



HAL
open science

Emissions océaniques de gaz d'intérêt pour la chimie atmosphérique - Modélisation des dynamiques océaniques du CO, de l'isoprène et du DMS

Ludivine Conte

► **To cite this version:**

Ludivine Conte. Emissions océaniques de gaz d'intérêt pour la chimie atmosphérique - Modélisation des dynamiques océaniques du CO, de l'isoprène et du DMS. Océan, Atmosphère. Université Paris-Saclay, 2020. Français. NNT : 2020UPASV007 . tel-02944158

HAL Id: tel-02944158

<https://theses.hal.science/tel-02944158v1>

Submitted on 21 Sep 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.

Émissions océaniques de gaz d'intérêt pour la chimie atmosphérique – Modélisation des dynamiques océaniques du CO, de l'isoprène et du DMS

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay

École doctorale n° 129, Sciences de l'environnement d'Ile-de-France (SEIF)
Spécialité de doctorat: météorologie, océanographie, physique de
l'environnement
Unité de recherche: Université Paris-Saclay, CNRS, CEA, UVSQ, Laboratoire des
sciences du climat et de l'environnement, 91191, Gif-sur-Yvette, France
Réfèrent: : Université de Versailles - Saint-Quentin-en-Yvelines

Thèse présentée et soutenue à Paris, le 21 février 2020, par

Ludivine CONTE

Composition du jury:

Matthieu Roy-Barman Professeur UVSQ au LSCE	Président
Véronique Garçon Directrice de recherche CNRS au LEGOS	Rapportrice
Inga Hense Professeure à l'Université de Hambourg	Rapportrice
Agnès Borbon Chargée de recherche CNRS au LaMP	Examinatrice
Laurent Bopp Directeur de recherche CNRS au LMD	Directeur de thèse
Sophie Szopa Ingénieure chercheuse CEA au LSCE	Co-directrice de thèse

La thèse a été effectuée entre le Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE) (laboratoire d'inscription) et le Laboratoire de Météorologie dynamique (LMD) sur le site de l'École Normale Supérieure de Paris (laboratoire du directeur de thèse). Elle a été financée par le Commissariat à l'Énergie Atomique et aux énergies renouvelables (CEA). Les missions effectuées lors du travail de thèse ont été financées par le Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS).



Pour me souvenir de vous

Mes directeurs de thèse Laurent Bopp et Sophie Szopa.

Les permanents du LSCE : Marion Ghelen, Sauveur Belviso, Matthieu Roy-Barman, Valérie Gros, Bernard Bonsang et Patrick Brockemann. Du LMD : Jean-Philippe Duvel, François Lott et Fabio D'Andrea. Du LOCEAN : Olivier Aumont et Christian Ethée. De Météo-France : Roland Sférian.

Les doctorants, anciens doctorants et postdocs du LSCE : Tristan Vadsaria, Aglaé Jézéquel, Audrey Brouillet, Baptiste Languille, Camille Richon, Timothée Bourgeois, Priscilla Le Mézo, Cyril Karam, Jens Terhaar, Lester Kwiatkowski, Xuezhou Lu, Camille Contoux, Hugo Dayan, Sophie Morellon et Amélie Rajaud.

Les doctorants, anciens doctorants et postdocs du LMD et du laboratoire de Géologie de l'ENS : Samson Marty, Rémi Laxenaire, Claire Rault, Ariel Gallagher, Eva Kanari, Manon Bouvard, Manon Dalaison, Léa Levy, Corentin Clerc, Su, Hélène Rouby, Clément Soufflet, Emilien Jolly, Hanin Binder, Xavier Perrot, Aurélien Nicolas, Paoline Prévost et Damian Walwer.

Table des matières

1	Introduction	9
1.1	La production des gaz réactifs par l'océan	10
1.1.1	Contrôles des flux à l'interface	12
1.1.2	Contrôles des concentrations océaniques	14
1.2	Les gaz réactifs dans la troposphère au-dessus des océans	16
1.2.1	Rôle pour la capacité oxydante	16
1.2.2	Rôle pour la formation d'aérosols	17
1.3	Modélisation des émissions océaniques de gaz réactifs	19
1.3.1	Modèles océaniques	19
1.3.2	Modèles atmosphériques	20
1.3.3	Modèles couplés	21
1.3.4	Changement Climatique	21
1.4	Motivations et plan de thèse	22
2	Description du modèle PISCES	25
2.1	Le modèle PISCES	25
2.2	Les modules de productions et pertes océaniques des gaz réactifs	30
2.2.1	CO	30
2.2.2	Isoprène	34
2.2.3	DMS	38
2.3	Configurations utilisées	42
3	Le cycle océanique du monoxyde de carbone et ses émissions vers l'atmosphère	45
4	Le cycle océanique de l'isoprène et ses émissions vers l'atmosphère	73

5 Impacts du changement climatique sur les émissions océaniques de CO, isoprène et DMS	117
5.1 Introduction	117
5.2 Modèles et protocole d'expérience	120
5.2.1 Modèle IPSL-CM5A	120
5.2.2 Modèle PISCES	121
5.2.3 Protocole d'expérience	121
5.3 Évaluation	123
5.4 Évolution future des flux océaniques de CO, isoprène et DMS	126
5.4.1 Évolution future des flux globaux	126
5.4.2 Évolution de la répartition spatiale des flux	126
5.5 Évolution future des facteurs contrôlant les flux océaniques de CO, isoprène et DMS	130
5.5.1 Étude des contrôles directs par reconstruction des flux	130
5.5.2 Étude qualitative des contrôles directs et indirects en moyenne zonale	135
5.6 Comparaison à d'autres études	140
5.7 Incertitudes sur l'évolution future des flux	141
5.8 Impacts potentiels des changements d'émissions sur le climat et la chimie atmosphérique	143
5.9 Conclusion	146
6 Conclusion et perspectives	149
6.1 Les cycles océaniques du CO et de l'isoprène	149
6.2 Étude des impacts du changement climatique sur les émissions océaniques de CO, isoprène et DMS	152
6.3 Perspectives	153
Bibliographie	157

Chapitre 1

Introduction

En régulant les cycles biogéochimiques des principaux éléments, les organismes vivants auraient la capacité de maintenir des conditions climatiques favorables à la vie sur Terre. L'idée que la biosphère est une entité unique capable de s'autoréguler est la base de la théorie GAIA, née dans les années 70 de la collaboration de James Lovelock, un ingénieur chimiste et Lynn Margulis, une biologiste de l'évolution [LOVELOCK et MARGULIS, 1974a,b]. La théorie était particulièrement novatrice pour l'époque et a ouvert la voie au développement des sciences du «Système Terre» et au regroupement de disciplines jusqu'alors séparées.

Un des mécanismes phare de régulation climatique proposé dans le cadre de GAIA est l'hypothèse CLAW, qui suggère une boucle de rétroaction impliquant la biosphère marine et le cycle du soufre [CHARLSON et al., 1987]. En réponse à des variations d'intensité du rayonnement solaire et de la température de surface, le phytoplancton aurait la capacité de moduler sa production de sulfure de diméthyle (DMS), un gaz dont les produits d'oxydation dans l'atmosphère agissent comme noyaux de condensation des nuages et augmentent l'albédo. Malgré plus de 1500 publications sur le sujet, et en raison de la complexité du cycle du DMS, les mécanismes en jeu dans la relation algues-DMS-climat sont encore aujourd'hui très incertains et il est difficile de statuer sur l'efficacité d'une telle boucle de rétroaction.

Une multitude d'autres composés émis par l'océan ont été identifiés au cours de ces dernières décennies. Par leur réactivité atmosphérique, certains présentent des intérêts pour leur interaction avec la capacité oxydante de l'atmosphère, la formation d'aérosols et

pour la régulation des cycles climatiques naturels. Les composés réactifs émis par l'océan ont néanmoins été relativement peu étudiés en comparaison des principaux gaz à effet de serre (comme le dioxyde de carbone, le méthane et l'oxyde nitreux) et de nombreuses incertitudes persistent sur les processus en jeu, tant au niveau de leur bilan océanique que concernant leurs impacts atmosphériques.

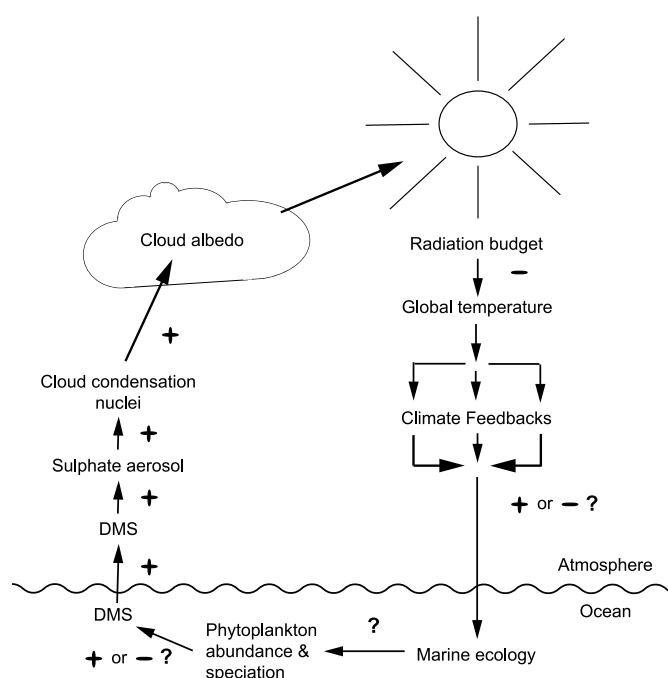


FIGURE 1.1 – Schéma des mécanismes impliqués dans la boucle de rétroaction impliquant le DMS océanique. Les processus notés "?" sont les plus incertains. *Extrait de VOGT et LISS [2009].*

1.1 La production des gaz réactifs par l'océan

Les gaz réactifs émis par l'océan incluent des composés inorganiques tel que le monoxyde de carbone (CO) et des composés organiques volatils (COV). Les COV sont une famille très large de molécules incluant des alcanes, des alcènes comme l'isoprène, des composés halogénés, des composés soufrés (dont le DMS), ou encore des hydrocarbures oxygénés (COVO) (alcools, aldéhydes et cétones etc.). Le tableau 1.1 présente les émissions océaniques pour une sélection de composés. Les estimations des flux océaniques à l'échelle globale peuvent varier de plusieurs ordres de magnitude. Pour l'isoprène par exemple, ils varient de 0,1 à 11,6 Tg C an⁻¹. Ces incertitudes sont notamment liées à un manque de connaissances des processus physiques et biogéochimiques qui contrôlent

Composés		Emissions océaniques globales estimées (source ou puit pour l'atmosphère)	Contribution aux émissions globales	Ordre grandeur des concentrations atmosphériques au dessus de l'océan ouvert	Ordre grandeur des concentrations dans l'océan	Processus océaniques sources identifiés	Processus océaniques puits identifiés (sauf échanges avec l'atmosphère)
Inorganiques volatils	<i>Monoxyde de carbone (CO)</i>	Source : 1-12 Tg C an ⁻¹ (1,4)	< 1% (5,6)	10-100 ppbv	0-10 nM (23)	Photochimie du CDOM ⁽⁷⁾ Production sombre ⁽⁸⁾ Macro-algues ⁽⁹⁾ Phytoplancton ⁽¹⁰⁾	Consommation bactérienne ⁽¹¹⁾
	<i>Oxysulfure de carbone (COS)</i>	Source: 0,3 Tg COS an ⁻¹ (27,28)	~ 40% ⁽³³⁾	500 pptv (31)	0-100 pM (31)	Photochimie du CDOM ⁽²⁹⁾ Production sombre ⁽³²⁾	Hydrolyse ⁽³⁰⁾
Organiques volatils	Hydrocarbures						
	<i>Isoprene (C₅H₈)</i>	Source : 0,1-11,6 Tg C an ⁻¹ (12,13)	< 1% (14)	0-50 pptv (22)	0-100 pM (24)	Phytoplancton ⁽¹⁵⁾ Production dans la microcouche de surface ⁽¹⁶⁾ Macro-algues ⁽¹⁷⁾	Consommation bactérienne ⁽¹⁸⁾ Consommation chimique ⁽¹⁹⁾
	Composés soufrés						
	<i>DMS (CH₃SCH₃)</i>	Source : 17,6-34,4 Tg S an ⁻¹ (20a)	~100%	10-1000 pptv ⁽²¹⁾	0-20 nM (20b)	Phytoplancton (DMS et précurseurs) Bactéries et zooplankton ⁽²⁵⁾ Macro-algues ⁽²⁶⁾	Consommation bactérienne ⁽²⁵⁾
	Composés halogénés						
	<i>Iodométhane (CH₃I)</i>	Source: 130-610 Gg an ⁻¹ (26)	~50-90% (26)	0-1 pptv (34)	0-20 pM ⁽³⁴⁾	Macroalgues Phytoplancton et Cyanobacteries Bacteries Photoproduction (33)	Substitution d'atome d'halogène avec Cl Possible dégradation bactérienne ⁽³³⁾
	<i>Bromométhane (CH₃Br)</i>	Source : 0.5 Gmol Br an ⁻¹ Puit : 0.6 Gmol Br an ⁻¹ (35)	~35% (33)	1-10 pptv (36)	0-50 pM (37)	Phytoplancton Macroalgues Production abiotique par dégradation de la matière organique (33)	Hydrolyses Réactions avec des composés chlorés Consommation bactérienne (33)
	<i>Bromoforme (CHBr₃)</i>	Source : ~400-800 Gg an ⁻¹ (38,39)	~100% ⁽³³⁾	0-2 pptv (40)	0-20 pM ⁽⁴¹⁾	Phytoplankton Macroalgues ⁽⁴¹⁾	Inconnu
	<i>Chlorométhane (CH₃Cl)</i>	Source: 430 Gg an ⁻¹ (42)	~10% (42)	~500 pptv ⁽³⁷⁾	10-100 pM (37)	Réactions chimiques avec d'autres halogénés Photoproduction Phytoplancton ou bactéries ⁽³³⁾	Consommation par réactions chimique ⁽³³⁾
	Composés oxygénés						
<i>Méthanol (CH₃OH)</i>	Source : 0-85 Tg an ⁻¹ Puit : 0,3-101 Tg an ⁻¹ (26)	Source: 0-90% Puits: 1-100% (33)	0.1-1 ppbv (43)	1-100 nM (26,33)	Production biologique Photochimie du CDOM et oxydation de la matière organique ⁽³³⁾	Consommation micro-organismes Réactions chimiques (33)	
<i>Acétone (C₃H₆O)</i>	Source : 0-27 Tg an ⁻¹ Puit : 14-67 Tg an ⁻¹ (26)	Source: ~50% Puits: ~40% (33)	0.2-3 ppbv ⁽⁴⁴⁾	1-50 nM (26)			

TABLEAU 1.1 – Synthèse des connaissances sur les émissions océaniques et les processus sources et puits dans l'océan pour quelques composés réactifs. (1) PARK et RHEE 2016; (2) STUBBINS et al. 2006; (3) ZAFIRIOU et al. 2003; (4) BATES et al. 1995; (5) DUNCAN et al. 2007; (6) HOLLOWAY et al. 2000; (7) FICHOT et MILLER 2010; (8) ZHANG et al. 2008; (9) TROXLER et DOKOS 1973; (10) GROS et al. 2009; (11) KING et WEBER 2007; (12) ARNOLD et al. 2009; (13) LUO et YU 2010; (14) GUENTHER et al. 1995; (15) BONSANG et al. 1992; (16) CIURARU et al. 2015; (17) BROADGATE et al. 1997; (18) ALVAREZ et al. 2009; (19) PALMER et SHAW 2005; (20a) LANA et al. 2011; (20b) LANA et al. 2012; (21) BOUCHER et al. 2013; (22) HACKENBERG et al. 2017; (23) CONTE et al. 2019; (24) BOOGE et al. 2016; (25) BELVISO et al. 2012; (26) CARPENTER et al. 2012; (27) WATTS 2000; (28) KETTLE et al. 2002; (29) UHER et ANDREAE 1997; (30) ANDREAE et FEREC 1992; (31) KETTLE et al. 2001; (32) VON HOBE et al. 2001; (33) LISS et JOHNSON 2013; (34) BELL et al. 2002; (35) KING et al. 2002; (36) YVON-LEWIS et al. 2009; (37) HUEBERT et al. 2010; (38) BUTLER et al. 2007; (39) WARWICK et al. 2006; (40) FIEHN et al. 2018; (41) STEMMLER et al. 2015; (42) XIAO et al. 2010; (43) JACOB et al. 2005; (44) LI et al. 2002

les flux à l'interface océan-atmosphère et des processus contrôlant les concentrations en gaz dans la colonne d'eau. Par ailleurs, l'océan peut être une source ou un puit de gaz, et la contribution de l'océan aux émissions globales varie largement d'un gaz à l'autre. Par exemple, d'un point de vue atmosphérique l'océan représenterait moins de 1% des sources de CO alors qu'il est l'unique source de DMS.

1.1.1 Contrôles des flux à l'interface

L'interface océan-atmosphère est communément représentée entre deux couches successives, l'une océanique et l'autre atmosphérique, de quelques dizaines de micromètres, dans lesquelles les transferts de composés se font par diffusion moléculaire, contrairement au reste de l'océan ou de l'atmosphère où les mélanges se font principalement par turbulence [LISS et SLATER, 1974]. Les échanges dépendent du gradient de concentrations

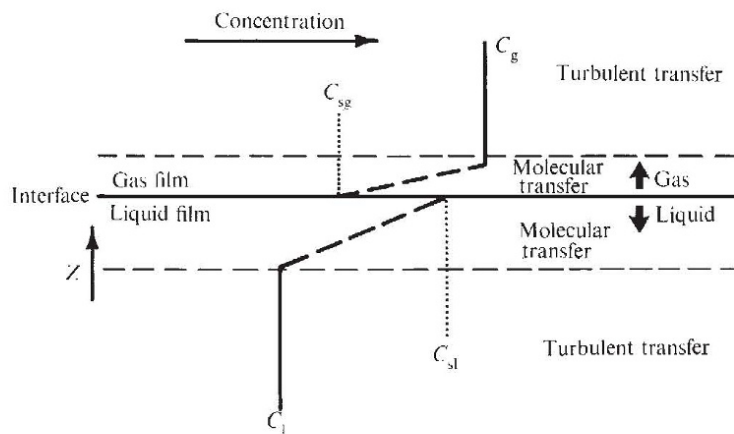


FIGURE 1.2 – Représentation du Modèle à deux couches pour représenter l'interface océan-atmosphère. *Extrait de LISS et SLATER [1974].*

entre les deux couches. De manière simplifiée, ce gradient est considéré comme la différence entre la concentration du gaz dissout dans la couche océanique mélangée ($C_{océan}$) et la concentration dissoute d'équilibre avec l'atmosphère (C^*), qui dépend de la pression partielle du gaz dans l'atmosphère et de sa solubilité dans l'eau H (fonction notamment de la température de l'eau en surface). Si les concentrations $C_{océan}$ et C^* sont différentes, il y a un flux net de gaz. Les échanges dépendent également de la conductivité de chacune des couches. Pour des molécules peu solubles et qui sont généralement en sursaturation

dans l'océan de surface, comme c'est le cas du CO et de la majorité des COV (à l'exception des COVO), la conductivité totale (ou vitesse de transfert) est dominée par la conductivité de la couche océanique (k_{flx}). Le flux F de gaz à l'interface peut ainsi s'écrire :

$$F = k_{flx} \times (C_{océan} - C^*) \quad (1.1)$$

Les vitesses de transfert dépendent de nombreux facteurs : du composé considéré mais aussi de processus qui accélèrent ou ralentissent la diffusion, tels que le vent en surface, la présence de bulles, d'écume, de matières organiques, la pluie etc. (Fig. 1.3). La relation avec le vent est la plus étudiée. Par exemple, pour de faibles ou moyens régimes de vent, les transferts sont favorisés par convection due à un refroidissement de la surface de l'eau [MACINTYRE et al., 2001; RUTGERSSON et al., 2011]. Pour des régimes plus forts, le vent augmente la surface de contact entre l'océan et l'atmosphère par création de bulles et d'écume [HUEBERT et al., 2010; WANNINKHOF et al., 2009; WOOLF, 1997].

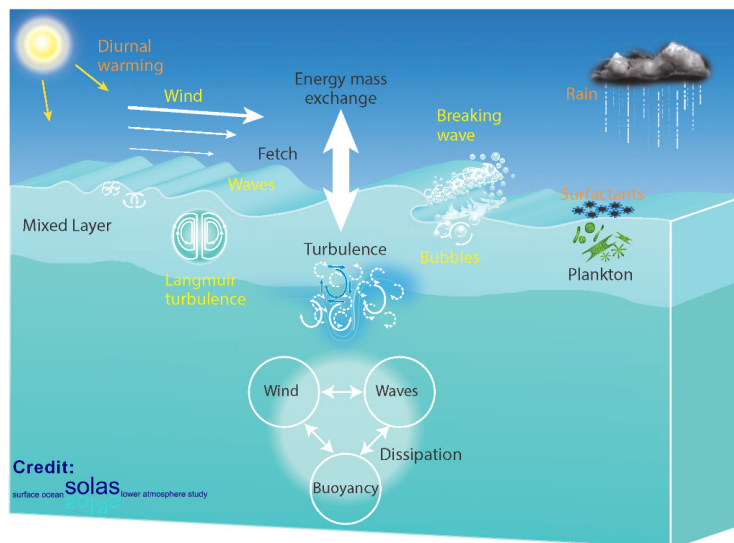


FIGURE 1.3 – Représentation des processus contrôlant les échanges de masse et d'énergie entre l'océan ouvert et l'atmosphère. Les processus générant de la turbulence sont indiqués en jaune, ceux la réduisant en orange. *Extrait de BRÉVIERE [2016].*

Les relations entre k_{flx} , l'intensité du vent (u) et le nombre de Schmidt (Sch , ratio entre viscosité cinématique et diffusivité moléculaire du gaz) ont fait l'objet de nombreuses paramétrisations empiriques [HARE et al., 2004; LISS et MERLIVAT, 1986; NIGHTINGALE et al., 2000; WANNINKHOF, 1992; WOOLF, 1997]. Celles-ci se basent principalement sur

des mesures in situ utilisant des traceurs, mais d'autres méthodes de mesures des flux existent telle que la mesure de turbulence par Eddy covariance. Des relations positives et non linéaires entre k_{flx} et u sont déterminées, puis extrapolées grâce à la connaissance des vitesses de transferts et des nombres de Schmidt d'autres gaz, par exemple du CO_2 à 20°C dans l'eau de mer ($Sch = 660$). Par exemple, en utilisant la relation de [WANNINKHOF \[1992\]](#) pour le vent, k_{flx} est de la forme :

$$k_{flx} = 0,251 \times 2u \times \sqrt{\frac{660}{Sch}} \quad (1.2)$$

Ces paramétrisations, utilisées par les modèles, revêtent beaucoup d'incertitudes, qui sont en partie attribuées à des différences de représentativités spatiales et temporelles des mesures in situ [[WANNINKHOF et al., 2009](#)]. Également, elles ne tiennent compte, pour la plupart du temps, que de la relation au vent, alors que de nombreux processus, également biogéochimiques, sont également impliqués. C'est le cas notamment du rôle des surfactants, qui sont des gels constitués de matières organiques colloïdales tels que des polysaccharides. Leur présence dans la microcouche de surface altère la conductivité en formant une barrière au passage des gaz [[MCKENNA et MCGILLIS, 2004](#)]. La variabilité spatio-temporelle de l'épaisseur de la microcouche de surface ainsi que la nature et l'origine des matières organiques qui la composent sont des paramètres encore très mal connus, limitant fortement la quantification de leur impact sur les échanges à large échelle et leur représentation dans les modèles.

1.1.2 Contrôles des concentrations océaniques

Les concentrations en gaz réactifs dans l'océan sont déterminées à la fois par les mélanges verticaux et les courants océaniques, et par des processus biogéochimiques contrôlant leur production et leur consommation. Je ne discute ici que des processus biogéochimiques.

La majorité des gaz réactifs présents dans l'océan sont produits directement par le phytoplancton. Soit parce qu'ils ont un rôle physiologique, soit parce qu'ils sont considérés comme des déchets du métabolisme. Le diméthylsulfoniopropionate (DMSP) par exemple, précurseur du DMS, joue un rôle d'osmolyte et d'antigel [[KIRST et al., 1991](#)]. D'autres organismes vivants peuvent être sources de ces composés. Par exemple, de nombreuses réactions enzymatiques médiées par des bactéries jouent un rôle dans la production de DMS ou de ses précurseurs [[BELVISO et al., 2012](#)]. Des productions par les bactéries

pourraient aussi expliquer la présence de CO et d'oxysulfure de carbone (COS) en-dessous de la couche euphotique [LAUNOIS et al., 2015; ZHANG et al., 2008]. Certaines espèces de macro-algues produisent également des gaz réactifs. L'atome d'iode par exemple, qui a des propriétés anti-oxydantes [KUPPER et al., 2008], est accumulé par les algues brunes, contribuant à la production de COV iodés en zones côtières [MCFIGGANS et al., 2004]. La production de ces gaz par les organismes vivants est sujette à des contrôles par des facteurs environnementaux. La lumière et la température pourraient influencer la production d'isoprène par le phytoplancton [SHAW et al., 2010], et des stress en nutriments influencent la production bactérienne de DMS [MASOTTI et al., 2016]. Enfin, des réactions abiotiques sont sources de composés réactifs. Des réactions photochimiques notamment, induites par l'absorption du rayonnement ultra-violet (UV) par la fraction colorée de la matière organique dissoute (CDOM) présente dans la colonne d'eau. La photochimie est par exemple source de composés halogénés tels que le iodométhane (CH_3I) [MOORE et ZAFIRIOU, 1994] et le chlorométhane (CH_3Cl) [MOORE, 2008] et de COVO, aldéhydes notamment [MORAN et ZEPP, 1997]. Elle est aussi considérée comme la principale source de CO dans l'océan [GROS et al., 2009]. Des réactions photochimiques s'opèrent aussi à partir de surfactants présents dans la microcouche de surface. Celles-ci pourraient représenter des sources significatives d'émissions directes vers l'atmosphère de certains gaz dont l'isoprène [BRÜGGEMANN et al., 2018; LISS et JOHNSON, 2013].

Les processus de consommation des gaz réactifs dans l'océan ont été relativement moins étudiés que les processus sources. Des bactéries utilisent certains de ces composés comme sources de carbone et d'énergie. Le CO par exemple [KING et WEBER, 2007], l'isoprène [ALVAREZ et al., 2009], ou le méthanol (CH_3OH) [DIXON et al., 2011]. Une multitude de réactions chimiques sont également susceptibles d'être des puits de gaz réactifs. Parmi elles des réactions de photolyse, par exemple de bromoforme (CHBr_3) [CARPENTER et LISS, 2000], d'oxydation, par exemple de l'isoprène [PALMER et SHAW, 2005], ou encore d'hydrolyse, par exemple du COS [ANDREAE et FERREK, 1992].

Il existe de nombreuses voies potentielles de production et consommation des gaz réactifs dans l'océan. Néanmoins, il y a de très fortes hétérogénéités d'un gaz à l'autre dans la connaissance de ces processus. Pour certains gaz, ils sont relativement mieux connus et ont été étudiés à la fois in situ, en laboratoire et par modélisation. C'est le cas du DMS. Pour d'autres, comme pour certains COVO ou halogénés, il y a très peu voire pas de connaissance et l'on ne sait pas quels mécanismes sont les plus déterminants.

1.2 Les gaz réactifs dans la troposphère au-dessus des océans

Les gaz réactifs émis par l'océan participent à une chimie complexe dans la couche marine limite (CML) et la troposphère libre. Ils influencent notamment la capacité oxydante, la formation d'aérosols et indirectement le climat (Fig. 1.4).

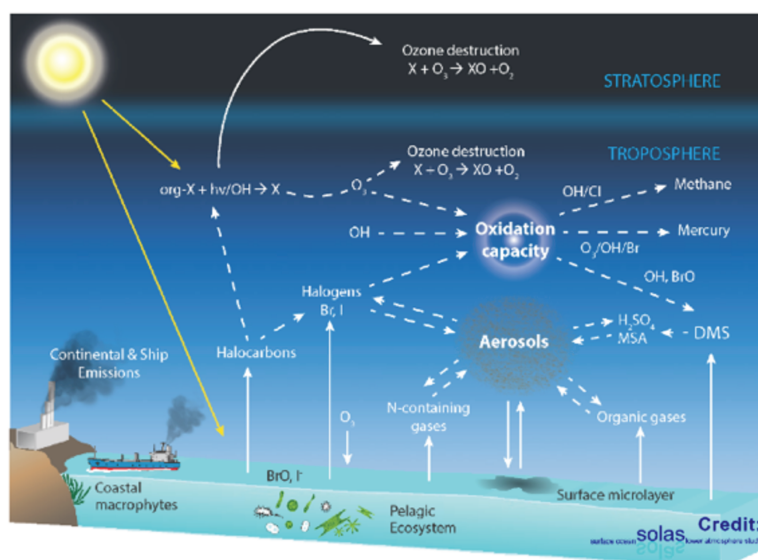


FIGURE 1.4 – Représentation schématisée simplifiée des échanges de composés entre la biogéochimie marine et l'atmosphère. *Extrait de BRÉVIERE [2016].*

1.2.1 Rôle pour la capacité oxydante

Les composés réactifs sont rapidement oxydés dans la CML. Ils participent à des cycles catalytiques de recyclage des radicaux, tel que le radical hydroxyle (OH) qui est le principal oxydant dans l'atmosphère [ATKINSON et AREY, 2003; CRUTZEN, 1974]. En agissant sur la disponibilité en radicaux, ces réactions d'oxydation déterminent également l'évolution et le temps de vie d'un grand nombre d'autres composés dont des gaz à effet de serre comme le méthane (CH₄).

Au-dessus des océans, et dans les zones éloignées des continents, il y a un intérêt à étudier les sources marines de composés réactifs afin de mieux comprendre les cycles photochimiques qui s'y déroulent. C'est le cas du CO, dont les importantes sources continentales atteignent difficilement les régions d'océan ouvert [BATES et al., 1995; STUBBINS et al., 2006; ZAFIRIOU et al., 2003]. Les sources marines de COVO également, jouent un rôle

pour les bilans de radicaux OH, hydroperoxydes (HO_2), et d’ozone (O_3) troposphériques [MCKEEN et al., 1997]. LEWIS et al. [2005] ont reporté que l’acétone, l’acétaldéhyde et le méthanol, qui sont des composés émis par l’océan, pourraient constituer jusqu’à 80% du puit total de radicaux OH à la station marine irlandaise de Mace Head. Les COVO pourraient aussi être des sources significatives d’OH, notamment dans la haute troposphère où il y a peu de molécules d’eau [LARY et SHALLCROSS, 2000; SINGH et al., 1995]. Enfin, des études de modélisation globale ont suggéré que des composés halogénés, en particulier iodés et bromés, pouvaient impacter significativement les budgets d’ozone dans la troposphère [SAIZ-LOPEZ et VON GLASOW, 2012] et la stratosphère [FIEHN et al., 2017]. READ et al. [2008] ont montré que les cycles photochimiques impliquant le brome et l’iode comptent pour à peu près 1/3 de la destruction photochimique de l’ozone dans l’Atlantique nord. Globalement, les bases de données d’observations directes de ces différents composés sont encore très limitées, et en particulier au-dessus des océans ouverts.

1.2.2 Rôle pour la formation d’aérosols

Les oxydations successives de gaz réactifs (en particulier de COV) peuvent aboutir à la conversion des gaz en particules liquides ou solides appelées aérosols. Sur ou au sein de ces particules ont lieu des processus chimiques hétérogènes et peuvent se condenser d’autres gaz.

Les aérosols ont un impact sur le climat. Ils exercent un forçage radiatif négatif (i.e. un refroidissement) ou positif (i.e. un réchauffement) suivant leur composition. Cela passe par un effet direct de diffusion et d’absorption du rayonnement solaire par les aérosols. Mais également par un effet indirect, en agissant comme Noyaux de Condensation des Nuages (NCN) [DAWSON et al., 2012; METZGER et al., 2010]. Ces processus conditionnent les propriétés optiques des nuages, leur étendue dans l’atmosphère ainsi que leur temps de vie [ALTARATZ et al., 2014; ROSENFELD et al., 2014].

Les produits d’oxydation des COV dans la CML les plus étudiés sont ceux provenant du DMS : l’acide organique méthylsulfonique (MSA) ainsi que des composés inorganiques comme l’acide sulfurique (H_2SO_4) et le dioxyde de soufre (SO_2). Les premières observations d’aérosols soufrés ont été réalisées par AYERS et GRAS [1991]; AYERS et al. [1999] dans l’océan Austral et ont démontré le lien entre DMS, MSA et NCN. CHIN et JACOB [1996] ont estimé par ailleurs que le DMS pouvait compter pour 20 à 80% des aérosols organiques secondaires (AOS) au-dessus des océans de l’hémisphère nord et plus de 80% au-dessus

de l'océan Austral. Alors que le MSA constitue le principal AOS [FACCHINI et al., 2008], des aérosols azotés tels que des sels d'ammonium ont été identifiés comme d'importantes sources d'AOS au-dessus des océans ouverts [MÜLLER et al., 2011; SOROOSHIAN et al., 2009]. Ces derniers pourraient provenir d'un dégazage par l'océan de diethyl- et diméthylamines [ANGELINO et al., 2001; MURPHY et al., 2007]. Les terpènes ont également reçu une attention particulière. C'est le cas de l'isoprène, pour lequel des sources marines ont été démontrées [BOOGE et al., 2016; OOKI et al., 2015; TRAN et al., 2013]. Néanmoins, la contribution de ces sources aux aérosols au-dessus des zones d'océan ouvert est encore sujette à débat [ARNOLD et al., 2009; CARLTON et al., 2006; CLAEYS, 2004; LUO et YU, 2010; MESKHIDZE et NENES, 2006]. Les COVO émis, avec ceux produits directement dans l'atmosphère par oxydations de précurseurs, participent également à la photochimie et à la formation d'aérosols. C'est le cas du glyoxal (CHOCHO) qui peut être produit directement par les océans [VREKOUSSIS et al., 2009]. Enfin, il y a un intérêt grandissant pour l'étude des oxydes d'iode, en raison de leur rôle dans la nucléation de nouvelles particules d'aérosols [O'DOWD et HOFFMANN, 2005; O'DOWD et al., 2002]. Le diiode (I_2) serait l'un des principaux précurseurs [SAIZ-LOPEZ et al., 2005], et le diiodométhane (CH_2I_2) émis par les océans pourrait être rapidement photolysé et oxydé par l' O_3 dans la CML [BURKHOLDER et al., 2004]. Néanmoins, ces études se sont surtout concentrées sur les zones côtières et l'on sait encore peu de la formation de nouvelles particules en océan ouvert.

La quantité d'aérosols dans l'atmosphère au-dessus des océans a pour origine une variété de processus de production et de transformation. Ces aérosols peuvent être secondaires, mais aussi de sources marines primaires tels que les sels marins. Ces derniers sont produits par l'entraînement de bulles d'air quand les vagues se brisent sur la surface de l'océan et font l'objet de tout un champ de recherches visant à améliorer la compréhension des aérosols marins. Enfin, à ces aérosols s'ajoutent des aérosols des sources continentales, qui ont été transportés (comme les poussières désertiques, pollutions industrielles etc.). En effet, les aérosols peuvent résider plusieurs semaines dans l'atmosphère [JAENICKE, 2008; WILLIAMS et al., 2002] et peuvent donc être transportés sur de longues distances avant de se déposer [CLARKE et al., 2013]. Aérosols marins primaires, secondaires et continentaux, peuvent également interagir entre eux pour modifier leurs propriétés [ANDREAE et ROSENFELD, 2008], rendant le traçage des différentes sources et la compréhension de la nature des aérosols particulièrement complexe [CARSLAW et al., 2010; CLARKE et al., 2013; QUINN et BATES, 2011].

1.3 Modélisation des émissions océaniques de gaz réactifs

Afin d'appréhender les interactions entre l'océan, les émissions de gaz réactifs et la chimie atmosphérique, la modélisation présente plusieurs intérêts. Tout d'abord, elle permet d'étendre à une plus large échelle spatio-temporelle des observations souvent très parcellaires, et d'obtenir une connaissance des émissions en des zones ou saisons difficilement échantillonnables. Elle permet aussi d'étudier la saisonnalité et l'inter-annualité des émissions, qui sont susceptibles d'être importantes en raison des dépendances aux cycles biogéochimiques océaniques, ou encore de réaliser des projections passées ou futures. La modélisation permet aussi des études qualitatives et quantitatives des interactions entre processus et composantes du système. Par exemple, elle permet de comprendre séparément comment des changements dans les contrôles biogéochimiques des émissions affectent la chimie troposphérique et le climat, et inversement. Ou, de manière plus complexe, elle permet d'appréhender des rétroactions climatiques par le biais de modèles couplés océan/atmosphère ou de modèles représentant tout le système Terre (ESM - *Earth System Model*).

Différents types de modèles ont été développés, avec différents degrés de complexité. Le plus souvent, les émissions de gaz réactifs sont étudiées indépendamment dans des modèles océaniques ou atmosphériques.

1.3.1 Modèles océaniques

Les modèles océaniques se basent sur des relations plus ou moins empiriques décrivant les concentrations en gaz dissous dans l'océan, puis les émissions sont calculées en forçant les concentrations à la frontière avec l'atmosphère. On trouve tout d'abord des modèles simples et peu coûteux en temps de calcul, qui sont utilisés pour étudier des processus et tester des paramétrisations en confrontant les résultats aux données recueillies localement. On trouve par exemple des modèles à 1 boîte comme celui de [ANDREAE et FERREK \[1992\]](#), qui ont étudié le cycle diurne du COS avec des mesures effectuées dans l'Atlantique nord, ou des modèles qui représentent la dimension verticale (modèles à 1 dimension, 1-D) comme celui de [KETTLE \[2005\]](#) pour l'étude du CO dans la mer des Sargasses. Des modèles à deux dimensions (2-D) permettent quant à eux une spatialisaiton des émissions. Ce sont des modèles diagnostiques, qui décrivent les concentrations océaniques des gaz dissous en surface de l'océan en se basant sur des champs pré-

calculés, par exemple de Chla, issus le plus souvent d'observations par satellites. Le modèle d'ERICKSON [1989], qui considérait la photoproduction comme une simple relation linéaire de l'intensité lumineuse, a produit la 1e spatialisation des émissions océaniques de CO. D'autres modèles 2-D décrivent les concentrations de manière plus complexe, avec des termes sources et éventuellement aussi puits. Un certain nombre de modèles d'isoprène notamment, décrivent les concentrations océaniques grâce à des champs satellites de Chla et des paramétrisations issues de mesures en laboratoire [ARNOLD et al., 2009; BOOGE et al., 2016; PALMER et SHAW, 2005]. Enfin, des modèles tridimensionnels (3-D) apportent une représentation plus complète des cycles océaniques des gaz réactifs. Ces modèles sont plus complexes et comprennent également une représentation des processus biogéochimiques et écosystémiques, avec différents nutriments et un ou plusieurs groupes de matières organiques, de phytoplancton et de zooplancton. Les concentrations en gaz sont alors calculées de manière pronostique, et les quantités sont advectées et diffusées grâce à un couplage avec des modèles physiques de circulation océanique. On peut citer le modèle de biogéochimie HAMOCC (*The Hamburg Ocean Carbon Cycle model*: ILYINA et al. 2013) couplé au modèle de circulation MPIOM (*The Max Planck Institute ocean model*: MARSLAND et al. 2003), qui est utilisé pour simuler le DMS, le CHBr_3 , le dibromométhane (CH_2Br_2) et le CH_3I [SIX et MAIER-REIMER, 2006; STEMMLER et al., 2015, 2014, 2013]. Ainsi que le modèle PISCES (*Pelagic Interaction Scheme for Carbon and Ecosystem Studies*: AUMONT et al. 2015) couplé au modèle de circulation NEMO (*Nucleus for European Modelling of the Ocean*: MADEC 2008) pour simuler le DMS et le COS [BELVISO et al., 2012; BOPP et al., 2008; LAUNOIS et al., 2015].

1.3.2 Modèles atmosphériques

Les modèles atmosphériques représentant les flux de gaz réactifs entre l'océan et l'atmosphère ont également différents degrés de complexité, allant des modèles 1-D aux modèles 3-D de chimie-transport (CTM). Les modèles CTM prennent en compte de nombreux constituants atmosphériques avec une grande diversité de sources et puits. Parmi eux on peut citer le modèle MECCA-CAABA (*Module Efficiently Calculating the Chemistry of the Atmosphere - Chemistry As A Boxmodel Application*, SANDER et al. 2019), le modèle STOCHEM [ARCHIBALD et al., 2010; KHAN et al., 2017] ou encore le modèle GEOS-Chem [KAISER et al., 2018]. Les modèles atmosphériques peuvent être utilisés premièrement pour déterminer les émissions océaniques des composés réactifs. Pour cela, des

méthodes d'inversion permettent d'inférer des flux en connaissant les concentrations (issus de mesures réalisées au-dessus de l'océan ou de champs de modèles CTM). Ainsi, avec des données de l'océan Pacifique nord, [MARANDINO \[2005\]](#) ont inféré une absorption globale d'acétone par l'océan de 48 Tg an^{-1} . Avec des CTM, [XIAO et al. \[2010\]](#) ont inféré une absorption globale de CH_3Cl de $0,43 \text{ Tg an}^{-1}$ et [JACOB et al. \[2005\]](#) une absorption de méthanol de 10 Tg an^{-1} . Les modèles atmosphériques peuvent également être utilisés pour étudier l'oxydation des composés dans la troposphère, leur impact sur l'ozone et sur la formation d'aérosols. Par exemple, [FIEHN et al. \[2017, 2018\]](#) ont montré l'importance de la saisonnalité des émissions océaniques de CHBr_3 , CH_2Br_2 et CH_3I pour les transports d'halogénés entre la troposphère et la stratosphère. [MYRIOKEFALITAKIS et al. \[2010\]](#) ont estimé que l'oxydation du DMS était à $\sim 78\%$ responsable des AOS présents en milieu marin alors que l'oxydation des hydrocarbures n'était responsable que d'environ $0,1\%$.

1.3.3 Modèles couplés

Les émissions océaniques des gaz réactifs peuvent également être étudiées à l'aide de modèles globaux 3-D couplés océan-atmosphère, afin notamment d'appréhender des rétroactions climatiques. Jusqu'ici, seuls les processus liés aux émissions de DMS ont été étudiés à l'aide de modèles couplés. Par exemple par [KLOSTER et al. \[2006, 2007\]](#) à l'aide du modèle AOGCM (*Atmosphere-Ocean General Circulation Model*), qui consiste en un regroupement des modèles océaniques HAMOCC-MPIOM et atmosphérique ECHAM [[ROECKNER et al., 2003](#)].

1.3.4 Changement Climatique

L'augmentation des températures dues à l'augmentation des concentrations en CO_2 atmosphérique depuis l'aire préindustrielle affecte de manière directe les émissions océaniques de gaz réactifs. Par exemple l'augmentation de la température de surface de l'océan favorise le dégazage en réduisant la solubilité des gaz. Également, le changement climatique a des impacts sur les cycles biogéochimiques océaniques [[DONEY et al., 2014](#); [HENSON et al., 2016](#)], sur les écosystèmes [[DONEY et al., 2012](#)] ainsi que sur leur intensité et leur saisonnalité [[BEHRENFELD et al., 2006](#); [BOPP et al., 2013](#)]. On peut citer, parmi d'autres, des modifications dans la stratification de l'océan, générant des perturbations dans les apports de nutriments nécessaires au phytoplancton en surface de l'océan [[STEI-](#)

NACHER et al., 2010], des modifications dans la disponibilité en lumière [HENSON et al., 2013], ou encore des shifts dans les compositions spécifiques des communautés phytoplanctoniques [HENSON et al., 2013]. Avec le fort lien existant entre activités biologiques et chimiques dans l'océan et les processus de production/consommation des gaz réactifs, les impacts du changement climatique sur les écosystèmes sont fortement susceptibles d'affecter également les cycles de ces gaz. Les liens entre émissions océaniques de gaz réactifs et climat dans un contexte de changement climatique sont généralement étudiés séparément : soit dans les modèles atmosphériques, qui étudient les interactions gaz-chimie atmosphérique-climat, soit dans les modèles océaniques, qui étudient, à l'inverse, les interactions climat-océan-émissions. Les modèles océaniques sont alors forcés par des champs futurs d'élévation des concentrations atmosphériques en CO₂, déterminés sous différents scénarios de réchauffement climatique. Par exemple, ZISKA et al. [2016] projettent, sous scénario RCP8.5, des augmentations de l'ordre de 5 à 30% des émissions océaniques de CH₂Br₂ et CH₃I d'ici à la fin du siècle. BOPP et al. [2003] projettent une augmentation globale de 2% des émissions de DMS lorsque la concentration en CO₂ atmosphérique passe de 350 à 700 ppm et CAMERON-SMITH et al. [2011] projettent une augmentation de 50% des émissions de DMS au-dessus de larges régions de l'océan Austral, lorsque la concentration en CO₂ atmosphérique passe de 355 à 970 ppm.

