) (Cullen et al. 1992; Stramska & Dickey 1992; Gardner et al. 1993; Durand & Olson 1996; Bishop et al. 1999; Claustre et al. 1999; Gardner et al. 1999; Behrenfeld & Boss 2003) et du coefficient de rétrodiffusion particulaire (b_{bp}) (Antoine et al. 2011; Barnes & Antoine 2014; Kheireddine & Antoine 2014)¹. Considérant b_{bp} et c_p comme des indicateurs du POC (*e.g.* Stramski et al. 1999; Gardner et al. 2006), ces études proposent une méthode d'estimation de la production à partir des variations diurnes de la quantité de carbone organique particulaire. La production estimée ne correspond donc pas à la production primaire mais à la production communautaire, c'est-à-dire la production biologique de tous les organismes autotrophes et hétérotrophes détectés par les mesures de b_{bp} et c_p . Ces propriétés optiques inhérentes (IOPs) peuvent être mesurées à de larges échelles spatio-temporelles grâce à l'implémentation de capteurs optiques miniaturisés sur différents types de plateformes océanographiques. La méthode bio-optique d'estimation de la production peut tout aussi bien être appliquée aux mesures échantillonnées à une station à long terme comme ALOHA dans le Pacifique Nord Tropical (*e.g.* White et al. 2017), à un mouillage fixe instrumenté comme BOUSSOLE en Méditerranée (*e.g.* Gernez 2009; Barnes & Antoine 2014), ou encore *via* des flotteurs lagrangiens (*e.g.* Briggs et al. 2018).

¹ cf. l'encart d'explications ci-après

Parmi le réseau de flotteurs BGC-Argo, certaines plateformes ont été programmées de façon à effectuer un échantillonnage à particulièrement haute résolution temporelle (3-4 profils par 24h) et permettent de mesurer de nombreuses propriétés optiques, physiques et biogéochimiques de l'océan de manière non-intrusive. Dans cette étude, le cycle diurne de deux propriétés optiques (c_p et b_{bp}) échantillonnées par les flotteurs profileurs BGC-Argo nous permettra d'estimer la production communautaire (cf. Encart 5.1).

ENCART 5.1 : Le cycle diurne des propriétés optiques inhérentes

Le cycle jour-nuit est le forçage principal de l'activité biologique dans les systèmes oligotrophes (e.g. Oubelkheir & Sciandra 2008). Les effets du cycle diurne de la lumière ont été observés sur l'abondance des microorganismes (Jacquet et al. 1998; Vaultot & Marie 1999; Brunet et al. 2007), la fluorescence de la chlorophylle (Stramska & Dickey 1992; Dandonneau & Neveux 1997), ou encore les propriétés optiques comme le coefficient d'atténuation (e.g. Siegel et al. 1989) et le coefficient de rétrodiffusion des particules (e.g. Kheireddine et Antoine, 2014, Barnes et Antoine, 2014).

En raison de leur dépendance à la lumière pour effectuer la photosynthèse, les microalgues marines se sont adaptées au rythme diurne. Différentes études ont ainsi mis en évidence une périodicité diurne du temps de génération et de la division des cellules phytoplanctoniques (Chisholm & Costello 1980; Chisholm & Brand 1981; Vaultot et al. 1995), du contenu intracellulaire en Chla (Owens et al. 1980; Ohi et al. 2005; Ragni & D'Alcalà 2007), ou encore de l'assimilation des nutriments (Vincent 1992; Clark et al. 2002).

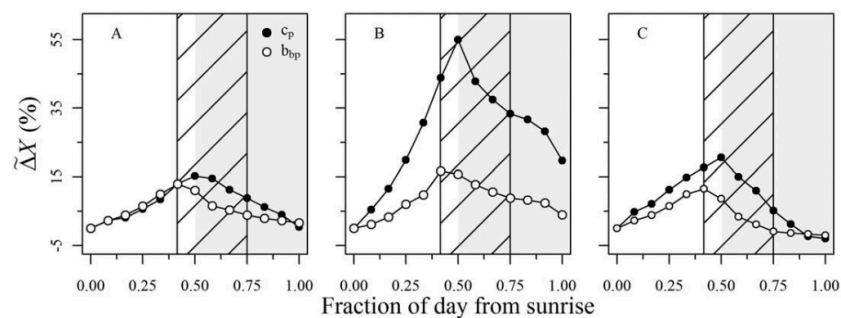


Figure 5.1: Variations journalières de c_p (en noir) et b_{bp} (en blanc) en période d'oligotrophie estivale (A), de bloom (B) et de déclin du bloom (C) au site BOUSSOLE en Méditerranée. La partie hachurée des diagrammes représente la période diurne tandis que la partie grisée représente la période nocturne. Source : Kheireddine & Antoine, 2014.

Le cycle diurne de b_{bp} et c_p se caractérise par une augmentation pendant la journée et une diminution durant la nuit (Gernez et al. 2011; Kheireddine & Antoine 2014; Barnes & Antoine 2014) (Figure 5.1). Cette augmentation diurne est attribuée au premier ordre à l'augmentation du nombre et de la taille des cellules et au second ordre à la modification de leur forme et indice de réfraction (Stramski & Reynolds 1993; Durand & Olson 1996; Claustre et al. 2002; Durand et al. 2002) tandis que la diminution nocturne s'explique par la diminution de la taille et de l'indice de réfraction des cellules, par respiration et division cellulaire (Gernez 2009). Cependant, les coefficients de rétrodiffusion et d'atténuation particulière ne sont pas uniquement influencés par le phytoplancton mais par l'ensemble des particules présentes dans le milieu. Les variations diurnes de ces coefficients ne sont donc pas le seul fait du cycle diurne du phytoplancton. Les petits brouteurs, les bactéries hétérotrophes et photo-hétérotrophes contribuent également aux variations diurnes des propriétés optiques (Claustre et al. 2008; Oubelkheir & Sciandra 2008). Par ailleurs, les processus d'agrégation et la sédimentation des particules participent également à ces variations diurnes. Pendant la nuit la diminution de c_p ou b_{bp} reflète indirectement le broutage du zooplancton (Cullen et al. 1992) et/ou la dilution du stock de particules liée à l'augmentation nocturne de la profondeur de la couche de mélange (Gardner et al. 1995).

Nous comparerons les propriétés optiques et biogéochimiques échantillonnées en Mer Ligure, un système saisonnièrement oligotrophe, à celles de la Mer Ionienne, un régime présentant une oligotrophie quasi-permanente et qualifié de « subtropical » par Lavigne et al. (2015). Nous nous intéresserons à la période oligotrophe (été) durant laquelle les SCMs sont observés de manière récurrente et le système est à l'état stable (*i.e.* mélange faible, population phytoplanctonique relativement constante). Dans un premier temps, nous analyserons la variabilité spatiale et temporelle du cycle diurne des différentes propriétés optiques. La variabilité de la relation entre le POC et les propriétés optiques (c_p ou b_{bp}) sera ensuite abordée et les facteurs permettant d'expliquer la variabilité de cette relation seront discutés. Finalement, les estimations de production dans les deux régions contrastées de la Mer Méditerranée seront comparées au cours de la saison oligotrophe, et ce, en fonction du proxy bio-optique utilisé ainsi que de la couche de la colonne d'eau concernée. En parallèle, nous confronterons les différents indicateurs bio-optiques (*e.g.* rapports b_{bp}/c_p ou $b_{bp}/Chla$) afin de mieux appréhender la nature et/ou la distribution de taille de l'assemblage particulaire.

II. MATERIEL & METHODES

II.1. Zones d'étude

La Mer Méditerranée est caractérisée par un gradient ouest-est de la concentration en nutriments et en chlorophylle *a* (Dugdale & Wilkerson 1988; Bethoux et al. 1992; Antoine et al. 1995; Bosc et al. 2004; D'Ortenzio & D'Alcalà 2009). Ainsi, alors que la Mer Ionienne peut être définie comme oligotrophe, la Mer Ligure est, au moins saisonnièrement, plus productive et se comporte davantage comme un système tempéré (Casotti et al. 2003; Marty & Chiavérini 2010; Siokou-Frangou et al. 2010; Lavigne et al. 2015). Un flotteur BGC-Argo programmé pour un échantillonnage dit « multiprofiles » a été déployé dans chacune de ces deux régions (Figure 5.2). La série temporelle du flotteur de Mer Ligure (fLig, WMO: 6901496) s'étend du 24/05/2014 au 13/09/2014 tandis que celle du flotteur déployé en Mer Ionienne (flon, WMO: 6902828) commence le 28/05/2017 et se termine le 11/09/2017.

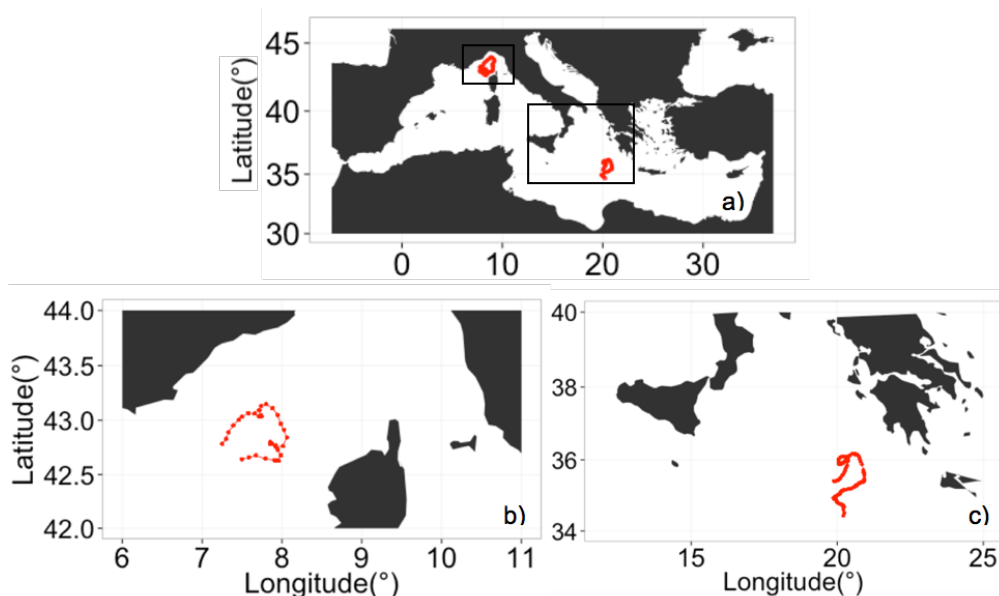


Figure 5.2 : Trajectoires de deux flotteurs BGC-Argo en Méditerranée (a) ; fLig (WMO6901496) et flon (WMO6902828) déployés respectivement en Mer Ligure (b) et Mer Ionienne (c).

II.2. Spécificités des flotteurs BGC-Argo à échantillonnage multiprofiles

Les deux plateformes utilisées dans cette étude sont des flotteurs "PROVOR CTS-4" (NKE Marine Electronics, Inc.) classiques possédant les capteurs physiques permettant de mesurer la profondeur, température et salinité de l'eau de mer ainsi que des capteurs optiques mesurant l'éclairement, la fluorescence de la matière organique colorée dissoute, les coefficients de rétrodiffusion et d'atténuation particulaire ou encore la fluorescence de la chlorophylle *a*. Les étapes de calibration et de contrôle qualité des différentes variables mesurées sont donc identiques aux procédures habituellement réalisées (cf. Chapitre 2). Cependant, contrairement à la majorité des flotteurs BGC-Argo, ces deux plateformes échantillonnent la colonne d'eau avec une résolution temporelle beaucoup plus fine, de 4 profils au cours d'une même journée (Figure 5.3).

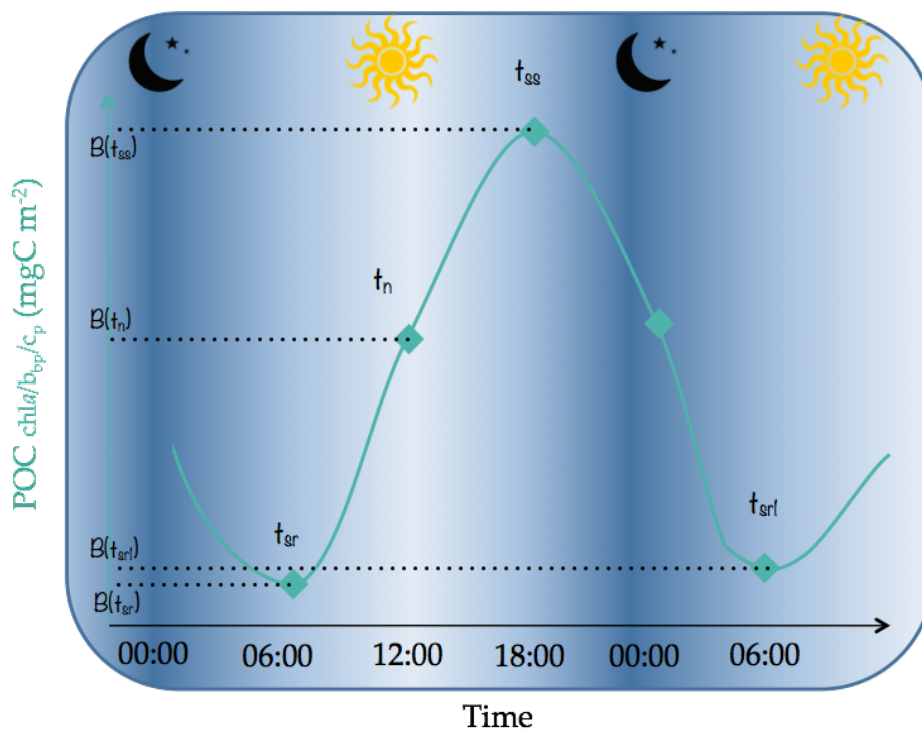


Figure 5.3 : Schéma de l'échantillonnage typique d'un cycle diurne de 24h, où t_{sr} , t_n , t_{ss} et t_{sr1} correspondent aux temps auxquels les profils de b_{bp} et c_p sont échantillonnés. $B(t_{sr})$, $B(t_n)$, $B(t_{ss})$ et $B(t_{sr1})$ correspondent à la biomasse carbonée intégrée sur une couche d'eau prédéfinie à chaque pas de temps.

Plus exactement, le cycle du flotteur fLig est constitué d'un premier profil au midi solaire (t_n sur la Figure 5.3), d'un deuxième au coucher du soleil du même jour, d'un troisième le matin du jour + 1 et d'un dernier au midi solaire du jour + 1. Le cycle suivant est initié 3 jours plus tard. L'échantillonnage de la plateforme déployée en Mer Ionienne (flon) est légèrement différent. Cette fois-ci, le cycle débute au lever du soleil (t_{sr}), il est suivi d'un deuxième profil au midi solaire (t_n), d'un troisième au coucher du soleil (t_{ss}) et d'un dernier profil nocturne autour de minuit. Ce flotteur ayant été programmé pour effectuer un échantillonnage à particulièrement haute résolution, le cycle suivant est initié au matin du jour d'après (t_{sr1}).

II.3. Méthode d'estimation de la production à partir du cycle diurne des propriétés optiques

Cette méthode est basée sur le cycle diurne des propriétés optiques. Selon diverses études (Stramski & Reynolds 1993; Durand & Olson 1996; Claustre et al. 2002; Durand et al. 2002), plusieurs sources de variations possibles font fluctuer la mesure de c_p et b_{bp} au cours d'un cycle diurne: le nombre, la taille, et l'indice de réfraction des cellules. Les variations diurnes des propriétés optiques sont donc liées aux différents processus qui affectent l'abondance des cellules tels que le broutage, la lyse et la division cellulaire ou l'export, et la taille des cellules tels que la croissance et la division cellulaire ou la respiration. Les effets des processus de croissance et de respiration cellulaire sur l'indice de réfraction sont plus complexes. En effet, une cellule respirant ou assimilant du carbone organique dissous (DOC) ou du CO_2 lors du processus de photosynthèse, voit sa concentration interne en carbone changer de deux manières possibles : 1) en gardant une taille constante mais en changeant son indice de réfraction en raison des variations intracellulaires de concentration en carbone, ou 2) en changeant sa taille tout en conservant un indice de réfraction constant par échange d'eau avec l'environnement. En réalité, la cellule utilise très probablement une combinaison de ces deux processus. La division cellulaire impacte également l'indice de réfraction. De manière grossière, dans la gamme de tailles des cellules dominant les systèmes oligotrophes (0.5-2 μm), si la communauté entière connaissait une division cellulaire synchrone, le c_p diminuerait d'environ 20% (Claustre et al. 2008).

La méthode bio-optique proposée dans cette étude repose sur un ensemble d'équations qui permettent d'obtenir \bar{P} , la production communautaire brute journalière intégrée sur la profondeur. Il s'agit de production communautaire puisque les coefficients d'atténuation et de rétrodiffusion sont déterminés par l'ensemble des particules d'une certaine gamme de tailles, incluant donc sans distinction les cellules phytoplanctoniques et les bactéries. Cette production correspond à l'accumulation de biomasse au cours d'une journée dans une couche d'eau donnée. Pour l'obtenir, il est donc nécessaire d'estimer la biomasse carbonée (b) ainsi que les taux de perte (I) et de croissance (μ) de la communauté. La biomasse carbonée sera ici estimée à partir de b_{bp} et c_p mesurés *in situ* par les flotteurs profileurs BGC-Argo et les termes de perte et de croissance seront calculés à partir des équations exposées ci-après. L'utilisation d'une relation POC-IOPs constante étant considérée comme une approximation acceptable (*e.g.* Stramski & Reynolds 1993) pour quantifier la production et la perte de carbone, ces IOPs sont converties en POC en utilisant des relations POC- b_{bp} et POC- c_p issues de la littérature. Les variations de la biomasse carbonée de la communauté au cours du temps résultent de l'équilibre entre le taux de fixation du carbone (*i.e.* taux de croissance des cellules photosynthétiques) et les pertes par broutage, respiration ou export des cellules. Cet équilibre métabolique est crucial car il conditionne le rôle de l'océan au sein du cycle du carbone. Ainsi, si le taux de fixation du carbone est inférieur au taux de perte ($\mu < I$), le système sera une source nette de CO_2 , tandis que si le taux de croissance est supérieur au taux de perte ($\mu > I$), le système constituera un puits de CO_2 .

Notre méthode se base donc sur le même ensemble d'équations que les méthodes bio-optiques précédentes. Cependant, contrairement à l'étude de Claustre et al. (2008) qui faisaient l'hypothèse que les variations diurnes et nocturnes de POC étaient équivalentes, nous considérons ici que la biomasse n'est pas forcément stable entre le jour et la nuit (Equation 5.6). Le formalisme mathématique a donc été légèrement modifié. En revanche, tout comme les précédentes méthodes (Siegel et al. 1989; Claustre et al. 2008; Barnes & Antoine 2014), cette méthode d'estimation de la production repose sur différentes hypothèses qu'il est important de considérer :

- 1) La méthode se base sur le fait qu'il existe un cycle diurne clair des propriétés optiques. La variabilité du cycle diurne de c_p et b_{bp} sera discutée dans la Section III.1.1.
- 2) Tout comme Claustre et al. (2008) le mentionnent, l'estimation de la production à partir du cycle diurne des IOPs repose sur la stabilité de la relation empirique POC-IOPs au cours du cycle diurne. Cette hypothèse est essentielle puisque la méthode nécessite une transformation des propriétés optiques en unités de carbone pour estimer la biomasse carbonée. L'impact de la relation POC-IOPs utilisée sur les estimations de POC intégré dans la couche d'intérêt et de production communautaire sera présenté dans la Section III.1.2.
- 3) La production de DOC n'est pas prise en compte dans la méthode.
- 4) Nous faisons l'hypothèse que le taux de perte est constant au cours du temps et sur la verticale.
- 5) Nous considérons qu'il n'y a pas d'advection de masse d'eau. Cette hypothèse est très probablement sujette à discussion comme nous le verrons plus tard (Section III.2.3).

L'équation de départ est donc la suivante :

$$\frac{\partial b(z,t)}{\partial t} = \mu(z,t) b(z,t) - l(z,t) b(z,t) \quad (\text{Eq. 5.1})$$

avec $b(z,t)$ la biomasse (en mg C m^{-3}), $\mu(z,t)$ le taux de croissance et $l(z,t)$ le taux de perte (en j^{-1}).

Nous définissons :

$$B(t) = \int_{z_1}^{z_2} b(z,t) dz \quad (\text{Eq. 5.2})$$

la biomasse intégrée dans la couche considérée (en mg C m^{-2}). Lorsque la couche d'intérêt est la couche euphotique, z_1 correspond à la surface et z_2 correspond à la profondeur maximale de la couche euphotique durant la série temporelle considérée (Z_{euMAX}). Lorsque la couche considérée est celle du SCM, z_1 correspond alors à $Z_{\text{SCM}} - Z_{\text{LSCM}}$ et z_2 correspond à $Z_{\text{SCM}} + Z_{\text{LSCM}}$, avec Z_{SCM} définie comme la profondeur du maximum de subsurface de chlorophylle et Z_{LSCM} la largeur moyenne du SCM² divisée par 2 (*i.e.* 21 et 27m pour la Mer Ligurienne et Ionienne respectivement). Il est important de noter que pour une région donnée, la couche concernée (couche euphotique ou couche du SCM) est constante durant toute la période temporelle d'acquisition des données (Figure 5.13). Il nous a, en effet, paru critique de ne pas faire varier d'un jour à l'autre la couche d'eau sur laquelle nos mesures sont intégrées, cela pouvant ajouter une source de variabilité supplémentaire à nos estimations de production. Cela étant dit pour comparaison le calcul a également été effectué pour des couches d'eau variable et permet d'obtenir des estimations quasi-identiques (Figure 5.14).

Nous définissons également

$$P(t) = \int_{-z_2}^{z_1} \mu(z,t) b(z,t) dz \quad (\text{Eq. 5.3})$$

la production communautaire instantanée intégrée dans la couche euphotique ou dans la couche du SCM (exprimée en mg C m^{-2}).

² Calculée de la même manière que dans les Chapitres 3 et 4 de ce manuscrit.

On fait l'hypothèse que le taux de perte pour une population donnée (en j^{-1}) est constant sur la profondeur et sur 24h, on a donc :

$$l_p = l(z, t) \quad (\text{Eq. 5.4})$$

Grâce aux équations (5.3) et (5.4), l'équation (5.1) devient :

$$P(t) = \frac{\partial B(t)}{\partial t} + l_p B(t) \quad (\text{Eq. 5.5})$$

Durant la nuit ($t_{ss}:t_{sr1}$ sur la Figure 5.3), sans croissance photosynthétique, on a :

$$\frac{\partial B(t)}{\partial t} = -l_p B(t) \quad (\text{Eq. 5.6})$$

On peut donc en déduire que :

$$l_p = \frac{\log \left(\frac{B(t_{ss})}{B(t_{sr1})} \right)}{(t_{sr1} - t_{ss})} \quad (\text{Eq. 5.7})$$

Avec $B(t_3)$ et $B(t_4)$ les biomasses intégrées dans la couche d'intérêt à t_3 (coucher du soleil) et t_4 (lever du soleil du jour suivant).

Sur 24h ($t_{sr}:t_{sr1}$ de la figure 5.3), on définit :

$$\bar{P} = \frac{\int_{t_{sr}}^{t_{sr1}} P(t) dt}{t_{sr1} - t_{sr}} \quad (\text{Eq. 5.8})$$

la production communautaire quotidienne moyenne intégrée sur la profondeur (en $\text{mg C m}^{-2} \text{ j}^{-1}$).

En remplaçant l'équation (5.6) dans l'équation (5.1), on obtient finalement :

$$\bar{P} = \frac{B(t_{sr1}) - B(t_{sr}) + l_p \sum_{i=1}^3 (t_{i+1} - t_i) \frac{B(t_{i+1}) + B(t_i)}{2}}{t_{sr1} - t_{sr}} \quad (\text{Eq. 5.9})$$

et

$$\mu_p = \frac{l_p + (B(t_{sr1}) - B(t_{sr}))}{t_{sr1} - t_{sr}} \quad (\text{Eq. 5.10})$$

Avec $B(t_{sr})$ et $B(t_{sr1})$, les biomasses intégrées dans la couche d'intérêt à t_{sr} (lever du soleil) et t_{sr1} (lever du soleil du jour suivant).

Les équations (5.2, 5.7, 5.9 et 5.10) sont appliquées aux séries temporelles de flotteurs en utilisant b_{bp} et c_p comme estimateur de la biomasse et en intégrant cette biomasse dans la couche $0-Z_{euMAX}$ et dans la couche du SCM.

II.4. Pigments phytoplanctoniques et estimations des classes de taille de phytoplancton

Trois grands types de pigments sont présents dans les cellules phytoplanctoniques : les chlorophylles (*a*, *b* et *c*), les caroténoïdes (carotènes et leurs dérivés oxygénés connus sous le nom de xanthophylles) et les biliprotéines (phycoérythrine, phycocyanine et allophycocyanine). Tandis que la chlorophylle *a* est le pigment présent chez tous les organismes autotrophes (sauf chez les prochlorophytes où elle est présente sous sa forme divinyl), les autres pigments dits « accessoires » varient d'un groupe phytoplanctonique à l'autre. Afin de mieux caractériser l'assemblage phytoplanctonique au niveau du SCM, les données pigmentaires disponibles au moment du déploiement des flotteurs flon et fLig grâce aux campagnes PEACETIME (Process studies at the air-sea interface after dust deposition in the Mediterranean sea) et BOUSSOLE (Bouée pour l'acquisition de Séries Optiques à Long Terme) seront utilisées. La campagne BOUSSOLE, réalisée de manière mensuelle, est dédiée à l'acquisition de données *in situ* et à la maintenance d'un mouillage fixe instrumenté, localisé à 32 miles nautiques de Nice entre le continent et la Corse. Ce mouillage est dédié à l'acquisition de données bio-optiques, notamment pour la calibration des mesures de couleur de l'océan (Antoine et al. 2006).

L'analyse chromatographique (HPLC pour « High Performance Liquid Chromatography ») des pigments est l'approche la plus communément utilisée pour caractériser les communautés phytoplanctoniques et la plus précise pour quantifier la concentration en chlorophylle *a* et en pigments accessoires (Jeffrey & Mantoura 1997; Roy et al. 2011). Certains de ces pigments accessoires sont représentatifs d'un taxon et peuvent donc être utilisés comme pigments marqueurs, ou pigments diagnostiques, d'un groupe phytoplanctonique donné. Selon Claustre (1994) et Vidussi et al. (2001), sept pigments diagnostiques majeurs peuvent être utilisés comme principaux biomarqueurs taxonomiques : la fucoxanthine, la péridine, la 19'-hexanoyloxyfucoxanthine, la 19'-butanoyloxyfucoxanthine, l'alloxanthine, la chlorophylle *b* associée à la divinyl chlorophylle *b* et la zéaxanthine (voir les abréviations dans la Table 5.1).

Table 5.1 : Pigments diagnostiques utilisés dans les équations 5.11-14 et leurs abréviations

Pigments diagnostiques	Abréviations
Fucoxanthine	Fuco
Péridine	Peri
19'-hexanoyloxyfucoxanthine	Hex-fuco
19'-butanoyloxyfucoxanthine	But-fuco
Alloxanthine	Allo
Chlorophylle <i>b</i> + divinyl chlorophylle <i>b</i>	TChl <i>b</i>
Chlorophylle <i>a</i> + divinyl chlorophylle <i>a</i> + chlorophyllide	TChl <i>a</i>
Zéaxanthine	Zea

Grâce à la quantification de ces pigments, la contribution de différents groupes taxonomiques ou classes de taille phytoplanctoniques (*i.e.* micro-, nano- et picophytoplancton) à la biomasse chlorophyllienne peut ainsi être estimée (Claustre 1994; Vidussi et al. 2001; Ras et al. 2008; Aiken et al. 2009). Afin d'obtenir une quantification plus précise de chaque classe de taille en termes de TChl*a*, Uitz et al. (2006), couplant les approches de précédentes études (Gieskes et al. 1988; Vidussi et al. 2001), effectuent une analyse de régression multiple entre TChl*a* et les concentrations des principaux pigments accessoires. Ils fournissent ainsi des coefficients de pondération prenant en compte la variabilité naturelle du rapport TChl*a*/pigments

diagnostiques à l'échelle globale. Récemment ces coefficients ont été réévalués pour la Méditerranée (Di Cicco 2014; Di Cicco et al. 2017). Celle-ci, connue pour son statut bio-optique particulier (Antoine et al. 1995; Bricaud et al. 2002; Antoine et al. 2008; Organelli et al. 2017), présenterait une composition relativement atypique des communautés phytoplanctoniques (Gitelson et al. 1996; Loisel et al. 2011). Une réévaluation des coefficients semblait donc une précaution nécessaire pour prendre correctement en compte la variabilité des rapports TChla/pigments diagnostiques dans cette région spécifique de l'océan global. Dans notre étude, les coefficients de Di Cicco et al. (2017) seront ainsi utilisés (Table 5.2).

Table 5.2 : Coefficients associés au pigments diagnostiques tirés des études de Uitz et al. (2006), Di cicco (2014) et Di cicco et al. (2017).

Pigments diagnostiques	Coefficients de Uitz et al. (2006)	Coefficients de Di Cicco et al. (2014)	Coefficients de Di Cicco et al. (2017)
Fuco	1.41	1.74	1.6
Peri	1.41	1.17	1.67
Hex-fuco	1.27	0.86	1.18
But-fuco	0.35	0.4	0.57
Allo	0.6	2.09	2.7
TChlb	1.01	1.62	0.88
Zea	0.86	1.99	1.79

Les fractions de concentration en chlorophylle *a* associées à chacune des trois classes de taille phytoplanctoniques (f_{micro} , f_{nano} et f_{pico}) sont dérivées selon les équations suivantes:

$$f_{\text{micro}} = \frac{1.6 [\text{Fuco}] + 1.67 [\text{Peri}]}{\sum DP_w} \quad (\text{Eq. 5.11})$$

$$f_{\text{nano}} = \frac{1.18 [\text{Hex-fuco}] + 0.57 [\text{But-fuco}] + 2.7 [\text{Allo}]}{\sum DP_w} \quad (\text{Eq. 5.12})$$

$$f_{\text{pico}} = \frac{0.88 [\text{TChlb}] + 1.79 [\text{Zea}]}{\sum DP_w} \quad (\text{Eq. 5.13})$$

avec $\sum DP_w$ la somme des concentrations pondérées des pigments diagnostiques correspondant à :

$$\sum DP_w = 1.6 [\text{Fuco}] + 1.67 [\text{Peri}] + 1.18 [\text{Hex-fuco}] + 0.57 [\text{But-fuco}] + 2.7 [\text{Allo}] + 0.88 [\text{TChlb}] + 1.79 [\text{Zea}] \quad (\text{Eq. 5.14})$$

Il est ensuite possible de dériver la concentration en chlorophylle *a* associée à chaque groupe phytoplanctonique selon les formules suivantes :

$$[\text{microChla}] = f_{\text{micro}} [\text{TChla}] \quad (\text{Eq. 5.15})$$

$$[\text{nanoChla}] = f_{\text{nano}} [\text{TChla}] \quad (\text{Eq. 5.16})$$

$$[\text{picoChla}] = f_{\text{pico}} [\text{TChla}] \quad (\text{Eq. 5.17})$$

Nous calculerons également la contribution de chaque pigment à l'ensemble des pigments diagnostiques en utilisant l'équation :

$$C_{\text{pigment}} = \frac{wf [\text{pigment}] * 100}{\sum DP_w} \quad (\text{Eq. 5.18})$$

avec C_{pigment} la contribution du pigment concerné (en %), wf le coefficient associé à chaque pigment diagnostique et $[\text{pigment}]$ la concentration en pigment (en mg m^{-3}).

II.5. Le modèle de Production Primaire de Morel (1991)

Afin de comparer nos estimations de production communautaire établies à partir de la méthode basée sur les cycles diurnes, nous utilisons le modèle bio-optique de Morel (1991) pour estimer la production primaire en Mer Ligure et en Mer Ionienne. Ce modèle permet d'estimer la quantité de carbone organique fixé par photosynthèse, par unités de volume d'eau et de temps à partir des profils verticaux de Chla, de température et de PAR issues des mesures au midi solaire des flotteurs profileurs.

On obtient donc une estimation de production primaire à la profondeur z , l'instant t et la longueur d'onde λ en suivant l'équation :

$$P(z, t, \lambda) = 12 \text{ Chla}(z, t) a^*(z, t, \lambda) \text{ PAR}(z, t, \lambda) \varphi_{\mu}(z, t, \lambda) \quad (\text{Eq. 5.19})$$

où P est la production primaire instantanée (en $\text{g C m}^{-3} \text{ s}^{-1}$), Chla la concentration en chlorophylle a (en mg m^{-3}), a^* le coefficient d'absorption spécifique du phytoplancton (en $\text{m}^2(\text{mg Chla})^{-1}$), PAR l'éclairement disponible pour la photosynthèse (en $\text{mol quanta m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) et φ_{μ} le rendement quantique de fixation du carbone (en $\text{mol C}(\text{mol quanta})^{-1}$) et le facteur 12 correspondant à la conversion des moles en grammes de carbone. En intégrant l'équation 5.19 sur la journée, pour les longueurs d'onde du visible (400-700 nm) et dans la couche choisie (0- Z_{eu} ou du SCM), on obtient finalement la production primaire journalière (en $\text{g C m}^{-2} \text{ j}^{-1}$). Les paramètres photophysologiques a^* et φ_{μ} décrivent la façon dont l'éclairement disponible dans le milieu est utilisé par le phytoplancton pour réaliser la production primaire. Ce modèle prend donc en compte l'absorption de l'énergie lumineuse par les pigments photosynthétiques ainsi que sa transformation en produits carbonés (Antoine et al. 1996). Il se base sur la formulation de Platt et al. (1980) de la courbe photophysologique P vs. E définie par la fonction :

$$f(x) = x^{-1} (1 - e^{-x}) e^{-\beta x} \quad (\text{Eq. 5.20})$$

avec $\beta = 0.01$ et $x = \frac{\text{PUR}}{\text{KPUR}}$ avec PUR et KPUR correspondant à l'éclairement utilisable par la cellule (« Photosynthetically Usable Radiation » pour PUR) et sa valeur normalisée (Morel, 1978 & 1991). Le PUR est défini selon :

$$\text{PUR}(z, t, \lambda) = \text{PAR}(z, t, \lambda) a^*(\lambda) (a^*_{\text{max}})^{-1} \quad (\text{Eq. 5.21})$$

On a également :

$$\varphi_{\mu}(x) = \varphi_{\mu\max} f(x) \quad (\text{Eq. 5.22})$$

Les paramètres d'entrée du modèle sont ainsi $K_{PUR} = 80 \mu\text{mol quanta m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $a^*_{\max} = 45 \text{ m}^2 (\text{g Chla})^{-1}$ et $\varphi_{\mu\max} = 0.02964 \text{ molC (mol quanta absorbés)}^{-1}$ (Morel 1991).

III. RESULTATS & DISCUSSION

III.1. Evaluation de la méthode bio-optique d'estimation de la production communautaire

III.1.1. Cycle diurne des propriétés optiques

L'évolution temporelle de c_p et b_{bp} moyennés dans la couche de surface, *i.e.* s'étendant de la surface à la profondeur de pénétration (Z_{pd}), en Mer Ligurie et en Mer Ionienne au cours de la période estivale oligotrophe (mai à septembre) est présentée sur les Figures 5.4 et 5.5. Au premier ordre de variabilité, on remarque des valeurs du même ordre de grandeur de b_{bp} d'une part, et de c_p d'autre part, entre la Mer Ligurie et Ionienne. Dans ces deux régions distinctes, on observe également une diminution des valeurs de c_p et b_{bp} avec plusieurs minima fin juillet et mi-août. Au second ordre et conformément à ce qui a été précédemment observé (Gardner et al. 1993; Durand & Olson 1996; Antoine et al. 2011; Barnes & Antoine 2014), un cycle diurne de b_{bp} et c_p est observé dans la couche 0- Z_{pd} .

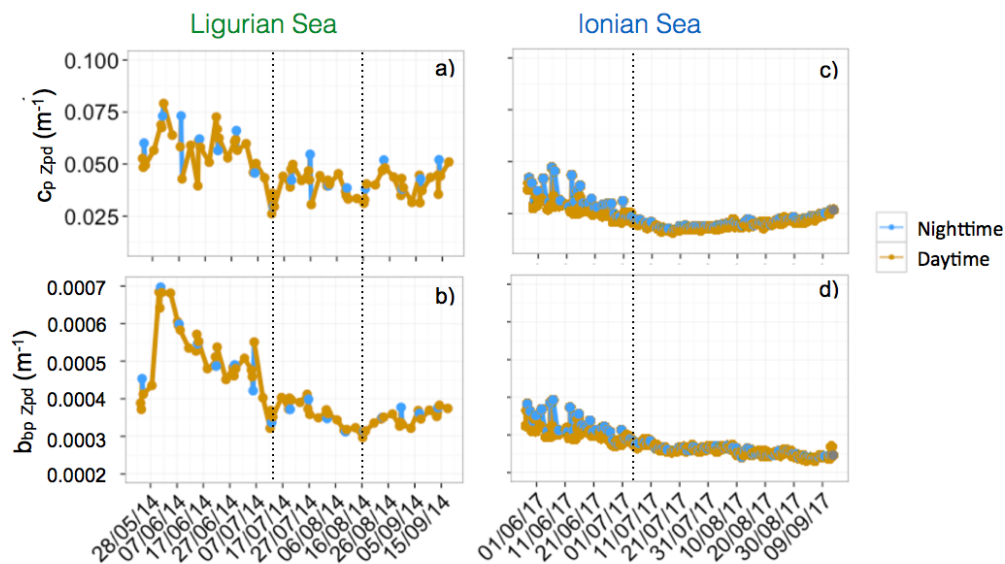


Figure 5.4: Evolution temporelle de c_p et b_{bp} en Mer Ligurie (a & b) et en Mer Ionienne (c & d) dans la couche de surface (0- Z_{pd}). Les lignes en pointillés indiquent les dates auxquelles les valeurs de c_p et b_{bp} atteignent épisodiquement un minimum. L'échelle en ordonnée est similaire entre Mer Ligurie et Mer Ionienne pour b_{bp} et c_p respectivement.

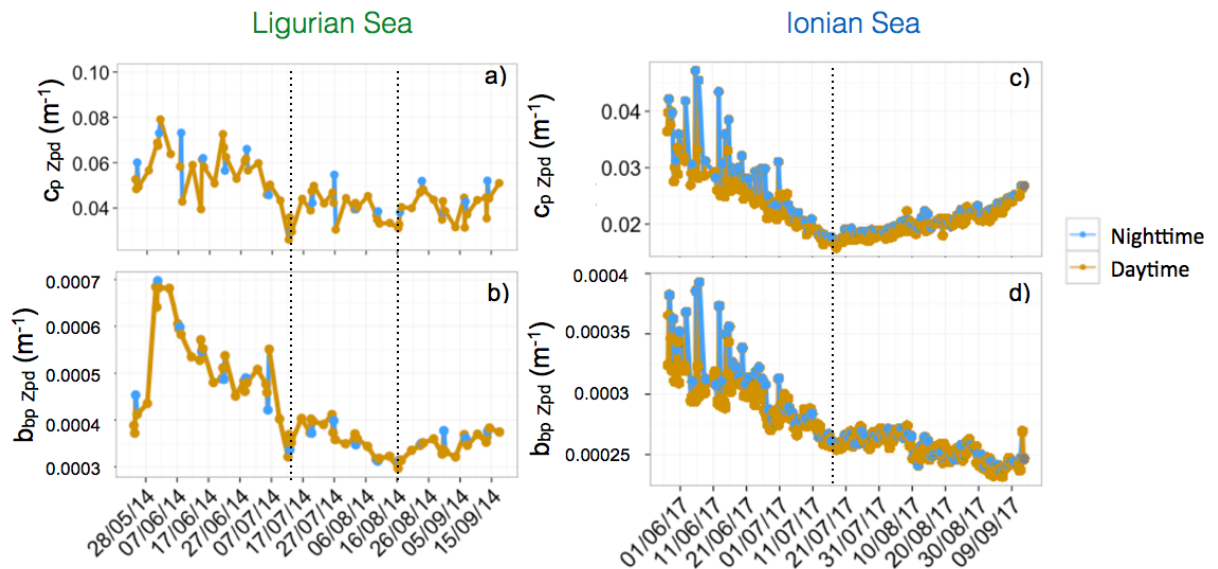


Figure 5.5 : Evolution temporelle de c_p et b_{bp} en Mer Ligurienne (a & b) et en Mer Ionienne (c & d) dans la couche de surface ($0-Z_{pd}$). Les lignes en pointillés indiquent les dates auxquelles les valeurs de c_p et b_{bp} atteignent épisodiquement un minimum. Les échelles en ordonnée sont différentes et ajustées à chaque variable et chaque région.

Alors que les deux systèmes possèdent, en surface, des valeurs du même ordre de grandeur de b_{bp} d'une part et de c_p d'autre part, la Mer Ligurienne présente en subsurface un maximum de c_p et b_{bp} particulièrement marqué (Figure 5.5). Le coefficient d'atténuation particulaire dans la couche du SCM (c_{pSCM}) est, en effet, plus élevé d'environ un facteur 5 en Mer Ligurienne qu'en Mer Ionienne (~ 0.25 vs. $\sim 0.050 m^{-1}$). De même, le coefficient de rétrodiffusion des particules dans la couche du SCM (b_{bpSCM}) est plus élevé d'un facteur 3 en Ligurie qu'en Ionienne (~ 0.0015 vs. $0.0005 m^{-1}$). D'après ces indicateurs bio-optiques, la biomasse phytoplanctonique en subsurface en Mer Ligurienne serait donc plus forte. Un cycle diurne de b_{bp} et c_p est observable non seulement dans la couche de surface mais également dans la couche de subsurface³ (Figures 5.6 et 5.7). Conformément à ce qui a été précédemment rapporté (Gernez et al. 2011; Kheireddine & Antoine 2014; Barnes & Antoine 2014), le cycle diurne de ces IOPs se caractérise par une augmentation diurne et une diminution nocturne. Cela est particulièrement visible sur les Figures 5.7a et 5.7b qui présentent un exemple de l'évolution temporelle de c_{pSCM} et b_{bpSCM} en Mer Ionienne, à l'échelle de quelques jours et non plus sur l'ensemble de la saison oligotrophe.

³ La couche du SCM correspond à la largeur de la gaussienne appliquée au profil de Chla et est calculée conformément à ce qui est décrit dans les Chapitres 3 et 4 de ce manuscrit.

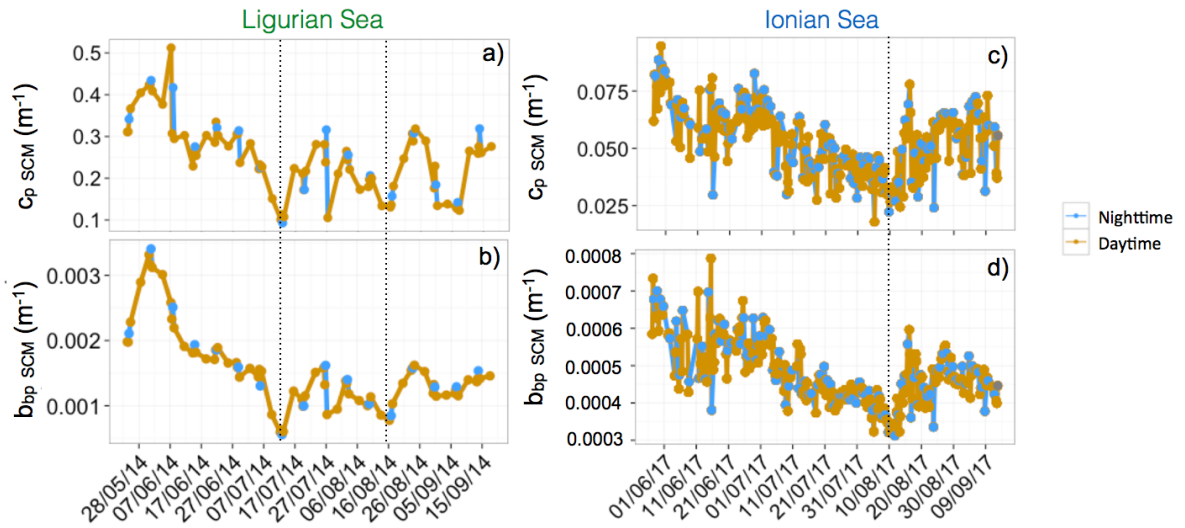


Figure 5.6 : Evolution temporelle de c_p et b_{bp} en Mer Ligurienne (a & b) et en Mer Ionienne (c & d) dans la couche du SCM. Les lignes en pointillés indiquent les dates auxquelles les valeurs de c_p et b_{bp} atteignent épisodiquement un minimum.

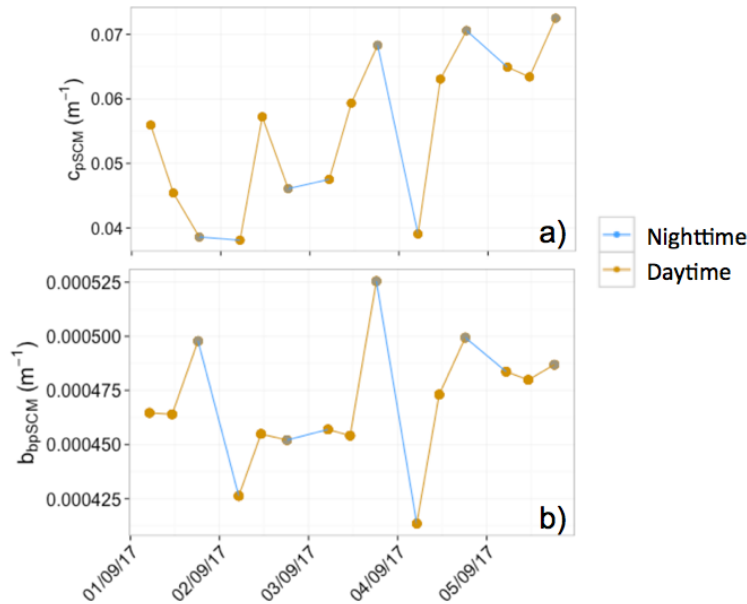


Figure 5.7 : Exemple d'évolution à fine échelle temporelle de c_p (a) et b_{bp} (b) en Mer Ionienne dans la couche du SCM durant la période du 1^{er} au 6 septembre 2017.

L'amplitude journalière relative (en %) du cycle diurne de b_{bp} ($\tilde{\Delta}b_{bp}$) et c_p ($\tilde{\Delta}c_p$) peut être calculée en utilisant l'équation suivante issue de Kheireddine & Antoine (2014):

$$\tilde{\Delta}c_p = 100 \left(\frac{c_p(t_{sr})}{c_p(t_{sr1})} - 1 \right) \quad (\text{Eq. 5.23})$$

$$\tilde{\Delta}b_{bp} = 100 \left(\frac{b_{bp}(t_{sr})}{b_{bp}(t_{sr1})} - 1 \right) \quad (\text{Eq. 5.24})$$

avec $c_p(t_{sr})$ et $b_{bp}(t_{sr})$ les valeurs de c_p et b_{bp} au lever du jour et $c_p(t_{sr1})$ et $b_{bp}(t_{sr1})$ les valeurs au lever du jour suivant.

Table 5.3 : Indices quantitatifs liés à l'amplitude du cycle diurne dans les différentes couches de la colonne d'eau pour les deux régions considérées. La différence entre l'amplitude relative maximale et minimale et l'amplitude relative moyenne sur l'ensemble de la période échantillonnée (Mai-Septembre) pour chaque propriété optique, sont rapportées et exprimées en %.

		0-Z _{pd}		SCM		0-Z _{eu}	
Région	Indice statistique	b _{bp}	c _p	b _{bp}	c _p	b _{bp}	c _p
Ligure	Amplitude max - Amplitude min	28.5	256.7	107.8	194.8	20.5	2603.1
	Amplitude moyenne	-2.3	12.7	3.8	14.5	-1.1	134.9 ⁴
Ionienne	Amplitude max - Amplitude min	21.2	54.4	57.3	102.4	24.9	55.9
	Amplitude moyenne	0.23	0.55	0.06	1.16	0.21	0.39

Il apparaît, conformément à de précédentes études (Gernez et al. 2011; Kheireddine & Antoine 2014; Barnes & Antoine 2014) et quelque soit la région et la couche de la colonne d'eau, que c_p possède un cycle diurne plus marqué que b_{bp} (*i.e.* valeurs d'amplitude moyenne et de différence entre amplitude maximale et minimale plus importante pour c_p que pour b_{bp}). Nos résultats suggèrent également une amplitude relative du cycle diurne de b_{bp} et c_p plus élevée (~d'un facteur 10) en Mer Ligure qu'en Mer Ionienne quelque soit la couche considérée (Table 5.3). Dans la couche de surface en Mer Ligure, notre estimation moyenne de $\tilde{\Delta}c_p$ (12.7%) corrobore les valeurs observées en période oligotrophe par Kheireddine & Antoine (2014) (-5 à 25%, Figure 5.8). Notre estimation moyenne de $\tilde{\Delta}b_{bp}$ dans cette région (-2.3%) est en revanche légèrement plus faible que les estimations présentées dans cette étude (-2 à 10%, Figure 5.8).

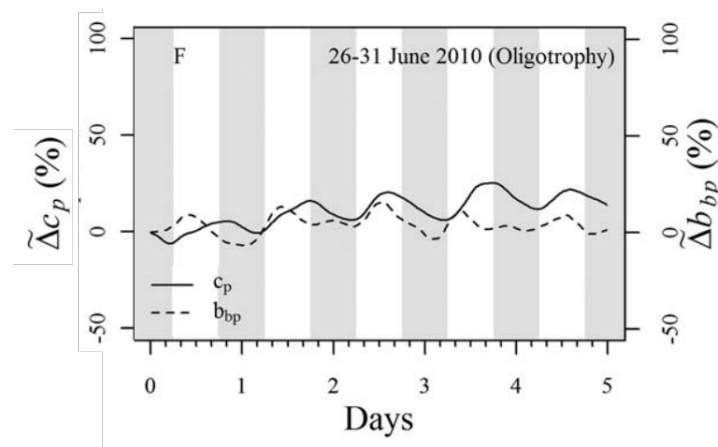


Figure 5.8 : Figure extraite de Kheireddine & Antoine (2014) présentant l'évolution temporelle de $\tilde{\Delta}c_p$ et de $\tilde{\Delta}b_{bp}$ à la station BOUSSOLE durant la période oligotrophe s'étendant du 26 au 31 juin 2010.

Faisant le parallèle à la Figure 5.8 tirée de Kheireddine & Antoine (2014) qui présente l'évolution temporelle de $\tilde{\Delta}c_p$ et $\tilde{\Delta}b_{bp}$ au site BOUSSOLE, la Figure 5.9 illustre la variabilité temporelle de l'amplitude du cycle diurne de b_{bp} et c_p en Mer Ligure et Ionienne dans la couche de surface. Ne bénéficiant pas d'une

fréquence d'échantillonnage aussi élevée que celles des mesures effectuées à BOUSSOLE (*i.e.* une mesure toutes les 15 minutes), l'amplitude est calculée conformément aux équations 5.23 et 5.24, c'est-à-dire entre le lever du soleil et le lever du soleil suivant. Il apparaît que ces valeurs d'amplitude relative journalière sont plus élevées en Mer Ligure qu'en Mer Ionienne pour toute la période échantillonnée. Par ailleurs, les valeurs de $\tilde{\Delta}c_p$ sont significativement plus élevées que celles de $\tilde{\Delta}b_{bp}$ en Mer Ligure mais cela n'est pas le cas en Mer Ionienne qui présente des valeurs de $\tilde{\Delta}c_p$ et $\tilde{\Delta}b_{bp}$ du même ordre de grandeur.

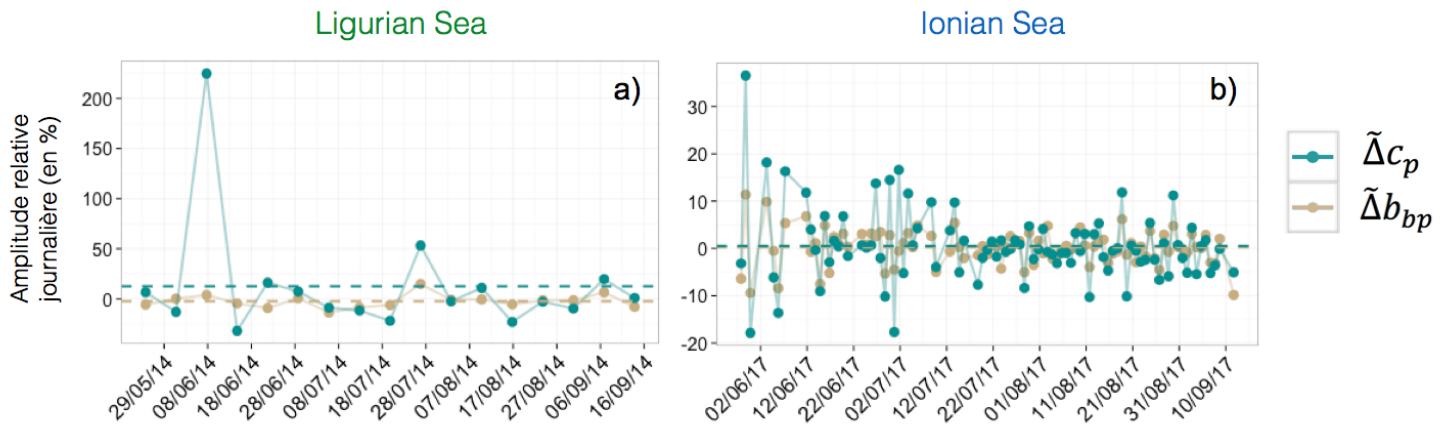


Figure 5.9 : Amplitude relative journalière de c_p et b_{bp} (en %) dans la couche de surface (0-Z_{pd}) pour la Mer Ligure (a) et la Mer Ionienne (b). Les droites horizontales pointillées indiquent les valeurs moyennes d'amplitude pour chaque propriété optique.

Ces résultats illustrent très probablement la différence d'assemblage particulaire entre les deux régions. Si l'on fait l'hypothèse que l'assemblage particulaire est constitué majoritairement de cellules phytoplanctoniques, l'amplitude relative du cycle diurne peut être considérée comme un indice de la productivité du système. En effet, différentes études suggèrent que l'amplitude du cycle diurne est plus importante en période de bloom (*e.g.* Kheireddine & Antoine 2014; Barnes & Antoine 2014) et qu'au contraire celle-ci est réduite lorsque les cellules sont limitées en lumière et/ou en nutriments (*e.g.* Reynolds et al. 1997). L'analyse de l'amplitude du cycle diurne semble ainsi apporter un premier indice d'une production primaire plus importante en Mer Ligure qu'en Mer Ionienne notamment dans la couche du SCM (*cf.* Table 5.3). Cependant, comme cela a été mentionné précédemment, les variations diurnes de c_p et b_{bp} ne sont très probablement pas le seul fait du cycle diurne du phytoplancton. D'après Claustre et al. (1999), la contribution des cellules vivantes à la mesure de c_p dans la région particulièrement oligotrophe du Pacifique Sud serait d'environ 43%, le reste étant attribué aux bio-détritus ou à d'autres particules détritiques. En Mer Ionienne plus spécifiquement, Oubelkheir & Sciandra (2008) suggèrent que les bactéries hétérotrophes jouent un rôle majeur dans le cycle diurne de c_p . Étant donné que ces particules (*i.e.* bactéries et détritiques) ne varient probablement pas à l'échelle diurne (Durand & Olson 1996), une augmentation de leur proportion par rapport au phytoplancton aura donc pour effet de réduire l'amplitude du cycle diurne. Ainsi, une amplitude relative du cycle diurne légèrement plus faible en Mer Ionienne qu'en Mer Ligure pourrait s'expliquer par une plus grande contribution des bactéries dans cet écosystème.

III.1.2. Variabilité de la relation entre le POC et les propriétés optiques

Relations POC – IOPs issues de la littérature

L'estimation de la production à partir du cycle diurne des propriétés optiques nécessite, dans un premier temps, la conversion du coefficient mesuré (b_{bp} ou c_p) en POC. Nous utiliserons par la suite des relations issues de la littérature pour convertir la propriété bio-optique choisie en POC (Tables 5.4 et 5.5). Idéalement, des mesures de POC conjointes aux profils de b_{bp} et c_p issus des flotteurs devraient être utilisées. En Mer Ligurienne le flotteur fLig a été déployé aux alentours de la bouée BOUSSOLE. Des mesures de POC sont disponibles, néanmoins uniquement pour la période s'étendant d'octobre 2012 à décembre 2013. Le flotteur fLig ayant été déployé durant l'été 2014, il n'est donc pas possible d'associer les mesures bio-optiques du flotteur avec des mesures de POC issues de la campagne correspondante. En Mer Ionienne, le flotteur flon a été déployé lors de la campagne PEACETIME (Process studies at the air-sea interface after dust deposition in the Mediterranean sea). Cette campagne réalisée durant les mois de Mai et Juin 2017, est dédiée à l'étude de différents processus biogéochimiques en Méditerranée (PIs: C. Guieu & K. Desboeufs ; <http://peacetime-project.org>). Cependant, nous ne disposons pas encore des données de POC qui nous permettraient de vérifier les relations utilisées issues de la littérature et donc d'évaluer la qualité de la conversion de b_{bp} ou c_p en POC.

Table 5.4: Relations POC- b_{bp} issues de la littérature

Auteur	Région	Equation	Longueur d'onde (nm)	Abréviation
Cetinic et al.(2012)	Atlantique Nord	$POC = 35422 b_{bp} - 14.4$	700	C12
Loisel et al (2011)	Méditerranée	$POC = 37550 b_{bp} + 1.3$	555	L11
Stramski et al. (2008)	Pacifique, Atlantique, zones d'upwelling comprises	$POC = 71002.0 b_{bp} - 5.500$	555	S08

Table 5.5 : Relations POC- c_p issues de la littérature

Auteur	Région	Equation	Longueur d'onde (nm)	Abréviation
Cetinic et al. (2012)	Atlantique Nord	$POC = 391 c_p - 5.8$	660	C12
Loisel et al. (2011)	Méditerranée	$POC = 404 c_p + 29.25$	660	L11
Stramski et al. (2008)	Pacifique, Atlantique, zones d'upwelling comprises	$POC = 661.9 c_p - 2.168$	660	S08
Gardner et al. (2006)	Océan global	$POC = 381 c_p + 9.4$	660	G06
Behrenfeld & Boss (2006)	Pacifique équatorial	$POC = 585 c_p + 7.6$	660	BB06
Oubelkheir et al. (2005)	Méditerranée	$POC = 574 c_p - 7.4$	555	O05
Claustre et al. (1999)	Pacifique équatorial	$POC = 501.81 c_p + 5.33$	660	C99
Marra et al. (1995)	Atlantique Nord	$POC = 367 c_p + 31.2$	660	M95

Nous choisissons d'utiliser la relation de Loisel et al. (2011) pour convertir le b_{bp} en POC et la relation de Oubelkheir et al. (2005) pour convertir le c_p en POC. Ces deux relations ont été établies à partir de mesures *in situ* collectées en Méditerranée et permettent d'obtenir des estimations de POC se situant au milieu de la gamme des estimations issues des différentes relations de la littérature (Tables 5.4 et 5.5). La Figure 5.10 illustre la variabilité des estimations de POC fournies par les différentes relations POC-IOPs utilisées. Les

estimations de POC issues de ces différentes relations seront utilisées ci-après afin de calculer l'incertitude autour de nos estimations de production (Figure 5.15).

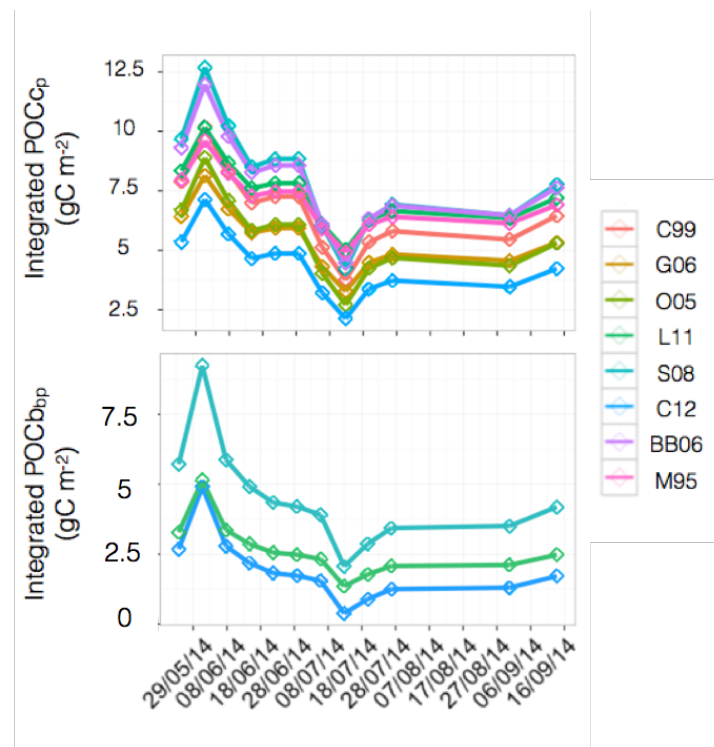


Figure 5.10 : Variations temporelles du POC intégré dans la couche 0- Z_{euMAX} pour le flotteur fLig à partir de la mesure de c_p (a) et b_{bp} (b). Les couleurs correspondent aux différentes relations POC-IOPs présentées dans les Tables 5.4 et 5.5.

Nous faisons ainsi l'hypothèse que la relation POC-propriété optique reste constante au cours d'une journée. Cette hypothèse est critique car elle implique que la relation liant POC à c_p ou b_{bp} soit stable *in situ* (ou du moins faiblement variable) à l'échelle de la journée (Stramski & Reynolds 1993; Cullen & Lewis 1995; Claustre et al. 2008). En pratique, cette hypothèse est difficile à vérifier car, comme le soulignent Claustre et al. (2008), la précision de la mesure de POC n'est pas suffisante pour détecter d'éventuels changements quotidiens dans de telles conditions oligotrophes. Néanmoins, diverses études (Stramski & Reynolds 1993; Stramski et al. 1995; Durand & Olson 1998; Claustre et al. 2002) ont étudié la variabilité diurne de la relation POC- c_p sur des cultures. Aucune tendance claire n'a été observée, de sorte que l'utilisation d'une relation constante POC- c_p ou b_{bp} peut être considérée comme une approximation acceptable (*e.g.* Stramski et Reynolds, 1993) pour dériver les termes de production et de perte de carbone à partir des variations diurnes de c_p mesurées *in situ*.

Nous faisons également l'hypothèse que la relation POC-IOPs employée est représentative du système échantillonné. De nombreuses études ont été consacrées à l'évaluation de la relation entre POC et c_p (Loisel & Morel 1998; Bishop et al. 1999; Claustre et al. 1999; Mishonov et al. 2003; Gardner et al. 2006; Karageorgis et al. 2008) ou b_{bp} (Stramski et al. 1999; Stramski et al. 2008; Balch et al. 2010; Cetinić et al. 2012). Ces études illustrent la variabilité importante de la relation POC-IOPs selon la région ou la saison échantillonnée. Gardner et al. (2006) ont par exemple constaté que la pente de la régression linéaire entre POC et c_p (660) variait entre 10 et 42% selon la région de l'Atlantique Nord concernée. Plus récemment, Cetinic et al. (2012) ont trouvé des relations linéaires significatives entre POC et c_p , et POC et b_{bp} mais leurs relations diffèrent considérablement de celles précédemment établies pour l'Atlantique Nord (Gardner et al., 2006, Balch et al.,

2010). Comme le soulignent Boss et al. (2015), ces divergences peuvent être causées par la variété des instruments utilisés pour mesurer les IOPs et de protocoles employés pour mesurer le POC. Cependant diverses études (e.g. Gardner et al. 2006; Rasse et al. 2017) ont montré que des relations globales robustes, mais toujours différentes d'une région à l'autre, peuvent être obtenues en exploitant des protocoles cohérents pour mesurer les POC et les IOPs sur une large gamme de conditions océaniques et d'assemblages de particules. Les différences d'estimations de POC observées entre les relations utilisées sont donc probablement davantage dues à la variabilité spatio-temporelle de l'assemblage phytoplanctonique et, plus généralement, de l'assemblage particulaire. Les coefficients d'atténuation et de rétrodiffusion particulières dépendent, en effet, de la quantité de particules présentes dans le milieu, de la taille, de la forme et de l'indice de réfraction des particules (Morel & Bricaud 1986; Bricaud & Morel 1986; Twardowski et al. 2001). Dans cette étude, nous nous concentrons sur la période oligotrophe. Il semble donc que l'utilisation d'une seule et même relation POC-IOPs issue de la littérature pour la Mer Ligure et la Mer Ionienne constitue une approximation raisonnable puisque l'assemblage phytoplanctonique, durant cette période, est supposé rester d'une composition relativement stable sur la période échantillonnée (e.g. Siokou-Frangou et al. 2010).

Finalement, la Figure 5.10 révèle que le POC intégré dans la couche 0- Z_{euMAX} et estimé à partir de la mesure de c_p (POC_{c_p} ; Figure 5.10a) est systématiquement plus élevé que le POC estimé à partir de la mesure de b_{bp} ($POC_{b_{bp}}$; Figure 5.10b). Il est important de noter que nos estimations de POC à partir de b_{bp} et c_p sont à nouveau différentes même si l'on utilise, pour les deux IOPs, la même relation (e.g. celle de Loisel et al. 2011) pourtant établie aux mêmes stations de mesures. En théorie, la relation POC-IOPs utilisée devrait permettre d'obtenir des estimations de POC en unité de carbone similaires entre b_{bp} et c_p . Il nous semble donc nécessaire d'approfondir les analyses sur la variabilité temporelle et spatiale des relations POC-IOPs.

Impact de la relation POC – IOPs sur l'estimation de production

L'impact de la relation POC-IOPs utilisée sur nos estimations de production est illustré sur la Figure 5.11. Comparées aux estimations obtenues avec la relation d'Oubelkheir et al. (2005), les estimations de production basées sur la mesure de c_p augmentent de 30% lorsqu'elles sont issues la relation de Stramski et al. (2008) et diminuent de 15% lorsqu'elles sont issues la relation de Cetinic et al. (2012). De la même manière, comparativement aux estimations obtenues à partir de la relation de Loisel et al., les estimations de production basées sur la mesure de b_{bp} varient entre -12 et 45% pour les relations de Cetinic et al. (2012) et Stramski et al. (2008), respectivement. La relation POC-IOPs utilisée conditionne donc de manière non négligeable les estimations de production communautaire. Les relations de Oubelkheir et al. (2005) et Loisel et al. (2011) établies pour l'ensemble de la Mer Méditerranée sont malgré tout utilisées puisqu'elles sont probablement plus représentatives de l'assemblage particulaire rencontré dans ces régions que de celui rencontré dans l'Atlantique Nord ou le Pacifique.

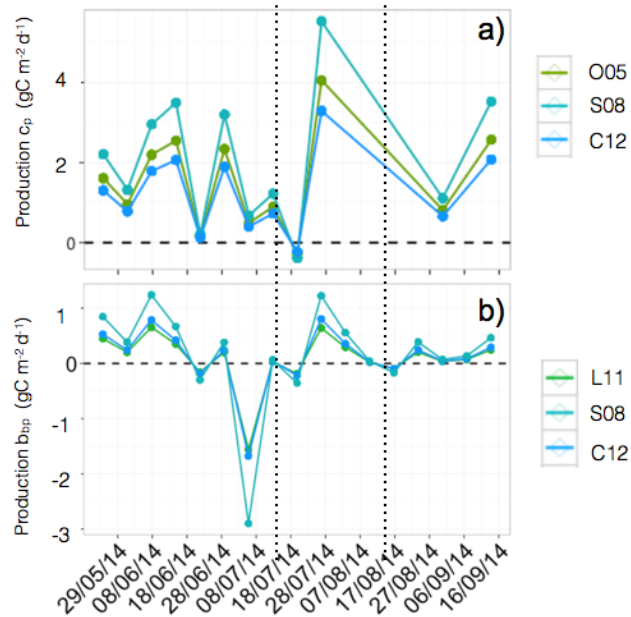


Figure 5.11 : Evolution temporelle de la production communautaire estimée à partir de la mesure de c_p (a) et de b_{bp} (b) pour le flotteur fLig. Les couleurs correspondent aux différentes relations POC-IOPs utilisées et présentées dans les Tables 5.4 et 5.5. Les lignes en pointillés indiquent les dates précédemment identifiées.

III.2. Production communautaire dans deux écosystèmes contrastés de Méditerranée

III.2.1. Variabilité de la production communautaire

Variations au cours de la saison oligotrophe dans la couche euphotique

Les Figures 5.12 a et b illustrent l'évolution temporelle du POC intégré estimé à partir de b_{bp} et de c_p dans la couche $0-Z_{euMAX}$. Comme cela a été précédemment discuté (Section II.1.2.2), on remarque tout d'abord que le POC estimé à partir de la mesure de c_p (POC_{c_p}) est systématiquement plus élevé que le POC estimé à partir de la mesure de b_{bp} ($POC_{b_{bp}}$) en Mer Ligure comme en Mer Ionienne. Par ailleurs, les valeurs de POC_{c_p} et $POC_{b_{bp}}$ sont significativement plus élevées en Mer Ligure qu'en Mer Ionienne (selon un test de Student au seuil 0.01 et avec des valeurs médianes de 5.56 vs. 2.40 g C m⁻² pour POC_{c_p} et 2.48 vs. 1.51 g C m⁻² pour $POC_{b_{bp}}$, en Ligure et en Ionienne respectivement). En Mer Ligure, on observe une diminution de POC_{c_p} et $POC_{b_{bp}}$ de fin mai à mi-juillet puis une légère augmentation entre le 14/07/14 et le 16/08/14 alors qu'en Ionienne, le POC intégré dans la couche $0-Z_{euMAX}$ reste stable tout au long de la période s'étendant de Mai à Septembre.

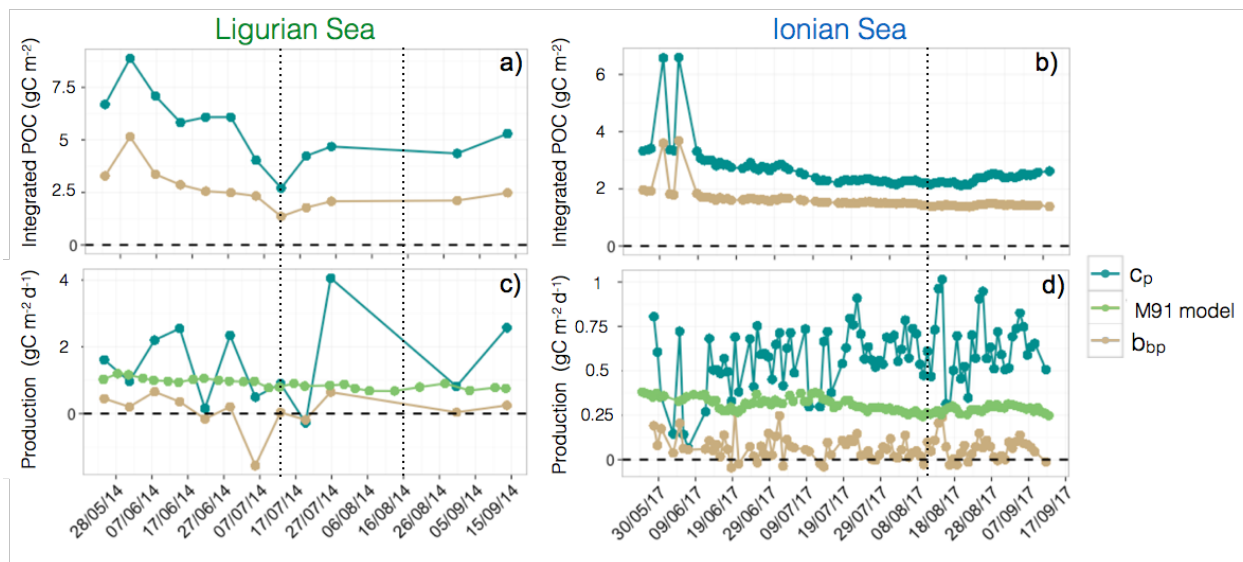


Figure 5.12 : Evolution temporelle du POC intégré (a & b) et de la production communautaire (c & d) dans la couche 0- Z_{euMAX} pour la Mer Ligure (a & c) et la Mer Ionienne (b & d). Les lignes en pointillés indiquent les dates précédemment identifiées.

De la même manière que pour le POC intégré, la production communautaire estimée à partir de c_p (P_{OPTC_p}) est systématiquement plus élevée que la production communautaire estimée à partir de b_{bp} ($P_{OPTb_{bp}}$) en Mer Ligure comme en Mer Ionienne (Figure 5.12c et d). La production est également significativement plus élevée en Mer Ligure qu'en Mer Ionienne, quelque soit le proxy bio-optique utilisé (selon un test de Student au seuil 0.01 et avec des valeurs médianes de 1.29 vs. 0.59 $mg\ C\ m^{-2}\ j^{-1}$ pour P_{OPTC_p} et 0.20 vs. 0.06 $g\ C\ m^{-2}\ j^{-1}$ pour $P_{OPTb_{bp}}$, en Ligure et en Ionienne respectivement). On remarque que la variabilité des estimations de production, tous proxies confondus, est plus grande en Mer Ligure qu'en Mer Ionienne et que la variabilité de P_{OPTC_p} (écart type de 1.19 $g\ C\ m^{-2}\ j^{-1}$ en Mer Ligure et 0.18 $g\ C\ m^{-2}\ j^{-1}$ en Mer Ionienne) est plus forte que celle de $P_{OPTb_{bp}}$ (écart type de 0.56 $g\ C\ m^{-2}\ j^{-1}$ en Mer Ligure et 0.06 $g\ C\ m^{-2}\ j^{-1}$ en Mer Ionienne). Les estimations de production réalisées dans la couche 0- Z_{euMAX} à partir de la méthode bio-optique suggèrent également que la production communautaire reste stable en Mer Ionienne tout au long des mois d'été échantillonnés, mais qu'elle diminue en Mer Ligure jusqu'à mi-juillet puis réaugmente entre le 14/07/14 et le 16/08/14 (Figure 5.12).

Le modèle de Morel (1991) appliqué aux mesures au midi solaire des flotteurs fLig et flon révèle des valeurs de production primaire (P_{M91}) supérieures en Mer Ligure par rapport à la Mer Ionienne et dans la gamme des valeurs de production communautaire dérivées des cycles diurnes de b_{bp} et de c_p dans les deux régions. Considérant le fait que le modèle de Morel estime la production primaire (engendrée par les cellules phytoplanctoniques uniquement) tandis que nous estimons la production communautaire (engendrée par les cellules phytoplanctoniques et les bactéries), il semble logique que les estimations de production basées sur c_p soient supérieures à celles issues du modèle. La différence observée entre nos estimations de production basées sur b_{bp} d'une part et sur c_p d'autre part est en revanche plus délicate à interpréter (cela sera discuté ci-après).

Variations sur l'axe vertical

Des estimations de P_{OPTC_p} et $P_{OPTb_{bp}}$ sont réalisées pour différentes couches de la colonne d'eau (Figure 5.13). En Mer Ligure, la production estimée dans la couche 0- Z_{euMAX} (P_{Zeu}) est plus importante que la

production estimée dans les couches de surface ($P_{Z_{pd}}$) et du SCM (P_{SCM}) quelque soit le proxy bio-optique de POC utilisé (Figures 5.13a et b). L'épisode de production intense remarqué dans la couche 0- Z_{euMAX} (Figure 5.12) est par ailleurs retrouvé dans la couche du SCM (Figure 5.13). En Mer Ionienne, au contraire, P_{SCM} ne semble pas contribuer de manière aussi significative à $P_{Z_{eu}}$. La production estimée dans la couche euphotique est plus importante que celle estimée dans les couches de surface et du SCM et les valeurs de P_{SCM} et $P_{Z_{pd}}$ sont très similaires (valeurs médianes de production communautaire estimée à partir de c_p de 1.29, 0.76, et 0.57 $gC\ m^{-2}\ j^{-1}$, pour $P_{Z_{eu}}$, P_{SCM} et $P_{Z_{pd}}$ respectivement).

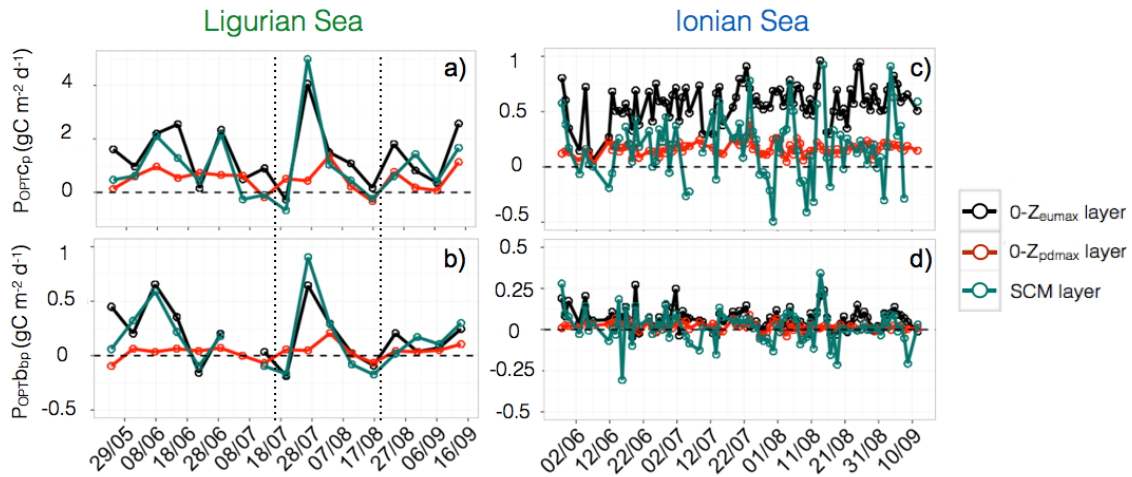


Figure 5.13 : Evolution temporelle de la production communautaire calculée à partir de c_p (a et c) et b_{dp} (b et d) en Mer Ligurienne (a et b) et en Mer Ionienne (c et d) dans les différentes couches d'eau (épaisseur des couches d'eau constante). Les couleurs correspondent aux différentes couches de la colonne d'eau. Les lignes en pointillés indiquent les dates précédemment identifiées.

Il est important de noter que le calcul de P_{OPTC_p} et $P_{OPTb_{dp}}$ réalisé dans les différentes couches de la colonne d'eau donne des estimations quasi-identiques que celui-ci soit effectué en utilisant une épaisseur constante des couches d'eau ou une épaisseur variable (*cf.* Calcul de P_{OPT} en section II.3, Figure 5.14).

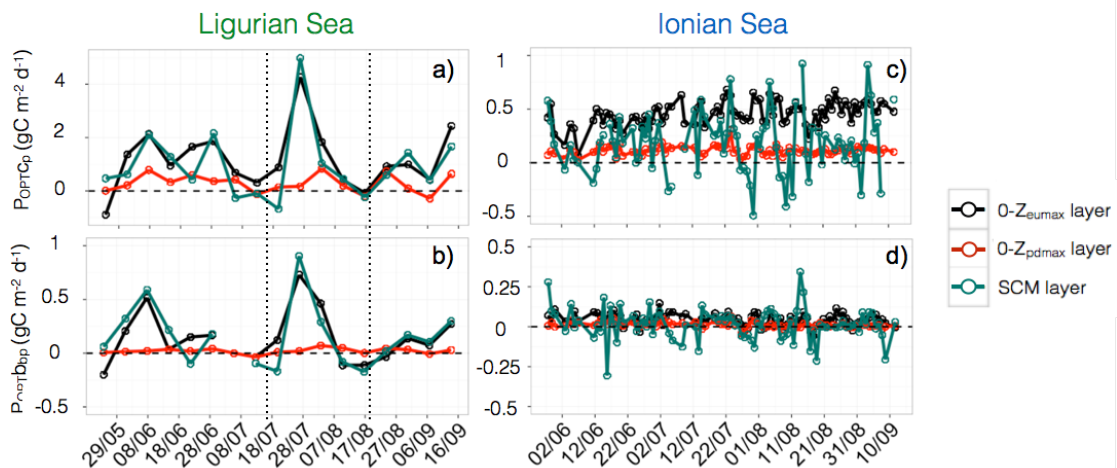


Figure 5.14 : Evolution temporelle de la production communautaire calculée à partir de c_p (a et c) et b_{dp} (b et d) en Mer Ligurienne (a et b) et en Mer Ionienne (c et d). Les couleurs correspondent aux différentes couches de la colonne d'eau (épaisseur des couches d'eau variable). Les lignes en pointillés indiquent les dates précédemment identifiées.

Variations en fonction du proxy bio-optique utilisé

Si l'on compare les estimations faites à partir des différents proxies bio-optiques dans la couche du SCM (Figure 5.12), c_p est le proxy bio-optique qui induit les estimations moyennes de production communautaire les plus élevées ($0.96 \text{ g m}^{-2} \text{ j}^{-1}$ pour la Mer Ligure vs. $0.14 \text{ g m}^{-2} \text{ j}^{-1}$ pour la Mer Ionienne). Les estimations associées à b_{bp} ($P_{OPTb_{bp}}$) sont très inférieures aux estimations de P_{OPTC_p} et P_{M91} (Table 5.6). Nos résultats suggèrent également que les estimations de production en Mer Ligure dans la couche du SCM présentent des écarts types plus importants que les estimations de production en Mer Ionienne (Figure 5.15 & Table 5.6). Ces écarts types représentent la variabilité des estimations de production induite par l'utilisation des différentes relations POC-IOPs permettant de transformer les propriétés optiques en unité de carbone. Reposant sur les différentes relations POC-IOPs issues de la littérature et établies dans des régions et des saisons particulières, ces écarts types prennent donc indirectement en compte la variabilité naturelle induite par les différents assemblages particuliers rencontrés. Une plus grande variabilité des estimations de production en Mer Ligure suggère donc une plus grande variabilité dans la composition de l'assemblage particulaire au cours de la saison oligotrophe qu'en Mer Ionienne. Cette hypothèse sera discutée dans la section suivante.

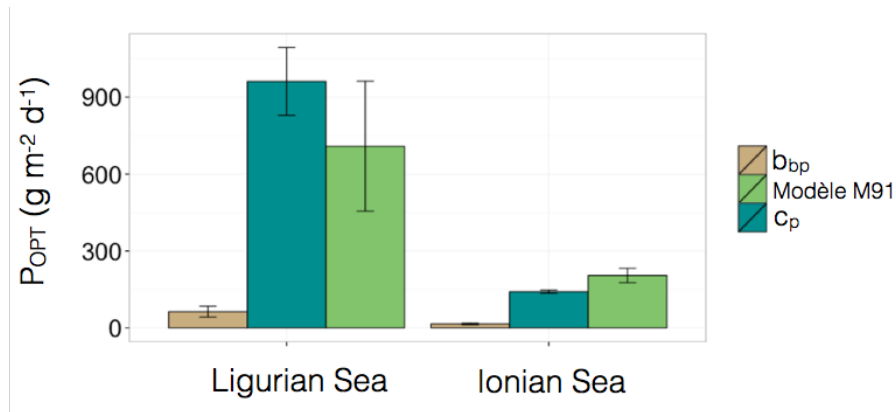


Figure 5.15: Histogramme des valeurs moyennes de production estimées à partir de la méthode bio-optique (c_p et b_{bp}) et du modèle de production primaire de Morel (1991) dans la couche du SCM en Mer Ligure et en Mer Ionienne pour la saison oligotrophe (mai à septembre). Les barres d'erreur représentent l'écart type autour de nos estimations. Cet écart type illustre la variabilité des estimations induite par l'utilisation des différentes relations POC-IOPs issues de la littérature (cf. Table 5.6).

Table 5.6: Valeurs moyennes et écarts types des estimations de production dans la couche du SCM à partir du cycle diurne des différents indicateurs bio-optiques et du modèle de production primaire de Morel (1991) en Mer Ligure et Ionienne.

Région	Méthode de production utilisée	Valeur moyenne (en $\text{g m}^{-2} \text{ j}^{-1}$)	Valeur de l'écart type (en $\text{g m}^{-2} \text{ j}^{-1}$)
Ligure	P_{OPTC_p}	0.96	0.13
	$P_{OPTb_{bp}}$	0.063	0.021
	P_{M91}	0.71	0.25
Ionienne	P_{OPTC_p}	0.14	0.006
	$P_{OPTb_{bp}}$	0.015	0.003
	P_{M91}	0.20	0.028

Finalement, nos résultats suggèrent une différence importante de production entre la Mer Ligure et Ionienne (Figures 5.12, 5.13 et 5.15). Sur l'ensemble de la période oligotrophe, nos estimations moyennes de production issues des mesures de c_p sont significativement plus élevées en Mer Ligure qu'en Mer Ionienne à la fois dans la couche du SCM (0.96 vs. $0.14 \text{ g m}^{-2} \text{ j}^{-1}$) et dans la couche $0-Z_{euMAX}$ (1.53 vs. $0.59 \text{ g m}^{-2} \text{ j}^{-1}$). Cela

illustre la différence de statut trophique de ces deux régions. En Mer Ligure, le mélange hivernal particulièrement important permet un renouvellement des nutriments dans la couche de surface (e.g. Pasqueron de Fommervault et al. 2015). Un bloom printanier y est donc observé de manière récurrente (e.g. Marty & Chiavérini 2010; Mayot et al. 2017). Cette région n'est donc oligotrophe que de manière saisonnière. Durant cette période estivale, la Mer Ligure se caractérise par la présence d'un SBM (cf. Chapitre 4), c'est-à-dire d'une augmentation de biomasse carbonée en subsurface qui est plus productif que le SCM observé en Mer Ionienne, un régime de type « subtropical oligotrophe stratifié » (Lavigne et al. 2015). Un pic de production mi-juillet peut également être remarqué en Mer Ligure (Figure 5.13) et suggère que ce SBM est même parfois très productif. Au contraire en Mer Ionienne, tout comme notre Chapitre 4 le suggère, il semble que le maximum profond de chlorophylle soit peu productif. Nos estimations de production dans la couche 0- Z_{euMAX} corroborent donc les hypothèses formulées dans le Chapitre 4 de ce manuscrit. Afin de mieux appréhender les différences de production observées entre ces deux systèmes, la composition de l'assemblage particulière sera discutée dans la Section III.2.2 tandis que les conditions environnementales sous-jacentes à la formation des maxima de subsurface seront explorés Section III.2.3.

Les valeurs de production issues du modèle de Morel et de la méthode bio-optique basée sur les cycles diurnes des propriétés optiques sont cohérentes ($P_{OPTCp} > P_{M91} > P_{OPTb_{bp}}$). Ce résultat aurait tendance à confirmer nos estimations issues de la méthode bio-optique basée sur les cycles diurnes des propriétés optiques. Cependant il est important de noter que la paramétrisation photophysologique du modèle de Morel (1991) induit une forte variabilité sur les estimations de production qui en découlent et donc une incertitude sur la comparaison des estimations de P_{M91} à P_{OPTCp} et $P_{OPTb_{bp}}$. Ce modèle présente plusieurs limitations. Parmi les paramètres d'entrée du modèle, K_{PUR} est, comme dans de nombreux autres modèles, dépendant de la température. Ainsi, la production augmentera en fonction de la température. Par ailleurs, les paramètres photophysologiques du phytoplancton (i.e. a^*_{max} et $\varphi_{\mu max}$) sont imposés et pas forcément adaptés à la composition de l'assemblage phytoplanctonique et aux conditions environnementales rencontrées au niveau du SCM en Mer Ligure et Ionienne. Une perspective à ce travail serait donc d'ajuster les paramètres de ce modèle de production afin de mieux simuler les conditions rencontrées par les flotteurs fLig et flon. Une analyse plus approfondie de l'état physiologique et la composition de l'assemblage phytoplanctonique sera nécessaire en amont de cette perspective.

Enfin, nos résultats révèlent que les estimations de production réalisées à partir des mesures de b_{bp} sont bien inférieures à celles issues des mesures de c_p . Ce résultat est probablement lié à la spécificité de la mesure de b_{bp} d'un point de vue optique. Tout d'abord, ces indicateurs bio-optiques ne sont pas sensibles à la même gamme de taille de particules. Tandis que la mesure de b_{bp} est sensible à la fenêtre de taille de particules inférieure au micron (Ahn et al. 1992; Stramski et al. 2001), la mesure de c_p quantifie l'atténuation des particules dont la taille varie entre 0.5 et 20 μm (Morel & Ahn 1991; Stramski & Kiefer 1991). Par ailleurs, les coefficients de rétrodiffusion et d'atténuation particulière sont tous deux influencés par la concentration en particules, cependant, d'après différentes études (Bernard et al. 2009; Neukermans et al. 2012; Moutier et al. 2017; Organelli et al., sous presse), la mesure de b_{bp} serait davantage sensible à la structure et à la forme des particules que celle de c_p . Le cycle diurne de b_{bp} et c_p n'est donc logiquement pas identique. Les résultats de la Section III.1.1 ont montré que l'amplitude du cycle diurne de b_{bp} est plus faible que celle de c_p . Par ailleurs, différentes études (Kheireddine & Antoine 2014; Barnes & Antoine 2014; Briggs et al. 2018) ont démontré l'existence d'un décalage temporel des cycles diurnes de c_p et b_{bp} . Comme cela a été vérifié en laboratoire (Ackleson et al. 1993; Poulin et al. 2018) ou *in situ* (Kheireddine & Antoine 2014), le coefficient d'atténuation augmente en effet immédiatement après l'initiation du processus de photosynthèse par la

cellule phytoplanctonique contrairement au coefficient de rétrodiffusion. Finalement, les différentes caractéristiques optiques des mesures de c_p et b_{bp} pourraient expliquer les différences d'estimations de production entre ces propriétés optiques. Barnes et Antoine (2014) ont suggéré que b_{bp} semblait être un mauvais estimateur de la production communautaire. Nos résultats présentent des estimations de production issues de la mesure de b_{bp} très différentes des autres estimations de production (P_{M91} et P_{OPTCp}) et pourraient donc corroborer cette hypothèse. Quoi qu'il en soit, les mesures de ce proxy restent essentielles car couplées à celles de c_p et Chla elles permettent de dériver des informations utiles sur la nature ou la taille de l'assemblage particulaire.

III.2.2. Composition de l'assemblage particulaire

Variations temporelles des propriétés optiques

Les valeurs de b_{bp} et c_p au niveau du SCM diminuent au cours des mois d'été comme cela a pu être observé sur la Figure 5.6 de la Section 3.1.1 (reportée ici Figures 5.16 a-b et d-e pour faciliter la comparaison des séries temporelles de b_{bp} , c_p et Chla). En Mer Ligurie, les séries temporelles de b_{bp} et c_p révèlent deux minima les 14/07/14 et 16/08/14 (Figures 5.16 a-b). En Mer Ionienne, un minimum de b_{bp} et de c_p est identifié le 11/08/17 (Figures 5.16 d-e). La série temporelle de Chla présente des valeurs minimales concomitantes à celles de c_p et b_{bp} (Figures 5.16 c et f).

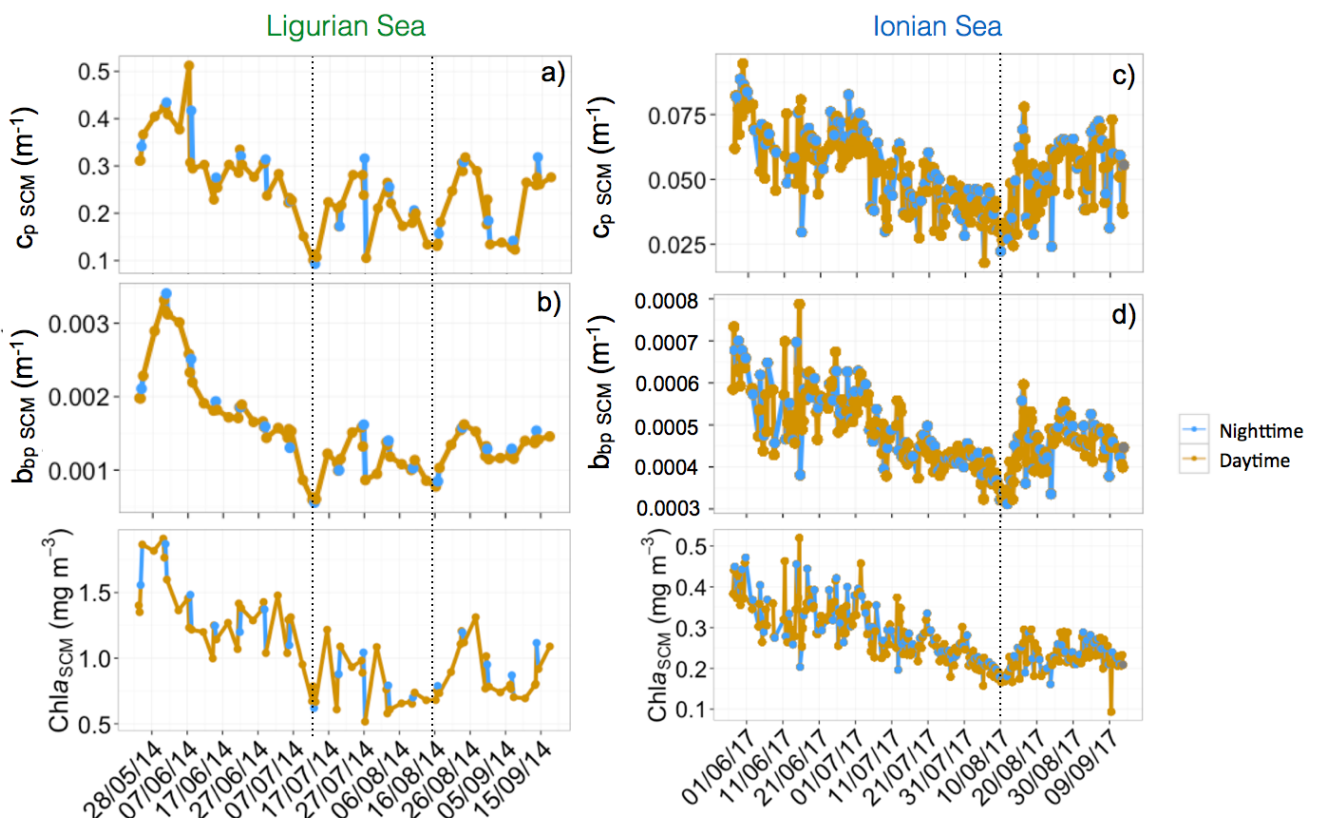


Figure 5.16 : Evolution temporelle de la Chla en Mer Ligurie (c) et en Mer Ionienne (f) dans la couche du SCM. Par souci de lisibilité la Figure 5.6 est reproduite. Les figures a et d présentent ainsi l'évolution temporelle de c_p et les panels b et e celle de b_{bp} dans la couche du SCM. Les lignes en pointillés indiquent les dates précédemment identifiées.

Différents processus biogéochimiques comme, par exemple, un broutage intensif du zooplancton ou une limitation en nutriments peuvent expliquer une diminution simultanée des valeurs de Chla, b_{bp} et c_p au niveau du SCM. Mais les fluctuations des indicateurs bio-optiques peuvent aussi être liées à un changement dans la composition des communautés phytoplanctoniques (*e.g.* Cetinić et al. 2015), la nature des particules (*e.g.* augmentation de la concentration en particules non-algales), le statut d'acclimatation physiologique des cellules autotrophes aux conditions environnementales (*e.g.* Geider 1987), ou encore la phase de croissance des cellules (*e.g.* Ackleson et al. 1993).

Les rapports bio-optiques $b_{bp}/Chla$, $c_p/Chla$ et b_{bp}/c_p sont maintenant analysés (Figure 5.15). Comme cela a été précédemment évoqué, la mesure du coefficient d'atténuation particulaire est dominée par les particules d'une gamme de taille s'étendant de 0.5 à 20 μm (Morel et Ahn, 1991 ; Stramski et Kiefer 1991). La mesure du coefficient de rétrodiffusion est, quant à elle, sensible aux particules de taille submicronique (*e.g.* débris, bactérie, virus) (Ahn et al. 1992; Stramski et al. 2001) même si certaines études suggèrent qu'il pourrait être également influencé par des cellules phytoplanctoniques (*e.g.* Vaillancourt et al. 2004) et, plus généralement, par des particules de plus grande taille (Organelli et al. sous presse). Le rapport b_{bp}/c_p est donc un indicateur de la nature et de la taille des particules (Ulloa et al. 1994; Twardowski et al. 2001; Loisel et al. 2007). Tandis que des valeurs de ce rapport comprises entre 0.5 et 1% illustrent un assemblage particulaire composé principalement de cellules phytoplanctoniques, des valeurs supérieures à 1% suggèrent une composition de l'assemblage dominée par les particules détritiques (*e.g.* Whitmire et al. 2007).

Les rapports $b_{bp}/Chla$ et $c_p/Chla$ sont des proxys du rapport POC:Chla (Behrenfeld et al. 2015; Álvarez et al. 2016; Westberry et al. 2016) et leurs variations sont influencées à la fois par 1) un changement dans la composition des communautés phytoplanctoniques, 2) une modification de la nature de l'assemblage particulaire et/ou 3) la photoacclimatation des cellules phytoplanctoniques à leur environnement. En effet, Cetinić et al. (2012 & 2015) suggèrent que les faibles valeurs du rapport sont associées à une dominance de microphytoplancton dans l'assemblage phytoplanctonique, tandis que les fortes valeurs illustrent davantage la présence d'un assemblage phytoplanctonique dominé par du nano- et/ou du picophytoplancton. Toutefois, une diminution des rapports bio-optiques $b_{bp}/Chla$ et $c_p/Chla$ peut également suggérer une augmentation de la contribution de petites particules de nature inorganique (typiquement des débris ou des poussières désertiques) (*e.g.* Sathyendranath et al. 2009). Par ailleurs, selon différentes études (Behrenfeld & Boss 2003; Westberry et al. 2008; Behrenfeld et al. 2009), les faibles valeurs de $b_{bp}/Chla$ et $c_p/Chla$ indiquent une photoacclimatation à de faibles intensités lumineuses (augmentation du rapport Chla/POC) tandis que de fortes valeurs suggèrent une photoacclimatation à de fortes intensités lumineuses (diminution de Chla/POC).