Malgré l'importance des émissions pour la chimie troposphérique et pour le climat, la représentation des échanges de gaz réactifs à l'interface océan-atmosphère dans les modèles est aujourd'hui encore très limitée, contribuant aux imprécisions majeures qui existent dans les estimations des flux globaux, de leur variabilité spatio-temporelle ainsi que de la compréhension de leur dynamique atmosphérique.

1.4 Motivations et plan de thèse

Cette thèse s'intègre dans une compréhension globale des interactions entre les échanges de gaz réactifs à l'interface océan-atmosphère et le climat. Une première voie vers cette compréhension est d'étudier les processus séparément dans des modèles d'océan ou d'atmosphère. Du côté des modèles d'océan, il y a encore beaucoup d'incertitudes sur la dynamique des gaz dans la colonne d'eau ainsi que sur la variabilité spatio-temporelle des émissions vers l'atmosphère. Cela limite l'étude de leur oxydation dans l'atmosphère

et donc de leurs impacts sur le climat. Par ailleurs, on a également peu d'idée des impacts du climat sur les émissions, et donc de comment ces dernières vont évoluer dans le futur. Dans ce cadre, les objectifs de cette thèse sont de répondre à 3 questions :

- Quels sont les dynamiques océaniques des gaz réactifs?
- Combien l'océan émet de ces composés et avec quelle variabilité spatio-temporelle?
- Comment ces émissions vont être impactées par le réchauffement climatique d'ici à la fin du siècle?

Pour répondre à ces questions, nous disposons à l'IPSL (Institut Pierre Simon Laplace) du modèle de biogéochimie marine PISCES (*Pelagic Interactions Scheme for Carbon and Ecosystem Studies*), qui est couplé au modèle de circulation océanique NEMO (*Nucleus for European Modelling of the Ocean*). PISCES simule les bas niveaux trophiques de l'écosystème marin (phytoplankton et zooplancton) ainsi que les cycles biogéochimiques du carbone et des nutriments (phosphore, azote, fer et silice). Il est conçu à la fois pour une utilisation régionale ou globale, à basse ou haute résolution, et pour des analyses aussi bien à court terme (par exemple les cycles saisonniers et interannuels) qu'à long terme (notamment des projections). A ce titre, PISCES est idéal pour l'étude des processus de production et de consommation des gaz réactifs dans l'océan ainsi que des émissions vers l'atmosphère. Par ailleurs, il est inclus dans le modèle de système Terre de l'ISPL : IPSL-CM (*IPSL-Climate Model*), qui contient également, entre autres, le modèle de circulation atmosphérique LMDZ et les modèles de composition atmosphérique INCA (*Interactions with Chemistry and Aerosols*) et REPROBUS (*Reactive Processes Ruling the Ozone Budget in the Stratosphere*). PISCES constitue donc également un cadre idéal pour étudier par la suite l'oxydation des gaz réactifs dans l'atmosphère ainsi que des interactions océan/atmosphère/climat par un couplage aux autres modèles de l'IPSL.

Une version de PISCES nommée PISCES-GAZ contient déjà des modules pour la représentation de gaz climatiques à temps de vie longs (CO_2 , N_2O) et de gaz réactifs (COS et DMS). Dans un premier temps, je me suis intéressée à représenter davantage de gaz réactifs dans PISCES. Le choix s'est porté sur le CO et l'isoprène, qui sont des gaz importants pour la chimie atmosphérique. De plus, les processus de production et de consommation dans l'océan sont relativement connus, et un certain nombre de mesures de terrain avaient été réalisées, permettant une implémentation et une validation des sorties de modèles. Ces gaz ont également été étudiés en laboratoire et lors de campagnes en mer par l'équipe de chimie expérimentale du LSCE (notamment par Bernard Bonsang et Valérie

Gros), apportant une connaissance et des données supplémentaires à celles déjà disponibles dans la littérature. Dans un second temps, le travail de thèse s'est intéressé à l'impact du changement climatique (notamment à une augmentation de la concentration en gaz à effet de serre) sur les émissions océaniques des gaz réactifs représentés dans PISCES : CO, isoprène et DMS. Ainsi, la thèse s'articule en trois grands thèmes :

1. La représentation du cycle océanique du CO et ses émissions vers l'atmosphère (qui sera présentée au chapitre 3)
2. La représentation du cycle océanique de l'isoprène et ses émissions vers l'atmosphère (qui sera présentée au chapitre 4)
3. L'impact du climat sur les émissions océaniques de CO, isoprène et DMS (qui sera présenté au chapitre 5)

Chapitre 2

Description du modèle PISCES

Ce chapitre se compose d'une description générale du modèle PISCES qui a été utilisé tout au long des travaux de thèse. Il comprend également une description des modules permettant de décrire les concentrations océaniques de CO et d'isoprène, qui ont été développés au cours de la thèse, et du DMS, qui a été développé par Laurent Bopp, Sauveur Belviso et Italo Masotti.

2.1 Le modèle PISCES

PISCES (*Pelagic Interaction Scheme for Carbon and Ecosystem Studies*, [AUMONT et al. 2015](#), [AUMONT et BOPP 2006](#)) représente le cycle du carbone dans l'océan et, de manière simplifiée, l'écosystème phytoplanctonique. Il est intégré au modèle d'océan communautaire NEMO (*Nucleus for European Modelling of the Ocean*, [MADEC 2008](#)) et à la plateforme de modélisation de l'océan régional CROCO. PISCES est un modèle de type NPZD (Nutrients - Phytoplankton - Zooplankton - Détritus) incluant 24 traceurs (Fig. 2.1) dont :

- Deux groupes de **phytoplancton** : les diatomées et le nanophytoplancton (qui englobe tout le phytoplancton autre que les diatomées), qui diffèrent par leur taille et par leurs besoins en nutriments. Les diatomées forment une coquille de silice alors qu'une partie du nanophytoplancton est calcifiante (en particulier les coccolithophoridés). De plus, les cellules de diatomées sont plus grosses et ont donc des taux métaboliques différents.

- Deux groupes de taille de **zooplankton** : le micro et le mesozooplankton.
- Deux groupes de taille de **matière organique particulaire** ainsi qu'un groupe de **matière organique dissoute** (de type semi-labile).
- Cinq **nutriments** : les nitrates (NO_3^-), l'ammonium (NH_4^+), le phosphate (PO_4^{3-}), la silice ($\text{Si}(\text{OH})_4$) et le fer dissous.

Le contenu en éléments de la matière organique suit les ratios de Redfield C:N:P de 106:16:1. PISCES comprend également une représentation du cycle du carbone inorganique : du carbonate de calcium (CaCO_3), du carbone inorganique dissous (DIC), de l'alcalinité et du CO_2 dissous. Par ailleurs, des nutriments sont apportés à l'océan par les dépôts de poussières atmosphériques, la glace, les sédiments et les rivières. Les rivières apportent du DIC, du carbone organique dissout (DOC) et du carbone organique particulaire (POC). Dans PISCES, ces apports sont constants au cours de l'année et directement transformés en apports de nutriments inorganiques, en considérant des relations à stœchiométrie constante.

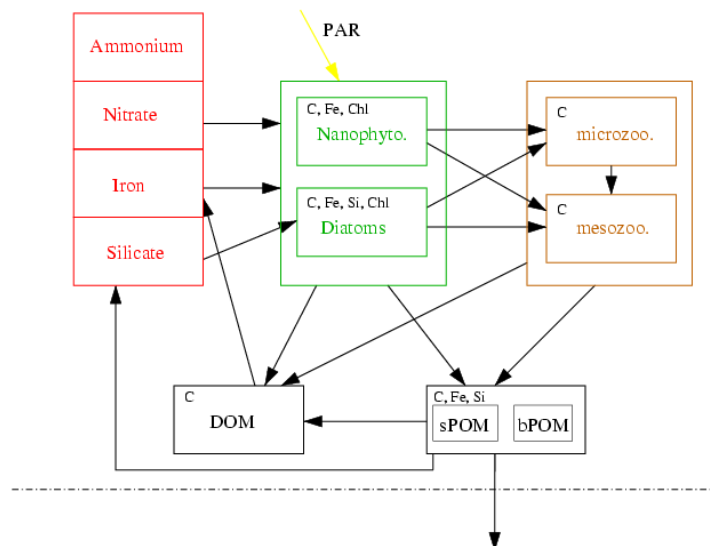


FIGURE 2.1 – Architecture de PISCES.

Sont rappelés ici les principales équations permettant de décrire la croissance phytoplanctonique ainsi que le contenu en Chla.

La croissance phytoplanctonique

L'équation 2.1 décrit les évolutions des biomasses du phytoplancton (C^i , exprimés en carbone) avec i la classe de phytoplancton.

$$\frac{\partial C^i}{\partial t} = \mu^i C^i (1 - E^i) - M^i C^i - A^i (C^i)^2 - \sum_Z G^{i,Z} C^Z \quad (2.1)$$

E^i est une constante, correspondant à la perte de DOC par exsudation. M^i correspond à la mortalité (par exemple via la lyse), A^i correspond à l'agrégation des cellules phytoplanctoniques, qui dépend notamment de la turbulence océanique, et $G^{i,Z}$ au broutage par le zooplancton, qui dépend notamment de la température et des biomasses en carbone des deux groupes de zooplancton (notées C^Z). Le taux de croissance μ^i est décrit selon l'équation 2.2 comme la croissance à 0°C multiplié par une fonction de la température (T) suivant la loi d'Eppley [EPPLEY, 1972] et de termes de limitations (L^i).

$$\mu^i = \mu_{max}^0 \times e^{k_E T} \times f_1(L_{day}) \times L_{light}^i \times L_{nut}^i \quad (2.2)$$

Le terme $f_1(L_{day})$ permet de prendre en compte le lien entre la croissance et la durée du jour (L_{day} inclus dans l'intervalle $[0,1]$). La limitation par la lumière (L_{light}^i) décrite dans l'équation 2.3 dépend :

- D'un terme t_{dark} estimant le temps de résidence moyen du phytoplancton en zone non éclairée. Ce terme dépend lui même de la profondeur de la couche de mélange par rapport à la profondeur de la couche euphotique.
- De la quantité de lumière photosynthétiquement disponible (lumière PAR).
- Du rapport Chla/C au sein du phytoplancton ($\theta_{Chla/C}^i$)

$$L_{light}^i = \left(1 - \frac{t_{dark}}{t^i + t_{dark}}\right) \times \left(1 - \exp\left(\frac{-\alpha \theta_{Chla/C}^i \times PAR}{L_{day}(\mu_{ref} + b_{resp})}\right)\right) \quad (2.3)$$

Les limitations par les nutriments (L_{nut}^i , Eq. 2.4) pour le nanophytoplancton (N) et les diatomées (D) dépendent du nutriment le plus limitant parmi les limitations en nitrates ($L_{NO_3}^i$), ammonium ($L_{NH_4}^i$), phosphate ($L_{PO_4}^i$), fer (L_{Fe}^i) et silice (L_{Si}^D , uniquement pour les

diatomées).

$$L_{nut}^N = \min(L_{NO_3}^N + L_{NH_4}^N, L_{PO_4}^N, L_{Fe}^N) \quad (2.4a)$$

$$L_{nut}^D = \min(L_{NO_3}^D + L_{NH_4}^D, L_{PO_4}^D, L_{Fe}^D, L_{Si}^D) \quad (2.4b)$$

$$L_{NO_3}^i = \frac{K_{NH_4}^i NO_3^-}{K_{NO_3}^i K_{NH_4}^i + K_{NH_4}^i NO_3^- + K_{NO_3}^i NH_4^+} \quad (2.4c)$$

$$L_{NH_4}^i = \frac{K_{NO_3}^i NH_4^+}{K_{NO_3}^i K_{NH_4}^i + K_{NH_4}^i NO_3^- + K_{NO_3}^i NH_4^+} \quad (2.4d)$$

$$L_{PO_4}^i = \frac{PO_4^{3-}}{K_{PO_4}^i + PO_4^{3-}} \quad (2.4e)$$

$$L_{Fe}^i = \min(1, \max(0, \frac{\theta^{Fe,i} - \theta_{min}^{Fe,i}}{\theta_{opt}^{Fe,i}})) \quad (2.4f)$$

$$L_{Si}^D = \frac{Si}{K_{Si} + Si} \quad \text{avec} \quad K_{Si} = K_{Si}^{min} + \frac{7Si_{max}^2}{(K_{Si})^2 + Si_{max}^2} \quad (2.4g)$$

En général, les besoins en nutriments varient avec la taille des cellules. Afin de rendre compte de cela pour les nitrates, l'ammonium et les phosphates, les constantes de demi-saturation ($K_{NO_3}^i, K_{NH_4}^i$ et $K_{PO_4}^i$) augmentent avec la biomasse du phytoplancton, en faisant l'hypothèse qu'une augmentation de biomasse est généralement due à une addition de plus grosses cellules [AUMONT et al., 2015]. Pour la silice, la description du terme de limitation permet une acclimatation des diatomées aux concentrations en silice environnantes. Pour le fer, la limitation est déterminée via une approche quota classique où les ratios Fe/C intra-cellulaires ($\theta^{Fe,i}$) sont variables. Les valeurs associées à chaque paramètre sont listées dans le tableau 2.1.

La concentration en Chla

La concentration en Chla pour chaque groupe de phytoplancton est calculée de manière pronostique selon le modèle photo-adaptatif de GEIDER et al. [1996] (Eq. 2.5).

$$\frac{\partial Chla^i}{\partial t} = \rho_{Chla}^i (1 - E^i) \mu^i C^i - M^i Chla^i - A^i C^i Chla^i - \theta_{Chla/C}^i \sum_Z G_{Chla}^{i,Z} C^Z \quad (2.5)$$

Le terme ρ_{Chla}^i représente le ratio entre l'énergie assimilée et l'énergie absorbée [GEIDER et al., 1996]. Il dépend notamment des ratios $\theta_{Chla/C}^i$ intra-cellulaires, de la durée du jour, de la profondeur de la couche de mélange et de la quantité de lumière PAR.

TABLEAU 2.1 – Paramètres de description de la croissance du phytoplancton dans PISCES.

Paramètre	Valeur	Unité	Description
E^i	0.05 (nanophytoplancton) 0.05 (diatomées)	-	Exudation de DOC
μ_{max}^0	0.6	j^{-1}	Taux de croissance du phytoplancton 0°C
k_E	6.3913×10^{-2}	$^\circ\text{C}^{-1}$	Constante d'Eppley
t^i	3 (nanophytoplancton) 4 (diatomées)	j	Capacité à palier le manque de lumière
α	2	$(\text{W m}^{-2})^{-1} \text{j}^{-1}$	Pente initiale de la courbe Biomasse/ Lumière
μ_{ref}	1.0	j^{-1}	Taux de croissance de référence pour la limitation en lumière
b_{resp}	0.033	j^{-1}	Taux de respiration basale
K_{Si}^{min}	1.0	$\mu\text{mol Si L}^{-1}$	Constante de demi-saturation minimal pour la silice
K_{Si}	16.6	$\mu\text{mol Si L}^{-1}$	Paramètre pour calcul de la constante de demi-saturation de silice
$\theta_{opt}^{Fe,i}$	7 (nanophytoplancton) 7 (diatomées)	$\mu\text{mol Fe (mol C)}^{-1}$	Quota de fer optimal

PISCES est un modèle pertinent pour représenter les cycles océaniques des gaz réactifs à une échelle globale. Tout d'abord parce qu'il simule les bas niveaux trophiques de l'écosystème, ceux là même qui sont à l'origine des productions et consommations de nombreux gaz réactifs. Également parce que les traceurs océaniques sont représentés de manière pronostique, sans faire appel à des données externes telles que des données satellites ou des mesures. Cela rend possible l'étude des émissions océaniques sur de longues échelles de temps et notamment la réalisation des projections futures. Enfin, PISCES est pertinent car il est inclus dans le modèle de système Terre de l'ISPL qui contient entre autres des modèles de chimie atmosphérique. Cela permettra d'étudier aisément l'oxydation ultérieure des gaz réactifs dans l'atmosphère ainsi que les interactions entre l'océan, la chimie atmosphérique et le climat.

Certaines particularités de PISCES pourraient néanmoins limiter la représentation des termes sources et puits des composés réactifs. On peut citer en particulier :

- Le fait qu'il ne contienne que deux groupes phytoplanctoniques. En effet, la production des gaz réactifs varie selon les espèces, notamment au sein du groupe de nanophytoplancton qui regroupe en réalité nombre d'espèces avec des groupes fonctionnels très distincts.
- Le fait qu'il ne représente pas les macroalgues, qui sont susceptibles de produire des gaz réactifs, en particulier des halogénés mais aussi du CO [KING, 2001].

- Le fait que le stock de matière organique dissoute qu’il contient est de nature semi-labile. La matière organique semi-labile présente une dynamique océanique très différente de la matière organique labile [HANSELL et al., 2009] dont une fraction contient des propriétés chromophoriques susceptibles d’être photooxydées par le rayonnement UV et de produire des gaz réactifs tel que le CO [FICHOT et MILLER, 2010].
- Le fait qu’il ne représente pas la dynamique océanique des surfactants présents dans la microcouche de surface de l’océan. Or ces surfactants pourraient, lorsqu’ils sont photooxydés, être des sources directes de certains gaz réactifs pour l’atmosphère, par exemple d’isoprène [CIURARU et al., 2015].
- Le fait que les biais potentiels sur la dynamique océanique ou la chlorophylle vont se propager sur la représentation des gaz réactifs.
- Le fait que le cycle diurne ne soit pas explicitement représenté. Une représentation explicite nécessiterait un découplage des cycles du carbone et de l’azote au sein du phytoplancton [FLYNN et FASHAM, 2003] ainsi qu’une résolution verticale fine dans la couche de mélange [AUMONT et al., 2015].

2.2 Les modules de productions et pertes océaniques des gaz réactifs

2.2.1 CO

Une première représentation du CO océanique avait été effectuée lors du stage de master d’Aïda Bellataf en 2012 avec l’aide de Sophie Tran. Lors du travail de thèse, les différents termes présents initialement ont été revisités. Le terme de photoproduction a été largement complexifié et le terme de production sombre a été ajouté. Nous présentons ici la version finale. Le module décrit trois sources de CO dans l’océan : une source par photoproduction ($Prod_{Photo}$), une production sombre ($Prod_{Dark}$) et une production directe par le phytoplancton ($Prod_{Phyto}$). Il décrit également deux termes de perte : une consommation par les activités bactériennes ($Cons_{Bact}$) et le dégazage vers l’atmosphère ($Flux_{ocean-atmo}$). La concentration en CO est ainsi décrite selon l’équation (2.6).

$$\frac{\partial CO}{\partial t} = Prod_{Photo} + Prod_{Phyto} + Prod_{Dark} - Cons_{Bact} - Flux_{ocean-atmo} \quad (2.6)$$

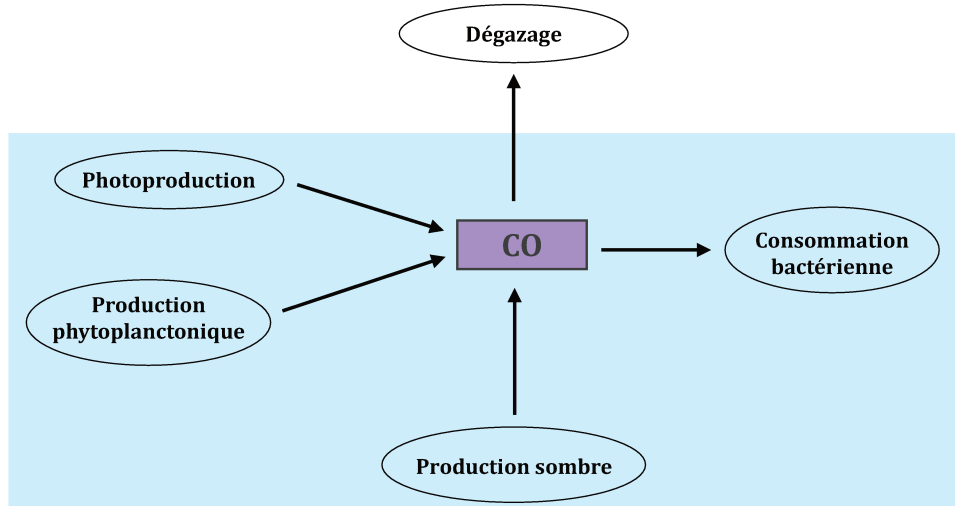


FIGURE 2.2 – Représentation schématique du cycle océanique du CO tel qu’il est représenté dans PISCES.

La photoproduction

Le taux de photoproduction dépend de l’intensité du rayonnement UV, de la quantité de matière organique possédant des fonctions chromophores (CDOM) et de la probabilité du CDOM à produire du CO. Elle est très dépendante de la longueur d’onde dont la gamme d’intérêt pour le CO se situe dans les UV, entre 290 et 490 nm [FICHOT et MILLER, 2010].

L’intensité du rayonnement UV (E_{CO} , en $W\ m^{-2}$) associé à une longueur d’onde donnée qui pénètre dans l’océan à la profondeur z est calculée en surface comme une fraction $f_{CO(\lambda)}$ de l’énergie lumineuse totale incidente :

$$E_{CO}(\lambda, 0) = f_{CO}(\lambda) \times E_{tot} \quad (2.7)$$

Ces fractions ont été déterminées d’après un spectre solaire standard modélisé (ASTM G173-03, version 2.9.2, ASTM 2012). Le rayonnement UV décroît ensuite avec la profondeur selon :

$$E_{CO}(\lambda, z) = E_{CO}(\lambda, 0) \times \exp\left(-\int_z k(\lambda, Chla) dz\right) \quad (2.8)$$

Les coefficients d’atténuation ont été calculés à partir des coefficients de l’eau pure (K_w) et de composés biogéniques (K_{bio}) d’après [MOREL et MARITORENA, 2001] :

$$k(\lambda, Chla) = K_w(\lambda) + K_{bio}(\lambda, Chla) \quad (2.9a)$$

$$K_{bio}(\lambda, Chla) = \chi(\lambda)[Chla]e^\lambda \quad (2.9b)$$

avec *Chla* (en g Chla L⁻¹), la somme des Chla des diatomées et du nanophytoplancton. Les coefficients (K_w), χ et e sont disponibles dans MOREL et MARITORENA [2001] pour des longueurs d'ondes comprises entre 350 nm et 800nm. En dessous de 350 nm, une extrapolation linéaire a été réalisée.

Le CDOM est habituellement caractérisé par son coefficient d'absorption (a_{cdom} en m⁻¹) à une longueur d'onde λ donnée. Pour les eaux de type 1 (case 1 - water type), c'est-à-dire les eaux qui ne sont pas sous influence des apports terrigènes, le CDOM est essentiellement composé de composés labiles issus de la photosynthèse [MOREL, 2009]. Ainsi, CDOM et Chla co-varient [MOREL et GENTILI, 2009]. Le CDOM est paramétré dans PISCES selon (Eq. 2.10, MOREL 2009), indépendamment du stock de matière organique semi-labile.

$$a_{cdom}(400) = 0.065[Chla]^{0.63} \quad (2.10a)$$

$$a_{cdom}(\lambda) = a_{cdom}(ref) \times e^{-S(ref-\lambda)} \quad (2.10b)$$

avec *Chla* (en mg m⁻³). Les valeurs de a_{cdom} pour chaque longueur d'onde sont extrapolées de manière exponentielle selon un coefficient S, à partir de la valeur de a_{cdom} à une certaine longueur d'onde de référence (ref=400nm).

Le rendement quantique apparent, (AQY, en moles de CO produites par moles de photons absorbés) quantifie la capacité du CDOM à produire du CO lorsqu'il est excité par rayonnement UV. Le CDOM est considéré de composition homogène et donc avec une valeur AQY ne dépendant que de la longueur d'onde. AQY est paramétré en faisant la moyenne des valeurs issues des paramétrisations de ZIOLKOWSKI et MILLER [2007] (Eq. 2.11a) et ZAFIRIOU et al. [2003](Eq 2.11b, 2.11c) :

$$AQY(\lambda) = \exp[-9.134 + 0.0425(\lambda - 290)] + \exp[-11.316 + 0.0142(\lambda - 290)] \quad (2.11a)$$

$$AQY(\lambda) = (5.78 \times 10^{-6}) \times \exp[-0.05(\lambda - 360)] - (6.99 \times 10^{-7}) \quad \lambda < 360nm \quad (2.11b)$$

$$AQY(\lambda) = (5.24 \times 10^{-6}) \times \exp[-0.0229(\lambda - 360)] \quad \lambda \geq 360nm \quad (2.11c)$$

La photoproduction résultante des différents termes peut donc s'écrire :

$$Prod_{photo} = \int_{290}^{490} E_{CO}(\lambda, z) \times a_{cdom}(\lambda, z) \times AQY(\lambda) \times \frac{\lambda}{hc} \times 10^{-3} d\lambda \quad (2.12)$$

avec h la constante de Planck et c la célérité de la lumière dans le vide.

La production phytoplanctonique

La production phytoplanctonique est proportionnelle aux concentrations en Chla des diatomées ($Chla_{diat}$) et du nanophytoplancton ($Chla_{nano}$) (en g Chla L^{-1}) selon :

$$Prod_{phyto} = \frac{h}{12} (k_{nano} Chla_{nano} + k_{diat} Chla_{diat}) \quad (2.13)$$

avec k_{diat} et k_{nano} les taux de production normalisés à la Chla (en $\mu\text{moles CO g Chla}^{-1} \text{ j}^{-1}$) (valeurs selon TRAN et al. 2013) et h le nombre d'heures d'ensoleillement par jour, qui dépend de la latitude et de la saison.

La production sombre

La production sombre correspond à une production par des processus thermiques abiotiques. Elle a été paramétrée d'après ZHANG et al. [2008], avec une dépendance à la quantité de CDOM (représentée par son absorption à 350 nm) et à un taux de production sombre (β_{CO} en $m L^{-1} h^{-1}$) qui dépend de la température, du pH et de la salinité :

$$Prod_{Dark} = a_{cdom}(350, z) \times \beta_{CO} \quad (2.14a)$$

$$\ln(\beta_{CO} \times 10^3) = -\frac{12305}{T + 273.15} + 0.494pH - 0.0257S + 41.9 \quad (2.14b)$$

La consommation bactérienne

La consommation bactérienne est proportionnelle à la concentration en CO avec un taux de consommation constant k_{CO} (en j^{-1}) :

$$Cons_{Bact} = k_{CO} \times CO \quad (2.15)$$

Les échanges avec l'atmosphère

Le flux de CO entre l'océan et l'atmosphère est décrit de manière similaire à la loi de Fick. Il dépend de la concentration en CO à la surface de l'océan ainsi que de la pression partielle du CO dans l'atmosphère au-dessus de l'océan (pCO_a en atm) (Eq. 2.16).

$$Flux_{ocean-atmo} = k_{flx}(CO - H_{CO} \times pCO_a) \quad (2.16)$$

La constante de Henry (H_{CO}) relie pCO_a à la concentration de CO en solution en équilibre avec l'atmosphère (CO_w^*) selon :

$$CO_w^* = H_{CO} \times pCO_a \quad (2.17a)$$

$$pCO_a = p_{atm} \times m_{CO} \quad (2.17b)$$

avec p_{atm} la pression atmosphérique et m_{CO} la fraction molaire de CO. H_{CO} est calculée d'après WIESENBERG et GUINASSO [1979] par :

$$\ln(H_{CO}) = -169.4951 + 263.5657\left[\frac{100}{T}\right] + 159.2552\ln\left[\frac{T}{100}\right] - 25.4967\left[\frac{T}{100}\right] + S\text{‰}\left[0.051198 - 0.044591\left[\frac{T}{100}\right] + 0.0086462\left[\frac{T}{100}\right]^2\right] \quad (2.18)$$

avec S la salinité et T la température (en °C). Enfin, la vitesse de transfert k_{flx} (en $m\ s^{-1}$) dépend du nombre de Schmidt (sch_{CO} , sans unité), de la température et de la vitesse du vent à 10 m (u en $m\ s^{-1}$) [WANNINKHOF, 1992] :

$$k_{flx} = 0.251u^2\left[\frac{660}{sch_{CO}}\right]^{1/2} \quad (2.19a)$$

$$sch_{CO} = -0.0553T^3 + 4.3825T^2 - 140.07T + 2124 \quad (2.19b)$$

TABLEAU 2.2 – Liste des paramètres utilisés dans le module de CO.

Paramètre	Valeur	Unité	Description
k_{nano}	85.5	$\mu\text{moles CO gChla}^{-1}\ j^{-1}$	Taux de production de CO par le nanophytoplancton
k_{diat}	33.0	$\mu\text{moles CO gChla}^{-1}\ j^{-1}$	Taux de production de CO par les diatomées
k_{CO}	0.2	j^{-1}	Taux de consommation bactérien de CO
m_{CO}	90	ppbv	Fraction molaire atmosphérique de CO
S	-0.018	nm^{-1}	Coefficient d'extrapolation exponentielle pour le calcul du coefficient d'absorption du CDOM
h	$6.6260755 \times 10^{-34}$	J s	Constante de Planck
c	3×10^{-8}	$m\ s^{-1}$	Célérité de la lumière dans le vide

2.2.2 Isoprène

Comme pour le CO, une première représentation de l'isoprène avait été effectuée lors du stage de master d'Aïda Bellataf en 2012. Celle-ci a été vérifiée et modifiée, notamment en ce qui concerne la représentation de la production phytoplanctonique. Nous présentons ici la version finale. Le module d'isoprène comprend une unique source directe par le phytoplancton ($Prod_{Phyto}$) et trois termes de pertes : une consommation bactérienne, une consommation chimique (regroupés sous le terme $Cons_{Biochem}$) et le dégazage vers l'atmosphère ($Flux_{ocean}$). La concentration en isoprène est ainsi décrite par selon l'équation (2.20).

$$\frac{\partial ISO}{\partial t} = Prod_{Phyto} - Cons_{Biochem} - Flux_{ocean} \quad (2.20)$$

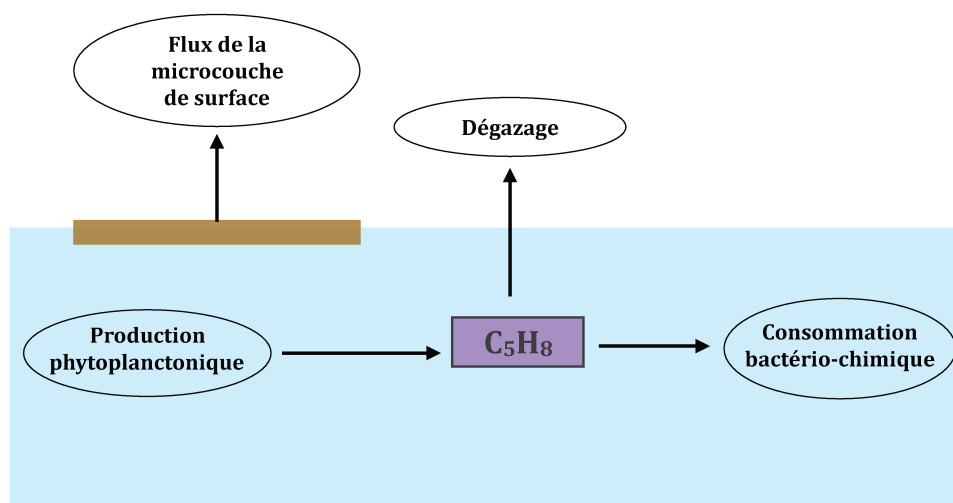


FIGURE 2.3 – Représentation schématique du cycle océanique de l'isoprène tel qu'il est représenté dans PISCES.

Un flux additionnel vers l'atmosphère (Flux_{SML}) est également représenté. Celui-ci correspond à l'émission direct d'isoprène depuis la micro-couche de surface de l'océan (en anglais *Sea Surface Microlayer*, SML) par des réactions de photolyse de composés organiques (aussi appelés « surfactants »). Ce flux n'impacte pas la concentration océanique d'isoprène.

La production phytoplanctonique

La production phytoplanctonique d'isoprène dans l'océan est généralement paramétrée comme une fonction de la Chla :

$$\text{Prod}_{\text{phyto}} = (p_{\text{nano}} \text{Chla}_{\text{nano}} + p_{\text{diat}} \text{Chla}_{\text{diat}}) \times h \quad (2.21)$$

avec h la fraction d'heures d'ensoleillement par jour. p_{nano} et p_{diat} (en $\mu\text{mol C}_5\text{H}_8 \text{ g Chla}^{-1} \text{ h}^{-1}$) sont des taux de production normalisés à la Chla, respectivement pour le nanophytoplancton et les diatomées. Ces taux sont déterminés selon une relation linéaire de la température (Eq. 2.22).

$$p_{\text{nano}} = \mu_{\text{nano}} [1 + \alpha_T (T - T_m)] \quad (2.22a)$$

$$p_{\text{diat}} = \mu_{\text{diat}} [1 + \alpha_T (T - T_m)] \quad (2.22b)$$

T_m est une température de référence, α_T un paramètre décrivant l'intensité de la dépendance à la température et μ_{nano} et μ_{diat} les taux de production normalisés à la Chla pour

la température de référence. Les valeurs des paramètres sont synthétisées dans le tableau (2.3).

La consommation biochimique

La consommation biochimique est proportionnelle à la concentration en isoprène (Eq. 2.23a) avec un taux de consommation total k_{tot} (en j^{-1}) regroupant le taux de consommation par les activités bactériennes (k_{Bio}) et le taux de consommation par réactions chimiques en phase aqueuse avec des espèces réactives oxygénés (Eq. 2.23b).

$$\text{Cons}_{\text{Biochem}} = k_{tot} \times \text{ISO} \quad (2.23a)$$

$$k_{tot} = k_{Bio} + k_{Chem} \quad (2.23b)$$

Alors que le taux de consommation par réactions chimiques est considéré constant, le taux de consommation bactérien varie avec la Chla totale selon un paramètre μ tel que :

$$k_{Bio} = \mu \times \text{Chla} \quad (2.24)$$

TABLEAU 2.3 – Liste des paramètres utilisés dans le module d’isoprène.

Paramètre	Valeur	Unité	Description
μ_{nano}	0.45	$\mu\text{moles C}_5\text{H}_8 \text{ gChla}^{-1} \text{ h}^{-1}$	Taux de production à 16.5°C par le nanophytoplancton
μ_{diat}	0.25	$\mu\text{moles C}_5\text{H}_8 \text{ gChla}^{-1} \text{ h}^{-1}$	Taux de production à 16.5°C par les diatomées
T_m	16.5	°C	Température de référence pour le calcul de la production phytoplanctonique
α_T	0.05	-	Pente de la dépendance des taux de production à la température
k_{Chem}	0.01	j^{-1}	Taux de consommation par réactions chimiques
μ	53850	$(\text{gChla L}^{-1})^{-1} j^{-1}$	Pente de la dépendance du taux de consommation bactérien à la Chla
F_{lab}	4.95×10^7	$\text{mW}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Flux photochimique moyen calculé en laboratoire
$C_{surf,max}$	663	$\mu\text{g Teq L}^{-1}$	Concentration maximale de surfactants dans la SML
U_{lab}	5.31×10^{-2}	m s^{-1}	Vitesse de référence pour le calcul du potentiel d’émission photochimique de la SML

Les émissions vers l’atmosphère

Le flux d’isoprène total à l’interface océan-atmosphère (Flux_{tot}) est décrit en équation Z, comme la somme du flux océanique et du flux provenant des réactions de photolyse de

surfactants présents dans la SML (Eq. 2.25).

$$\text{Flux}_{tot} = \text{Flux}_{ocean} + \text{Flux}_{SML} \quad (2.25)$$

Le flux océanique d'isoprène ne dépend que de la concentration en isoprène en surface de l'océan et de la vitesse de transfert à l'interface océan-atmosphère (k_{flux}) selon l'équation 2.26. En effet dans PISCES la fraction molaire d'isoprène dans l'atmosphère est imposée nulle.

$$\text{Flux}_{ocean} = k_{flux} \text{ISO} \quad (2.26)$$

La vitesse de transfert est paramétrée d'après WANNINKHOF [1992] de la même manière que pour le CO (Eq. 2.19a), avec un nombre de Schmidt (sch_{ISO}) calculé selon TRAN et al. [2013] par :

$$sch_{\text{ISO}} = -0.06035193T^3 + 5.732073T^2 - 217.2178T + 3546.535 \quad (2.27)$$

Le flux d'isoprène provenant de la SML est paramétré selon BRÜGGEMANN et al. [2018] par :

$$\text{Flux}_{SML} = F_{lab} \times \mu_{photo} \quad (2.28)$$

avec F_{lab} un flux photochimique moyen d'isoprène calculé en laboratoire (en $\text{mW}^{-1} \text{s}^{-1}$) et μ_{photo} le potentiel d'émission photochimique (en mW m^{-2}). μ_{photo} est décrit selon l'équation (2.29) comme une fonction linéaire de la radiation UV entre 280 et 400 nm atteignant la surface de l'océan ($E_{280-400}$ en mW m^{-2}).

$$\mu_{photo} = E_{280-400} \times F_{surf} \times k_{SML} \quad (2.29)$$

$E_{280-400}$ est égal à 3.535% de la radiation totale incidente en surface. F_{surf} est un facteur de correction permettant de prendre en compte les variations de concentration en surfactant dans la SML (c_{surf} , en équivalent de concentration de Triton X) (Eq. 2.30). Cette concentration en surfactant est calculée selon la méthode de WURL et al. [2011]. Pour des eaux oligotrophes avec une production primaire nette (NPP) $< 0,4 \text{ g C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, $c_{surf} = 320 \text{ } \mu\text{g Teq L}^{-1}$. Pour des eutrophes avec $\text{NPP} > 1,2 \text{ g C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, $c_{surf} = 663 \text{ } \mu\text{g Teq L}^{-1}$. Pour des eaux mésotrophes avec $0,4 < \text{NPP} < 1,2 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, $c_{surf} = 502 \text{ } \mu\text{g Teq L}^{-1}$.

$$F_{surf} = \frac{\ln(c_{surf})}{\ln(c_{surf,max})} \quad (2.30)$$

Le facteur k_{SML} permet de prendre en compte les changements de vitesse de transfert de gaz à l'interface entre l'océan et l'atmosphère en présence de surfactants. Il dépend de la

vitesse du vent à 10 m au-dessus de l'océan selon la paramétrisation de [MCGILLIS et al. \[2004\]](#) :

$$k_{\text{SML}} = \frac{8.2 + [0.014u^3]}{8.2 + [0.014u_{lab}^3]} \quad (2.31)$$

Enfin, la concentration en surfactant dans la SML, et donc également la photoproduction d'isoprène, ne sont considérées significatives que pour des vitesses de vent inférieures à 13 m s^{-1} .

2.2.3 DMS

Pour le DMS, il n'y a pas eu de travail de développement de code lors de la thèse. Une version du module DMS de PISCES, décrite en détail dans [BELVISO et al. \[2012\]](#) et récemment mise à jour par [MASOTTI et al. \[2016\]](#), a été utilisée. Ces versions s'appuient sur une version plus ancienne du module développée par [BOPP et al. \[2008\]](#). Le module de DMS comprend une source par les activités phytoplanctoniques et bactériennes ($\text{Prod}_{\text{DMSP}}$) et trois termes de perte : une consommation bactérienne ($\text{Cons}_{\text{Bact}}$), une perte par voie photochimique ($\text{Cons}_{\text{Photo}}$) et le dégazage vers l'atmosphère ($\text{Flux}_{\text{ocean-atmo}}$). La concentration en DMS est ainsi décrite selon l'équation :

$$\frac{\partial \text{DMS}}{\partial t} = \text{Prod}_{\text{DMSP}} - \text{Cons}_{\text{Bact}} - \text{Cons}_{\text{Photo}} - \text{Flux}_{\text{ocean-atmo}} \quad (2.32)$$

La production par le DMSP

La production de DMS est dépendante du relargage de diméthylsulfoniopropionate (DMSP) sous forme dissoute (dDMSP) ou particulaire (pDMSP) par le phytoplancton, ainsi que de la conversion par les bactéries de dDMSP en DMS. Le pDMSP est représenté de manière explicite, à partir des biomasses en carbone (C_i) des deux groupes phytoplanctoniques, et des ratios cellulaires DMSP / biomasse en carbone ($(S/C)^i$) (Eq. 2.33).

$$\text{pDMSP} = \sum_i \left(\frac{S}{C} \right)^i C_i \quad (2.33)$$

Les ratios $(S/C)^i$ sont variables et augmentent en cas de stress environnementaux. Ils comprennent une partie constante représentée par les paramètres $(S/C)_{\text{min}}^i$ et une partie variable représentée par les paramètres $(S/C)_{\text{var}}^i$. La partie variable est modulée par divers facteurs de stress notés $S1$, $S2^i$ et $S3^i$, respectivement pour les stress en lumière PAR,

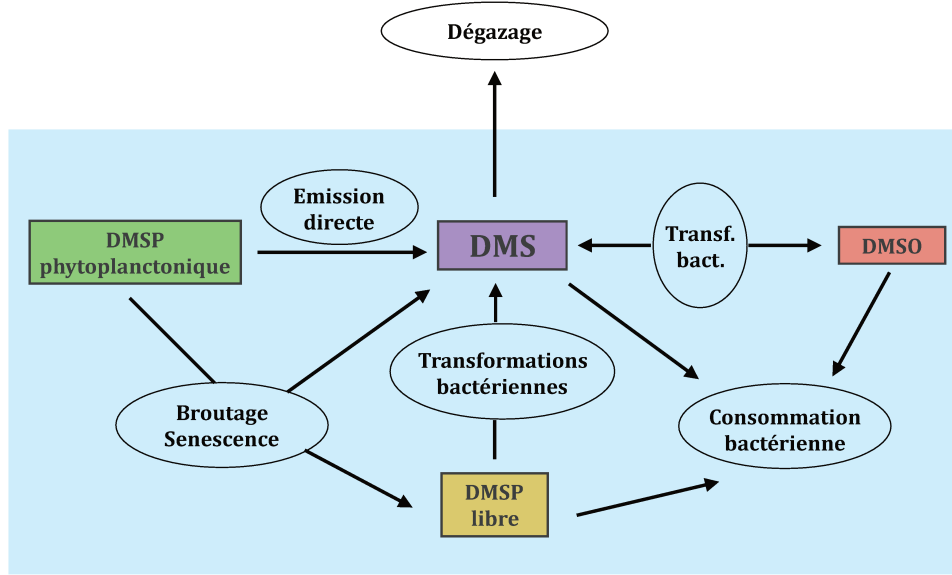


FIGURE 2.4 – Représentation schématique du cycle océanique du DMS. Le DMSP phytoplanktonique correspond à une forme particulière de DMSP. Le DMSP libre peut être sous forme particulaire ou dissoute. La représentation dans PISCES est davantage simplifiée et ne comprend pas la forme oxydée : le diméthylsulfoxyde (DMSO).