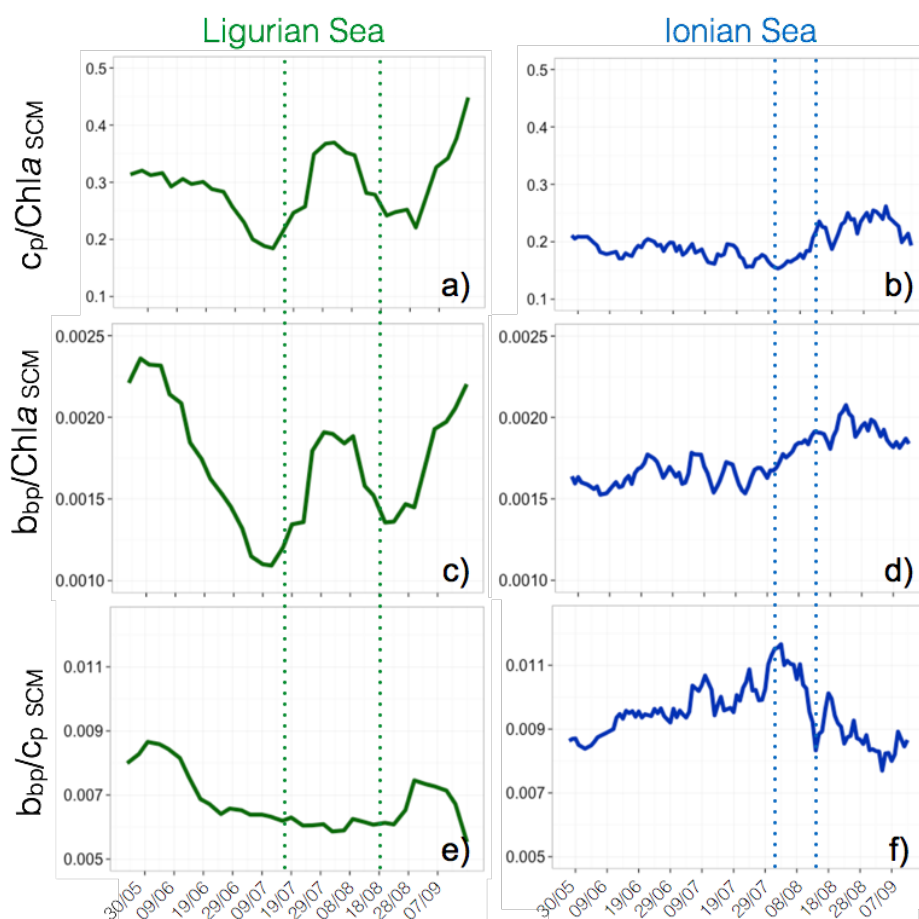


Figure 5.17 : Evolution temporelle des rapports $b_{bp}/Chla$, $c_p/Chla$ et b_{bp}/c_p dans la couche du SCM, en Mer Ligure (a, c & e) et en Mer Ionienne (b, d et f). Par souci de lisibilité, les séries temporelles de ces rapports moyennés dans le SCM sont rapportées sur cette figure sur une même échelle temporelle sans distinction des années échantillonnées mais ces résultats seront bien discutés en prenant en compte les dates précises d'échantillonnage. Les lignes en pointillés indiquent les dates précédemment identifiées.

Nos résultats révèlent tout d'abord que les valeurs médianes de $b_{bp}/Chla$ (~ 0.0017) en Mer Ligure comme en Mer Ionienne sont conformes aux valeurs observées dans le SCM en Mer Méditerranée (Barbieux et al. 2017). A de larges échelles spatio-temporelles, les résultats issus du Chapitre 3 de ce manuscrit suggèrent que l'uniformité des valeurs du rapport $b_{bp}/Chla$ dans cette couche de colonne d'eau s'explique par l'homogénéité de composition de la communauté phytoplanctonique et des conditions lumineuses. Néanmoins, à plus petite échelle, comme c'est le cas dans cette étude, des variations du rapport $b_{bp}/Chla$ peuvent être observées.

Ainsi, il est possible de remarquer une évolution temporelle similaire des rapports $b_{bp}/Chla$ et $c_p/Chla$, dans la Mer Ligure ainsi que dans la Mer Ionienne, dans la couche du SCM au cours de la saison oligotrophe (Figure 5.17 a-d) alors que le rapport b_{bp}/c_p présente, au contraire, des variations temporelles très différentes (Figure 5.17 e-f). En Mer Ligure, les rapports $b_{bp}/Chla$ et $c_p/Chla$ augmentent aux mois de juillet-août (entre les deux minima des IOPs). Dans cette région, le rapport b_{bp}/c_p reste inférieur à 0.9% durant toute la période oligotrophe suggérant une composition de l'assemblage particulière dominé par du phytoplancton (Twardowski et al. 2001; Boss 2004; Whitmire et al. 2007; Westberry et al. 2010). Ce rapport atteint des valeurs minimales (autour de $\sim 0.6\%$) durant la période s'étendant de mi-juillet à mi-août et reste stable durant

toute cette période (Figure 5.17 e). Les valeurs élevées des rapports $b_{bp}/Chla$ et $c_p/Chla$ couplées aux faibles valeurs de b_{bp}/c_p et à des concentrations en $Chla \sim 0.8 \text{ mg m}^{-3}$ suggèrent donc une composition de l'assemblage particulaire plutôt dominée par du nano-, du picophytoplancton ou peut être même de très petites diatomées durant la période s'étendant entre les deux minima des IOPs. En Mer Ionienne, la concentration en chlorophylle a est faible ($\sim 0.3 \text{ mg m}^{-3}$) et la valeur des rapports $b_{bp}/Chla$ et $c_p/Chla$ reste stable (~ 0.0017 et ~ 0.2 , respectivement ; Figure 5.17 b et d). Le rapport b_{bp}/c_p augmente de mai à début août puis diminue de août à septembre (Figure 5.17 f). Au cœur de la saison oligotrophe ce rapport présente des valeurs élevées ($\sim 1\%$) correspondant aux valeurs retrouvées lorsque l'assemblage particulaire est majoritairement composé de particules non-algales (Twardowski et al. 2001 ; Whitmire et al. 2007 ; Westberry et al. 2010). Ces observations corroborent donc les résultats de diverses études (Yentsch & Phinney 1989 ; Stramski et al. 2004 ; Loisel et al. 2007) suggérant que dans des conditions oligotrophes, le phytoplancton ne domine pas et que ce sont les particules non-algales qui contribuent majoritairement à l'assemblage particulaire.

Composition et distribution de taille de l'assemblage phytoplanctonique en Mer Ligure

Afin de vérifier l'hypothèse d'un assemblage dominé par du nano- ou du picophytoplancton pour la période allant de mi-juillet à mi-août en Mer Ligure, nous utilisons les données de pigments phytoplanctoniques issues des campagnes mensuelles BOUSSOLE de manière conjointe à la série temporelle de fLig. Une corrélation croisée des données issues du flotteur fLig avec celles issues de la campagne BOUSSOLE a été réalisée (Figure 5.18). Un décalage temporel (*i.e.* « lag » sur la Figure 5.16) positif entre le site BOUSSOLE et la position du flotteur fLig au cours de sa trajectoire est observé. Ce décalage temporel s'élève à ~ 4 jours selon les mesures de $Chla$ (avec une corrélation maximale de 0.79), à ~ 2.5 jours selon celles de b_{bp} (avec une corrélation maximale de 0.74) et à ~ 2 jours selon les mesures de c_p (avec une corrélation maximale de 0.72). Il est donc possible d'utiliser les données pigmentaires des campagnes BOUSSOLE afin de mieux appréhender la composition de l'assemblage particulaire rencontré par la plateforme fLig.

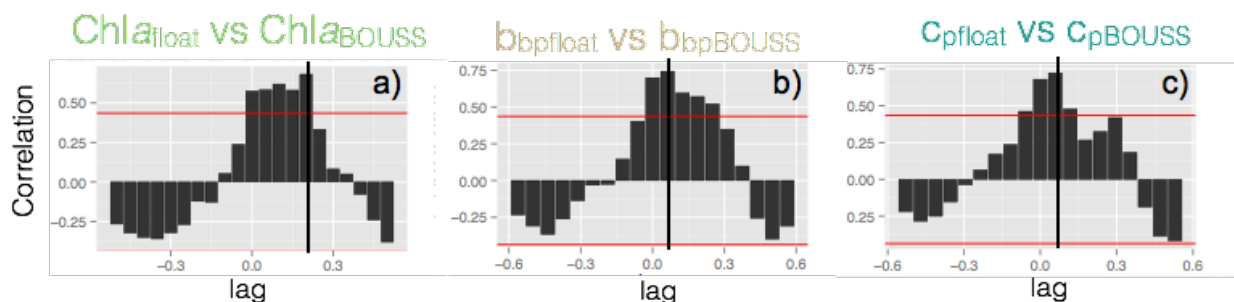


Figure 5.18 : Histogrammes illustrant les corrélations croisées entre les mesures issues du flotteur fLig et les mesures au site BOUSSOLE pour la concentration en chlorophylle a (a), b_{bp} (b) et c_p (c). La droite verticale noire indique la valeur maximale de corrélation et signale donc le décalage temporel entre les deux types de données.

Les données pigmentaires en Mer Ligure révèlent une dominance du nanophytoplancton au niveau du SCM qui contribue à environ 70% de la TChla durant cette période du mois de juillet/août (Figure 5.19). Plus précisément, une contribution importante des pigments Hex-fuco ($\sim 50\%$) et But-fuco ($\sim 10\%$) à l'ensemble des pigments diagnostiques est observée (Figure 5.20). Ainsi l'hypothèse d'une composition de l'assemblage particulaire dominée par du phytoplancton de taille moyenne semble vérifiée et les données

pigmentaires suggèrent la présence de nanoflagellés au niveau du SCM durant la période s'étendant du 14/07/14 au 16/08/14.

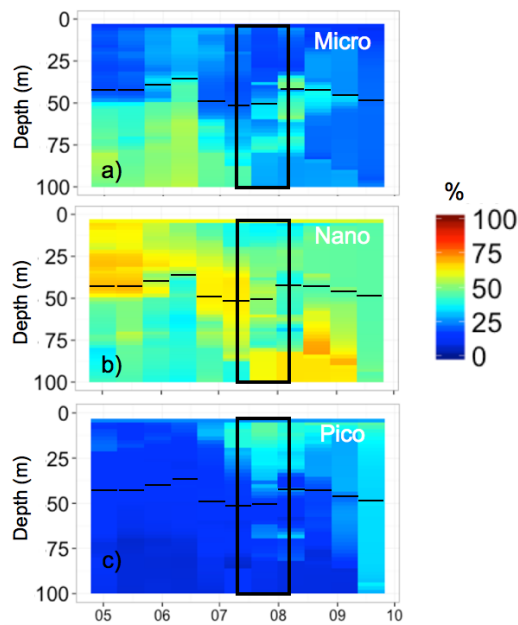


Figure 5.19: Série temporelle des contributions relatives (%) du micro- (a), nano- (b) et picophytoplancton (c) à la concentration totale en chlorophylle a dérivées des mesures pigmentaires au site BOUSSOLE. Les droites horizontales noires indiquent la profondeur moyenne du SCM et le cadre noir indique la période du 14/07/14 au 16/08/14.

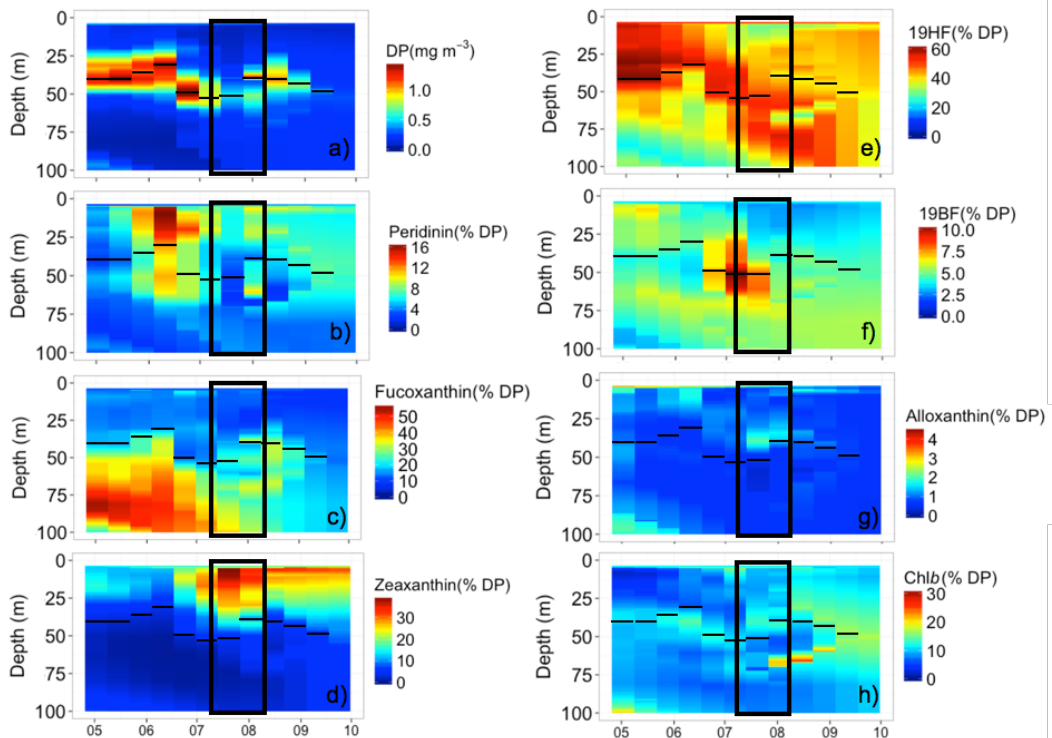


Figure 5.20 : Série temporelle des contributions de chaque pigment à l'ensemble des pigments diagnostiques (en %) au site BOUSSOLE. Les droites horizontales noires indiquent la profondeur moyenne du SCM et le cadre noir indique la période du 14/07/14 au 16/08/14.

Composition et distribution de taille de l'assemblage phytoplanctonique en Mer Ionienne

En Mer Ionienne, les données de pigments photosynthétiques mesurées lors de la campagne PEACETIME permettent de connaître la composition de l'assemblage phytoplanctonique au début de la série temporelle du flotteur flon (Figure 5.21). Fin mai/début juin, les communautés phytoplanctoniques au niveau du SCM sont ainsi dominées par le microphytoplancton (diatomées d'après les données d'imagerie, communication personnelle J. Uitz et N. Haëntjens). Néanmoins, ce résultat ne peut être extrapolé au reste de la série temporelle du flotteur. Au cours du reste de la période oligotrophe, le rapport bio-optique b_{bp}/C_p , suggère un changement progressif de la nature de l'assemblage particulaire. Ainsi, l'assemblage particulaire dominé initialement par des cellules autotrophes de grande taille (*i.e.* microphytoplancton) évoluerait au cœur de la saison oligotrophe (au mois d'août) vers un assemblage particulaire majoritairement composé de débris et/ou d'autres particules non-algales (*cf.* Section III.2.2.1).

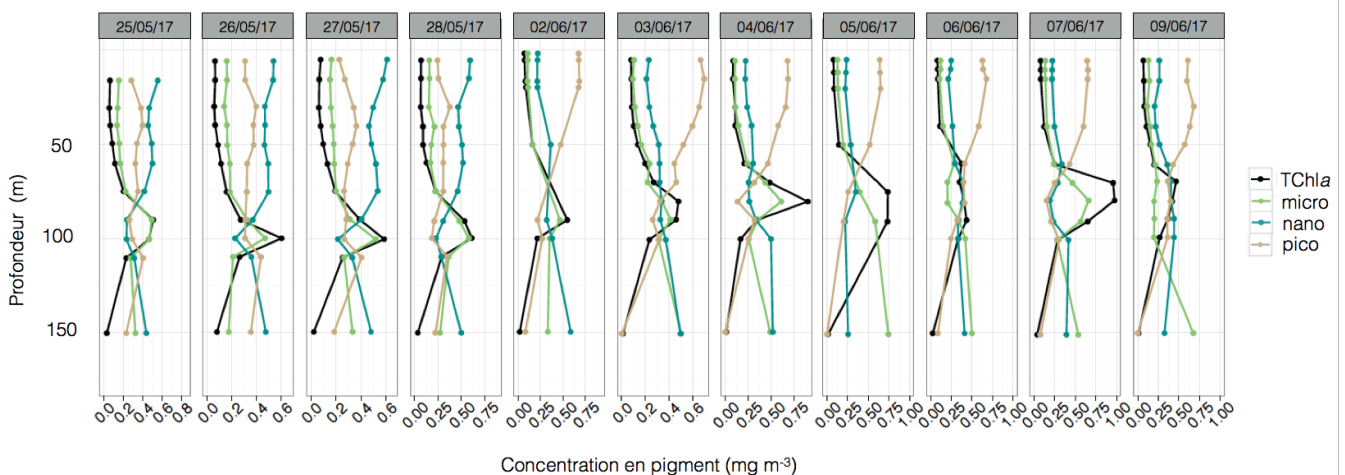


Figure 5.21: Profils verticaux de la concentration en chlorophylle *a* et des contributions à la concentration en chlorophylle *a* associées au micro-, nano-, et picophytoplancton (en %) pour les stations de la campagne PEACETIME effectuées en parallèle des premiers profils de flotteur flon déployé le 28/05/2017.

III.2.3. Conditions environnementales au niveau du SCM

L'équilibre entre lumière et nutriments influence l'établissement des communautés de phytoplancton dans la colonne d'eau et notamment en profondeur au niveau du SCM (Kiefer et al. 1976; Cullen 1982; Klausmeier & Litchman 2001; Ryabov 2012; Latasa et al. 2016). L'acclimation des cellules aux conditions lumineuses (Geider 1987; Behrenfeld et al. 2005; Sathyendranath et al. 2009) et nutritives (Babin et al. 1996; Geider et al. 1997; Cloern 1999) influence le rapport C/Chla et ainsi les propriétés optiques. Il est donc important de tenir compte des conditions environnementales rencontrées dans la couche de subsurface. C'est dans ce but que les séries temporelles de densité sont analysées afin de détecter d'éventuels changements de masses d'eau ou structures physiques de submésoséchelle (Figure 5.22). Ces dernières induisent des remontées ou des approfondissements de masses d'eaux causant, par conséquent, une remontée ou approfondissement du SCM (*e.g.* Ediger & Yilmaz 1996). Modifiant les conditions lumineuses et nutritives au niveau de la couche de subsurface, ces structures physiques telles que les tourbillons sont donc connues pour influencer la biomasse phytoplanctonique et la production primaire (McGillicuddy & Robinson 1997; Gaube et al. 2013; Estrada et al. 2014; Li & Hansell 2016).

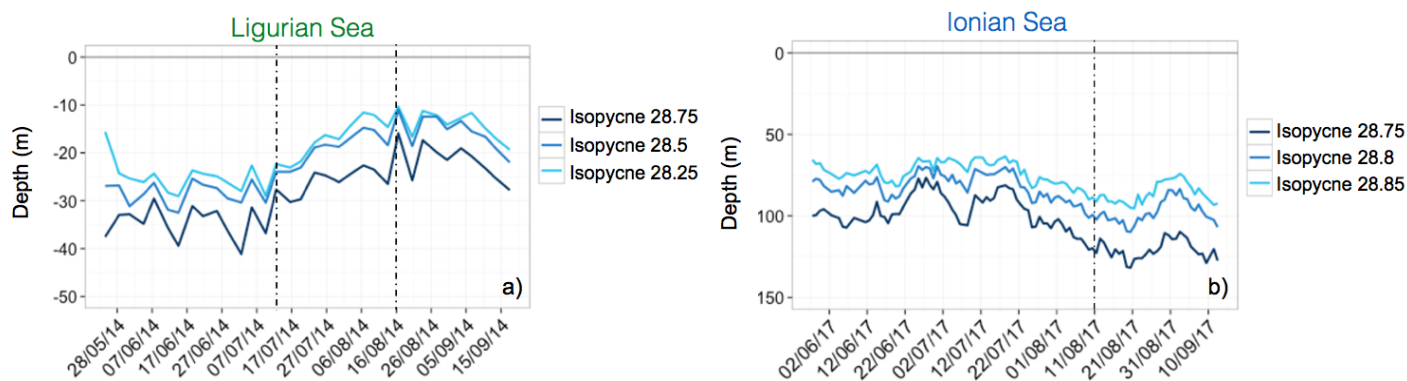


Figure 5.22 : Série temporelle des isopycnés en Mer Ligurienne (a) et en Mer Ionienne (b). Les lignes en pointillés indiquent les dates précédemment identifiées.

En Mer Ligurienne pour la période s'étendant du 14/07/14 au 16/08/14, nos résultats révèlent une remontée simultanée des isopycnés typique d'une structure tourbillonnaire cyclonique⁵ (Figure 5.22a) et de la profondeur du SCM qui dispose alors d'une quantité de lumière plus importante (Figure 5.23a). Cette période coïncide avec les changements observés au niveau des valeurs des différents indicateurs optiques (Figures 5.16 & 5.17) et à l'épisode de production plus intense (Figure 5.13) soutenu par une communauté phytoplanctonique dominée par les nanoflagellés (Figure 5.20). Nous suggérons donc que la structure de submésoséchelle cyclonique soit à l'origine de l'augmentation de la production observée dans la couche de subsurface. Ce résultat corrobore ceux de précédentes études suggérant une production plus importante de la biomasse phytoplanctonique dans les tourbillons cycloniques en raison de l'advection de masses d'eau riches en nutriments vers la surface (Salihoğlu et al. 1990; Ediger & Yilmaz 1996; Napolitano et al. 2000; Chenillat et al. 2015). En revanche, il est contraire aux observations de Dufois et al. (2014 & 2016) qui suggèrent au contraire que les structures physiques anticycloniques induisent une production plus importante que les tourbillons cycloniques. Ces observations étant basées sur des estimations de surface, elles ne permettent cependant pas d'observer les processus biogéochimiques prenant place en subsurface. Cela démontre à nouveau bien l'importance de prendre en compte la couche de subsurface dans les estimations de production.

⁵ Cela est confirmé par les données altimétriques satellitaires (A. Mignot, communication personnelle)

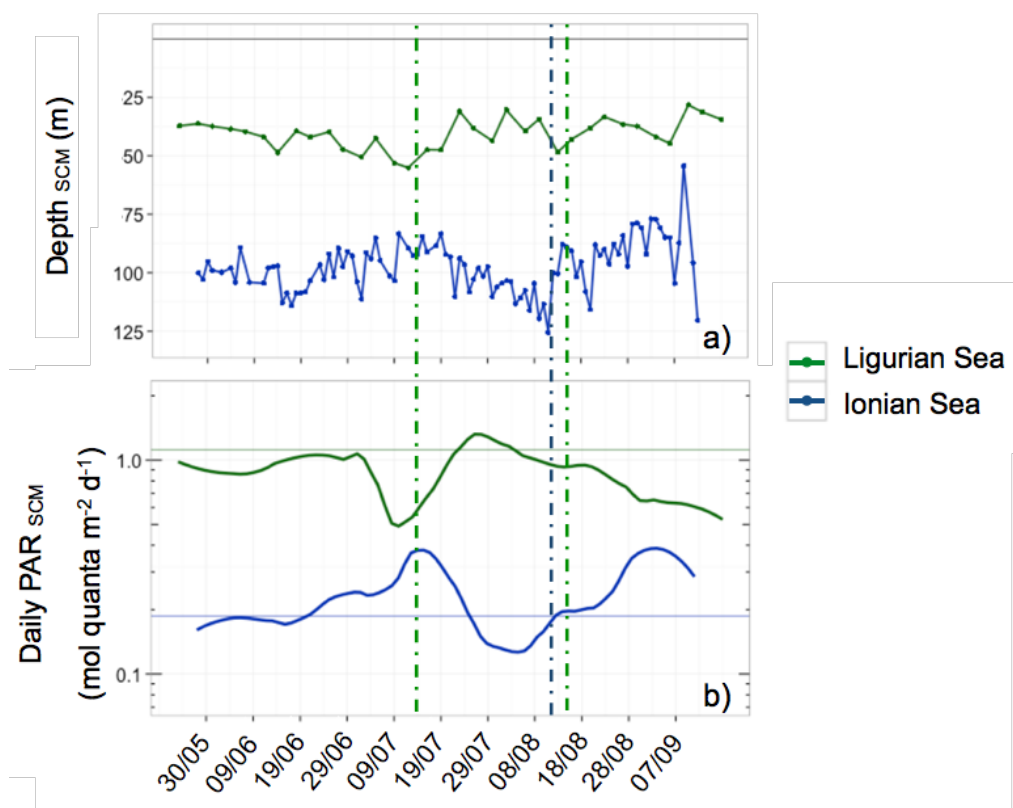


Figure 5.23: Série temporelle de la profondeur du SCM (a) et de la quantité moyenne de lumière disponible par jour au niveau du SCM (b) en Mer Ligurie et en Mer Ionienne. Les lignes en pointillés indiquent les dates précédemment identifiées.

En Mer Ionienne, au contraire, un approfondissement des isopycnes peut être observé durant le mois d'août (Figure 5.22), correspondant à une structure de submésosécale de type anticyclonique. Cette structure cause l'approfondissement du SCM et la diminution de la quantité de lumière au niveau de celui-ci (Figure 5.23b). Cette période de temps durant laquelle la structure de submésosécale est identifiée coïncide avec les changements observés des propriétés optiques (Figures 5.16 & 5.17). Cependant nos résultats ne suggèrent aucune augmentation ou diminution significative de la production au niveau du SCM durant cette période.

III.2.4. Une production non-négligeable dans les régions oligotrophes

Comparaison de nos estimations de production avec celles de la littérature

Finalement, les estimations de production issues de la méthode bio-optique des cycles diurnes sont comparées avec des estimations de production issues de la littérature (Table 5.7). Claustre et al. (2008) ont utilisé une méthode bio-optique similaire à celle utilisée ici pour estimer la production dans une autre région oligotrophe, le Gyre Subtropical du Pacifique Sud (SPSTG). Effectuant une moyenne sur 17 stations réparties le long d'un gradient de conditions ultra-oligotrophes (135°W) à oligotrophes (95°W), ces auteurs rapportent une estimation de production de $0.85 \text{ g C m}^{-2} \text{ j}^{-1}$. Nos valeurs moyennes de production de $1.53 \text{ g C m}^{-2} \text{ j}^{-1}$ en Mer Ligurie et $0.59 \text{ g C m}^{-2} \text{ j}^{-1}$ en Mer Ionienne estimées à partir des mesures de c_p dans la couche $0\text{-}Z_{\text{euMAX}}$ semblent donc cohérentes avec celle de Claustre et al. (2008). En revanche, les estimations de production primaire *in situ* et dérivées des modèles bio-optiques et biogéochimiques sont significativement plus faibles que nos estimations de production communautaire. Une des raisons pouvant expliquer cette différence réside dans le fait que nous calculons une production communautaire (basée sur des mesures d'IOPs) et non

primaire (basée sur des mesures de Chla), qui prend donc en compte la production de l'ensemble de la communauté (*i.e.* phytoplancton et bactéries) et pas seulement les organismes autotrophes.

Table 5.7 : Estimations de production primaire issues de la littérature pour la Méditerranée. Nos estimations de la production communautaire sont également rapportées ainsi que celle Claustre et al. (2008) dans le gyre subtropical du Pacifique Sud.

Référence	Type de production estimée	Région	Période temporelle	Type de données	Couche concernée	Estimation en g C m ⁻² j ⁻¹
Bosc et al. (2004)	Production primaire	Bassin ouest méditerranéen	1998-2001	Modèle bio-optique couplé aux données de Chla SeaWifs	0-1.5 Z _{eu}	0.45
Bosc et al. (2004)	Production primaire	Bassin est méditerranéen	1998-2001	Modèle bio-optique couplé aux données de Chla SeaWifs	0-1.5 Z _{eu}	0.33
Uitz et al. (2012)	Production primaire	Méditerranée	1998-2007	Modèle bio-optique couplé aux données de Chla SeaWifs	0-1.5 Z _{eu}	0.19
Antoine et al. (1995)	Production primaire	Méditerranée	1979-1981	Modèle bio-optique couplé aux données de Chla CZCS	0-1.5 Z _{eu}	0.34
Morel & André (1991)	Production primaire	Bassin ouest méditerranéen	1981	Modèle bio-optique couplé aux données de Chla CZCS	0-Z _{eu}	0.26
Allen et al. (2002)	Production primaire	Mer d'Alboran	Modèle biogéochimique	0-Z _{eu}	0.19	
		Mer Catalane			0.28	
		Mer Ligure			0.33	
		Mer Ionienne			0.14	
		Mer Levantine			0.15	
Lohrenz et al. (1988)	Production primaire	Mer d'Alboran	Mai 1986	Mesures <i>in situ</i> ¹⁴ C	0-Z _{eu}	0.47
Estrada et al. (1993)		Mer Catalane	Mois d'été des années 1982 à 1987	Mesures <i>in situ</i> ¹⁴ C		0.22
Turley et al. (2000)		Mer Ligure	Octobre 1997, Avril-Mai 1998	Mesures <i>in situ</i> ¹⁴ C		0.5
Magazzu & Decembrini (1995)		Mer Ionienne	1983-1992	Mesures <i>in situ</i> ¹⁴ C		0.22
Magazzu & Decembrini (1995)		Mer Levantine	1983-1992	Mesures <i>in situ</i> ¹⁴ C		0.14
Minas (1970)	Production primaire	Bassin nord-ouest méditerranéen	1961-1965	Mesures <i>in situ</i> ¹⁴ C	surface	0.21
Lacroix & Nival (1998)	Production primaire	Mer Ligure	Modèle biogéochimique		0-200 m	0.13
Claustre et al. (2008)	Production communautaire	SPG	Novembre-Décembre 2004	Méthode bio-optique à partir du cycle diurne du C _p	0-Z _{eu}	0.85
Cette étude	Production communautaire	Mer Ligure	Mai-septembre 2014	Méthode bio-optique à partir du cycle diurne du C _p	0-Z _{eu}	1.29
Cette étude	Production communautaire	Mer Ionienne	Mai-septembre 2017	Méthode bio-optique à partir du cycle diurne du C _p	0-Z _{eu}	0.59

Contribution du SCM à l'ensemble de la production dans la colonne d'eau

Une part importante de la biomasse phytoplanctonique étant souvent présente en dessous de la profondeur euphotique, nous comparons les estimations de production communautaire effectuées au niveau de la couche du SCM à celles réalisées dans l'ensemble de la couche 0-1.5 Z_{eu} afin de calculer la contribution du SCM à la production totale de la colonne d'eau (Table 5.8).

Table 5.8 : Contribution du SCM à la production communautaire de l'ensemble de la couche 0-1.5 Z_{eu} (en %)

Proxy	Mer Ligure	Mer Ionienne
c_p	42	16
b_{bp}	55	16

Nos résultats suggèrent que le SCM contribue de manière très significative à la production dans l'ensemble de la couche euphotique, tout particulièrement en Mer Ligure où ce dernier contribue à plus de 40% de la production dans la couche 0-1.5 Z_{eu} . En Mer Ionienne, la contribution du SCM à la production de la colonne d'eau est plus faible qu'en Mer Ligure mais non négligeable (~16%).

IV. CONCLUSION

Au cours de ce chapitre, nous avons effectué des estimations de la production communautaire en nous basant sur le cycle diurne de deux propriétés optiques, c_p et b_{bp} , dans différentes couches de la colonne d'eau durant la période estivale oligotrophe et dans deux régions distinctes de la Méditerranée, la Mer Ligure et la Mer Ionienne. Nos résultats révèlent une production communautaire dans la couche euphotique plus importante en Mer Ligure qu'en Mer Ionienne et du même ordre de grandeur que de précédentes estimations obtenues avec une méthode similaire dans le Gyre Subtropical du Pacifique Sud et dans la même couche de la colonne d'eau (Claustre et al. 2008). Notre méthode présente également des valeurs de production estimées à partir de l'analyse du cycle diurne de c_p bien plus élevées que celles estimées à partir de l'analyse du cycle diurne de b_{bp} . Les mesures du coefficient de rétrodiffusion particulaire tout comme celles du coefficient d'atténuation particulaire prennent en compte indifféremment les particules vivantes autotrophes et hétérotrophes. Nos estimations de production issues des mesures de ces propriétés optiques sont donc supposées être plus élevées que des estimations de production primaire. Nous avons comparé nos estimations avec des estimations de production primaire issues : 1) du modèle bio-optique de production primaire de Morel (1991) couplé aux mesures issues des flotteurs, 2) de modèles biogéochimiques, et 3) de modèles bio-optiques utilisant les données de Chla de surface provenant des mesures satellitales de la couleur de l'océan. Nos résultats révèlent que les valeurs de production estimées à partir des mesures de c_p sont cohérentes et légèrement supérieures aux estimations des modèles. En revanche, les valeurs de production estimées à partir des mesures de b_{bp} sont inférieures aux estimations de production primaire issues des modèles.

Le statut métabolique des zones oligotrophes de l'océan global est particulièrement difficile à établir (del Giorgio et al. 1997; Williams 1998). Tandis que certaines études démontrent le caractère hétérotrophe de ces zones (del Giorgio et al. 1997; del Giorgio & Duarte 2002), d'autres suggèrent au contraire que le bilan métabolique dans de telles régions de l'océan est net autotrophe (Jenkins 1982; Lewis et al. 1986; Hansell et al. 2004). Cette controverse est principalement alimentée par la difficulté à échantillonner correctement ces régions oligotrophes. Probablement hétérotrophes nettes sur de longues périodes temporelles (*e.g.* del

Giorgio et al. 1997), il semble que ces régions puissent épisodiquement connaître des événements de production primaire nouvelle. Ces épisodes de production peuvent être alimentés par l'injection de nutriments liée à la présence de structures de mésoéchelle comme les tourbillons, les monts sous-marins ou les zones frontales (Oschlies & Garçon 1998; Odate & Furuya 1998; Pereira Brandini et al. 2000; González et al. 2001). Nos résultats suggèrent l'importance de ces processus de submésoéchelle sur la production. Ils révèlent une intensification de la production en Mer Ligure pendant la période s'étendant de mi-juillet à mi-août durant laquelle on observe simultanément un tourbillon cyclonique et un changement de communautés phytoplanctoniques associé à la présence de nanoflagellés au niveau du SCM. De manière plus générale, notre étude révèle que le SCM contribue de manière très significative (~40%) à la production de l'ensemble de la couche productive en Mer Ligure. En Mer Ionienne, le SCM contribue moins fortement à la production de l'ensemble de la couche productive qu'en Mer Ligure, mais toujours de manière non négligeable (~20%). Notre travail révèle donc l'importance de la production au niveau du SCM par rapport à la production totale de la colonne d'eau. Il semblerait que le système estival oligotrophe de la Mer Méditerranée soit capable de générer des taux de production relativement élevés.

Notre étude reposant sur l'échantillonnage multiprofiles des flotteurs permet d'estimer la production dans des régions oligotrophes pour la toute première fois avec une telle résolution spatiale et temporelle. Notre méthode présente donc l'avantage crucial d'échantillonner correctement ces régions soumises à des événements sporadiques de production primaire dont l'impact sur le bilan métabolique demeure mal quantifié. Cependant, cette méthode présente bien évidemment des inconvénients. Sa dépendance à la relation POC-IOPs utilisée constitue notamment une limite majeure à notre approche. Finalement, différentes perspectives de travail sont envisageables afin d'approfondir cette étude. Tout d'abord, il semble important d'ajuster les paramètres du modèle de Morel (1991) afin de mieux représenter les conditions rencontrées dans le SCM en Mer Ligure et Ionienne et de faciliter la comparaison des estimations de production dérivées des différentes approches. Une étude de l'état physiologique et de la composition de l'assemblage phytoplanctonique spécifique de ces régions devra donc être effectuée en amont. Il serait, par ailleurs, intéressant de bénéficier d'une année complète de mesures optiques plusieurs fois par jour afin de couvrir un cycle saisonnier entier et, par exemple, comparer la production réalisée en Mer Ligure durant l'efflorescence printanière et durant la période estivale. Le flotteur fLig a échantillonné le cycle diurne sur une période plus longue que celle analysée au cours de ce chapitre. Néanmoins, les capteurs étant rapidement « encrassés » du fait du biofouling, la série temporelle n'a pu être exploitée sur une année complète. En cas d'échantillonnage multiprofiles, les flotteurs profileurs sont particulièrement sensibles à l'accumulation de particules sur la fenêtre optique, car plus fréquemment exposés à la lumière. Afin de réaliser un cycle annuel complet de mesures optimales du cycle diurne des IOPs, nous préconisons une fréquence d'échantillonnage de 3 profils tous les 6 jours. Il serait également souhaitable de déployer d'autres flotteurs à échantillonnage multiprofiles dans différentes régions de l'Océan Mondial présentant un SCM, notamment les gyres subtropicaux, afin d'y étendre cette méthode d'estimation de la production et ainsi de bénéficier d'une estimation à l'échelle globale de la contribution des SCMs à la production totale de la colonne d'eau.

Enfin, comme notre Section II.1.2 le suggère, nous recommandons un échantillonnage systématique non seulement des pigments photosynthétiques mais également du POC simultanément au déploiement des flotteurs ou simultanément à tout type de mesure d'IOPs. Cela permettra de mieux contraindre les relations POC-IOPs et ultimement d'améliorer la fiabilité des estimations de production communautaire issues des mesures des flotteurs BGC-Argo.

CHAPITRE 6

Conclusions générales

ECHELLE GLOBALE

BIOGÉOCHIMIE

CALIBRATION

BASE DE DONNÉES

MISE À JOUR BGC-ARGO

BIOMASSE PHYTOPLANCTONIQUE PRODUCTION

MODÉLISATION

Table des matières

I. RAPPEL DES ENJEUX ET OBJECTIFS	173
II. RESULTATS MAJEURS	174
III. INTERETS ET LIMITES DES APPROCHES PRESENTEES	175
IV. PERSPECTIVES	177

CHAPITRE 6 :

CONCLUSIONS & PERSPECTIVES

I. RAPPEL DES ENJEUX ET OBJECTIFS

Dans ce travail de thèse, nous avons étudié la variabilité de propriétés bio-optiques dans le but de mieux comprendre la distribution de la biomasse phytoplanctonique et sa variabilité spatio-temporelle dans l'océan global et en Méditerranée. La base de données de flotteurs profileurs BGC-Argo, donnant accès à une grande quantité de profils verticaux *in situ* de variables clefs, a permis d'explorer différents processus biogéochimiques à une résolution verticale, spatiale et temporelle sans précédent.

Ce travail se décline selon trois axes d'étude visant à atteindre les trois grands objectifs que nous nous étions fixés, à savoir :

- Analyser la variabilité et réévaluer la relation entre propriété optique (b_{bp}) et grandeur biogéochimique (Chl a) dans diverses couches de la colonne d'eau de l'océan global, dans le but (i) de mieux appréhender la variabilité régionale et temporelle de la relation b_{bp} vs. Chl a ; (ii) d'identifier les facteurs sous-jacents à cette variabilité dans différentes régions océaniques.
- Etudier la dynamique saisonnière et régionale des maxima de subsurface de Chl a (SCMs) dans le Bassin Méditerranéen afin (i) de caractériser la distribution des différents types de maxima de subsurface dans le bassin; et (ii) d'améliorer notre compréhension des facteurs environnementaux régulant l'occurrence des SCMs et la production biologique dans la couche de subsurface.
- Exploiter les mesures de cycles diurnes du coefficient de rétrodiffusion et d'atténuation particulière effectuées par les flotteurs profileurs à échantillonnage multiprofiles en Méditerranée afin (i) de quantifier la production communautaire, en particulier dans la couche de subsurface ; et (ii) de caractériser le rôle des maxima profonds de chlorophylle a dans le bilan de carbone global

Pour atteindre ces objectifs, une grande part de notre travail a consisté à gérer le flux massif de données généré par le réseau de flotteurs BGC-Argo et l'assembler sous forme de bases de données permettant de répondre à nos différentes questions scientifiques. Nous avons bénéficié des procédures de contrôle de qualité précédemment établies (Schmechtig et al. 2015; Schmechtig et al. 2016; Organelli et al. 2016) et participé à la mise en place de diverses méthodes de calibration assurant la cohérence des mesures générées par les différents flotteurs profileurs et les différents capteurs (*e.g.* Roesler et al. 2017; Xing et al. 2017; Organelli et al. 2017). Dans un second temps, les bases de données élaborées ont été analysées en utilisant différentes approches et outils statistiques.

II. RESULTATS MAJEURS

Analyse de la variabilité et réévaluation de la relation b_{bp} -Chla

Cette étude a permis de mettre en avant la variabilité régionale, verticale et temporelle de la relation b_{bp} -Chla à l'échelle globale. Une covariation entre b_{bp} et Chla était bien connue et observée depuis longtemps (Smith & Baker 1978; Reynolds et al. 2001; Stramska et al. 2003; Huot et al. 2008; Antoine et al. 2011; Xing et al. 2014), mais la variabilité spatio-temporelle de cette relation restait mal appréhendée. Dans cette étude, nous avons réévalué la relation globale entre b_{bp} et la Chla. Dans un premier temps, les tendances générales ont été mises en évidence. La variabilité au second ordre a ensuite été examinée et a permis d'identifier les déviations régionales de la relation b_{bp} vs. Chla. Notre étude révèle ainsi une variabilité importante de la relation entre b_{bp} et Chla en fonction de la saison, de la couche de la colonne d'eau et de la région considérées. Permettant de comprendre le couplage entre le stock de carbone organique particulaire et la concentration en chlorophylle *a*, cette étude permet également de mieux caractériser la dynamique de la biomasse phytoplanctonique dans différents régimes de l'océan mondial. Nos résultats révèlent une covariation permanente de b_{bp} et Chla dans la couche de surface dans les gyres subpolaires et un découplage de ces deux variables dans les régions oligotrophes de l'océan global. A large échelle spatio-temporelle et au premier ordre de variabilité, nous suggérons l'utilisation du rapport b_{bp} :Chla comme un indice de la concentration et de la nature (composition et taille) de l'assemblage particulaire dans les SPG (Gyres Subpolaires) et le bassin ouest de la Méditerranée, c'est-à-dire dans des régimes dits « de biomasse ». Au contraire, le rapport b_{bp} :Chla peut être considéré comme un indice photophysologique dans les STG (Gyres Subtropicaux) et le Bassin est de la Méditerranée, c'est-à-dire dans des régimes dits « de photoacclimatation ». Cette étude dévoile ainsi le fort potentiel de la base de données mondiale de flotteurs BGC-Argo pour réévaluer des relations bio-optiques empiriques et fournir des données *in situ* qualifiées à la communauté scientifique. Nous nous attendons à ce que notre analyse soit particulièrement utile à la communauté scientifique de couleur de l'océan, puisqu'elle peut permettre d'améliorer la paramétrisation des modèles bio-optiques semi-analytiques et la validation des estimations de Chla ou de b_{bp} issues des mesures satellitales.

Etude de la dynamique saisonnière et régionale des maxima profonds de Chla

Cette étude est, à notre connaissance, la première à examiner la variabilité spatio-temporelle du SCM en Mer Méditerranée à partir de données de flotteurs profileurs BGC-Argo équipés à la fois de capteurs de lumière (PAR) et de nitrates ($[NO_3^-]$). Même si la présence des SCMs dans les régions oligotrophes de l'océan était connue depuis des décennies (Cullen & Eppley 1981; Raimbault et al. 1993; Letelier et al. 2004; Mignot et al. 2014), leur dynamique spatio-temporelle demeurerait encore très peu documentée. Le but de cette étude était donc d'améliorer notre compréhension de l'occurrence, des mécanismes sous-jacents et des caractéristiques biogéochimiques des SCMs en Mer Méditerranée. Dans ce chapitre, nous avons identifié deux types principaux de SCM, à savoir : (1) les SCMs bénéficiant à la fois des ressources lumineuses et nutritives et résultant d'une réelle augmentation de la biomasse carbonée en profondeur (SBMs pour maxima profonds de biomasse); et (2) les SCMs résultant d'une augmentation de la concentration intracellulaire en chlorophylle *a* suite à la photoacclimatation des cellules phytoplanctoniques à des niveaux de lumière faibles. Nos résultats suggèrent que dans le bassin ouest méditerranéen, les SBMs sont récurrents, tandis que dans le bassin est, les SCMs résultent principalement du processus de photoacclimatation. Ainsi, bien que les cycles saisonniers de Chla observés en surface par les satellites de

couleur de l'océan puissent sembler similaires dans certaines régions de la Méditerranée¹, nos résultats suggèrent en réalité des situations très différentes en subsurface d'une région à l'autre. Contrastant avec l'idée que les SCMs dans les régions oligotrophes résultent généralement de la photoacclimation des cellules phytoplanctoniques, cette étude indique également que les SBMs sont fréquemment observés en Mer Méditerranée. Par conséquent, nous suggérons que la contribution des maxima profonds de Chla à la production primaire pourrait être importante alors qu'elle est ignorée par les estimations satellitaires actuelles.

Quantification de la production communautaire

La production primaire (*i.e.* production due aux micro-organismes autotrophes) océanique est une composante essentielle du cycle du carbone océanique. Il est important, tout particulièrement à l'heure du changement climatique, de développer des méthodes alternatives permettant de la quantifier à haute résolution spatio-temporelle à partir de mesures *in situ*. Utilisant le cycle diurne des propriétés bio-optiques à partir des mesures effectuées par les flotteurs BGC-Argo à échantillonnage multiprofiles, l'étude réalisée a permis de bénéficier d'estimations de production communautaire (*i.e.* production due au phytoplancton et aux bactéries hétérotrophes) dans différentes couches de la colonne d'eau durant la période estivale oligotrophe et dans deux régions distinctes de la Méditerranée. Nos résultats révèlent des estimations de production communautaire du même ordre de grandeur que de précédentes estimations obtenues pour d'autres régimes oligotrophes (*e.g.* Claustre et al. 2008). Ils suggèrent également une production communautaire plus faible, ainsi qu'une contribution du SCM à la production de l'ensemble de la colonne d'eau moins importante, en Mer Ionienne qu'en Mer Ligure. En Mer Ligure, plus de 40% de la production communautaire prend place au niveau du SCM. Notre étude souligne donc l'importance de la prise en compte de la présence des SCMs dans les estimations de production globale. Notre analyse, effectuée à de très fines échelles spatiales et temporelles, suggère la forte hétérogénéité spatiale et temporelle de la production biologique en régime oligotrophe, en révélant l'impact non négligeable des processus de submésosécale sur nos estimations dans la couche de subsurface. Enfin, cette étude confirme le fait que b_{bp} ne semble pas être un proxy adéquat pour estimer la production communautaire mais souligne l'utilité de sa mesure à haute résolution. En effet, couplée à d'autres paramètres tels que c_p ou la Chla, la mesure de b_{bp} demeure extrêmement utile pour comprendre l'état de photoacclimation des cellules phytoplanctoniques et/ou la structure et la nature de l'assemblage particulière.

III. INTERETS ET LIMITES DES APPROCHES PRESENTÉES

Quantité et qualité des données

Bien que la base de données BGC-Argo utilisée tout au long de cette thèse soit particulièrement dense, la couverture spatiale du jeu de données n'est pas homogène. Certaines régions de l'océan global sont surreprésentées (Atlantique Nord et Mer Méditerranée) tandis que d'autres restent encore sous échantillonnées (notamment Océan Indien et Pacifique). L'effort croissant d'échantillonnage par la communauté océanographique permet d'atténuer progressivement ce biais spatial. En plus de la quantité, la qualité des données est également essentielle et assujettie à la calibration adéquate des différents capteurs bio-optiques. Cette thèse repose sur les estimations de la concentration en chlorophylle *a* réalisées à partir de mesures de la fluorescence. Il est bien connu que le rapport entre le signal de fluorescence et la Chla

¹ Par exemple, entre le bassin sud-ouest méditerranéen et la Mer Levantine (cf. D'Ortenzio & D'Alcalà 2009)

n'est pas constant mais varie en fonction de la structure de taille et de la composition taxonomique de l'assemblage phytoplanctonique ou encore du statut physiologique des cellules (Falkowski & Kiefer 1985; Mitchell & Kiefer 1988; Behrenfeld & Kolber 1999; Kruskopf & Flynn 2006). Cette variabilité engendre une certaine complexité dans la calibration des capteurs et une difficulté d'interprétation du signal de fluorescence en terme de concentration en chlorophylle *a*. Au niveau d'intégration globale auquel nous nous plaçons dans le Chapitre 3 (étude de la relation b_{bp} vs. Chl*a* dans l'océan global), le rapport entre fluorescence et Chl*a* varie d'une région à l'autre. Dans le cadre de cette problématique, une analyse de sensibilité de la relation b_{bp} vs. Chl*a* aux fluctuations régionales du rapport fluorescence:Chl*a* avait été effectuée. Cette analyse avait révélé que la variabilité régionale du rapport fluorescence:Chl*a* ne modifiait pas au premier ordre la tendance globale de la relation b_{bp} vs. Chl*a* étudiée dans ce chapitre.

Ce type d'analyse nécessite néanmoins d'être approfondie. Il semble en effet essentiel de mieux prendre en compte la variabilité spatio-temporelle de ce rapport qui pourrait modifier la relation b_{bp} vs. Chl*a* à de plus petites échelles de temps et d'espace. Afin de prendre en compte cette variabilité et de quantifier de manière plus approfondie l'impact de ces fluctuations sur les estimations de Chl*a* issues des flotteurs BGC-Argo, il semble important de bénéficier davantage de mesures *in situ* concomitantes de la concentration en chlorophylle établie par la méthode de référence (*i.e.* HPLC) et de fluorescence.