Fe et PO_4^{3-} , ainsi qu'un facteur de stress en température. Ainsi, les ratios sont décrits par l'équation :

$$\left(\frac{S}{C}\right)^i = \left(\frac{S}{C}\right)_{min}^i + \left(\frac{S}{C}\right)_{var}^i \times \left(\max(S1, S2^i, S3^i, 0.3) \times 2 - f_{corr}\right) \times \left(1 + \frac{1}{(T + 2.5)^6}\right) \quad (2.34)$$

avec :

$$S1 = \frac{\text{PAR}}{\text{PAR}_{max}} \quad (2.35a)$$

$$S2^i = \frac{K_{Fe}^i}{Fe + K_{Fe}^i} \quad (2.35b)$$

$$S3^i = 0.7 \times \frac{K_{\text{PO}_4}^i}{\text{PO}_4^{3-} + K_{\text{PO}_4}^i} \quad (2.35c)$$

Les paramètres K_{Fe} et K_{PO_4} sont des constantes de demi-saturation (tableau 2.4). La dépendance à la température est calculée selon VOGT et al. [2010]. Elle permet de représenter l'accélération de production de DMSP aux faibles températures, notamment dans les régions polaires où le DMSP sert de cryoprotectant. Le paramètre f_{corr} est un facteur de correction permettant d'ajuster les concentrations globales en pDMSP. Le pDMSP contenu dans le phytoplankton est libéré dans l'eau par broutage (G_i), exudation (E_i) ou

lyse des cellules (M_i) selon l'équation :

$$\text{Prod}_{\text{DMSP}} = \sum_i \left[G_i + E_i + M_i \right] \left(\frac{S}{C} \right)^i Y_s \quad (2.36)$$

avec Y_s le rendement de conversion bactérien du dDMSP en DMS. L'intégralité du DMSP est considéré libéré par le phytoplancton sous forme dDMSP, proportionnellement aux ratios intracellulaires $(S/C)^i$. Aussi, le dDMSP n'est pas explicitement représenté dans PISCES, et est instantanément transformé en DMS par les bactéries. Le rendement Y_s est lié à l'activité bactérienne. Par exemple, si les activités sont faibles à cause de limitations par le phosphate ($L_{\text{PO}_4}^B$), le fer (L_{Fe}^B) et le carbone organique dissout (L_{DOC}^B), le rendement de DMS augmente selon l'équation :

$$Y_s = Y_{smin} + Y_{smax} \times \left(1 - L_{lim}^B \right) \quad (2.37)$$

avec :

$$L_{lim}^B = \min(L_{\text{PO}_4}^B, L_{\text{Fe}}^B, L_{\text{DOC}}^B) \quad (2.38a)$$

$$L_{\text{PO}_4}^B = \frac{\text{PO}_4^{3-}}{K_{\text{PO}_4}^B + \text{PO}_4^{3-}} \quad (2.38b)$$

$$L_{\text{Fe}}^B = \frac{\text{Fe}}{K_{\text{Fe}}^B + \text{Fe}} \quad (2.38c)$$

$$L_{\text{DOC}}^B = \frac{\text{DOC}}{K_{\text{DOC}}^B + \text{DOC}} \quad (2.38d)$$

La consommation bactérienne

La consommation bactérienne de DMS dépend de la concentration en DMS et d'un terme λ_{DMS}^* fonction de la biomasse bactérienne (B) (Eq. 2.39).

$$\text{Cons}_{\text{Bact}} = \lambda_{\text{DMS}}^* \text{DMS} \quad (2.39a)$$

$$\lambda_{\text{DMS}}^* = \lambda_{\text{DMS}}^B \times L_{\text{lim-DMS}}^B \times L_{\text{PAR}}^B \times b^T \times B_{\text{DMS}} \times B \quad (2.39b)$$

Le terme b^T décrit la relation entre la température et la croissance bactérienne. Le terme $(L_{\text{lim-DMS}}^B \times L_{\text{PAR}}^B)$ décrit la limitation de l'activité bactérienne par les nutriments et par le DMS. Il est paramétré selon [VOGT et al. \[2010\]](#) par les équations :

$$L_{\text{lim-DMS}}^B = \min\left(L_{lim}^B, \frac{\text{DMS}}{\text{DMS} + K_{\text{DMS-bac}}}\right) \quad (2.40a)$$

$$L_{\text{PAR}}^B = \min\left(1., \max\left(0.66, 1. - \left(\frac{\text{PAR}}{\text{PAR}_{max}}\right)^6 + 0.18\right)\right) \quad (2.40b)$$

La biomasse bactérienne n'est pas explicitement représentée mais est estimée selon une combinaison linéaire de la biomasse du zooplancton (Eq. 2.41).

$$B = 0.7 \times (C^{Z, Micro-} + 2C^{Z, Meso-}) \times \min(1, \frac{120}{z}) \quad (2.41)$$

$C^{Z, Micro-}$ et $C^{Z, Meso-}$ sont les concentrations respectives en micro- et méso-zooplancton et z est la profondeur.

La perte photochimique

La perte par réactions photochimiques est fonction de la lumière PAR et de la concentration en nitrates selon l'équation :

$$Cons_{Photo} = \lambda_{DMS}^{PAR} \times \lambda_{DMS}^{NO_3} \times DMS \quad (2.42)$$

La relation au PAR est paramétrée selon ARCHER et al. [2004] par l'équation :

$$\lambda_{DMS}^{PAR} = f_3 \times \frac{PAR}{PAR + h_1} \quad (2.43)$$

et la relation aux nitrates est paramétrée selon BOUILLON et MILLER [2004] par les équations :

$$\lambda_{DMS}^{NO_3} = \max(L_{NO_3}^{DMS}, 0.01) \quad (2.44a)$$

$$L_{NO_3}^{DMS} = \frac{NO_3}{NO_3 + K_{NO_3}^{DMS}} \quad (2.44b)$$

Les émissions vers l'atmosphère

Comme pour l'isoprène, le flux océanique de DMS vers l'atmosphère ne dépend que de la concentration en DMS en surface de l'océan et de la vitesse de transfert (k_{flx}) (Eq. 2.45).

$$Flux_{ocean-atmo} = k_{flx} DMS \quad (2.45)$$

La vitesse de transfert est calculée selon l'équation de WANNINKHOF [1992] (Eq. 2.19a) avec un nombre de schmidt (sch_{DMS}) calculé selon SALTZMAN et al. [1993] par l'équation :

$$sch_{DMS} = 0.00094743T^4 - 0.11645T^3 + 6.0438T^2 - 177.63T + 2855.7 \quad (2.46)$$

TABLEAU 2.4 – Liste des paramètres utilisés dans le module de DMS.

Paramètre	Valeur	Unité	Description
$(S/C)_{\min}^i$	0.015 (nanop.) 0.0018 (diatomées)	moles S (moles C) ⁻¹	Ratio DMSP/C minimum dans le phytoplancton
$(S/C)_{\text{var}}^i$	0.015 (nanop.) 0.0018 (diatomées)	moles S (moles C) ⁻¹	Ratio DMSP/C variables dans le phytoplancton
f_{corr}	0.25	-	Facteur de correction pour le DMSP particulaire
$K_{\text{PO}_4}^{i,B}$	0.002 (nanop.) 0.01 (diatomées) 0.0008 (bactéries)	$\mu\text{mol P L}^{-1}$	Constante de demi-saturation pour les phosphates
$K_{\text{Fe}}^{i,B}$	0.01 (nanop.) 0.05 (diatomées) 0.02 (bactéries)	$\mu\text{mol Fe L}^{-1}$	Constante de demi-saturation pour le fer
K_{DOC}^B	5	$\mu\text{mol C L}^{-1}$	Constante de demi-saturation bactérien pour le DOC
$Y_{S \min}$	0.1	-	Rendement de conversion bactérien minimal
$Y_{S \text{var}}$	0.5	-	Rendement de conversion bactérien variable
λ_{DMS}^B	0.2	j^{-1}	Taux de consommation de DMS
B_{DMS}	0.33	-	Coefficient bactérien de DMS
b	1.066	-	Sensibilité de la croissance bactérienne à la température
$K_{\text{DMS-bac}}$	1.25	nmol S L^{-1}	Constante de demi-saturation bactérien pour le DMS
f_3	0.25	j^{-1}	Taux maximal de photolyse de DMS en DOC
h_1	5	m W^{-2}	Valeur de limitation PAR
$K_{\text{NO}_3}^{\text{DMS}}$	10	$\mu\text{mol N L}^{-1}$	Constante de demi-saturation pour NO_3

2.3 Configurations utilisées

La version 2 du modèle PISCES [AUMONT et al., 2015] a été utilisée avec la configuration globale « ORCA2 » (grille ORCA avec une résolution horizontale nominale de 2°). ORCA est une grille tripolaire curviligne contenant 2 pôles nord localisés sur les continents (Fig. 2.5). Une telle grille permet de maintenir une continuité du domaine de calcul et d'éviter des problèmes numériques liés à la présence de points singuliers au pôle nord. La résolution horizontale (182 × 149 points) s'affine au niveau de l'équateur, de l'Arctique et de l'Atlantique nord subpolaire (jusque 0,5°). Sur la verticale la grille comprend 31 niveaux, avec une résolution d'environ 10 m d'épaisseur sur les 200 premiers mètres et jusque 500 m d'épaisseur dans l'océan profond. Il est important de noter que la résolution horizontale choisie ne permet pas de résoudre complètement certains processus côtiers de petite échelle tels que les marées ou les tourbillons méso- et sub-échelle ainsi que les courants ascendants associés. Cela pourrait impacter les représentations des cycles océaniques des gaz réactifs dans les zones côtières. La résolution verticale également ne permet pas de résoudre finement certains processus tels que la pénétration de la lumière.



FIGURE 2.5 – Représentation de la grille ORCA2 au pôle nord.

Différentes simulations ont été réalisées avec PISCES et les modules de gaz présentés précédemment. Tout d’abord, des climatologies mensuelles ont été réalisées afin d’étudier les cycles océaniques du CO et de l’isoprène. Pour cela, PISCES a été forcé par des champs moyens de dynamique océanique (courants, température, salinité, profondeur de couche de mélange, etc.) constants d’une année sur l’autre et pré-calculés par une simulation effectuée au préalable avec le modèle NEMO seul (dans sa version 3.6., [MADEC 2008](#)) et par des champs climatologiques atmosphériques (vitesse de vent etc.) construits à partir de différents jeux de données décrits en détail dans [AUMONT et al. \[2015\]](#). Pour ces simulations, le modèle ne prend pas en compte la variabilité interannuelle. Ensuite, une simulation de 250 ans a été réalisée afin d’étudier les réponses des émissions océaniques de CO, isoprène et DMS au changement climatique. Pour cela, PISCES a été forcé par des champs atmosphériques (notamment de température au dessus de l’océan selon le scénario de réchauffement RCP8.5) et des champs de dynamique océanique issus d’une simulation réalisée au préalable avec le modèle de système Terre de l’IPSL (IPSL-CM5A-LR, [DUFRESNE et al. 2013](#)). Les différentes simulations réalisées ainsi que le numéro du chapitre auquel se réfère l’étude sont synthétisées dans le tableau 2.5.

TABLEAU 2.5 – Synthèse des simulations réalisées.

Chapitre	Simulation	Forçages	Longueur de la simulation analysée
Chapitre 3	CO	NEMO climatologique	1 an
Chapitre 4	Isoprène	NEMO climatologique	1 an
Chapitre 5	Changement climatique	IPSL-CM5A-LR interannuel	250 ans

Chapitre 3

Le cycle océanique du monoxyde de carbone et ses émissions vers l'atmosphère

Le CO joue un rôle important dans la chimie atmosphérique. Il affecte indirectement la durée de vie des gaz à effet de serre comme le méthane, car il est le principal puit de radicaux hydroxyles dans la troposphère [TAYLOR et al., 1996; THOMPSON, 1992], et a un impact sur la qualité de l'air en étant impliqué dans la chimie de l'ozone [CICERONE, 1988; CRUTZEN, 1974]. L'océan est une source de CO pour l'atmosphère qui, bien que minoritaire à l'échelle globale (< 1% des émissions), a une importance dans les zones éloignées des sources continentales anthropiques (combustion d'énergies fossiles et de biomasse). L'intensité et la variabilité spatio-temporelle des émissions océaniques sont encore très incertaines. Les estimations pour cette source naturelle varient à l'échelle globale de 1 à 12 Tg C an⁻¹ et sont principalement basées sur des extrapolations de données in situ [BATES et al., 1995; PARK et RHEE, 2016; STUBBINS et al., 2006; ZAFIRIOU et al., 2003]. Par ailleurs, la seule représentation spatialisée des émissions océaniques facilement accessible pour la communauté de modélisation atmosphérique est issue d'un modèle unique basé sur une relation simple reliant le rayonnement entrant à la concentration en CO dans les eaux de surface [ERICKSON, 1989].

Ce chapitre se présente sous la forme d'un article publié dans la revue *Biogeosciences* en janvier 2019 [CONTE et al., 2019] (<https://www.biogeosciences.net/16/881/2019/>).

Il présente les travaux qui ont été menés afin de réévaluer le cycle océanique du CO ainsi que ses émissions. L'étude a consisté à :

- Représenter explicitement dans le modèle PISCES les sources et puits de CO dans l'océan, en se basant sur les connaissances disponibles les plus récentes.
- Effectuer des tests de sensibilité sur les paramètres et processus implémentés afin d'évaluer l'incertitude de chaque terme.
- Réaliser la première compilation de données de concentrations en CO dans l'océan disponibles sur les 50 dernières années, et l'utiliser pour évaluer les simulations réalisées.

Avec notre meilleure simulation, nous estimons une photoproduction de 19,1 Tg C an⁻¹, une production sombre de 8,5 Tg C an⁻¹, une production phytoplanctonique de 6,2 Tg C an⁻¹ et une consommation bactérienne de 30,0 Tg C an⁻¹. La distribution des concentrations de CO en surface reflète principalement la distribution de la matière organique colorée (CDOM) par son impact sur la photoproduction, avec des concentrations élevées dans les régions biologiquement productives de l'océan. Le flux descendant global à 10 m de profondeur, estimé à 2,1 Tg C an⁻¹, souligne l'importance de prendre en compte les effets de la circulation océanique et du mélange pour modéliser leurs interactions avec les processus sources et puits et les émissions vers l'atmosphère. Il y a néanmoins de grandes incertitudes associées aux différents termes, en particulier à la photoproduction, qui peut varier d'un facteur 3 en fonction de la paramétrisation du CDOM choisie. Une meilleure caractérisation de la nature et de la distribution du CDOM serait nécessaire pour mieux contraindre la photoproduction. Malgré les incertitudes et la rareté des mesures de CO in situ en terme de couverture spatio-temporelle, nos paramétrisations permettent de représenter la plupart des données (env. 300 points) à un facteur 2 près. L'estimation du flux de CO dans l'atmosphère est de 4,0 Tg C an⁻¹, avec une spatia-
lisation très différente de celle publiée par [ERICKSON \[1989\]](#). Nous proposons l'utilisation de nos cartes d'émissions de CO en milieu océanique par les modèles de chimie atmosphérique, notamment pour étudier la capacité oxydante de l'atmosphère au-dessus des zones d'océan ouvert.

Biogeosciences, 16, 881–902, 2019
https://doi.org/10.5194/bg-16-881-2019
© Author(s) 2019. This work is distributed under
the Creative Commons Attribution 4.0 License.



The oceanic cycle of carbon monoxide and its emissions to the atmosphere

Ludivine Conte¹, Sophie Szopa¹, Roland Séférian², and Laurent Bopp³

¹Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, IPSL, CEA/CNRS/UVSQ, Gif-sur-Yvette, 91191, France

²Centre National de Recherches Météorologiques, Météo-France/CNRS, Toulouse, 31057, France

³Laboratoire de Météorologie Dynamique, IPSL, Ecole Normale Supérieure/PSL Research University, CNRS, Ecole Polytechnique, Sorbonne Université, Paris, 75005, France

Correspondence: Ludivine Conte (ludivine.conte@lsce.ipsl.fr)

Received: 15 September 2018 – Discussion started: 27 September 2018

Revised: 7 January 2019 – Accepted: 26 January 2019 – Published: 22 February 2019

Abstract. The ocean is a source of atmospheric carbon monoxide (CO), a key component for the oxidizing capacity of the atmosphere. It constitutes a minor source at the global scale, but could play an important role far from continental anthropized emission zones. To date, this natural source is estimated with large uncertainties, especially because the processes driving the oceanic CO are related to the biological productivity and can thus have a large spatial and temporal variability. Here we use the NEMO-PISCES (Nucleus for European Modelling of the Ocean, Pelagic Interaction Scheme for Carbon and Ecosystem Studies) ocean general circulation and biogeochemistry model to dynamically assess the oceanic CO budget and its emission to the atmosphere at the global scale. The main biochemical sources and sinks of oceanic CO are explicitly represented in the model. The sensitivity to different parameterizations is assessed. In combination to the model, we present here the first compilation of literature reported in situ oceanic CO data, collected around the world during the last 50 years. The main processes driving the CO concentration are photoproduction and bacterial consumption and are estimated to be 19.1 and 30.0 Tg C yr⁻¹ respectively with our best-guess modeling setup. There are, however, very large uncertainties on their respective magnitude. Despite the scarcity of the in situ CO measurements in terms of spatiotemporal coverage, the proposed best simulation is able to represent most of the data (~ 300 points) within a factor of 2. Overall, the global emissions of CO to the atmosphere are 4.0 Tg C yr⁻¹, in the range of recent estimates, but are very different from those published by Erickson in (1989), which were the only

gridded global emission available to date. These oceanic CO emission maps are relevant for use by atmospheric chemical models, especially to study the oxidizing capacity of the atmosphere above the remote ocean.

1 Introduction

Atmospheric carbon monoxide (CO) plays an important role in atmospheric chemistry. It indirectly affects the lifetime of greenhouse gases like methane (CH₄) as it is the dominant sink for tropospheric hydroxyl radicals (Thompson, 1992; Taylor et al., 1996) and impacts air quality as it is involved in ozone chemistry (Crutzen, 1974; Cicerone, 1988). With the increasing concern about atmospheric pollution and the potential role of CO, one of the first motivations to study the oceanic CO concentrations was to evaluate the relative stability of its trend in the marine boundary layer (Swinnerton and Lamontagne, 1973). In 1968, Swinnerton et al. conducted in the Mediterranean Sea the first measurements of oceanic CO and reported a supersaturation of a few orders of magnitude in the surface waters with respect to the partial pressure of this gas in the atmosphere. Subsequent cruises confirmed the supersaturation of oceanic CO concentrations (Seiler and Junge, 1970; Swinnerton et al., 1970; Lamontagne et al., 1971; Swinnerton and Lamontagne, 1973; Linnenbom et al., 1973) and supported the idea that the world oceans serve as a source of CO for the atmosphere.

The CO concentration in the surface ocean is a few nanomoles per liter (nmol L⁻¹) and presents large diurnal

variations with a characteristic minimum just before dawn and a maximum in the early afternoon (Swinnerton et al., 1970; Bullister et al., 1982; Conrad et al., 1982). Rapid changes in the oceanic concentration result from the interplay between strong source and sink processes and are associated with a small CO residence time of a few hours to a few days (Jones, 1991; Johnson and Bates, 1996). The photolysis of colored dissolved organic matter (CDOM) is thought to be the main source of CO in the ocean (Wilson et al., 1970; Redden, 1982; Gammon and Kelly, 1990; Zuo and Jones, 1995). CDOM is the photo-absorbing part of the dissolved organic matter (DOM) pool. Its absorption of solar radiations (mainly in the ultraviolet and blue wavelengths) initiates oxidation reactions that lead to the formation of a number of stable compounds, mainly CO₂ and CO (Miller and Zepp, 1995; Mopper and Kieber, 2001). Based on surface CDOM estimates from remote sensing and a model of CO production, Fichot and Miller (2010) have estimated this source as 41 Tg C yr⁻¹. Additional sources of CO have also been reported. In particular, direct production by phytoplankton has been observed in laboratory experiments (Gros et al., 2009) and dark production (presumably thermal) was inferred from modeling at BATS (Kettle, 2005) and from incubations of water samples of the Delaware Bay (Xie et al., 2005) and St Lawrence estuary (Zhang et al., 2008). While production pathways are not yet totally established, direct biological production is still considered to be a minor contributor for the global ocean (Tran et al., 2013; Fichot and Miller, 2010) and dark production is estimated to account for only 10 %–32 % of the global CO photoproduction (Zhang et al., 2008). The main sinks for oceanic CO are the microbial uptake (Seiler, 1978; Conrad and Seiler, 1980; Conrad et al., 1982) and the sea-to-air fluxes (Jones, 1991; Doney et al., 1995). Diverse communities of marine bacteria have been shown to oxidize CO (Tolli et al., 2006; King and Weber, 2007), mainly for a supplement of energy (Moran and Miller, 2007). Rates and kinetics of this biological sink are not well known, even if this sink may be responsible for about 86 % of the global oceanic CO removal (Zafiriou et al., 2003).

The global oceanic source was assessed based on successive oceanic cruises. Linnenbom et al. (1973) first estimated a flux to the atmosphere of 94 Tg C yr⁻¹ by extrapolating data from the Arctic and the North Atlantic Ocean and Pacific Ocean. Later extrapolations from in situ measurements lead to global estimates ranging between 3 and 600 Tg C yr⁻¹ (Logan et al., 1981; Conrad et al., 1982; Bates et al., 1995; Springer-Young et al., 1996; Zuo and Jones, 1995). Such a range reflects the scarcity of the available data given the spatial and temporal heterogeneity of processes controlling oceanic CO. More recent estimations, using larger datasets from the remote ocean, stand on the lower range of previous estimates: Stubbins et al. (2006a) proposed a global oceanic flux of 3.7 ± 2.6 Tg C yr⁻¹ with Atlantic data and Zafiriou et al. (2003) a flux of 6 Tg C yr⁻¹ with the large Pacific dataset of Bates et al. (1995). Therefore, the oceanic source

of CO seems to play a minor role in the global atmospheric budget of carbon monoxide since global emissions exceed 2000 Tg C yr⁻¹ (Duncan et al., 2007; Holloway et al., 2000) and are dominated by combustion processes (fossil fuel use and biomass burning) and secondary chemical production in particular due to CH₄ oxidation (Liss and Johnson, 2014). Nevertheless, oceanic emissions of CO may play a role in the remote ocean as they can regionally impact the oxidizing capacity of the troposphere. The only geographical distribution of oceanic CO emissions for use in global atmospheric chemistry models was derived from a single model estimation (Erickson, 1989) based on a simple relationship relating the incoming radiation to CO concentration in surface waters. It constitutes to date the only spatialized data easily accessible for the atmospheric modeling community (see EC-CAD, 2018). Hence, the oceanic natural source needs to be better characterized in terms of process and amplitude.

The present work proposes to assess the marine source of CO using a global 3-D oceanic biogeochemical model, in combination with an original dataset gathering in situ measurements of oceanic CO performed over the last 50 years. The main CO production and removal processes are explicitly added to the NEMO-PISCES (Nucleus for European Modelling of the Ocean, Madec et al., 2008; Pelagic Interaction Scheme for Carbon and Ecosystem Studies, Aumont et al., 2015) model. It allows the seasonal and spatial variability of CO to be characterized at the global scale. Then, different experiments, exploring the parameterizations of the main processes, are presented. The resulting simulated oceanic CO concentrations are compared to the dataset of observed concentrations. Finally, an updated spatiotemporal distribution of oceanic CO emissions is proposed for use in current tropospheric chemical models.

2 Methods

2.1 Oceanic CO model description

The oceanic CO sources and sinks are computed using the global ocean biogeochemistry model PISCES. The PISCES version used in this study (version 2) is described and evaluated in detail in Aumont et al. (2015) and we only recall here its main characteristics. PISCES includes 24 tracer variables, with two phytoplankton types (nanophytoplankton and diatoms), two zooplankton size classes (micro and meso-zooplankton), two organic particles size classes and semilabile dissolved organic matter. It also includes five nutrients (NO₃⁻, NH₄⁺, PO₄³⁻, Si(OH)₄ and dissolved Fe), as well as a representation of the inorganic carbon cycle. Phytoplankton growth is limited by light, temperature and the five limiting nutrients. The evolution of phytoplankton biomass is also influenced by mortality, aggregation and grazing. Chlorophyll (Chl *a*) concentrations for the two phytoplankton types are prognostically computed using the photo-adaptative model

of Geider et al. (1996), with Chl *a* / C ratio varying as a function of light and nutrient limitation.

A specific module has been added to the PISCES version 2 (hereafter referred to as PISCES) model in order to explicitly represent the currently identified oceanic CO sources and sinks. These sources and sinks are photoproduction ($Prod_{Photo}$), phytoplanktonic production ($Prod_{Phyto}$), dark production ($Prod_{Dark}$), bacterial consumption ($Cons_{Bact}$) and air–sea gas exchange ($Flux_{ocean-atmo}$). They affect the oceanic CO concentration according to the following:

$$\frac{dCO}{dt} = Prod_{Photo} + Prod_{Phyto} + Prod_{Dark} - Cons_{Bact} - Flux_{ocean-atmo}. \quad (1)$$

2.1.1 Photoproduction

The photoproduction rate is driven by light, the quantity of organic matter bearing chromophoric function (CDOM) and the probability for excited CDOM to produce CO. It is a strongly wavelength-dependent process and, according to Fichot and Miller (2010), the relevant range for CO photoproduction is 290–490 nm with a maximum production around a wavelength (referred as λ in nm) of 325 nm. Hereafter, we describe our main hypotheses to compute the photoproduction.

Spectral solar irradiance

We first derive the spectral solar irradiance in the range 290–490 nm ($E_{CO}(\lambda, 0)$ in $W m^{-2}$) reaching the surface of the ocean as a fraction $f_{CO}(\lambda)$ of the total solar irradiance reaching the considered grid box (E_{tot}):

$$E_{CO}(\lambda, 0) = f_{CO}(\lambda) \times E_{tot}. \quad (2)$$

For each wavelength this fraction has been determined using the standard solar spectrum ASTM G173-03 (2012). The spectra are modeled using the ground-based solar spectral irradiance SMARTS2 (Simple Model for Atmospheric Transmission of Sunshine, version 2.9.2). Only the incident irradiance is considered to determine the quantity of photons affecting CDOM since the upwelling irradiance has been shown to be negligible even in the presence of reflective sediments (Kirk, 1994). This assumption widely simplifies the computation of photochemistry in the ocean. Irradiance then decreases with depth z (in m), with seawater attenuation coefficients k (in m^{-1}) depending on both λ and Chl *a* concentration according to the following relation:

$$E_{CO}(\lambda z) = E_{CO}(\lambda, 0) \times \exp \left[- \int_z (k(\lambda, Chl a) dz) \right]. \quad (3)$$

The attenuation coefficients are computed from the coefficients for pure water K_w and biogenic compounds K_{bio} ac-

ording to Morel and Maritorena (2001):

$$k(\lambda, Chl a) = K_w(\lambda) + K_{bio}(\lambda Chl a), \quad (4)$$

$$K_{bio}(\lambda Chl a) = \chi(\lambda)[Chl a]e^{(\lambda)}, \quad (5)$$

where the coefficients K_w , χ and e as published by Morel and Maritorena (2001) are known for wavelengths ranging between 350 and 800 nm. A linear extrapolation of the coefficients is performed to retrieve coefficients between 290 and 350 nm.

CDOM content

The CDOM content is usually characterized by the absorption coefficient ($a_{cdom}(\lambda, z)$ in m^{-1}) at a given λ . For case 1 waters, i.e., far from terrestrial runoff and terrigenous influence, the CDOM is essentially composed of products released during the initial photosynthetic process (Morel, 2009), and hence a_{cdom} and Chl *a* co-vary (Morel and Gentili, 2009). We use here the Morel (2009) parameterization, which relates a_{cdom} (400 nm) to Chl *a* (in $mg m^{-3}$):

$$a_{cdom}(400) = 0.065[Chl a]^{0.63}. \quad (6)$$

The $a_{cdom}(\lambda, z)$ values for each wavelength between 290 and 490 nm are then exponentially extrapolated from $a_{cdom}(ref = 400 \text{ nm})$, with $S = -0.018 \text{ nm}^{-1}$ (Morel, 2009) (Fig. 1):

$$a_{cdom}(\lambda) = a_{cdom}(ref) \times e^{(-S(ref-\lambda))}. \quad (7)$$

Efficiency of the excited CDOM in producing CO

When the CDOM absorbs photons, only a small and variable fraction of the excited CDOM leads to a photochemical reaction. This fraction is called the apparent quantum yield (hereafter AQY in moles of CO produced per moles of photons absorbed by CDOM). We assume that CDOM is homogeneous in terms of composition and thus consider a unique spectral distribution of AQY. We compute the spectral variation in AQY by taking the average of two published parameterizations, Ziolkowski and Miller (2007) (Eq. 8) and Zafiriou et al. (2003) (Eq. 9a and b) (Fig. 1):

$$AQY(\lambda) = \exp[-9.134 + 0.0425(\lambda - 290)] + \exp[-11.316 + 0.0142(\lambda - 290)], \quad (8)$$

$$AQY(\lambda) = (5.78 \times 10^{-6}) \times \exp[-0.05(\lambda - 360)] - (6.99 \times 10^{-7}) \lambda < 360 \text{ nm}, \quad (9a)$$

$$AQY(\lambda) = (5.24 \times 10^{-6}) \times \exp[-0.0229(\lambda - 360)] \lambda \geq 360 \text{ nm}. \quad (9b)$$

These empirical parameterizations were derived statistically from measurements of AQY spectra made on seawater samples collected in the Gulf of Maine, the Sargasso

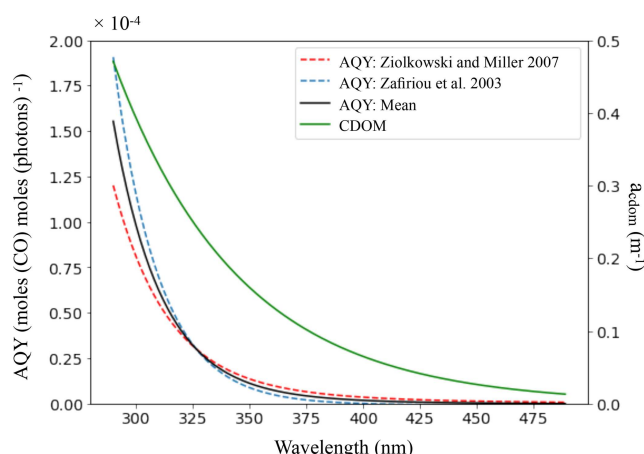


Figure 1. CO apparent quantum yield (AQY in moles of CO per moles of photons) and CDOM absorption coefficient (a_{cdom} in m^{-1}) as a function of the wavelength (nm). For the AQY, the parameterizations of Ziolkowski and Miller (2007) and Zafiriou et al. (2003) are shown with dotted lines and the resulting mean relation used in PISCES is shown with a continuous line. For a_{cdom} , the relation is shown for a Chl a concentration of 1 mg m^{-3} and is calculated according to the parameterization of Morel (2009).

Sea and the northwestern Atlantic waters for Ziolkowski and Miller (2007), and during a transect carried out between 70° S and 45° N in the Pacific Ocean for Zafiriou et al. (2003).

Photoproduction

Finally, the resulting CO photoproduction term is computed by integrating over the spectrum of photochemically active solar radiation, the product of three terms (solar irradiance, CDOM absorption and AQY):

$$\text{Prod}_{\text{photo}} = \int_{\lambda=290}^{\lambda=490} E_{\text{CO}}(\lambda, z) \times a_{\text{cdom}}(\lambda z) \times \text{AQY}(\lambda) \times \frac{\lambda}{hc} \times 10^{-3} d\lambda, \quad (10)$$

where λ/hc converts moles of photons to W s (Joules) and h is Planck's constant ($6.6260755 \times 10^{-34} \text{ J s}$) and c the speed of light in a vacuum ($3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$).

2.1.2 Direct phytoplankton production

The direct production of CO by phytoplankton is not well understood. So far, only one study assesses the direct CO production rates from phytoplankton (Gros et al., 2009), by experimentally exposing different microalgal species to a diurnal cycle of 12 h of light and 12 h of dark conditions. The measured rates were highly variable from one species to another (from 19 to $374 \mu\text{mol CO g Chl } a^{-1} \text{ d}^{-1}$ for diatoms and from 6 to $344 \mu\text{mol CO g Chl } a^{-1} \text{ d}^{-1}$ for nondiatoms).

Here, we used the median values of Gros et al. (2009) reported in Tran et al. (2013): $85.5 (k_{\text{nano}})$ and $33.0 \mu\text{mol CO g Chl } a^{-1} \text{ d}^{-1} (k_{\text{diat}})$ respectively for the nanophytoplankton and the diatom types. The direct CO production by phytoplankton is thus computed using the following relation:

$$\text{Prod}_{\text{phyto}} = \frac{h}{12} \times (k_{\text{nano}} \text{Chl } a_{\text{nano}} + k_{\text{diat}} \text{Chl } a_{\text{diat}}), \quad (11)$$

with $\text{Chl } a_{\text{nano}}$ and $\text{Chl } a_{\text{diat}}$ (in $\text{g Chl } a \text{ L}^{-1}$) the respective Chl a concentrations for nanophytoplankton and diatoms. Note that we do not explicitly resolve the diurnal cycle in PISCES. Hence, to account for the variation in the daylight length, the production rates are divided by 12 h for conversion in $\mu\text{mol CO g Chl } a^{-1} \text{ h}^{-1}$ and then multiplied by the number of hours of light h , computed as a function of latitude and the period of the year.

2.1.3 Dark production

The mechanisms underlying dark production of CO are poorly understood. Here we use the parameterization of Zhang et al. (2008), in which dark production is considered as a thermal abiotic process depending on the quantity of CDOM substrate (represented by its absorption at 350 nm), temperature T (in $^\circ \text{C}$), pH and salinity S by the following:

$$\text{Prod}_{\text{Dark}} = a_{\text{cdom}}(350, z) \times \beta_{\text{CO}}, \quad (12)$$

$$\ln(\beta_{\text{CO}} \times 10^3) = -\frac{12305}{T + 273.15} + 0.494 \times \text{pH} - 0.0257 \times S + 41.9, \quad (13)$$

where the rate β_{CO} is in $\text{nmol mL}^{-1} \text{ h}^{-1}$. This parameterization was derived from dark incubations of water samples from the St. Lawrence estuary, with $a_{\text{cdom}}(350)$ (0.23 – 15.32 m^{-1}) and salinity (0.1 – 34.7) ranges typical of coastal waters. This parameterization is the only one available in the literature. However, its extrapolation to the global ocean may lead to potentially large uncertainties (Zhang et al., 2008).

2.1.4 Bacterial consumption

The bacterial consumption of CO has been studied for the North Atlantic and for polar waters (Xie et al., 2005, 2009). According to these authors, it follows a first-order to zero-order chemical kinetic, or kinetics with a saturation threshold. The values of the parameters associated with these chemical kinetics are highly variable and depend on the environment and water masses characteristics. For a global application in PISCES, we chose a first-order chemical kinetic to reduce the number of uncertain parameters such as the following:

$$\text{Cons}_{\text{Bact}} = k_{\text{CO}} \times \text{CO}, \quad (14)$$

with k_{CO} the rate of bacterial consumption (0.2 d^{-1}) and CO the concentration of CO (mol L^{-1}).

L. Conte et al.: The oceanic cycle of carbon monoxide

2.1.5 Ocean–atmosphere CO exchanges

The CO flux at the ocean–atmosphere interface is described in a similar way to Fick’s diffusion law. It depends on the concentration at the ocean surface and on the partial pressure in the atmosphere above the ocean ($p\text{CO}_a$ in atm):

$$\text{Flux}_{\text{ocean-atmo}} = k_{\text{flx}}(\text{CO} - H \times p\text{CO}_a), \quad (15)$$

$$p\text{CO}_a = p_{\text{atm}} \times f_{\text{CO}}, \quad (16)$$

with p_{atm} the atmospheric pressure and f_{CO} the atmospheric dry mole fraction. In PISCES, the atmospheric CO concentration over the ocean is considered to be spatially constant and fixed to 90 ppbv, closed to its global surface average (Novelli et al., 2003 and ESRL NOAA-GMD, 2018). H is the Henry’s constant, which relates the partial pressure of a gas with the equilibrium concentration in solution (CO_w^*):

$$\text{CO}_w^* = H \times p\text{CO}_a. \quad (17)$$

It is calculated from Wiesenberg and Guinasso (1979) by the following:

$$\begin{aligned} \ln H = & -169.4951 + 263.5657 \left[\frac{100}{T} \right] \\ & + 159.2552 \ln \left[\frac{T}{100} \right] - 25.4967 \left[\frac{T}{100} \right] \\ & + S\% \left[0.051198 - 0.044591 \left[\frac{T}{100} \right] \right. \\ & \left. + 0.0086462 \left[\frac{T}{100} \right]^2 \right], \end{aligned} \quad (18)$$

with $S\%$ the salinity in parts per thousand. Finally, k_{flx} is the gas transfer velocity (in m s^{-1}), which depends on the Schmidt number Sc (Zafiriou et al., 2008), the temperature (T in $^\circ\text{C}$) and the wind speed at 10 m high (u in m s^{-1}) (Waninkhoff, 1992):

$$k_{\text{flx}} = \left[0, 251 \times u^2 \right] \times \left[\frac{660}{Sc} \right]^{1/2}. \quad (19)$$

Note that the global oceanic CO emissions have a low sensitivity to the atmospheric mole fraction. Hence, using a constant dry atmospheric mole fraction of 45 ppbv instead of 90 ppbv changes the global oceanic CO emissions by only 3%.

2.2 Tests of alternative parameterizations

Alternative parameterizations have been tested on the CDOM absorption coefficient and on the bacterial consumption rate, first because other parameterizations for these terms exist in the literature, and second because the photoproduction and the bacterial sink are the major processes controlling the oceanic CO. Table 1 summarizes these experiments.

Table 1. Photoproduction, dark production, direct phytoplankton production, bacterial sink and CO flux to the atmosphere at the global scale (TgC yr^{-1}) for the different simulations performed. For each experiment the oceanic CO inventory (TgC) and the RMSE value associated with the comparison with in situ CO concentrations are shown (nmol L^{-1}).

Experiment	CDOM parameterization	Consumption rate k_{CO} (d^{-1})	Photoproduction (TgC yr^{-1})	Dark production (TgC yr^{-1})	Direct phytoplankton production (TgC yr^{-1})	Bacterial sink (TgC yr^{-1})	CO flux (TgC yr^{-1})	CO inventory (TgC)	RMSE (nmol L^{-1})
Standard	Morel (2009)	0.2	19.1	8.5	6.2	30.0	4.0	0.4	1.80
Tests on the CDOM absorption coefficient	Launoi et al. (2015)	0.2	49.1	29.5	6.2	74.7	10.2	1.0	2.91
	Preiswerk and Najjar (2000)	0.2	14.2	7.2	6.2	24.7	3.0	0.3	1.91
Tests on the bacterial consumption rate	Morel (2009)	0.1	19.1	8.5	6.2	27.5	6.4	0.8	1.97
	Morel (2009)	0.4	19.1	8.5	6.2	31.7	2.3	0.2	1.99
	Morel (2009)	1.0	19.1	8.5	6.2	33.2	1.0	0.1	2.30
	Morel (2009)	2.0	19.1	8.5	6.2	33.9	0.5	0.04	2.45
	Morel (2009)	Variable [mean = 0.2]	19.1	8.5	6.2	30.1	3.9	0.4	1.79

CDOM parameterization

Regarding the CDOM absorption coefficient as a function of Chl *a*, two parameterizations were tested in addition to that of Morel (2009). The first one was initially developed for the photoproduction of carbonyl sulfide by Launois et al. (2015). It relates a_{cdom} at 350 nm to the log of Chl *a* (C in mg m^{-3}):

$$\ln(a_{\text{cdom}}(350)) = 0.5346C - 0.0263C^2 - 0.0036C^3 + 0.0012C^4 - 1.6340. \quad (20)$$

This relation has been derived from monthly climatologies of Chl *a* concentrations and surface reflectances obtained with the MODIS Aqua ocean color between July 2002 and July 2010 (Maritorena et al., 2010; Fanton d'Andon et al., 2009). Using these reflectances, the SeaUV algorithm developed by Fichot et al. (2008) allows the attenuation coefficients K_d at 320 nm to be calculated. Then a ratio $a_{\text{cdom}}(320)/K_d(320) = 0.68$ obtained from in situ measurements permits the calculation of $a_{\text{cdom}}(320 \text{ nm})$ (Fichot and Miller, 2010). Finally, Eq. (7) has been used to estimate a_{cdom} at 350 nm. The second other parameterization tested is based on the calculation of a_{cdom} at 440 nm with the relation Garver and Siegel (1998). It has been obtained from computed organic matter absorption and observed Chl *a* concentration:

$$\text{per}(a_{\text{cdom}}(440)) = -26[\log(\text{Chl } a)] + 26, \quad (21)$$

where $\text{per}(a_{\text{cdom}}(440))$ is the contribution of CDOM to the total absorbed radiation of colored organic compounds in sea water. It is calculated by the following:

$$\text{per}(a_{\text{cdom}}(440)) = \frac{a_{\text{cdom}}(440)}{a_{\text{ph}}(440) + a_{\text{cdom}}(440)} \times 100, \quad (22)$$

with $a_{\text{ph}}(440)$ the absorption of phytoplankton, proportional to the Chl *a* (Preiswerk and Najjar, 2000):

$$a_{\text{ph}}(440) = 0.0448 \times \text{Chl } a. \quad (23)$$

Equation (7) is then used to calculate a_{cdom} at each wavelength. The variations in the CDOM absorption with Chl *a* for all the parameterizations we tested, including the relation of Morel (2009), are shown in Fig. 2.

Bacterial consumption rate

The rate of CO bacterial consumption is highly uncertain. According to experimental measurements, it seems to vary by several orders of magnitude. For example, Zafrioui et al. (2003) measured consumption rates of the order of 0.1 d^{-1} in the Southern Ocean, while Day and Faloon (2009) measured rates of more than 19 d^{-1} . Hence, tests have been carried out on this rate. It is first considered constant with values ranging from 0.1 to 1.0 d^{-1} . Secondly, it is considered to vary with the intensity of phytoplanktonic activities (proportional

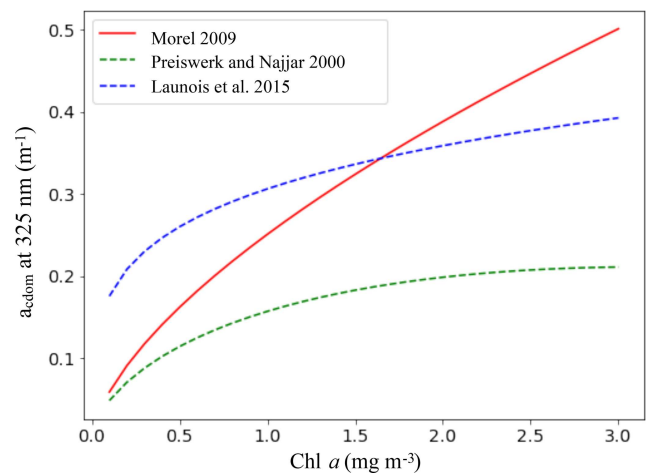


Figure 2. CDOM absorption coefficient (m^{-1}) at 325 nm as a function of the Chl *a* concentration (mg m^{-3}) for the parameterizations of Morel (2009), Preiswerk and Najjar (2000) and Launois et al. (2015). The continuous line indicates the chosen parameterization.

to Chl *a*) and the water temperature, according to the study of Xie et al. (2005):

$$k_{\text{CO}} = 24 \times \mu \times [A(T + 2)] \times \text{Chl} + Y, \quad (24)$$

with Chl the Chl *a* concentration (in $\mu\text{g L}^{-1}$) and T the temperature (in $^{\circ}\text{C}$). A and Y are constant parameters (0.0029 and 0.16 respectively). This equation was derived from dark incubations of 44 water samples from the Delaware Bay, Beaufort Sea and northwestern Atlantic waters in summer and autumn. The study showed a positive correlation between k_{CO} , Chl *a* and temperature ($R^2 = 0.69$ with $\mu = 1$). For its use in the global ocean and to reduce the mean resulting rate to 0.2 d^{-1} , we have reduced the calculated rate k_{CO} from the original equation of Xie et al. (2005) by multiplying by a constant μ , fitted to 0.05.

2.3 Standard experiment

The PISCES version, including the CO module, is coupled to the ocean general circulation model NEMO version 3.6. NEMO is used in an offline configuration, i.e., PISCES is run using a climatological ocean dynamical state obtained from a previous NEMO physics-only simulation (Madec, 2008). NEMO was first spun up for 200 years starting from the climatology of Conkright et al. (2002) for temperature and salinity. The last year of these dynamical fields at 5-day temporal mean resolution (ocean currents, temperature, salinity, mixed layer depth, surface radiation, etc.) was then used to force the biogeochemical model. The PISCES initial biogeochemical conditions for all tracers except CO are obtained after a 3000-year-long spin-up using the model as detailed in Aumont et al. (2015). PISCES is run for two additional years. The first year is considered as a short spin-up because of the

very short lifetime of CO in the ocean, and the second year is used for the analysis presented below. The same procedure is repeated for all alternative parameterizations of the CO module, i.e., a 2-year simulation with the last year used for the analysis. Climatological atmospheric forcing fields have been constructed from various datasets consisting of daily NCEP, described in detail in Aumont et al. (2015). In particular, we are using a global climatological wind field based on the European Remote-Sensing Satellite (ERS) product and TAO observations (Menkes et al., 1998). We use the global configuration ORCA2, with a nominal horizontal resolution of 2° and 30 levels on the vertical (with 10 m vertical resolution in the first 200 m). Note that choosing a horizontal resolution of ~ 200 km does not allow some fine-scale coastal processes to be fully resolved, such as tides or mesoscale and sub-mesoscale eddies and associated upwelling occurring in the coastal ocean and hence these areas are represented with large uncertainties in the simulations performed.

2.4 Comparison to in situ data

We compiled the existing measurements of oceanic CO concentrations in order to evaluate the realism of the model results. Two types of measurements were included in this compilation: measurements of CO in the surface waters and profiles describing the concentrations as a function of depth. This dataset covers all seasons and latitudes from 80° N to more than 70° S. However, whereas the Atlantic and Pacific Ocean are fairly well covered, some wide areas are not documented (such as in the Indian ocean).

This compilation has been designed to be comparable as far as possible to the global model outputs. Indeed, as the model has a rather coarse horizontal resolution and as it does not resolve diurnal variation, we increased the spatial and temporal coverage of the data when necessary. To do so, we took the data described in the literature (which were sometimes already aggregated), and we averaged some of it. However, it is worth mentioning that averaging was not always possible and therefore after treatment each data point potentially includes a different number of observations. Tables 2 and 3 present the different datasets collected for the evaluation and the treatment we performed for the surface data (14 datasets) and for the profiles (10 datasets), respectively. After treatment, 309 surface data points and 26 vertical profiles were analyzed and compared to the model output.

For the surface data, the root mean square error (RMSE in nmol CO L^{-1}) has also been calculated:

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{\sum (\text{CO}_{\text{MOD}} - \text{CO}_{\text{OBS}})^2}{N}}, \quad (25)$$

with N the number of observed concentrations ($N = 309$ points).

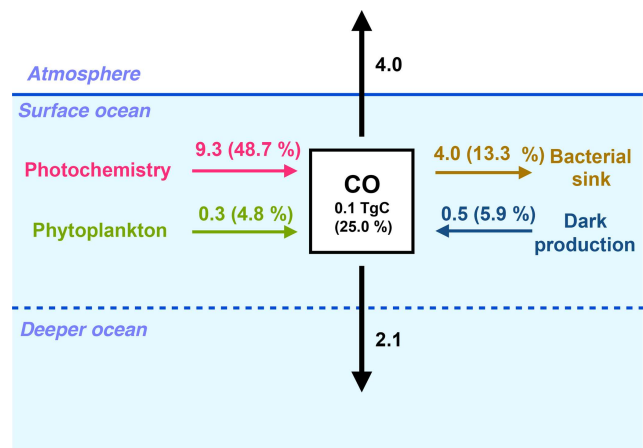


Figure 3. Global fluxes in the surface ocean (between 0 and 10 m) of the oceanic CO sources and sinks (in TgC yr^{-1}). For each biogeochemical term (photoproduction, direct phytoplankton production, dark production and bacterial consumption), the relative contribution of the surface layer to the whole water column budget is shown as a percentage.

3 Results and discussion

3.1 The oceanic CO budget

In this section we describe the oceanic CO cycle as simulated by PISCES using the CO module implemented in this study. The global oceanic fluxes are first exposed. Then, the spatial patterns of the CO concentration as well as the different sources and sinks terms are presented.

3.1.1 Global oceanic fluxes

At the scale of the global ocean, the CO inventory is 0.4 TgC , with a residence time of 4.3 days. The global photoproduction term in the ocean is 19.1 TgC yr^{-1} . It exceeds by a factor of 3 the direct phytoplankton production (6.2 TgC yr^{-1}) and by a factor of 2 the dark production (8.5 TgC yr^{-1}). The main CO sink is the bacterial consumption term (30.0 TgC yr^{-1}). Indeed, the global CO emission to the atmosphere (4.0 TgC yr^{-1}) is rather small compared to the biochemical source and sink processes. Figure 3 summarizes the values of the different terms of the CO budget in the oceanic surface layer. Only 0.1 TgC of CO is contained in the surface layer (considered to be the first 10 m of the ocean). Almost one half of the CO photoproduction takes place in the surface layer of the ocean (9.3 TgC yr^{-1} in the first 10 m), whereas only 4.8 % (0.3 TgC yr^{-1}) of the phytoplankton production and 5.9 % (0.5 TgC yr^{-1}) of the dark production unfolds there. Most of the CO produced at the surface is either emitted to the atmosphere or transported vertically towards deeper layers. The mean downward flux from the surface layer (at 10 m depth) is estimated to be 2.1 TgC yr^{-1} . It is therefore of the same order of magnitude

Table 2. Description of the observation datasets used to build the synthetic dataset of surface seawater CO concentrations.

Dataset	Sampling location	Season and year	Sampling depth (when specified)	Type of data provided in the paper and digitalized	Data treatment/remarks	Representativity of each point	Number of points
Bates et al. (1995)	Pacific Ocean 5 north–south transects	Different seasons between 1987 and 1994	5 ± 5 m	Daily means plotted in their Fig. 3		Daily mean along path of 2–3° northward	150
Conrad et al. (1982)	Equatorial Atlantic Ocean	Feb 1979	1–4 m depth	Fig. 13 plot of mean diurnal profile of measurements	Average of the diurnal profile to obtain daily mean	18-day mean over a 5° N–S transect	1
Jones (1991)	Sargasso Sea	Jun and Sep 1986		Day and night punctual values from their Figs. 2c and 3c: 5 obs. for 2 days in Jun, 12 obs. for 3 days in Sep	Mean over the whole cruise	Mean for 2 or 3 days, fixed location	2
Kawagucci et al. (2014)	Sea adjacent to Honshu Island in Japan	Jun and Jul 2008	0, 5 and 10 m	Table 1 – instantaneous values collected at 3 sites: Stn. C: 3 points (0, 5, 10 m at 17:41 h), Stn. F: 3 points (0, 5, 10 m at 11:22 h), Stn. G: 19 points (0, 5, 10 m values collected 5 times ~ every 6 h, and 0 m values only collected 4 times every 6 h)	Average of the values at 0, 5 and 10 m to better represent PISCES's grid surface (0–10 m). And average of the values taken the same day at Stn. G. Coastal points of Stn. C and F have been removed from the dataset when any grid cell corresponds in PISCES-ORCA2 model	Spatially: specific location; temporally: instantaneous values taken at a specific time of day for the first two locations and daily mean for the third location	1
Kitidis et al. (2011)	Mauritanian upwelling filament	Apr–May 2009		Mean before noon and mean after noon given in the text, p. 127		Mean of 14 punctual obs. the same day along path ~ 2°	1
OOMP1 Valérie Gros and Bernard Bonsang (personal communication, 2018)	South Atlantic E–W transect	Jan–Feb 2007		High-frequency data provided directly by Bernard Bonsang and Valérie Gros	High-frequency data averaged to daily means	Daily mean from roughly 150 observations along path ~ 5°	14
OOMP2 Valérie Gros and Bernard Bonsang (personal communication, 2018)	South Atlantic E–W transect	Feb–Mar 2007		High-frequency data provided directly by Bernard Bonsang and Valérie Gros	High-frequency data averaged to daily means	Daily mean from roughly 150 observations along path ~ 5°	15
Ohta (1997)	Equatorial Pacific upwelling region	Nov 1993		Data in Table 1 Three daily means		Mean for 3 days, fixed location	1
Park and Rhee (2016)	AMT-7 from Grimsby, UK, to Falkland Islands, UK	Sep and Oct 1998	Measurements underway	Over 2300 continuous concentrations given in Figs. 3 and 4.	With help of Figs. 1, 3 and 4 we averaged daily concentrations ((min + max) / 2) for most days (23 days).	Each point is at a specific measurement location and represents a daily mean.	23
Stubbins et al. (2006b)	Atlantic Meridional Transect	Apr 2000		Daily min from Fig. 3 and daily max from Fig. 4	Assumption mean = (max – min) / 2	Pseudo daily mean along path ~ 5°	16
Swinerton and Lamontagne (1973)	South Pacific Ocean	Nov–Dec 1972		Daily means from Fig. 3, identification of sites surrounded by ice	Flag for sampling sites surrounded by ice	Daily mean along path ~ 6–7°	23 no ice 3 with ice
Swinerton et al. (1970)	Tropical Atlantic Ocean	Apr 1969		Fig. 1: 4 to 9 instantaneous values per day	Daily mean	Daily mean at fixed station	2
Xie et al. (2009)	Southeastern Beaufort Sea	Autumn 2003, Spring 2004		Means and standard deviation from Table 3		Spring: mean over 18 stations (sampling at different hours in a 1.6° lat × 5.9° long rectangle) Autumn: mean over 19 stations (sampling at different hours in a 1.9° lat × 15.6° long rectangle)	2
Yang et al. (2011)	East China Sea, Yellow Sea	Apr–May 2009		Punctual values	Mean when > 3 obs day – 1	Daily mean over a small path (< 2°)	15
Tran et al. (2013)	Arctic Ocean	Jun–Jul 2010	Direct pumping of sea surface water by the ship	High-frequency data provided directly by Sophie Tran, identification of sites surrounded by ice	Flag for sampling sites surrounded by ice	Daily mean (between 46 and 246 obs day – 1)	27 no ice 11 with ice
Zafiriou et al. (2008)	Sargasso Sea	Aug 1999 Mar 2000		Table 1 Mean of hourly obs. for 9 days and for 12 days respectively		Mean for a few days, fixed station	2

Table 3. Description of the observation datasets used to build the synthetic dataset of vertical profiles of seawater CO concentrations.

	Sampling location	Season and year	Type of data provided in the paper and digitalized	Data treatment/remarks	Representativity of each point	Number of profiles originally/in this dataset
Conrad et al. (1982)	Equatorial Atlantic Ocean 3° N to 2° S, 22° W	Feb 1979	0–100 m, several hours from Fig. 9	Average of the 17 profiles to obtain an averaged profile	Mean over a 5° N–S transect	17/1
Day and Faloon (2009)	Northern California coastal upwelling system 38.2–38.3° N, 123–123.2° W	Feb to May 2006	0–60 m, 4 individual profiles from Fig. 3 for day and night	Coastal	Daily mean for each site	4/2
Jones (1991)	Sargasso Sea 27° N, 73° W	Jun 1986, Sep 1986 and Jun 1987	6 individual profiles over 0–200 m (Figs. 2, 3 4) and 1 mean profile over 0–4500 m (Fig. 5)		For 0–200 m, interpolation on similar levels and average of the 6 profiles	6/1
Johnson and Bates (1996)	Tropical Pacific Ocean RITS93 19° S, 149.5° W and RITS94 4° S, 140° W to 4°34' S to 140°55' W	Apr 1993 for RITS93 and Dec 1993 for RITS94	0–250 m, for each site 1 profile at sunrise and 1 in the afternoon; two contrasted sites: 1 static profile in oligotrophic area (RITS 93) and 1 in upwelling area (Lagrangian, ship, RITS 94); Fig. 1	Mean of sunrise and afternoon profiles	Mean of 2 profiles per day	4/2
Kawagucci et al. (2014)	Sea adjacent to Honshu Island in Japan	Jun and Jul 2008	Table 1: profiles collected at three sites: Stn. C, Jun, 1 profile; Stn. F, Jul, 1 profile; Stn. G, Jul, 5 profiles	For Stn. F and G (Jul), we averaged the 6 profiles to produce 1 profile representative of a daily mean and mean location comprising the two original sites	Spatially: specific location for the Jun profile. For Stn. F and G (Jul), mean location comprising the two original sites. Temporally: specific time of day for the June profile (17:41 h) and daily mean for the July profile.	7/2
Ohta (1997)	Equatorial Pacific upwelling region 0° N–159° W	Nov 1993	0–100 m, several hours Data from Fig. 2 profiles at different hours (2 days, same location)	Average	Mean for 2 days (3 profiles per day), fixed location	6/1
Swinnerton and Lamontagne (1973)	South Pacific Ocean 21° N–77° S, 129° W–177° E	Nov–Dec 1972	0–100 m vertical profiles at 14:00 local time from Fig. 4	Not indicated	One location at 14:00 local time	10/10
Xie et al. (2009)	Southeastern Beaufort Sea, spring 70.2–71.8° N, 123.5:129.4° E and autumn 69.9–71.8° N, 123.1:138.7° E	Autumn 2003 and Spring 2004	0–50 m vertical profile means and standard deviation from Fig. 3,		Spring: mean of 37 profiles from 14 stations, autumn: mean over 16 profiles from 14 stations	2
Yang et al. (2011)	East China Sea and Yellow Sea 25.4–26.9° N, 120.5–122.8° E; 30.8° N, 128.3° E; 27.6° N, 126.2° E	Apr–May 2009	0–900 m, several hours (Figs. 3 and 4)		8 of 10 are averaged because on the same transect; One other is left alone	10/2
Tran et al. (2013)	Arctic Ocean 75° N, –7° W; +8° E and 23 profiles at 78.5° N–12° W; +8° E	Jun–Jul 2010	0–100 m 29 profiles provided directly by Sophie Tran	Average of 29 profiles		29/1
Zafriou et al. (2008)	Sargasso Sea Aug 31.37–31.50° N, 64.00–64.03° W Mar 32.01–32.03° N, 64.01–64.02° W	Aug 1999 and Mar 2000	0–100 m Fig. 9 provides 3 mean profiles for different periods of the day (each based 7 or 8 profiles)		Averaged in 1 profile per period (Mar or Aug), can be considered to be representative of daily means for 7 days	15/2

as the estimated emissions to the atmosphere, which points out the importance of taking into account the effects of ocean circulation and mixing to estimate and map CO emissions.

3.1.2 Spatial patterns of the sources and sinks

Figure 4 presents the annual mean of oceanic CO concentrations and the different sources and sink terms, all vertically integrated on the first 1000 m. The integrated CO concentrations are highest at low latitudes and tend to decrease poleward. A strong CO maximum of more than $140 \mu\text{mol m}^{-2}$ is reached along the Equator in the central western Pacific Ocean. The integrated CO concentrations pattern is close to the dark production one, which has a strong temperature dependence and hence higher values (exceeding $5 \text{ mmol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$) located at the western part of the Pacific basins where warm waters penetrate deeper. Integrated concentrations are also influenced by photoproduction, whose integrated values are, however, highest (exceeding $8 \text{ mmol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$) at the middle and western part of the basin. On the contrary, the integrated direct biological production is stronger at midlatitudes, especially in the Southern Ocean where it reaches more than $3 \text{ mmol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ and is weaker in the oligotrophic gyres (around $1 \text{ mmol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$). The bacterial consumption term (from 0 to $12 \text{ mmol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$) is linearly dependent on the CO concentration and is therefore following its spatial pattern.

In the surface layer (taken here as the first 10 m), the patterns of the annual mean CO concentrations and the related fluxes are slightly different from the vertically integrated patterns. Figure 5 presents the annual mean surface patterns of CO concentrations and of photoproduction (panels a and c). While integrated CO concentrations patterns are influenced by the different sources and in particular the dark production, the surface patterns are very close to the surface photoproduction patterns. Indeed, concentrations are higher at the Equator, but with a strong maximum (more than 4 nmol L^{-1}) found in the eastern equatorial Pacific Ocean. This CO maximum occurs in a highly productive area where surface waters are enriched in nutrients by the equatorial upwelling, which stretches from Galapagos Island to the South Equatorial Current and decreases westward (Wyrski, 1981). CO is produced by an active photoproduction (up to $1.4 \text{ nmol L}^{-1} \text{ d}^{-1}$) there due to both high irradiance (more than 6 W m^{-2}) and a high level of CDOM and is also easily concentrated in surface waters with the strong upward currents. Compared to the integrated patterns, the annual mean surface CO concentrations as well as the surface photoproduction present clear minima in the center of the subtropical gyres. Photoproduction there is around $0.5 \text{ nmol L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ and CO concentration less than 1 nmol L^{-1} . In the oligotrophic gyres, Chl *a* and hence CDOM are low, which prevents high CO photoproduction. However, light penetrates deeper allowing photoproduction to occur, even at low rate, all along the irradiated water col-

umn. In an opposite way, photoproduction in highly productive areas occurs mainly in surface waters as organic materials absorb most of the available irradiance. Figure 5b and d also present the seasonal variability of the surface patterns with latitude. Both CO and photoproduction surface patterns present a strong seasonal cycle with maximums reached at the end of spring and summer in both hemispheres.

3.2 Evaluation of the oceanic CO concentration

Simulated surface CO concentrations have been compared to in situ concentrations, by extracting the model results collocated in time and space with measurements. A brief evaluation of simulated sea surface temperature, mixed layer depth and sea surface chlorophyll is also provided in the Supplement (Figs. S2 and S3). Note that the model simulation here is climatological so that the year of measurement cannot be taken into account for the comparisons.

3.2.1 Surface CO concentrations

Observed daily mean surface CO concentrations range from 0 to 13.9 nmol L^{-1} with a mean value of 2.0 nmol L^{-1} . 75 % of the observed data are below 2.5 nmol L^{-1} . The simulated concentrations range from 0 to 4.4 nmol L^{-1} , with a mean of 1.6 nmol L^{-1} for the selected months and locations. The RMSE value resulting from the comparisons is 1.80 nmol L^{-1} .

Between 50° N and 50° S , the model is able to represent most concentrations within a factor of 2 (Fig. 6c). For instance, the Atlantic Meridional Transect data (Stubbins et al., 2006b) from 45° N to 30° S present rather constant surface CO concentrations around 1.5 nmol L^{-1} which are particularly well reproduced by the model. In the Pacific Ocean, the dataset of Bates et al. (1995) covers a broader range of latitudes and longitudes (Fig. 6a) and the model is consistent with the measured concentrations. A longitudinal gradient is observed with concentrations significantly higher in the east and central equatorial Pacific compared to the western part. Bates et al. (1995) attribute this gradient to increased biological productivity, Chl *a* and CDOM in the eastern upwelling region. Second, Bates et al. (1995) data show a clear latitudinal pattern, with higher concentrations from either side of the $15\text{--}30^\circ \text{ S}$ oligotrophic band (Fig. 6b). This pattern has also been highlighted by Swinnerton and Lamontagne (1973), who sampled from 20° N to more than 60° S . However, their high values at the Equator (up to 6.3 nmol L^{-1}) are much higher than those of Bates et al. (3.0 nmol L^{-1}). Finally, the dataset of Bates et al., which covers different periods of the year, points out the seasonal variability of the concentrations at mid-latitudes, in agreement with the photochemical nature of the main CO source.

At latitudes higher than 50° north or south, the model underestimates the reported high daily mean surface CO concentrations (Fig. 6b). In the Southern Ocean, simulated sur-

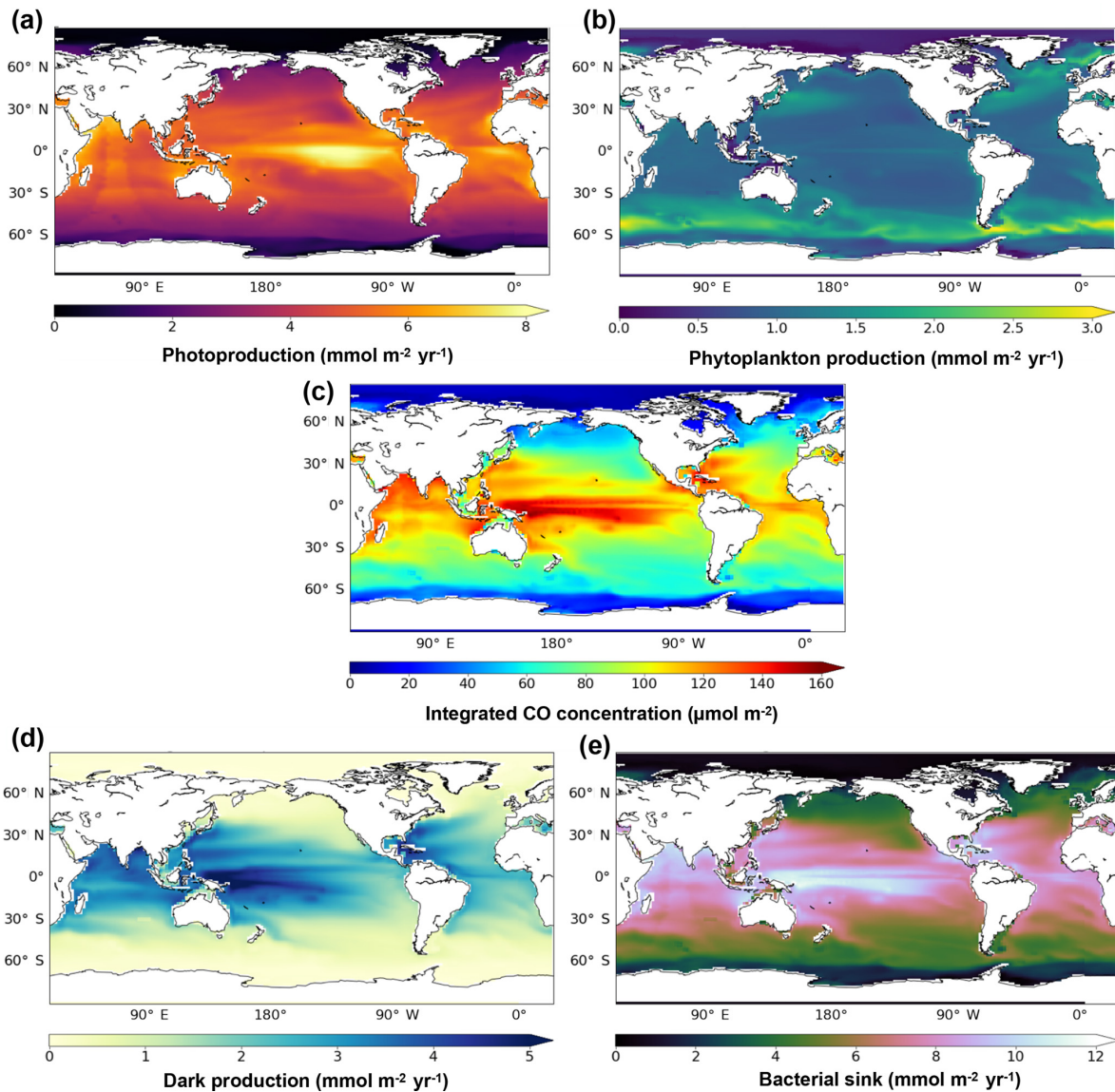


Figure 4. Spatial distribution of the photoproduction (a), direct phytoplankton production (b), oceanic CO concentration (c), dark production (d) and bacterial sink (e), vertically integrated at 1000 m.

face concentrations do not exceed 4.5 nmol L^{-1} , whereas the data of Swinnerton and Lamontagne (1973), sampled in December, can reach 8.9 nmol L^{-1} . The Southern Ocean is also the basin where Bates et al. (1995) reported their highest surface values (up to 4.7 nmol L^{-1}). In addition, their concentration is higher for December (3.5 nmol L^{-1}) than for March and April (0.8 nmol L^{-1}). Therefore, the underestimation seems to occur mainly during the phytoplankton bloom season, indicating a possible bias in the CO production processes. In the Arctic, we compared simulated concentrations with the datasets of Xie et al. (2009) and Tran et al. (2013). Xie et al. (2009) measured, in the open waters of the southeastern Beaufort Sea, a mean CO concen-

tration of only 0.4 nmol L^{-1} in autumn, which is particularly well represented by the model. However, their higher mean value of 4.7 nmol L^{-1} during the spring season is highly underestimated, indicating once again a possible bias with the CO production processes. Tran et al. collected samples in July 2010 between Svalbard, Greenland and Iceland. Closer to the Norwegian basin, measurements have been performed in open-ocean water. It presents a high variability there (from 1.4 to 8.7 nmol L^{-1}), but most data points are under 4.0 nmol L^{-1} and represented within a factor of 2 by the model. Closer to the Greenland shelf, measurements have been performed in polar waters where pack ice was present. In this area, measured surface concentrations are signifi-

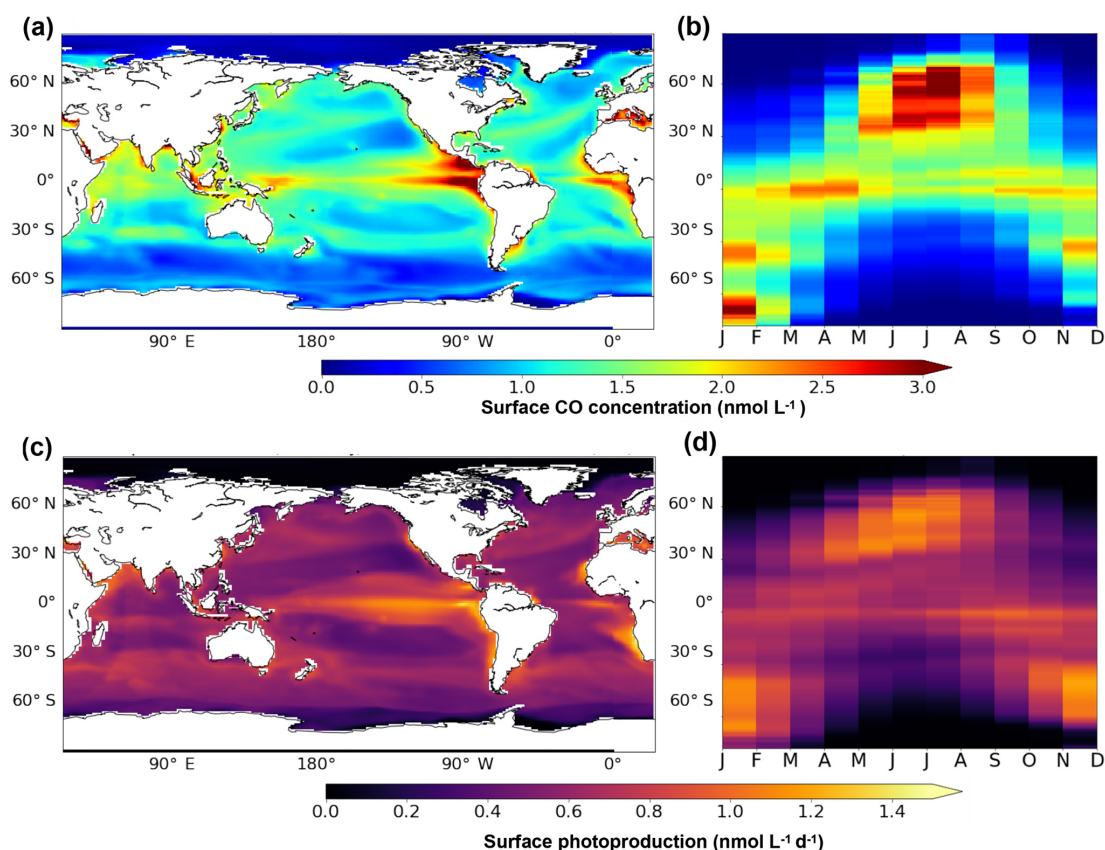


Figure 5. Oceanic CO concentration (a, b) and photoproduction (c, d) between 0 and 10 m. Panels (a) and (c) present the surface spatial distribution of the annual mean. Panels (b) and (d) present the mean seasonal variation with latitude.

cantly higher (up to 13.9 nmol L^{-1}) and are clearly underestimated by the model. Other studies have measured high surface CO concentrations in polar regions (Xie and Gosselin, 2005; Valérie Gros, personal communication, 2018), which tends to strengthen the conclusion that major mismatches between our modeled and the observed CO concentrations occur in that region. Indeed, Valérie Gros (personal communication, 2018) measured, north of Svalbard, a mean concentration of 7.1 nmol L^{-1} in May 2015. These high CO concentrations reported in polar regions could be due to the release of organic matter in the open ocean during ice melting due to algae growing in the ice (Belzile et al., 2000). It could also be due to the direct release of CO produced inside the ice. Indeed, Xie and Gosselin (2005) mentioned that sea ice is a suitable matrix for efficient photoreactions involving CDOM, and measured concentrations in May exceeding 100 nmol L^{-1} in the bottom layer of a few first-year sea-ice cores sampled in the southeastern Beaufort Sea. However, according to Xie et al. (2009) and Zafiriou et al. (2003), the high CO concentrations reported at high latitudes may be mainly due to slower microbial CO uptake rates in cold waters. Indeed, Zafiriou et al. estimated rates as low as 0.09 d^{-1} in the Southern Ocean.

It is the first time that such a dataset of in situ CO concentrations in the surface ocean have been gathered and that a 3-D global biogeochemical model is used to simulate the oceanic CO cycle. Despite the scarcity of measurements regarding space and time, PISCES reproduces the observed surface concentrations reasonably well, at least for the open ocean between 50° N and 50° S . While concentrations at low latitudes and midlatitudes are simulated within a factor of 2, photoproduction or consumption processes might not be well represented at high latitude.

3.2.2 Vertical CO profiles

In this section, we evaluate the vertical distribution of CO concentrations as simulated by PISCES against available observed vertical profiles. Only 10 available profiles out of 26 are shown hereafter (Fig. 7), covering different types of marine environments. Other profiles are available in the Supplement.

All simulated CO profiles exhibit a decrease with depth. They are mainly driven by the photoproduction source, which is a combination of the CDOM and irradiance levels. Indeed, no clear subsurface maximums, potentially associ-

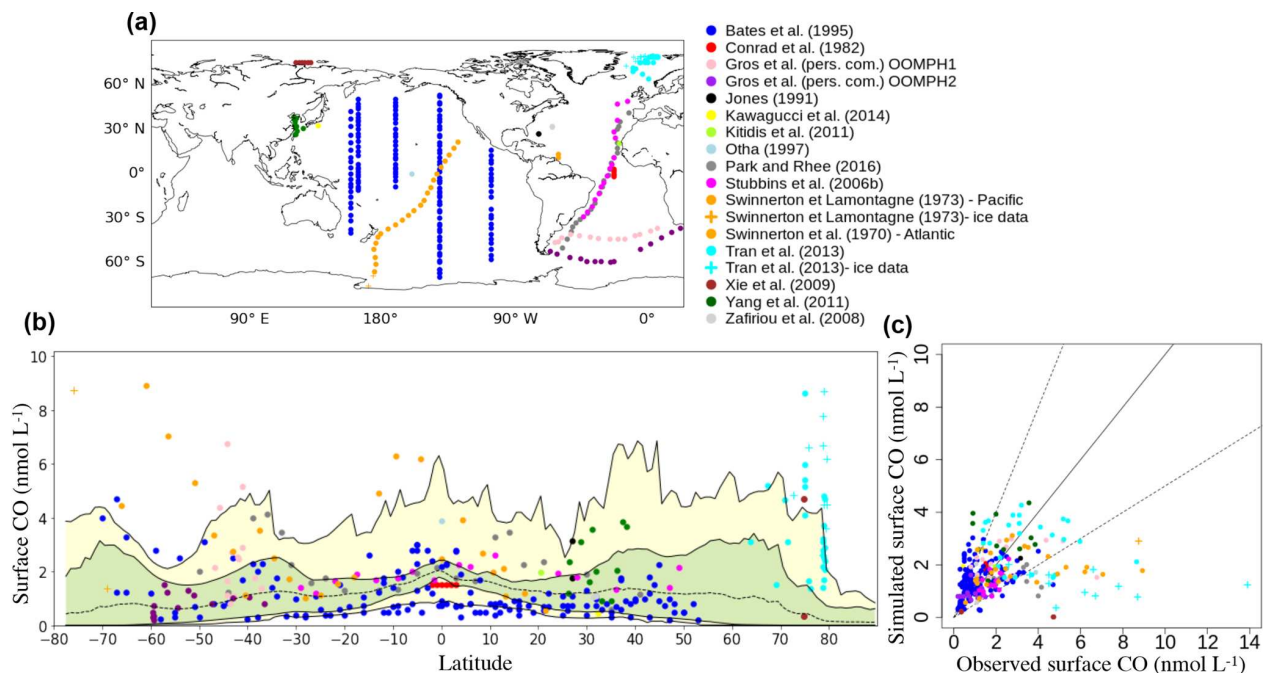


Figure 6. Comparison of in situ oceanic CO concentrations between 0 and 10 m simulated with PISCES with those measured in the surface ocean. **(a)** Position of the surface measurements collected in the literature. **(b)** Surface CO concentrations as a function of the latitude (Dots: observed concentrations; dotted line: longitudinal and monthly mean simulated CO concentration; green area: interval between maximum and minimum longitudinal mean concentrations; yellow area: interval between maximum and minimum CO concentrations at a given latitude). Note that a data point of 13.9 nmol L⁻¹ from the dataset of Tran et al. (2013) has been removed for better visibility. **(c)** Scatter plot of the simulated CO surface concentrations vs. the observed concentrations. The solid line represents the 1–1 line and dotted lines the 2–1 and 2–1 lines.

ated with direct phytoplankton production, are seen. This is also the case for the observed profiles. At 100 m, simulated as well as observed concentrations reach values close to zero, explained by the negligible influence of light irradiance under these depths. However, the shapes of the decreases differ with time and location, which can be related both to differences in the light penetration and mixed layer depths.

When trying to compare simulated and observed profiles one by one, we observe quantitative differences. When the model is able to correctly simulate the concentration at the surface, the deeper concentration is also well simulated. On the contrary, when the model overestimate or underestimate the surface concentration, it is also the case below (see as an example the representation of the two profiles of Zafiriou et al., 2008 taken in the Sargasso Sea in March and August). Nevertheless, the model is always in good agreement with the nearly zero concentrations below 100 m. It is, however, particularly hard to bring out spatial or temporal trends for the observed underestimations or overestimations. As an example for the equatorial Pacific region, the model underestimates by a factor of 2 the concentrations of Johnson and Bates (1996), whereas in the same region in November the data of Ohta (1997) are well represented. Additionally, it is worth mentioning that high variability and uncertainty is

associated with some measurements. For example, Yang et al. (2011) measured spring month concentrations of 0.0 to 7.5 nmol L⁻¹ between 25 and 50 m in the Coastal East China and Yellow seas. Also, when no standard deviation is available the data reflect one-time measures. In particular, this is the case for the 10 profiles of Swinnerton and Lamontagne (1973), taken during early afternoon. It is hence difficult to compare these profiles with monthly averaged model outputs.

3.3 Sensitivity to alternative parameterizations

Alternative parameterizations have been tested regarding the CDOM estimation (affecting photoproduction and dark production) and the bacterial consumption term.

3.3.1 CDOM parameterization

Surface CDOM absorption. Different parameterizations for the CDOM absorption coefficient have been tested, all using the same simulated Chl *a* concentrations. The latitudinal mean of these coefficients, taken at 443 nm and for the surface ocean, are shown in Fig. 8 and compared to the mean climatology of CDM (colored detrital matter) distributed within the GlobColour products (Maritorena et al., 2010;

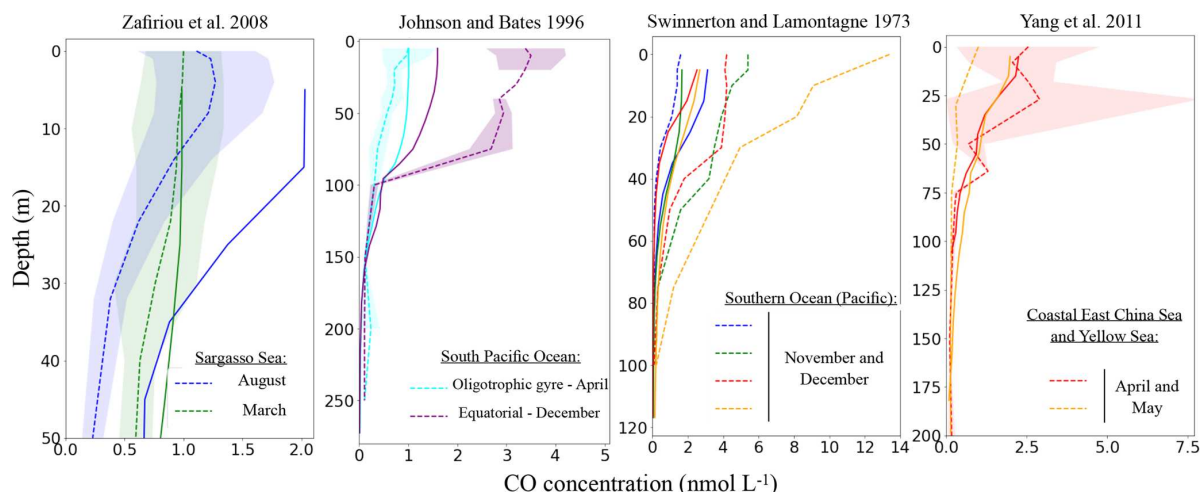


Figure 7. Comparison of simulated oceanic CO profiles with the measured profiles (simulated profiles for the same months and location as measurement). Only a few datasets are shown in this figure (others are available in the Supplement). Dotted lines represent the observed profiles and continuous lines the model output. The standard deviation of the observation, when available, is shown around each observed profile with the shaded area of the same color.

Fanton d'Andon et al., 2009), averaged over 2002–2012 (a). As all CDOM parameterizations depend on Chl *a* concentrations, Fig. 8 also shows the latitudinal mean of the Chl *a* (b), simulated by PISCES and distributed within the GlobColour products, in order to better separate the respective roles of the CDOM parameterization versus Chl *a* representation. Additional Chl *a* comparisons with satellite products are also available in the Supplement (Fig. S2). All CDOM parameterizations lead to similar distributions, with higher values at high latitudes, intermediate values near the Equator and the lowest values in the subtropical gyres, as is the case for Chl *a* surface concentrations. However, the magnitudes of these CDOM absorption coefficients are very different and vary within a factor of 3 across the different parameterizations. The magnitude from the parameterization of Morel (2009), chosen for our standard simulation, gives intermediate values (global mean is 0.014 m^{-1}) between Preiswerk and Najjar (mean 0.008 m^{-1}) and Launois et al. (mean 0.026 m^{-1}). The GlobColour CDM content can be considered as a proxy for CDOM as it has been postulated that the CDOM absorbance represents 90 % of the CDM absorbance (Siegel et al., 2002). Latitudinal variations are consistent between the satellite products and the tested parameterizations. Minima (less than 0.01 m^{-1}) are located in oligotrophic gyres. Quantitatively, those minima are best represented by the relation of Morel, since those of Launois et al. (2015) and of Preiswerk and Najjar (2000) give too high and too low values, respectively. The highest satellite-derived CDM absorptions are reached at high latitudes, especially in the Northern Hemisphere (latitudinal mean goes up to 0.060 m^{-1} between 50 and 80° N). These high CDM values correspond mainly to coastal areas, and none of the parameterizations tested here are able to reproduce them. Because the Chl *a* concentration is rather

well represented in the Northern Hemisphere compared to satellite-derived Chl *a* (Figs. 8 and S2), this strong underestimation is attributable to the CDOM parameterization itself. Indeed, the different parameterizations are all depending on Chl *a* and are therefore probably better suited for Case-1 waters (Matsushita et al., 2012), for which most dissolved organic matter comes from local phytoplanktonic activities like cell lyses, exsudation or grazing (Para et al., 2010). Indeed, the CDOM concentration in coastal waters is also regulated by the interactions with the continent (Bricaud et al., 1981; Siegel et al., 2002), especially at river mouths where CDOM concentrations are generally higher than for the rest of the ocean (Para et al., 2010). This is the consequence of a local stimulation of primary production associated with nutrient supply (Carder et al., 1989), but also of a direct supply of continental CDOM (Nelson et al., 2007). This direct CDOM supply is not represented in the model, potentially leading to an underestimation of the CO photoproduction in coastal areas, and potentially also in open ocean waters under terrestrial influence. This is particularly the case for the Arctic Ocean as it is enriched in terrestrial dissolved organic matter due to high river supply (Dittmar and Kattner, 2003). Additionally, this could explain part of the CO underestimations in the Arctic, together with the aforesaid mechanism associated with the presence of sea ice. In the Southern Ocean, the CDOM content is slightly above the CDM content retrieved from space (except at the very close Antarctic coast). This could be due to the Chl *a* overestimation in that region (Figs. 8 and S2). However, whereas Chl *a* is overestimated, CO underestimations were observed. Hence, to explain CO underestimations, in this region it is better to opt for a link with the representation of the bacterial consumption term. Finally, among the three parameterizations, we chose the one

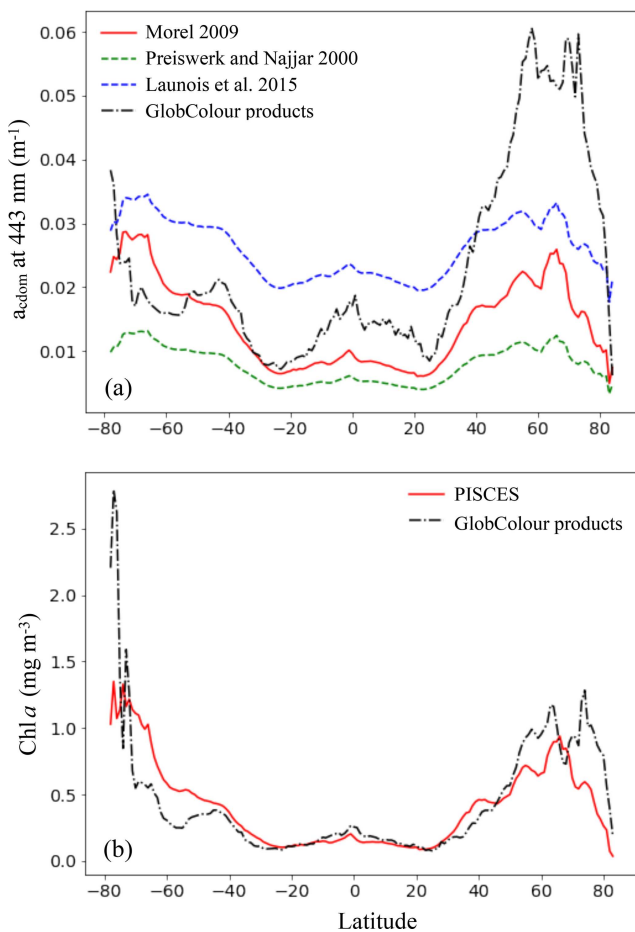


Figure 8. Comparison of the CDOM absorption coefficient at 443 nm (a) and Chl *a* (b) simulated by PISCES with GlobColour products averaged over 2002–2012, as a function of latitude. For the CDOM absorption coefficient, the different parameterizations tested are shown.

of Morel (2009) for our representation of the CDOM absorption despite the underestimations in the Northern Hemisphere, because globally it fits the satellite-derived CDM better as the amplitude of the latitudinal gradient is the largest (standard deviation is 0.007 m^{-1} , compared to 0.005 m^{-1} for Launois and 0.003 m^{-1} for Preiswerk and Najjar relations). Nevertheless, it is important to mention that CDOM is very heterogeneous matter and therefore using Chl *a* as a proxy for CDOM is in any case obviously reductive, as CDOM has its own dynamic.