Interprétation biogéochimique des IOPs

Il est admis que les petites particules contribuent majoritairement à la mesure de b_{bp} (*e.g.* Stramski et al. 2004; Dall'Olmo et al. 2009), cependant ce sujet reste encore largement débattu. Notre analyse bénéficiera donc des études d'optique fondamentale futures réévaluant la contribution de chaque type et gamme de taille de particules (*e.g.* phytoplancton, détritus) à la mesure de b_{bp} (Organelli et al., sous presse, Nature Communications). Cela permettra en effet de mieux interpréter la variabilité observée dans les relations empiriques établies aux échelles globales et régionales entre b_{bp} et Chl*a*, et de mieux appréhender les différences d'estimations de la production issues de la mesure à haute résolution temporelle de b_{bp} d'une part et de c_p d'autre part. Par ailleurs, il est communément admis que c_p et b_{bp} constituent des indicateurs du POC. Cependant la variabilité spatio-temporelle des relations empiriques POC-IOPs reste encore mal documentée. Dans le Chapitre 5, nos estimations de production reposent très largement sur la relation POC-IOPs utilisée et notre approche est limitée par la quantité de mesures *in situ* concomitantes de POC et d'IOPs disponibles pour établir de telles relations. Dans le cadre de cette thèse, nous avons été contraints de nous baser sur des relations POC-IOPs issues de la littérature établies pour l'ensemble du bassin méditerranéen plutôt que sur des relations locales (spécifiques aux Mers Ligure et Ionienne). Dans le futur, il sera essentiel de mesurer systématiquement le POC de manière conjointe aux séries temporelles des IOPs et d'effectuer des analyses plus poussées sur la relation POC-propriété optique.

Mesures lagrangiennes

L'interprétation des données issues des plateformes BGC-Argo est rendue complexe en raison de l'acquisition des mesures à la fois dans le temps et l'espace, le flotteur dérivant en effet au gré des courants. Cette acquisition lagrangienne des mesures impacte différemment nos résultats en fonction de l'échelle spatio-temporelle considérée. A l'échelle globale (Chapitre 3) la source principale de variation est le cycle saisonnier de la biomasse phytoplanctonique tandis que l'impact de changements éventuels de masse d'eau à méso- et submésoéchelle relève de la variabilité au second voire au troisième ordre. Dans le cadre de nos analyses à de larges échelles spatio-temporelles, l'impact des processus de submésoéchelle sur nos résultats est donc mineur. Il n'en demeure pas moins important de recontextualiser géographiquement les

mesures au sein de biorégions préalablement définies selon les caractéristiques physiques des masses d'eau. A de fines échelles spatio-temporelles, les processus de mésoéchelle (*e.g.* tourbillons, zones frontales, *etc.*) nécessitent d'être correctement identifiés (*cf.* Chapitre 5) car leur impact sur la biomasse phytoplanctonique est alors non négligeable (*e.g.* Dufois et al. 2014, 2016).

Mise à jour de la base de données et évolution des procédures de calibration

Le travail exposé dans ce manuscrit nécessitera, par ailleurs, d'être mis à jour. Comme exposé précédemment, il sera nécessaire de mettre à jour temporellement la base de données et inclure les mesures des flotteurs BGC-Argo déployés depuis janvier 2016 (date d'arrêt d'implémentation de la base de données utilisée dans cette thèse). De nouvelles procédures de correction ayant également été très récemment développées doivent, à l'avenir, être appliquées. L'étude de Poteau et al. (2017) a, par exemple, permis de révéler une mauvaise estimation du facteur de calibration de b_{bp} établi par le fabricant. Les valeurs de b_{bp} issues des capteurs WETLabs ECO Triplet devront donc être réajustées car elles sont actuellement sous-estimées d'environ 10%. Par ailleurs, une nouvelle procédure de correction du NPQ semblant plus efficace que celle de Xing et al. (2012) est proposée depuis peu par Xing et al. (2018). A l'avenir, il sera important de quantifier l'impact des modifications engendrées par le nouveau facteur de calibration de b_{bp} et par la correction du NPQ sur la relation Chl_a vs. b_{bp} . Il faudra actualiser le travail effectué dans le Chapitre 3² et réévaluer la variabilité des relations bio-optiques en établissant de nouvelles paramétrisations globales et/ou régionales.

IV. PERSPECTIVES

Evaluation des modèles biogéochimiques

Une première perspective à ce travail de thèse réside dans l'analyse et la comparaison des données issues des flotteurs profileurs BGC-Argo avec les sorties des modèles biogéochimiques (*e.g.* PISCES)³. En effet, les modèles biogéochimiques peuvent, par exemple, présenter des estimations de la profondeur, de l'intensité ou de la production au niveau des SCMs différentes de celles mesurées *in situ*. Jusqu'à présent, il était possible de comparer les estimations issues des modèles biogéochimiques avec des mesures *in situ*, soit de manière localisée à haute fréquence temporelle d'échantillonnage (*e.g.* station fixe long terme BATS ou HOTS), soit sur un domaine spatial plus large mais avec une représentativité temporelle réduite (*e.g.* campagne en mer). Il était cependant difficile de déterminer si les différences d'estimations observées étaient réelles ou dues à une mauvaise paramétrisation du modèle causée par un manque d'observations *in situ* ayant une couverture spatio-temporelle adéquate.

Le réseau BGC-Argo permet en partie de résoudre le problème de représentativité spatiale et temporelle et ouvre donc de nouvelles perspectives. Grâce aux données issues des flotteurs profileurs, il est en effet possible d'obtenir des climatologies 3D de différentes variables biogéochimiques et donc de potentiellement identifier la/les cause(s) des mauvaises estimations de PP issues des modèles. Dans la veine

² Un tel travail est en cours en collaboration avec M. Bellacicco. Il permettra notamment de réévaluer la relation Chl_a vs. b_{bp} à l'échelle globale. Bellacicco, M., Neukermans, C., Brewin, R., Barbioux, M., Volpe, C., D'Ortenzio, F., Pitarch, J. (en préparation), An assessment of background backscattering by non-algal particles from a global Biogeochemical-Argo dataset.

³ Collaboration envisagée avec J. Palmiéri

de l'étude de Terzi et al. (2018), il sera également particulièrement intéressant d'analyser en détail le phénomène de SCM à partir des données issues des modèles et de comparer cela aux résultats des Chapitres 4 et 5 présentés dans cette thèse. Cette validation des sorties des modèles biogéochimiques à partir des climatologies des différentes variables biogéochimiques issues des mesures de flotteurs constitue une étape indispensable pour une meilleure paramétrisation de ces derniers. Permettant de mieux contraindre les modèles biogéochimiques, le réseau de flotteurs BGC-Argo participera ainsi de manière indirecte à mieux prédire la réponse de l'océan global face au changement climatique.

Vers une quantification globale de la productivité au niveau des maxima de subsurface

Une seconde perspective à ce travail de thèse serait de quantifier la productivité des SCMs non plus seulement à l'échelle régionale comme cela a pu être fait au cours de cette thèse, mais véritablement à l'échelle globale. Comme nous l'avons vu, les SCMs, habituellement considérés comme le résultat de la photoacclimatation des cellules phytoplanctoniques, peuvent être épisodiquement voire fréquemment productifs. Il était donc crucial de bénéficier d'estimations de la production au niveau du SCM. Au cours du Chapitre 5, nous avons quantifié cette production au niveau de la couche de subsurface jusqu'à présent très mal échantillonnée. Cependant, une analyse plus approfondie de la variabilité de la relation POC-propriété bio-optique nous semble nécessaire. Celle-ci permettra d'améliorer la fiabilité des estimations de production communautaire issues des flotteurs profileurs à échantillonnage multiprofiles, et bénéficiera également aux études dont l'objectif est de quantifier l'export de carbone à partir des propriétés optiques (*e.g.* Briggs et al. 2011). Un tel travail constitue un prérequis essentiel avant de pouvoir espérer étendre la méthode d'estimation de la production communautaire à partir du cycle diurne des propriétés optiques à d'autres régions de l'océan global.

Nos estimations de production au niveau du SCM restent en effet limitées à deux régions données de Méditerranée. Il serait pourtant particulièrement intéressant de connaître l'impact exact des SCMs à la production totale de la colonne d'eau à l'échelle globale. La Mer Ligure est supposée représenter un système de type tempéré tandis que la Mer Ionienne est connue pour être représentative d'un régime subtropical (*sensus* Lavigne et al. 2015). Cependant, il est également connu que la Mer Méditerranée constitue un système particulier dans lequel une limitation en phosphates tient un rôle particulièrement important (*e.g.* Ribera d'Alcalà et al. 2003). Dans un premier temps, il sera donc important d'évaluer dans quelles mesures les SCMs rencontrés en Mer Ligure et Ionienne sont représentatifs des SCMs rencontrés dans d'autres régions tempérées ou subtropicales de l'océan global. Une étude visant à caractériser l'occurrence et les mécanismes sous-jacents à la mise en place des SCMs dans les diverses régions de l'océan global (des gyres subpolaires aux gyres subtropicaux) est donc nécessaire et constitue d'ailleurs un des objectifs de la thèse de M. Cornec en cours au LOV. Il sera ensuite particulièrement intéressant de bénéficier de mesures du cycle diurne des IOPs dans les différentes régions préalablement identifiées, qui présentent un SCM de manière saisonnière ou permanente. Cela permettra d'étendre nos observations faites pour deux régions de la Méditerranée et *in fine* de quantifier la contribution du SCM à la production biologique à l'échelle globale.

Dans la perspective du changement climatique, il serait par ailleurs particulièrement intéressant d'estimer la contribution des SCMs au piégeage de carbone en profondeur. Le jeu de données issu des mesures des flotteurs profileurs constitue à nouveau un outil particulièrement adapté pour répondre à cette problématique. L'échantillonnage à haute fréquence et à large couverture spatio-temporelle du réseau BGC-Argo permet en effet d'identifier des épisodes d'agrégation particulaire et d'export de carbone organique en profondeur. Analysant les valeurs positives anormales des profils verticaux de b_{bp} , Chla ou c_p , il est possible de quantifier le flux de carbone organique particulaire exporté vers les masses d'eaux profondes (Briggs et

al. 2011). De tels épisodes d'export de carbone sont impossibles à quantifier depuis l'espace. Ils sont par ailleurs particulièrement sporadiques dans les régions subtropicales de l'océan global et donc difficilement échantillonnables à partir des mesures *in situ* classiques. Les gyres subtropicaux représentent 40% de la surface de la planète. Considérés jusque l'or comme non productifs, ils pourraient présenter un maximum de subsurface de chlorophylle épisodiquement productif. Avec le changement climatique, ces vastes régions océaniques sont en expansion (McClain et al. 2004; Signorini et al. 2015). Dans ce contexte, leur rôle biogéochimique pourrait donc devenir particulièrement important et leur contribution à l'export global de carbone et donc au piégeage de carbone anthropique nécessite tout particulièrement d'être étudiée. En raison du sous-échantillonnage chronique des océans, l'export de carbone causé par une production au niveau du SCM n'a jusqu'à présent jamais été réellement évalué.

Une telle étude bénéficiera des versions miniaturisées de profileur vidéo sous-marin (UVP) qui devraient être implémentés sur les flotteurs ou les gliders⁴. Equipés de ces capteurs, les flotteurs profileurs permettront (i) d'accéder à de nouvelles informations biogéochimiques sur la biomasse zooplanctonique et le broutage, et (ii) de quantifier l'export de POC de manière complémentaire à l'approche basée sur le cycle diurne des propriétés optiques inhérentes. Révolutionnant d'ores et déjà l'océanographie, le réseau BGC-Argo permettra ainsi à l'avenir d'appréhender l'ensemble des compartiments de la pompe biologique et ses forçages environnementaux. Il constituera alors un outil essentiel à l'observation et à l'étude de la réponse de l'océan global face au changement climatique.

⁴ Les premiers tests de déploiements d'un flotteur avec un capteur Octopus (*i.e.* UVP miniaturisé) ont été effectués cet été.

BIBLIOGRAPHIE

- Aas, E., 1996. Refractive index of phytoplankton derived from its metabolite composition. *Journal of Plankton Research*, 18(12), pp.1526-1532.
- Ackleson, S.G. et al., 1993. Irradiance-Induced Variability in Light Scatter from Marine-Phytoplankton in Culture. *Journal of Plankton Research*, 15(7), pp.737-759.
- Agusti, S. et al., 2015. Ubiquitous healthy diatoms in the deep sea confirm deep carbon injection by the biological pump. *Nature Communications*, 6, pp.1-8.
- Ahn, Y.-H., Bricaud, A. & Morel, A., 1992. Light backscattering efficiency and related properties of some phytoplankters. *Deep-Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 39(11-12), pp.1835-1855.
- Aiken, J. et al., 2009. Phytoplankton pigments and functional types in the Atlantic Ocean: A decadal assessment, 1995-2005. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 56(15), pp.899-917.
- Allen, J.I., Somerfield, P.J. & Siddorn, J., 2002. Primary and bacterial production in the Mediterranean Sea: A modelling study. *Journal of Marine Systems*, 33-34, pp.473-495.
- Álvarez, E. et al., 2016. Size-dependent photoacclimation of the phytoplankton community in temperate shelf waters (southern Bay of Biscay). *Marine Ecology Progress Series*, 543, pp.73-87.
- Antoine, D., Morel, A. & André, J.-M., 1995. Algal pigment distribution and primary production in the eastern Mediterranean as derived from coastal zone color scanner observations. *Journal of Geophysical Research*, 100, pp.16193-16209.
- Antoine, D., André, J.-M. & Morel, A., 1996. Oceanic primary production: 2. Estimation at global scale from satellite (Coastal Zone Color Scanner) chlorophyll. *Global Biogeochemical Cycles*, 10(1), pp.57-69.
- Antoine, D. et al., 2006. BOUSSOLE: A Joint CNRS-INSU, ESA, CNES, and NASA Ocean Color Calibration and Validation Activity. *Nasa*, pp.1-40.
- Antoine, D. et al., 2008. Assessment of uncertainty in the ocean reflectance determined by three satellite ocean color sensors (MERIS, SeaWiFS and MODIS-A) at an offshore site in the Mediterranean Sea (BOUSSOLE project). *Journal of Geophysical Research*, 113(C07013), pp.1-22. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1029/2007JC004472>.
- Antoine, D. et al., 2011. Variability in optical particle backscattering in contrasting bio-optical oceanic regimes. *Limnology and Oceanography*, 56(3), pp.955-973. Available at: http://www.aslo.org/lo/toc/vol_56/issue_3/0955.html.

- Aumont, O. et al., 2003. An ecosystem model of the global ocean including Fe, Si, P colimitations. *Global Biogeochemical Cycles*, 17(2), pp.1–15. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1029/2001GB001745>.
- Aumont, O. et al., 2016. A reactivity continuum of particulate organic matter in a global ocean biogeochemical model. *Biogeosciences Discussions*, 2, pp.1–37. Available at: <http://www.biogeosciences-discuss.net/bg-2016-374/>.
- Babin, M. et al., 1996. Nitrogen- and irradiance-dependent variations of the maximum quantum yield of carbon fixation in eutrophic, mesotrophic and oligotrophic marine systems. *Deep Sea Research I*, 43(8), pp.1241–1272.
- Babin, M., Morel, A. & Gagnon, R., 1994. An incubator designed for extensive and sensitive measurements of phytoplankton photosynthetic parameters. *Limnology and Oceanography*, 39(3), pp.694–702.
- Babin, M. et al., 2003. Light scattering properties of marine particles in coastal and open ocean waters as related to the particle mass concentration. *Limnology and Oceanography*, 48(2), pp.843–859. Available at: http://www-mpl.ucsd.edu/people/dstramski/41_Babin.pdf.
- Balch, W.M. et al., 1991. Biological and optical properties of mesoscale coccolithophore blooms in the Gulf of Maine. *Limnology and Oceanography*, 36(4), pp.629–643.
- Balch, W.M. et al., 2000. Light scattering by viral suspensions. *Limnology and Oceanography*, 45(2), pp.492–498.
- Balch, W.M. et al., 2010. Biominerals and the vertical flux of particulate organic carbon from the surface ocean. *Geophysical Research Letters*, 37(22), pp.1–6.
- Balch, W.M., 2018. The Ecology, Biogeochemistry, and Optical Properties of Coccolithophores. *Annual Review of Marine Science*, 10(1), pp.71–98. Available at: <http://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev-marine-121916-063319>.
- Banse, K., 1977. Determining the carbon-to-chlorophyll ratio of natural phytoplankton. *Marine Biology*, 41(3), pp.199–212.
- Barber, R.T. & Hitling, A.K., 2002. History of the study of plankton productivity. In *Phytoplankton Productivity: Carbon assimilation in marine and freshwater ecosystems*. pp. 16–43.
- Barbieux, M. et al., 2017. Assessing the Variability in the Relationship Between the Particulate Backscattering Coefficient and the Chlorophyll a Concentration From a Global Biogeochemical-Argo Database. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 123(2), pp.1229–1250. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1002/2017JC013030>.
- Barbieux, M. et al., 2018. Bio-optical characterization of subsurface chlorophyll maxima in the Mediterranean Sea from a Biogeochemical-Argo float database. *Biogeosciences Discussions*. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1029/97JD01496>.
- Barnes, M. & Antoine, D., 2014. Proxies of community production derived from the diel variability of particulate attenuation and backscattering coefficients in the northwest mediterranean sea. *Limnology and Oceanography*, 59(6), pp.2133–2149.

- Barton, A.D., Lozier, M.S. & Williams, R.G., 2015. Physical controls of variability in North Atlantic phytoplankton communities. *Limnology and Oceanography*, 60(1), pp.181-197. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1002/lno.10011>.
- Beckmann, A. & Hense, I., 2007. Beneath the surface: Characteristics of oceanic ecosystems under weak mixing conditions - A theoretical investigation. *Progress in Oceanography*, 75(4), pp.771-796.
- Behrenfeld, M.J. & Falkowski, P.G., 1997. Photosynthetic rates derived from satellite-based chlorophyll concentration. *Limnology and Oceanography*, 42(1), pp.1-20.
- Behrenfeld, M.J. & Kolber, Z.S., 1999. Widespread iron limitation of phytoplankton in the south Pacific Ocean. *Science*, 283(5403), pp.840-843. Available at: <https://www.jstor.org/stable/2897248>.
- Behrenfeld, M.J. et al., 2002. Photoacclimation and nutrient-based model of light-saturated photosynthesis for quantifying oceanic primary production. *Marine Ecology Progress Series*, 228, pp.103-117.
- Behrenfeld, M.J. & Boss, E., 2003. The beam attenuation to chlorophyll ratio: an optical index of phytoplankton physiology in the surface ocean? *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 50(12), pp.1537-1549. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0967063703001559>.
- Behrenfeld, M.J. et al., 2005. Carbon-based ocean productivity and phytoplankton physiology from space. *Global Biogeochemical Cycles*, 19(GB1006), pp.1-14. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1029/2004GB002299>.
- Behrenfeld, M.J. & Boss, E., 2006. Beam attenuation and chlorophyll concentration as alternative optical indices of phytoplankton biomass. *Journal of Marine Research*, 64(3), pp.431-451. Available at: <http://openurl.ingenta.com/content/xref?genre=article&issn=0022-2402&volume=64&issue=3&page=431>.
- Behrenfeld, M.J. et al., 2006. Controls on tropical Pacific Ocean productivity revealed through nutrient stress diagnostics. *Nature*, 442(7106), pp.1025-1028.
- Behrenfeld, M.J. et al., 2009. Satellite-detected fluorescence reveals global physiology of ocean phytoplankton. *Biogeosciences*, 6, pp.779-794.
- Behrenfeld, M.J., 2010. Abandoning Sverdrup's Critical Depth Hypothesis on phytoplankton blooms. *Ecology*, 91(4), pp.977-989.
- Behrenfeld, M.J. et al., 2015. Revaluating ocean warming impacts on global phytoplankton. *Nature Climate Change*, 6(3), pp.323-330. Available at: <http://www.nature.com/doi/10.1038/nclimate2838>.
- Bernard, S., Probyn, T. a. & Quirantes, a., 2009. Simulating the optical properties of phytoplankton cells using a two-layered spherical geometry. *Biogeosciences Discussions*, 6(1), pp.1497-1563. Available at: <http://www.biogeosciences-discuss.net/6/1497/2009/>.
- Bethoux, J.P. et al., 1992. Phosphorus and nitrogen behaviour in the Mediterranean Sea. *Deep Sea Research Part A, Oceanographic Research Papers*, 39(9), pp.1641-1654.

- Bishop, J.K.B., Calvert, S.E. & Soon, M.Y.S., 1999. Spatial and temporal variability of POC in the northeast subarctic Pacific. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 46(11-12), pp.2699-2733.
- Blondeau-Patissier, D. et al., 2014. A review of ocean color remote sensing methods and statistical techniques for the detection, mapping and analysis of phytoplankton blooms in coastal and open oceans. *Progress in Oceanography*, 123, pp.123-144. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pocean.2013.12.008>.
- Bopp, L. et al., 2001. Potential Impact of Climate Change on Marine Export Production. *Global Biogeochemical Cycles*, 15(1), pp.81-99.
- Bosc, E., Bricaud, A. & 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. *Global Biogeochemical Cycles*, 18(GB1005), pp.1-17. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1029/2003GB002034>.
- Boss, E. & Pegau, W.S., 2001. Relationship of light scattering at an angle in the backward direction to the backscattering coefficient. *Applied Optics*, 40(30), pp.5503-5507. Available at: <http://www.opticsinfobase.org/abstract.cfm?URI=AO-40-30-5503>.
- Boss, E., 2004. Particulate backscattering ratio at LEO 15 and its use to study particle composition and distribution. *Journal of Geophysical Research*, 109(C01014), pp.1-10. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1029/2002JC001514>.
- Boss, E. et al., 2013. The characteristics of particulate absorption, scattering and attenuation coefficients in the surface ocean; Contribution of the Tara Oceans expedition. *Methods in Oceanography*, 7, pp.52-62. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mio.2013.11.002>.
- Boss, E. et al., 2015. Optical techniques for remote and in-situ characterization of particles pertinent to GEOTRACES. *Progress in Oceanography*, 133, pp.43-54. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pocean.2014.09.007>.
- Boyd, P.W. & Doney, S.C., 2002. Modelling regional responses by marine pelagic ecosystems to global climate change. *Geophysical Research Letters*, 29(16), pp.1-4. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1029/2001GL014130>.
- Bratbak, G. et al., 1992. Incorporation of viruses into the budget of microbial C-transfer. A first approach. *Marine Ecology Progress Series*, 83(2-3), pp.273-280.
- Breves, W., Heuermann, R. & Reuter, R., 2003. Enhanced red fluorescence emission in the oxygen minimum zone of the Arabian Sea. *Ocean Dynamics*, 53(2), pp.86-97.
- Bricaud, A., Morel, A. & Prieur, L., 1981. Absorption by dissolved organic matter of the sea (yellow substance) in the UV and visible domains. *Limnology and Oceanography*, 26(1), pp.43-53.
- Bricaud, A., Prieur, L. & Morel, A., 1983. Optical efficiency factors of some phytoplankters. *Limnology and Oceanography*, 28(5), pp.816-832.
- Bricaud, A. & Morel, A., 1986. Light attenuation and scattering by phytoplanktonic cells: a theoretical modeling. *Applied optics*, 25(4), p.571.
- Bricaud, A., Zaneveld, J.R. V. & Kitchen, J.C., 1992. Backscattering efficiency of coccolithophorids: use of a three-layered sphere model. In *The International Society for Optical Engineering*. pp.

27–33. Available at:

<http://proceedings.spiedigitallibrary.org/proceeding.aspx?articleid=997208>.

- Bricaud, A., Bosc, E. & Antoine, D., 2002. Algal biomass and sea surface temperature in the Mediterranean Basin Intercomparison of data from various satellite sensors, and implications for primary production estimates. *Remote Sensing of Environment*, 81(2–3), pp.163–178.
- Briggs, N. et al., 2011. High-resolution observations of aggregate flux during a sub-polar North Atlantic spring bloom. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 58(10), pp.1031–1039. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0967063711001361>.
- Briggs, N. et al., 2018. A multi-method autonomous assessment of primary productivity and export efficiency in the springtime North Atlantic. *Biogeosciences*, 15, pp.4515–4532.
- Broenkow, W.W. et al., 1983. Particle fluorescence and bioluminescence distributions in the eastern tropical Pacific. *Nature*, 302(5906), pp.329–331.
- Brown, C.W. & Yoder, J.A., 1994. Coccolithophorid blooms in the global ocean. *Journal of Geophysical Research*, 99(C4), pp.7467–7482.
- Brunet, C. et al., 2007. Vertical variability and diel dynamics of picophytoplankton in the Strait of Sicily, Mediterranean Sea, in summer. *Marine Ecology Progress Series*, 346, pp.15–26.
- Carpenter, E.J. et al., 1999. Extensive bloom of a N₂-fixing diatom/cyanobacterial association in the tropical Atlantic Ocean. *Marine Ecology Progress Series*, 185, pp.273–283.
- Casotti, R. et al., 2003. Composition and dynamics of the phytoplankton of the Ionian Sea (eastern Mediterranean). *Journal of Geophysical Research*, 108(C9), pp.1–19. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1029/2002JC001541>.
- Cetinić, I. et al., 2012. Particulate organic carbon and inherent optical properties during 2008 North Atlantic Bloom Experiment. *Journal of Geophysical Research*, 117(C06028), pp.1–18. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1029/2011JC007771>.
- Cetinić, I. et al., 2015. A simple optical index shows spatial and temporal heterogeneity in phytoplankton community composition during the 2008 North Atlantic Bloom Experiment. *Biogeosciences*, 12(7), pp.2179–2194.
- Chenillat, F. et al., 2015. Plankton dynamics in a cyclonic eddy in the Southern California Current System. *Journal of Geophysical Research - Oceans*, 120, pp.5566–5588.
- Chisholm, S.W. & Costello, J.C., 1980. Influence of Environmental Factors and Population Composition on the Timing of Cell Division in *Thalassiosira fluviatilis* (Bacillariophyceae) Grown on Light/Dark Cycles. *Journal of Phycology*, 16(3), pp.375–383.
- Chisholm, S.W. & Brand, L.E., 1981. Persistence of cell division phasing in marine phytoplankton in continuous light after entrainment to light: Dark cycles. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 51(2–3), pp.107–118.
- Chisholm, S.W., 1992. Phytoplankton Size. In *Primary Productivity and Biogeochemical Cycles in the Sea*. pp. 213–237. Available at: http://link.springer.com/10.1007/978-1-4899-0762-2_12.
- Clark, D.R. et al., 2002. in diatoms for dark nitrate-assimilation The large capacity of growth limitation may overcome nitrate. *New Phytologist*, 155(1), pp.101–108.

- Claustre, H., 1994. The trophic status of various oceanic provinces as revealed by phytoplankton pigment signatures. *Limnology and Oceanography*, 39, pp.1206-1210.
- Claustre, H. et al., 1999. Variability in particle attenuation and chlorophyll fluorescence in the tropical Pacific: Scales, patterns, and biogeochemical implications. *Journal of Geophysical Research*, 104(C2), pp.3401-3422.
- Claustre, H. et al., 2002. Diel variations in *Prochlorococcus* optical properties. *Limnology and Oceanography*, 47(6), pp.1637-1647. Available at: <http://doi.wiley.com/10.4319/lo.2002.47.6.1637>.
- Claustre, H. & Maritorena, S., 2003. The Many Shades of Ocean Blue. *Science*, 302(5650), pp.1514-1515.
- Claustre, H. et al., 2008. Gross community production and metabolic balance in the South Pacific Gyre, using a non intrusive bio-optical method. *Biogeosciences*, 5(2), pp.463-474.
- Claustre, H., Sciandra, A. & Vaultot, D., 2008. Introduction to the special section bio-optical and biogeochemical conditions in the South East Pacific in late 2004: the BIOSOPE program. *Biogeosciences*, 5, pp.679-691.
- Claustre, H. et al., 2010. Bio-optical profiling floats as new observational tools for biogeochemical and ecosystem studies: Potential synergies with ocean color remote sensing. In J. Hall, D. E. Harrison, & D. Stammer, eds. "Proceedings of the OceanObs'09: Sustained Ocean Observations and Information for Society" Conference. Venice, Italy, 21-25 Sep: ESA Publ. WPP-306. Available at: <http://www.oceanobs09.net/proceedings/cwp/cwp17>.
- Cloern, J.E., 1999. The relative importance of light and nutrient limitation of phytoplankton growth: A simple index of coastal ecosystem sensitivity to nutrient enrichment. *Aquatic Ecology*, 33(1), pp.3-16.
- Cloern, J.E., Grenz, C. & Videgar-Lucas, L., 1995. An empirical model of the phytoplankton chlorophyll: carbon ration-the conversion factor between productivity and growth rate. *Limnology and Oceanography*, 40(7), pp.1313-1321.
- Cochlan, W. et al., 1993. Spatial distribution of viruses, bacteria and chlorophyll a in nentic, oceanic and estuarine environments. *Marine Ecology Progress Series*, 92(1-2), pp.77-87. Available at: http://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=UA&search_mode=GeneralSearch&qid=1&SID=R2n7ods6pnLBnmhbHZb&page=1&doc=1.
- Cole, J., Findlay, S. & Pace, M., 1988. Bacterial production in fresh and saltwater ecosystems: a cross-system overview. *Marine Ecology Progress Series*, 43, pp.1-10. Available at: <http://www.int-res.com/articles/meps/43/m043p001.pdf>.
- Conway, T.J. & Tans, P., 2017. Trends in atmospheric carbon dioxide. Available at: <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/index.html>.
- Crombet, Y. et al., 2011. Deep silicon maxima in the stratified oligotrophic Mediterranean Sea. *Biogeosciences*, 8(2), pp.459-475. Available at: <http://www.biogeosciences.net/8/459/2011/>.

- Cullen, J.J. & Eppley, R.W., 1981. Chlorophyll Maximum Layers of the Southern-California Bight and Possible Mechanisms of their Formation and Maintenance. *Oceanologica Acta*, 4(1), pp.23-32.
- Cullen, J.J. & Lewis, M.R., 1995. Biological processes and optical measurements near the sea surface some issues relevant to remote sensing. *Journal of Geophysical Research*, 100(7), pp.13255-13266.
- Cullen, J.J. et al., 1992. Photosynthetic characteristics and estimated growth rates indicate grazing is the proximate control of primary production in the equatorial Pacific. *Journal of Geophysical Research*, 97(C1), pp.639-654.
- Cullen, J.J., 1982. The Deep Chlorophyll Maximum: Comparing Vertical Profiles of Chlorophyll a. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 39(5), pp.791-803. Available at: <http://www.nrcresearchpress.com/doi/10.1139/f82-108>.
- Cullen, J.J., 2014. Subsurface Chlorophyll Maximum Layers: Enduring Enigma or Mystery Solved? *Annual review of marine science*, 7, pp.207-239. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25251268>.
- Cushing, D.H., 1959. The seasonal variations in oceanic production as a problem in population dynamics. *Journal of Marine Science*, 24(3), pp.455-464.
- Dall'Olmo, G. et al., 2009. Significant contribution of large particles to optical backscattering in the open ocean. *Biogeosciences*, 6(6), pp.947-967.
- Dandonneau, Y. & Lemasson, L., 1987. Water-column chlorophyll in an oligotrophic environment: Correction for the sampling depths and variations of the vertical structure of density, and observation of a growth period. *Journal of Plankton Research*, 9(1), pp.215-234.
- Dandonneau, Y., 1993. Measurement of in situ profiles of primary production using an automated sampling and incubation device. *ICES Marine Science Symposium*, 197, pp.172-180.
- Dandonneau, Y. & Neveux, J., 1997. Diel variations of in vivo fluorescence in the eastern equatorial Pacific: An unvarying pattern. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 44(9-10), pp.1869-1880.
- del Giorgio, P.A., Cole, J.J. & Cimleris, A., 1997. Respiration rates in bacteria exceed phytoplankton production in unproductive aquatic systems. *Nature*, 385(6612), pp.141-151.
- del Giorgio, P. a & Duarte, C.M., 2002. Respiration in the open ocean. *Nature*, 420(6914), pp.379-384.
- Denman, K., Hofmann, E. & Marchant, H., 1996. Chapter 10. Marine biotic responses to environmental change and feedbacks to climate. *The Science of Climate Change*, pp.487-516.
- Di Cicco, A., 2014. Spatial and temporal variability of dominant phytoplankton size classes in the Mediterranean Sea from Remote Sensing.
- Di Cicco, A. et al., 2017. Regional Empirical Algorithms for an Improved Identification of Phytoplankton Functional Types and Size Classes in the Mediterranean Sea Using Satellite Data. *Frontiers in Marine Science*, 4(126), pp.1-18. Available at: <http://journal.frontiersin.org/article/10.3389/fmars.2017.00126/full>.

- Dore, J.E. et al., 2008. Summer phytoplankton blooms in the oligotrophic North Pacific Subtropical Gyre: Historical perspective and recent observations. *Progress in Oceanography*, 76(1), pp.2-38.
- Duarte, C.M. & Agusti, S., 1998. The CO₂ balance of unproductive aquatic ecosystems. *Science*, 281(5374), pp.234-236. Available at: <https://www.jstor.org/stable/2896013>.
- Duarte, C.M. et al., 2011. The Oligotrophic Ocean Is Heterotrophic. *Annual Review of Marine Science*, 5(1), pp.551-569.
- Dubinsky, Z. & Stambler, N., 2009. Photoacclimation processes in phytoplankton: Mechanisms, consequences, and applications. *Aquatic Microbial Ecology*, 56(2-3), pp.163-176.
- Ducklow, H.W. et al., 1986. Bacterioplankton: A Sink for Carbon in a Coastal Marine Plankton Community. *Science*, 232(4752), pp.865-867. Available at: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.232.4752.865>.
- Dufois, F. et al., 2014. Impact of eddies on surface chlorophyll in the South Indian Ocean. *Journal of Geophysical Research, Oceans*, 119, pp.2439-2461.
- Dufois, F. et al., 2016. Anticyclonic eddies are more productive than cyclonic eddies in subtropical gyres because of winter mixing. *Science Advances*, 2(5), pp.1-7.
- Duforêt-Gaurier, L. et al., 2010. Estimates of particulate organic carbon over the euphotic depth from in situ measurements. Application to satellite data over the global ocean. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 57(3), pp.351-367. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0967063710000063>.
- Dugdale, R.C. & Goering, J.J., 1967. Uptake of New and Regenerated Forms of Nitrogen in Primary Productivity. *Limnology and Oceanography*, 12(2), pp.196-206.
- Dugdale, R.C. & Wilkerson, F.P., 1988. Nutrient sources and primary production in the Eastern Mediterranean. In H. J. Minas & P. Nival, eds. *Oceanologica Acta*. pp. 179-184.
- Durand, M.D. & Olson, R.J., 1996. Contributions of phytoplankton light scattering and cell concentration changes to diel variations in beam attenuation in the equatorial pacific from flow cytometric measurements of pico-, ultra and nanoplankton. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 43(4-6), pp.891-906.
- Durand, M.D. & Olson, R.J., 1998. Diel patterns in optical properties of the chlorophyte *Nannochloris* sp.: Relating individual-cell to bulk measurements. *Limnology and Oceanography*, 43(6), pp.1107-1118.
- Durand, M.D. et al., 2002. Diel Variations in Optical Properties of *Micromonas Pusilla* (Prasinophyceae). *Journal of Phycology*, 38, pp.1132-1142.
- Dutkiewicz, S. et al., 2001. Interannual variability of phytoplankton abundances in the North Atlantic. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 48(10), pp.2323-2344.
- D'Ortenzio, F. & D'Alcalà, M.R., 2009. On the trophic regimes of the Mediterranean Sea: A satellite analysis. *Biogeosciences*, 6(2), pp.139-148.
- Ediger, D. & Yilmaz, A., 1996. Characteristics of deep chlorophyll maximum in the Northeastern Mediterranean with respect to environmental conditions. *Journal of Marine Systems*, 9, pp.291-303.

- Eppley, R.W. & Peterson, B.J., 1979. Particulate organic matter flux and planktonic new production. *Nature*, 282, pp.677-680.
- Estrada, M. et al., 1993. Variability of deep chlorophyll maximum in the Northwestern Mediterranean. *Marine Ecology Progress Series*, 92, pp.289-300.
- Estrada, M. et al., 2014. Seasonal and mesoscale variability of primary production in the deep winter-mixing region of the NW Mediterranean. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 94, pp.45-61. Available at:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0967063714001563>.
- Falkowski, P. & Kiefer, D.A., 1985. Chlorophyll a fluorescence in phytoplankton: relationship to photosynthesis and biomass. *Journal of Plankton Research*, 7(5), pp.715-731.
- Falkowski, P.G., Barber, R.T. & Smetacek, V., 1998. Biogeochemical Controls and Feedbacks on Ocean Primary Production. *Science*, 281, pp.200-207. Available at:
<http://www.sciencemag.org/content/281/5374/200.full.html%5Crelated-urls%5Cn>.
- Fennel, K. & Boss, E., 2003. Subsurface maxima of phytoplankton and chlorophyll: Steady-state solutions from a simple model. *Limnology and Oceanography*, 48(4), pp.1521-1534.
- Field, C.B. et al., 1998. Primary Production of the Biosphere: Integrating Terrestrial and Oceanic Components. *Science*, 281(5374), pp.237-240.
- Fitzwater, S.E., Knauer, G.A. & Martin, J.H., 1982. Metal contamination and its effect on primary production measurements. *Limnology and Oceanography*, 27(3), pp.544-551.
- Furuya, K., 1990. Subsurface chlorophyll maximum in the tropical and subtropical western Pacific Ocean: Vertical profiles of phytoplankton biomass and its relationship with chlorophyll a and particulate organic carbon. *Marine Biology*, 107, pp.529-539. Available at:
<http://dx.doi.org/10.1007/BF01313438>.
- Gardner, W.D., Walsh, I.D. & Richardson, M.J., 1993. Biophysical forcing of particle production and distribution during a spring bloom in the North Atlantic. *Deep-Sea Research Part II*, 40(1-2), pp.171-195.
- Gardner, W.D. et al., 1995. The oceanic mixed-layer pump. *Deep-Sea Research Part II*, 42(2-3), pp.757-775.
- Gardner, W.D. et al., 1999. The role of seasonal and diel changes in mixed-layer depth on carbon and chlorophyll distributions in the Arabian Sea. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 46(8-9), pp.1833-1858.
- Gardner, W.D., Mishonov, A. V. & Richardson, M.J., 2006. Global POC concentrations from in-situ and satellite data. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 53(5-7), pp.718-740.
- Carver, S.A. & Siegel, D.A., 1997. Inherent optical property inversion of ocean color spectra and its biogeochemical interpretation: I. Time series from the Sargasso Sea. *Journal of Geophysical Research - Oceans*, 102(C8), pp.18607-18625.

- Gaube, P. et al., 2013. Satellite observations of chlorophyll, phytoplankton biomass, and Ekman pumping in nonlinear mesoscale eddies. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 118(12), pp.6349-6370.
- Geider, R.J., 1987. Light and temperature dependence of the carbon to chlorophyll a ratio in microalgae and cyanobacteria: Implications for physiology and growth of phytoplankton. *New Phytologist*, 106(1), pp.1-34.
- Geider, R.J., 1988. Abundances of autotrophic and heterotrophic nanoplankton and the size distribution of microbial biomass in the southwestern North Sea in October 1986. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 123(2), pp.127-145.
- Geider, R.J., MacIntyre, H.L. & 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(1-3), pp.187-200.
- Geider, R.J., MacIntyre, H.L. & Kana, T.M., 1998. A dynamic regulatory model of phytoplanktonic acclimation to light, nutrients, and temperature. *Limnology and Oceanography*, 43(4), pp.679-694.
- Gernez, P., 2009. Analyse de la variabilité temporelle des propriétés optiques en mer Ligure depuis un mouillage instrumenté (site Boussole): fluctuations à haute fréquence, cyclicité diurne, changements saisonniers et variabilité interannuelle.
- Gernez, P., Antoine, D. & Huot, Y., 2011. Diel cycles of the particulate beam attenuation coefficient under varying trophic conditions in the northwestern Mediterranean Sea: Observations and modeling. *Limnology and Oceanography*, 56(1), pp.17-36. Available at: http://www.aslo.org/lo/toc/vol_56/issue_1/0017.html.
- Gieskes, W.W.C. et al., 1988. Monsoonal alteration of a mixed and layered structure in the phytoplankton of the euphotic zone of the Banda Sea (Indonesia): A mathematical analysis of algal pigment fingerprints. *Netherlands Journal of Sea Research*, 22(2), pp.123-137.
- Gitelson, A. et al., 1996. Chlorophyll estimation in the Southeastern Mediterranean using CZCS images: adaptation of an algorithm and its validation. *Journal of Marine Systems*, 9, pp.283-290.
- Goericke, R. & Welschmeyer, N.A., 1993. The marine prochlorophyte *Prochlorococcus* contributes significantly to phytoplankton biomass and primary production in the Sargasso Sea. *Deep-Sea Research Part I-Oceanographic Research Papers*, 40(11-12), pp.2283-2294.
- Goldman, J.C., 1993. Potential role of large oceanic diatoms in new primary production. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 40(1), pp.159-168.
- González, N. et al., 2001. The metabolic balance of the planktonic community in the North Atlantic Subtropical Gyre: The role of mesoscale instabilities. *Limnology and Oceanography*, 46(4), pp.946-952.
- González, N., Anadón, R. & Marañón, E., 2002. Large-scale variability of planktonic net community metabolism in the Atlantic Ocean: Importance of temporal changes in oligotrophic subtropical waters. *Marine Ecology Progress Series*, 233, pp.21-30.

- Gordon, H.R. & McCluney, W.R., 1975. Estimation of the Depth of Sunlight Penetration in the Sea for Remote Sensing. *Applied Optics*, 14(2), pp.413-416. Available at: <https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=ao-14-2-413>.
- Gordon, R. et al., 1988. A Semianalytic Radiance Model of Ocean Color. *Journal of Geophysical Research*, 93(D9), pp.10909-10924.
- Graff, J.R., Milligan, A.J. & Behrenfeld, M.J., 2012. The measurement of phytoplankton biomass using flow-cytometric sorting and elemental analysis of carbon. *Limnology and Oceanography: Methods*, 10(11), pp.910-920.
- Graff, J.R. et al., 2015. Analytical phytoplankton carbon measurements spanning diverse ecosystems. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 102, pp.16-25. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0967063715000801>.
- Grob, C. et al., 2007. Contribution of picoplankton to the total particulate organic carbon concentration in the eastern South Pacific. *Biogeosciences*, 4(5), pp.837-852. Available at: <http://www.biogeosciences.net/4/837/2007/%5Cn>
- Guidi, L. et al., 2009. Effects of phytoplankton community on production, size and export of large aggregates: A world-ocean analysis. *Limnology and Oceanography*, 54(6), pp.1951-1963.
- Guidi, L. et al., 2015. A new look at ocean carbon remineralization for estimating deepwater sequestration. *Global Biogeochemical Cycles*, 29, pp.1044-1059.
- Guillard, R. & Kilham, P., 1977. The ecology of marine planktonic diatoms. In *The biology of diatoms*. Oxford, pp. 372-469.
- Guinet, C. et al., 2013. Calibration procedures and first dataset of Southern Ocean chlorophyll a profiles collected by elephant seals equipped with a newly developed CTD-fluorescence tags. *Earth System Science Data*, 5(1), pp.15-29.
- Hansell, D.A. et al., 2004. Metabolic poise in the North Atlantic Ocean diagnosed from organic matter transports. *Limnology and Oceanography*, 49(4 1), pp.1084-1094.
- Hense, I. & Beckmann, A., 2008. Revisiting subsurface chlorophyll and phytoplankton distributions. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 55(9), pp.1193-1199. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0967063708000861>.
- Henson, S. a. et al., 2006. Effect of meteorological conditions on interannual variability in timing and magnitude of the spring bloom in the Irminger Basin, North Atlantic. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 53(10), pp.1601-1615. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0967063706002160>.
- Holliday, N.P. et al., 2006. Large-scale physical controls on phytoplankton growth in the Irminger Sea Part I: Hydrographic zones, mixing and stratification. *Journal of Marine Systems*, 59(3-4), pp.201-218.
- Holm-Hansen, O., Amos, A.F. & Hewes, C.D., 2000. Reliability of estimating chlorophyll a concentrations in Antarctic waters by measurement of in situ chlorophyll a fluorescence. *Marine Ecology Progress Series*, 196, pp.103-110.
- Hood, R.R. et al., 2006. Pelagic functional group modeling: Progress, challenges and prospects. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 53(5-7), pp.459-512.

- Huot, Y. et al., 2007. Relationship between photosynthetic parameters and different proxies of phytoplankton biomass in the subtropical ocean. *Biogeosciences*, 4(5), pp.853–868. Available at: www.biogeosciences.net/4/853/2007/.
- Huot, Y. et al., 2008. Particle optical backscattering along a chlorophyll gradient in the upper layer of the eastern South Pacific Ocean. *Biogeosciences*, 5, pp.495–507. Available at: <http://www.biogeosciences-discuss.net/4/4571/2007/>.
- IOCCG, 2011. Bio-Optical Sensors on Argo Floats. Reports of the International Ocean-Colour Coordinating Group, No. 11, pp.1–89.
- IPCC, 2013. Introduction in Climate Change 2013, Available at: <http://www.ipcc.ch/report/ar5/wg1/>.
- Jacquet, S. et al., 1998. Picoplankton population dynamics in coastal waters of the northwestern Mediterranean Sea. *Limnology and Oceanography*, 43(8), pp.1916–1931.
- Jeffrey, S. & Mantoura, R., 1997. Phytoplankton pigments in oceanography: guidelines to modern methods S. Wright, ed., France: UNESCO. pp. 1–661.
- Jenkins, W.J., 1982. Oxygen utilization rates in North Atlantic subtropical gyre and primary production in oligotrophic systems. *Nature*, 300(5889), pp.246–248.
- Johnson, K. & Claustre, H., 2016. Bringing Biogeochemistry into the Argo Age. *Eos*, pp.1–7. Available at: <https://eos.org/project-updates/bringing-biogeochemistry-into-the-argo-age>.
- Karageorgis, A.P. et al., 2008. Particle dynamics in the Eastern Mediterranean Sea: A synthesis based on light transmission, PMC, and POC archives (1991–2001). *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 55(2), pp.177–202.
- Karl, D.M. et al., 2003. Metabolic balance of the open sea. *Nature*, 426, p.32.
- Kaufman, Y.J. et al., 1997. Passive remote sensing of tropospheric aerosol and atmospheric correction for the aerosol effect. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 102(D14), pp.16815–16830. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1029/97JD01496>.
- Kemp, A.E.S. & Villareal, T.A., 2013. High diatom production and export in stratified waters - A potential negative feedback to global warming. *Progress in Oceanography*, 119, pp.4–23. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pocean.2013.06.004>.
- Kepner, R.L., Wharton, R.A. & Suttle, C.A., 1998. Viruses in Antarctic lakes. *Limnology and oceanography*, 43(7), pp.1754–1761.
- Khaliwala, S., Primeau, F. & Hall, T., 2009. Reconstruction of the history of anthropogenic CO₂ concentrations in the ocean. *Nature*, 462(7271), pp.346–349. Available at: <http://dx.doi.org/10.1038/nature08526>.
- Kheireddine, M. & Antoine, D., 2014. Diel variability of the beam attenuation and backscattering coefficients in the northwestern Mediterranean Sea (BOUSSOLE site). *Journal of Geophysical Research, Oceans*, 119, pp.2439–2461.
- Kiefer, D.A., 1973. Chlorophyll a fluorescence in marine centric diatoms: Response of chloroplasts to light and nutrient stress. *Marine Biology*, 23(1), pp.39–46.

- Kiefer, D.A., Olson, R.J. & Holm-Hansen, O., 1976. Another look at the nitrite and chlorophyll maxima in the central North Pacific. *Deep-Sea Research and Oceanographic Abstracts*, 23(12), pp.1199–1208.
- Kitchen, J.C. & Zaneveld, J.R. V., 1992. A three-layered sphere model of the optical properties of phytoplankton. *Limnology and Oceanography*, 37(8), pp.1680–1690.
- Klausmeier, C. a. & Litchman, E., 2001. Algal games: The vertical distribution of phytoplankton in poorly mixed water columns. *Limnology and Oceanography*, 46(8), pp.1998–2007. Available at: <http://doi.wiley.com/10.4319/lo.2001.46.8.1998>.
- Krause, G.H. & Weis, E., 1991. Chlorophyll Fluorescence and Photosynthesis: The Basics. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, 42(1), pp.313–349. Available at: <http://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev.pp.42.060191.001525>.
- Kruskopf, M. & Flynn, K.J., 2006. Chlorophyll content and fluorescence responses cannot be used to gauge reliably phytoplankton biomass, nutrient status or growth rate. *New Phytologist*, 169(3), pp.525–536.
- Lacour, L. et al., 2015. Phytoplankton biomass cycles in the North Atlantic subpolar gyre: A similar mechanism for two different blooms in the Labrador Sea. *Geophysical Research Letters*, 42(13), pp.5403–5410.
- Lacour, L. et al., 2017. Unexpected winter phytoplankton blooms in the North Atlantic subpolar gyre. *Nature Geoscience*, 10(11), pp.836–839.
- Lacroix, G. & Nival, P., 1998. Influence of meteorological variability on primary production dynamics in the Ligurian Sea (NW Mediterranean Sea) with a 1D hydrodynamic/biological model. *Journal of Marine Systems*, 16(1–2), pp.23–50.
- Latasa, M. et al., 2014. Progressive decoupling between phytoplankton growth and microzooplankton grazing during an iron-induced phytoplankton bloom in the Southern Ocean (EIFEX). *Marine Ecology Progress Series*, 513, pp.39–50. Available at: <http://www.int-res.com/abstracts/meps/v513/p39-50/>.
- Latasa, M. et al., 2016. Influence of light and nutrients on the vertical distribution of marine phytoplankton groups in the deep chlorophyll maximum. *Planet Ocean*, 80(S1), pp.57–62.
- Lavigne, H. et al., 2013. Enhancing the comprehension of mixed layer depth control on the Mediterranean phytoplankton phenology. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 118(7), pp.3416–3430. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1002/jgrc.20251>.
- Lavigne, H. et al., 2015. On the vertical distribution of the chlorophyll a concentration in the Mediterranean Sea: a basin scale and seasonal approach. *Biogeosciences*, 12(5), pp.4139–4181. Available at: <http://www.biogeosciences-discuss.net/12/4139/2015/>.
- Le Bescot, N. et al., 2015. Global patterns of pelagic dinoflagellate diversity across protist size classes unveiled by metabarcoding. *Environmental Microbiology*, 18(2), pp.609–626.
- Le Quéré, C. et al., 2005. Ecosystem dynamics based on plankton functional types for global ocean biogeochemistry models. *Global Change Biology*, 11, pp.2016–2040. Available at: <http://www.blackwell-synergy.com/doi/abs/10.1111/j.1365-2486.2005.1004.x>.

- Le Quéré, C. et al., 2009. Trends in the sources and sinks of carbon dioxide. *Nature Geoscience*, 2, pp.831-836.
- Leblanc, K. et al., 2009. Distribution of calcifying and silicifying phytoplankton in relation to environmental and biogeochemical parameters during the late stages of the 2005 North East Atlantic Spring Bloom. *Biogeosciences*, 6(10), pp.2155-2179.
- Lee, Z., Carder, K.L. & Arnone, R. a, 2002. Deriving inherent optical properties from water color: a multiband quasi-analytical algorithm for optically deep waters. *Applied optics*, 41(27), pp.5755-72. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12269575>.
- Lehaitre, M. & Compère, C., 2008. Biofouling and underwater measurements. In *Real-Time Coastal Observing Systems for Marine Ecosystem Dynamics and Harmful Algal Blooms: Theory, instrumentation and modelling*. Paris, pp. 463-493.
- Letelier, R.M. et al., 1993. Temporal variability of phytoplankton community structure based on pigment analysis. *Limnology and Oceanography*, 38(7), pp.1420-1437.
- Letelier, R.M. et al., 2004. Light driven seasonal patterns of chlorophyll and nitrate in the lower euphotic zone of the North Pacific Subtropical Gyre. *Limnology and Oceanography*, 49(2), pp.508-519.
- Lewitus, A.J. & Broenkow, W.W., 1985. Intermediate depth pigment maxima in oxygen minimum zones. *Deep Sea Research Part A, Oceanographic Research Papers*, 32(9), pp.1101-1115.
- Lewis, Jm.R. et al., 1986. Vertical Nitrate Fluxes in the Oligotrophic Ocean. *Science*, 234(4778), pp.870-873.
- Li, Q.P. & Hansell, D.A., 2016. Mechanisms controlling vertical variability of subsurface chlorophyll maxima in a mode-water eddy. *Journal of Marine Research*, 74(3), pp.175-199.
- Lohrenz, S.E. et al., 1988. Interrelationships among primary production, chlorophyll, and environmental conditions in frontal regions of the western Mediterranean Sea. *Deep Sea Research Part A, Oceanographic Research Papers*, 35(5), pp.793-810.
- Loisel, H. & Morel, A., 1998. Light scattering and chlorophyll concentration in case 1 waters: A reexamination. *Limnology and Oceanography*, 43(5), pp.847-858.
- Loisel, H. et al., 2007. Investigation of the optical backscattering to scattering ratio of marine particles in relation to their biogeochemical composition in the eastern English Channel and southern North Sea. *Limnology and Oceanography*, 52(2), pp.739-752. Available at: http://www.aslo.org/lo/toc/vol_52/issue_2/0739.html.
- Loisel, H. et al., 2011. Characterization of the bio-optical anomaly and diurnal variability of particulate matter, as seen from scattering and backscattering coefficients, in ultra-oligotrophic eddies of the Mediterranean Sea. *Biogeosciences*, 8(11), pp.3295-3317. Available at: <http://www.biogeosciences.net/8/3295/2011/>.
- Longhurst, A. et al., 1995. An estimate of global primary production in the ocean from satellite radiometer data. *Journal of Plankton Research*, 17(6), pp.1245-1271.
- Lorenzen, C.J., 1966. A method for the continuous measurement of in vivo chlorophyll concentration. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 13, pp.223-227.

- Lutz, M.J. et al., 2007. Seasonal rhythms of net primary production and particulate organic carbon flux to depth describe the efficiency of biological pump in the global ocean. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 112(10).
- Macintyre, H.L., Lorenz, E. & Richardson, T.L., 2011. Taxonomic discrimination of phytoplankton by spectral fluorescence. In D. J. Suggett, O. Prasil, & M. A. Borowitzka, eds. *Chlorophyll a fluorescence measurements in aquatic sciences: Methods and applications*. pp. 129-169. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/978-90-481-9268-7>.
- Magazzu, G. & Decembrini, F., 1995. Primary production, biomass and abundance of phototrophic picoplankton in the Mediterranean Sea: A review. *Aquatic Microbial Ecology*, 9(1), pp.97-104.
- Mahadevan, A. et al., 2012. Eddy-Driven Stratification Initiates North Atlantic Spring Phytoplankton Blooms Supporting Online Material: Eddy-driven stratification initiates a North Atlantic Spring phytoplankton bloom. *Science*, 337(54), pp.54-59. Available at: www.sciencemag.org/cgi/content/full/337/6090/54/DC1.
- Maixandau, A. et al., 2005. Microbial community production, respiration, and structure of the microbial food web of an ecosystem in the northeastern Atlantic Ocean. *Journal of Geophysical Research C: Oceans*, 110(7), pp.1-13.
- Maritorena, S., Siegel, D. a & Peterson, A.R., 2002. Optimization of a semianalytical ocean color model for global-scale applications. *Applied optics*, 41(15), pp.2705-2714. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12027157>.
- Marra, J., 1997. Analysis of diel variability in chlorophyll fluorescence. *Journal of Marine Research*, 55(4), pp.767-784. Available at: <http://www.ingentaselect.com/rpsv/cgi-bin/cgi?ini=xref&body=linker&reqdoi=10.1357/0022240973224274>.
- Marra, J.F., 2015. Ocean productivity: A personal perspective since the first Liege Colloquium. *Journal of Marine Systems*, 147, pp.3-8. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmarsys.2014.01.012>.
- Martin, J.H. et al., 1987. VERTEX: carbon cycling in the northeast Pacific. *Deep Sea Research*, 34(2), pp.267-285.
- Martinez, E. et al., 2009. Climate-Driven Basin-Scale Decadal Oscillations of Oceanic Phytoplankton. *Science*, 326(5957), pp.1253-1256.
- Marty, J.C., Garcia, N. & Raimbault, P., 2008. Phytoplankton dynamics and primary production under late summer conditions in the NW Mediterranean Sea. *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 55(9), pp.1131-1149. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0967063708000903>.
- Marty, J.C. & Chiavérini, J., 2010. Hydrological changes in the Ligurian Sea (NW Mediterranean, DYFAMED site) during 1995-2007 and biogeochemical consequences. *Biogeosciences*, 7, pp.2117-2128. Available at: <http://www.biogeosciences.net/7/2117/2010/>.
- Maxwell, K. & Johnson, G.N., 2000. Chlorophyll fluorescence—a practical guide. *Journal of Experimental Botany*, 51(345), pp.659-668. Available at: <https://academic.oup.com/jxb/article-lookup/doi/10.1093/jxb/51.345.659>.

- Mayot, N. et al., 2017. Influence of the phytoplankton community structure on the spring and annual primary production in the Northwestern Mediterranean Sea. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 122, pp.1–17. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1002/2016JC012668%0A>.
- Mayot, N. et al., 2017. Physical and biogeochemical controls of the phytoplankton blooms in North-Western Mediterranean Sea: A multiplatform approach over a complete annual cycle (2012-2013 DEWEX experiment). *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 122. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1002/2016JC012052>.
- McClain, C.R., Signorini, S.R. & Christian, J.R., 2004. Subtropical gyre variability observed by ocean-color satellites. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 51(1–3), pp.281–301. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0967064504000189>.
- McGillicuddy, D.J. & Robinson, A.R., 1997. Eddy-induced nutrient supply and new production in the Sargasso Sea. *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 44(8), pp.1427–1450.
- McManus, G. & Peterson, W., 1988. Bacterioplankton production in the nearshore zone during upwelling off central Chile. *Marine Ecology Progress Series*, 43(1–2), pp.11–17.
- Michaels, A. & Silver, M., 1988. Primary production, sinking fluxes and the microbial food web. *Deep-Sea Research*, 35(4), pp.473–490.
- Mignot, A. et al., 2014. Understanding the seasonal dynamics of phytoplankton biomass and the deep chlorophyll maximum in oligotrophic environments: A Bio-Argo float investigation. *Global Biogeochemical Cycles*, 28(8), pp.1–21.
- Mignot, A., Ferrari, R. & Claustre, H., 2018. Floats with bio-optical sensors reveal what processes trigger the North Atlantic bloom. *Nature Communications*, 9(1), p.190. Available at: <http://www.nature.com/articles/s41467-017-02143-6>.
- Minas, H.J., 1970. La distribution de l'oxygène en relation avec la production primaire en Méditerranée Nord-Occidentale. *Marine Biology*, 7, pp.181–204.
- Mishonov, A. V., Gardner, W.D. & Richardson, M.J., 2003. Remote sensing and surface POC concentration in the South Atlantic. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 50(22–26), pp.2997–3015.
- Mitchell, B.G. & Kiefer, D.A., 1988. Chlorophyll a specific absorption and fluorescence excitation spectra for light-limited phytoplankton. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 35(5), pp.639–663.
- Mobley, C.D., 2010. Optical properties in water. In *Handbook of Optics*.
- Morel, A. & Bricaud, A., 1981. Theoretical results concerning light absorption in a discrete medium, and application to specific absorption of phytoplankton. *Deep Sea Research Part A, Oceanographic Research Papers*, 28(11), pp.1375–1393.
- Morel, A. & Bricaud, A., 1986. Inherent optical properties of algal cells including picoplankton: theoretical and experimental results. *Canadian Bulletin of Fisheries and Aquatic Science*, 214, pp.521–559.

- Morel, A., 1988. Optical modeling of the upper ocean in relation to its biogenous matter content (case I waters). *Journal of Geophysical Research*, 93(C9), pp.10749–10768. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1029/JC093iC09p10749>.
- Morel, A. & Berthon, J.-F., 1989. Surface pigments, algal biomass profiles, and potential production of the euphotic layer: Relationships reinvestigated in view of remote-sensing applications. *Limnology and Oceanography*, 34(8), pp.1545–1562. Available at: http://www.aslo.org/lo/toc/vol_34/issue_8/1545.html.
- Morel, A., 1991. Light and marine photosynthesis: a spectral model with geochemical and climatological implications. *Progress in Oceanography*, 26(3), pp.263–306.
- Morel, A. & Ahn, Y., 1991. Optics of heterotrophic nanoflagellates and ciliates: A tentative assessment of their scattering role in oceanic waters compared to those of bacterial and algal cells. *Journal of Marine Research*, 49(1), pp.177–202.
- Morel, A. & André, J.-M., 1991. Pigment distribution and Primary Production in the Western Mediterranean as Derived and Modeled From Coastal Zone Color Scanner Observations. *Journal of Geophysical Research*, 96(C7), pp.12685–12698. Available at: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/91JC00788/full%5Cn>
- Morel, A. & Maritorena, S., 2001. Bio-optical properties of oceanic waters: A reappraisal. *Journal of Geophysical Research*, 106(C4), pp.7163–7180. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1029/2000JC000319>.
- Moutier, W. et al., 2017. Evolution of the scattering properties of phytoplankton cells from flow cytometry measurements. *PLoS ONE*, 12(7), pp.1–24.
- Munk, W., 2000. Oceanography before, and after, the advent. In D. Halpern, ed. *Satellites, Oceanography and Society*. pp. 1–4.
- Napolitano, E. et al., 2000. Simulations of biological production in the Rhodes and Ionian basins of the eastern Mediterranean. *Journal of Marine Systems*, 24(3–4), pp.277–298.
- Neale, P.J., Cullen, J.J. & Yentsch, C.M., 1989. Biooptical Inferences From Chlorophyll-a Fluorescence: What kind of Fluorescence Is Measured in Flow-Cytometry? *Limnology and Oceanography*, 34(8), pp.1739–1748.
- Neale, P.J. et al., 1993. Physiological Bases for Detecting and Predicting Photoinhibition of Aquatic Photosynthesis by PAR and UV Radiation. In *Photosynthetic Responses to the Environment*. pp. 61–77.
- Nencioli, F. et al., 2009. Optical characterization of an eddy-induced diatom bloom west of the island of Hawaii. *Biogeosciences*, 6, pp.8075–8100.
- Neukermans, G. et al., 2012. In situ variability of mass-specific beam attenuation and backscattering of marine particles with respect to particle size, density, and composition. *Limnology and Oceanography*, 57(1), pp.124–144.
- Neukermans, G. & Fournier, G., 2018. Optical Modeling of Spectral Backscattering and Remote Sensing Reflectance From *Emiliania huxleyi* Blooms. *Frontiers in Marine Science*, 5(May), pp.1–20. Available at: <http://journal.frontiersin.org/article/10.3389/fmars.2018.00146/full>.

- Neveux, J. et al., 1989. Green photosynthetic bacteria associated with the deep chlorophyll maximum of the Sargasso Sea. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Serie III - Sciences de La Vie*, 308, pp.9-14.
- Nielsen, E.S., 1952. The use of radio-active carbon (C14) for measuring organic production in the sea. *ICES Journal of Marine Science*, 18(2), pp.117-140.
- Odate, T. & Furuya, K., 1998. Well-developed subsurface chlorophyll maximum near Komahashi No. 2 seamount in the summer of 1991. *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 45(10), pp.1595-1607.
- Ohi, N., Saito, H. & Taguchi, S., 2005. Diel Patterns in Chlorophyll a Specific Absorption Coefficient and Absorption Efficiency Factor of Picoplankton. *Journal of Oceanography*, 61, pp.379-388.
- Okada, H. & Honjo, S., 1973. The distribution of oceanic coccolithophores in the Pacific. *Deep Sea Research*, 20(2748), pp.355-374.
- Organelli, E. et al., 2016. A novel near real-time quality-control procedure for radiometric profiles measured by Bio-Argo floats: protocols and performances. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 33, pp.937-951. Available at: <http://journals.ametsoc.org/doi/abs/10.1175/JTECH-D-15-0193.1>.
- Organelli, E. et al., 2017. Bio-optical anomalies in the world's oceans: An investigation on the diffuse attenuation coefficients for downward irradiance derived from Biogeochemical Argo float measurements. *Journal of Geophysical Research - Oceans*, 122, pp.2017-2033.
- Organelli, E. et al., 2017. Two databases derived from BGC-Argo float measurements for marine biogeochemical and bio-optical applications. *Earth System Science Data*, 9, pp.861-880.
- Oschlies, A. & Garçon, V., 1998. Eddy-influenced enhancement of primary production in a model of the North Atlantic Ocean. *Nature*, 394(6690), pp.266-269.
- Oubelkheir, K. et al., 2005. Bio-optical and biogeochemical properties of different trophic regimes in oceanic waters. *Limnology and Oceanography*, 50(6), pp.1795-1809. Available at: <http://doi.wiley.com/10.4319/lo.2005.50.6.1795>.
- Oubelkheir, K. & Sciandra, A., 2008. Diel variations in particle stocks in the oligotrophic waters of the Ionian Sea (Mediterranean). *Journal of Marine Systems*, 74(1-2), pp.364-371. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmarsys.2008.02.008>.
- Owens, T.G., Falkowski, P.C. & Whitledge, T.E., 1980. Diel periodicity in cellular chlorophyll content in marine diatoms. *Marine Biology*, 59(2), pp.71-77.
- Pasqueron de Fommervault, O. et al., 2015. Temporal variability of nutrient concentrations in the northwestern Mediterranean sea (DYFAMED time-series station). *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 100, pp.1-12. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0967063715000382>.
- Passow, U. & Carlson, C.A., 2012. The biological pump in a high CO2 world. *Marine Ecology Progress Series*, 470(2), pp.249-271.
- Pereira Brandini, F. et al., 2000. Multiannual trends in fronts and distribution of nutrients and chlorophyll in the southwestern Atlantic (30-62°S). *Deep Sea Research I*, 47, pp.1015-1033.

- Perez, V. et al., 2006. Vertical distribution of phytoplankton biomass, production and growth in the Atlantic subtropical gyres. *Deep Sea Res. I*, 53, pp.1616–1634. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.dsr.2006.07.008>.
- Platt, T., Gallegos, C. & Harrison, W., 1980. Photoinhibition of photosynthesis in natural assemblages of marine phytoplankton. *Deep Sea Research*, 29, pp.1159–1170.
- Poteau, A., Boss, E. & Claustre, H., 2017. Particulate concentration and seasonal dynamics in the mesopelagic ocean based on the backscattering coefficient measured with Biogeochemical-Argo floats. *Geophysical Research Letters*, 44(13), pp.6933–6939.
- Poulin, C., Antoine, D. & Huot, Y., 2018. Diurnal variations of the optical properties of phytoplankton in a laboratory experiment and their implication for using inherent optical properties to measure biomass. *Optics Express*, 26(2), p.711. Available at: <https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=oe-26-2-711>.
- Preisendorfer, R.W., 1961. Application of radiative transfer theory to light measurements in the sea. *International Union of Geodesy and Geophysics*, 10, pp.11–30.
- Proctor, C.W. & Roesler, C.S., 2010. New insights on obtaining phytoplankton concentration and composition from in situ multispectral Chlorophyll fluorescence. *Limnology and Oceanography: Methods*, 8(12), pp.695–708. Available at: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.4319/lom.2010.8.0695/abstract%5Cn>.
- Quirantes, A. & Bernard, S., 2004. Light scattering by marine algae: Two-layer spherical and nonspherical models. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 89(1–4), pp.311–321.
- Ragni, M. & D'Alcalà, M.R., 2007. Circadian variability in the photobiology of *Phaeodactylum tricornutum*: Pigment content. *Journal of Plankton Research*, 29(2), pp.141–156.
- Raimbault, P. et al., 1993. Origin of high phytoplankton concentration in deep chlorophyll maximum (DCM) in a frontal region of the Southwestern Mediterranean Sea (algerian current). *Deep-Sea Research Part I*, 40(4), pp.791–804.
- Ras, J., Claustre, H. & Uitz, J., 2007. Spatial variability of phytoplankton pigment distributions in the Subtropical South Pacific Ocean: comparison between in situ and predicted data. *Biogeosciences*, 5(2), pp.353–369. Available at: www.biogeosciences.net/5/353/2008/.
- Ras, J., Claustre, H. & Uitz, J., 2008. Spatial variability of phytoplankton pigment distributions in the Subtropical South Pacific Ocean: comparison between in situ and predicted data. *Biogeosciences*, 5, pp.353–369. Available at: www.biogeosciences.net/5/353/2008/.
- Rasse, R. et al., 2017. Evaluating Optical Proxies of Particulate Organic Carbon across the Surface Atlantic Ocean. *Frontiers in Marine Science*, 4, pp.1–18. Available at: <http://journal.frontiersin.org/article/10.3389/fmars.2017.00367/full>.
- Raven, J.A. & Falkowski, P.G., 1999. Oceanic sinks for atmospheric CO₂. *Plant Cell and Environment*, 22, pp.741–755.
- Rembauville, M. et al., 2017. Plankton Assemblage Estimated with BGC-Argo Floats in the Southern Ocean: Implications for Seasonal Successions and Particle Export. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 122(10), pp.8278–8292.

- Reynolds, R.A., Stramski, D. & Kiefer, D.A., 1997. The influence of nitrogen limitation on the absorption and scattering properties of a marine diatom *Thalassiosira pseudonana*. *Limnology and Oceanography*, 42(5), pp.881–892.
- Reynolds, R. a., Stramski, D. & Mitchell, B.G., 2001. A chlorophyll-dependent semianalytical reflectance model derived from field measurements of absorption and backscattering coefficients within the Southern Ocean. *Journal of Geophysical Research*, 106(C4), pp.7125–7138. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1029/1999JC000311>.
- Ribera d'Alcalà, M. et al., 2003. Nutrient ratios and fluxes hint at overlooked processes in the Mediterranean Sea. *Journal of Geophysical Research*, 108(C9), pp.1–16. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1029/2002JC001650>.
- Richardson, T. & Jackson, G., 2007. Small phytoplankton and carbon export from the surface ocean. *Science*, 315(5813), pp.838–840.
- Riemann, B., Simonsen, P. & Stensgaard, L., 1989. The carbon and chlorophyll content of phytoplankton from various nutrient regimes. *Journal of Plankton Research*, 11(5), pp.1037–1045.
- Roemmich, D. et al., 2004. Autonomous Profiling Floats: Workhorse for Broad-scale Ocean Observations. *Marine Technology Society Journal*, 38(2), pp.21–29. Available at: <http://openurl.ingenta.com/content/xref?genre=article&issn=0025-3324&volume=38&issue=2&page=21>.
- Roemmich, D. et al., 2009. The Argo Program: Observing the Global Oceans with Profiling Floats. *Oceanography*, 22(2), pp.34–43. Available at: <https://tos.org/oceanography/article/the-argo-program-observing-the-global-ocean-with-profiling-floats>.
- Roemmich, D. et al., 2010. Integrating the Ocean Observing System: Mobile Platforms. *Proceedings of OceanObs'09: Sustained Ocean Observations and Information for Society*, pp.336–353. Available at: <http://www.oceanobs09.net/proceedings/pp/pp33>.
- Roesler, C. et al., 2017. Recommendations for obtaining unbiased chlorophyll estimates from in situ chlorophyll fluorometers: A global analysis of WET Labs ECO sensors. *Limnology and Oceanography: Methods*, 15(6), pp.572–585.
- Roy, S. et al., 2011. *Phytoplankton Pigments: Characterization, Chemotaxonomy and Applications in Oceanography*. Cambridge: Cambridge University Press. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1111/jpy.12035>.
- Ryabov, A.B., 2012. Phytoplankton competition in deep biomass maximum. *Theoretical Ecology*, 5(3), pp.373–385.
- Röttgers, R. & Koch, B.P., 2012. Spectroscopic detection of a ubiquitous dissolved pigment degradation product in subsurface waters of the global ocean. *Biogeosciences*, 9(7), pp.2585–2596. Available at: <http://www.biogeosciences.net/9/2585/2012/>.
- Sackmann, B.S., Perry, M.J. & Eriksen, C.C., 2008. Seaglider observations of variability in daytime fluorescence quenching of chlorophyll-a in Northeastern Pacific coastal waters. *Biogeosciences Discussions*, 5(4), pp.2839–2865. Available at: <http://www.biogeosciences-discuss.net/5/2839/2008/>.

- Sakshaug, E. et al., 1997. Parameters of photosynthesis: definitions, theory and interpretation of results. *Journal of Plankton Research*, 19(11), pp.1637–1670.
- Salihoglu, I. et al., 1990. Transport and distribution of nutrients and chlorophyll-a by mesoscale eddies in the northeastern Mediterranean. *Marine Chemistry*, 29, pp.375–390.
- Sarmiento, J.L. & Le Quéré, C., 1996. Oceanic Carbon Dioxide Uptake in a Model of Century-Scale Global. *Science*, 274(5291), pp.1346–1350. Available at: <https://www.jstor.org/stable/2892051>
- Sarmiento, J.L. & Gruber, N., 2002. Sinks for anthropogenic carbon. *Physics Today*, 55(8), p.30.
- Sarmiento, J.L. et al., 2004. Response of ocean ecosystems to climate warming. *Global Biogeochemical Cycles*, 18(3), pp.1–23.
- Sathyendranath, S. et al., 2009. Carbon-to-chlorophyll ratio and growth rate of phytoplankton in the sea. *Marine Ecology Progress Series*, 383, pp.73–84.
- Sauzède, R. et al., 2016. A neural network-based method for merging ocean color and Argo data to extend surface bio-optical properties to depth: Retrieval of the particulate backscattering coefficient. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 121, pp.3372–3380.
- Schmechtig, C. et al., 2014. Bio-Argo quality control manual for the Chlorophyll-A concentration. *Argo Data Management*, pp.1–13.
- Schmechtig, C. et al., 2015. Processing Bio-Argo chlorophyll-a concentration at the DAC Level. *Argo Data Management*, pp.1–22.
- Schmechtig, C. et al., 2016. Processing Bio-Argo particle backscattering at the DAC level Version. *Argo Data Management*, pp.1–13. Available at: <http://content.wkhealth.com/linkback/openurl?sid=WKPTLP:landingpage&an=00006250-201309000-00037>.
- Schmidt, D.N. et al., 2006. Biogeography and evolution of body size in marine plankton. *Earth-Science Reviews*, 78(3–4), pp.239–266.
- Serret, P. et al., 1999. Seasonal compensation of microbial production and respiration in a temperate sea. *Marine Ecology Progress Series*, 187, pp.43–57.
- Sherr, B. et al., 1986. Trophic interactions between heterotrophic Protozoa and bacterioplankton in estuarine water analyzed with selective metabolic inhibitors. *Marine Ecology Progress Series*, 32, pp.169–180. Available at: <http://www.int-res.com/articles/meps/32/m032p169.pdf>.
- Siegel, D.A. et al., 1989. Optical determination of particulate abundance and production variations in the oligotrophic ocean. *Deep Sea Research*, 36(2), pp.211–222.
- Siegel, D.A. et al., 2000. Atmospheric correction of satellite ocean color imagery: the black pixel assumption. *Applied Optics*, 39(21), p.3582. Available at: <https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=ao-39-21-3582>.
- Siegel, D.A., Doney, S.C. & Yoder, J.A., 2002. The North Atlantic Spring Phytoplankton Bloom and Sverdrup's Critical Depth Hypothesis. *Science*, 296, pp.730–733.
- Siegel, D.A. et al., 2005. Independence and interdependencies among global ocean color properties: Reassessing the bio-optical assumption. *Journal of Geophysical Research C: Oceans*, 110(7), pp.1–14.

- Siegel, D.A. et al., 2013. Regional to global assessments of phytoplankton dynamics from the SeaWiFS mission. *Remote Sensing of Environment*, 135, pp.77–91. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0034425713001041>.
- Siegel, D.A. et al., 2016. Prediction of the Export and Fate of Global Ocean Net Primary Production: The EXPORTS Science Plan. *Frontiers in Marine Science*, 3, pp.1–10.
- Sieracki, M.E., Verity, P.G. & Stoecker, D.K., 1993. Plankton community response to sequential silicate and nitrate depletion during the 1989 North Atlantic spring bloom. *Deep-Sea Research Part II*, 40(1-2), pp.213–225.
- Signorini, S.R., Franz, B.A. & McClain, C.R., 2015. Chlorophyll variability in the oligotrophic gyres: mechanisms, seasonality and trends. *Frontiers in Marine Science*, 2(1), pp.1–11. Available at: <http://journal.frontiersin.org/Article/10.3389/fmars.2015.00001/abstract>.
- Siokou-Frangou, I. et al., 2010. Plankton in the open Mediterranean Sea: a review. *Biogeosciences*, 7(5), pp.1543–1586. Available at: <http://www.biogeosciences.net/7/1543/2010/>.
- Smith, R.C. & Baker, K.S., 1978. The bio-optical state of ocean waters and remote sensing. *Limnology and Oceanography*, 23(2), pp.247–259. Available at: <http://doi.wiley.com/10.4319/lo.1978.23.2.0247>.
- Stramska, M. & Dickey, T.D., 1992. Variability of bio-optical properties of the upper ocean associated with diel cycles in phytoplankton population. *Journal of Geophysical Research*, 97(C11), pp.17873–17887.
- Stramska, M. et al., 2003. Bio-optical relationships and ocean color algorithms for the north polar region of the Atlantic. *Journal of Geophysical Research*, 108(C5), pp.2156–2202. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1029/2001JC001195>.
- Stramski, D. & Kiefer, D.A., 1991. Light scattering by microorganisms in the open ocean. *Progress in Oceanography*, 28(4), pp.343–383.
- Stramski, D. & Reynolds, R.A., 1993. Diel variations in the optical properties of a marine diatom. *Limnology and Oceanography*, 38(7), pp.1347–1364.
- Stramski, D., Shalapyonok, A. & Reynolds, R.A., 1995. Optical characterization of the oceanic unicellular cyanobacterium *Synechococcus* grown under a day-night cycle in natural irradiance. *Journal of Geophysical Research*, 100(C7), pp.13295–13307. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1029/95JC00452>.
- Stramski, D. et al., 1999. Estimation of Particulate Organic Carbon in the Ocean from Satellite Remote Sensing. *Science*, 285(5425), pp.239–242.
- Stramski, D., Bricaud, A. & Morel, A., 2001. Modeling the inherent optical properties of the ocean based on the detailed composition of the planktonic community. *Applied Optics*, 40(18), pp.2929–2945. Available at: <https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=ao-40-18-2929>.
- Stramski, D. et al., 2004. The role of seawater constituents in light backscattering in the ocean. *Progress in Oceanography*, 61(1), pp.27–56. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079661104000692>.

- Stramski, D. et al., 2008. Relationships between the surface concentration of particulate organic carbon and optical properties in the eastern South Pacific and eastern Atlantic Oceans. *Biogeosciences*, 5(1), pp.171-201. Available at: <http://www.biogeosciences.net/5/171/2008/>.
- Strathmann, R.R., 1967. Estimating the organic carbon content of phytoplankton from cell volume or plasma. *Limnology and Oceanography*, 12(3), pp.411-418.
- Sullivan, J. et al., 2013. Measuring optical backscattering in water. In A. A. Kokhanovsky, ed. *Light Scattering Reviews 7: Radiative Transfer and Optical Properties of Atmosphere and Underlying Surface*. Berlin, pp. 189-224.
- Sverdrup, H.U., 1953. On conditions for the vertical blooming of phytoplankton. *ICES Journal of Marine Science*, 18(3), pp.287-295.
- Takahashi, T. et al., 2002. Global sea-air CO₂ flux based on climatological surface ocean pCO₂, and seasonal biological and temperature effects. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 49, pp.1601-1622.
- Taylor, F.J.R. & Pollinger, U., 1987. Ecology of dinoflagellates. In F. J. R. Taylor, ed. *The biology of dinoflagellates*. London.
- Taylor, J.R. & Ferrari, R., 2010. Buoyancy and Wind-Driven Convection at Mixed Layer Density Fronts. *Journal of Physical Oceanography*, 40(6), pp.1222-1242. Available at: <http://journals.ametsoc.org/doi/abs/10.1175/2010JPO4365.1>.
- Thoning, K.W., Tans, P.P. & Komhyr, W.D., 1989. Atmospheric carbon dioxide at Mauna Loa Observatory, 2, Analysis of the NOAA/GMCC data, 1974-1985. *Journal of Geophysical Research*, 94(D6), pp.8549-8565.
- Tiselius, P. & Kuylénstierna, M., 1996. Growth and decline of a diatom spring bloom: Phytoplankton species composition, formation of marine snow and the role of heterotrophic dinoflagellates. *Journal of Plankton Research*, 18(2), pp.133-155.
- Townsend, D.W. et al., 1992. Spring phytoplankton blooms in the absence of vertical water column stratification. *Nature*, 355, pp.472-475.
- Treguer, P. et al., 1995. The Silica Balance in the World Ocean: A Reestimate. *Science*, 268(5209), pp.375-379.
- Turley, C.M. et al., 2000. Relationship between primary producers and bacteria in an oligotrophic sea - The Mediterranean and biogeochemical implications. *Marine Ecology Progress Series*, 193, pp.11-18.
- Twardowski, M.S. et al., 2001. A model for estimating bulk refractive index from the optical backscattering ratio and the implications for understanding particle composition in case I and case II waters. *Journal of Geophysical Research*, 106(2000), pp.14129-14142.
- Uitz, J. et al., 2006. Vertical distribution of phytoplankton communities in open ocean: An assessment based on surface chlorophyll. *Journal of Geophysical Research*, 111(C8005), pp.1-23. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1029/2005JC003207>.
- Uitz, J. et al., 2008. Relating phytoplankton photophysiological properties to community structure on large scales. *Limnology and Oceanography*, 53(2), pp.614-630. Available at: http://www.aslo.org/lo/toc/vol_53/issue_2/0614.html.

- Uitz, J. et al., 2010. Phytoplankton class-specific primary production in the world's oceans: Seasonal and interannual variability from satellite observations. *Global Biogeochemical Cycles*, 24(3), pp.1-19.
- Uitz, J. et al., 2012. Estimates of phytoplankton class-specific and total primary production in the Mediterranean Sea from satellite ocean color observations. *Global Biogeochemical Cycles*, 26(2). Available at: <http://doi.wiley.com/10.1029/2011GB004055>.
- Ulloa, O., Sathyendranath, S. & Platt, T., 1994. Effect of the particle-size distribution on the backscattering ratio in seawater. *Applied optics*, 33(30), pp.7070-7077. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20941259>.
- Vaillancourt, R.D. et al., 2004. Light backscattering properties of marine phytoplankton: relationships to cell size, chemical composition and taxonomy. *Journal of Plankton Research*, 26(2), pp.191-212. Available at: <http://www.plankt.oupjournals.org/cgi/doi/10.1093/plankt/fbh012>.
- Vaulot, D. et al., 1995. Growth of *Prochlorococcus*, a photosynthetic prokaryote, in the Equatorial Pacific Ocean. *Science*, 268(5216), pp.1480-1482. Available at: <https://www.jstor.org/stable/2887756>.
- Vaulot, D. & Mariz, D., 1999. Diel variability of photosynthetic picoplankton in the equatorial Pacific. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 104(C2), pp.3297-3310. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1029/98JC01333>.
- Vermote, E.F., El Saleous, N.Z. & Justice, C.O., 2002. Atmospheric correction of MODIS data in the visible to middle infrared: First results. *Remote Sensing of Environment*, 83(1-2), pp.97-111.
- Vidussi, F. et al., 2001. Phytoplankton pigment distribution in relation to upper thermocline circulation in the eastern Mediterranean Sea during winter. *Journal of Geophysical Research*, 106(C9), p.19,939-19,956.
- Vincent, W.F., 1992. The daily pattern of nitrogen uptake by phytoplankton in dynamic mixed layer environments. *Hydrobiologia*, 238, pp.37-52.
- Volk, T. & Hoffert, M.I., 1985. Ocean Carbon Pumps: Analysis of relative strengths and efficiencies in ocean-driven atmospheric CO₂ changes. In E. T. Sundquist & W. S. Broecker, eds. *The Carbon Cycle and Atmospheric CO₂: Natural Variations Archean to Present*. Washington, D. C.: Geophysical Monograph Series, pp. 99-110.
- Weiss, R.F., 1974. Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas. *Marine Chemistry*, 2, pp.203-215. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1470160X14002714%5Cn>.
- Westberry, T. et al., 2008. Carbon-based primary productivity modeling with vertically resolved photoacclimation. *Global Biogeochemical Cycles*, 22(2), pp.1-18.
- Westberry, T.K. et al., 2010. Coherence of particulate beam attenuation and backscattering coefficients in diverse open ocean environments. *Optics Express*, 18(15), p.15,419-15,425.
- Westberry, T.K. et al., 2016. Annual cycles of phytoplankton biomass in the subarctic Atlantic and Pacific Ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 30(2), pp.175-190.

- White, A.E. et al., 2017. Productivity diagnosed from the diel cycle of particulate carbon in the North Pacific Subtropical Gyre. *Geophysical Research Letters*, pp.1-9. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1002/2016GL071607>.
- Whitmire, A.L. et al., 2007. Spectral variability of the particulate backscattering ratio. *Optics Express*, 15(11), pp.7019-7031. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1029/2005JC003008>.
- Whitmire, A.L. et al., 2010. Spectral backscattering properties of marine phytoplankton cultures. *Optics Express*, 18(14), pp.15073-15093. Available at: <http://www.opticsinfobase.org/abstract.cfm?URI=oe-18-14-15073>.
- Williams, P.J. I. B. & Jenkinson, N.W., 1982. A transportable microprocessor controlled precise Winkler titration suitable for field station and shipboard use. *Limnology and Oceanography*, 27(3), pp.576-584.
- Williams, P.J.L. & Purdie, D.A., 1991. In vitro and in situ derived rates of gross production, net community production and respiration of oxygen in the oligotrophic subtropical gyre of the North Pacific Ocean. *Deep Sea Research Part A, Oceanographic Research Papers*, 38(7), pp.891-910.
- Williams, P.J.L., 1993. On the definition of plankton production terms. In W. K. Li & S. Y. Maestrini, eds. *Measurement of primary production from the molecular to the global scale*. Copenhagen: International Council for the Exploration of the Sea, pp. 9-19.
- Williams, P.J.L.B., 1998. The balance of plankton respiration and photosynthesis in the open oceans. *Nature*, 394(6688), pp.55-57.
- Williams, P.J.L.B., Morris, P.J. & Karl, D.M., 2004. Net community production and metabolic balance at the oligotrophic ocean site, station ALOHA. *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 51(11), pp.1563-1578.
- Wilson, C. & Coles, V.J., 2005. Global climatological relationships between satellite biological and physical observations and upper ocean properties. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 110(C10001), pp.1-14.
- Winn, C.D. et al., 1995. Seasonal variability in the phytoplankton community of the North Pacific Subtropical Gyre. *Global Biogeochemical Cycles*, 9(4), pp.605-620.
- Xing, X. et al., 2011. Combined processing and mutual interpretation of radiometry and fluorimetry from autonomous profiling Bio-Argo floats: Chlorophyll a retrieval. *Journal of Geophysical Research*, 116(C06020), pp.1-14. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1029/2010JC006899>.
- Xing, X. et al., 2012. Quenching correction for in vivo chlorophyll fluorescence acquired by autonomous platforms: A case study with instrumented elephant seals in the Kerguelen region (Southern Ocean). *Limnology and Oceanography: Methods*, 10, pp.483-495.
- Xing, X. et al., 2014. Seasonal variations of bio-optical properties and their interrelationships observed by Bio-Argo floats in the subpolar North Atlantic. *Journal of Geophysical Research*, 119(10), pp.7372-7388.
- Xing, X. et al., 2017. Correction of profiles of in-situ chlorophyll fluorometry for the contribution of fluorescence originating from non-algal matter. *Limnology and Oceanography: Methods*, 15(1), pp.80-93. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1002/lom3.10144>.

- Xing, X. et al., 2018. Improved correction for non-photochemical quenching of in situ chlorophyll fluorescence based on a synchronous irradiance profile. *Optics Express*, 26(19), pp.24734-24751.
- Yentsch, C.S. & Phinney, D. a., 1989. A bridge between ocean optics and microbial ecology. *Limnology and Oceanography*, 34(8), pp.1694-1705. Available at: <http://doi.wiley.com/10.4319/lo.1989.34.8.1694>.
- Zhang, X., Hu, L. & He, M.-X., 2009. Scattering by pure seawater: Effect of salinity. *Optics Express*, 17(7), pp.5698-5710.

ANNEXE A:

RECOMMANDATIONS FOR OBTAINING UNBIASED
CHLOROPHYLL ESTIMATES FROM IN SITU CHLOROPHYLL
FLUOROMETERS : A GLOBAL ANALYSIS OF WET LABS ECO
SENSORS

Correction of profiles of in-situ chlorophyll fluorometry for the contribution of fluorescence originating from non-algal matter

Xiaogang Xing,^{*1,2} Hervé Claustre,³ Emmanuel Boss,⁴ Collin Roesler,⁵ Emanuele Organelli,^{3,6} Antoine Poteau,³ Marie Barbieux,³ Fabrizio D’Ortenzio³

¹State Key Laboratory of Satellite Ocean Environment Dynamics, Second Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Hangzhou, China

²Takuvik Joint International Laboratory and Québec-Océan, Université Laval, Québec, Québec, Canada

³Laboratoire d’Océanographie de Villefranche (LOV), Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, CNRS, UMR 7093, Villefranche-sur-mer, France

⁴School of Marine Sciences, University of Maine, Orono, Maine

⁵Department of Earth and Oceanographic Science, Bowdoin College, Brunswick, Maine

⁶Plymouth Marine Laboratory, Prospect Place, The Hoe, Plymouth, UK

Abstract

In situ chlorophyll fluorometers have been widely employed for more than half a century, and to date, it still remains the most used instrument to estimate chlorophyll-a concentration in the field, especially for measurements onboard autonomous observation platforms, e.g., Bio-Argo floats and gliders. However, in deep waters (> 300 m) of some specific regions, e.g., subtropical gyres and the Black Sea, the chlorophyll fluorescence profiles frequently reveal “deep sea red fluorescence” features. In line with previous studies and through the analysis of a large data set (cruise transect in the South East Pacific and data acquired by 82 Bio-Argo floats), we show that the fluorescence signal measured by a humic-like DOM fluorometer is highly correlated to the “deep sea red fluorescence.” Both fluorescence signals are indeed linearly related in deep waters. To remove the contribution of non-algal organic matter from chlorophyll fluorescence profiles, we introduce a new correction. Rather than removing a constant value (generally the deepest chlorophyll a fluorescence value from the profile, i.e., so-called “deep-offset correction”), we propose a correction method which relies on DOM fluorometry and on its variation with depth. This new method is validated with chlorophyll concentration extracted from water samples and further applied on the Bio-Argo float data set. More generally, we discuss the potential of the proposed method to become a standard and routine procedure in quality-control and correction of chlorophyll a fluorescence originating from Bio-Argo network.

Introduction and motivation

In situ chlorophyll fluorometers have provided a simple, fast, and effective method for estimating chlorophyll-a concentration since the 1960s (Lorenzen 1966). Thanks to recent technological advances, in situ fluorometers are small (about 15 cm length and 6 cm diameter), have low power consumption (typically < 300 mW), measure at high frequency (about 1 Hz) and are relatively cheap. They have contributed significantly to our current understanding on the spatio-temporal dynamics of phytoplankton (Cullen 1982; Boss and Behrenfeld 2010). To date, they have been integrated to every oceanographic research platform such as CTD rosettes (Cullen 1982), flow-through systems (Platt 1972), moored buoys (Kinkade et al. 1999; Pettigrew and Roesler 2005), Bio-Argo floats (Boss et al. 2008; Mignot et al. 2014; Xing et al.

2014), gliders (Niewiadomska et al. 2008; Sackmann et al. 2008; Cetinić et al. 2009), and even elephant seals (Blain et al. 2013; Guinet et al. 2013).

However, understanding the significance of the signal produced by fluorometers has challenged the community since its early days (e.g., Cullen 1982; Falkowski and Kiefer 1985). On the one hand, the in vivo chlorophyll fluorescence signal is affected by sources of variability such as phytoplankton photo-physiology, nutrient status and species composition (Cullen 1982; Geider et al 1998; Proctor and Roesler 2010; MacIntyre et al. 2011). On the other hand, it can also be contaminated by other fluorescent sources such as detrital pigment (Marra and Langdon 1993) and colored dissolved organic matter (Proctor and Roesler 2010; Röttgers and Koch 2012). Separating these two sources (phytoplankton related from contamination with non-phytoplankton sources) is often difficult.

*Correspondence: xing@sio.org.cn

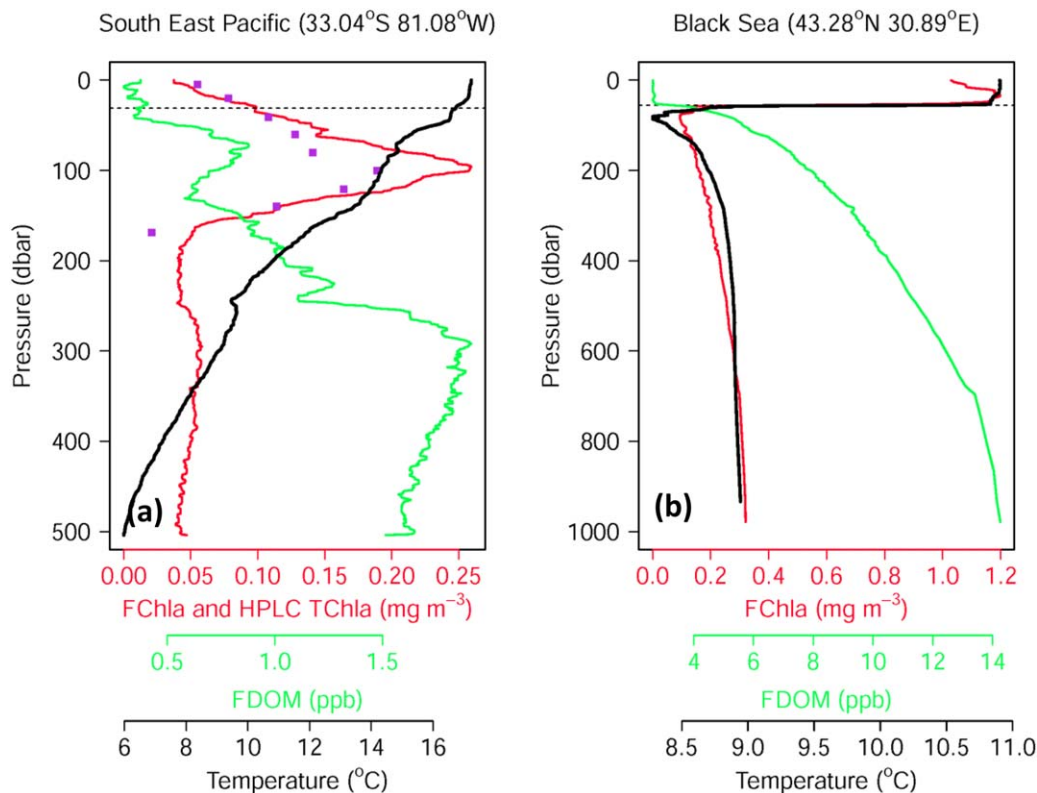


Fig. 1. Two examples of the “deep non-zero issue” of chlorophyll fluorometry, observed in (a) the South East Pacific during the BIOSOPE cruise (station St19-CTD187, 3 December 2004) and (b) by a Bio-Argo float WMO 6900807 deployed in the Black Sea (profile No. 001, 5 December 2014). The purple points represent the chlorophyll-a concentration determined by HPLC analysis. The black dashed lines represent the mixed layer depth (MLD).

Calibrated fluorometers sometimes measure non-zero values at depths where the presence of significant concentrations of phytoplankton is not expected. Previously, the non-zero deep values were considered to be due to a bias resulting from factory calibration as this was established for the sensor alone and not for the sensor mounted on the platform used for its deployment. This bias was thus simply corrected through subtracting a fixed value from the whole fluorescence profile (Schmechtig et al. 2014), generally the deepest value from the profile (e.g., Xing et al. 2011, 2014; Guinet et al. 2013). However, such dark current correction often meets a problem in some regions (e.g., some sub-tropical areas, the Arabian Sea), where the fluorescence signals display unexpected variations with depth in waters deeper than 300 m (Broenkow et al. 1983; Lewitus and Broenkow 1985; Breves et al. 2003; Claustre et al. 2008), i.e., the so-called “deep sea red fluorescence.” Figure 1 illustrates this issue in the South East Pacific (Fig. 1a) and Black Sea (Fig. 1b). The South East Pacific profile has a “curve” shape from 200 to 500 m. The profile in the Black Sea increases monotonically with depth from 70 to 1000 m. There is no doubt that for both profiles the deep-offset correction does not work, as it leads to non-zero chlorophyll values in deep waters.

The laboratory experiments and field validation of Proctor and Roesler (2010), as well as the field observations by Röttgers and Koch (2012), suggest that the fluorescent dissolved organic matter (FDOM) could contribute significantly to the signal measured by chlorophyll fluorometers. It should be noted that, the FDOM observation includes not only the dissolved organic matter, but also fluorescent non-algal particles. Although the more accurate definition should be the fluorescent colored detrital matter, we denote it here as FDOM. Given that DOM fluorometers are often deployed side-by-side with chlorophyll fluorometers, we propose here a simple method to correct in situ chlorophyll fluorescence measurements at depth. Its performance is validated with data collected during the BIOSOPE cruise (Claustre et al. 2008) in the South East Pacific and is applied to Bio-Argo floats deployed in diverse environments.