Sensitivity of the oceanic CO budget to changes in the CDOM parameterization. Global fluxes have been calculated from the simulations using the different CDOM parameterization (Table 1, lines 1–3). The global photoproduction flux is more than doubled when using the parameterization of Launois et al. ($49.1 \text{ Tg C yr}^{-1}$ compared to $19.1 \text{ Tg C yr}^{-1}$ when using that of Morel) and decreases with the one of Preiswerk and Najjar ($14.2 \text{ Tg C yr}^{-1}$), in agreement with

the quantitative tendencies of the CDOM surface values discussed above. In a similar way, the global dark production flux is more than tripled when using the parameterization of Launois et al. ($29.5 \text{ Tg C yr}^{-1}$ compared to 8.5 Tg C yr^{-1} when using that of Morel) and reduced with that of Preiswerk and Najjar (7.2 Tg C yr^{-1}). For these different tests, the bacterial consumption rates have been kept the same so that the changes in the CO budget and in other terms are solely due to changes in photoproduction and dark production. The CO flux to the atmosphere ($3.0\text{--}10.2 \text{ Tg C yr}^{-1}$) and the bacterial sink ($24.7\text{--}74.7 \text{ Tg C yr}^{-1}$) both vary accordingly with the changes in photoproduction and dark production. As a direct consequence, the oceanic CO total inventory is modified ($0.3\text{--}1.0 \text{ Tg C}$), which also changes the values of the RMSE when comparing simulated surface CO concentrations with in situ measurements (it is 2.91 nmol L^{-1} with Launois et al. and 1.91 nmol L^{-1} with Preiswerk and Najjar, whereas it is 1.80 nmol L^{-1} with Morel). Note that the direct phytoplankton production term remains the same as it does not depend on CO concentrations. Photoproduction has also been integrated in the mixed layer in order to be compared to the value of $39.3 \text{ Tg C yr}^{-1}$ computed by Fichot and Miller (2010) with a global model using ocean color data for the CDOM parameterization. With a budget of $45.4 \text{ Tg C yr}^{-1}$, the photoproduction of Launois et al. gives the closest estimation, those resulting from Morel and from Preiswerk and Najjar being much lower (17.7 and $13.1 \text{ Tg C yr}^{-1}$ respectively). Those two latter estimations are also lower than the most recent estimations based on extrapolations of in situ measurements. Indeed, Zafiriou et al. (2003) estimated the photoproduction between 30 and 70 Tg C yr^{-1} based on a large dataset collected in the Pacific Ocean and Stubbins et al. (2006b) estimated it between 38 and 84 Tg C yr^{-1} with Atlantic Ocean data. For the dark production, the use of the CDOM parameterizations of Morel on the one hand and Preiswerk and Najjar on the other hand give global values in the range of previous estimates ($4.9\text{--}15.8 \text{ Tg C yr}^{-1}$; Zhang et al., 2008), whereas Launois et al.'s resulting estimate is much higher ($29.5 \text{ Tg C yr}^{-1}$).

3.3.2 CO consumption

Several simulations regarding the bacterial consumption have been performed. First, different values for a constant bacterial rate have been tested. Second, a variable rate as a function of Chl *a* and temperature according to the relation of Xie et al. (2005) has also been tested. Global budgets resulting from these different tests are shown in Table 1 (lines 4–8), using the same CDOM parameterization (Morel, 2009) so that the impact of the photo and dark productions terms on the oceanic CO concentration remains the same. When increasing the rate from 0.1 to 2.0 d^{-1} (with a constant value), the bacterial sink increases from 27.5 to $33.9 \text{ Tg C yr}^{-1}$. This rise of consumption induces a strong decrease in the CO inventory (from 0.8 to 0.04 Tg C) and therefore also decreases

the flux to the atmosphere (from 6.4 to 0.5 Tg C yr⁻¹). When changing the rate, the fit of the surface CO concentration with observations is also modified. Indeed, when it is 0.1 d⁻¹, the RMSE value is increased (= 1.97 nmol L⁻¹) compared to the control run (RMSE=1.80 nmol L⁻¹) because of an overall overestimation of CO concentrations. When the consumption rate exceeds 0.2 d⁻¹, the RMSE value is also increased but this time because of an overall underestimation. For the test using a spatiotemporally varying rate (Table 1, line 8), we slightly modified the initial equation of Xie et al. (2005) by adding a factor $\mu = 0.05$, so that the mean k_{CO} is 0.2 d⁻¹. Indeed, when using the original $\mu = 1$ with our model, bacterial rates vary from 3.8 to 7.0 d⁻¹ and thus lead to a strong underestimation of CO concentrations. When a varying rate is applied, the global bacterial sink, the CO inventory and the CO flux to the atmosphere are pretty much the same as using the standard run with a constant rate of 0.2 d⁻¹. Also, the RMSE value is almost identical (1.79 nmol L⁻¹). Thus, applying this varying rate did not help to improve the fit of CO concentrations against in situ measurements, which could be explained by the very low standard deviation of the resulting k_{CO} values (0.01 d⁻¹).

Being the main CO sink in the ocean, a more accurate parameterization of the bacterial CO consumption term is essential to quantify CO emissions to the atmosphere. However, little is known on the CO bacterial consumption, although it has been shown to be ubiquitous in diverse marine ecosystems, particularly in the northeastern Atlantic and Arctic waters (Xie et al., 2005, 2009). According to Xie et al. (2005), this process could follow different patterns from first- to zero-order kinetics or saturation, but most marine waters may be reasonably well approximated by the first-order kinetic, as CO concentrations rarely exceed the half-saturation constant value. It is nevertheless difficult to constrain the bacterial consumption rate based on experimental estimations, as they present a very high variability. The highest rates seem to be found for coastal waters, suggesting the presence of active CO oxidizing communities (Tolli et al., 2006; Tolli and Taylor, 2005). For example, Day and Faloon (2009) measured rates from 1.2 to 19.2 d⁻¹ along the Californian coasts and Jones and Amador (1993) rates from 0.2 to 12 d⁻¹ in the Caribbean Sea. In the remote ocean, measured rates are lower but the variability remains high. Zafriou et al. (2003) measured a rate as low as 0.1 d⁻¹ in the Southern Ocean, whereas Conrad et al. (1982) retrieved values around 0.7 d⁻¹ in the equatorial Atlantic and Ohta (1997) more than 3.0 d⁻¹ in the equatorial Pacific. Part of this high variability might be explained by the fact that, as for other microbial processes, the CO consumption should also depend on a number of parameters like microbial species, productivity, temperature or ocean acidity (Xie et al., 2005). Using the only study proposing to compute the k_{CO} value with Chl *a* and temperature (Xie et al., 2005), we attempted to account for this variability. However, it seems that such an empirical equation, developed with data from the Delaware

Bay, the northwestern Atlantic and the Beaufort Sea, is not suitable for a global application as it leads to very high k_{CO} values. Even when tuning with the factor μ , the remaining k_{CO} variability is too small to significantly improve the fit with the observed surface CO concentrations.

Based on these different tests, we show that the main terms controlling oceanic CO concentrations are still largely under-constrained, although available in situ CO concentrations, global budget estimates and the CDM concentrations retrieved from space are helping in the choice of standard, i.e., “best guess” simulation. Here, the best parameterization of CDOM absorption compared to satellite products is given by Morel (2009), which then dictates our choice for the standard simulation. However, it is worth mentioning that using the parameterization of Launois et al. (2015) with a higher bacterial consumption rate, or the one of Preiswerk and Najjar (2000) with lower consumption rate, would result in oceanic CO concentrations that give similar skill scores when compared to available CO concentration observations (tests not shown), but for which we have less confidence in the CDOM parameterization.

3.4 Simulated CO emissions

This section first presents the CO emissions to the atmosphere resulting from our standard simulation. Then, the emissions are compared to the canonical distribution of CO emissions published by Erickson (1989), which is the only gridded global CO emission dataset available to date in the literature.

Figure 9a presents the spatial patterns of emissions resulting from PISCES. All oceanic regions are net sources of CO for the atmosphere, with emissions varying spatially from 0 to 2.6 mmol m⁻² yr⁻¹ on an annual mean basis with a global mean flux of 0.8 mmol m⁻² yr⁻¹. The spatial pattern of emissions follows the one of the surface CO concentrations. The strongest emissions are simulated in the equatorial region, especially in the east Pacific Ocean on both sides of the Equator. High emissions are also reached locally along the west coast of South America and Africa. Annual mean emissions are reduced to roughly 0.5 mmol m⁻² yr⁻¹ in the center of the subtropical gyres and to almost zero at latitudes higher than 60°. Simulated CO emissions also present a strong seasonal variability (Fig. 9b). While emissions at the Equator (30° S–30° N) are roughly constant throughout the year (around 1.5 mmol m⁻² yr⁻¹), emissions at intermediate latitudes (30 to 60°) vary seasonally from 0 to the highest values encountered (up to 2.0 mmol m⁻² yr⁻¹). However, on a yearly basis, the equatorial region is the major contributor with a flux of 2.5 Tg C yr⁻¹, which is more than 60% of the global value (4.0 Tg C yr⁻¹). Intermediate latitudes contribute to 1.4 Tg C yr⁻¹ and polar regions (more than 60° N and S) to only 0.1 Tg C yr⁻¹. Additionally, emissions are stronger in the Southern Hemisphere than in the Northern Hemisphere (2.3 and 1.7 Tg C yr⁻¹ emitted respec-

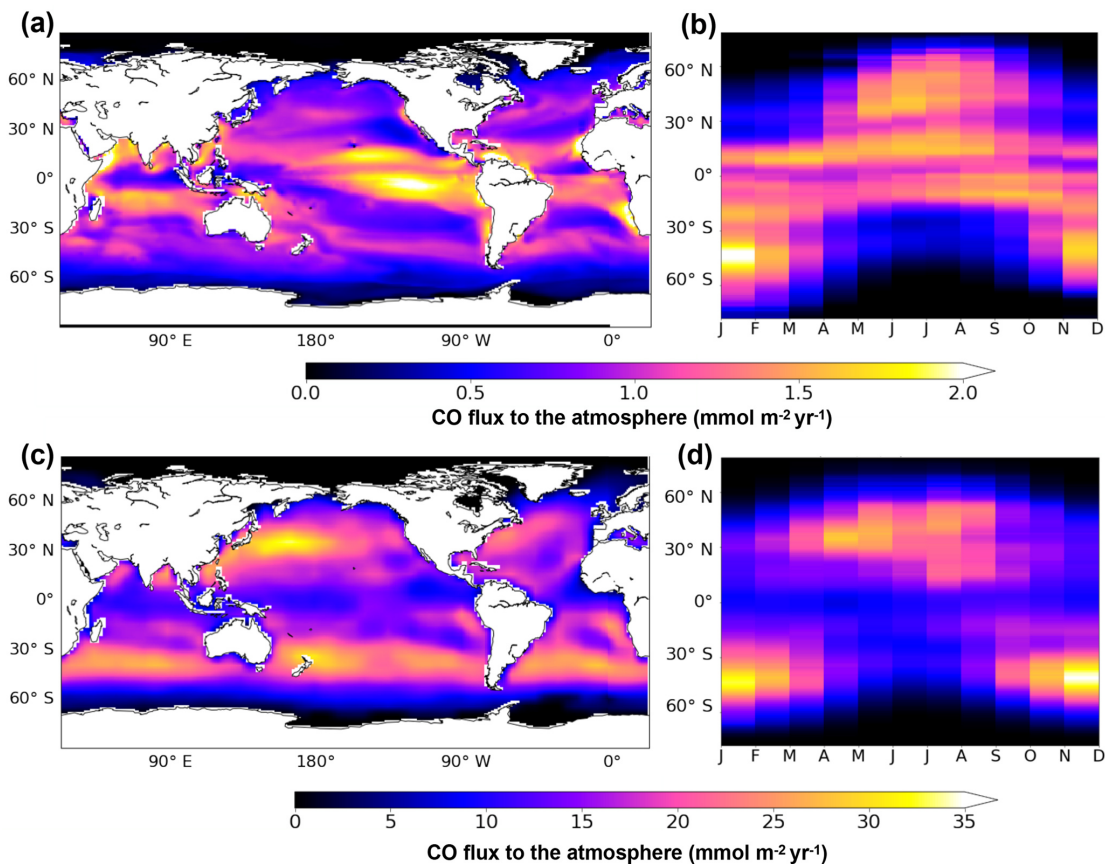


Figure 9. Oceanic CO emissions simulated by PISCES (a, b) or by the model of Erickson (1989) (c, d). Panels (a) and (c) present the spatial distribution of annual mean emissions. Panels (b) and (d) present the mean seasonal variation with latitude. All fluxes are in $\text{mmol m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ and are directed toward the atmosphere.

tively), which could be attributable to the larger surface area covered by oceans and to the slightly closer proximity of the Earth to the Sun during the southern summer solstice. Finally, our global emission of 4.0 Tg C yr^{-1} simulated with PISCES falls well into the range of previous estimations based on extrapolations from in situ oceanic CO measurements. From Atlantic data, Stubbins et al. (2006a) estimated a yearly flux to the atmosphere of $3.7 \pm 2.6 \text{ Tg C yr}^{-1}$ and Park and Rhee (2016) estimated the emissions in the range $1\text{--}12 \text{ Tg C yr}^{-1}$. From Pacific data, Zafiriou et al. (2003) estimated a flux of 6 Tg C yr^{-1} and Bates et al. (1995) a range of $3\text{--}11 \text{ Tg C yr}^{-1}$.

The CO emissions produced by Erickson (1989) are still currently used as spatial distribution by global chemistry-climate models. They are presented here as published in 1989, but are now generally rescaled to lower total emissions for use in atmospheric models. Figure 9c and d present the spatial patterns and seasonal variability of emissions resulting from Erickson's model, respectively. In agreement with our simulation, all oceanic regions are sources of CO for the atmosphere. However, emissions present very large spatial

and quantitative differences. On an annual mean basis, Erickson's emissions vary from 0 to more than $33 \text{ mmol m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ (mean is $9.0 \text{ mmol m}^{-2} \text{yr}^{-1}$), which is 1 order of magnitude above those of PISCES. The emission pattern for Erickson clearly presents two bands of intense outgassing at midlatitudes (between 30 and 60° N and S), whereas the pattern for PISCES presents maxima around the equatorial zone and minima in the center of the oligotrophic gyres. When looking at the seasonal variability, Erickson's model also simulates the highest emissions at midlatitudes in summer months but with much stronger maximum values (up to $40 \text{ mmol m}^{-2} \text{yr}^{-1}$). Globally, Erickson's model produces a flux of $70.7 \text{ Tg C yr}^{-1}$, which is 20 times greater than the PISCES estimation. PISCES flux is therefore much closer to the most recent estimations (Stubbins et al., 2006a; Zafiriou et al., 2003; Bates et al., 1995).

The spatial and quantitative differences between Erickson's and PISCES's emissions are mainly attributable to the fact that the biochemical processes known to control the CO concentration at the surface ocean are not accounted for in the Erickson's representation. In a similar way to Eq. (15)

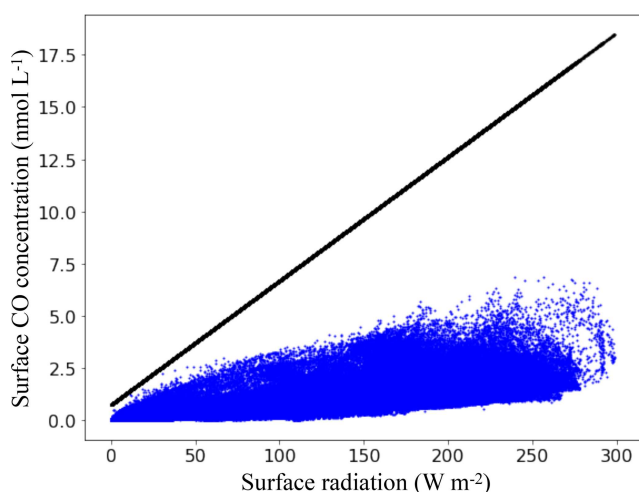


Figure 10. Surface CO concentrations as a function of the total solar radiation available at the surface ocean. Blue dots are mean annual surface concentrations retrieved from PISCES and the black line is the linear relation used by Erickson (1989).

of PISCES, the emissions of Erickson depend on the CO concentration gradient between the atmospheric and oceanic parts. However, the oceanic part is not computed dynamically and linearly depends on the total available radiation at the surface ocean based on a relation derived empirically with Atlantic data of Conrad et al. (1982). Figure 10 shows the mean annual surface CO concentrations as a function of the mean annual total solar radiation in PISCES, as well as the linear relation used by Erickson. Mean surface radiation in PISCES ranges from 0 to 300 W m^{-2} and the stronger it is, the higher the concentrations for both models. However, for the same given radiation there is in PISCES a multitude of possible values for the CO concentration, as it is controlled by different processes (light, CDOM content, Chl *a*, bacterial consumption) and not only by the light intensity. As a result, the mean annual surface concentrations do not exceed 6.6 nmol L^{-1} , whereas it can reach 18.0 nmol L^{-1} with 300 W m^{-2} with the Erickson's relation. Values reached by Erickson's model are therefore much higher and this implies stronger outgassing to the atmosphere. It is worth mentioning that given the in situ measurements of surface CO concentrations presented in Sect. 3.2, the relation of Erickson would easily overestimate the concentrations for the regions with high radiation.

4 Conclusions

We used a global 3-D biogeochemical model to explicitly represent the oceanic CO cycle based on the up-to-date knowledge of its biochemical sources and sinks. With our best-guess modeling setup, we estimate a photoproduction of $19.1 \text{ Tg C yr}^{-1}$, a dark production of 8.5 Tg C yr^{-1} , a phy-

toplanktonic production of 6.2 Tg C yr^{-1} and a bacterial consumption of $30.0 \text{ Tg C yr}^{-1}$. The estimation of the CO flux to the atmosphere is 4.0 Tg C yr^{-1} and falls well into the range of previous recent estimates (Stubbins et al., 2006a; Zafiriou et al., 2003; Bates et al., 1995). The global downward flux at 10 m depth, estimated at 2.1 Tg C yr^{-1} , points out the importance of taking into account the effects of ocean circulation and mixing to model the oceanic CO cycle and the interplay between source and sink processes and emissions to the atmosphere.

The distribution of surface CO concentrations primarily reflects the distribution of CDOM in the surface ocean and its impact on the photoproduction source, with high concentrations of CO in the biologically productive regions of the ocean. For the first time, a large dataset of in situ CO measurements collected from the literature has been gathered and used to evaluate these concentrations. Despite the scarcity of these measurements in terms of their spatial and temporal distribution, the proposed best simulation is able to represent most of the ~ 300 data points within a factor of 2.

That said, there are a number of limitations that probably preclude a better agreement between our model and the available data:

- i. Regarding the spatial scale, our simulated concentrations are probably impacted by the very coarse resolution of the model. In particular, this is critical to resolving the coastal ocean, where a number of in situ measurements of CO concentrations have been performed. Indeed, the ~ 100 -to- 200 km horizontal resolution does not allow some fine-scale coastal processes to be fully resolved, and hence our estimation of the oceanic CO cycle is rather suitable to the blue waters, although a crude representation of specific processes occurring in coastal areas exists (like riverine nutrients inputs, iron input by sediment resuspension or coastal upwellings).
- ii. Regarding the temporal scale, the model does not explicitly resolve the diurnal cycle although the variations in surface CO concentrations during the day have been shown to be first-order variations (Carpenter et al., 2012). In addition, the model does not consider the inter-annual variability of ocean physics and biogeochemistry, as it is forced by a climatology of surface fields (temperature, winds, precipitation, etc.) (Aumont et al., 2015). This might be limiting for the evaluation of the simulated CO concentrations against in situ measurements, as it has not been always possible to average the data in order to be representative of daily means, and as the data are covering 50 years of measurement during which atmospheric forcing might have changed.
- iii. In addition, we note a rather clear underestimation of the simulated CO concentrations when compared to in situ measurements at high latitudes. This may result from a lower bacterial consumption rate in these regions and/or

from higher CDOM levels associated with the presence of sea ice or to riverine input of organic matter. Neither the supply of CDOM by sea ice nor by rivers is represented in the model, which may prevent an accurate representation of the CO cycle in those regions.

We also want to emphasize the large uncertainties associated with the different terms, in particular to the main CO source: photoproduction. Indeed, we have shown that the global photoproduction can vary within a factor of 3 (14.2–49.1 Tg C yr⁻¹) depending on the CDOM parameterization chosen. Efforts should be focused toward a better understanding of the complex CDOM nature and on its representation in models, especially as good knowledge of its spatiotemporal distribution is critical not only for the CO production but also for a better understanding of remineralization of dissolved organic carbon in the ocean (Mopper and Kieber, 2001), and more generally of the biogeochemical cycles that are driven by light availability in the ocean (Shanmugam, 2011). Beyond a better knowledge of the CDOM pool, it must be mentioned that the whole organic matter pool needs to be better understood in order to better constrain photoproduction. Indeed, it has been suggested that even particulate organic matter could be a substrate for CO photoproduction (Xie and Zafiriou, 2009).

Finally, we compared our estimates of ocean CO emissions to those published by Erickson (1989). Our emissions are quantitatively much closer to the most recent estimates and in better agreement in terms of spatial distribution with the known processes controlling the oceanic CO. Future works will assess the impact of our estimates of CO emissions on the oxidizing capacity of the atmosphere with respect to that obtained with the canonical Erickson's estimates. Besides, the implementation of our ocean CO cycle module within an Earth system model will enable the exploration of potential Earth system feedbacks associated with the oceanic CO cycle.

Data availability. Data (model output) are available at <https://doi.org/10.17882/59311> (Conte et al., 2019).

Supplement. The supplement related to this article is available online at: <https://doi.org/10.5194/bg-16-881-2019-supplement>.

Author contributions. The author contributions to this paper are as follows.

- Conceptualization: SS and LB
- Data curation: SS
- Formal analysis: LC
- Funding acquisition: SS and LB
- Investigation: all
- Methodology: all

- Validation: LC
- Visualization: LC
- Writing original first draft: LC
- Writing, review: all

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

Acknowledgements. We would like to thank the LEFE FORCAGE and EU-H2020-CRESCENDO (grant agreement no. 641816) projects for funding. We also gratefully acknowledge Valérie Gros and Bernard Bonsang for their contribution and access to CO data from their TRANSSIZ and OOMPH cruises. The first version of the work was performed during the internship of Aïda Bellataf in 2012 with the help of Sophie Tran. The authors are thankful to them and our thoughts are with Aïda, a very dynamic and enthusiastic student whose life was brutally cut short in 2017 at the age of 32. Finally, we thank the GlobColour project for providing access to the CDM content (<http://globcolour.info>, last access: 12 February 2019) and the ASTM for the distribution of the ground-based solar spectral irradiance SMARTS2 (version 2.9.2) Simple Model for Atmospheric Transmission of Sunshine (<https://www.astm.org/Standards/G173.htm>, last access: 12 February 2019).

Edited by: Tina Treude

Reviewed by: two anonymous referees

References

- ASTM G173-03: Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface, ASTM International, West Conshohocken, PA, available at: <https://www.astm.org> (last access: 12 February 2019), 2012.
- Aumont, O., Ethé, C., Tagliabue, A., Bopp, L., and Gehlen, M.: PISCES-v2: an ocean biogeochemical model for carbon and ecosystem studies, *Geosci. Model Dev.*, 8, 2465–2513, <https://doi.org/10.5194/gmd-8-2465-2015>, 2015.
- Bates, T. S., Kelly, K. C., Johnson, J. E., and Gammon, R. H.: Regional and seasonal variations in the flux of oceanic carbon monoxide to the atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 100, 23093, <https://doi.org/10.1029/95JD02737>, 1995.
- Belzile, C., Johannessen, S. C., Gosselin, M., Demers, S., and Miller, W. L.: Ultraviolet attenuation by dissolved and particulate constituents of first-year ice during late spring in an Arctic polynya, *Limnol. Oceanogr.*, 45, 1265–1273, 2000.
- Bricaud, A., Morel, A., and Prieur, L.: Absorption by dissolved organic matter of the sea (yellow substance) in the UV and visible domains I, *Limnol. Oceanogr.*, 26, 43–53, <https://doi.org/10.4319/lo.1981.26.1.0043>, 1981.
- Bullister, J. L., Guinasso, N. L., and Schink, D. R.: Dissolved hydrogen, carbon monoxide, and methane at the CEPEX site, *J. Geophys. Res.*, 87, 2022, <https://doi.org/10.1029/JC087iC03p02022>, 1982.

- Carder, K. L., Steward, R. G., Harvey, G. R., and Ortner, P. B.: Marine humic and fulvic acids: Their effects on remote sensing of ocean chlorophyll, *Limnol. Oceanogr.*, 34, 68–81, 1989.
- Carpenter, L. J., Archer, S. D., and Beale, R.: Ocean-atmosphere trace gas exchange, *Chem. Soc. Rev.*, 41, 6473, <https://doi.org/10.1039/c2cs35121h>, 2012.
- Cicerone, R. J.: How the Concentration of Atmospheric CO changed?, *The Changing Atmosphere*, 49–61, 1988.
- Conkright, M. E., Locarnini, R. A., Garcia, H. E., O'Brien, T. D., Boyer, T. P., Stephens, C., and Antonov, J.: *World Ocean Atlas 2001: Objective Analyses, Data Statistics and Figures*, CD-ROM Documentation, Tech. Rep., National Oceanographic Data Centre, Silver Spring, MD, USA, 2002.
- Conrad, R. and Seiler, W.: Photooxidative production and microbial consumption of carbon monoxide in seawater, *FEMS Microbiol. Lett.*, 9, 61–64, 1980.
- Conrad, R., Seiler, W., Bunse, G., and Giehl, H.: Carbon monoxide in seawater (Atlantic Ocean), *J. Geophys. Res.*, 87, 8839, <https://doi.org/10.1029/JC087iC11p08839>, 1982.
- Conte, L., Szopa, S., Séférian, R., and Bopp, L.: Oceanic concentrations and emissions toward atmosphere of carbon monoxide simulated by the PISCES biogeochemical model, *SEANOE*, <https://doi.org/10.17882/59311>, 2019.
- Crutzen, P. J.: Photochemical reactions initiated by and influencing ozone in unpolluted tropospheric air, *Tellus*, 26, 47–57, <https://doi.org/10.3402/tellusa.v26i1-2.9736>, 1974.
- Day, D. A. and Faloon, I.: Carbon monoxide and chromophoric dissolved organic matter cycles in the shelf waters of the northern California upwelling system, *J. Geophys. Res.*, 114, C01006, <https://doi.org/10.1029/2007JC004590>, 2009.
- Dittmar, T. and Kattner, G.: The biogeochemistry of the river and shelf ecosystem of the Arctic Ocean: a review, *Mar. Chem.*, 83, 103–120, [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(03\)00105-1](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(03)00105-1), 2003.
- Doney, S. C., Najjar, R. G., and Stewart, S.: Photochemistry, mixing and diurnal cycles in the upper ocean, *J. Mar. Res.*, 53, 341–369, 1995.
- Duncan, B. N., Logan, J. A., Bey, I., Megretskaia, I. A., Yantosca, R. M., Novelli, P. C., Jones, N. B., and Rinsland, C. P.: Global budget of CO, 1988–1997: Source estimates and validation with a global model, *J. Geophys. Res.*, 112, D22301, <https://doi.org/10.1029/2007JD008459>, 2007.
- ECCAD: available at: <http://eccad.aeris-data.fr>, last access: 25 September 2018.
- Erickson, D. J.: Ocean to atmosphere carbon monoxide flux: Global inventory and climate implications, *Global Biogeochem. Cy.*, 3, 305–314, <https://doi.org/10.1029/GB003i004p00305>, 1989.
- ESRL NOAA: Figure CO_tr_global, available at: <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/gallery/figures>, last access: 25 September 2018.
- Fanton d'Andon, O. H., Mangin, A., Lavender, S., Antoine, D., Maritorena, S., Morel, A., Barrot, G., et al.: GlobColour – the European Service for Ocean Colour, in *Proceedings of the 2009 IEEE International Geoscience & Remote Sensing Symposium*, 12–17 July 2009, Cape Town South Africa, IEEE Geoscience and Remote Sensing Society, 2009.
- Fichot, C., Sathyendranath, S., and Miller, W.: SeaUV and SeaUVC: Algorithms for the retrieval of UV/Visible diffuse attenuation coefficients from ocean color, *Remote Sens. Environ.*, 112, 1584–1602, <https://doi.org/10.1016/j.rse.2007.08.009>, 2008.
- Fichot, C. G. and Miller, W. L.: An approach to quantify depth-resolved marine photochemical fluxes using remote sensing: Application to carbon monoxide (CO) photoproduction, *Remote Sens. Environ.*, 114, 1363–1377, <https://doi.org/10.1016/j.rse.2010.01.019>, 2010.
- Gammon, R. H. and Kely, K. C.: Photochemical production of carbon monoxide in surface waters of the Pacific and Indian oceans, in: *Effects of Solar Ultraviolet Radiation of Biogeochemical Dynamics in Aquatic Environments*, edited by: Blough, N. V. and Zepp, R. G., Woods Hole Oceanographic Institution, Woods Hole, Mass, WHOI-90-09, 58–60, 1990.
- Garver, S. A. and Siegel, D. A.: Global application of the UCSB non-linear inherent optical property inversion model, poster presented at SeaWiFS Science Team Meeting, US Global Change Research Program, Baltimore, Md., 6–8 January 1998.
- Geider, R. J., MacIntyre, H. L., and Kana, T. M.: A dynamic model of photoadaptation in phytoplankton, *Limnol. Oceanogr.*, 41, 1–15, 1996.
- Gros, V., Peeken, I., Bluhm, K., Zöllner, E., Sarda-Estève, R., and Bonsang, B.: Carbon monoxide emissions by phytoplankton: evidence from laboratory experiments, *Environ. Chem.*, 6, 369, <https://doi.org/10.1071/EN09020>, 2009.
- Holloway, T., Levy, H., and Kasibhatla, P.: Global distribution of carbon monoxide, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 105, 12123–12147, <https://doi.org/10.1029/1999JD901173>, 2000.
- Johnson, J. E. and Bates, T. S.: Sources and sinks of carbon monoxide in the mixed layer of the tropical South Pacific Ocean, *Global Biogeochem. Cy.*, 10, 347–359, <https://doi.org/10.1029/96GB00366>, 1996.
- Jones, R. D.: Carbon monoxide and methane distribution and consumption in the photic zone of the Sargasso Sea, *Deep-Sea Res. Pt. A*, 38, 625–635, 1991.
- Jones, R. D. and Amador, J. A.: Methane and carbon monoxide production, oxidation, and turnover times in the Caribbean Sea as influenced by the Orinoco River, *J. Geophys. Res.-Oceans*, 98, 2353–2359, <https://doi.org/10.1029/92JC02769>, 1993.
- Kawagucci, S., Narita, T., Obata, H., Ogawa, H., and Gamo, T.: Molecular hydrogen and carbon monoxide in seawater in an area adjacent to Kuroshio and Honshu Island in Japan, *Mar. Chem.*, 164, 75–83, <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2014.06.006>, 2014.
- Kettle, A. J.: Diurnal cycling of carbon monoxide (CO) in the upper ocean near Bermuda, *Ocean Model.*, 8, 337–367, <https://doi.org/10.1016/j.ocemod.2004.01.003>, 2005.
- King, G. M. and Weber, C. F.: Distribution, diversity and ecology of aerobic CO-oxidizing bacteria, *Nat. Rev. Microbiol.*, 5, 107–118, <https://doi.org/10.1038/nrmicro1595>, 2007.
- Kirk, J. T. O.: Optics of UV-b radiation in natural waters, *Arch. Hydrobiol.*, 43, 1–16, 1994.
- Kitidis, V., Tilstone, G. H., Smyth, T. J., Torres, R., and Law, C. S.: Carbon monoxide emission from a Mauritanian upwelling filament, *Mar. Chem.*, 127, 123–133, <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2011.08.004>, 2011.
- Lamontagne, R. A., Swinnerton, J. W., and Linnenbom, V. J.: Nonequilibrium of carbon monoxide and methane at the air-sea interface, *J. Geophys. Res.*, 76, 5117–5121, <https://doi.org/10.1029/JC076i021p05117>, 1971.

- Launois, T., Belviso, S., Bopp, L., Fichot, C. G., and Peylin, P.: A new model for the global biogeochemical cycle of carbonyl sulfide – Part 1: Assessment of direct marine emissions with an oceanic general circulation and biogeochemistry model, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 2295–2312, <https://doi.org/10.5194/acp-15-2295-2015>, 2015.
- Linnenbom, V. J., Swinnerton, J. W., and Lamontagne, R. A.: The ocean as a source for atmospheric carbon monoxide, *J. Geophys. Res.*, 78, 5333–5340, <https://doi.org/10.1029/JC078i024p05333>, 1973.
- Liss, P. S. and Johnson, M. T.: *Ocean-Atmosphere Interactions of Gases and Particles*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, <https://doi.org/10.1007/978-3-642-25643-1>, 2014.
- Logan, J. A., Prather, M. J., Wofsy, S. C., and McElroy, M. B.: Tropospheric chemistry: A global perspective, *J. Geophys. Res.*, 86, 7210–7254, <https://doi.org/10.1029/JC086iC08p07210>, 1981.
- Madec, G.: “NEMO Ocean Engine”, Note du Pôle de Modélisation 27, Institut Pierre-Simon Laplace (IPSL), France, available at: <http://www.nemo-ocean.eu> (last access: 12 February 2019), 2008.
- Maritorena, S., Fanton d’Andon, O. H., Mangin, A., and Siegel, D. A.: Merged satellite ocean color data products using a bio-optical model: Characteristics, benefits and issues, *Remote Sens. Environ.*, 114, 1791–1804, <https://doi.org/10.1016/j.rse.2010.04.002>, 2010.
- Matsushita, B., Yang, W., Chang, P., Yang, F., and Fukushima, T.: A simple method for distinguishing global Case-1 and Case-2 waters using SeaWiFS measurements, *ISPRS J. Photogramm. Remote Sens.*, 69, 74–87, <https://doi.org/10.1016/j.isprsjprs.2012.02.008>, 2012.
- Menkes, C., Boulanger, J.-P., Busalacchi, A. J., Vialard, J., Delecluse, P., McPhaden, M. J., Hackert, E., and Grima, N.: Impact of TAO vs. ERS wind stresses onto simulations of the tropical Pacific Ocean during the 1993–1998 period by the OPA OGCM, in: *Climatic Impact of Scale Interactions for the Tropical Ocean-Atmosphere System*, EuroClivar Workshop Report, 46–48, 1998.
- Miller, W. L. and Zepp, R. G.: Photochemical production of dissolved inorganic carbon from terrestrial organic matter: Significance to the oceanic organic carbon cycle, *Geophys. Res. Lett.*, 22, 417–420, <https://doi.org/10.1029/94GL03344>, 1995.
- Mopper, K. and Kieber, D. J.: *Biogeochemistry of marine dissolved organic matter. Photochemistry and cycling of carbon, sulfur, nitrogen and phosphorus*, San Diego, Academic Press Ch., 456–509, 2001.
- Moran, M. A. and Miller, W. L.: Resourceful heterotrophs make the most of light in the coastal ocean, *Nat. Rev. Microbiol.*, 5, 792–800, 2007.
- Morel, A.: Are the empirical relationships describing the bio-optical properties of case 1 waters consistent and internally compatible?, *J. Geophys. Res.*, 114, C01016, <https://doi.org/10.1029/2008JC004803>, 2009.
- Morel, A. and Gentili, B.: A simple band ratio technique to quantify the colored dissolved and detrital organic material from ocean color remotely sensed data, *Remote Sens. Environ.*, 113, 998–1011, <https://doi.org/10.1016/j.rse.2009.01.008>, 2009.
- Morel, A. and Maritorena, S.: Bio-optical properties of oceanic waters: A reappraisal, *J. Geophys. Res.-Oceans*, 106, 7163–7180, <https://doi.org/10.1029/2000JC000319>, 2001.
- Nelson, N. B., Siegel, D. A., Carlson, C. A., Swan, C., Smethie, W. M., and Khatiwala, S.: Hydrography of chromophoric dissolved organic matter in the North Atlantic, *Deep-Sea Res. Pt. I*, 54, 710–731, <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2007.02.006>, 2007.
- Novelli, P. C., Masarie, K. A., Lang, P. M., Hall, B. D., Myers, R. C., and Elkins, J. W.: Reanalysis of tropospheric CO trends: Effects of the 1997–1998 wildfires, *J. Geophys. Res.*, 108, 4464, <https://doi.org/10.1029/2002JD003031>, 2003.
- Ohta, K.: Diurnal variations of carbon monoxide concentration in the equatorial Pacific upwelling region, *Oceanograph. Lit. Rev.*, 44, 1258–1258, 1997.
- Para, J., Coble, P. G., Charrière, B., Tedetti, M., Fontana, C., and Sempéré, R.: Fluorescence and absorption properties of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in coastal surface waters of the northwestern Mediterranean Sea, influence of the Rhône River, *Biogeosciences*, 7, 4083–4103, <https://doi.org/10.5194/bg-7-4083-2010>, 2010.
- Park, K. and Rhee, T. S.: Oceanic source strength of carbon monoxide on the basis of basin-wide observations in the Atlantic, *Environ. Sci.-Proc. Imp.*, 18, 104–114, <https://doi.org/10.1039/c5em00546a>, 2016.
- Preiswerk, D. and Najjar, R. G.: A global, open-ocean model of carbonyl sulfide and its air-sea flux, *Global Biogeochem. Cy.*, 14, 585–598, <https://doi.org/10.1029/1999GB001210>, 2000.
- Redden, G. D.: Characteristics of photochemical production of carbon monoxide in seawater, M. S. thesis, Oregon State Univ., Corvallis, 1983.
- Seiler, W. and Junge, C.: Carbon monoxide in the atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 75, 2217–2226, <https://doi.org/10.1029/JC075i012p02217>, 1970.
- Seiler, W.: The influence of the biosphere on the atmospheric CO and H₂ cycles, in: *Environmental Biogeochemistry and Geomicrobiology*, edited by: Krumbain, W. E., vol. 3, Ann Arbor Science Publishers, Ann. Arbor, 773–810, 1978.
- Shanmugam, P.: New models for retrieving and partitioning the colored dissolved organic matter in the global ocean: Implications for remote sensing, *Remote Sens. Environ.*, 115, 1501–1521, <https://doi.org/10.1016/j.rse.2011.02.009>, 2011.
- Siegel, D. A., Maritorena, S., Nelson, N. B., Hansell, D. A., and Lorenzi-Kayser, M.: Global distribution and dynamics of colored dissolved and detrital organic materials: colored dissolved and detrital organic materials, *J. Geophys. Res.-Oceans*, 107, 3228, <https://doi.org/10.1029/2001JC000965>, 2002.
- Springer-Young, M., Erickson, D. J., and Carsey, T. P.: Carbon monoxide gradients in the marine boundary layer of the North Atlantic Ocean, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 101, 4479–4484, <https://doi.org/10.1029/95JD01709>, 1996.
- Stubbins, A., Uher, G., Kitidis, V., Law, C. S., Upstill-Goddard, R. C., and Woodward, E. M. S.: The open-ocean source of atmospheric carbon monoxide, *Deep-Sea Res. Pt. II*, 53, 1685–1694, <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2006.05.010>, 2006a.
- Stubbins, A., Uher, G., Law, C. S., Mopper, K., Robinson, C., and Upstill-Goddard, R. C.: Open-ocean carbon monoxide photoproduction, *Deep-Sea Res. Pt. II*, 53, 1695–1705, <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2006.05.011>, 2006b.
- Swinnerton, J. W. and Lamontagne, R. A.: Carbon monoxide in the South Pacific Ocean1, *Tellus*, 26, 136–142, 1973.

- Swinerton, J. W., Linnenbom, V. J., and Cheek, C. H.: A sensitive gas chromatographic method for determining carbon monoxide in seawater, *Limnol. Oceanogr.*, 13, 193–195, 1968.
- Swinerton, J. W., Linnenbom, V. J., and Lamontagne, R. A.: The ocean: a natural source of carbon monoxide, *Science*, 167, 984–986, 1970.
- Taylor, J. A., Zimmerman, P. R., and Erickson, D. J.: A 3-D modelling study of the sources and sinks of atmospheric carbon monoxide, *Ecol. Model.*, 88, 53–71, [https://doi.org/10.1016/0304-3800\(95\)00069-0](https://doi.org/10.1016/0304-3800(95)00069-0), 1996.
- Thompson, A. M.: The oxidizing capacity of the earth's atmosphere – probable past and future changes, *Science*, 256, 1157–1165, 1992.
- Tolli, J. D. and Taylor, C. D.: Biological CO oxidation in the Sargasso sea and in vineyard sound, Massachusetts, *Limnol. Oceanogr.*, 50, 1205–1212, 2005.
- Tolli, J. D., Sievert, S. M., and Taylor, C. D.: Unexpected Diversity of Bacteria Capable of Carbon Monoxide Oxidation in a Coastal Marine Environment, and Contribution of the Roseobacter-Associated Clade to Total CO Oxidation, *Appl. Environ. Microbiol.*, 72, 1966–1973, <https://doi.org/10.1128/AEM.72.3.1966-1973.2006>, 2006.
- Tran, S., Bonsang, B., Gros, V., Peeken, I., Sarda-Estève, R., Bernhard, A., and Belviso, S.: A survey of carbon monoxide and non-methane hydrocarbons in the Arctic Ocean during summer 2010, *Biogeosciences*, 10, 1909–1935, <https://doi.org/10.5194/bg-10-1909-2013>, 2013.
- Wanninkhof, R.: Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean, *J. Geophys. Res.*, 97, 7373–7382, 1992.
- Wiesenburg, D. A. and Guinasso Jr., N. L.: Equilibrium solubilities of methane, carbon monoxide, and hydrogen in water and sea water, *J. Chem. Eng. Data*, 24, 356–360, 1979.
- Wilson, D. F., Swinerton, J. W., and Lamontagne, R. A.: Production of Carbon Monoxide and Gaseous Hydrocarbons in Seawater: Relation to Dissolved Organic Carbon, *Science*, 168, 1577–1579, <https://doi.org/10.1126/science.168.3939.1577>, 1970.
- Wyrski, K.: An Estimate of Equatorial Upwelling in the Pacific, *J. Phys. Oceanogr.*, 11, 1205–1214, [https://doi.org/10.1175/1520-0485\(1981\)011<1205:AE0EUI>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0485(1981)011<1205:AE0EUI>2.0.CO;2), 1981.
- Xie, H. and Gosselin, M.: Photoproduction of carbon monoxide in first-year sea ice in Franklin Bay, southeastern Beaufort Sea: photoproduction of CO in sea ice, *Geophys. Res. Lett.*, 32, L12606, <https://doi.org/10.1029/2005GL022803>, 2005.
- Xie, H. and Zafriou, O. C.: Evidence for significant photochemical production of carbon monoxide by particles in coastal and oligotrophic marine waters, *Geophys. Res. Lett.*, 36, L23606, <https://doi.org/10.1029/2009GL041158>, 2009.
- Xie, H., Zafriou, O. C., Umile, T. P., and Kieber, D. J.: Biological consumption of carbon monoxide in Delaware Bay, NW Atlantic and Beaufort Sea, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 290, 1–14, 2005.
- Xie, H., Bélanger, S., Demers, S., Vincent, W. F., and Papakyriakou, T. N.: Photobiogeochemical cycling of carbon monoxide in the southeastern Beaufort Sea in spring and autumn, *Limnol. Oceanogr.*, 54, 234–249, 2009.
- Yang, G.-P., Ren, C.-Y., Lu, X.-L., Liu, C.-Y., and Ding, H.-B.: Distribution, flux, and photoproduction of carbon monoxide in the East China Sea and Yellow Sea in spring, *J. Geophys. Res.*, 116, C02001, <https://doi.org/10.1029/2010JC006300>, 2011.
- Zafriou, O. C., Andrews, S. S., and Wang, W.: Concordant estimates of oceanic carbon monoxide source and sink processes in the Pacific yield a balanced global “blue-water” CO budget: concordant oceanic CO budgets, *Global Biogeochem. Cy.*, 17, 1015, <https://doi.org/10.1029/2001GB001638>, 2003.
- Zafriou, O. C., Xie, H., Nelson, N. B., Najjar, R. G., and Wang, W.: Diel carbon monoxide cycling in the upper Sargasso Sea near Bermuda at the onset of spring and in midsummer, *Limnol. Oceanogr.*, 53, 835–850, 2008.
- Zhang, Y., Xie, H., Fichot, C. G., and Chen, G.: Dark production of carbon monoxide (CO) from dissolved organic matter in the St. Lawrence estuarine system: Implication for the global coastal and blue water CO budgets, *J. Geophys. Res.*, 113, C12020, <https://doi.org/10.1029/2008JC004811>, 2008.
- Ziolkowski, L. A. and Miller, W. L.: Variability of the apparent quantum efficiency of CO photoproduction in the Gulf of Maine and Northwest Atlantic, *Mar. Chem.*, 105, 258–270, <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.02.004>, 2007.
- Zuo, Y. and Jones, R. D.: Formation of carbon monoxide by photolysis of dissolved marine organic material and its significance in the carbon cycling of the oceans, *Naturwissenschaften*, 82, 472–474, 1995.