Materials and procedures

Instruments and data

We use two datasets to evaluate the method proposed below. The first dataset, used for validation of the method, is that of the “BIOSOPE” biogeochemical cruise, carried out in

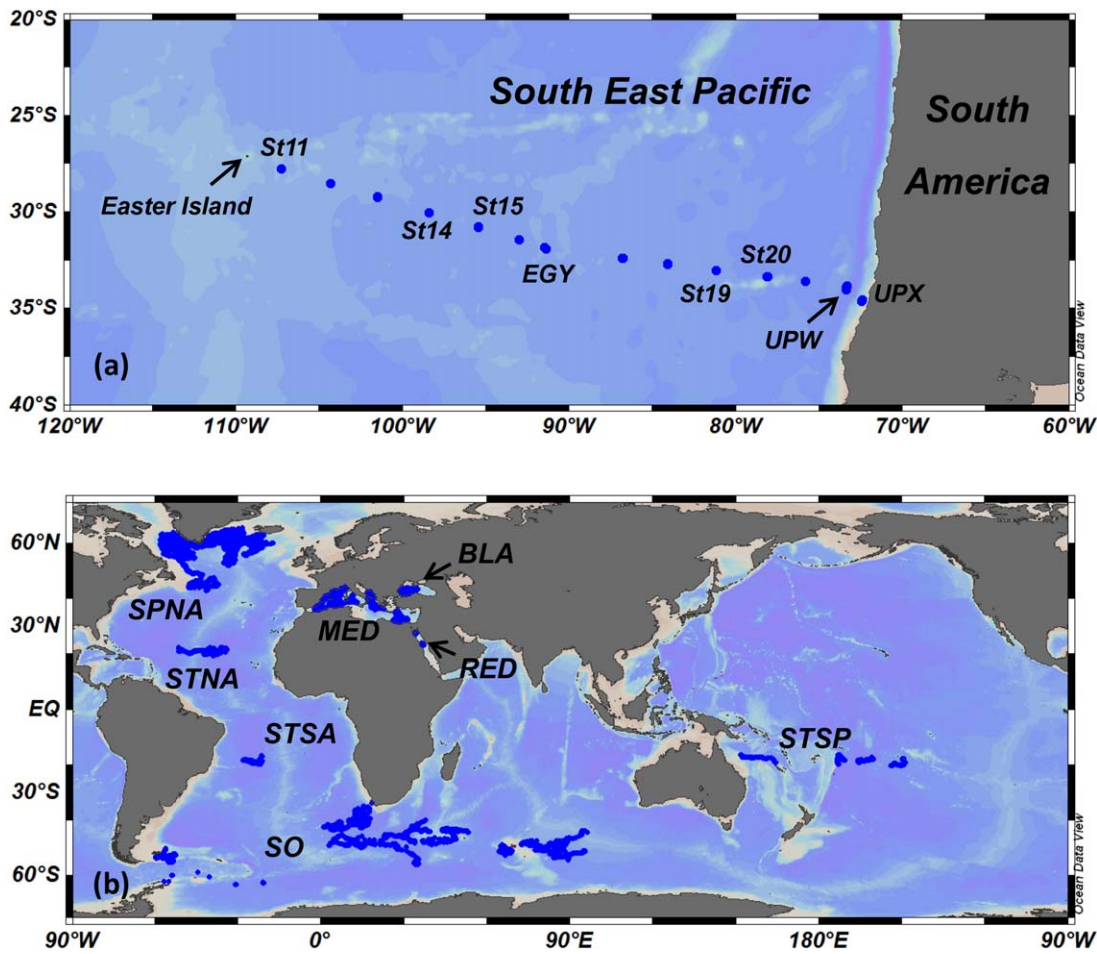


Fig. 2. (a) station map of the Leg 2 of BIOSOPE cruise in the South East Pacific, and (b) profile position map of 82 Bio-Argo floats that are deployed in diverse global waters such as: Black Sea (“BLA”), Red Sea (“RED”), Mediterranean Sea (“MED”), subpolar North Atlantic (“SPNA”), subtropical North Atlantic (“STNA”), subtropical South Atlantic (“STSA”), subtropical South Pacific (“STSP”), and the Atlantic and Indian sectors of the Southern Ocean (“SO”).

the South East Pacific Ocean during the austral summer of 2004 (Claustre et al. 2008). In this study, only data collected during Leg 2 (from the center of sub-tropical gyre to the upwelling area off Chile) are utilized (Fig. 2a), as a DOM fluorometer was not available during Leg 1. Chlorophyll fluorescence (FChla) were obtained in situ using a Chelsea Aquatracka III Chlorophyll fluorometer with excitation wavelength at 430 nm and emission wavelength at 685 nm (bandwidth 30 nm), and fluorescent dissolved organic matter (FDOM) were measured with a Wetlabs Wetstar DOM fluorometer with excitation wavelength at 370 nm and emission wavelength at 460 nm which measures the fluorescence of humic-like CDOM (Coble 1996, 2007; Nelson and Gauglitz 2016). This cruise provided discrete profiles of chlorophyll-a concentration determined by High-performance liquid chromatography (HPLC) analysis (~10 samples per profile) (Ras et al. 2008) allowing a validation of the proposed correction method.

The second dataset, used to showcase the application of the method, is a Bio-Argo database that includes data from 82 Provor CTS-4 floats designed by the NKE Instrumentation Inc. (Organelli et al. 2016). These floats had been deployed in diverse waters such as: Black Sea (2), Red Sea (2), Mediterranean Sea (30), subpolar North Atlantic (19), subtropical regions (12) (in the North Atlantic (4), South Atlantic (3), and South Pacific (5), respectively), and the Atlantic and Indian sectors of the Southern Ocean (17). All were equipped with a SeaBird CTD and a WETLabs ECO triplet sensor that includes a chlorophyll fluorometer with excitation wavelength at 470 nm and emission wavelength at 695 nm, a DOM fluorometer with excitation wavelength at 370 nm and emission wavelength at 460 nm, and a backscattering sensor at 700 nm.

Method

Our method is based on the calibration method of chlorophyll fluorometer proposed by Proctor and Roesler (2010).

They also addressed the temperature effect on the variability of dark currents of fluorometers in addition to the contribution of FDOM. It was attributed to the well-known characteristic of LEDs that emit more light in colder temperature (Mroczka 1988). However, recently built fluorometers and scattering sensors do not exhibit this temperature effect (Cetinić et al. 2009; Sullivan et al. 2013; C. Roesler unpubl.). Therefore, in this study, the temperature effect is ignored and the method of Proctor and Roesler (2010) is modified as follows:

$$DC_{cor} = DC_{meas} - DC_{dark} - DC_{FDOM} \quad (1)$$

$$DC_{FDOM} = (DC_{FDOMmeas} - DC_{FDOMdark}) * Slope_{FDOM} \quad (2)$$

Here DC_{cor} represents the corrected chlorophyll fluorescence. DC_{meas} , DC_{dark} , and DC_{FDOM} represent the measured chlorophyll-a fluorescence (hereafter called as FChla), dark current (assumed constant) and the bias due to FDOM interference, respectively. The measurements of FDOM with a DOM fluorometer are assumed to be proportional to the measurable signal with the Chla fluorometer that originated from FDOM not from in vivo phytoplankton. $DC_{FDOMmeas}$ and $DC_{FDOMdark}$ represent measured FDOM and its dark current, and $Slope_{FDOM}$ represents the fluorescence conversion factor from FDOM measured with a DOM fluorometer to FDOM measured with a chlorophyll fluorometer. Except for $Slope_{FDOM}$, all variables in Eqs. 1 and 2 are in digital counts or voltage (depending on the sensor output type). We further replaced all the values in counts/volts with their converted values in engineering units (using the manufacturer calibration), combining the two equations above:

$$FChla_{cor} = FChla_{meas} - FChla_{dark} - Slope_{FDOM} * (FDOM_{meas} - FDOM_{dark}) \quad (3)$$

Or written as:

$$FChla_{cor} = FChla_{meas} - Slope_{FDOM} * FDOM_{meas} - C \quad (3a)$$

$$C = FChla_{dark} - Slope_{FDOM} * FDOM_{dark} \quad (3b)$$

Here FChla and FDOM are in units of $mg\ m^{-3}$ and ppb, respectively. $Slope_{FDOM}$ is in units of $mg\ m^{-3}\ ppb^{-1}$. $FChla_{dark}$ and $FDOM_{dark}$ represent the departure of the factory-calibration blank from the blank value in the field for the two fluorometers, respectively.

Proctor and Roesler (2010) suggested that the dark current calibration of chlorophyll fluorometers should be conducted before in-situ measurements and on the platform it is deployed on. Such procedures, however, cannot always be performed. Our method, in addition to correcting for contamination by FDOM also provides an estimate of the dark current.

If we assume that the FDOM conversion coefficient ($Slope_{FDOM}$) is uniform for the whole water column (i.e., that the amount of contamination of the chlorophyll fluorometer

is linearly dependent on the FDOM similarly at all depth; see fig. 4 in Proctor and Roesler [2010]), and choose an appropriate depth range (e.g., 400 to 1000 m) where the chlorophyll concentration can be assumed to be zero (i.e., $FChla_{cor} = 0$), then, at those depths, Eq. 3b would provide the constant value for C, and Eq. 3a would become a simple linear equation:

$$FChla_{meas} = Slope_{FDOM} * FDOM_{meas} + C \quad (4)$$

Applying a linear regression analysis ($FChla_{meas} \sim FDOM_{meas}$), $Slope_{FDOM}$ and C are determined and can then be used to correct the whole FChla profile (Eq. 3a). In other words, this correction is extrapolated to the surface where the separation of FDOM contribution from chlorophyll fluorescence signal is, otherwise, unfeasible.

The method proposed is hereafter referred to as the FDOM-based method. To test this correction, we compare it with the classical “deep-offset correction” where the minimum FChla at depth for each profile is chosen as the constant dark current value to be subtracted from the whole FChla profile (Schmechtig et al. 2014). In other words, the deep-offset correction is based on an assumption that the non-zero FChla values in deep waters derive from a factory-calibration error in the dark current of the fluorometer or from a drift of this dark current.

Here, the statistical parameter RMSE (root mean square error) is used to quantify the effectiveness of the method, defined as:

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (A_n - P_n)^2}{N}} \quad (5)$$

Here A_n is the actual value, and P_n is the predicted value. RMSE represents the absolute deviation with the same units as A_n and P_n , N represents the number of samples. In this study, A_n represents the total chlorophyll-a concentration determined by HPLC analysis, which is regarded as the most accurate measurement of chlorophyll-a concentration to date. P_n represents the corrected [Chla] with either one of the two correction methods.

Procedures

For the FDOM-based correction method, it is essential to identify the depth range where the linear regression analysis is applied, i.e., where the actual chlorophyll fluorescence is assumed to be zero a priori. The maximum depth is defined as the maximum observation depth: 500 and 1000 m for the BIOSOPE and Bio-Argo float data, respectively. The minimum depth, hereafter called “TopDepth,” needs to be determined a priori. In this study, its determination is based on the depth where FChla reaches its “apparent minimum,” $Depth_{Fmin}$, below the mixed layer depth (MLD) in well-mixed waters or below the deep chlorophyll-a maximum in stratified waters. However, some profiles show an apparent

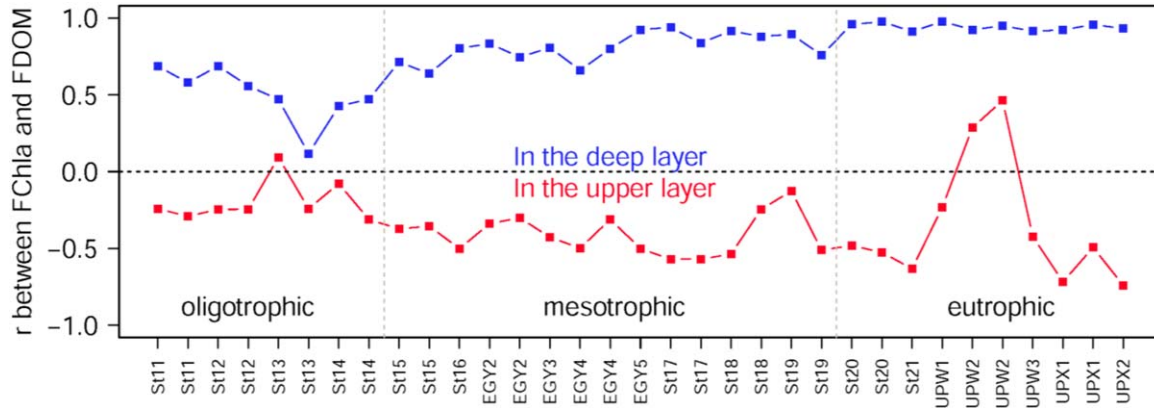


Fig. 3. Variations along the BIOSOPE longitudinal transect in the South East Pacific of correlation coefficient (r) between FChla and FDOM. The deep layer corresponds to the depth range use for retrieving the Slope_{FDOM}. The upper layer corresponds to the depth range from surface to the TopDepth.

minimum deeper than 400 m (e.g., Fig. 1a). In such situations, the linear regression is applied from 400 m or from one hundred meter deeper than the MLD, depending on which depth is larger (see Eq. 6). MLD is here determined as the depth where a density change from sea surface (at 10 m) reaches 0.125 kg m^{-3} (Monterey and Levitus 1997). Therefore, the TopDepth is determined as follows:

$$\begin{aligned} \text{TopDepth} &= \text{Depth}_{\text{Fmin}} & \text{Depth}_{\text{Fmin}} < 400 \\ \text{TopDepth} &= \max(400, (\text{MLD}+100)) & \text{Depth}_{\text{Fmin}} > 400 \end{aligned} \quad (6)$$

The correction procedures involves three steps: (1) determining the depth range for regression analysis, (2) applying a linear regression analysis between FChla and FDOM within the depth range, and (3) applying the regressed parameter to Eq. 3a in the whole profile, to retrieve the corrected FChla profile. It is noteworthy that, in practical application, there are some regions (like subpolar North Atlantic) where there is little change of FChla and FDOM in deep waters. In such cases the linear regression sometimes results in a negative Slope_{FDOM}. However, since the interference of FDOM on chlorophyll fluorometer is only expected to add to the signal, a negative Slope_{FDOM} is deemed unphysical. Thus, in such situation, the Slope_{FDOM} is assigned a value of zero, and the corresponding constant (C) become the median value of the lowest ten values.

Assessment

Deep non-zero apparent FChla and its correlation with FDOM

The profile shown as an example in Fig. 1a was observed in the eastern border of the South Pacific subtropical gyre. The FChla profile displays a curved shape below 200 m. Below the deep chlorophyll maximum (DCM), FChla decreases with depth, reaching a minimum at around 210 m. Below this minimum, the fluorescence signal increases

reaching a local minimum at a depth of 300 m and then decreases again. Compared with the chlorophyll values determined at nine discrete depths by HPLC, total chlorophyll-a concentration is similar to that measured by in vivo chlorophyll fluorescence, with the DCM located at the same depth (100 m). At 160 m, HPLC chlorophyll decreases to 0.02 mg m^{-3} and it is expected to decrease continuously with depth until reaching very close to zero. At this station the HPLC measurement cannot be used to examine the profile below 200 m. However, the FDOM signal shows a similar shape to FChla in deep waters with one peak just above the DCM depth and a relative maximum around 300 m (Fig. 1a). Below 300 m, the two fluorescence signals tightly covary over the vertical, supporting our assumption that FDOM contributes to FChla. The correlation coefficient (r) between FDOM and FChla reaches 0.76 in the TopDepth (~200 m)—500 m layer, while it is -0.51 in the surface—TopDepth layer.

For all other BIOSOPE stations, measured FChla and FDOM in deep waters are well correlated with correlation coefficients > 0.55 (except for four profiles in St13 and St14), with an average value of 0.78 (Fig. 3). Specifically, the correlation at depth is found highest in the 10 eutrophic stations in the vicinity of upwelling area (St20-UPX2, $r = 0.94$); it becomes lower in the mesotrophic waters (St15–St19, $r = 0.81$); and their correlation is lowest in the oligotrophic waters (St11–St14, $r = 0.50$). On the contrary, FChla and FDOM are quite weakly correlated in the upper layer, generally negatively and sometimes positively (average value as -0.41). This suggests both fluorescence signals have the same source of signal in deep waters while different sources for signal dominating their variability near the surface. Based on the laboratory and in situ observations (Proctor and Roesler 2010; Röttgers and Koch 2012), we assign the cause of correlation to FDOM contributing to FChla at depth. Such effect is not obvious within the euphotic layer where the chlorophyll dominates FChla, while FDOM concentration

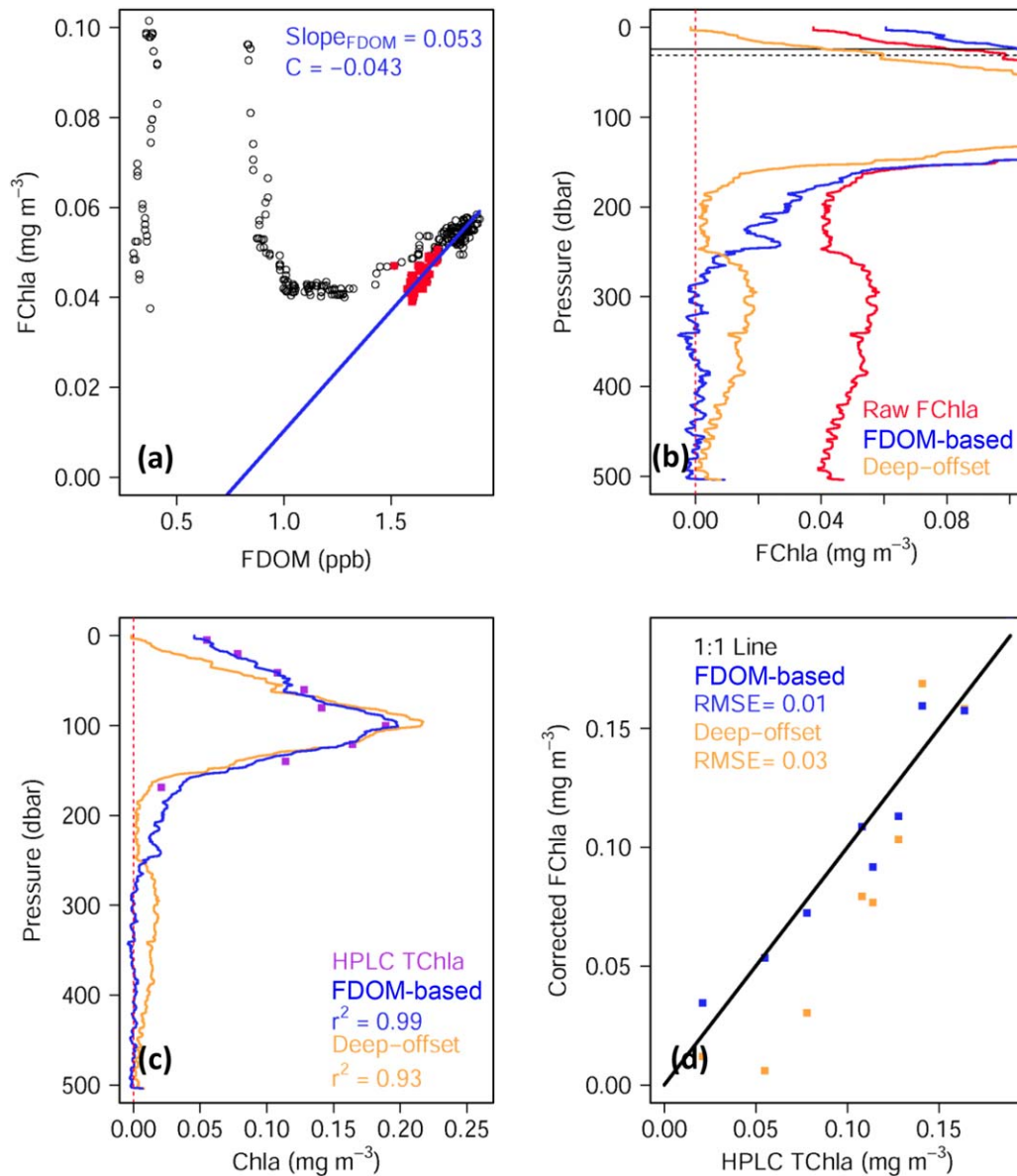


Fig. 4. Example of the FDOM-based method and its comparison with deep-offset correction, for the South East Pacific profile presented in Fig. 1a. (a) Scatter plot between FDOM and FChla, with red points represent the points for the linear regression analysis over the depth range from 400 to 500 m. (b) Dark corrected profiles by two methods. (c) Vertical profile of FChla corrected by two methods with HPLC data superimposed. (d) Scatter plot between two corrected chlorophyll-a concentration and HPLC TChla, the black line represents the 1 : 1 line.

and corresponding fluorescence is lower than at depth due, most likely, to photo-oxidation (Vodacek et al. 1997). With increasing depth, chlorophyll concentration tends to very low and FDOM concentration increase. Consequently, FDOM's contribution to FChla increases with depth, resulting in a chlorophyll fluorescence shape in deep waters that is similar to that of FDOM.

Validation of the method with HPLC

Following the method proposed above, the $\text{Slope}_{\text{FDOM}}$ and C are obtained based on a simple linear regression

(Eq. 4), and then applied to the whole apparent FChla profile to remove the contribution of FDOM and retrieve the corrected FChla. The HPLC total chlorophyll observations are used to validate the FDOM-based correction method and to compare it with the deep-offset correction (e.g., Fig. 4b). We find that the FDOM-based method works better than the other one when compared to the HPLC data. The linear correlation to HPLC improves from $r = 0.93$ to $r = 0.99$ (Fig. 4c). The change in the shape of the deep profile with FDOM-based correction is very significant although not directly validated (Fig. 4b). The deep-offset correction is incapable of

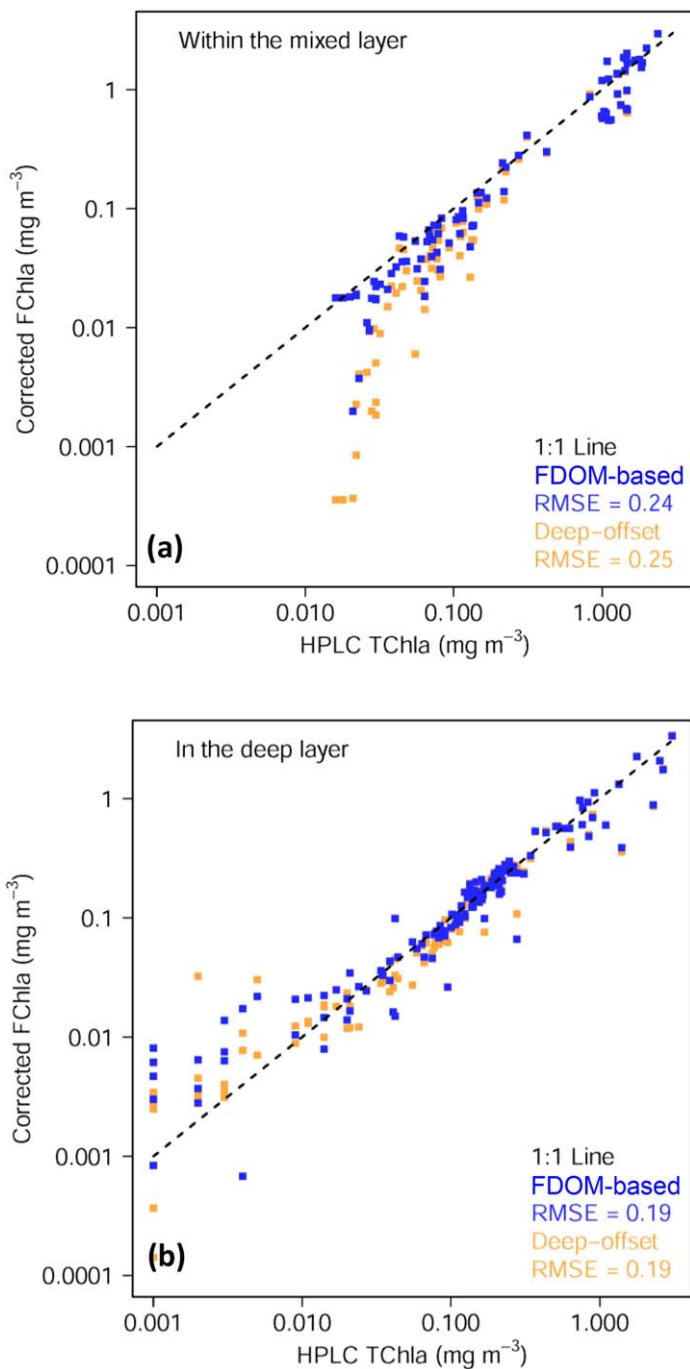


Fig. 5. Scatter plots of the corrected chlorophyll-a concentration by the two methods (FDOM-based method and deep-offset correction) and HPLC TChla for all observations of the BIOSOPE cruise (a) within the mixed layer and (b) in the deep waters (i.e., the depth range used for the linear regression analysis).

correcting the deep non-zero issue of FChla at depth. By contrast, the FDOM-based method allows the retrieval of a continuously decreasing profile with depth, which finally reduces to near zero at >280 m (Fig. 4c). Quantitatively

speaking, RMSE values are calculated as 0.032 and 0.012 mg m^{-3} for the deep-offset correction and FDOM-based method, respectively (Fig. 4d).

In what follows we find that the contamination effect of FDOM on FChla is not only significant at depth, but often also near the surface. In surface waters (within the mixed layer), especially in the low-chlorophyll a regime ($< 0.1 \text{ mg Chla m}^{-3}$) of the subtropical gyre, the FDOM-based method allows a better retrieval of Chla concentration than the deep-offset correction as highlighted by Fig. 5a. This is confirmed by results presented in Table 1 where the deep-offset correction retrieves negative FChla for four profiles and values not different from zero for another four. By contrast the FDOM-based correction provides negative values in two cases only. Note that part of the discrepancy that still remains with HPLC data once the FDOM-based correction has been applied likely arise from non-photochemical quenching (NPQ), a phenomena whereby phytoplankton exposed to significant radiance exhibit a decrease in fluorescence per chlorophyll concentration (not addressed in this article, but see Xing et al. 2012). At depth (below the mixed layer) the correction has expectedly less impact than in surface water, yet slight improvements are observed using this correction method (Fig. 5b, see RMSE and r^2 coefficient).

It should be noted that, not only NPQ, but also other several factors could drive differences between Chla fluorescence and HPLC-determined chlorophyll-a concentration, including changes in community composition, particularly the relative abundance of cyanobacteria vs. eukaryotes, and physiological variation in specific absorption and quantum yield. It means that, it is very difficult to completely and accurately assess the correction method, only based on the matchup between corrected FChla and HPLC Chla. In the current article we are focused on correcting the *shape* of the FChla profile ignoring the important issue of the uncertainties in absolute calibration of chlorophyll fluorometers (e.g., Cullen, 1982). We are actively working on a manuscript that will address it in general and in particular in the context of profiling floats (Roesler et al., in prep.).

The derived $\text{Slope}_{\text{FDOM}}$ displays significant variability along the BIOSOPE transect (Table 1). It is lowest in the oligotrophic waters of the gyre center, with an average value as only 0.005; in mesotrophic waters associated with the eastern border of the gyre, its averaged value increases up to 0.02, while in the eutrophic waters associated with the upwelling, $\text{Slope}_{\text{FDOM}}$ varies around an average value of 0.04.

Application to Bio-Argo floats data

Following the above validation, the FDOM-based method is applied to the Bio-Argo dataset. We first determine whether FChla at depth is driven by FDOM by computing their respective gradients with depth. The depth-gradients of FChla and

Table 1. Comparison between the results of deep-offset correction and FDOM-based method applied to the data of BIOSOPE cruise in the South East Pacific.

Station	CTD	Slope _{FDOM}	FChla _{surf} * (deep-offset)	FChla _{surf} * (CDOM-based)	RMSE† (deep-offset)	RMSE† (FDOM-based)
St11	121	0.006	0.002	0.013	0.015	0.023
St11	122	0.007	0.001	0.014	0.015	0.022
St12	125	0.010	-0.001	0.015	0.012	0.021
St12	126	0.009	-0.001	0.015	0.010	0.017
St13	129	0.002	0.003	0.002	0.018	0.017
St13	130	0.003	-0.001	0.001	0.020	0.021
St14	133	0.002	0.009	0.009	0.024	0.024
St14	134	0.005	0.003	0.009	0.022	0.024
St15	137	0.008	0.030	0.038	0.018	0.022
St15	138	0.006	0.021	0.027	0.043	0.045
St16	140	0.015	0.058	0.079	0.020	0.022
EGY2	146	0.010	0.063	0.072	0.018	0.021
EGY2	147	0.008	0.021	0.028	0.032	0.034
EGY3	155	0.011	0.031	0.041	0.019	0.022
EGY4	162	0.009	0.049	0.059	0.022	0.025
EGY4	163	0.007	0.016	0.020	0.030	0.032
EGY5	171	0.020	0.043	0.067	0.011	0.017
St17	178	0.037	0.056	0.100	0.015	0.024
St17	179	0.030	0.041	0.076	0.023	0.033
St18	180	0.028	0.030	0.059	0.051	0.059
St18	183	0.022	0.040	0.063	0.027	0.035
St19	186	0.025	0.022	0.043	0.016	0.023
St19	187	0.053	-0.002	0.061	0.012	0.032
St20	190	0.046	0.253	0.276	0.038	0.043
St20	191	0.042	0.237	0.249	0.064	0.064
St21	194	0.032	0.104	0.125	0.051	0.058
UPW1	199	0.043	0.449	0.471	0.724	0.741
UPW2	204	0.032	1.143	1.119	0.409	0.395
UPW2	205	0.037	0.380	0.355	0.324	0.308
UPW3	211	0.048	0.556	0.574	0.313	0.319
UPX1	213	0.036	0.528	0.527	0.389	0.389
UPX1	214	0.035	0.526	0.536	0.178	0.182
UPX2	220	0.026	0.315	0.311	0.278	0.278

*FChla surface values (< 5 m) (units mg m⁻³) corrected by two methods (deep-offset correction and FDOM-based method).

†RMSE (Root Mean Square Error) (units mg m⁻³) between FChla corrected by two methods (deep-offset correction and FDOM-based method) and HPLC TChla for each profile.

FDOM (from the TopDepth [Eq. 6] to 1000 m) of all 82 floats (the median value is chosen for each float) are compared in Fig. 6. Among them, the two floats of the Black Sea show the strongest depth-gradients, followed by the subtropical regions. For other regions the depth-gradient values at depth are small, especially in the Mediterranean Sea (Table 2). Overall a good linear relationship is found between the depth-gradients of FChla and FDOM for all floats ($r^2 = 0.97$), the determination coefficient becomes 0.49 when the Black Sea is excluded.

A striking example of the application of FDOM-based correction method to a profile acquired in the Black Sea can be observed by comparing Fig. 1b vs. Fig. 7. This profile exhibits an apparent deep minimum around 70 m, and then increases from 70 to 1000 m. FDOM is distributed in a similar way from 70 to 1000 m (Fig. 1b). After the application of the FDOM-correction the corrected FChla values from 70 to 1000 m are around zero (Fig. 7b). By contrast, the deep-offset correction method does not remove the red fluorescence in deeper waters.

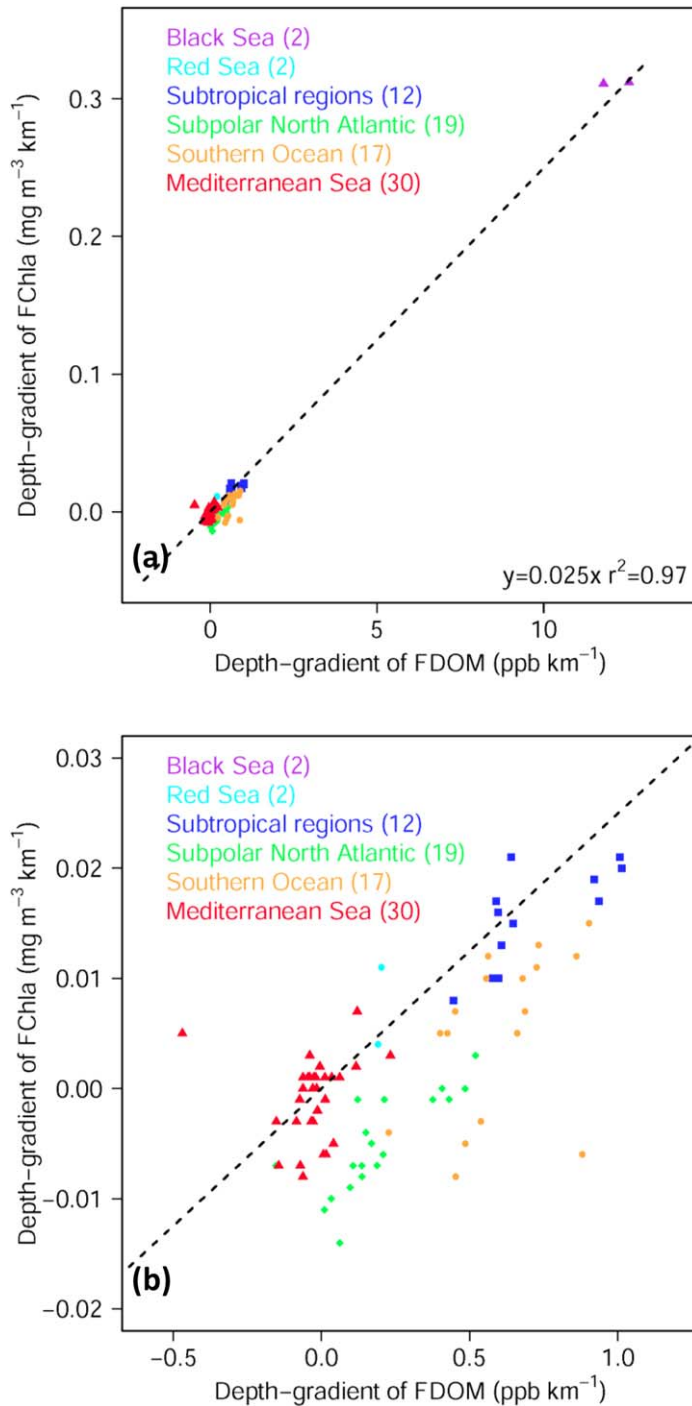


Fig. 6. Scatter plots of the depth-gradients of FChla and depth-gradients of FDOM of all 82 Bio-Argo floats with the black dashed line representing the linearly regressed line ($y = 0.025x$, $r^2 = 0.97$). Each point represents the averaged value of all profiles observed by each float.

Discussion

Potential source of deep sea red fluorescence

“Deep sea red fluorescence” signal was first observed with the chlorophyll-*a* fluorometer in the oxygen minimum zone

(OMZ) of the eastern tropical Pacific where in vivo phytoplankton biomass was expected to be close to zero during the VORTEX experiment (Broenkow et al. 1983; Lewitus and Broenkow 1985). This signal was found to be related to the bacterial activity. In the OMZ of Arabian Sea, Breves et al. (2003) observed a similar phenomenon and found that the deep red fluorescence had a similar vertical shape to DOM fluorescence. Afterwards, Claustre et al. (2008) noticed that such a deep red fluorescence also appeared in the subtropical South Pacific and it was clearly associated with suboxic conditions. Recently, Röttgers and Koch (2012) reported that, the deep sea red fluorescence was related to heterotrophic bacteria which could be detected in absorption and fluorescence measurement of DOM. Most previous observations were from the tropics and subtropics, and seemed to be related to OMZ and bacterial activity. Our results exhibit large $\text{Slope}_{\text{FDOM}}$ values in the subtropical areas and typical OMZ regions (the Black Sea and Red Sea) (Table 2), suggesting that the main source of deep sea red fluorescence is probably related to heterotrophic bacteria. However, it cannot be concluded that the deep sea red fluorescence is emitted by bacteria, as the DOM probably co-varies with microbial concentration (Nelson et al. 1998), especially for the humic-like FDOM (Jørgensen et al. 2011; De La Fuente et al., 2014). On a global scale it has been observed that the humic-like FDOM signal (typical emission wavelengths above 400 nm) was significantly correlated with microbial activity, while the amino acid-like DOM fractions (typical emission wavelengths lower 400 nm) were linked to newly produced DOM in surface waters (Jørgensen et al. 2011; Nelson and Gauglitz 2016).

Moreover, both in situ and lab experiments identified dissolved and particulate organic matters as able to fluoresce in the red band leading to potential interference in the fluorometry-based retrieval of chlorophyll-*a* concentration (Herbland 1978; Parker 1981; Marra and Langdon 1993; Proctor and Roesler 2010; Twiss 2011; Goldman et al. 2013; Kring et al. 2014). In this study, the remarkable distinctions of $\text{Slope}_{\text{FDOM}}$ between regions (Table 2) indicates that, probably the different colored detrital matter (CDM) or DOM components have distinct fluorescence quantum yields, or that bacteria played a more important role than CDM in the deep sea red fluorescence, or both.

Vertical variations of $\text{Slope}_{\text{FDOM}}$

The new FDOM-based method relies on the assumption that the $\text{Slope}_{\text{FDOM}}$ is invariant in the whole profile. As mentioned above, $\text{Slope}_{\text{FDOM}}$ represents the ratio between two FDOM signals (one measured with the chlorophyll fluorometer, the other with the DOM fluorometer). Given changes in FDOM composition (bacteria, non-algal particles, and/or different CDM components) and hence its fluorescence characteristics, the conversion coefficient is expected to vary in time and space (including in the vertical). Indeed the

Table 2. Averaged depth-gradient of FChla (units $\text{mg m}^{-3} \text{ km}^{-1}$), depth-gradient of FDOM (units ppb km^{-1}) and $\text{Slope}_{\text{FDOM}}$ in different regions of Bio-Argo dataset, including the Black Sea (“BLA”), Red Sea (“RED”), Mediterranean Sea (“MED”), subpolar North Atlantic (“SPNA”), subtropical North Atlantic (“STNA”), subtropical South Atlantic (“STSA”), subtropical South Pacific (“STSP”), and the Atlantic and Indian sectors of the Southern Ocean (“SO”).

Region	Depth-gradient of FChla	Depth-gradient of FDOM	$\text{Slope}_{\text{FDOM}}$	Profile Num	Magnitude of correction in ML*
BLA	0.312	12.29	0.025 ± 0.001	115	3.34%
RED	0.007	0.195	0.022 ± 0.016	79	49.58%
MED	-0.002	-0.023	0.007 ± 0.013	2642	19.10%
SPNA	-0.006	0.147	0.009 ± 0.042	2214	6.92%
STNA	0.018	0.919	0.018 ± 0.011	375	18.40%
STSA	0.014	0.631	0.022 ± 0.012	380	45.27%
STSP	0.016	0.580	0.024 ± 0.009	423	39.99%
SO	0.012	0.647	0.014 ± 0.033	1738	9.73%

Each value represents the averaged values of all profiles observed by several floats in the same region.

*The Magnitude of correction (%) in the mixed layer signifies the relative difference between the FDOM-based corrected FChla profile and raw FChla profile.

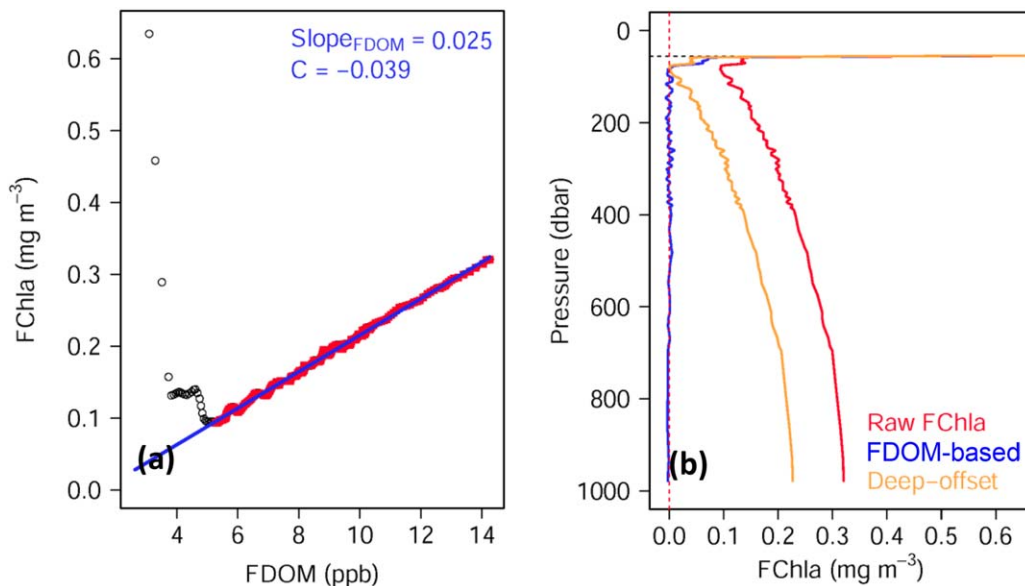


Fig. 7. Example of the FDOM-based method and its comparison with deep-offset correction, for the Black Sea profile presented in Fig. 1b. (a) Scatter plot between FDOM and FChla, with red points represent the points for the linear regression analysis over the depth range from 83.5 to 978.5 m (b) Vertical profile of FChla corrected by two methods.

derived $\text{Slope}_{\text{FDOM}}$ varies with different waters through the BIOSOPE transect (Fig. 3b) and varies between diverse oceanic regions explored with the Bio-Argo dataset (from 0.005 to 0.04).

The variability at depth of $\text{Slope}_{\text{FDOM}}$ can be demonstrated from one profile also measured in the eastern border of the South Pacific subtropical gyre (near to the profile displayed in Fig. 1a). For such a profile, although the deep FChla signal appeared related to FDOM (comparing Fig. 8a,c), some abnormal negative values appears in the

corrected FChla profile. This is because both fluorescence signals are not linearly related at depth with some points markedly below the regressed line (Fig. 8b). It is noteworthy that these over-corrected FChla data correspond to very high FDOM. This suggests the observed high FDOM values represent another water mass with high FDOM and different FDOM composition, resulting in change of $\text{Slope}_{\text{FDOM}}$ in the vertical. Despite this variability the FDOM-based method provides an improvement when compared to the deep-offset correction (Fig. 8c,d).

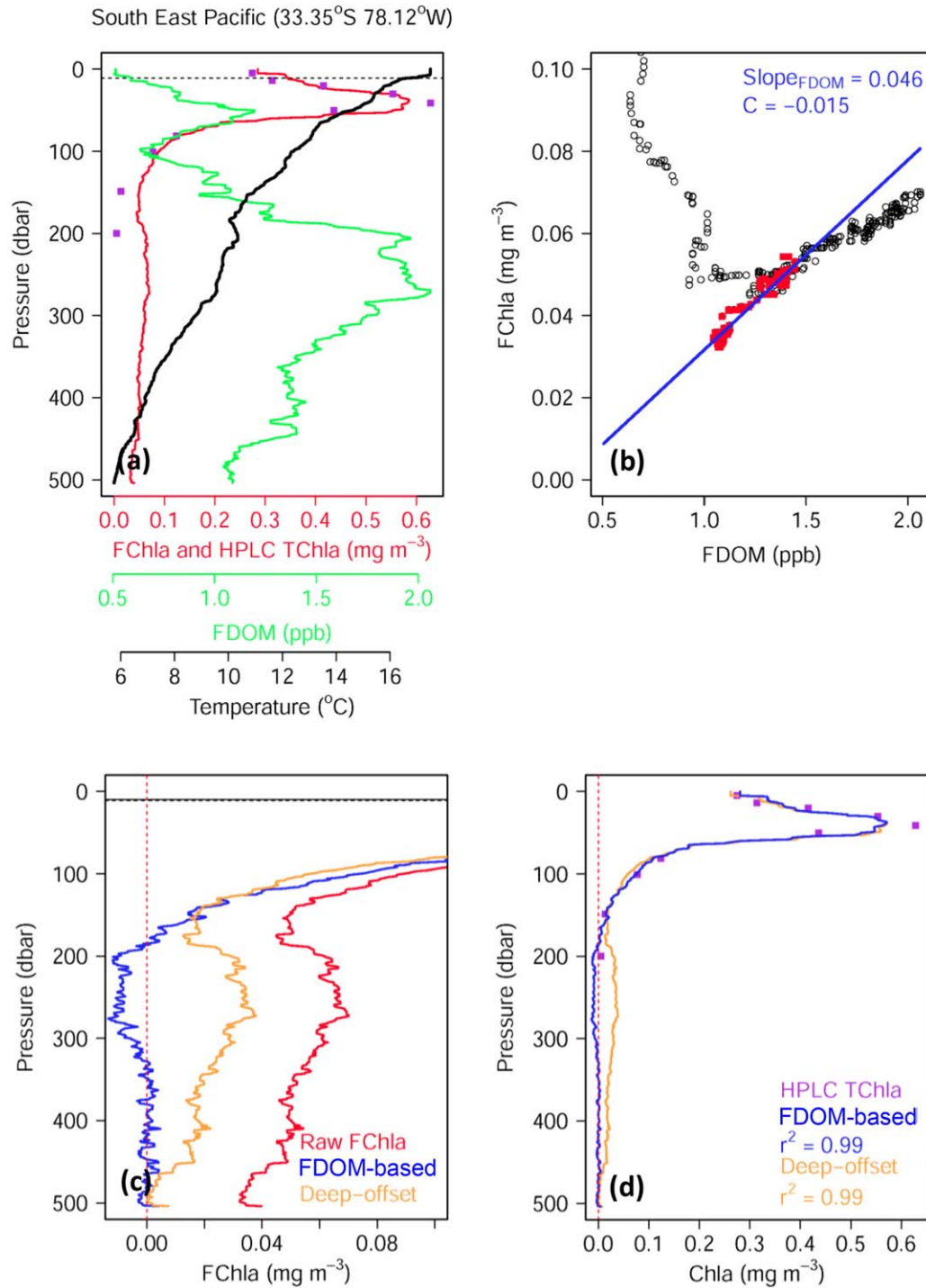


Fig. 8. Example of the FDOM-based method and its comparison with deep-offset correction in the case of a varying FDOM vs. FChla over the depth range for a station in the South East Pacific sampled during the BIOSOPE cruise (station: St20-CTD190, 4 December 2004) **(a)** vertical profile of FDOM, FChla, and temperature **(b)** scatter plot between FDOM and FChla, with red points represent the points for the linear regression analysis over the depth range from 400 to 500 m. **(c)** detail of the dark corrected profiles by two methods at depth **(d)** Vertical profile of FChla corrected by two methods with HPLC data superimposed.

Table 3. Averaged RMSE (units mg m^{-3}) of deep-offset correction vs. minimum-offset method, taking the profiles of FDOM-based method as the reference.

Region	RMSE (deep-offset)	RMSE (minimum-offset)
Black Sea	0.102 ± 0.016	0.006 ± 0.009
Red Sea	0.008 ± 0.011	0.003 ± 0.007
Mediterranean Sea	0.004 ± 0.011	0.005 ± 0.009
Subpolar North Atlantic	0.007 ± 0.013	0.006 ± 0.010
Subtropical North Atlantic	0.013 ± 0.014	0.004 ± 0.014
Subtropical South Atlantic	0.010 ± 0.012	0.003 ± 0.011
Subtropical South Pacific	0.011 ± 0.004	0.004 ± 0.001
Southern Ocean	0.010 ± 0.012	0.005 ± 0.010
BIO SOPE (St11-St14)	0.004 ± 0.006	0.002 ± 0.001
BIO SOPE (St15-St19)	0.007 ± 0.002	0.004 ± 0.002
BIO SOPE (St20-UPX2)	0.010 ± 0.003	0.010 ± 0.003

Operational real time and delayed mode quality control procedures of Bio-Argo dataset

The increase in FChla with water depth does not occur everywhere (Fig. 6 and Table 2). In many high latitude regions as well as the Mediterranean Sea, FChla does not display this issue. It means that the deep-offset correction method is applicable in these waters. This has implications for real time quality control processing of Bio-Argo FChla data, a fundamental step of the Argo data management system (Wong et al. 2015). In these regions the deep-offset correction could be applied (Schmechtig et al. 2014) in the real time quality control procedure, and the FDOM-based method could be applied in the delayed-mode quality control procedure, examining the depth-gradients of FChla and FDOM to provide a better estimate of chlorophyll fluorometry (if available).

A significant number of Bio-Argo floats, however, measure FChla but no FDOM. For these floats, first the depth-gradients of FChla should be examined. If the values are negligible (e.g., $< 0.01 \text{ mg m}^{-3} \text{ km}^{-1}$), it means the deep-offset correction would be valid for the dark correction. If not, one could apply an alternative method, hereafter called minimum-offset method as follows: First, find the FChla minimum at depth and use it as the value of the Offset; Second, subtract this value from the whole FChla profile (as with the deep-offset correction); Last, assume FChla is zero below the minimum of FChla.

In Table 3, RMSE values for deep-offset correction and minimum-offset method are compared, taking the FDOM-based corrected FChla profiles as the reference. The minimum-offset correction method performs better than the deep-offset correction method. The difference varies according to the region. Since higher depth-gradient of FChla and $\text{Slope}_{\text{FDOM}}$ mean more remarkable “deep non-zero issue,” the error of offset correction at depths reaches its maximum in the Black Sea

($\sim 0.1 \text{ mg m}^{-3}$), and is also very high in the subtropical gyres ($\sim 0.011 \text{ mg m}^{-3}$), while it is the lowest in the Mediterranean Sea and subpolar North Atlantic (corresponding to lowest depth-gradient FChla). By contrast, the minimum-offset method at depths generally has only a low error as $\sim 0.004 \text{ mg m}^{-3}$.

It is noteworthy that the minimum-offset method only resolves the issue of deep red fluorescence to some extent. First, it provides the same profile as the deep-offset correction above the minimum of FChla, thus the very low even negative surface values may appear in some specific regions (e.g., the subtropical waters), as shown and discussed in the Assessment section. Second, it may not work well for some profiles with curved shape, once the minimum of FChla appears around the maximum observation depth (bottom of “curve”) as shown in Figs. 1a, 8c. A comparison between deep-offset correction and minimum-offset method for BIO-SOPE data is also presented in Table 3. The improvement is obvious in oligotrophic waters (St11–St14), whereas there is almost no change between the two methods in the eutrophic waters (St20-UPX2) because the minimum of FChla generally appears around 500 m.

Comments and recommendations

Based on previous studies and the observations analyzed here, a novel correction method for in situ chlorophyll fluorometry is proposed to better estimate the shape of FChla, and resolve the “deep non-zero issue” of apparent FChla in some specific regions. Here are some recommendations on processing the chlorophyll fluorescence data:

1. The correction of FChla based on FDOM improves FChla retrieval, especially in regions with high variations of FDOM in deep waters. Thus a DOM fluorometer is recommended to be deployed together with a chlorophyll fluorometer. This is especially critical for the retrieval of accurate FChla in sub-tropical areas where significant FChla and FDOM gradients are recorded at depth.
2. To retrieve more accurately the correction coefficient, $\text{Slope}_{\text{FDOM}}$, it is better to record the FChla and FDOM in a large depth range for linear regression analysis. Thus the maximum observation depth is recommended to be at least as deep as 1000 m.
3. In the case of floats without DOM fluorometer or without valid FDOM measurement, the depth-gradients of FChla could be examined first. If they are negligible ($< 0.01 \text{ mg m}^{-3} \text{ km}^{-1}$), the deep-offset correction is still useful. If not, one should consider FChla as zero below its minimum (i.e., the so-called minimum-offset method). Minimum values should be recorded for a range of profiles to obtain the statistic of the minimum, and, assuming the sensor does not drift, use a robust value over the life of the float.

References

- Blain, S., S. Renaut, X. Xing, H. Claustre, and C. Guinet. 2013. Instrumented elephant seals reveal the seasonality in chlorophyll and light-mixing regime in the iron-fertilized Southern Ocean. *Geophys. Res. Lett.* **40**: 6368–6372. doi:[10.1002/2013GL058065](https://doi.org/10.1002/2013GL058065)
- Breves W., R. Heuermann, and R. Reuter. 2003. Enhanced red fluorescence emission in the oxygen minimum zone of the Arabian Sea. *Ocean Dyn.* **53**: 86–97. doi:[10.1007/s10236-003-0026-y](https://doi.org/10.1007/s10236-003-0026-y)
- Broenkow, W. W., A. J. Lewitus, M. A. Yarbrough, and R. T. Krenz. 1983. Particle fluorescence and bioluminescence distributions in the eastern tropical Pacific. *Nature* **302**: 329–331. doi:[10.1038/302329a0](https://doi.org/10.1038/302329a0)
- Boss, E., D. Swift, L. Taylor, P. Brickley, R. Zaneveld, S. Riser, M. J. Perry, and P. G. Strutton. 2008. Observations of pigment and particle distributions in the western North Atlantic from an autonomous float and ocean color satellite. *Limnol. Oceanogr.* **53**: 2112–2122. doi:[10.4319/lo.2008.53.5_part_2.2112](https://doi.org/10.4319/lo.2008.53.5_part_2.2112)
- Boss, E., and M. Behrenfeld. 2010. In situ evaluation of the initiation of the North Atlantic phytoplankton bloom. *Geophys. Res. Lett.* **37**: L18603. doi:[10.1029/2010GL044174](https://doi.org/10.1029/2010GL044174)
- Cetinić, I., G. Toro-Farmer, M. Ragan, C. Oberg, and B. H. Jones. 2009. Calibration procedure for Slocum glider deployed optical instruments. *Opt. Express* **17**: 15420–15430. doi:[10.1364/OE.17.015420](https://doi.org/10.1364/OE.17.015420)
- Claustre, H., A. Sciandra, and D. Vaultot. 2008. Introduction to the special section: Bio-optical and biogeochemical conditions in the South East Pacific in late 2004 - the BIOSOPE program. *Biogeosciences* **5**: 679–691. doi:[10.5194/bg-5-679-2008](https://doi.org/10.5194/bg-5-679-2008)
- Coble, P. G. 1996. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Mar. Chem.* **51**: 325–346. doi:[10.1016/0304-4203\(95\)00062-3](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00062-3)
- Coble, P. G. 2007. Marine optical biogeochemistry: The chemistry of ocean color. *Chem. Rev.* **107**: 402–418. doi:[10.1021/cr050350+](https://doi.org/10.1021/cr050350+)
- Cullen, J. J. 1982. The deep chlorophyll maximum: Comparing vertical profiles of chlorophyll a. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **9**: 791–803. doi:[10.1139/f82-108](https://doi.org/10.1139/f82-108)
- De La Fuente, P., C. Marrasé, A. Canepa, X. Antón Álvarez-Salgado, M. Gasser, N. M. Fajar, C. Romera-Castillo, and J. L. Pelegrí. 2014. Does a general relationship exist between fluorescent dissolved organic matter and microbial respiration? – the case of the dark equatorial Atlantic Ocean. *Deep-Sea Res. I* **89**: 44–55. doi:[10.1016/j.dsr.2014.03.007](https://doi.org/10.1016/j.dsr.2014.03.007)
- Falkowski, P., and D. A. Kiefer. 1985. Chlorophyll a fluorescence in phytoplankton: Relationship to photosynthesis and biomass. *J. Plankton Res.* **7**: 715–731. doi:[10.1093/plankt/7.5.715](https://doi.org/10.1093/plankt/7.5.715)
- Geider, R. J., H. L. MacIntyre, and T. Kana. 1998. A dynamic regulatory model of phytoplankton acclimation to light, nutrients, and temperature. *Limnol. Oceanogr.* **43**: 679–694. doi:[10.4319/lo.1998.43.4.0679](https://doi.org/10.4319/lo.1998.43.4.0679)
- Goldman, E. A., E. M. Smith, and T. L. Richardson. 2013. Estimation of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) and photosynthetic activity of estuarine phytoplankton using a multiple-fixed-wavelength spectral fluorometer. *Water Res.* **47**: 1616–1630. doi:[10.1016/j.watres.2012.12.023](https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.12.023)
- Guinet, C., and others. 2013. Calibration procedures and first data set of Southern Ocean chlorophyll-a profiles collected by elephant seal equipped with a newly developed CTD-fluorescence tags. *Earth Syst. Sci. Data* **5**: 15–29. doi:[10.5194/essd-5-15-2013](https://doi.org/10.5194/essd-5-15-2013)
- Herbland, A. 1978. The soluble fluorescence in the open sea: Distribution and ecological significance in the Equatorial Atlantic Ocean. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* **32**: 275–284.
- Jørgensen, L., C. A. Stedmon, T. Kragh, S. Markager, M. Middelboe, and M. Søndergaard. 2011. Global trends in the fluorescence characteristics and distribution of marine dissolved organic matter. *Mar. Chem.* **126**: 139–148. doi:[10.1016/j.marchem.2011.05.002](https://doi.org/10.1016/j.marchem.2011.05.002)
- Kinkade, C. S., J. Marra, T. D. Dickey, C. Langdon, D. E. Sigurdson, and R. Weller. 1999. Diel bio-optical variability in the Arabian Sea as observed from moored sensors. *Deep-Sea Res. II* **45**: 1813–1832. doi:[10.1016/S0967-0645\(99\)00045-4](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(99)00045-4)
- Kring, S. A., S. E. Figary, G. L. Boyer, S. B. Watson, and M. R. Twiss. 2014. Rapid in situ measures of phytoplankton communities using the bbe FluoroProbe: Evaluation of spectral calibration, instrument intercompatibility, and performance range. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **71**: 1087–1095. doi:[10.1139/cjfas-2013-0599](https://doi.org/10.1139/cjfas-2013-0599)
- Lewitus, A. J., and W. W. Broenkow. 1985. Intermediate depth pigment maxima in oxygen minimum zones. *Deep-Sea Res.* **32**: 1101–1115. doi:[10.1016/0198-0149\(85\)90065-2](https://doi.org/10.1016/0198-0149(85)90065-2)
- Lorenzen, C. 1966. A method for the continuous measurement of in vivo chlorophyll concentration. *Deep-Sea Res.* **13**: 223–227. doi:[10.1016/0011-7471\(66\)91102-8](https://doi.org/10.1016/0011-7471(66)91102-8)
- MacIntyre, H. L., E. Lawrenz, and T. L. Richardson. 2011. Taxonomic discrimination of phytoplankton by spectral fluorescence, p. 129–169. *In* D. J. Suggett, O. Prasil, and M. A. Borowitzka [eds.], *Chlorophyll a fluorescence measurements in aquatic sciences: Methods and applications*. Springer.
- Marra, J. and C. Langdon. 1993. An evaluation of an in situ fluorometer for the estimation of chlorophyll a. Technical Report LDEO-93-1. Lamont-Doherty Earth Observatory, Palisades, 41 p.
- Mignot, A., H. Claustre, J. Uitz, A. Poteau, F. D’Ortenzio, and X. Xing. 2014. Understanding the seasonal dynamics of phytoplankton biomass and DCM in oligotrophic environments: A Bio-Argo float investigation. *Global Biogeochem. Cycles* **28**: 856–876. doi:[10.1002/2013GB004781](https://doi.org/10.1002/2013GB004781)
- Monterey, G., and S. Levitus. 1997. Seasonal variability of mixed layer depth for the world ocean. NOAA Atlas NESDIS 14, 100p. Natl. Oceanic and Atmos. Admin.

- Mroccka, J. 1988. Temperature stabilization of light-emitting diode radiation. *J. Phys. E, Sci. Instrum.* **21**: 306–309. doi:[10.1088/0022-3735/21/3/014](https://doi.org/10.1088/0022-3735/21/3/014)
- Nelson, N. B., D. A. Siegel, and A. F. Michaels. 1998. Seasonal dynamics of colored dissolved material in the Sargasso Sea. *Deep-Sea Res. I* **45**: 931–957. doi:[10.1016/S0967-0637\(97\)00106-4](https://doi.org/10.1016/S0967-0637(97)00106-4)
- Nelson, N. B., and J. M. Gauglitz. 2016. Optical signatures of dissolved organic matter transformation in the global ocean. *Front. Mar. Sci.* **2**: 118. doi:[10.3389/fmars.2015.00118](https://doi.org/10.3389/fmars.2015.00118)
- Niewiadomska, K., H. Claustre, L. Prieur, and F. D’Ortenzio. 2008. Submesoscale physical-biogeochemical coupling across the Ligurian current (northwestern Mediterranean) using a bio-optical glider. *Limnol. Oceanogr.* **53**: 2210–2225. doi:[10.4319/lo.2008.53.5_part_2.2210](https://doi.org/10.4319/lo.2008.53.5_part_2.2210)
- Organelli, E., and others. 2016. A novel near real-time quality-control procedure for radiometric profiles measured by Bio-Argo floats: Protocols and performances. *J. Atmos. Oceanic Technol.* **33**: 937–951. doi:[10.1175/JTECH-D-15-0193.1](https://doi.org/10.1175/JTECH-D-15-0193.1)
- Parker, R. R. 1981. A note on the so-called “soluble fluorescence” of chlorophyll a in natural waters. *Deep-Sea Res. A* **28**: 1231–1235. doi:[10.1016/0198-0149\(81\)90059-5](https://doi.org/10.1016/0198-0149(81)90059-5)
- Pettigrew, N. R., and C. S. Roesler. 2005. Implementing the Gulf of Maine Ocean Observing System (GoMOOS). *IEEE proceedings of Oceans ‘05 (Europe)*, Brest France, p. 1234–1241.
- Platt, T. 1972. Local phytoplankton abundance and turbulence. *Deep-Sea Res.* **19**: 183–187. doi:[10.1016/0011-7471\(72\)90029-0](https://doi.org/10.1016/0011-7471(72)90029-0)
- Proctor, C. W., and C. S. Roesler. 2010. New insights on obtaining phytoplankton concentration and composition from in situ multispectral Chlorophyll fluorescence. *Limnol. Oceanogr. Methods* **8**: 695–708. doi:[10.4319/lom.2010.8.695](https://doi.org/10.4319/lom.2010.8.695)
- Ras, J., J. Uitz, and H. Claustre. 2008. Spatial variability of phytoplankton pigment distributions in the Subtropical South Pacific Ocean: Comparison between in situ and modelled data. *Biogeosciences* **5**: 353–369. doi:[10.5194/bg-5-353-2008](https://doi.org/10.5194/bg-5-353-2008)
- Röttgers, R., and B. P. Koch. 2012. Spectroscopic detection of a ubiquitous dissolved pigment degradation product in subsurface waters of the global ocean. *Biogeosciences* **9**: 2585–2596. doi:[10.5194/bg-9-2585-2012](https://doi.org/10.5194/bg-9-2585-2012)
- Sackmann, B. S., M. J. Perry, and C. C. Eriksen. 2008. Sea-glider observations of variability in daytime fluorescence quenching of chlorophyll-a in Northeastern Pacific coastal waters. *Biogeosci. Discuss.* **5**: 2839–2865. doi:[10.5194/bgd-5-2839-2008](https://doi.org/10.5194/bgd-5-2839-2008)
- Schmechtig C., H. Claustre, A. Poteau, and F. D’Ortenzio. 2014. Bio-Argo quality control manual for the Chlorophyll-A concentration, Version 1.0, 16 p. Available from <http://doi.org/10.13155/35385>
- Sullivan, J., M. Twardowski, J. Zaneveld, and C. Moore. 2013. Measuring optical backscattering in water, p. 189–224. *In* A. A. Kokhanovsky [eds.], *Light Scattering Reviews 7: Radiative Transfer and Optical Properties of Atmosphere and Underlying Surface*. Springer.
- Twiss, M. R. 2011. Variations in chromophoric dissolved organic matter and its influence on the use of pigment-specific fluorimeters in the Great Lakes. *J. Great Lakes Res.* **37**: 124–131. doi:[10.1016/j.jglr.2010.11.011](https://doi.org/10.1016/j.jglr.2010.11.011)
- Vodacek, A., N. V. Blough, M. D. DeGrandpre, E. T. Peltzer, and R. K. Nelson. 1997. Seasonal variation of CDOM and DOC in the Middle Atlantic Bight: Terrestrial inputs and photooxidation. *Limnol. Oceanogr.* **42**: 674–686. doi:[10.4319/lo.1997.42.4.0674](https://doi.org/10.4319/lo.1997.42.4.0674)
- Wong, A., R. Keeley, T. Carval, and the Argo Data Management Team. 2015. Argo quality control manual for CTD and trajectory data. Version 3.0, 56 p. Available from <http://dx.doi.org/10.13155/33951>
- Xing, X., A. Morel, H. Claustre, D. Antoine, F. D’Ortenzio, A. Poteau, and A. Mignot. 2011. Combined processing and mutual interpretation of radiometry and fluorimetry from autonomous profiling Bio-Argo Floats: Chlorophyll a retrieval. *J. Geophys. Res.* **116**: C06020. doi:[10.1029/2010JC006899](https://doi.org/10.1029/2010JC006899)
- Xing, X., H. Claustre, S. Blain, F. D’Ortenzio, D. Antoine, J. Ras, and C. Guinet. 2012. Quenching correction for in vivo chlorophyll fluorescence acquired by autonomous platforms: A case study with instrumented elephant seals in the Kerguelen region (Southern Ocean). *Limnol. Oceanogr. Methods* **10**: 483–495. doi:[10.4319/lom.2012.10.483](https://doi.org/10.4319/lom.2012.10.483)
- Xing, X., H. Claustre, J. Uitz, A. Mignot, A. Poteau, and H. Wang. 2014. Seasonal variations of bio-optical properties and their interrelationships observed by Bio-Argo floats in the subpolar North Atlantic. *J. Geophys. Res. Oceans* **119**: 7372–7388. doi:[10.1002/2014JC010189](https://doi.org/10.1002/2014JC010189)

Acknowledgments

This article is a contribution to the Remotely Sensed Biogeochemical Cycles in the Ocean (remOcean) project, funded by the European Research Council (grant agreement 246777), to the ATLANTOS EU project (grant agreement 2014-633211) funded by H2020 program, to the French Bio-Argo project funded by CNES-TOSCA, to the French “Equipement d’avenir” NAOS project (ANR J11R107-F), to the NASA OBB program supporting the integration of optical sensors on SOCCOM floats (NNX14AP49G), to the Project of State Key Laboratory of Satellite Ocean Environment Dynamics, Second Institute of Oceanography (SOEDZZ1601), and to the National Natural Science Foundation of China (41476159). We thank two anonymous reviewers for helping us significantly improve an earlier version of this manuscript.

Conflict of Interest

None declared.



Submitted 25 April 2016

Revised 4 August 2016

Accepted 12 September 2016

Associate editor: Tammi Richardson

Recommendations for obtaining unbiased chlorophyll estimates from in situ chlorophyll fluorometers: A global analysis of WET Labs ECO sensors

Collin Roesler ^{1,*} Julia Uitz,² Hervé Claustre,² Emmanuel Boss,³ Xiaogang Xing,⁴ Emanuele Organelli,^{2,5} Nathan Briggs ², Annick Bricaud,² Catherine Schmechtig,⁶ Antoine Poteau,² Fabrizio D’Ortenzio,² Josephine Ras,² Susan Drapeau,¹ Nils Haëntjens,³ Marie Barbieux²

¹Department of Earth and Oceanographic Science, Bowdoin College, Brunswick, Maine

²Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris06, CNRS, Observatoire Océanologique de Villefranche (OOV), Laboratoire d’Océanographie de Villefranche (LOV), Villefranche-sur-Mer, France

³School of Marine Sciences, University of Maine, Orono, Maine

⁴State Key Laboratory of Satellite Ocean Environment Dynamics, Second Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Hangzhou, China

⁵Plymouth Marine Laboratory, Plymouth, United Kingdom

⁶Sorbonne Universités, UPMC Université, Paris 06, CNRS, UMS 3455, OSU Ecce-Terra, Paris, France

Abstract

Chlorophyll fluorometers provide the largest in situ global data set for estimating phytoplankton biomass because of their ease of use, size, power consumption, and relatively low price. While in situ chlorophyll *a* (Chl) fluorescence is proxy for Chl *a* concentration, and hence phytoplankton biomass, there exist large natural variations in the relationship between in situ fluorescence and extracted Chl *a* concentration. Despite this large natural variability, we present here a global validation data set for the WET Labs Environmental Characterization Optics (ECO) series chlorophyll fluorometers that suggests a factor of 2 overestimation in the factory calibrated Chl *a* estimates for this specific manufacturer and series of sensors. We base these results on paired High Pressure Liquid Chromatography (HPLC) and in situ fluorescence match ups for which non-photochemically quenched fluorescence observations were removed. Additionally, we examined match-ups between the factory-calibrated in situ fluorescence and estimates of chlorophyll concentration determined from in situ radiometry, absorption line height, NASA’s standard ocean color algorithm as well as laboratory calibrations with phytoplankton monocultures spanning diverse species that support the factor of 2 bias. We therefore recommend the factor of 2 global bias correction be applied for the WET Labs ECO sensors, at the user level, to improve the global accuracy of chlorophyll concentration estimates and products derived from them. We recommend that other fluorometer makes and models should likewise undergo global analyses to identify potential bias in factory calibration.

Quantifying the distribution and variability in global phytoplankton biomass is a challenge that has been attempted for nearly a century using a range of approaches. The earliest studies incorporated cell enumeration (Booth 1993) and determination of water color (Wernand and Van Der Woerd

*Correspondence: croesler@bowdoin.edu

This article was published online on 4 May 2017. An omission was subsequently identified in the acknowledgments. This notice is included in the online and print versions to indicate that both have been corrected 17 May 2017.

This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

2010). Later studies relied on the uniqueness of the pigment chlorophyll *a* (Chl) to identify the presence and concentration of phytoplankton, although the relationship between Chl and cell carbon varies tremendously between species and within species as a function of environmental conditions (Banse 1977; Geider 1987; Cloern et al. 1995) and growth phases (Riemann et al. 1989; Geider et al. 1997). Despite the uncertainty in Chl as a proxy for phytoplankton biomass, the fact that all phytoplankton have Chl and only phytoplankton have Chl has led to its ubiquity and resilience as a biomass proxy with general acceptance. But sometimes forgotten are aspects of the uncertainty due to natural variations in phytoplankton carbon to Chl ratio. The optical

characteristics of the Chl molecule enable the quantification of the in situ concentration via its distinct absorption (Lorenzen 1967) and fluorescence (Holm-Hansen et al. 1965) features in extracts of natural samples. Further, the in vivo absorption and fluorescence properties are easily monitored with in situ absorption meters (Davis et al. 1997; Boss et al. 2013; Roesler and Barnard 2013) and Chl fluorometers (e.g., Lorenzen 1966; Falkowski and Kiefer 1985), respectively. Chl fluorescence measurements are easy and economical to collect, which has given rise to increased numbers of fluorometers deployed around the world on a variety of platforms. Often overlooked is that the ratio of fluorescence to Chl concentration, the quantity required for sensor calibration, varies as a function of species, photoacclimation, nutrient limitation and acclimation, growth phase, and non-photochemical quenching (NPQ). The challenges lie in the details of the measurements and the assumptions of the chain of proxies between what is measured and what is actually phytoplankton biomass (Cullen 1982).

Recent technological advances have reduced sensor size, power requirements, and cost, enabling deployment from autonomous platforms, including underway inline systems, moorings, profiling floats, gliders, and Autonomous Underwater Vehicles (AUVs). With strong input from the community, the quality control on these sensors has improved substantially so that side-by-side deployments provide replicated values within uncertainty levels reported by factory specifications (e.g., D'Ortenzio et al. 2010; Briggs et al. 2011; IOCCG 2011; Xing et al. 2012; Schmechtig et al. 2015). One aspect of sensor deployment protocols is the collection and HPLC analysis of discrete water samples adjacent to and synchronous with sensor observations. HPLC analysis of total Chl concentration [Chl], is the community-accepted validation product (e.g., Claustre et al. 2004). Furthermore, the comparison between HPLC-derived [Chl] and in situ calibrated Chl fluorescence is the most robust and rigorous way for community-wide validation to be implemented (e.g., direct calibration as in Lavigne et al. 2012; merging of a large HPLC-fluorescence database for a posteriori calibration of fluorescence profiles using a neural network approach as in Sauzède et al. 2015). However, direct fluorescence to HPLC comparisons are not straight forward. In vivo phytoplankton fluorescence is quenched (reduced) following exposure to high light by a phenomenon reported as NPQ (Huot and Babin 2011). Hence fluorescence values used for calibration need to be taken either at low light or corrected for the quenching effect. In addition, it has been reported that chlorophyll fluorometers also excite Colored Dissolved Organic Matter (CDOM) fluorescence (e.g., Proctor and Roesler 2010), which can be a significant bias at high CDOM concentration (e.g., Black Sea, river plumes) or at depth where chlorophyll is zero but CDOM concentration can be high (e.g., Xing et al. 2017).

As the number of deployments increases and the number of point-by-point validations is presented at scientific

meetings and workshops, we have become aware of an apparent bias in the calibrated Chl fluorescence values observed globally using WET Labs ECO series Chl fluorometers. The bias appears regardless of the source of data used for validation, including HPLC and other validation data sources such as ocean color (e.g., Boss et al. 2008), radiometry (e.g., Xing et al. 2011), red peak absorption line height (e.g., Roesler and Barnard 2013). Most critically, we observe the bias *after* correction for or removal of NPQ and CDOM fluorescence contamination of in situ Chl fluorescence observations. In this article, we describe the sources of uncertainty, provide evidence for the bias, quantify the bias, and make recommendations to the community of users so as to both improve the accuracy and reduce the uncertainty in global estimates of Chl concentration and hence phytoplankton biomass. We also propose that while this bias was identified for a specific make and model series of in situ fluorometers (e.g., WET Labs ECO series), similar biases may exist in other commercially available in situ Chl fluorometers. Each manufacturer independently determines a factory-specific calibration standard, which may or may not correspond to the global mean. We recommend that each sensor make/model undergo a comparable global analysis as was performed here.

Data and analysis

Principles of in vivo fluorometric Chl analysis

Regardless of manufacturer, in vivo chlorophyll fluorometers are all designed around common principles (Huot and Babin 2011) which are presented here in simplified terms. Briefly, a volume of water is illuminated with an excitation light source (typically in the blue-green region of the spectrum which stimulates absorption by either Chl or photosynthetic accessory pigments), the phytoplankton within that target volume absorb the excitation energy and fluoresce red light energy within a narrow spectral band. A fraction of that emitted energy from the target volume is detected by the sensor. The detected energy is reported in raw analog or digital form in relative units (volts or digital counts), and this signal is calibrated with a standard to convert the output into concentration units of (mg Chl m⁻³) or equivalent. The differences between manufacturers lie with the configuration of the target volume, the lamp source, the detector, and the calibration standard. Commercial fluorometers typically target fluorescence by the Chl *a* molecules in photosystem II, for which the peak fluorescence emission is approximately 685 nm, although not all Chl *a* is in photosystem II. The underlying theory behind the measurement is that the intensity of the measured Chl fluorescence (F_{Chl} [$\mu\text{mol photons fluoresced m}^{-3}\text{s}^{-1}$]) is given by

$$F_{\text{Chl}} = \Phi_F \int_{400}^{750} E(\lambda) * a_{\text{Chl}}^*(\lambda) * \text{Chl} d\lambda \quad (1)$$

where $E(\lambda)$ ($\mu\text{mol photons m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{nm}^{-1}$) is the available spectral scalar irradiance at wavelength λ (nm), the sensor

excitation irradiance, $a_{\text{Chl}}^*(\lambda)$ is the spectral Chl-specific absorption coefficient ($\text{m}^2 \text{mgChl}^{-1}$), Φ_F ($\mu\text{mol photons fluoresced} / [\mu\text{mol photons absorbed}]^{-1}$) is the fluorescence quantum yield, and the product is integrated over the photosynthetically available radiation (PAR) range from 400 nm to 750 nm. For a Chl fluorometer, the equation is rearranged to solve for the Chl concentration:

$$\text{Chl} = \frac{F_{\text{Chl}}}{\Phi_F \int_{400}^{750} E(\lambda) a_{\text{Chl}}^*(\lambda) d\lambda} \quad (2)$$

Assumptions for in vivo fluorometric Chl analysis

In reality, the terms in the ratio of Eq. 2 are not quantitatively measured. Only a fraction of the total fluorescence is detected. The Chl-specific absorption coefficient, while constant and known for extracted Chl (Jeffrey and Humphrey 1975), is neither constant nor known a priori for living cells due to variations in cellular pigment concentration, packaging, and pigment composition (Morel and Bricaud 1981; Bricaud et al. 1983). The quantum yield of fluorescence is likewise not constant and varies with phytoplankton composition, light history, and other environmental and physiological factors (Falkowski and Kiefer 1985; Mitchell and Kiefer 1988; Sosik and Mitchell 1991; Greene et al. 1994; Falkowski and Kolber 1995; Vassiliev et al. 1995; Babin et al. 1996; Behrenfeld and Kolber 1999; Parkhill et al. 2001; Kruskopf and Flynn 2006; Richardson et al. 2010). The underlying assumptions for in vivo fluorescence to be linearly related to [Chl] is that the excitation energy, E , is saturating and constant among measurements (Neale et al. 1989), and that both the Chl-specific absorption coefficient and the quantum yield of fluorescence are constant, their product is constant or they linearly covary with fluorescence. With these assumptions, the intensity of the measured fluorescence is proportional to the [Chl]. The proportionality constant, which is essentially the spectrally integrated product of Chl-specific absorption and fluorescence quantum yield, is determined by calibration. Calibrations are performed by measuring the in vivo fluorescence and extracted [Chl] for a dilution series of phytoplankton (a standard curve). Thus the two sources of uncertainty in this approach are (1) the variability in the Chl-specific absorption and (2) the variability in the fluorescence quantum yield. There is no consensus on what calibration standard should be used to enable global comparisons amongst fleets of deployed Chl fluorometers and between manufacturers (Table 1).

Observations of calibration bias in WET Labs, ECO Chl fluorometers

Paired HPLC and in situ Chl fluorescence

We assembled a data base of paired discrete HPLC total [Chl] analyses and in situ Chl fluorescence observations, collected with WET Labs ECO-series digital Chl fluorometers (F_{Chl}) deployed on shipboard profiling packages, underway flow through systems, moorings, and profiling floats (Table 1). Because a significant source of variability in the

fluorescence quantum yield is due to NPQ, and since there is no community consensus on correction, we selected our paired observations to exclude fluorescence observations that were located at depths and/or times for which PAR exceeded $200 \mu\text{Ein m}^{-2} \text{s}^{-1}$, a value at which quenching is observed to exceed 10% reduction in in vivo fluorescence (Marra and Langdon 1993; Morrison 2003; Morrison and Goodwin 2010; Seródio and Lavaud 2011; Xing et al. 2012; Roesler and Barnard 2013). That said, we recognize that a majority of in vivo fluorescence observations are impacted by NPQ because they are collected (1) during daylight hours, (2) in the upper part of the euphotic zone above the level of light saturation and/or (3) in regions of potential iron limitation (Falkowski and Kolber 1995; Claustre et al. 1999; Behrenfeld and Boss 2006; Behrenfeld et al. 2006; Sackmann et al. 2008; Lavigne et al. 2012; Guinet et al. 2013; Roesler and Barnard 2013; Cetinić et al. 2015; Sauzède et al. 2015; Swart et al. 2015). However, uncorrected quenched in vivo fluorescence is not a robust proxy for [Chl], yielding significantly underestimated [Chl] values; quenched fluorescence observations should be utilized only after robust correction for NPQ is applied. The uncertainty associated with NPQ is not an issue of calibration but of a light-dependent physiological response that is not the goal of this analysis.

The point-by-point comparisons for paired HPLC Chl and in situ factory-calibrated Chl fluorescence observations yield large scatter in the data distribution (Fig. 1A). While this particular data set represents observations made with one model series from one manufacturer, the data spread is comparable to those observed with any make/model of in situ fluorometer. The global data set might leave the impression that there is sufficient uncertainty in the relationship to negate the utility of in situ fluorometry for quantification of phytoplankton biomass. However, when data sets are restricted spatially and/or temporally, the linearity of the relationship between the factory-calibrated in vivo fluorescence-derived Chl and the HPLC-derived total Chl strengthens significantly and the variability reduces, however, the regional slopes remain quite variable (Fig. 1B). Here, we define the ratio between the factory-calibrated in vivo fluorescence-derived Chl and the HPLC-derived Chl as the dimensionless “slope factor.” This is not to be confused with the calibration slope obtained from laboratory standard curve analyses of raw fluorescence and extracted Chl that has units ($\text{digital counts} [\text{mg Chl m}^{-3}]^{-1}$) (Figure 1)).

A regional analysis of the slope factor demonstrates that it varies from approximately 1 in the Arabian Sea coastal upwelling region to greater than 6 in the Southern Ocean province south of New Zealand (Fig. 2). The observed regional differences in the slope factor cluster around biogeochemical provinces. Following the approach of Longhurst (1998), a number of authors have utilized synchronous satellite-based observations of the state and climatological physical and biological properties to define biogeographic

Table 1. Location and dates of observational programs that contributed to the global analysis. The slope factor (factory calibrated Chl/HPLC Chl) is derived by regression with \pm 95% confidence limits on the regression. Uncertainty propagation for global statistics calculated following JCGM (2008). Associated Longhurst biogeographical province numbers in parentheses taken from http://www.marineplan.es/ES/fichas_kml/biogeog_prov.html. Entries ordered by latitude ranges N to S.

Project/ cruise	Oceanic province (Longhurst province)	Lat/Lon ranges		Dates	Slope factor (HPLC)	Citation(s)
MALINA	Arctic Ocean (27)	71N	127W	Jul 2007	1.27±2.01	Coupel et al. (2015)
NAB08	Iceland Basin (25)	60–62N	25–28W	May 2008	1.70±0.51	Cetinić et al. (2015)
					2.60±0.78*	
GEOVIDE	Subarctic Atlantic	56–60N	27–39W	Jun 2014	4.15±0.46	unpublished results†
NAT-LAS	Ocean (24)	58N	51W	May 2013		
Bio-ArgoMED	Western	41–44N	7–12E	May 2015	1.62±0.28	unpublished results†
BOUSSOLE	Mediterranean (43)	43N	8E	Jul 2013		Antoine et al. (2008)
DEWEX		42N	5E	Feb–Apr 2013		Lavigne et al. (2015)
MOOSE		41–42N	5–6E	Jul 2014		D’Ortenzio et al. (2014)
						Lavigne et al. (2015)
Bio-ArgoMED	Eastern	34–38N	19–29E	May 2015	1.72±0.23	unpublished results†
BOUM	Mediterranean (43)	34N	33E	Jun 2008		Crombet et al. (2011)
SS286	Arabian Sea	18–21N	67–70E	Mar 2011	2.15±1.59	Do Rosário Gomes et al. (2014);
	offshore gyre (32)	21–22N	66–70E		1.04±0.15	Thibodeau et al. (2014)
	Monsoonal upwelling (22)					
OUTPACE	South Pacific Ocean (51)	19S	165–171W	Mar 2015	2.80±0.81	unpublished results†
SOCLIM	South Indian Ocean (52)	43–53S	52–72E	Jan 2015	3.46±0.35	unpublished results†
SOCCOM	Southern Ocean (23, 53)	39–68S	13E–144E	Mar 2014–Mar 2016	6.44±1.31	Schuller et al. (2015);
						Boss and Haëntjens (2016)
	Global				2.63±0.29	
	Data set mean				2.15	
	Data set median				4.00±0.48	
	Areally-averaged mean					

*Three models of fluorometers were used on the NAB08 cruise; FLNTU and ECOBFL2 both exhibited a slope factor of 1.7, while the ECOTriplet exhibited a slope factor of 2.6.

†HPLC method as in Ras et al. (2008).

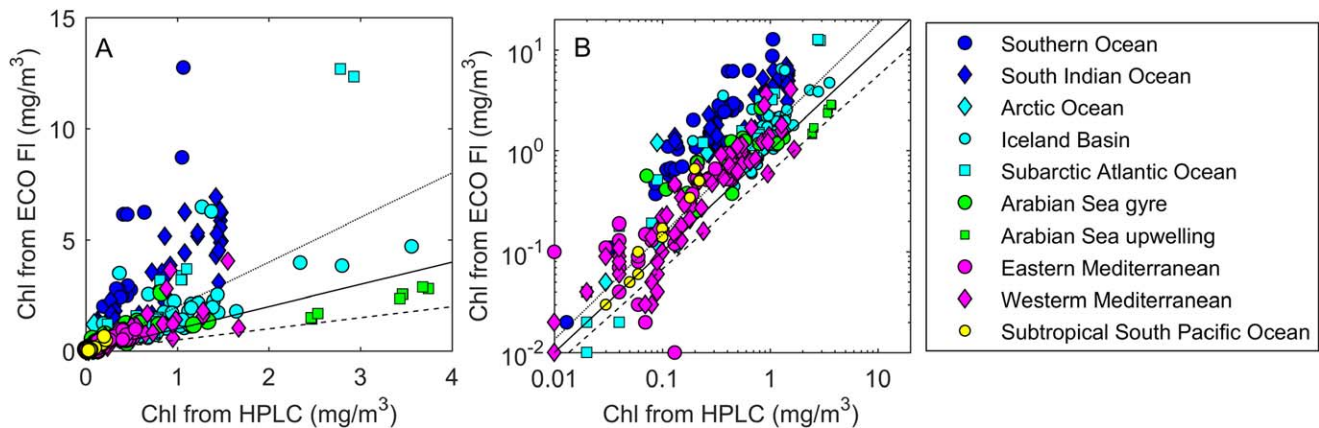


Fig. 1. Regression between factory-calibrated in vivo chlorophyll fluorescence observations from WET Labs ECO sensors and paired HPLC total Chl samples for the regions described in Table 1 on (A) linear and (B) log scales. Lines indicate slope factors of 0.5 (dash), 1 (solid), and 2 (dotted).

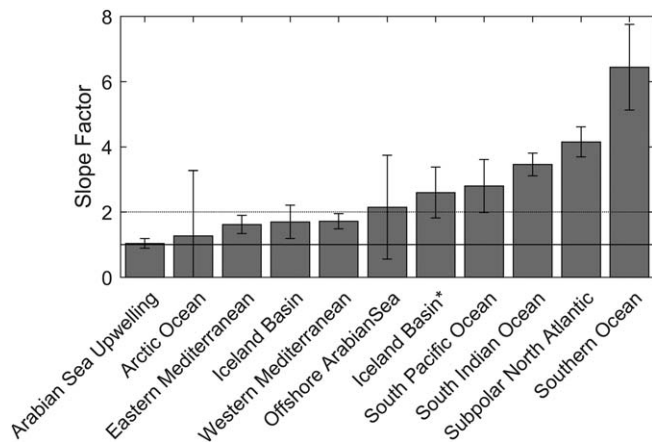


Fig. 2. Mean slope factors derived from observations of paired HPLC and in situ Chl fluorescence from major oceanographic regions (Table 1). Error bars indicate 95% confidence limits on slope from linear regression of all observations within each region. Lines indicate slope factors of 1 (solid) and 2 (dotted).

provinces (Banse and English 2000; Oliver and Irwin 2008; D’Ortenzio and Ribera D’Alcalà 2009). A comparison of the province-specific slope factor values and the biogeographic provinces proposed by Oliver and Irwin (2008) indicates that there is a strong correlation between the slope factor values and these independently-determined provinces. The Arctic Ocean, Iceland basin, Mediterranean Sea, and Arabian Sea upwelling zone all have slope factors within the range of 1.2–1.7 and are all characterized by similar biogeochemical provinces. The oligotrophic waters of the South Pacific and the monsoonal gyre province in the Arabian Sea (as defined by Longhurst 2006), are similar on province scales and have slightly higher slope factors, 2.15–2.80. Finally, the subpolar Indian, Atlantic, and Southern Oceans have increasingly higher slope factors, from 3.46 to 6.44. All are characterized by mixtures of three polar biogeochemical provinces, although the Southern Ocean sampled by SOCCOM profiling float deployment cruises is dominated by only one of the three polar provinces.

Only two of the sampled oceanic provinces have slope factors between 1 and 1.5, four have slope factors between 1.5 and 2.5, and the remaining four have slope factors in excess of 2.5. The median and mean slope factor values for this data set are 2.15 and 2.63, respectively. However, these statistics equally weight the slope factors without accounting for the global distribution and the spatial extent of the observations. A better statistic is to use the province definitions and province areas described by Longhurst (2006) to compute an areally-averaged slope factor. For this data set, that yields a value of 4.00 ± 0.48 , with the sampled provinces representing approximately 40% of the global province area. An examination of the sampled vs. non-sampled provinces suggests this value to be heavily weighted by large slope factors the high latitudes. More paired observations in the tropical and

subtropical gyre regions, which exhibit lower slope values and have larger areal coverages lowers the global areally averaged value to 2. This suggests that the in situ fluorometric estimate of Chl obtained by WET Labs ECO fluorometers using the factory-provided calibration overestimates Chl throughout most of the ocean by a factor of 2, however, the polar regions diverge from the global median by at least a factor of 4 in the subarctic Atlantic and 6 in the Southern Ocean. Globally, the median slope factor suggests there is a factor of 2 overestimation of Chl on which regional variations of the fluorescence-to-Chl ratio are superimposed.

Additional supporting observations of bias: Paired radiometry and in situ fluorescence from Biogeochemical-Argo floats

At the time of deployment, most of the Biogeochemical-Argo floats are associated with a Conductivity Temperature Depth (CTD)-rosette cast aiming at acquiring reference data for validation and/or calibration of the various sensors. For the Chl fluorometer, HPLC determination of [Chl], represents the reference calibration measurement. However, while such calibrations typically hold for the time and location of the deployment, they might become less valid with time as the float explores new waters and different seasons. Changes in environmental factors (nutrient availability, light regime, temperature), possibly associated with modifications in the structure of phytoplankton communities, likely affect the relationship between fluorescence and [Chl] cached in the initial reference calibration. Acquisitions of long Biogeochemical-Argo time series (up to 4–5 yr) are clearly a program’s objective to make it cost-effective. It is therefore necessary to develop novel approaches to assess changes in the sensor calibration over time or to quantify the natural variations in the fluorescence to Chl ratio that occur seasonally and regionally over the lifetime of individual floats (Boss et al. 2008).

For Biogeochemical-Argo floats equipped with both a Chl fluorometer and radiometer acquiring downwelling irradiance at 490 nm, Xing et al. (2011) proposed a self-consistent “radiometric” calibration method of the fluorescence profile in [Chl]. The approach is to establish a direct relationship between radiometry and fluorometry (i.e., downwelling irradiance at 490 nm, E_d490 , and Chl fluorescence), based upon the optical definition of the diffuse attenuation coefficient at 490 nm (K_d490) and its bio-optical relationship to [Chl] (Morel et al. 2007), which is then compared to the in situ observations of Chl fluorescence. In this analysis, the slope factor is radiometrically determined as the ratio of the paired Chl observations retrieved from the factory calibrated fluorometer to those derived from radiometry.

We applied the Xing et al. (2011) method to 7945 vertical profiles acquired by 98 Biogeochemical-Argo floats (type: “Provor-CTS4”; Organelli et al. 2016) deployed between October 2012 and January 2016 in various open ocean areas representative of a wide range of oceanic conditions prevailing in the so-called Case 1 waters (Morel and Prieur 1977)

Table 2. Number of floats and profiles for each of the 16 oceanic regions included in the Biogeochemical-Argo database. Mean slope factor (factory calibrated Chl/radiometric Chl) for each region computed from lifetime median slope factor for each float in the region.

Region	Basin	Abbreviation	N° float	N° profiles	Slope factor (radiometric)
Black Sea	Black Sea	BLACK_SEA	3	214	0.65 ± 0.03
Mediterranean Sea	Northwestern	MED_NW	9	630	1.47 ± 0.12
	Southwestern	MED_SW	6	555	1.56 ± 0.10
	Tyrrhenian Sea	MED_TYR	6	357	1.47 ± 0.09
	Ionian Sea	MED_ION	8	719	1.64 ± 0.14
	Levantine Sea	MED_LEV	7	502	1.80 ± 0.11
Red Sea	Red Sea	RED_SEA	2	78	1.74 ± 0.11
North Atlantic Subpolar Gyre	Labrador Sea	NASPG_LAS	12	878	2.15 ± 0.37
	Irminger Sea	NASPG_IRM	10	455	2.48 ± 0.15
	Iceland Basin	NASPG_ICB	7	833	2.49 ± 0.31
Subtropical gyres	North Atlantic	NASTG	4	341	2.22 ± 0.20
	South Atlantic	SASTG	3	349	3.34 ± 0.16
	South Pacific	SPSTG	3	263	2.91 ± 0.64
Southern Ocean	Atlantic sector	SO_ATL	2	246	4.30 ± 1.36
	Atlantic to Indian sector	SO_ATOI	10	878	3.89 ± 0.69
	Indian sector	SO_IND	6	647	4.13 ± 0.65

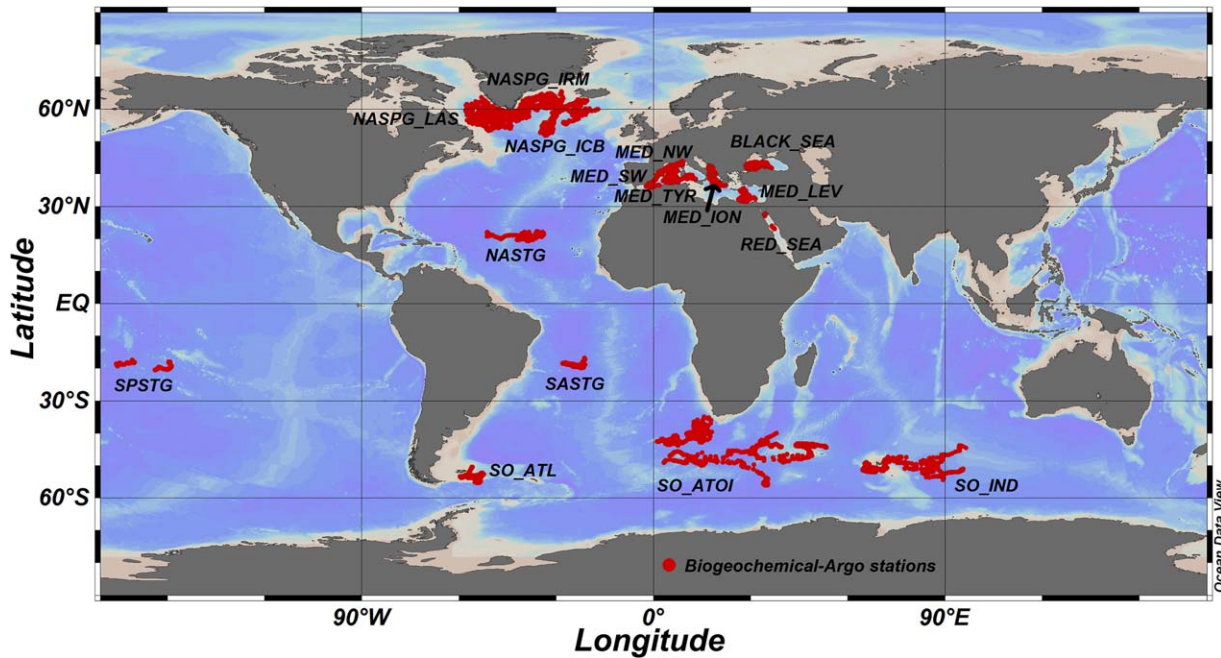


Fig. 3. Stations sampled by 98 Biogeochemical-Argo floats between October 2012 and January 2016 (Table 2).

(Table 2 and Fig. 3). This array of floats acquired 0–1000 m upward casts every 1–10 d, around local noon. A WET Labs ECOPUCK fluorometer (excitation 470 nm, emission 695 nm) provided vertical profiles of Chl fluorescence. A Satlantic OCR-504 multispectral radiometer supplied 0–250 m profiles of E_d490 . Raw data of both variables were first converted to geophysical units (mg Chl m^{-3} and $\mu\text{W cm}^{-2}$

nm^{-1}) using manufacturer-provided calibration coefficients. Chl profiles were quality controlled following Schmechtig et al. (2015), corrected for NPQ (Xing et al. 2012) and the influence of dissolved and detrital organic material fluorescence (Xing et al. 2017).

The median value of the (radiometric) slope factors for each float was calculated over the lifetime of the float to

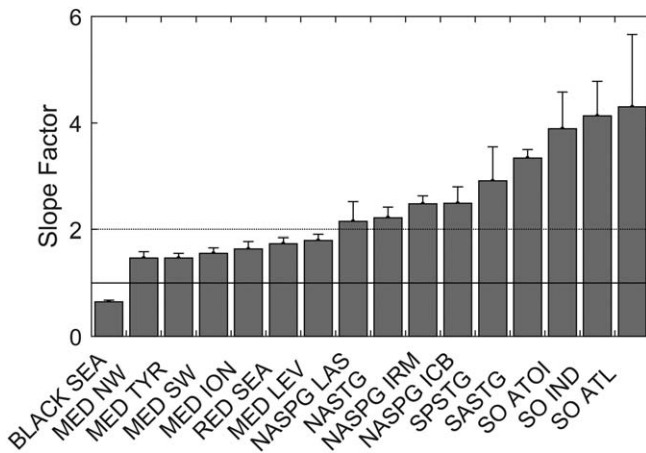


Fig. 4. Mean slope factors derived from ratio of factory calibrated Chl fluorescence to radiometrically-derived Chl (see text for details) obtained from profiling biogeochemical Argo floats described in Table 2. Error bars indicate 95% confidence limits on slope derived from regression of all observations within each region. Lines indicate slope factors of 1 (solid) and 2 (dotted).

address both the accuracy of the factory calibration with respect to the temporal evolution of the environment and associated phytoplankton community that a float can encounter during its life-time. The Biogeochemical-Argo database was then split in 16 different regions (Table 2) and the mean slope factor value among the floats within the region was computed.

Except for the Black Sea, there is an overall overestimation of [Chl] at the global scale using the factory calibration as compared to the “radiometric” calibration (Fig. 4). Admittedly, the radiometric method is heavily dependent on the choice of the bio-optical relationship linking K_d490 to [Chl] (Morel et al. 2007), which varies regionally and includes CDOM absorption, and hence influences the magnitude of overestimation. Nevertheless, this relationship was established from a global database representative of the diversity of open ocean waters, actually from the ultra-oligotrophic waters of the South Pacific Gyre to eutrophic waters associated to upwelling conditions along the South African coast. Thus, relying on this bio-optical relationship is sensible for investigating regional anomalies in the Chl fluorescence calibration slope factor.

The range of [Chl] overestimation by the factory calibrated fluorometer as assessed with the radiometric slope factor is consistent with that determined using the HPLC reference calibration (Fig. 2). In particular, it is clear that the factory calibration is overestimating [Chl] in Southern Ocean waters by at least a factor of 4. Similarly, radiometrically-determined [Chl] is overestimated in the three basins of the North Atlantic Subpolar gyre by a factor of 2.2–2.5. As found for the HPLC-derived slope factor, the factory calibrated fluorometers overestimated the radiometrically-determined [Chl] in the Mediterranean Sea by a factor of 1.5–1.8 with

the previously observed trend from the western mesotrophic waters (lowest values) to the eastern oligotrophic waters (highest values). The radiometric slope factor in the subtropical gyres is higher in the southern hemisphere (3.4 in the Atlantic and 2.9 in the Pacific, similar to the HPLC-derived slope factor) than in the northern hemisphere (2.2 in the Atlantic). Finally, the particular case of the Black Sea (slope factor of 0.7) reinforces the utility of the radiometric approach to refine and better constrain the calibrations for float time series. Indeed, the underestimation clearly illustrates that the global K_d490 vs. [Chl] relationship expectedly does not apply to waters with known high CDOM content (Suetin et al. 2002; Kopelevich et al. 2010). Additionally, the contribution of fluorescence by CDOM, detected by chlorophyll fluorometers (Proctor and Roesler 2010; Xing et al. 2017), will further reduce the apparent slope-factor.