Supplement of Biogeosciences, 16, 881–902, 2019
<https://doi.org/10.5194/bg-16-881-2019-supplement>
© Author(s) 2019. This work is distributed under
the Creative Commons Attribution 4.0 License.



Supplement of

The oceanic cycle of carbon monoxide and its emissions to the atmosphere

Ludivine Conte et al.

Correspondence to: Ludivine Conte (ludivine.conte@lscce.ipsl.fr)

The copyright of individual parts of the supplement might differ from the CC BY 4.0 License.

Supplementary Materials

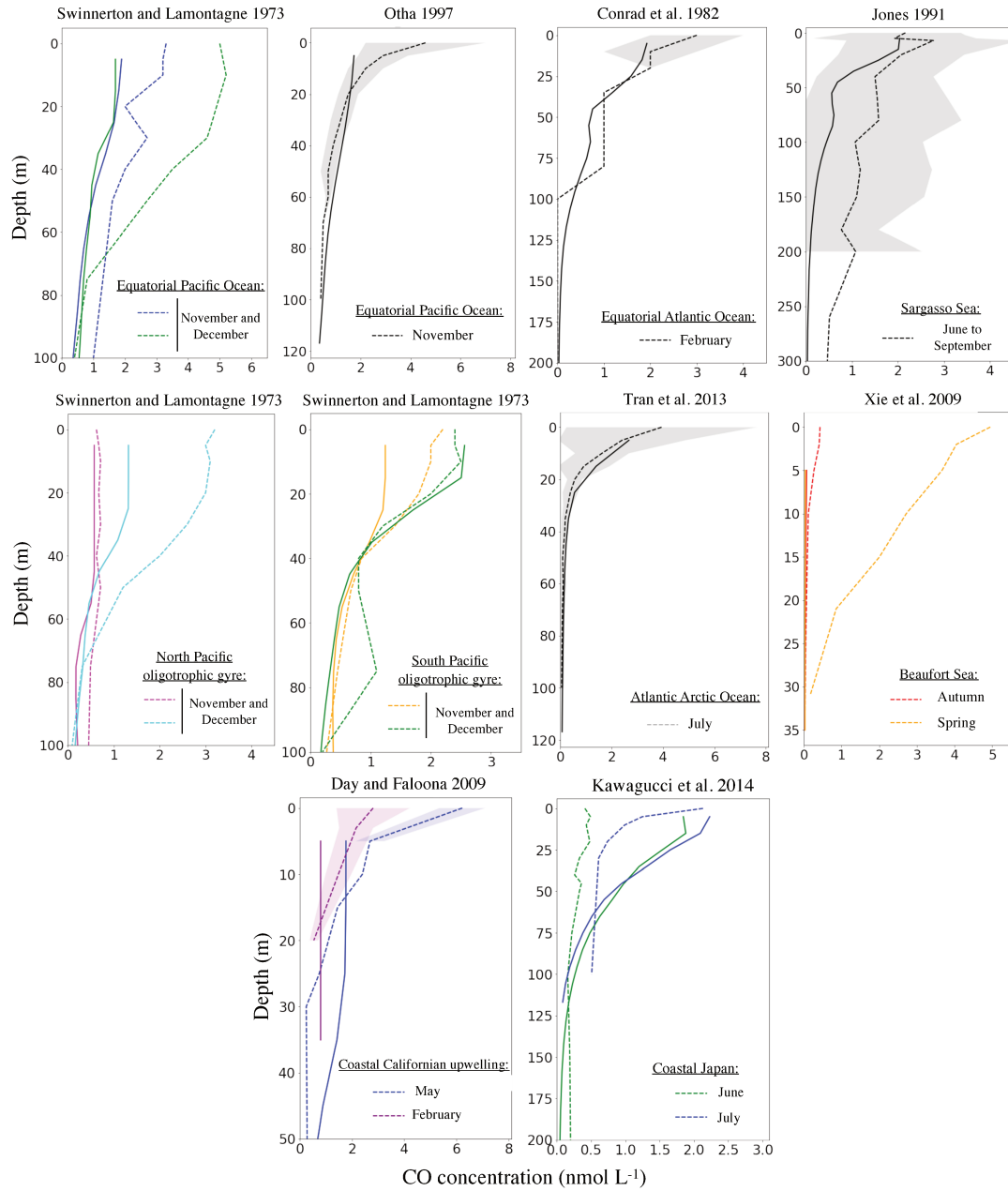


Figure S1: comparison of simulated oceanic CO profiles with the measured ones (for the same months and location). Dotted lines represent the observed profiles and continuous lines the model output. The standard deviation of the observation, when available, is shown around each observed profiles with the shaded area of the same color.

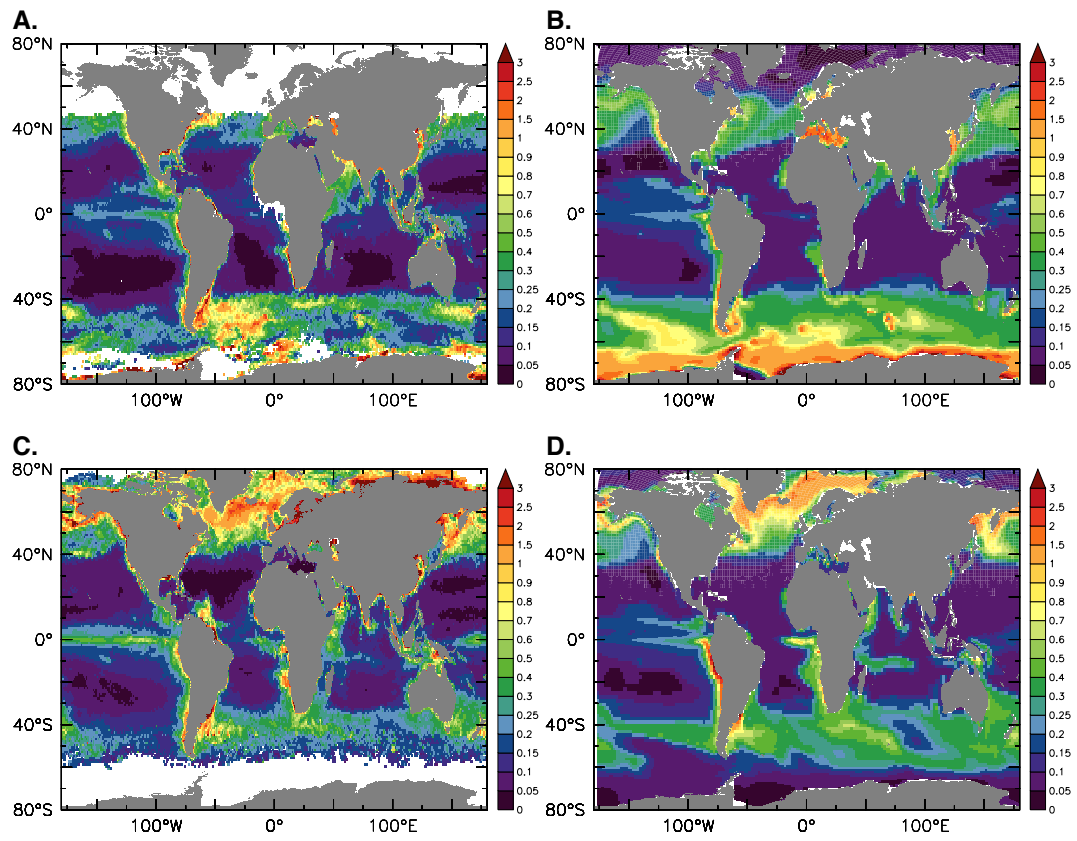


Figure S2: Surface seasonal mean chlorophyll concentrations (mg Chla m⁻³) in December-January-February (panels A. and B.) and June-July-August (panels C. and D.). Panels A. and C. display satellite observations from GlobColour and panels B. and D. are PISCES model results.

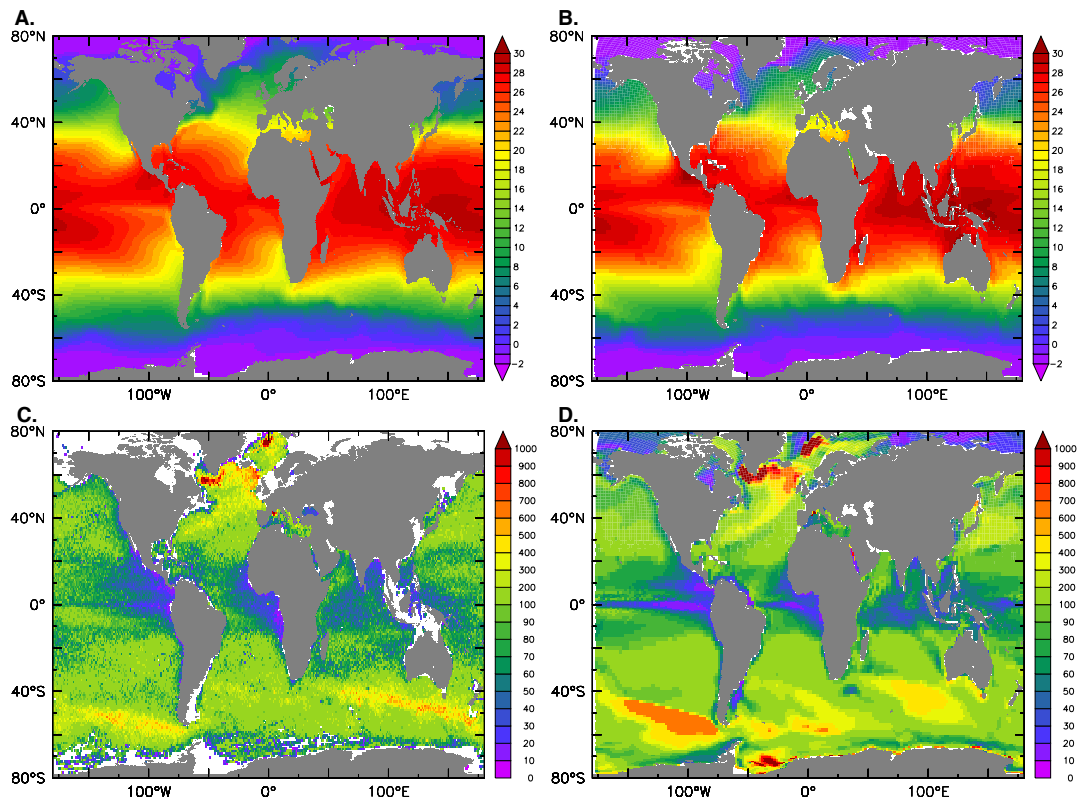


Figure S3: annual mean Sea Surface Temperature (SST) (panels A. and B.) and maximum Mixed Layer Depth (MLD) of the annual mean (panels C. and D.). Panel A. displays SST resulting from optimum interpolation analysis produced at the National Oceanic and Atmospheric Administration using both in situ and satellite data from November 1981 to 2000 (Reynolds et al., 2002). Panel C. displays MLD resulting from a global climatology computed from nearly 1250000 Argo profiles (Holte et al., 2017). Panels B. and D. display PISCES model results.

Bibliography:

Holte, J., Talley, L.D., Gilson, J., and Roemmich, D.: An Argo mixed layer climatology and database. *Geophysical Research Letters* 44, 5618–5626, 2017.

Reynolds, R.W., Rayner, N. A., Smith, T. M., Stokes, D. C., Wang, W.: An improved in situ and satellite SST analysis for climate. *J. Climate*, 15, 1609-1625, 2002.

Chapitre 4

Le cycle océanique de l'isoprène et ses émissions vers l'atmosphère

L'isoprène (C_5H_8) est le COV d'origine biogénique le plus abondant. A l'échelle globale, les émissions vers l'atmosphère sont de l'ordre de quelques centaines de $Tg\ C\ an^{-1}$ [ARNETH et al., 2008; GUENTHER et al., 2006; MÜLLER et al., 2008] et sont dominées par les productions des plantes terrestres. L'océan représente moins de 1% de ces émissions. Néanmoins, en raison de sa courte durée de vie dans l'atmosphère (de quelques minutes à quelques heures), l'isoprène produit sur les continents affecte peu la couche limite marine située au-dessus des zones d'océan ouvert [KAMEYAMA et al., 2014]. L'intensité et la variabilité spatio-temporelle des émissions océaniques sont encore très incertaines. Les estimations réalisées par les approches dites « bottom-up », qui se basent sur les concentrations océaniques, varient entre 0,1 et 1,2 $Tg\ C\ an^{-1}$ [ARNOLD et al., 2009; BONSAANG et al., 1992; BOOGE et al., 2016; GANTT et al., 2009; PALMER et SHAW, 2005; SINHA et al., 2007] alors que celles réalisées par les approches dites « top-down », qui se basent sur les concentrations mesurées dans la couche limite atmosphérique varient entre 1,5 et 11,6 $Tg\ C\ an^{-1}$ [ARNOLD et al., 2009; HU et al., 2013; LUO et YU, 2010].

Ce chapitre se présente sous la forme d'un article soumis à la revue *JGR Oceans* (<https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/journal/21699291>) en décembre 2019 [CONTE et al., soumis]. Il présente les travaux qui ont été menés afin de mieux comprendre les sources et puits océaniques de l'isoprène, et propose la première spatialisation des émissions océaniques basée sur un modèle 3-D en conciliant les données expérimentales, les

données in situ et les connaissances théoriques actuelles. L'étude a notamment consisté à explorer différentes paramétrisations des processus contrôlant les concentrations océaniques, à l'aide d'une compilation de données tirées de la littérature (taux de productions phytoplanctoniques mesurés en laboratoire et concentrations océaniques d'isoprène mesurées in situ).

Nous montrons que la température de surface de l'océan est un facteur important dans la production phytoplanctonique d'isoprène et que le niveau de lumière ne joue qu'un rôle secondaire à l'échelle globale. De plus, l'inclusion d'une consommation biochimique dépendante de la Chl*a* améliore largement l'évaluation des concentrations en isoprène simulées. Les émissions océaniques totales sont estimées à 0,66 (0,43-0,82) Tg C an⁻¹ et incluent, pour la première fois dans un modèle océanique d'isoprène, un flux vers l'atmosphère provenant des réactions photochimiques ayant lieu dans la microcouche de surface de l'océan. Enfin, nous montrons l'importance de la production d'isoprène au-dessous de la couche de mélange océanique et estimons qu'en conséquence les modèles basés sur des données de Chl*a* satellites 2-D pourraient manquer jusqu'à 18,5% du dégazage.

Il y a néanmoins de grandes incertitudes associées aux différents termes à cause d'une faible connaissance des relations entre production et facteurs environnementaux ainsi que des cinétiques des pertes par voies chimique et bactérienne. Davantage d'expériences sont certes nécessaires pour établir des relations plus robustes et améliorer l'évaluation des concentrations océaniques simulées (qui représentent les observations à un facteur 2 près). Néanmoins, il semble que pour réduire la différence entre les estimations issues des approches « top-down » et « bottom-up », l'accent devrait être mis en priorité sur la caractérisation de la matière présente dans la microcouche de surface ainsi que sur un raffinement de la gamme des estimations « top-down ».

Sources and sinks of isoprene in the global open ocean: simulated patterns and emissions to the atmosphere

Ludivine Conte¹, Sophie Szopa¹, Olivier Aumont², Valérie Gros¹, Laurent Bopp³

¹Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, IPSL, CEA/CNRS/UVSQ, 91191 Gif sur Yvette, France

²Laboratoire d'Océanographie et de Climatologie : Expérimentation et Approches Numériques, IPSL, 4 Place Jussieu, 75005 Paris, France

³Laboratoire de Météorologie Dynamique, IPSL, Ecole Normale Supérieure / PSL Research University / CNRS / Ecole Polytechnique / Sorbonne Université, 75005 Paris, France

Corresponding author: Ludivine Conte (ludivine.conte@lsce.ipsl.fr)

Key Points:

- We developed a mechanistic representation of the marine isoprene cycle in a 3-D ocean biogeochemical model.
- The effect of temperature on biological production and the inclusion of a variable bacterial consumption rate are key to reproduce observed isoprene concentrations
- The marine isoprene source to the atmosphere is estimated at 0.66 (0.43-0.82) Tg C yr⁻¹, with a significant contribution from isoprene production below the mixed layer.

Abstract

The ocean is a source of isoprene to the atmosphere. Although their global estimates are relatively low compared to the terrestrial source, these emissions have an influence on atmospheric chemistry. The lack of knowledge about the sources and sinks of isoprene in the ocean have hitherto precluded a precise assessment of when and where these emissions might be significant. Here we use the general circulation and biogeochemistry model NEMO-PISCES (*Nucleus for European Modelling of the Ocean, Pelagic Interaction Scheme for Carbon and Ecosystem Studies*) to explore different parameterizations of the 3D oceanic sources and sinks of isoprene. In addition, we investigate a representation of the isoprene emission due to photoproduction in the sea surface microlayer. Our model estimates are complemented by a new data compilation of laboratory isoprene production rates and in situ isoprene concentrations. This study constitutes the first attempt to simulate isoprene in a global 3D ocean biogeochemical model. We find that sea surface temperature is an important driver modulating phytoplankton isoprene production and that light levels only play a secondary role at the scale of the global ocean. Furthermore, the use of a variable biochemical consumption rate improves the model-data comparison. We show the importance of isoprene production below the mixed layer and as a consequence, demonstrate that models based on 2-D surface satellite Chla could miss up to 18.5% of oceanic isoprene emissions. The oceanic isoprene emissions to the atmosphere are estimated to 0.66 (0.43-0.82) Tg C yr⁻¹ in the low range of previous estimates.

1 Introduction

The biosphere emits considerable amounts of biogenic volatile organic compounds (BVOCs), which have important impacts on atmospheric chemistry. Isoprene (C₅H₈) is the most abundant one, with global emissions estimated in the range 361 to 660 Tg C yr⁻¹ (Guenther et al., 2006; Müller et al., 2008; Arneth et al., 2008). Once in the atmosphere, isoprene impacts the oxidative capacity of the troposphere due to its fast reactivity with major oxidants (Atkinson, 2000). Emissions originating from the ocean,

estimated in the range 0.1-11.6 Tg C yr⁻¹ (Bonsang et al., 1992; Palmer & Shaw, 2005; Sinha et al., 2007; Arnold et al., 2009; Gantt et al., 2009; Luo & Yu, 2010; Hu et al., 2013; Booge et al., 2016) are far less important than emissions by terrestrial plants and hence would result in a globally limited impact on atmospheric chemistry (Arnold et al., 2009; Anttila et al., 2010). However, as isoprene has a very short atmospheric lifetime (typically from minutes to hours), the marine boundary layer (MBL) over remote oceanic areas is not impacted by the strong terrestrial fluxes, but by direct oceanic emissions (Kameyama et al., 2014). Isoprene being a precursor of secondary organic aerosols (SOA) (Kroll et al., 2006; Claeys et al., 2004), it could be involved in negative climate feedbacks as SOA contribute to the production of cloud condensation nuclei (CCN) (Carslaw et al., 2010). In the remote MBL, an abrupt increase of marine isoprene emissions would play a significant role in isoprene-derived SOA formation, especially during phytoplankton blooms (Hu et al., 2013; Meskhidze & Nenes, 2006; Myriokefalitakis et al., 2010).

The phytoplankton origin of marine isoprene was confirmed by a number of field measurements conducted since the early 90s (Bonsang et al., 1992; Milne et al., 1995; Broadgate et al., 1997; Baker et al., 2000; Matsunaga et al., 2002; Shaw et al., 2003; Wingenter et al., 2004; Kurihara et al., 2010, 2012; Tran et al., 2013; Kameyama et al., 2014; Ooki et al., 2015; Hackenberg et al., 2017). During these campaigns, marine isoprene concentrations were shown to vary widely across locations and seasons, from less than 1 to 200 pmol L⁻¹. In addition, the vertical distribution of isoprene in the upper ocean was observed to mainly follow chlorophyll-a (Chla) concentrations with the presence of subsurface maxima, suggesting a strong isoprene biogenic source. The rates of isoprene phytoplankton production were determined through laboratory experiments, which resulted in Chla-normalized phytoplankton production rates varying by more than 2 orders of magnitude (0.03 to 1.34 $\mu\text{mol C}_5\text{H}_8 \text{ g Chla}^{-1} \text{ h}^{-1}$) (Moore et al., 1994; McKay et al., 1996; Shaw et al., 2003; Gantt et al., 2009; Bonsang et al., 2010; Exton et al., 2013; Meskhidze et al., 2015). This variability may be due to differences in production rates between major phytoplankton functional types (PFTs) (Colomb et al., 2008; Exton et al., 2013; Booge et al. 2016) or to differences in environmental forcing parameters such as temperature (Exton et al., 2013) and light (Shaw et al., 2003; Gantt et al., 2009; Bonsang et al., 2010). However, the large range of production rates

inferred from the experimental studies makes it difficult to generalize these rates to all phytoplankton species or PFTs. Additionally, the precise mechanisms that are responsible for phytoplankton isoprene production are still unclear, and it is yet difficult to draw similarities with terrestrial plants for which isoprene production has been mainly related to protection against heat stress and reactive oxygen species (Sharkey & Yeh, 2001; Sharkey & Monson, 2017; Zeinali et al., 2016). The main loss of isoprene in the ocean is *via* air-sea gas exchange (Palmer & Shaw, 2005; Kameyama et al., 2014; Booge et al., 2018), but isoprene is also consumed *in situ* by biochemical processes. In particular, it is known that isoprene reacts in aqueous phase with major reactive oxygen species (ROS) (Riemer et al., 2000; Palmer & Shaw, 2005; Zinser, 2018), despite the fact that turnover times associated to these oxidations are highly uncertain. With two energy-rich double bonds, isoprene could also be readily consumed by diverse phyla of bacteria (Srivastva et al., 2017; Gray et al., 2015), as attested in terrestrial soils (Van Ginkel et al., 1987; Ewers et al., 1990; Cleveland & Yavitt, 1997, 1998; El Khawand et al., 2016) and freshwater sediments (Vlieg et al., 1998). Alvarez et al. (2009) and Johnston et al. (2017) demonstrated isoprene consumption in samples from marine and estuarine waters, but the importance of a biological consumption in the open ocean is still unconfirmed.

Large uncertainties regarding the quantification of marine isoprene emissions are also persistent. Bottom-up approaches, based on extrapolation of *in situ* observations or modelling of oceanic isoprene concentrations give rise to estimates that range between 0.1 and 1.2 Tg C yr⁻¹ (Bonsang et al., 1992; Palmer & Shaw, 2005; Sinha et al., 2007; Arnold et al., 2009; Gantt et al., 2009; Booge et al., 2016). Most of these bottom-up approaches used remote-sensing Chl_a concentrations to derive surface oceanic isoprene concentrations. To do so, they assumed steady state isoprene concentrations in the oceanic mixed layer. They either used a constant production rate of isoprene (Palmer & Shaw, 2005), or differentiated isoprene production for the main PFTs (Arnold et al., 2009; Booge et al., 2016) in combination with the PHYSAT algorithm to estimate PFT partitioning at the global scale (Alvain et al., 2005). Gantt et al. (2009) however used a variable production rate as a function of the incoming photosynthetically active radiation (PAR). In parallel, top-down approaches have also been applied to estimate the global oceanic

isoprene flux, constraining oceanic emissions with atmospheric concentrations measured in the MBL. Such approaches lead to global estimates in the range 1.5 to 11.6 Tg C yr⁻¹ (Arnold et al., 2009; Luo & Yu, 2010; Hu et al., 2013), much higher than estimates from bottom-up approaches. A commonly mentioned process to explain these discrepancies is the direct emission of isoprene from the sea surface microlayer (SML), based on the studies of Ciuraru et al. (2015a ;2015b), that showed experimental evidences of isoprene photoproduction by surfactants in an organic monolayer at the air–sea interface. Very recently, Brüggemann et al. (2018) developed a parameterization of this interfacial photoproduction and estimated an isoprene flux from the SML to the atmosphere between 0.62 and 1.34 Tg C yr⁻¹.

Our objective here is to try to reconcile existing experimental, in situ and theoretical knowledge of the marine isoprene cycle through the use of a global 3-D oceanic biogeochemical model in combination with an original dataset gathering in situ measurements of oceanic isoprene concentrations. To this end, we explore different plausible parameterizations of the oceanic isoprene sources and sinks, largely inspired from available laboratory experiments. We provide the first 3-D global estimates of the oceanic isoprene cycle and a new spatiotemporal distribution of isoprene emissions to the atmosphere, which also includes a representation of the photoproduction occurring in the SML. Those new estimates are proposed for use in atmospheric chemistry models, to better appraise the importance of oceanic BVOCs on the MBL chemistry, as well as to investigate potential climate feedbacks. Finally, we identify specific gaps in our process understanding and potential inconsistencies between theoretical understanding, in situ observations and laboratories experiments.

2 Materials and Methods

2.1. Collection of experimental and in situ data

Isoprene production rates by phytoplankton measured in laboratory experiments were collected from the literature (Shaw et al., 2003; Bonsang et al., 2010; Exton et al., 2013; Meskhidze et al., 2015), for diverse marine phytoplankton cultures. Some experiments also attempted to investigate the separate effects of light (Shaw et al., 2003; Bonsang et al., 2010) and of temperature (Shaw et al., 2003; Exton et al., 2013), or their combined effects (Meskhidze et al., 2015) on production rates. In total, 95 rates were collected for all phytoplankton species combined, and were used to help constraining the parameters of the isoprene module implemented in the NEMO-PISCES model presented hereafter.

Isoprene concentrations measured at sea were also collected from the literature. Two types of measurements were gathered: sea surface isoprene concentrations (typically from 5m depth) as well as vertical profiles documenting isoprene concentrations as a function of depth (typically for the top 100 meters). For the surface measurements, 13 individual datasets are used (Bonsang et al., 1992; Milne et al., 1995; Booge et al., 2016; Gros et al., 2019a; 2019b; Hackenberg et al., 2017; Matsunaga et al. 2002; Ooki et al., 2015; Tran et al., 2013). Their spatio-temporal coverage is rather poor (Fig. 1). Most regions have been sampled only at a specific season and some wide areas are not documented as in the Southern and Pacific oceans. To evaluate our model output, and because the model horizontal resolution used here is rather coarse, we averaged all observed data points located in a same $2^\circ \times 2^\circ$ grid cell, for the same month, the same year and the same author. After processing, 572 surface data points are available.

Isoprene vertical profiles were retrieved from the AMT 22 and AMT 23 cruises (Hackenberg et al., 2017). Isoprene concentrations from these vertical profiles were also averaged on $2^\circ \times 2^\circ$ grid cells, as for the surface data, which resulted in 16 different vertical profiles, all located in the Atlantic Ocean. Chla concentrations estimated from fluorescence measurements during these campaigns (Hackenberg et al., 2017) were also retrieved. All Chla data have been averaged on $2^\circ \times 2^\circ$ grid cells and were selected where

isoprene profiles are available for the same location and month. Location of these Chla and isoprene vertical profiles is shown on Figure 1.

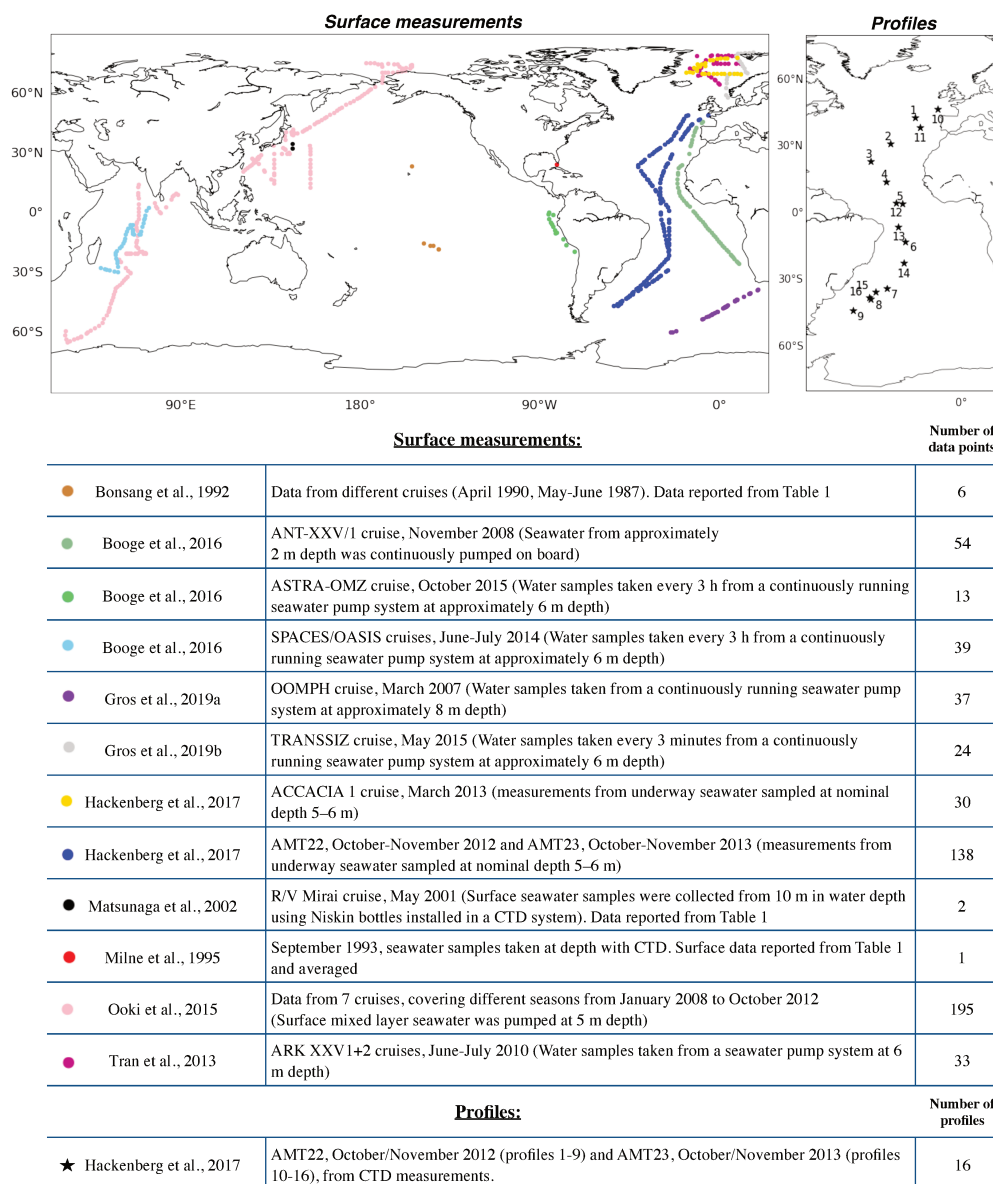


Figure 1: Location of the isoprene concentration observations (surface data and vertical profiles) retrieved from the literature. Data are presented after post-treatment (averaging per 2° grid cells) and the mean position and the number of surface data points or number of profiles finally obtained are reported.

2.2. Biogeochemical model

We used the global ocean biogeochemistry model PISCES (*Pelagic Interaction Scheme for Carbon and Ecosystem Studies*) in its version 2 (described and evaluated in details in Aumont et al., 2015). We recall here its main characteristics. PISCES includes two phytoplankton types (nanophytoplankton and diatoms), two zooplankton size-classes (micro and mesozooplankton), two organic particle size-classes and semi-labile dissolved organic matter. Phytoplankton growth is limited by temperature, light and by 5 nutrients (NO_3^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} , Si(OH)_4 and dissolved Fe). Mortality, aggregation and grazing also influence the evolution of phytoplankton biomass. Chla concentrations for the two phytoplankton types are prognostically computed, using the photo-adaptative model of Geider et al. (1996).

2.3. Isoprene module

A specific module has been added to PISCES in order to explicitly represent the oceanic isoprene sources and sinks: phytoplankton production ($Prod_{phyto}$), biochemical consumption ($Cons_{Biochem}$) and air-sea gas exchange ($Flux_{ocean}$). They affect the oceanic isoprene concentration according to:

$$\frac{dISO}{dt} = Prod_{phyto} - Cons_{Biochem} - Flux_{ocean} \quad (1)$$

Note that isoprene concentrations are advected and diffused as any other passive tracer in PISCES.

An additional flux to the atmosphere ($Flux_{SML}$), corresponding to the direct emission of isoprene due to photoproduction occurring in the SML, is also represented. This flux does not impact the oceanic isoprene concentration and is thus not included in Equation (1).

2.3.1. Phytoplankton production

Oceanic isoprene is produced by phytoplankton, and the production is usually parameterized as a function of Chla concentrations (Palmer & Shaw, 2005; Gantt et al., 2009; Booge et al., 2016). Based on this assumption, the phytoplankton production of isoprene ($\mu\text{mol C}_5\text{H}_8 \text{ L}^{-1} \text{ d}^{-1}$) is computed using the following relation:

$$Prod_{Phyto} = (p_{nano} Chla_{nano} + p_{diat} Chla_{diat}) \times h \quad (2)$$

with $Chla_{nano}$ and $Chla_{diat}$ (in g Chla L⁻¹) being the respective Chla concentrations for nanophytoplankton and diatoms and p_{nano} and p_{diat} their respective Chla-normalized production rates in $\mu\text{mol C}_5\text{H}_8 \text{ g Chla}^{-1} \text{ h}^{-1}$. To account for the variation of daylight, production is multiplied by the daylength h in hours computed as a function of latitude and period of the year. As some laboratory studies suggested an impact of temperature on the phytoplankton production of isoprene (Exton et al., 2013; Shaw et al., 2003; Meskhidze et al., 2015), production rates p_{nano} and p_{diat} are computed as a function of the water temperature (T in °C). A linear relationship is assumed:

$$p_{nano} = \mu_{nano} [1 + \alpha(T - T_m)] \quad (3a)$$

$$p_{diat} = \mu_{diat} [1 + \alpha(T - T_m)] \quad (3b)$$

Laboratory studies remain too scarce so far to be able to derive robust values for the parameters μ_{nano} , μ_{diat} , T_m and α . They indicate however plausible ranges of values for the rates p_{nano} and p_{diat} . We conducted a series of sensitivity tests using a range of values for each of the parameter: 0.1-1.0 $\mu\text{mol C}_5\text{H}_8 \text{ g Chla}^{-1} \text{ h}^{-1}$ for μ_{nano} and μ_{diat} , 13-20°C for T_m and 0.02-0.1 for α . After each sensitivity test, we performed a comparison of the simulated isoprene surface concentrations to the observed ones and a comparison of the resulting rates p_{nano} and p_{diat} to the ones retrieved from laboratory experiments. In order to minimize the model-data differences, we fixed the parameter values at 0.45 $\mu\text{mol C}_5\text{H}_8 \text{ g Chla}^{-1} \text{ h}^{-1}$ for μ_{nano} , 0.25 $\mu\text{mol C}_5\text{H}_8 \text{ g Chla}^{-1} \text{ h}^{-1}$ for μ_{diat} , 16.5 °C for T_m , and 0.05 for α .

2.3.2. Biochemical consumption

Due to the large uncertainties regarding isoprene biochemical consumption, we adopt here a simple parameterization. We consider that the biochemical loss of isoprene in the ocean follows first-order kinetics and as such is proportional to isoprene concentration:

$$Cons_{Biochem} = k_{tot} \times ISO \quad (4)$$

with k_{tot} the total loss rate (in d^{-1}). This rate includes the chemical loss due to the reaction of isoprene in aqueous phase with major reactive oxygen species (ROS) such as the hydroxyl radical (OH) and the singlet oxygen (1O_2) (Palmer and Shaw, 2005), and the bacterial consumption (Palmer & Shaw, 2005; Booge et al., 2016).

To constrain the value of k_{tot} , we made use of the vertical profiles collected during the AMT 2012 cruise (Hackenberg et al., 2017). Below a certain depth, exchanges of isoprene with the atmosphere are negligible and subsurface isoprene concentrations result from an equilibrium between production and consumption. An analysis of the retrieved vertical profiles showed that 20 m is a reasonable depth, as measured isoprene concentrations generally exhibit a (positive) gradient below that depth. Hence, a consumption rate $k_{est.}$ is estimated from each pair i of isoprene (ISO_{OBS}) and Chla ($Chla_{OBS}$) measured below 20 m:

$$k_{est.i} = P \times \frac{Chla_{OBS}}{ISO_{OBS}} \Big|_i \quad (5)$$

with P the isoprene production rate, taken as $0.185 \mu mol C_5H_8 g Chla^{-1} h^{-1}$, which corresponds to the mean value of the isoprene production rates measured in laboratory experiments, all species combined. Then, a linear regression is performed between $k_{est.}$ and $Chla_{OBS}$ (Fig. 2) based on the following equation:

$$k_{est.i} = \mu Chla_{OBS_i} + k_{Chem} \quad (6)$$

This results in a significant correlation ($p < 0.05$, $n = 40$), with a coefficient of regression R^2 of 0.54. The retrieved slope μ is equal to $53850 (g Chla L^{-1})^{-1} d^{-1}$ and the retrieved intercept, noted k_{Chem} , is equal to $0.01 d^{-1}$. From this, k_{tot} is modeled in NEMO-PISCES as:

$$k_{tot} = \mu(Chla_{nano} + Chla_{diat}) + k_{Chem} \quad (7)$$

The constant part is assumed to be the chemical loss. The variable part is assumed to represent the bacterial consumption of isoprene, with a rate k_{Bio} introduced such as:

$$k_{Bio} = \mu(Chla_{nano} + Chla_{diat}) \quad (8)$$

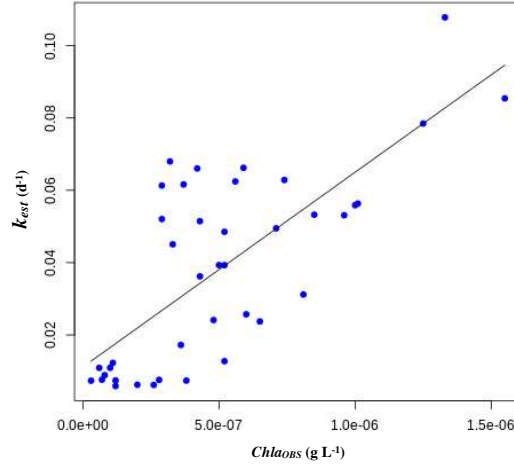


Figure 2: Scatter-plot of estimated consumption rates (k_{est}) versus observed Chla concentrations ($Chla_{obs}$). Chla corresponds to measurements performed at different depths by fluorescence during the AMT 2012 cruise (Hackenberg et al., 2017). The correlation is statistically significant ($p < 0.05$, $n = 40$), with $R^2 = 0.54$.

2.3.3. Ocean-atmosphere exchanges

The total isoprene flux at the ocean-atmosphere interface ($Flux_{tot}$) is described as the sum of the oceanic isoprene flux ($Flux_{ocean}$), i.e. the flux due to the isoprene pool produced and consumed in the water column, and of the SML flux ($Flux_{SML}$), i.e. the flux due to the interfacial photolysis of SML surfactants:

$$Flux_{tot} = Flux_{ocean} + Flux_{SML} \quad (9)$$

The oceanic isoprene flux $Flux_{ocean}$ to the atmosphere is described in a similar way to the Fick's diffusion law. It depends on the concentration at the ocean surface and on the partial pressure in the atmosphere above the ocean ($pISO_a$ in atm):

$$Flux_{ocean} = k_{flx}(ISO - H \times pISO_a) \quad (10)$$

$$pISO_a = p_{atm} \times f_{ISO} \quad (11)$$

with p_{atm} the atmospheric pressure and f_{ISO} the atmospheric dry molar fraction of isoprene. H is the Henry's law constant, which relates the partial pressure of a gas with the equilibrium concentration in solution (ISO^*):

$$ISO^* = H \times pISO_a \quad (12)$$

It is calculated from Mochalski et al. (2011) by:

$$H = \exp\left[-17.85 + \frac{4130}{T+273.16}\right] \times 100 \quad (13)$$

Finally, k_{flx} is the gas transfer velocity (in m s^{-1}). It depends on the wind speed at 10 m height (u in m s^{-1}) according to the Wanninkhof (1992) parameterization and on the Schmidt number (sch , dimensionless), described as a quadratic function of the seawater temperature (Tran et al., 2013).

$$k_{flx} = [0,251u^2] \times \left[\frac{660}{sch}\right]^{1/2} \quad (14)$$

In order to maximize the flux of isoprene emitted to the atmosphere, the atmospheric dry mole fraction f_{iso} is taken equal to zero. Over the open ocean, because of the short atmospheric lifetime of isoprene, this assumption might be justified. However, over the coastal ocean this assumption may not be valid because of the strong terrestrial plants inputs.

The SML isoprene flux is computed based on the parameterization of Brüggemann et al. (2018). It is described as the photochemical emission potential (μ_{photo} in mW m^{-2}) multiplied by the photochemical isoprene flux from the marine SML and biofilm measured in laboratory studies (F_{lab} in molecules of isoprene $\text{mW}^{-1} \text{s}^{-1}$):

$$Flux_{SML} = F_{lab} \times \mu_{photo} \quad (15)$$

Previously reported values for F_{lab} vary between 3.71 and 6.19×10^7 molecules $\text{mW}^{-1} \text{s}^{-1}$ (Ciuraru et al., 2015a; 2015b; Brüggemann et al., 2017). In PISCES, F_{lab} is set to 4.95×10^7 molecules $\text{mW}^{-1} \text{s}^{-1}$, corresponding to the mean value computed from the minimum and the maximum of this range. The emission potential μ_{photo} is described as a linear relationship of the ultraviolet solar radiation between 280 and 400 nm reaching the surface ocean ($E_{280-400}$ in mW m^{-2}):

$$\mu_{photo} = E_{280-400} \times F_{surf} \times k_{SML} \quad (16)$$

In PISCES, $E_{280-400}$ is assumed to be 3.535% of the total solar irradiance. This fraction has been determined from the standard solar spectrum ASTM G173-03 (2012), modelled using the ground-based solar spectral irradiance SMARTS2 (version 2.9.2) *Simple Model for Atmospheric Transmission of Sunshine*. The correction factor F_{surf} accounts for variations of the surfactant concentrations in the SML.

Following Brüggemann et al. (2018), it is expressed as:

$$F_{surf} = \frac{\ln(c_{surf})}{\ln(c_{max, surf})} \quad (17)$$

with the surfactant concentration c_{surf} in the SML (in concentration equivalents of Triton X), calculated according to the method of Wurl et al. (2011). For oligotrophic waters with net primary production (NPP) $< 0.4 \text{ g C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, $c_{surf} = 320 \text{ } \mu\text{g Teq L}^{-1}$. For eutrophic waters with NPP $> 1.2 \text{ g C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, $c_{surf} = 663 \text{ } \mu\text{g Teq L}^{-1}$. For mesotrophic waters with NPP between 0.4 and $1.2 \text{ g C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, $c_{surf} = 502 \text{ } \mu\text{g Teq L}^{-1}$. In PISCES, no variations of $c_{surf, max}$ are considered and this concentration is set to its maximum proposed value, i.e. $663 \text{ } \mu\text{g Teq L}^{-1}$. The factor k_{SML} allows to account for changes in the gas transfer velocity across the air/sea interface. As described in Brüggemann et al. (2018), it depends on the wind speed according to the parameterization of McGillis et al. (2004) and it is normalized to laboratory conditions of Ciuraru et al. (2015a) and Brüggemann et al. (2017):

$$k_{SML} = \frac{8.2 + [0.014 \times u^3]}{8.2 + [0.014 \times u_{lab}^3]} \quad (18)$$

With $u_{lab} = 5.31 \times 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$. Finally, the concentration of surfactant in the SML is considered significant, and hence photochemically active only when the wind speed is below 13 m s^{-1} (Brüggemann et al., 2018). Above this threshold, the SML is considered unstable and free of surfactant.