Additional supporting observations of bias: Paired absorption line height and in situ fluorescence

We have compiled two data sets for which paired absorption line height and in situ Chl fluorescence observations were collected. The first is from an underway flow through bio-optical package (WET Labs acs and WETStar Chl fluorometer) during the TARA-Oceans cruise (Fig. 5A, Boss et al. 2013). The second is derived from moored bio-optical sensors (WET Labs ac9s and ECO Chl fluorometers) deployed in the Gulf of Maine (Roesler and Barnard 2013). In both data sets, the absorption line height was calibrated with HPLC-based [Chl]. The two line height conversion factors presented in the two papers do not result in statistically different estimates of Chl. The inclusion of both data sets is intended to provide a sense of how the slope factor varies spatially along a cruise transect and through time at one location, respectively.

While much of the Tara Oceans absorption-based slope factors are close to unity with a median value of 1.36 ± 1.10 (Fig. 5B), there are strong regional patterns. Observations from the South Pacific subequatorial waters provide slope factors consistently close to 3 (with some values in excess of 6), as was found with the HPLC-derived slope factors. The patterns are also reminiscent of spatial patterns of iron limitation identified by Behrenfeld et al. (2006). The absorption-based slope factor observations from the North Pacific subtropical waters are between 0.5 and 1, clearly lower than those derived either from HPLC or radiometry. At this point, it is unclear if this is an anomaly of the method or a true anomaly as we do not have HPLC-based or radiometer-based slope factors for these waters.

The observational time series from the Gulf of Maine mooring from May 2008 to September 2008, exhibited a median absorption-based slope factor of 2.04 ± 0.05 , with values consistently above 1 (range: 1.03–3.19; Fig. 6). The temporal patterns in the slope factor vary on time scales consistent with succession of phytoplankton community

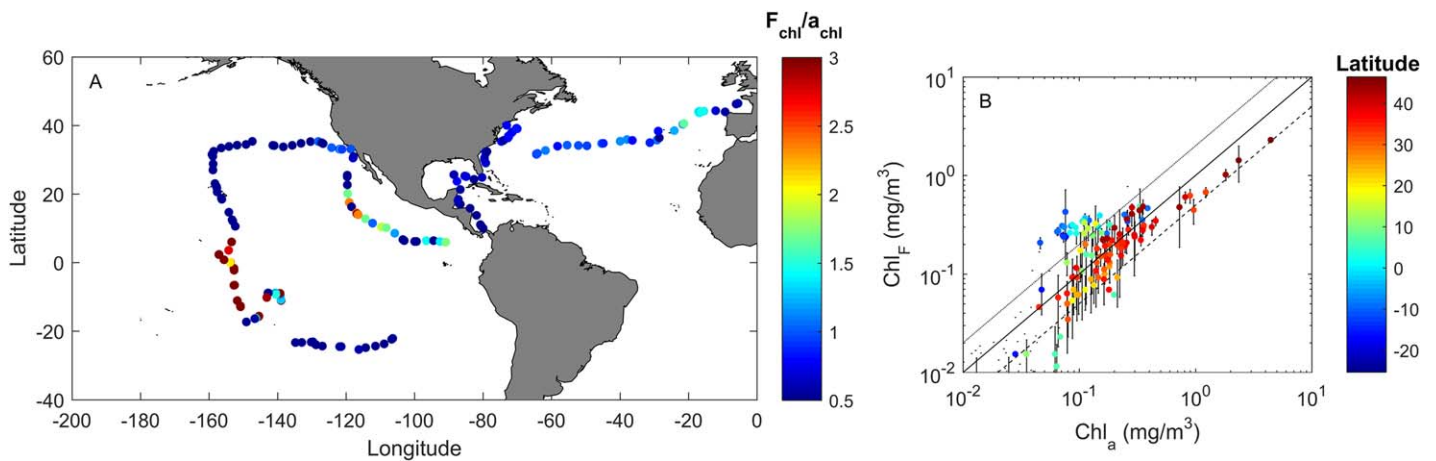


Fig. 5. (A) Variations in the underway slope factor derived from the ratio of factory calibrated Chl fluorescence and the Chl derived from absorption line height (Boss et al. 2013; Roesler and Barnard 2013) along the cruise track of the R/V Tara. (B) Daily observations of paired factory calibrated Chl fluorescence and the Chl derived from absorption line height. Observations impacted by NPQ were removed from the daily median, error bars indicate the standard deviation of observations in the daily median. Symbols color coded by latitude for comparison with cruise track locations in (A). Lines indicate slope factors of 0.5 (dash), 1 (solid), and 2 (dotted).

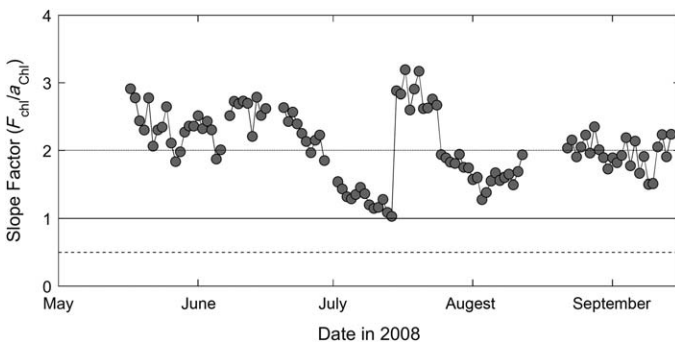


Fig. 6. Time series observations of the absorption-based slope factor derived from paired estimates of [Chl] from factory calibrated Chl fluorescence and ac9 absorption line height (Roesler and Barnard 2013) for 4 months in 2008. Data were collected from mooring D02 as part of the Gulf of Maine Ocean Observing System (GoMOOS) in Harpswell Sound, Casco Bay. Lines indicate slope factors of 0.5 (dash), 1 (solid), and 2 (dotted).

composition, as was confirmed with microscopic evaluations (Roesler and Barnard 2013). Slope factor values between 1 and 2 were associated with diatom-dominated communities, while values between 2 and 3 were associated with dinoflagellate-dominated communities.

Sources of variability in the calibration slope

The choice of calibration standard determines the factory calibration. Unlike benchtop fluorometers which can be calibrated with a solution of purified Chl in acetone, WET Labs ECO series fluorometers provide excitation with a 470 nm LED, which does not excite Chl in extract, but does excite photosynthetic accessory pigments in vivo. Current standard factory protocols for WET Labs ECO Chl fluorometers

include gain adjustments for each sensor in a uranine solution to yield a constant calibration factor. The factory has quantified a transfer function between the uranine solution and a single calibration with a monospecific culture of the diatom *Thalassiosira weissflogii* with unspecified growth conditions. In contrast, the experiments conducted by Proctor and Roesler (2010), and expanded by recent experiments at Laboratoire d'Océanographie de Villefranche-sur-Mer (LOV) (using additional cultures of RCC42 *Synechococcus* sp., RCC233 *Tetraselmis* sp., and RCC834 *Micromonas pusilla* obtained from Roscoff RCC), were made on various cultures under controlled conditions and revealed that calibration slopes vary by over an order of magnitude depending upon phytoplankton species, consistent with Strickland (1968), and that the slope factor varied from approximately 0.5 to nearly 6, consistent with the global range (Fig. 7). This source of variability is captured by the Chl-specific absorption coefficient in Eq. 2 which is controlled by the cell size distribution and composition of photosynthetic accessory pigments, and by the fluorescence quantum yield which is controlled by light history and nutrient status.

There are three important conclusions to be drawn from these results. (1) There is a very large variability in calibration slope between species (even within taxonomic orders) that greatly exceeds the variability within a species due to photoacclimation or growth phase (error bars in Fig. 7). (2) The WET Labs calibration relies on only one species at a single (unspecified) growth condition. Thus the selection of the calibration standard can easily lead to significant over- or underestimation of in situ [Chl]. (3) The median slope factor for this set of 18 cultures grown under a range of conditions and in a variety of growth stages is 1.97, consistent with the global median bias. This median value is statistically identical to that

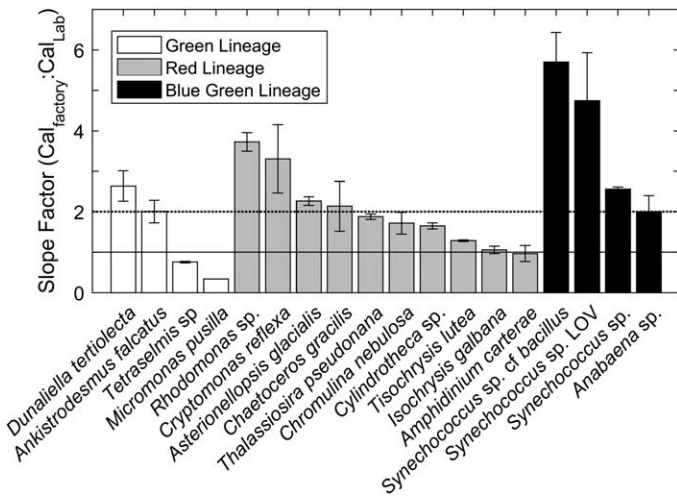


Fig. 7. Slope Factors derived from Chl calibration experiments using the WET Labs ECO series 470 nm excitation, 695 nm emission fluorometers. Each laboratory calibration slope was calculated using a type II regression of a standard curve for monospecific cultures in the laboratory (Cal_{Lab}). The raw fluorescence observations were converted to Chl using the factory calibration ($Cal_{factory}$), the ratio yielding the slope factor. For each species, the error bar represents the uncertainty propagated from the standard deviation of the calibration slopes obtained from cultures grown in limiting and saturating irradiances, cultures harvested in exponential growth phase and those obtained from a time course growth experiment hence providing quantitation of the natural variations within a species. Lines indicate slope factors of 1 (solid) and 2 (dotted). Figure modified from Proctor and Roesler (2010) with additional species.

obtained from the culture of *Thalassiosira pseudonana*, a centric diatom. The standard deviation on the median is very low but represents multiple calibration experiments obtained from four purchased cultures (2004, 2010, 2011, and 2016), from two sources (Bigelow CCMP, now NCMA, <https://ncma.bigelow.org/>, and Roscoff RCC, <http://roscoff-culture-collection.org/>), grown and harvested under multiple conditions of light ($50 \mu\text{mol photons m}^{-2} \text{s}^{-1}$ and $250 \mu\text{mol photons m}^{-2} \text{s}^{-1}$) and growth phase (early and late exponential and stationary phase in batch cultures, exponential phase in semi-continuous culture) and performed in four different research laboratories (Bigelow Laboratory, University of Maine, Bowdoin College, LOV). The only consistent factor in these calibration experiments is the principal investigator in charge of them (C. Roesler).

WET Labs ECO series digital Chl fluorometers have been deployed on the Gulf of Maine moored array since July 2001 (Pettigrew and Roesler 2005). Over time a number of different instrument models have been used, ranging from DFLS, FLS, BBFL2, and FLN, which represent the time course of evolution of the modern ECO version. Factory calibrations for each sensor were compared with those derived from laboratory calibrations using cultures of *T. pseudonana* for 55 sensors over the time course 2001–2016. Each laboratory calibration is based upon approximately nine dilutions of

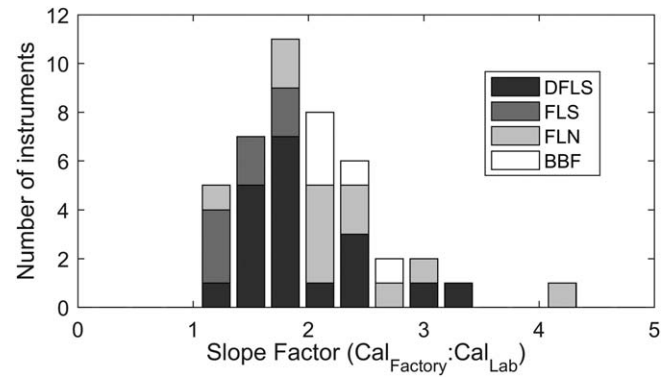


Fig. 8. Histogram of median slope factors for 55 WET Labs digital fluorometer sensors in the ECO series from 2001 through 2016. The slope factor for each sensor was computed over the lifetime of the sensor and comprises from 3 to 17 separate calibrations (factory and laboratory) depending upon the lifetime of the sensor.

the culture, where the [Chl] for each dilution is determined from triplicate samples of extracted fluorometry. [Chl] is validated for each calibration experiment with HPLC. The median extracted fluorometry slope factor (i.e., ratio of [Chl] derived from factory calibrated in situ fluorometer to [Chl] derived from extracted samples) for each sensor is shown in Fig. 8. The factory calibration values exceed the laboratory calibration in each case; the slope factors have a range of 1.25–4.25. The slope factor is lower for older generation sensors such as the DFLS (mean 1.7) and FLS (mean 1.5) compared to the newer generation sensors BBF (mean 2.18) and FLN (mean 2.16). The median slope factor for the most recent ECO sensors (BBF and FLN) calibrated in the last 5 yr was 2.08 ± 0.05 .

Recommendations

Accuracy and precision are the two important considerations in obtaining quality observations. It can be argued that precision is less important as it can be improved by making more measurements, while this is not true for accuracy (bias). Precision becomes more important in the open ocean where signals are low and approaching sensor limits. Both precision and accuracy are critical when selecting sensors to provide insights into global processes that will be assessed by a large number of researchers on diverse platforms and under extremely different oceanographic regimes. The WET Labs ECO series digital Chl fluorometers have been a workhorse in terms of sheer numbers of deployed sensors, and the quantity and quality of retrieved data. As the demands for precision requirements increased, industry improvements have been provided. However, the in situ validation of the factory calibrated observations against paired HPLC Chl values has pointed to a bias in the global data base. The bias is consistently observed in other bio-optical proxies of Chl calibrated to HPLC such as in situ radiometry and absorption line height. A critical aspect to these analyses

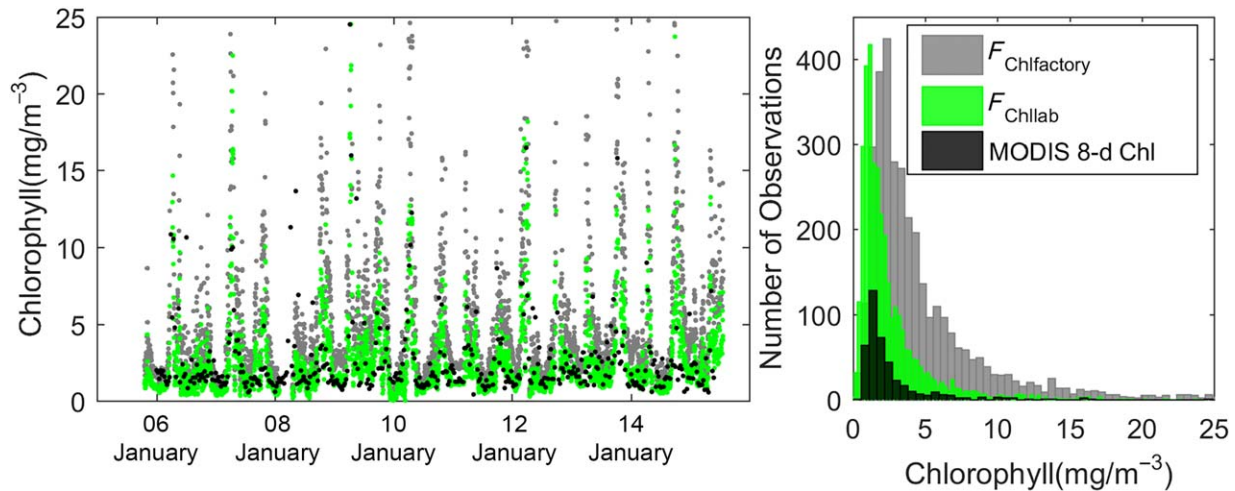


Fig. 9. Time series of daily observations of in situ Chl fluorescence calibrated by the factory (grey) or in the lab with cultures of *T. pseudonana* (green). MODIS Aqua 8-d Chl observations for the $0.1^\circ \times 0.1^\circ$ box around NERACOOS mooring A off Cape Ann, Massachusetts (data modified from Roesler 2014).

is the removal or correction of NPQ from the in situ factory calibrated fluorescence observations. NPQ is maximal at the surface and decreases exponentially with depth and with the downwelling irradiance. NPQ can be observed in the near surface waters as early as 1 to 2 h after sunrise and may persist until sunset. The bias quantified here does not include observations impacted by NPQ (except potentially the radiometric approach, for which a correction was applied). Including NPQ-impacted fluorescence reduces the apparent slope factor *but in a manner not well constrained* (i.e., it may provide a closer estimate of [Chl] but for the wrong reasons). In lieu of HPLC validation samples, extractive fluorometric chlorophyll is often measured. While this method is a standard oceanographic protocol (Holm-Hansen et al. 1965), it carries known uncertainties, including variations in chl-specific absorption coefficient and fluorescence quantum yield, and interference of Chl *b* and/or pheophytin (Lorenzen and Newton Downs 1986; Welschmeyer 1994). Fluorometry was also found to underestimate Chl concentration compared to HPLC methods (Trees et al. 1985; Dos Santos et al. 2003).

In many situations, HPLC validation samples may not be available, such as for moored or floating platforms after deployment. We recommend that using satellite ocean color estimates of Chl can provide some measure of real time validation (and sensor drift), as this product is also calibrated to HPLC Chl (Boss et al. 2008; Lavigne et al. 2012). We caution that this approach be used only for regions for which in situ validation of the ocean color algorithm is in good agreement with HPLC (Szeto et al. 2011). As an example of this strategy, Fig. 9 exhibits a time series of daily Chl obtained from WET Labs factory-calibrated in situ fluorometers deployed off Cape Ann, Massachusetts (grey symbols). These same sensors were calibrated in the laboratory with cultures of *T. pseudonana* as described above (green symbols). The time series of MODIS 8-d Chl estimates (black symbols) computed from a $0.1^\circ \times 0.1^\circ$ box around the

mooring exhibits general agreement to the in situ observations. Histograms of the three data sets indicates that the factory calibrated in situ fluorescence has the factor of 2 bias relative to the laboratory calibrated values (median $3.10 \text{ mg Chl m}^{-3}$ and $1.65 \text{ mg Chl m}^{-3}$, respectively). The MODerate resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS) estimated Chl exhibits similar median ($1.73 \text{ mg Chl m}^{-3}$) and spread of observations consistent with the laboratory calibrations.

The sources of natural variability in the calibration slope are well known and have been quantified, further supporting the observed in situ bias. Given these field and laboratory results, we suggest that the oceanographic community take into account the bias *at the data processing step* to correct their data. We *recommend against an industry correction of the bias* because such corrections lead to uncertainty on the user end of which calibration applies to which data set. By placing the responsibility on to the user, each data set can be evaluated for the statement in the metadata and in publications “*The community-established calibration bias of 2 for the WET Labs ECO-series fluorometer was applied to these in situ fluorometric chlorophyll values.*”

Conclusions

Quantifying phytoplankton biomass in situ using in vivo Chl fluorescence is at once the most routine observation and one of the most complicated. There are many sources of uncertainty arising from measurement and data analysis, most of which have been well documented. There is a large source of natural variability which may be viewed as an impediment to quantifying Chl concentration and hence phytoplankton biomass. However, the importance of the measurement, combined with the large and meaningful dynamic range of values, outweigh the measurement and natural sources of uncertainty. As the community expands the global coverage of fluorometric

Chl observations, clear patterns in natural variations in the ratio of fluorescence to Chl concentration emerge and, in turn, provide insight into community composition and structure. It is still critical, in light of the natural variations in fluorescence to Chl ratio, to provide improvements in the quantitative retrieval of Chl concentration. Here, we present evidence for a bias in factory calibrations observed from field data and explained by controlled laboratory calibrations. We recommend a correction of this bias at the data processing step with the goal of improving the accuracy of in situ estimates of chlorophyll concentration from WET Labs ECO series Chl fluorometers. The bias of 2 is significant; a factor of two improvement in accuracy is critical for correcting global data bases and providing accurate inputs to global biogeochemical models. Our results imply a recommendation for the community to evaluate both (1) the instrument specific biases for other manufacturers using global data sets of matched in situ Chl fluorescence and HPLC and (2) local biases induced by natural variations in the fluorescence to Chl ratio.

The ongoing implementation of the Biogeochemical-Argo program (Biogeochemical-Argo Planning Group 2016; Johnson and Claustre 2016), where both radiometric and Chl fluorescence have been identified as core measurements, is progressively contributing to a drastic increase in the amount of acquired Chl fluorescence profiles. The radiometric calibration method might appear as a way to complement the initial HPLC reference calibration and its nuances over the float lifetime (albeit with the uncertainty induced by a necessary NPQ correction for near-surface daytime measurements). Indeed the radiometric calibration allows profiles acquired by different floats in different areas to become potentially intercomparable because of the link to a single currency: the bio-optical relationships. Additionally, the method might also work with other Chl fluorescence sensors because it is the shape of the fluorescence profile, not the magnitude that is used to calculate the slope factor. Finally, these methods might help to identify variations in the fluorescence to Chl relationships (linked to phytoplankton communities, light, and nutrient status) or in the K_d to Chl relationships (as due to varying proportions of phytoplankton, CDOM and non-algal particle optical properties and concentrations). In any case, such variations are not instrumental but reveal natural variability that deserves to be better addressed. Densifying the data base through float acquisition might be seen as a way to identify key oceanic areas or time scales where this natural variability could be more mechanistically understood through dedicated cruises.

References

- Antoine, D., F. d'Ortenzio, S. B. Hooker, G. Bécu, B. Gentili, D. Tailliez, and A. J. Scott. 2008. Assessment of uncertainty in the ocean reflectance determined by three satellite ocean color sensors (MERIS, SeaWiFS and MODIS-A) at an offshore site in the Mediterranean Sea (BOUSSOLE project). *J. Geophys. Res. Oceans* **113**: 22. doi:10.1029/2007JC004472
- Babin, M., A. Morel, and B. Gentili. 1996. Remote sensing of sea surface sun-induced chlorophyll fluorescence: Consequences of natural variations in the optical characteristics of phytoplankton and the quantum yield of chlorophyll a fluorescence. *Int. J. Remote Sens.* **17**: 2417–2448. doi: 10.1080/01431169608948781
- Banase, K. 1977. Determining the carbon-to-chlorophyll ratio of natural phytoplankton. *Mar. Biol.* **41**: 199–212. doi: 10.1007/BF00394907
- Banase, K., and D. C. English. 2000. Geographical differences in seasonality of CZCS-derived phytoplankton pigment in the Arabian Sea for 1978–1986. *Deep-Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* **47**: 1623–1677. doi:10.1016/S0967-0645(99)00157-5
- Behrenfeld, M. J., and Z. S. Kolber. 1999. Widespread iron limitation of phytoplankton in the South Pacific Ocean. *Science* **283**: 840–843. doi:10.1126/science.283.5403.840
- Behrenfeld, M. J., and E. Boss. 2006. Beam attenuation and chlorophyll concentration as alternative optical indices of phytoplankton biomass. *J. Mar. Res.* **64**: 431–451. doi: 10.1357/002224006778189563
- Behrenfeld, M. J., K. Worthington, R. M. Sherrell, F. P. Chavez, P. Strutton, M. McPhaden, and D. M. Shea. 2006. Controls on tropical Pacific Ocean productivity revealed through nutrient stress diagnostics. *Nature* **442**: 1025–1028. doi:10.1038/nature05083
- Biogeochemical-Argo Planning Group. 2016. The scientific rationale, design and implementation plan for a Biogeochemical-Argo float array. *In* K. Johnson and H. Claustre [eds.]. doi:10.13155/46601
- Booth, B. C. 1993. Estimating cell concentration and biomass of autotrophic plankton using microscopy, p. 199–205. *In* P. F. Kemp, B. F. Sherr, E. B. Sherr, and J. J. Cole [eds.] *Handbook of methods in aquatic microbial ecology*. Lewis Publishers.
- Boss, E., D. Swift, L. Taylor, P. Brickley, R. Zaneveld, S. Riser, M. J. Perry, and P. G. Strutton. 2008. Observations of pigment and particle distributions in the western North Atlantic from an autonomous float and ocean color satellite. *Limnol. Oceanogr.* **53**: 2112. doi:10.4319/lo.2008.53.5_part_2.2112
- Boss, E., M. Picheral, T. Leeuw, A. Chase, E. Karsenti, G. Gorsky, L. Taylor, W. Slade, J. Ras, H. Claustre. 2013. The characteristics of particulate absorption, scattering and attenuation coefficients in the surface ocean; Contribution of the Tara Oceans expedition. *Methods Oceanogr.* **7**: 52–62. doi:10.1016/j.mio.2013.11.002
- Boss, E. B., and N. Haëntjens. 2016. Primer regarding measurements of chlorophyll fluorescence and the backscattering coefficient with WETLabs FLBB on profiling floats. *SOC-COM Tech. Rep.*
- Bricaud, A., A. Morel, and L. Prieur. 1983. Optical efficiency factors of some phytoplankters. *Limnol. Oceanogr.* **28**: 17. doi:10.4319/lo.1983.28.5.0816

- Briggs, N., M. J. Perry, I. Cetinić, C. Lee, E. D'Asaro, A. M. Gray, and E. Rehm. 2011. High-resolution observations of aggregate flux during a sub-polar North Atlantic spring bloom. *Deep-Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* **58**: 1031–1039. doi:10.1016/j.dsr.2011.07.007
- Cetinić, I., M. J. Perry, E. D'Asaro, N. Briggs, N. Poulton, M. E. Sieracki, and C. M. Lee. 2015. A simple optical index shows spatial and temporal heterogeneity in phytoplankton community composition during the 2008 North Atlantic Bloom Experiment. *Biogeosciences* **12**: 2179–2194. doi:10.5194/bg-12-2179-2015
- Claustre, H., A. Morel, M. Babin, C. Cailliau, D. Marie, J. C. Marty, D. Tailliez, and D. Vaultot. 1999. Variability in particle attenuation and chlorophyll fluorescence in the tropical Pacific: Scales, patterns, and biogeochemical implications. *J. Geophys. Res. Oceans* **104**: 3401–3422. doi:10.1029/98JC01334
- Claustre, H., and others. 2004. An intercomparison of HPLC phytoplankton pigment methods using in situ samples: Application to remote sensing and database activities. *Mar. Chem.* **85**: 41–61. doi:10.1016/j.marchem.2003.09.002
- Cloern, J. E., C. Grenz, and L. Videgar-Lucas. 1995. An empirical model of the phytoplankton chlorophyll: Carbon ratio—the conversion factor between productivity and growth rate. *Limnol. Oceanogr.* **40**: 1313–1321. doi:10.4319/lo.1995.40.7.1313
- Coupel, P., D. Ruiz-Pino, M. A. Sicre, J. F. Chen, S. H. Lee, N. Schiffrine, H. L. Li, and J. C. Gascard. 2015. The impact of freshening on phytoplankton production in the Pacific Arctic Ocean. *Prog. Oceanogr.* **131**: 113–125. doi:10.1016/j.pocean.2014.12.003
- Crombet, Y., and others. 2011. Deep silicon maxima in the stratified oligotrophic Mediterranean Sea. *Biogeosciences* **8**: 459–475. doi:10.5194/bg-8-459-2011
- Cullen, J. C. 1982. The deep chlorophyll maximum: Comparing profiles of chlorophyll *a*. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **39**: 12. doi:10.1139/f82-108
- Davis, R. F., C. C. Moore, J. R. V. Zaneveld, and J. M. Napp. 1997. Reducing the effects of fouling on chlorophyll estimates derived from long-term deployments of optical instruments. *J. Geophys. Res.* **102**: 5. doi:10.1029/96JC02430
- Do Rosário Gomes, H., J. I. Goes, S. G. P. Matondkar, E. J. Buskey, S. Basu, S. Parab, and P. Thoppil. 2014. Massive outbreaks of *Noctiluca scintillans* blooms in the Arabian Sea due to spread of hypoxia. *Nat. Commun.* **5**: 4862. doi:10.1038/ncomms5862
- D'Ortenzio, F., and M. Ribera D'alcalà. 2009. On the trophic regimes of the Mediterranean Sea: A satellite analysis. *Biogeosciences* **6**: 139–148. doi:10.5194/bg-6-139-2009
- D'Ortenzio, F., V. Thierry, G. Eldin, H. Claustre, P. Testor, C. Coatanoan, M. Tedetti, C. Guinet, A. Poteau, L. Prieur, D. Lefevre, F. Bourrin, T. Carval, M. Coutx, V. Garcon, D. Thouron, M. Lacombe, P. Lherminier, H. Loisel, L. Mortier, and D. Antoine, 2010. White book on oceanic autonomous platforms for biogeochemical studies: Instrumentation and measure (PABIM). Version.
- D'Ortenzio, F., and others. 2014. Observing mixed layer depth, nitrate and chlorophyll concentrations in the northwestern Mediterranean: A combined satellite and NO₃ profiling floats experiment. *Geophys. Res. Lett.* **41**: 6443–6451. doi:10.1002/2014GL061020
- Dos Santos, A. C. A., M. C. Calijuri, E. M. Moraes, M. A. T. Adorno, P. B. Falco, D. P. Carvalho, G. L. B. Deberdt, and S. F. Benassi. 2003. Comparison of three methods for chlorophyll determination: Spectrophotometry and fluorimetry in samples containing pigment mixtures and spectrophotometry in samples with separate pigments through high performance liquid chromatography. *Acta Limnol. Bras.* **15**: 7–18. <http://www.ablimno.org.br/publiActa.php?issue=v15n3>
- Falkowski, P., and D. A. Kiefer. 1985. Chlorophyll a fluorescence in phytoplankton: Relationship to photosynthesis and biomass. *J. Plankton Res.* **7**: 715–731. doi:10.1093/plankt/7.5.715
- Falkowski, P., and Z. Kolber. 1995. Variations in chlorophyll fluorescence yields in phytoplankton in the world oceans. *Funct. Plant Biol.* **22**: 341–355. doi:10.1071/PP9950341
- Geider, R. J. 1987. Light and temperature dependence of the carbon to chlorophyll a ration in microalgae and cyanobacteria: Implications for physiology and growth of phytoplankton. *New Phytol.* **106**: 1–34. doi:10.1111/j.1469-8137.1987.tb04788.x
- Geider, R. J., H. L. M acintyre, and T. M. Kana. 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. *Oceanogr. Lit. Rev.* **148**: 187–200.
- Greene, R. M., Z. S. Kolber, D. G. Swift, N. W. Tindale, and P. G. Falkowski. 1994. Physiological limitation of phytoplankton photosynthesis in the eastern equatorial Pacific determined from variability in the quantum yield of fluorescence. *Limnol. Oceanogr.* **39**: 1061–1074. doi:10.4319/lo.1994.39.5.1061
- Guinet, C., and others. 2013. Calibration procedures and first dataset of Southern Ocean chlorophyll a profiles collected by elephant seals equipped with a newly developed CTD-fluorescence tags. *Earth Syst. Sci. Data* **5**: 15–29. doi:10.5194/essd-5-15-2013
- Holm-Hansen, O., C. J. Lorenzen, R. W. Holmes, and J. D. H. Strickland. 1965. Fluorometric determination of chlorophyll. *J. Cons. Int. Explor. Mer.* **30**: 12. doi:10.1093/icesjms/30.1.3
- Huot, Y., and M. Babin. 2011. Overview of fluorescence protocols: Theory, basic concepts, and practice, p. 31–74. In D. J. Suggett, O. Prášil, and M. A. Borowitzka [eds.], *Chlorophyll fluorescence in aquatic sciences: Methods and applications*. Developments in applied phycology. Springer.
- IOCCG. 2011. Bio-optical sensors on Argo floats. In H. Claustre [ed.], *Reports of the International Ocean-Colour Coordinating Group*. IOCCG, No. 11, IOCCG, Dartmouth, Canada.

- JCGM. 2008. Evaluation of measurement data - guide to the expression of uncertainty in measurement. GUM: Guide to the expression of uncertainty in measurement, p. 134. International Organization for Standardization.
- Jeffrey, S., and G. Humphrey. 1975. New spectrophotometry equations for determining chlorophyll a, chlorophyll b, chlorophyll c-1 and chlorophyll c-2 in higher plants, algae and natural phytoplankton. *Biochimie Physiol. Pflanzen* **167**: 191–194. doi:10.1016/S0015-3796(17)30778-3
- Johnson, K., and H. Claustre. 2016. Bringing biogeochemistry into the Argo age. *EOS* **97**. doi:10.1029/2016EO051467
- Kruskopf, M., and K. J. Flynn. 2006. Chlorophyll content and fluorescence responses cannot be used to gauge reliably phytoplankton biomass, nutrient status or growth rate. *New Phytol.* **169**: 525–536. doi:10.1111/j.1469-8137.2005.01601.x
- Lavigne, H., F. D'Ortenzio, H. Claustre, and A. Poteau. 2012. Towards a merged satellite and in situ fluorescence ocean chlorophyll product. *Biogeosciences* **9**: 2111–2125. doi:10.5194/bg-9-2111-2012
- Lavigne, H., F. D'Ortenzio, M. R. D'Alcalà, H. Claustre, R. Sauzède, and M. Gacic. 2015. On the vertical distribution of the chlorophyll a concentration in the Mediterranean Sea: A basin-scale and seasonal approach. *Biogeosciences* **12**: 5021–5039. doi:10.5194/bg-12-5021-2015
- Longhurst, A. 1998. *Ecological biogeography of the sea*, p. 398. Academic Press.
- Longhurst, A. R. 2006. *Ecological geography of the sea*, 2nd ed. Academic Press.
- Lorenzen, C. J. 1966. A method for the continuous measurement of in vivo chlorophyll concentration. *Deep-Sea Res. Oceanogr. Abstr.* **13**: 223–227. doi:10.1016/0011-7471(66)91102-8
- Lorenzen, C. J. 1967. Determination of chlorophyll and pheo-pigments: Spectrophotometric equations. *Limnol. Oceanogr.* **12**: 343–346. doi:10.4319/lo.1967.12.2.0343
- Lorenzen, C. J., and J. Newton Downs. 1986. The specific absorption coefficients of chlorophyllide a and pheophorbide a in 90% acetone, and comments on the fluorometric determination of chlorophyll and pheopigments. *Limnol. Oceanogr.* **31**: 4. doi:10.4319/lo.1986.31.2.0449
- Marra, J., and C. Langdon. 1993. An evaluation of an in situ fluorometer for the estimation of chlorophyll a, p. 41. Palisades NY, DTIC Document.
- Mitchell, B. G., and D. A. Kiefer. 1988. Chlorophyll a specific absorption and fluorescence excitation spectra for light-limited phytoplankton. *Deep-Sea Res. Part A Oceanogr. Res. Pap.* **35**: 639–663.
- Morel, A., and L. Prieur. 1977. Analysis of variations in ocean color. *Limnol. Oceanogr.* **22**: 14. doi:10.4319/lo.1977.22.4.0709
- Morel, A., and A. Bricaud. 1981. Theoretical results concerning light absorption in a discrete medium, and application to specific absorption of phytoplankton. *Deep-Sea Res. Part A Oceanogr. Res. Pap.* **28**: 1375–1393. doi:10.1016/0198-0149(81)90039-X
- Morel, A., Y. Huot, B. Gentili, P. J. Werdell, S. B. Hooker, and B. A. Franz. 2007. Examining the consistency of products derived from various ocean color sensors in open ocean (case 1) waters in the perspective of a multi-sensor approach. *Remote Sens. Environ.* **111**: 69–88. doi:10.1016/j.rse.2007.03.012
- Morrison, J. R. 2003. In situ determination of the quantum yield of phytoplankton chlorophyll a fluorescence: A simple algorithm, observations, and a model. *Limnol. Oceanogr.* **48**: 618–631. doi:10.4319/lo.2003.48.2.0618
- Morrison, J. R., and D. S. Goodwin. 2010. Phytoplankton photocompensation from space-based fluorescence measurements. *Geophys. Res. Lett.* **37**: L06603. doi:10.1029/2009GL041799
- Neale, P. J., J. C. Cullen, and C. M. Yentsch. 1989. Bio-optical inferences from chlorophyll a fluorescence: What kind of fluorescence is measured in flow cytometry? *Limnol. Oceanogr.* **34**: 9. doi:10.4319/lo.1989.34.8.1739
- Oliver, M. J., and A. J. Irwin. 2008. Objective global ocean biogeographic provinces. *Geophys. Res. Lett.* **35**: L15601. doi:10.1029/2008GL034238
- Organelli, E., and others. 2016. A novel near-real-time quality-control procedure for radiometric profiles measured by Bio-Argo floats: Protocols and performances. *J. Atmos. Oceanic Technol.* **33**: 937–951. doi:10.1175/JTECH-D-15-0193.1
- Parkhill, J. P., G. Maillet, and J. J. Cullen. 2001. Fluorescence-based maximal quantum yield for PSII as a diagnostic of nutrient stress. *J. Phycol.* **37**: 517–529. doi:10.1046/j.1529-8817.2001.037004517.x
- Pettigrew, N. R., and C. Roesler. 2005. Implementing the Gulf of Maine ocean observing system (GoMOOS), p. 1362–1369. *Oceans 2005-Europe*. IEEE. doi:10.1109/OCEANSE.2005.1513259
- Proctor, C. W., and C. S. Roesler. 2010. New insights on obtaining phytoplankton concentration and composition from in situ multispectral chlorophyll fluorescence. *Limnol. Oceanogr.: Methods* **8**: 695–708. doi:10.4319/lom.2010.8.695
- Ras, J., H. Claustre, and J. Uitz. 2008. Spatial variability of phytoplankton pigment distributions in the Subtropical South Pacific Ocean: Comparison between in situ and predicted data. *Biogeosciences* **5**: 353–369. doi:10.5194/bg-5-353-2008
- Richardson, T. L., E. Lawrenz, J. L. Pinckney, R. C. Guajardo, E. A. Walker, H. W. Paerl, and H. L. MacIntyre. 2010. Spectral fluorometric characterization of phytoplankton community composition using the Algae Online Analyser[®]. *Water Res.* **44**: 2461–2472. doi:10.1016/j.watres.2010.01.012
- Riemann, B., P. Simonsen, and L. Stensgaard. 1989. The carbon and chlorophyll content of phytoplankton from various nutrient regimes. *J. Plankton Res.* **11**: 1037–1045. doi:10.1093/plankt/11.5.1037
- Roesler, C. S. 2014. Calibration, correction and flagging of data from the chlorophyll fluorometer on GoMOOS Buoy A01: Nov 2005–Jun 2014. Boston: Massachusetts Water Resources Authority. Report 2014–14. 11 p.

- Roesler, C. S., and A. H. Barnard. 2013. Optical proxy for phytoplankton biomass in the absence of photophysiology: Rethinking the absorption line height. *Methods Oceanogr.* **7**: 79–94. doi:10.1016/j.mio.2013.12.003
- Sackmann, B., M. Perry, and C. Eriksen. 2008. Seaglider observations of variability in daytime fluorescence quenching of chlorophyll-a in Northeastern Pacific coastal waters. *Biogeosci. Discuss.* **5**: 2839–2865. doi:10.5194/bgd-5-2839-2008
- Sauzède R., H. Claustre, C. Jamet, J. Uitz, J. Ras, A. Mignot, and F. D’Ortenzio. 2015. Retrieving the vertical distribution of chlorophyll a concentration and phytoplankton community composition from in situ fluorescence profiles: A method based on a neural network with potential for global-scale applications. *J. Geophys. Res. Oceans* **120**: 451–470. doi:10.1002/2014JC010355
- Schmechtig, C., A. Poteau, H. Claustre, F. D’Ortenzio, and E. Boss. 2015. Processing bio-Argo chlorophyll-a concentration at the DAC level. doi:10.13155/39468
- Schuller, D., and others. 2015. SOCCOM float deployments from Polarstern ANTXXX_2 PS89.
- Serôdio, J., and J. Lavaud. 2011. A model for describing the light response of the nonphotochemical quenching of chlorophyll fluorescence. *Photosynth. Res.* **108**: 15. doi:10.1007/s11120-011-9654-0
- Sosik, H. M., and B. G. Mitchell. 1991. Absorption, fluorescence and quantum yield for growth in nitrogen-limited *Dunaliella tertiolecta*. *Limnol. Oceanogr.* **36**: 910. doi:10.4319/lom.1991.36.5.0910
- Strickland, J. D. H. 1968. Continuous measurement of in vivo chlorophyll; a precautionary note. *Deep-Sea Res. Oceanogr. Abstr.* **15**: 225–227. doi:10.1016/0011-7471(68)90043-0
- Swart, S., S. Thomalla, and P. Monteiro. 2015. The seasonal cycle of mixed layer dynamics and phytoplankton biomass in the Sub-Antarctic Zone: A high-resolution glider experiment. *J. Mar. Syst.* **147**: 103–115. doi:10.1016/j.jmarsys.2014.06.002
- Szeto, M., P. Werdell, T. Moore, and J. Campbell. 2011. Are the world’s oceans optically different? *J. Geophys. Res. Oceans* **116**. doi:10.1029/2011JC007230
- Thibodeau, P. S., C. S. Roesler, S. L. Drapeau, S. Prabhu Matondkar, J. I. Goes, and P. J. Werdell. 2014. Locating *Noctiluca miliaris* in the Arabian Sea: An optical proxy approach. *Limnol. Oceanogr.* **59**: 2042–2056. doi:10.4319/lom.2014.59.6.2042
- Trees C. C., M. C. Kennicutt, and J. M. Brooks. 1985. Errors associated with the standard fluorimetric determination of chlorophylls and phaeopigments. *Mar. Chem.* **17**: 1–12. doi:10.1016/0304-4203(85)90032-5
- Vassiliev, I. R., Z. Kolber, K. D. Wyman, D. Mauzerall, V. K. Shukla, and P. G. Falkowski. 1995. Effects of iron limitation on photosystem II composition and light utilization in *Dunaliella tertiolecta*. *Plant Physiol.* **109**: 963–972. doi:10.1104/pp.109.3.963
- Welschmeyer, N. A. 1994. Fluorometric analysis of chlorophyll a in the presence of chlorophyll b and pheopigments. *Limnol. Oceanogr.* **39**: 1985–1992. doi:10.4319/lo.1994.39.8.1985
- Wernand, M. R., and H. J. Van Der Woerd. 2010. Spectral analysis of the Forel-Ule Ocean colour comparator scale. *J. Eur. Opt. Soc. Rapid Publ.* **5**: 7. doi:10.2971/jeos.2010.10014s
- Xing, X., A. Morel, H. Claustre, D. Antoine, F. D’Ortenzio, A. Poteau, and A. Mignot. 2011. Combined processing and mutual interpretation of radiometry and fluorimetry from autonomous profiling Bio-Argo floats: Chlorophyll a retrieval. *J. Geophys. Res. Oceans* **116**. doi:10.1029/2010JC006899
- Xing, X., H. Claustre, S. Blain, F. D’Ortenzio, D. Antoine, J. Ras, and C. Guinet. 2012. Quenching correction for in vivo chlorophyll fluorescence acquired by autonomous platforms: A case study with instrumented elephant seals in the Kerguelen region (Southern Ocean). *Limnol. Oceanogr.: Methods* **10**: 483–495. doi:10.4319/lom.2012.10.483
- Xing, X., H. Claustre, E. Boss, C. Roesler, E. Organelli, A. Poteau, M. Barbieux, and F. D’Ortenzio. 2017. Correction of profiles of in-situ chlorophyll fluorometry for the contribution of fluorescence originating from non-algal matter. *Limnol. Oceanogr.: Methods* **15**: 80–93. doi:10.1002/lom3.10144

Acknowledgments

The authors wish to thank David Antoine for support and Céline Dimier, Sophie Marro, Laure Mousseau, and Maia Durozier for assistance with the laboratory work conducted at the Laboratoire d’Océanographie de Villefranche, Vincent Taillandier who assisted with the Tara data match-up, and Lynne Talley, Susan Becker and the UCSD Shipboard Technical Support group for HPLC sampling for SOCCOM (supported by NASA, NNX14AP49G). This work represents contributions by many funded programs. The authors would like to acknowledge the NASA Ocean Biology and Biogeochemistry Program, the remOcean (“remotely-sensed biogeochemical cycles in the Ocean”) project funded by the European Research Council (Grant 246777), the European Union’s Horizon 2020 research and innovation program under grant agreement 633211 (AtlantOS), the French “Equipement d’avenir” NAOS project (ANR J11R107-F), the French Bio-Argo project funded by CNES-TOSCA and the SOCLIM project funded by the Foundation BNP Paribas and the Massachusetts Water Resource Authority. We acknowledge the International Argo Program and the national programs that contribute to it. (<http://www.argo.ucsd.edu>, <http://argo.jcommops.org>). The Argo Program is part of the Global Ocean Observing System and data are available at <http://www.seanoe.org/data/00311/42182/>

Conflict of Interest

None declared.

Submitted 01 December 2016

Revised 10 February 2017; 16 March 2017

Accepted 29 March 2017

Associate editor: Tammi Richardson

« Fais de ta vie un rêve, et d'un rêve une réalité. »
Antoine de Saint-Exupéry

Etude des relations bio-optiques dans l'océan global et du fonctionnement biogéochimique des maxima de subsurface de chlorophylle en Méditerranée à partir des mesures des flotteurs profileurs BGC-Argo

Résumé

Cette thèse a pour objectif principal de mieux appréhender la dynamique spatio-temporelle et verticale de la biomasse phytoplanctonique dans l'océan ouvert. Dans un premier temps, nous avons étudié la variabilité de la relation entre le coefficient de rétrodiffusion particulaire (b_{bp}), un estimateur bio-optique du carbone organique particulaire, et la concentration en chlorophylle *a* (Chl*a*) à l'échelle globale. Dans les régimes subpolaires, des changements concomitants de Chl*a* et b_{bp} correspondent à des variations de la biomasse du phytoplancton. Au contraire, dans les régimes subtropicaux oligotrophes, un découplage entre les deux variables peut être attribué aux processus de photoacclimation du phytoplancton ou à un changement de l'abondance relative des particules non algales au sein de l'assemblage particulaire. La Mer Méditerranée constitue, quant à elle, un régime intermédiaire à ces deux situations extrêmes. En utilisant le couplage entre b_{bp} et Chl*a* nous avons, dans un second temps, analysé la dynamique saisonnière et régionale des maxima profonds de Chl*a* (SCMs) à l'échelle du bassin méditerranéen en développant notamment une classification des profils verticaux de Chl*a* et de b_{bp} . En Méditerranée orientale, des SCMs correspondant à une augmentation de la Chl*a* intracellulaire des cellules phytoplanctoniques (photoacclimation) ont été identifiés. Au contraire, des SCMs résultant d'une réelle augmentation de la biomasse carbonée en profondeur (SBMs) ont été observés de manière récurrente en Méditerranée occidentale. Suivant la piste d'une contribution potentiellement significative des SCMs à la production de carbone dans l'océan global, la production communautaire brute dans la couche de subsurface a été, dans un troisième temps, quantifiée. Pour cela, une méthode bio-optique d'estimation de la production basée sur le cycle diurne des propriétés bio-optiques a été utilisée dans deux régions distinctes de la Méditerranée durant la période estivale oligotrophe. Nous avons ainsi mis en évidence une importante contribution des SCMs à la production totale réalisée dans la couche productive, pouvant atteindre plus de 40% en Méditerranée occidentale.

Mots clés : [phytoplancton, bio-optique, chlorophylle *a*, coefficient de rétrodiffusion particulaire, flotteur profileur BGC-Argo, biomasse, photoacclimation, maximum de subsurface, production communautaire]

Bio-optical relationships in the global ocean and biogeochemical functioning of subsurface chlorophyll maxima in the Mediterranean Sea, based on measurements of the BGC-Argo profiling floats

Abstract

The main objective of this thesis is to improve our understanding of the spatio-temporal and vertical variability of phytoplankton biomass in the open ocean. First, we investigated the variability of the relationship between the particulate backscattering coefficient (b_{bp}), a bio-optical proxy of the particulate organic carbon, and the chlorophyll *a* concentration (Chl*a*) at a global scale. In subpolar regimes, concomitant changes in Chl*a* and b_{bp} correspond to variations in phytoplankton biomass. In contrast, in subtropical regimes, a decoupling between the two variables was attributed to photoacclimation processes or a change in the relative abundance of non-algal particles to the particulate assemblage. The Mediterranean Sea stands as an intermediate regime between these two end-members. Next, we analysed the seasonal and regional dynamics of subsurface Chl*a* maxima (SCMs) in the Mediterranean basin by developing a classification of the vertical profiles of Chl*a* and b_{bp} . In the Eastern Mediterranean, SCMs corresponded to an increase in the intracellular Chl*a* induced by photoacclimation of phytoplankton cells. However, in the Western basin of the Mediterranean Sea SCMs corresponded to an actual increase in carbon biomass at depth (SBMs). Lastly, we investigated the potentially significant contribution of SCMs to carbon production, by quantifying the gross community production in the subsurface layer. A method based on the diurnal cycle of bio-optical properties was used in order to estimate production in two distinct regions of the Mediterranean Sea during the oligotrophic season. Our study revealed that SCMs might contribute over 40% of the depth-integrated production in some areas, thereby suggesting the potentially important biogeochemical role of SCMs.

Keywords: [phytoplankton, bio-optics, chlorophyll *a*, particulate backscattering coefficient, BGC-Argo profiling floats, biomass, photoacclimation, subsurface maximum, community production]