2.4. Experiments

2.4.1. Standard experiment

PISCES, including the isoprene module described above, is used in an offline configuration, i.e. a climatological ocean dynamical state is first obtained from a NEMO physics-only simulation (Nucleus for European Modelling of the Ocean model: NEMO, version 3.6, Madec, 2008) and is then used when running PISCES. This physics-only simulation was obtained after a spin up of 200 years, starting from the climatology of Conkright et al. (2002) for temperature and salinity. It is forced by daily climatological atmospheric fields (air temperature, winds, precipitations, shortwave fluxes, ...) and monthly

precipitations, which were built from various data sets including the daily NCEP reanalysis (see Aumont et al., 2015 for details). The last year of the physics-only simulation (ocean currents, temperature, salinity, mixed layer depth, surface radiation...) at 5-day temporal mean resolution is used to force PISCES. For all biogeochemical tracers except isoprene, PISCES is initialized after a 3000-year long spin-up as detailed in Aumont et al. (2015). PISCES, including the isoprene module, is then run for two additional years. Only the second year is used for the study of the oceanic isoprene cycle, the first year being considered as a short spin-up which is sufficient because of the short life-time of isoprene in the ocean (from a few days to a few weeks).

PISCES is here used within the global configuration ORCA2, whose spatial grid has a nominal horizontal resolution of 2° with 30 levels on the vertical dimension (10 m resolution in the first 200 meters). In order to map the oceanic isoprene dynamic and to evaluate the concentrations against the in situ dataset previously described, the model outputs have been regridded on a regular $2^\circ \times 2^\circ$ grid, using a bilinear interpolation.

2.4.2. Sensitivity experiments

The isoprene module described above is used to perform a first simulation, referred to here as the standard simulation (hereafter STD). Building from the STD simulation, we performed a series of four other simulations with the same experimental design, but with modifications in the way isoprene sources and sinks are parameterized. Each of those simulation is then compared to STD in order to evaluate the sensitivity of the isoprene concentrations and emissions to each process and/or its representation.

Simulation STD-PFT. This simulation aims to evaluate the relevance of differentiating the isoprene production between the two PFTs: nanophytoplankton and diatoms. In STD-PFT, the temperature-dependant rates p_{nano} and p_{diat} (Eq. 2) are kept the same by fixing the rates μ_{nano} and μ_{diat} (Eq. 3a and 3b) at the same value, $0.35 \mu\text{mol C}_5\text{H}_8 \text{ g Chla}^{-1} \text{ h}^{-1}$ (mean value between the rates μ_{nano} and μ_{diat} used in STD).

Simulation STD-T. Here, the importance of temperature as a driver of isoprene production is evaluated. To do so, the temperature dependence of the production rates is cancelled and the rates p_{nano} and p_{diat} (Eq. 2) are imposed constant with values corresponding to the average rates retrieved from laboratory experiments: 0.20 and 0.17 $\mu\text{mol C}_5\text{H}_8 \text{ g Chla}^{-1} \text{ h}^{-1}$ for nanophytoplankton and diatoms, respectively.

Simulation STD+I. Light intensity experienced by phytoplankton could influence isoprene production (Shaw et al., 2003; Gantt et al., 2009; Bonsang et al., 2010). We tested a light-dependent production, in addition to the temperature dependence. To link irradiance I (in $\mu\text{E m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) to isoprene production, we use the log-relation of Gantt et al. (2009). Equations (3a) and (3b) become respectively:

$$p_{nano} = \mu_{nano} [1 + \alpha(T - T_m)] \frac{\ln(I)^2}{\ln(I_m)^2} \quad (19a)$$

$$p_{diat} = \mu_{diat} [1 + \alpha(T - T_m)] \frac{\ln(I)^2}{\ln(I_m)^2} \quad (19b)$$

The parameter I_m is fixed to 22.5 $\mu\text{E m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Note that irradiance is considered here as the photosynthetic available radiation (PAR). To convert PAR, described in PISCES in W m^{-2} into units of $\mu\text{E m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, we use the following approximate conversion: 1 $\text{W m}^{-2} \approx 4.5 \mu\text{E m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. The vertical penetration of PAR is described in details in Aumont et al. (2015).

Simulation STD-Chla. Here, we explore the relevance of using a variable isoprene consumption rate with Chla. In this simulation, the consumption term is simplified by keeping the bacterial rate k_{Bio} constant (equal to 0.01 d^{-1} , based on the study of Booge et al., 2016). The chemical rate k_{Chem} remains unchanged (0.01 d^{-1}) and hence equation (4) is used with a fixed k_{tot} of 0.02 d^{-1} .

3 Evaluation of the standard experiment

The STD simulation, in which the phytoplankton isoprene production depends on temperature and in which the consumption depends on Chla, is here evaluated against experimental and in situ measurements. For the comparison with in situ data, the simulated concentrations collocated in time (month of measurement) and space ($2^\circ \times 2^\circ$ cell) with the mean observed measurements were extracted from the model output. It is worth mentioning that this evaluation might be limited by the fact that the model is forced by climatological boundary conditions (temperature, winds, precipitation, etc.) and hence does not represent interannual variations of both the ocean dynamics and biogeochemistry.

Surface concentrations. In the global ocean, simulated isoprene concentrations in the surface ocean (taken as the first 10 m depth) range from 0.6 to 52.7 pmol L⁻¹, with a mean value of 18.0 pmol L⁻¹ for the months and locations collocated with observations. This range is lower than the range of observations for which upper values exceed 115.0 pmol L⁻¹. However, 75% of the observed concentrations are below 30.5 pmol L⁻¹, and the mean value is 21.8 pmol L⁻¹. Globally, 67% of the surface observations are represented within a factor of two by the model, and the corresponding RMSE value is 14.5 pmol L⁻¹ (Fig. 3a). Figure 3(b) presents the zonally averaged simulated concentrations (annual mean and monthly maximum and minimum), as well as maximum and minimum monthly values across all longitudes. They are compared to observed concentrations at a specific month and location, according to their latitude. Simulated isoprene concentrations are high at the equator (averaged zonal mean value is 35 pmol L⁻¹), lower in the subtropical gyres (reduced to 10-15 pmol L⁻¹) and slightly higher again between 30° to 40° (at 20-25 pmol L⁻¹). This distribution is globally in agreement with the observations, and in particular with the data collected during the AMT 22 and AMT 23 cruises (Hackenberg et al., 2017) and with the data of Ooki et al. (2015), which cover a broad range of latitudes in the Atlantic, Pacific and Indian Oceans. This distribution resembles that of Chla and has been interpreted as a signature of the biogenic origin of isoprene (Ooki et al., 2015). That said, the model underestimates isoprene concentrations in the Indian

Ocean between 0 and 10° (Ooki et al. 2015), and also underestimates the concentrations measured by Bonsang et al. (1992) in April 1990 and May/June 1987 in the central Pacific. The lowest concentrations (< 10 pmol L⁻¹) have been observed at latitudes higher than 50°, in particular by Ooki et al. (2015), Tran et al. (2013), Hackenberg et al. (2017) and Gros et al. (2019b), but only a few observations are available, especially in the Southern Ocean. In these areas, the model also simulates low isoprene concentrations, due to low seawater temperature that strongly limits isoprene production. In the Arctic and sub-Arctic Oceans, the model accurately represents the data measured by Ooki et al. (2015) in the Pacific sector during September/October 2012 and the low concentrations measured in the Atlantic sector in March 2013 (Hackenberg et al., 2017). However, the model fails to reproduce the high isoprene concentrations measured by Tran et al. (2013) in June/July 2010, in particular concentrations exceeding 40 pmol L⁻¹.

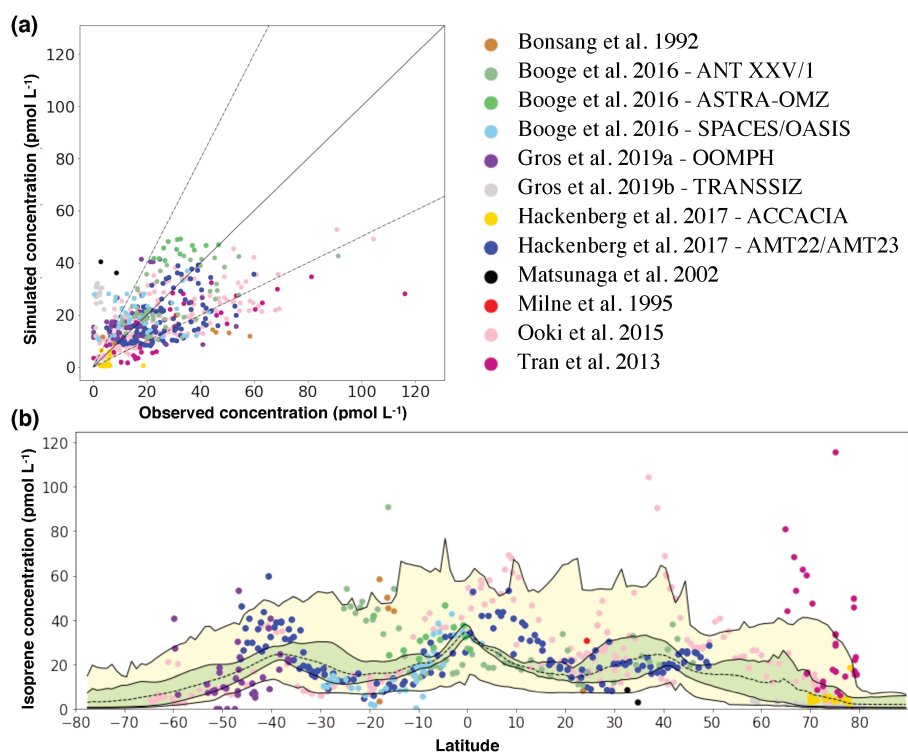


Figure 3: Comparison between simulated and observed isoprene concentrations in the surface ocean for the standard experiment. (a) Comparison using a scatter plot (the solid line represents the 1–1 line and dotted lines the 1–2 and 2–1 lines). (b) Surface concentrations as a function of the latitude (dots: observed concentrations; dotted line: longitudinal and monthly mean simulated isoprene concentration; green area: interval between maximum and minimum longitudinal mean concentrations; yellow area: interval between maximum and minimum concentrations at a given latitude).

Vertical profiles. Figure 4 shows the simulated vertical profiles of isoprene concentrations (solid black line), collocated in time and space with the profiles retrieved from the AMT 22 and AMT 23 cruises after the averaging treatment (dashed black line). For a few observed profiles, isoprene concentrations stay relatively constant with depth and lower than 50 pmol L^{-1} (see in particular the profiles n°7-8, 15-16, located between 30 and 40°S). Such profiles are accurately simulated (except an overestimation of about 20 pmol L^{-1} for the profile n°7). Most observed profiles, however, present a subsurface maximum (see profiles n°2-5, 10-14), which can exceed 100 pmol L^{-1} . PISCES similarly simulates a maximum in the subsurface. For the AMT 22 profiles, this maximum is represented with a correct intensity, but is located deeper than the observed ones by about 15 to 30 meters (see in particular n°2-5). For most of the AMT 23 profiles, isoprene concentrations at the subsurface maximum are underestimated, but the maximum is generally located at the same depth as the observed maximum (see in particular n°11, 12 and 14). In Fig. 4, observed Chla vertical profiles are also depicted, as isoprene concentrations is assumed to be driven at first order by Chla because of its phytoplanktonic origin. Observed Chla concentrations are often poorly represented by PISCES for the selected months and locations, which makes it difficult to relate the Chla and isoprene discrepancies. Nevertheless, it can be mentioned that for a few profiles, the observed isoprene maximum is located above the observed Chla subsurface maximum (see the n° 2-5 and 11). For those later profiles, however, the simulated isoprene maximum is located at the same depth as the simulated Chla one. This biased location of the isoprene maximum points out that some biochemical processes controlling the isoprene concentration, or vertical mixing, might not be well represented.

Isoprene production rates. In the first 200 m, the mean simulated phytoplankton production rates are $0.35 \mu\text{mol C}_5\text{H}_8 \text{ g Chla}^{-1} \text{ h}^{-1}$ (standard deviation is $0.23 \mu\text{mol C}_5\text{H}_8 \text{ g Chla}^{-1} \text{ h}^{-1}$) and $0.20 \mu\text{mol C}_5\text{H}_8 \text{ g Chla}^{-1} \text{ h}^{-1}$ (standard deviation is $0.13 \mu\text{mol C}_5\text{H}_8 \text{ g Chla}^{-1} \text{ h}^{-1}$) for diatoms and nanophytoplankton, respectively. These simulated temperature-dependent production rates are in the range of values measured in controlled laboratory experiments for a variety of phytoplanktonic species: 0.03 to $1.34 \mu\text{mol C}_5\text{H}_8 \text{ g Chla}^{-1} \text{ h}^{-1}$ for nanophytoplankton (mean is $0.20 \mu\text{mol C}_5\text{H}_8 \text{ g Chla}^{-1} \text{ h}^{-1}$) and from 0.03 to $0.39 \mu\text{mol C}_5\text{H}_8 \text{ g Chla}^{-1} \text{ h}^{-1}$

$\text{Chla}^{-1} \text{ h}^{-1}$ (mean is $0.17 \mu\text{mol C}_5\text{H}_8 \text{ g Chla}^{-1} \text{ h}^{-1}$) for diatoms (Bonsang et al., 2010; Shaw et al., 2003; Exton et al., 2013; Meskhidze et al., 2015).

To conclude, the model simulates isoprene concentrations that are in broad agreement with the available observations. However, it does not successfully reproduce the vertical profiles retrieved from the AMT 22 and AMT 23 cruises. The vertical profiles of Chla concentration (assumed to drive isoprene concentrations) are also not well reproduced by the model for those specific months and locations, which complicates the evaluation of the vertical profiles.

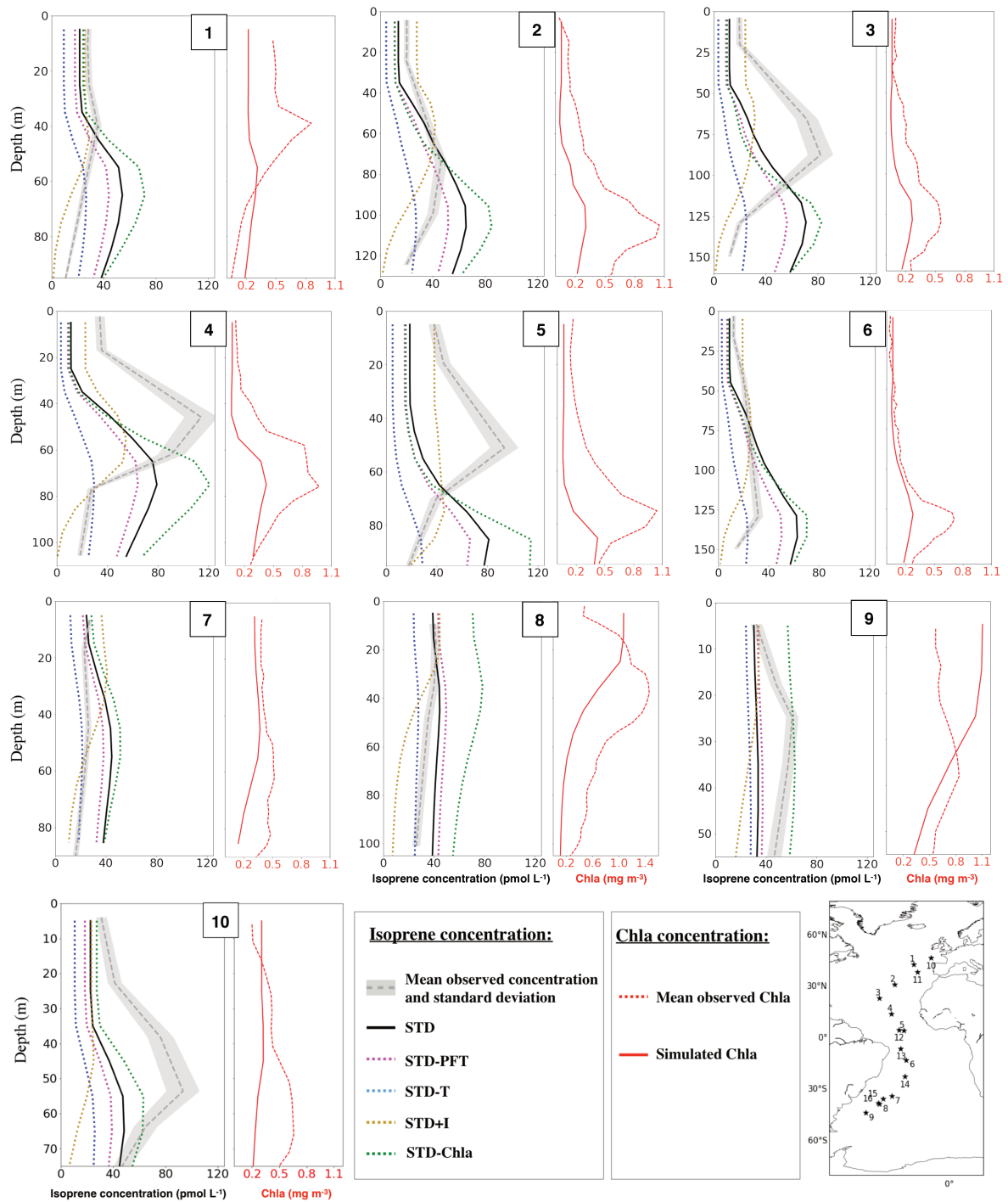


Figure 4: Comparison of oceanic isoprene profiles simulated with PISCES for different experiences with the measured profiles during AMT22 (profiles 1-9) and AMT23 (profiles 10-16) cruises. For each isoprene profile, the Chla measured during the same cruises by fluorescence (for the same month and location) is shown, as well as the Chla simulated with PISCES.

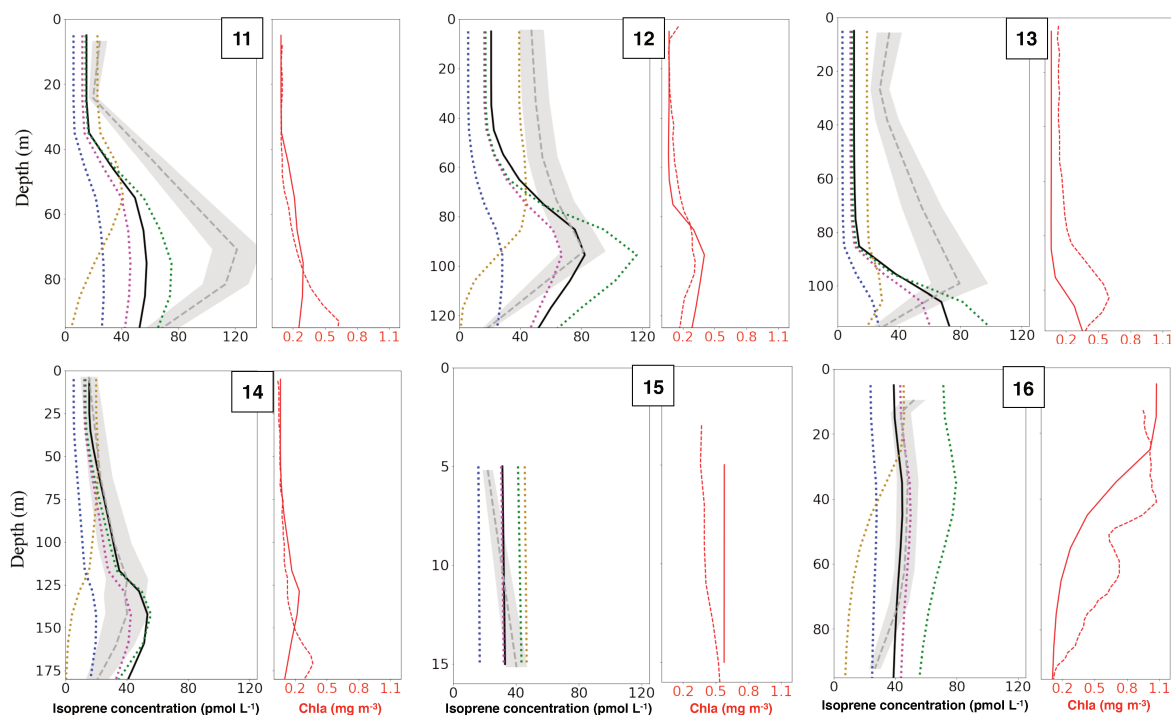


Figure 4: (continued)

4 Sensitivity experiments

In this section, each sensitivity experiment is compared to the standard experiment (STD), in terms of skill to reproduce observed surface isoprene concentrations and vertical profiles. The importance of each process is then discussed.

4.1. Importance of differentiating the production by distinct PFTs

The importance of separating the production of isoprene into different PFTs is here evaluated through the analysis of the STD-PFT experiment, in which isoprene production rates are the same for both nanophytoplankton and diatoms. The model solution is slightly modified from STD to STD-PFT. In the surface ocean, the representation of isoprene concentrations is slightly degraded, with a RMSE value of 15.6 pmol L⁻¹ for STD-PFT against 14.5 pmol L⁻¹ for STD (Fig. 5(a) and 5(b)). Below the surface, the

shape of the isoprene vertical profile resulting from STD-PFT (Fig. 4, dotted pink line) is similar to the one derived from STD. Quantitatively, concentrations are reduced for a few profiles, especially for the ones located at low latitudes (see profiles n° 4-6 and 12-13). This decrease, of about 10 pmol L⁻¹ at most, is explained by the dominance of nanophytoplankton at low latitudes (Alvain et al., 2005). Indeed, the mean production rate μ_{nano} is decreased from 0.45 $\mu\text{mol C}_5\text{H}_8 \text{ g Chla}^{-1} \text{ h}^{-1}$ in STD to 0.35 $\mu\text{mol C}_5\text{H}_8 \text{ g Chla}^{-1} \text{ h}^{-1}$ in STD-PFT.

The limited changes between STD-PFT and STD indicate that introducing 2 PFTs in the model, which have production rates of the same order of magnitude, is not particularly relevant to better simulate isoprene concentrations. However, this analysis is limited by the small number of PFTs (only 2) represented in PISCES, especially considering the huge diversity of species included in the very generic nanophytoplankton group of PISCES. Variations of the production rate have previously been reported across 4 main PFTs: diatoms, *Synechococcus*, *Prochlorococcus* and haptophytes (Bonsang et al., 2010; Exton et al., 2013; Tran et al., 2013; Booge et al., 2016). To predict oceanic isoprene, phytoplankton isoprene production was separated into at least those 4 main groups by some previous modelling studies (Arnold et al., 2009; Gantt et al., 2009; Booge et al., 2016), in combination with their respective Chla proportions retrieved from satellite observation and the use of algorithms such as PHYSAT (Alvain et al., 2005). However, there is still a large variability among the experimental rates available in the literature, even within one PFT. Indeed, among the experimental data available in the literature, we found a range of 0.100-0.490 $\mu\text{mol C}_5\text{H}_8 \text{ g Chla}^{-1} \text{ h}^{-1}$ for *Synechococcus* (n=3 values), a unique value of 0.107 $\mu\text{mol C}_5\text{H}_8 \text{ g Chla}^{-1} \text{ h}^{-1}$ for *Prochlorococcus*, a range of 0.071-0.640 $\mu\text{mol C}_5\text{H}_8 \text{ g Chla}^{-1} \text{ h}^{-1}$ for haptophytes (n=9 values) and a range of 0.030-0.390 $\mu\text{mol C}_5\text{H}_8 \text{ g Chla}^{-1} \text{ h}^{-1}$ for diatoms (n=61 values). We do think there are differences in the ability to produce isoprene among species, as it is the case for terrestrial plants (Arneth et al., 2007). However, as pointed out by Booge et al. (2018), part of this variability could be attributed to differences in forcing environmental conditions for which species have been acclimated to.

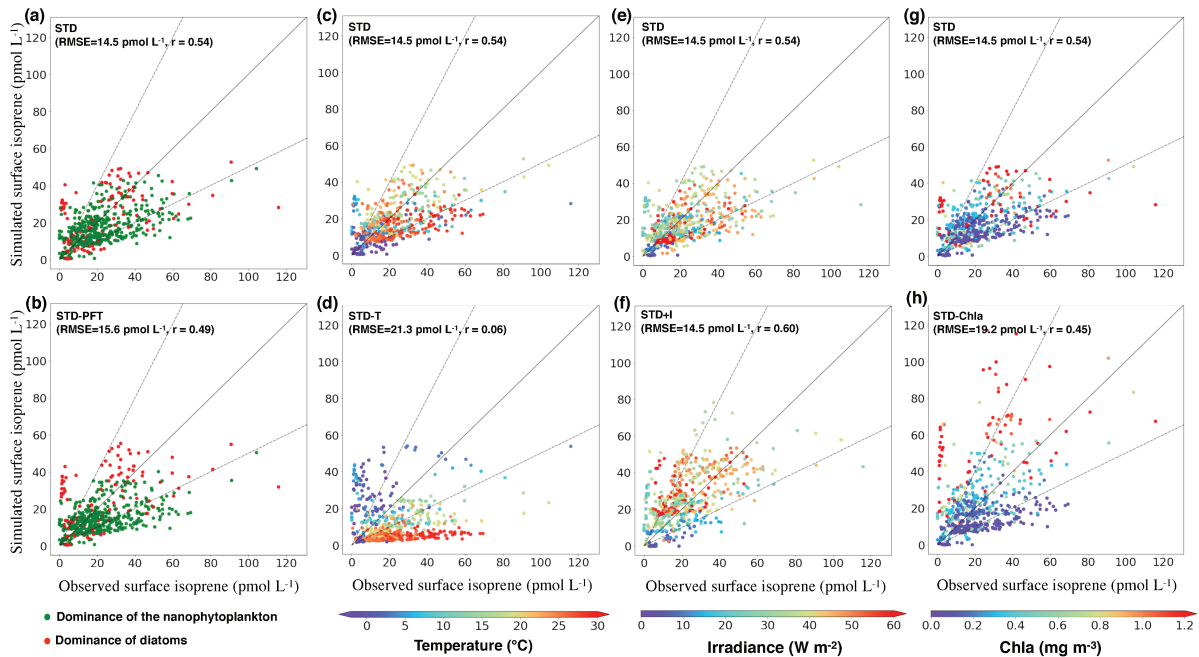


Figure 5: Comparison between simulated and observed isoprene concentrations in the surface ocean for the different simulations. Plots (a), (c), (e) and (g) for STD, (b) for STD-PFT, (d) for STD-T, (f) for STD+I and (h) for STD-Chla. In plots (a) and (b) colors correspond to the dominance of the phytoplankton group. In (c) and (d) color varies with the temperature. In (e) and (f) color varies with the irradiance. In (g) and (h) color varies with Chla. The solid line represents the 1–1 line and dotted lines the 1–2 and 2–1 lines. For each simulation, the RMSE value and coefficient of correlation r between observed and simulated concentrations is mentioned.

4.2. Importance of the temperature dependence

The influence of temperature on the isoprene production rate is evaluated here by comparing STD-T and STD experiments. In the surface ocean, the representation of isoprene concentrations is largely degraded when the temperature dependence is suppressed. Indeed, the RMSE value is 21.3 pmol L⁻¹ in STD-T against 14.5 pmol L⁻¹ in STD. Figures 5(c) and 5(d) show the dispersion between collocated observed and simulated surface concentrations for both simulations, as a function of surface oceanic temperature. In STD-T, the differences between the observed and simulated concentrations present a strong correlation with temperature. STD-T results in a strong overestimation of most data points where surface temperature is below 10°C. Indeed, the model overestimates isoprene concentrations by more than a factor of two in the Atlantic sector of the Arctic (Tran et al., 2013) and in the Bering Sea (Ooki et al., 2015). In contrast, where surface temperatures exceed 20°C, most simulated isoprene concentrations are

largely underestimated in STD-T. This is the case for example for the data collected during the AMT 22 and AMT 23 cruises (Hackenberg et al., 2017), for the data of Bonsang et al. (1992) collected in the central Pacific, or for the data collected in the Atlantic and in the Indian Ocean (Booge et al., 2016). In the subsurface, the vertical isoprene profiles from STD-T (Fig. 4, dotted blue line) are very similar to the ones from STD, with slightly lower values. The difference between STD and STD-T is the largest for vertical profiles located at low latitudes (by up to 50 pmol L⁻¹ at depth where the maximum of isoprene is found (see profiles 4-5 and 12-13)). This is expected as isoprene production in relatively warm waters is no more enhanced by temperature in STD-T.

Our results highlight the sensitivity of isoprene concentrations to variability in water temperature. The processes by which temperature influences phytoplankton isoprene production are still poorly understood. Some laboratory studies have suggested a direct impact of temperature on isoprene production by marine phytoplankton. Exton et al. (2013) found a positive correlation for some Bacillariophyceae and Dinophyceae species (classes of diatoms) and Shaw et al. (2003) showed that isoprene production is maximum at about 23°C for *Prochlorococcus*. Meskhidze et al. (2015) have investigated 2 diatoms species: *Thalassiosira weissflogii* and *Thalassiosira pseudonana* and also found a significant temperature dependence. However, there are too few studies conducted, and overall too few species investigated, to be able to derive robust parameterizations from laboratory experiments. Recently, Ooki et al. (2015) and Hackenberg et al. (2017) have analysed datasets of in situ surface isoprene concentrations covering a large range of latitudes and have pointed out the importance of temperature in driving oceanic isoprene concentrations. They calculated linear regressions between isoprene and Chla concentrations and found significant coefficients of correlation when splitting by different ranges of sea surface temperature.

It is worth mentioning some important metabolic and functional aspects of isoprene production by terrestrial plants that have been shown to be linked to temperature, even though this cannot be directly extrapolated to the marine realm. It is known that isoprene synthesis is performed through the methylerythritol 4-phosphate (MEP) metabolic pathway (Schwender et al., 1996; Lohr et al., 2012; Dani

& Loreto, 2017), the same one that produces many other compounds such as other BVOCs, carotenoids and hormones (Lichtenthaler, 2009; Loreto & Fineschi, 2015). This pathway is present in many bacteria and photosynthetic organisms (Lichtenthaler et al., 1997) and is ubiquitous in marine phytoplankton (Lohr et al., 2012). It occurs in chloroplasts and uses carbon compounds directly from the Calvin cycle of the photosynthesis (Delwiche & Sharkey, 1993; Schnitzler et al., 2004; Ferrieri et al., 2005; Sharkey & Monson, 2017). Two main hypotheses are put forward to explain the benefits of isoprene production for terrestrial plants facing temperature changes. The first hypothesis relates to the role of isoprene production in getting rid of excess carbon and energy produced during active photosynthesis (Logan et al., 2000; Sanadze, 2004; Sharkey et al., 2008; Pollastri et al., 2014; Sanadze et al. 2016), as there is a strong influence of temperature on enzymatic reactions in general, and on those catalyzing isoprene (Loreto & Schnitzler, 2010). The second one is a role of thermo-protection, with isoprene stabilizing membranes during stressing temperature events (Sharkey & Singaas, 2001; Sharkey & Yeh, 2001). However, unlike the energy dissipation hypothesis, the response to a thermal stress could be less relevant to explain marine isoprene production (Meskhidze et al., 2015; Shaw et al., 2003) as phytoplankton are usually exposed to more stable temperatures in the ocean.

Considering the different arguments mentioned above, we do think that a direct relation between isoprene production by oceanic phytoplankton and temperature exists. However, it is important to point out that the covariations we observed between temperature and isoprene concentrations could also be a consequence of other variables influencing isoprene production, which would co-vary with temperature at the scale of the global ocean. An example of such a case is phytoplankton speciation with latitude. Cyanobacteria, in particular *Synechococcus* dominate at low latitudes (Flombaum et al., 2013; Alvain et al., 2005) whereas diatoms and haptophytes dominate at high latitudes (Alvain et al., 2005; Ben Mustapha et al., 2014). If isoprene production is closely linked to PFTs and that warm waters species produce more isoprene than cold waters species, then speciation could explain at least part of the observed pattern with temperature, as already mentioned by Hackenberg et al. (2017). The analysis of laboratory retrieved isoprene production rates shows that the mean estimated rate of *Synechococcus* ($0.335 \mu\text{mol C}_5\text{H}_8 \text{ g Chla}^{-1}$

h^{-1}) is higher than the mean of other groups ($0.107 \mu\text{mol C}_5\text{H}_8 \text{ g Chla}^{-1} \text{ h}^{-1}$ for *Prochlorococcus*, $0.192 \mu\text{mol C}_5\text{H}_8 \text{ g Chla}^{-1} \text{ h}^{-1}$ for haptophytes and $0.169 \mu\text{mol C}_5\text{H}_8 \text{ g Chla}^{-1} \text{ h}^{-1}$ for diatoms), which supports such influence. This mean is however based on only 3 estimates, and the trend is only observable for this group.

4.3. Importance of the light dependence

The importance of light for producing isoprene is here evaluated with the STD+I experiment, in which p_{nano} and p_{diat} are both dependent on temperature and light. Figures 5(e) and 5(f) show the differences between observed and simulated surface concentrations as a function of the simulated irradiance in the surface layer of the ocean. RMSE value is unchanged compared to the STD experiment (14.5 pmol L^{-1}). Additionally, there is no clear pattern between simulated biases and light levels, for both simulations. Below the surface, isoprene profiles are however strongly modified in STD+I (Fig. 4, dotted yellow line). For all profiles, light stimulates isoprene production in the surface ocean, resulting in increased surface concentrations of about 0 to 20 pmol L^{-1} . In contrast, concentrations are highly reduced below 60 m, by about 30 to 60 pmol L^{-1} . At these depths, light is strongly attenuated and hence limits isoprene production in the case of light dependence. Additionally, the STD+I experiment leads to isoprene maxima located further up in the water column. This helps representing the location of the observed isoprene maxima for the AMT 22 profiles (see profiles n°2-5), especially where observed maxima are located above the corresponding Chla maxima. Nevertheless, for profiles 2 and 3, maxima are now located about 20 m shallower than the observed ones, and for profiles n°3-5, their intensity is highly underestimated (by about 60 pmol L^{-1}). For the AMT 23 profiles, the STD+I experiment produces isoprene profiles that are not in agreement with the observed ones, especially because of too low concentrations at depth.

At the surface, our results show a limited impact of light on isoprene concentrations. Light dependence produces a decoupling between isoprene and Chla profiles with depth. This effect could be relevant to explain why the isoprene maximum is located shallower than the Chla maximum in some

profiles. Nevertheless, the light dependence produces too low isoprene concentrations below the subsurface maximum for a majority of the available profiles.

As for temperature, the knowledge about the link between light and isoprene production by marine phytoplankton is still poor. Some laboratory studies have investigated the influence of light variations (taken as PAR radiation) on isoprene production rates. Whereas Bonsang et al. (2010) found a relation only for a few diatom species, Shaw et al. (2003) found a relation for *Prochlorococcus* and Gantt et al. (2009) for cyanobacteria, diatoms and coccolithophores. For terrestrial plants, a relationship between isoprene emission and PAR light has been evidenced (Sharkey et al., 1995; Tingey et al., 1989), and was shown to be similar to that of photosynthesis (Guenther et al., 1991; Sharkey & Monson, 2017), with a link with the photosynthetic electron transport system (Sharkey & Monson, 2017). However, it is not known whether isoprene could have a direct functional role linked to PAR levels, but it could have a direct protection role for cell membranes facing oxidative damages caused by UV radiations (Loreto & Schnitzler, 2010).

Here, it is difficult to settle whether light is an important driver of marine isoprene production. Considering first the very limited importance of light for the evaluation of the isoprene surface concentrations, and second the fact that light strongly modifies the shape of the vertical profiles towards a strong decoupling between isoprene and Chla, we chose not to keep this parameter into the calculation of the production. However, light partly helps to represent a shift in the location between the isoprene and Chla maxima observed at some profiles. This shift had already been observed by Booge et al. (2018) with profiles collected during the SPACES/OASIS cruise, but not with profiles collected during the ASTRA-OMZ cruise. Booge et al. (2018) rather related this shift to enhanced mixing of isoprene, leading to a release to the water column above the MLD after production by phytoplankton. It is worth mentioning that isoprene production is probably more directly influenced by NPP than by Chla, especially if we consider the close metabolic link between isoprene production and photosynthesis. Thereby, varying Chla/C ratio with depth, often resulting in increased ratios with lower light levels at depth, would also contribute to a shift between Chla and isoprene maxima.

4.4. Importance of a variable consumption rate

The relevance of using a variable bacterial consumption rate is here evaluated. For this purpose, we compare the STD-Chla experiment in which the bacterial consumption rate is constant, with the STD experiment in which it varies with Chla levels. Figures 5(g) and 5(h) show the differences between observed and simulated surface concentrations as a function of simulated Chla in the surface layer of the ocean. A clear relation between the simulated isoprene concentrations and Chla is observed with STD-Chla (expected from the Chla-dependent production term), whereas this is not the case with the observed concentrations. Hence, STD-Chla results in a degradation of the representation of surface concentrations: RMSE value is 19.2 pmol L^{-1} , against 14.5 pmol L^{-1} with STD. Indeed, regions where Chla is high ($> 1.0 \text{ mg m}^{-3}$) are overestimated by more than a factor of two. This is the case for example for the data measured during ASTRA-OMZ in October 2015 along the Peruvian coast (Booge et al., 2016). In contrast, data points located in areas where Chla is low ($< 0.2 \text{ mg m}^{-3}$) are underestimated. Below the surface, removing the Chla dependence of the consumption term results in globally higher concentrations (up to 40 pmol L^{-1}), and especially at depth where the maximum of isoprene is simulated (Fig. 4, dotted green line).

The analysis of the observations did not show co-variations of surface isoprene with Chla, despite what is commonly expected from a phytoplankton source. This points out that other mechanisms related to Chla might drive the ocean distribution of isoprene. A variable consumption rate may be one plausible mechanism. Using AMT vertical observed profiles, we found a significant linear correlation between the consumption rate and Chla ($R^2=0.54$). We assumed that the variable part of the regression corresponds to bacterial consumption of isoprene, as bacterial activity generally co-varies with primary production and hence at first order also with Chla. Nevertheless, the relationship between bacterial and primary productions is not linear (Hoppe et al., 2002) and it is not known to what extent this relationship can be extended to the global ocean. The marine isoprene consumption by bacteria is indeed still poorly known, and even more its kinetic. Palmer and Shaw (2005) initially proposed to use a rate of 0.06 d^{-1} based on

estimates for methyl bromide (CH₃Br) (Yvon-Lewis et al., 2002; Tokarczyk et al., 2003). However, Booge et al. (2016) obtained a better agreement between measured and modelled isoprene concentrations using a smaller rate, and their seawater incubation experiments carried out in temperature-controlled water baths showed significantly longer lifetimes (minimum of 100 days) (Booge et al., 2016), that correspond to a maximum rate of 0.01 d⁻¹. For comparison, bacterial rates retrieved from our regression analysis vary between 0 and 0.05 d⁻¹ for a range of Chla of 0 to 1.0 mg m⁻³.

The marine chemical sink of isoprene was not assumed to vary with Chla, as it is due to the reaction of isoprene in aqueous phase with major reactive oxygen species (ROS): superoxide (O₂⁻), hydrogen peroxide (H₂O₂), the hydroxyl radical (OH) and singlet oxygen (¹O₂) (Palmer & Shaw, 2005). We assumed a constant rate, due to the lack of knowledge regarding both the kinetics of the reactions with isoprene in the aqueous phase and the oceanic dynamics of the ROS species. For the oxidation by OH, whereas Palmer and Shaw (2005) proposed to use a kinetic rate of 6 × 10¹⁰ (mol L⁻¹)⁻¹ s⁻¹, Huang et al. (2011) estimated a rate that is 5 times slower (1.2 × 10¹⁰ (mol L⁻¹)⁻¹ s⁻¹) based on a specific laboratory and box model study on isoprene chemistry in water. Considering a range of oceanic OH concentrations of 10⁻¹⁸-10⁻¹⁶ mol L⁻¹ (Zinser, 2018), associated lifetimes range between 1.9 days and 2.6 years. Lifetimes associated to the oxidation by ¹O₂ are very high: in the range 3-300 years using oceanic concentrations of 10⁻¹⁴ mol L⁻¹ and a kinetic constant in the range 10⁴-10⁶ (mol L⁻¹)⁻¹ s⁻¹ (Riemer et al., 2000, values proposed more generally for alkenes). Lifetimes could even be longer than 316 years if one considers the concentrations reviewed in Zinser (2018) (<10⁻¹⁵ mol L⁻¹). The distributions of O₂⁻ and H₂O₂ are better known, and their concentrations are several orders of magnitude higher than those of OH and ¹O₂: in the ranges 10⁻¹²-10⁻¹⁰ mol L⁻¹ for O₂⁻ and 10⁻⁹-10⁻⁷ mol L⁻¹ for H₂O₂) (Zinser, 2018 and references therein). However, there is to date no information about their reaction kinetics with isoprene in aqueous phase.

It is worth mentioning that the lack of a clear co-variation between Chla and observed surface isoprene (Fig. 5(g) and 5(h)) could also be explained by the production term. Indeed, as discussed above, isoprene production could be more related to NPP than to Chla. Overall, the link between isoprene and

Chla needs to be better characterized, both in the production and consumption terms. There are to date too few studies focusing on the sinks, although we show that they are as important as the sources to determine the isoprene concentrations and hence the emissions to the atmosphere.

5 Simulated isoprene oceanic cycle and fluxes to the atmosphere

It is the first time that isoprene concentrations, and emissions to the atmosphere, are prognostically estimated using a 3-D biogeochemical model. In this section, we detail the global oceanic budget of isoprene, as simulated in the STD experiment. Maps of isoprene surface concentrations and emissions to the atmosphere from the sensitivity experiments are available in the Supplementary Materials.

5.1. Global budget and emissions

At the scale of the global ocean, the isoprene inventory is 0.19 Tg C, with a residence time of 45.6 days. Isoprene production by phytoplankton is 1.52 Tg C yr⁻¹, of the same order of magnitude as the combined chemical and biological sinks: 1.25 Tg C yr⁻¹. The total emission of isoprene to the atmosphere is estimated to 0.66 Tg C yr⁻¹ with an uncertainty range of 0.43-0.82 Tg C yr⁻¹. This value corresponds to the sum of:

- the outgassing of isoprene from the ocean ($Flux_{ocean}$): 0.27 Tg C yr⁻¹, with an uncertainty range of 0.14-0.33 Tg C yr⁻¹, inferred from the sensitivity tests we performed on the processes controlling the oceanic concentrations
- the direct emission due to photoproduction in the SML ($Flux_{SML}$): 0.39 Tg C yr⁻¹, with an uncertainty range of 0.29-0.49 Tg C yr⁻¹, based on sensitivity tests performed on the range of photochemical isoprene fluxes from marine SML and biofilm measured in laboratory studies.

Figure 6 summarizes the values of the different terms of the isoprene budget above and below the oceanic mixed layer depth. 70.4% of the global phytoplankton production takes place below the mixed layer, and

isoprene produced in these deeper layers is mainly lost there by biochemical processes. Indeed, the mean upward flux to the mixed layer is estimated to be $0.05 \text{ Tg C yr}^{-1}$, against $1.01 \text{ Tg C yr}^{-1}$ estimated for the deep biochemical sink. Finally, only 15.8% of the global isoprene inventory is located above the mixed layer and can potentially escape to the atmosphere. Isoprene transported from the subsurface ocean to the mixed layer represents 18.5% of the oceanic isoprene emitted to the atmosphere (via $Flux_{ocean}$). Hence, models that assume steady state in the mixed layer (i.e. that do not represent the deeper ocean) could underestimate the emission of oceanic isoprene ($Flux_{ocean}$). This underestimation of 18.5% represents an upper limit since the change in biochemical consumption which would occur as a consequence of lower vertical input of isoprene in the mixed layer is neglected.

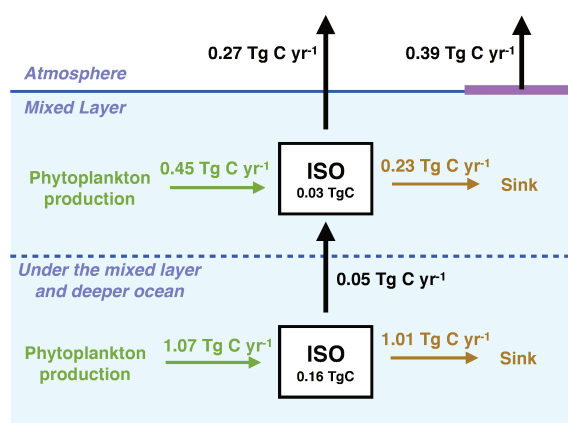


Figure 6: Global fluxes of the simulated oceanic isoprene sources and sinks, above and under the mixed layer.

5.2. Spatial dynamics

5.2.1. Integrated sources and sinks of isoprene

Figure 7 displays annual mean spatial distributions of the oceanic isoprene and of the source and sink terms, all vertically integrated over the top 1000 meters of the water column. Isoprene vertical inventories are higher between 30°N and 30°S (with a mean of $8.9 \mu\text{mol m}^{-2}$) and decrease rapidly above

60° North and South (where the mean concentration is only 1.3 $\mu\text{mol m}^{-2}$). They are also higher in the western part of the oceanic basins, exceeding 14 $\mu\text{mol m}^{-2}$ for example in the Atlantic Ocean. The isoprene spatial distribution is close to the one of its source and sink terms. As a consequence of its direct dependence to Chla, integrated phytoplankton production is stronger at mid latitudes (around 100 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{yr}^{-1}$) and weaker in the oligotrophic gyres (around 50 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{yr}^{-1}$). At high latitudes, production strongly decreases with latitude, falling to very low values (less than 20 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{yr}^{-1}$) due to the additional temperature dependence. Moreover, strong production areas (exceeding 150 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{yr}^{-1}$) are simulated in the western part of the Atlantic and Pacific basins where warm waters penetrate deeper. The isoprene sink (combined bacterial and chemical consumption) is highly dependent on the isoprene inventory with collocated integrated maxima (exceeding 110 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{yr}^{-1}$), although the bacterial sink is relatively more intense in biologically active areas due to the Chla dependence of the bacterial consumption rate.

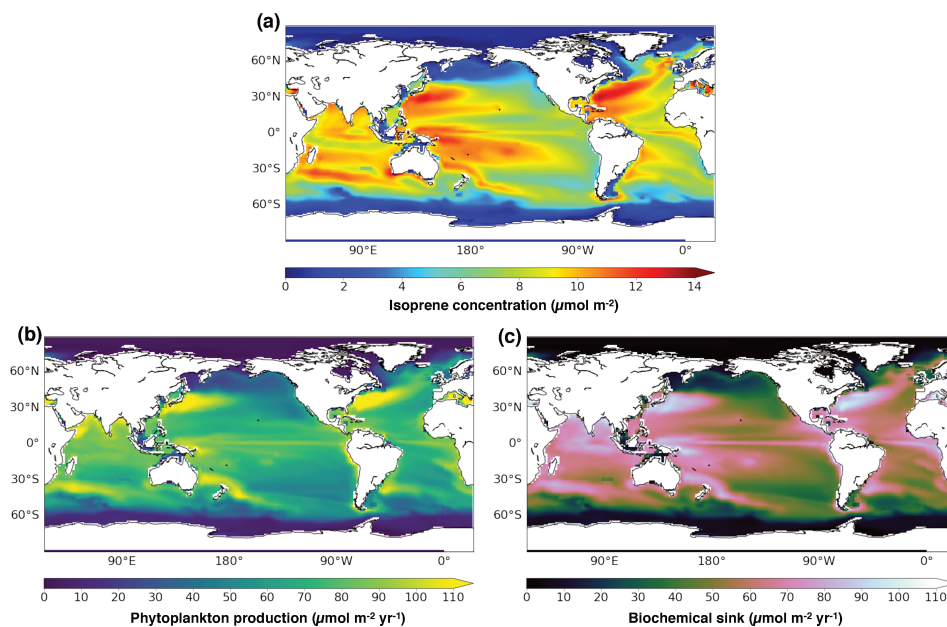


Figure 7: Spatial distribution of the oceanic isoprene (a), phytoplankton production (b) and biochemical sink (c), vertically integrated upon 1000 meters.

5.2.2. Isoprene concentrations in the surface ocean and emissions to the atmosphere

Figures 8 (a) and (b) present the annual mean isoprene concentrations at the surface (taken as the first 10 m) and their seasonal variations with latitude. Isoprene concentration pattern in this surface layer is slightly different from the vertically integrated one. It depends more strongly on Chl_a than the integrated pattern which shows a stronger temperature dependence. Indeed, surface concentrations are higher at low and mid latitudes but strong maxima (more than 70 pmol L⁻¹) are found in the eastern equatorial Atlantic and Pacific Oceans where surface waters are enriched in nutrients by the equatorial upwelling. Also, concentrations are strongly reduced (below 10 pmol L⁻¹) in the center of the subtropical gyres. Surface isoprene concentrations present a clear seasonal cycle at mid latitudes, with maxima reached during spring in both hemispheres. At low latitudes, isoprene concentrations are rather constant throughout the year with the strongest values reached along the equator.

Figures 8 (c) to (h) present the annual mean isoprene emissions to the atmosphere ($Flux_{ocean}$, $Flux_{SML}$ and $Flux_{tot}$) and their seasonal variations with latitude. The spatial pattern and seasonality of $Flux_{ocean}$ look similar to those of the surface isoprene concentrations. On an annual mean basis, oceanic isoprene emissions $Flux_{ocean}$ vary spatially from 0 to 117.7 nmol m⁻² d⁻¹ with a global mean flux of 28.7 nmol m⁻² d⁻¹. With a global annual mean flux of 41.4 nmol m⁻² d⁻¹, isoprene emissions from the SML ($Flux_{SML}$) are only slightly stronger. However, spatial patterns differ, with relatively stronger emissions at low latitudes and stronger seasonality at mid latitudes, due to its dependence on the incident UV radiation. Finally, total isoprene emissions to the atmosphere ($Flux_{tot}$) vary spatially from 0.4 to 214.1 nmol m⁻² d⁻¹ (with a mean value of 70.1 nmol m⁻² d⁻¹). The strongest emissions are simulated in the equatorial region (the 15°N-15°S band contributes to more than 36% to the global annual emission) and at latitudes between 30 and 60° (contributing to more than 38% to the global annual emissions). High emissions are also reached locally along the west coast of South America and Africa. Annual mean emissions are strongly reduced above 60° north or south (those combined two regions contribute to only 2% to the global annual emission).

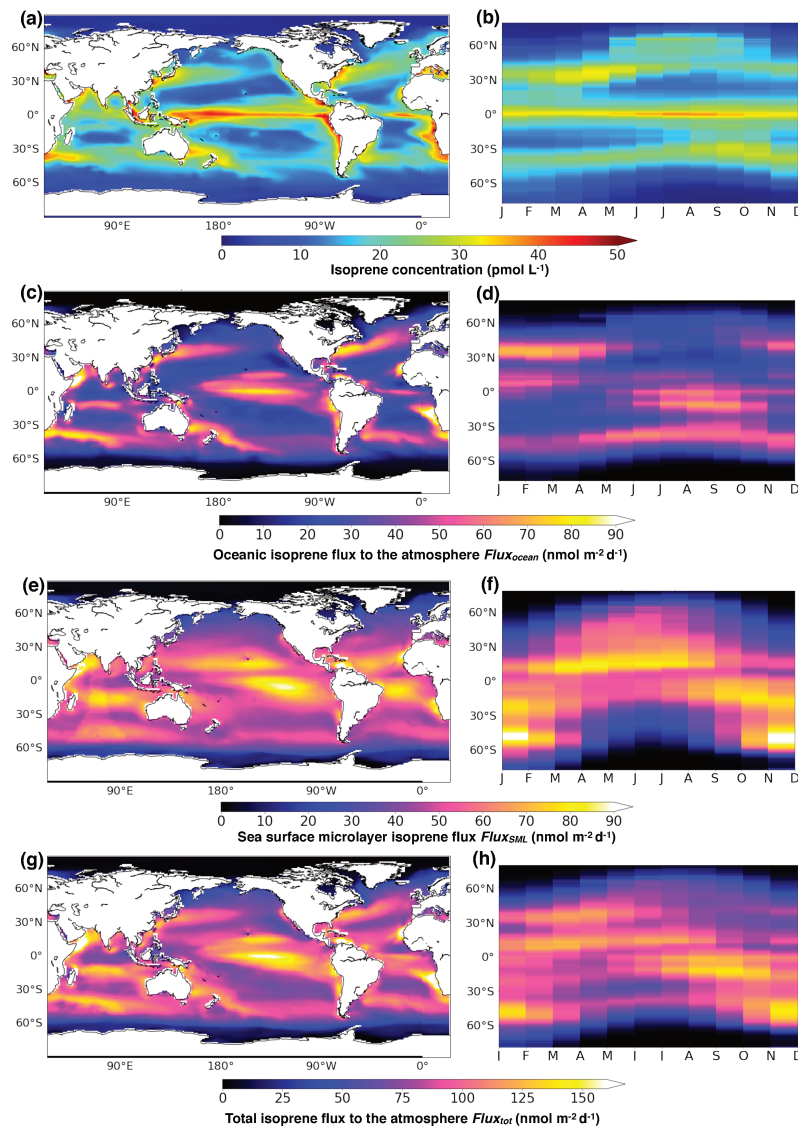


Figure 8: Oceanic isoprene concentration between 0 and 10 meters (a and b), oceanic isoprene flux to the atmosphere $Flux_{ocean}$ (c and d), sea surface microlayer flux $Flux_{SML}$ (e and f) and total flux to the atmosphere $Flux_{tot}$ (g and h). (a), (c), (e) and (g): Spatial distribution of the annual mean. (b), (d), (f) and (h): Mean seasonal variation with latitude.

5.2.3. Flux from the subsurface

Globally, most of the isoprene production takes place under the mixed layer, but only 0.05 Tg C yr⁻¹ of this isoprene is transported upwards to the mixed layer. In order to investigate the spatial variability of this vertical upward flux, we calculated for every modeled water column, the integrals of isoprene sources and sinks above and below the mixed layer depth, from which we deduced the local mean

subsurface flux assuming both equilibrium and no horizontal transport of isoprene. Figure 9 presents spatially the importance of this subsurface flux, expressed as a percentage of the oceanic isoprene flux to the atmosphere ($Flux_{ocean}$). In the equatorial region, the subsurface flux of isoprene to the mixed layer can exceed 50% of $Flux_{ocean}$. This is due to enhanced mixing around the equatorial divergence, bringing up more isoprene to the surface layer. In the center of the Pacific and Atlantic oligotrophic gyres, although emissions are highly reduced, percentage can also exceed 50% due to isoprene production occurring mostly below the mixed layer. In those regions, there is hence an importance of representing the subsurface production for estimating the ocean-atmosphere exchanges in this region. In contrast, around 30 and 60° north or south, outgassing of isoprene is high but there is a limited contribution of the subsurface production (percentage is less than 25%).

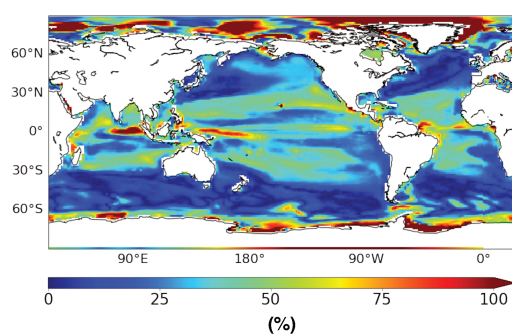


Figure 9: Spatial distribution of the mean annual ratio between the estimated isoprene subsurface flux and the simulated oceanic isoprene flux to the atmosphere $Flux_{ocean}$ (as a percentage).

5.3. Comparison to previous studies

The global oceanic isoprene emission ($Flux_{ocean}$, *i.e.* before applying isoprene emissions from the SML) is estimated with PISCES to 0.27 (0.14-0.33) Tg C yr⁻¹. This value is in the range of previous bottom-up estimates: 0.1-1.2 Tg C yr⁻¹, which do not account for the SML isoprene emission (Bonsang et al., 1992; Palmer & Shaw, 2005; Sinha et al., 2007; Arnold et al., 2009; Gantt et al., 2009; Booge et al., 2016) (Table 1). Our simulated emission $Flux_{ocean}$ can be compared to other spatialized emissions from Palmer and Shaw (2005), Gantt et al. (2009) and Booge et al. (2016). Overall, as all other formerly

published isoprene distributions, our simulated spatio-temporal dynamic is first driven by Chla (with higher emissions around the equator, in coastal upwelling systems and at mid-latitudes). This is not surprising providing that all parameterizations are based on the assumption that isoprene production is proportional to Chla. A strict matching between Chla and emissions is found by Palmer and Shaw (2005), who applied a single constant production rate with Chla, with a sink proportional to the simulated isoprene concentration. However, the relative magnitude of the emissions in the different regions varies from one estimation to another. In our model, oceanic emissions are strong around the equator, as a consequence of the temperature and Chla dependencies, and to a lesser extent due to the fact that diatom production rates are lower than those of nanophytoplankton. Booge et al. (2016) produced a global estimate of the emission of $0.21 \text{ Tg C yr}^{-1}$ with a PFT-dependant relationship. Their emissions are largely increased at high latitudes (around both 60°N and 60°S), due to a strong production rate assigned to diatoms. This leads to annual mean emissions exceeding $90 \text{ nmol m}^2 \text{ d}^{-1}$ in the north Atlantic, whereas in PISCES, oceanic emissions in this region are lower than $20 \text{ nmol m}^2 \text{ d}^{-1}$. Around the equator, their emissions are strongly reduced (less than $30 \text{ nmol m}^2 \text{ d}^{-1}$) whereas in PISCES, they can reach $80 \text{ nmol m}^2 \text{ d}^{-1}$. Gantt et al. (2009) implemented relationships which, in addition to PFTs, also depend on incident PAR and produced a global estimate of $0.92 \text{ Tg C yr}^{-1}$. This estimate is higher than what is predicted by PISCES. However, Gantt et al. (2009) calculated an uncertainty range due to PFT speciation of $0.31\text{-}1.09 \text{ Tg C yr}^{-1}$. Their patterns present strengthened emissions at low latitudes (and tropics due to high irradiance despite the relatively low Chla levels), with a stronger seasonality at mid latitudes due to both high irradiance and Chla.

The global SML isoprene emission ($Flux_{SML}$) is estimated to $0.39 \text{ (}0.29\text{-}0.49\text{) Tg C yr}^{-1}$, with an uncertainty. Spatial pattern of this flux resembles the pattern of the photochemical emission potential produced by Brüggemann et al. (2018). However, their global estimate of the isoprene SML emission is higher: $0.98 \text{ (}0.62\text{-}1.34\text{) Tg C yr}^{-1}$. This difference could be due to an underestimation of the NPP. Indeed, the annual NPP predicted with PISCES is 44 Gt C yr^{-1} , which falls on the lower bound of the estimates retrieved from satellite observations: 37 and 67 Gt C yr^{-1} (Aumont et al., 2015 and references therein).

The total isoprene emission to the atmosphere ($Flux_{tot}$) is estimated to 0.66 (0.43-0.82) Tg C yr⁻¹, which is still below the range of top-down estimates: 1.5-11.6 Tg C yr⁻¹ (Arnold et al., 2009; Luo & Yu, 2010; Hu et al., 2013). Hence, the addition of an isoprene flux due to interfacial photochemistry only helped minimizing this discrepancy. Both uncertainties in the top-down estimates and on the interfacial photochemistry may play a role in the difficulties to reconcile the two approaches. In particular, whereas the SML plays a central role in a range of physical, biogeochemical and climate-related processes (Cunliffe et al., 2013), high uncertainties on its spatio-temporal dynamic, on the complex nature of its surfactants and on the impact of these surfactants on air-sea gas exchanges lead to highly underconstrained SML fluxes parameterizations. Uncertainties in the oceanic isoprene emission ($Flux_{ocean}$) may also be important. However, as those latter reflect the simulated isoprene concentrations, which were fitted according to observed concentrations, this source of uncertainty may not be the only reason for this discrepancy.

Table 1: Bottom-up estimates of the global annual flux of isoprene to the atmosphere, described in the literature and in this study.

	Global oceanic isoprene flux to the atmosphere in Tg C yr ⁻¹ (range)	Global sea surface microlayer isoprene flux in Tg C yr ⁻¹ (range)	Type of study	Origin of the Chla field and temporal coverage	Production term	Biochemical sink term
This study	0.27 (0.14-0.33)	0.39 (0.29-0.49)	3-D modeling	Chla is computed prognostically Mean climatology	Variable rates with PFTs (2 groups) and temperature	Variable rate with Chla
Booge et al. (2016)	0.21			Monthly mean satellite data (MODIS) for 2014	Variable rates with PFTs (4 groups)	Constant rate
Luo and Yu (2010)	0.32			Monthly mean satellite data (merged of MODIS and SeaWiFS products) for 2006	Variable rates with PFTs (4 groups)	No sink
Gantt et al. (2009)	0.92 (0.31-1.09)	Not represented	2-D modeling	Monthly mean satellite data (SeaWiFS) for 2001	Variable rates with PFTs (4 groups) and incoming PAR radiation	No sink
Arnold et al. (2009)	0.27 (± 0.07)			Monthly mean satellite data (SeaWiFS) for 2000	Variable rates with PFTs (4 groups)	No sink
Palmer and Shaw (2005)	0.1			Monthly mean satellite data (MODIS) for 2001	Constant rate	Constant rate
Sinha et al. (2007)	1.2			Global extrapolation of in situ isoprene measurements (May/June 2005)		
Bonsang et al. (1992)	1.1	Not represented		Global extrapolation of in situ isoprene measurements (May/June 1987, October 1989 and Avril/May 1990)		

6 Conclusion and perspectives

In this study, we first explored different parameterizations of the oceanic isoprene sources and sinks, based on experimental, field and theoretical knowledge. We show that seawater temperature is the most important driver of isoprene phytoplankton production for best representing the in situ surface and vertical isoprene concentrations. Regarding the importance of irradiance, results are very ambiguous. Whereas this parameter could partly explain the observed shift between isoprene and Chla maxima at depth, it leads to too low concentrations at depth and does not contribute to better represent the surface data. Finally, the exploration of a variable consumption term shows a potential link between the biochemical sink and phytoplankton activity. Secondly, we provide the first global estimates of the oceanic isoprene cycle based on a 3-D model. We show that most of the isoprene production occurs below the mixed layer. As a consequence, other bottom-up models based on 2D surface Chla could miss up to 18.5% of the global emission of oceanic isoprene, and even more in some specific locations such as the equatorial Pacific. Our estimate of the isoprene flux to the atmosphere due to the production occurring in the water column, is 0.27 (0.14-0.33) Tg C yr⁻¹. It is in the range of previous bottom-up estimates based on satellite retrieved maps of monthly means Chla or on global extrapolation of in situ measurements. We also represent for the first time in an oceanic isoprene model, the flux due to photochemical processes occurring in the SML (in addition to the oceanic flux). This SML flux is estimated to 0.39 (0.29-0.49) Tg C yr⁻¹, producing a total isoprene flux to the atmosphere of 0.66 (0.43-0.82) Tg C yr⁻¹.

A lot of uncertainties remain on our knowledge of processes, both quantitatively and qualitatively, which strongly limits our current capability to model the marine cycle of isoprene and to produce accurate estimates of the global fluxes to the atmosphere. In particular, there is a large variability in Chla normalized production rates retrieved from laboratory experiments. More experiments are needed to increase the number of estimates per PFT, but also to derive specific relations with environmental drivers. There is also a strong lack of studies focusing on the oceanic biochemical sink of isoprene, although it is as important as production to accurately estimate ocean isoprene. Better constraining the terms controlling

the 3D oceanic isoprene is necessary to reduce the discrepancies between observed and simulated concentrations. However, since the parameterizations we used are tuned to fit the in situ observations, it seems that for bridging the gap between top-down and bottom-up estimates of the emission to the atmosphere, priority should be put on both refining the top-down estimates, and on better constraining the SML photoproduction of isoprene.

Acknowledgments and Data

We would like to thank the LEFE FORCAGE and EU-H2020-CRESCENDO (grant agreement No 641816) projects for funding. We also gratefully acknowledge Dennis Booge for providing us isoprene surface data from the ASTRA-OMZ, SPACES/OASIS and ANT-XXV/1 cruises, Sina Hackenberg, Lucy Carpenter, Ally Lewis and the British Oceanographic Data center for providing us data from the AMT22, AMT23 and ACCACIA cruises (https://www.bodc.ac.uk/data/bodc_database/nodb/), as well as Bernard Bonsang and Cédric Fichot for their contribution. A first version of the work was performed during the internship of Aïda Bellataf in 2012 with the help of Sophie Tran. The authors are thankful to them and have a thought to Aïda, a very dynamic and enthusiastic student who brutally died in 2017 at the age of 32. Finally, we thank the ASTM for the distribution of the ground-based solar spectral irradiance SMARTS2 (version 2.9.2) *Simple Model for Atmospheric Transmission of Sunshine* (<https://www.astm.org/Standards/G173.htm>). TRANSSIZ data were obtained during the ARKXXIX/1-PS92 TRANSSIZ cruise (*Transitions in the Arctic Seasonal Sea Ice Zone*), under the grant AWI_PS92_00. This work was granted access to the HPC resources of TGCC under the allocation 2017-A0050102201 and 2017-A0050100040 made by GENCI (Grand Equipement National de Calcul Intensif).

References

- Alvain, S., C. Moulin, Y. Dandonneau, and F. M. Bréon (2005), Remote sensing of phytoplankton groups in case 1 waters from global SeaWiFS imagery, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 52, 1989–2004, doi:10.1016/j.dsr.2005.06.015.
- Alvarez, L. A., D. A. Exton, K. N. Timmis, D. J. Suggett, and T. J. McGenity (2009), Characterization of marine isoprene-degrading communities, *Environmental microbiology*, 11, 3280–3291, doi:10.1111/j.1462-2920.2009.02069.x.
- Anttila, T., B. Langmann, S. Varghese, and C. O'Dowd (2010), Contribution of Isoprene Oxidation Products to Marine Aerosol over the North-East Atlantic, *Advances in Meteorology* 2010, 1–10, doi:10.1155/2010/482603.
- Arneth, A., R. K. Monson, G. Schurgers, Ü. Niinemets, and P. I. Palmer (2008), Why are estimates of global terrestrial isoprene emissions so similar (and why is this not so for monoterpenes)?, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 4605–4620, <https://doi.org/10.5194/acp-8-4605-2008>.
- Arneth, A., Ü. Niinemets, S. Pressley, and others (2007), Process-based estimates of terrestrial ecosystem isoprene emissions: incorporating the effects of a direct CO₂-isoprene interaction, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 31–53, <https://doi.org/10.5194/acp-7-31-2007>.
- Arnold, S. R., D. V. Spracklen, J. Williams, and others (2009), Evaluation of the global oceanic isoprene source and its impacts on marine organic carbon aerosol, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 1253–1262, <https://doi.org/10.5194/acp-9-1253-2009>.
- ASTM G173-03 (2012), Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012, www.astm.org.
- Atkinson, R (2000), Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x, *Atmospheric environment* 34, 2063–2101, [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00460-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00460-4).
- Aumont, O., C. Ethé, A. Tagliabue, L. Bopp, and M. Gehlen (2015), PISCES-v2: an ocean biogeochemical model for carbon and ecosystem studies, *Geoscientific Model Development*, 8, 2465–2513, doi:10.5194/gmd-8-2465-2015.
- Baker, A. R., S. M. Turner, W. J. Broadgate, and others (2000), Distribution and sea-air fluxes of biogenic trace gases in the eastern Atlantic Ocean, *Global Biogeochemical Cycles*, 14, 871–886, doi:10.1029/1999GB001219.
- Ben Mustapha, Z., S. Alvain, C. Jamet, H. Loisel, and D. Dessailly (2014), Automatic classification of water-leaving radiance anomalies from global SeaWiFS imagery: Application to the detection of phytoplankton groups in open ocean waters, *Remote Sensing of Environment*, 146, 97–112, doi:10.1016/j.rse.2013.08.046.
- Bonsang, B., V. Gros, I. Peeken, N. Yassaa, K. Bluhm, E. Zoellner, R. Sarda-Esteve, and J. Williams (2010), Isoprene emission from phytoplankton monocultures: the relationship with chlorophyll- *a*, cell volume and carbon content, *Environmental Chemistry*, 7, 554, doi:10.1071/EN09156.
- Bonsang, B., C. Polle, and G. Lambert (1992), Evidence for marine production of isoprene, *Geophysical Research Letters*, 19, 1129–1132, doi:10.1029/92GL00083.
- Booge, D., C. A. Marandino, C. Schlundt, and others (2016), Can simple models predict large-scale surface ocean isoprene concentrations?, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 11807–11821, doi:10.5194/acp-16-11807-2016.



JGR - Oceans

Supporting Information for

Sources and sinks of isoprene in the global open ocean: simulated patterns and emissions to the atmosphere

Ludivine Conte¹, Sophie Szopa¹, Olivier Aumont², Valérie Gros¹, Laurent Bopp³

¹Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, IPSL, CEA/CNRS/UVSQ, 91191 Gif sur Yvette, France

²Laboratoire d'Océanographie et de Climatologie : Expérimentation et Approches Numériques, IPSL, 4 Place Jussieu, 75005 Paris, France

³Laboratoire de Météorologie Dynamique, IPSL, Ecole Normale Supérieure / PSL Research University / CNRS / Ecole Polytechnique / Sorbonne Université, 75005 Paris, France

Corresponding author: Ludivine Conte (ludivine.conte@lsce.ipsl.fr)

Introduction

The supporting figure consists in global maps of oceanic surface isoprene concentrations and total emissions to the atmosphere resulting from five simulations performed with a 3-D ocean biogeochemical model. The simulation STD corresponds to the standard simulation. In STD, Chla-normalized production rates depend on the phytoplankton group and on the sea surface temperature, and the consumption rate varies with Chla. In the STD-PFT simulation, production rates are the same for nanophytoplankton as for diatoms. In the STD-T simulation, production rates are constant for each phytoplankton group. In the STD+I simulation, production rates depend on the light level. In the STD-Chla simulation, the consumption rate is constant.

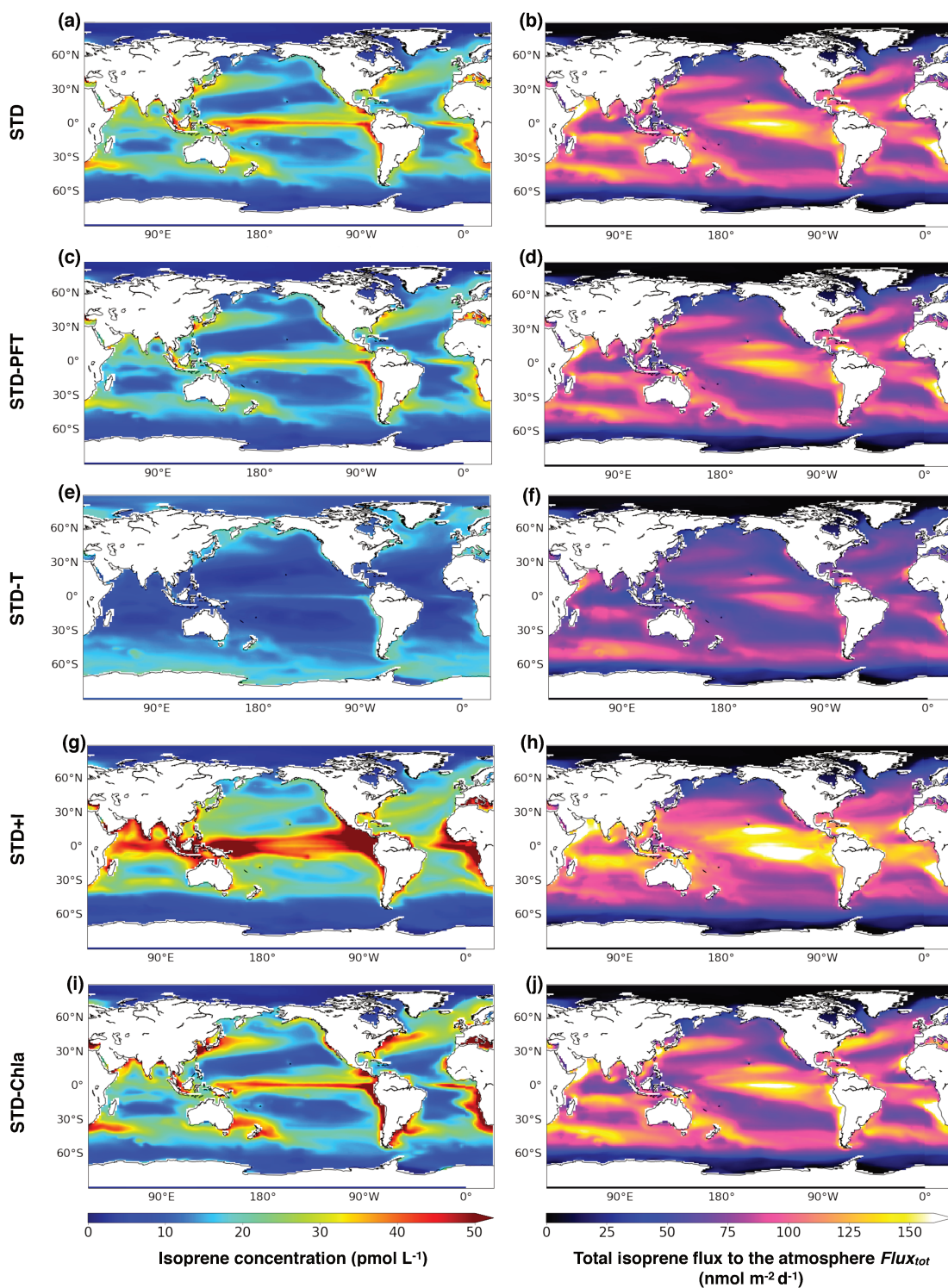


Figure S1. Annual mean oceanic isoprene concentration between 0 and 10 meters (left side) and total isoprene flux to the atmosphere (right side) simulated with PISCES. Plots (a) and (b) result from STD, (c) and (d) from STD-PFT, (e) and (f) from STD-T, (g) and (h) from STD+I and (i) and (j) from STD-Chla simulation.

Chapitre 5

Impacts du changement climatique sur les émissions océaniques de CO, isoprène et DMS

5.1 Introduction

Les activités phytoplanctoniques sont à l'origine d'émissions par l'océan de gaz à forte réactivité atmosphérique [LISS et JOHNSON, 2013]. Une multitude de composés, inorganiques et organiques sont concernés. Ils ont une importance pour la détermination des réactions chimiques se déroulant au-dessus des océans et pour la capacité oxydante de l'atmosphère. Les oxydations successives, notamment de composés organiques volatils (COV), peuvent par ailleurs aboutir à la formation d'aérosols. Les aérosols ont une importance pour le climat [MAHOWALD et al., 2011]. Ils peuvent exercer un forçage radiatif négatif (un refroidissement) ou positif (un réchauffement), qui passe par un effet direct de diffusion et d'absorption du rayonnement solaire ainsi que par une modification des propriétés optiques, de l'étendue et du temps de vie des nuages via une action sur leurs noyaux de condensation [ALTARATZ et al., 2014; ROSENFELD et al., 2014].

Les émissions océaniques de composés réactifs sont susceptibles de répondre à des variations dans le forçage radiatif reçu en surface de l'océan, et en particulier aux perturbations induites par les rejets croissants de gaz à effet de serre d'origine anthropique.

En effet, des variations de température en surface de l'océan, mais aussi dans d'autres variables climatiques telle que la dynamique des vents, impactent les émissions de manière directe en modifiant par exemple la solubilité des gaz et les vitesses de dégazage [LISS et MERLIVAT, 1986; WANNINKHOF, 1992]. Les émissions sont également impactées indirectement par des perturbations dans les processus biogéochimiques qui contrôlent les concentrations océaniques des gaz dissous dans la colonne d'eau [BOPP et al., 2003], notamment les activités phytoplanctoniques, la disponibilité en nutriments, et plus généralement les cycles biogéochimiques de l'océan [IPCC, 2019].

Les réponses au changement climatique des émissions océaniques de gaz à réactifs sont peu connues. On ne sait notamment pas dans quel sens elles vont varier. Pour les COV en particulier, une augmentation des émissions pourrait atténuer les effets du changement climatique par une augmentation du forçage radiatif négatif induit par la formation d'aérosols. Une diminution des émissions de COV pourrait au contraire amplifier les effets du changement climatique. Même un gaz comme le sulfure de diméthyle (DMS), qui a reçu une grande attention depuis la publication de l'hypothèse CLAW par CHARLSON et al. [1987] et qui a été étudié dans un contexte de changement climatique [BOPP et al., 2003; GABRIC et al., 2004; KLOSTER et al., 2007; SIX et al., 2013; VALLINA et al., 2007], on ne sait toujours pas quel sera le signe du changement de ses émissions, ni si ces changements seront suffisamment importants pour agir sur le climat à des échelles spatiales et temporelles significatives [VOGT et LISS, 2009]. Cela s'explique par des lacunes dans la compréhension des effets du climat sur les processus biogéochimiques contrôlant l'évolution du cycle océanique du DMS [KLOSTER et al., 2007; VALLINA et SIMÓ, 2007; VALLINA et al., 2007] ainsi que dans la compréhension des liens entre émissions de DMS, formation de nuages et forçage radiatif [QUINN et BATES, 2011]. Les émissions océaniques de quelques composés halogénés à impact sur la formation d'aérosols (le iodométhane) et la chimie de l'ozone (bromoforme et dibromométhane) ont également été étudiées très récemment par ZISKA et al. [2016] dans un contexte de changement climatique. Ces auteurs projettent une augmentation des émissions océaniques de ces composées de l'ordre de 5 à 30% d'ici à 2100 sous scénario de réchauffement RCP 8.5, en raison de l'augmentation des températures et des changements de vents. Néanmoins dans cette étude, les concentrations océaniques en surface de l'océan ont été maintenues constantes et donc les effets indirects via les processus biogéochimiques de production et de consommation des composés n'ont pas pu être investigués. Pour les autres composés réactifs et notam-

ment ceux dont les concentrations océaniques sont très dépendantes des activités biologiques de l'océan, on ne sait encore rien des réponses de leurs émissions océaniques au changement climatique. C'est le cas des hydrocarbures biogéniques comme l'isoprène, qui a une importance pour la formation d'aérosols [CARSLAW et al., 2010; CLAEYS, 2004; KROLL et al., 2006], et d'une multitude d'autres composés comme le monoxyde de carbone (CO), qui n'ont pas nécessairement un impact pour la formation d'aérosols, mais qui sont importants pour toute la chimie oxydante de l'atmosphère, en particulier dans les zones océaniques situées loin des sources continentales [TAYLOR et al., 1996; THOMPSON, 1992].

L'objectif de ce dernier chapitre est d'étudier l'évolution des émissions océaniques, depuis l'ère préindustrielle jusqu'à la fin du 21^e siècle, des composés réactifs représentés dans le modèle PISCES : le CO, l'isoprène et le DMS. Pour cela, nous analysons une simulation de 250 ans (1851-2100) réalisée avec le modèle et incluant les modules de gaz décrits au chapitre 2. Lors de la simulation, PISCES a été forcé sous scénario de réchauffement climatique RCP 8.5 par des champs issus du modèle de système Terre IPSL-CM5A [DUFRESNE et al., 2013]. Cette étude permettra notamment :

- Pour le DMS, de donner une nouvelle estimation des émissions futures et de la comparer aux précédentes estimations réalisées.
- D'obtenir les premières projections des émissions de CO et d'isoprène dans un contexte de changement climatique.

Pour le DMS et l'isoprène, qui ont une importance pour la formation d'aérosols, cette étude permettra également de déterminer le signe du changement d'émissions en cours du 21^e siècle, et ainsi de déterminer si ces composés sont susceptibles d'amplifier ou d'atténuer les effets du réchauffement climatique. Enfin, les résultats permettront de discuter de l'importance des changements d'émissions obtenus pour la chimie atmosphérique, la formation d'aérosols et le climat, et ainsi d'évaluer la pertinence ou non d'inclure à plus long terme ces composés dans des modèles couplés océan-atmosphère ou des modèles de système Terre.

5.2 Modèles et protocole d'expérience

5.2.1 Modèle IPSL-CM5A

Le modèle IPSL-CM5A (IPSL-CM version 5A) est un modèle de système Terre [DUFRESNE et al., 2013]. Il regroupe des modèles « physiques » pour simuler les dynamiques atmosphérique (LMDZ), océanique (NEMO) et la glace de mer (LIM), ainsi que des modèles biogéochimiques pour simuler les chimies troposphérique (INCA) et stratosphérique (REPROBUS), et les cycles du carbone terrestre (ORCHIDEE) et océanique (PISCES).

IPSL-CM est développé pour l'étude du climat et a été utilisé pour réaliser des projections climatiques futures lors du précédent exercice de simulations multi-modèles CMIP. Pour cela, les évolutions des concentrations en gaz à effet de serre de 2005 à 2100 lui sont imposées selon différents scénarios socio-économiques de forçage radiatif nommés RCP (pour « Representative Concentration Pathway »). Dans la version 5A, qui a été utilisée pour les études d'inter-comparaison de modèles CMIP5 et pour le rapport du GIEC de 2015, il existe quatre trajectoires de réchauffement climatique possibles : RCP 2.6, RCP 4.5, RCP 6.0 and RCP 8.5, dont le numéro correspond à la valeur approximative du forçage radiatif en 2100 (en $W m^{-2}$) [MOSS et al., 2010; VAN VUUREN et al., 2011].

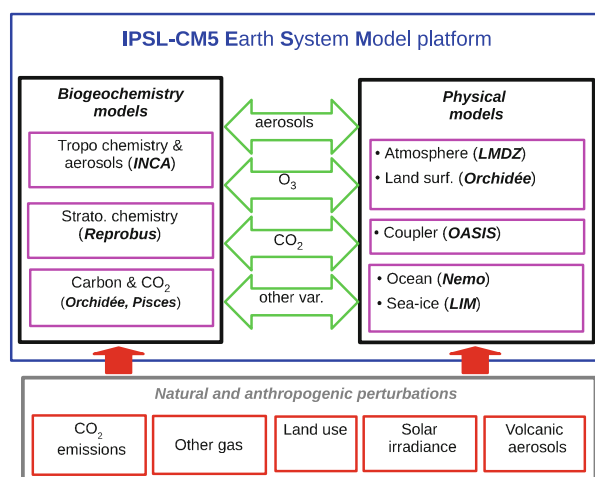


FIGURE 5.1 – Représentation schématique de la plateforme IPSL-CM5. Les modèles individuels qui la constituent sont encadrés en magenta, les variables simulées en vert et les variables prescrites en rouge. Les modèles physiques et biogéochimiques s'échangent des aérosols, de l'ozone, du CO_2 ainsi que d'autres composés et des variables physiques et dynamiques regroupés sous le terme "other var". Extrait de DUFRESNE et al. [2013].

5.2.2 Modèle PISCES

Le modèle PISCES ainsi que les modules d'émissions de CO, isoprène et DMS utilisés dans ce chapitre sont décrits en détail au chapitre 2. Très brièvement, les émissions vers l'atmosphère sont contrôlées par les concentrations océaniques (elles-mêmes contrôlées par les termes sources et puits biogéochimiques) et par les processus physico-chimiques contrôlant les échanges à l'interface, notamment la vitesse du vent et la température de l'eau. Il est rappelé que pour l'isoprène et le DMS, les concentrations atmosphériques ont été considérées nulles. Ainsi, les solubilités (qui sont contrôlées par la salinité et la température de l'eau) n'entrent pas dans le calcul du flux. Par ailleurs pour l'isoprène, le flux vers l'atmosphère provenant des réactions photochimiques s'opérant dans la microcouche de surface n'a pas été pris en compte dans ce chapitre. Ainsi, seule la réponse au changement climatique du flux provenant de la production d'isoprène au sein de la colonne d'eau est présentée dans ce chapitre.

5.2.3 Protocole d'expérience

Les résultats présentés dans cette étude proviennent d'une simulation de 250 ans (1851-2100), réalisée avec le modèle PISCES dans sa version 2 (décrite dans [AUMONT et al. 2015](#)) et incluant les modules d'émissions de CO, isoprène et DMS. PISCES a été forcé par des champs physiques mensuels issus d'une simulation réalisée avec le modèle IPSL-CM5A et interpolés à 5-6h. Ces champs incluent des variables océaniques telles que la température de l'eau, la salinité, les courants et la profondeur de la couche de mélange, ainsi que des champs à la frontière atmosphérique tels que la température, la vitesse du vent et les flux radiatifs. Les 250 ans de simulation peuvent se décomposer en deux périodes (Fig. 5.2) :

- La période historique de 1851 à 2005.
- La période future de 2006 à 2100, pour laquelle les champs de forçage sont issus d'une simulation IPSL-CM5A dont les concentrations en gaz à effet de serre et en aérosols ainsi que l'utilisation des terres évoluent selon le scénario de réchauffement climatique le plus extrême (RCP 8.5). Ce scénario a été choisi car il induit les plus importantes signatures, permettant de mieux discerner si le réchauffement climatique impacte les émissions océaniques.

Les conditions initiales de PISCES en 1851 ont été obtenues à partir d'une simula-

tion de 50 ans (1802-1851) forcée par des champs IPSL-CM5A préindustriels, et initialisée avec des concentrations en traceurs provenant d'un long spin-up de PISCES en mode climatologique. PISCES a été utilisé dans sa configuration globale ORCA2, à laquelle correspond une résolution horizontale nominale de 2° ainsi que 30 niveaux sur la verticale, dont la résolution est d'environ 10 m en surface de l'océan. Les champs IPSL-CM5A sont issus d'une simulation réalisée dans une configuration à basse résolution (IPSL-CM5A-LR) dont la résolution atmosphérique est de 3.75° en longitude par 1.875° en latitude.

Afin d'étudier l'évolution des flux de gaz vers l'atmosphère, ainsi que l'évolution des différents facteurs affectant ces flux (Chla, température de l'eau, vents ...), les sorties de PISCES ont été moyennées sur deux décennies :

- 1861-1870 : afin de représenter la période préindustrielle.
- 2091-2100 : afin de représenter la période future.

Afin d'évaluer les concentrations en gaz dissous dans l'océan simulées pour la période actuelle, les sorties ont également été moyennées sur la période 1995-2014.

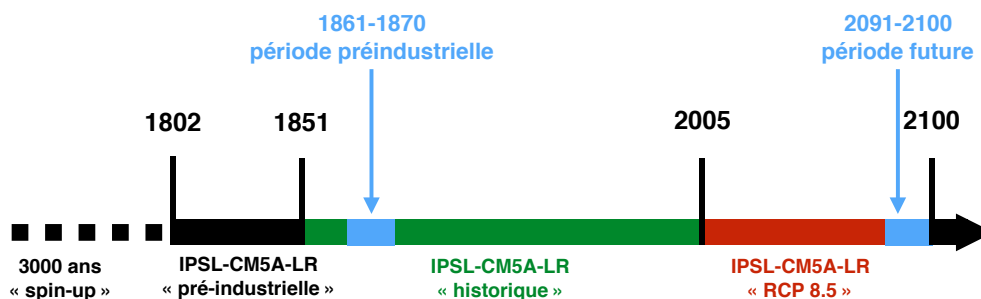


FIGURE 5.2 – Représentation chronologique de la simulation de 250 ans réalisée avec PISCES forcé par des champs IPSL-CM5A-LR. Les périodes choisies pour l'analyse sont indiquées en bleu.

5.3 Évaluation

Les émissions océaniques simulées pour la période actuelle (1995-2014) sont de 4,03 Tg C an⁻¹ pour le CO, 0,24 Tg C an⁻¹ pour l'isoprène et 17,74 Tg S an⁻¹ pour le DMS. Celles-ci sont dans les gammes des estimations réalisées précédemment : 1,0-12,0 Tg C an⁻¹ pour le CO [CONTE et al., 2019], 0,1-11,6 Tg C an⁻¹ pour l'isoprène [CONTE et al., soumis] et 17,6-34,4 Tg S an⁻¹ pour le DMS [LANA et al., 2011]. Les concentrations moyennes mensuelles en gaz dissous simulées en surface de l'océan (dans les 10 premiers mètres) pour cette période ont été évaluées grâce aux jeux de données compilés par CONTE et al. [2019] pour le CO et par CONTE et al. [soumis] pour l'isoprène. Pour le DMS, elles ont été évaluées grâce à la base de données maintenue à jour par NOAA/PMEL et accessible via le site : <http://saga.pmel.noaa.gov/dms/>. Pour cela, la concentration moyenne simulée pour le rectangle géographique (2° × 2°) et le mois co-localisé avec la mesure in situ a été extraite. Pour chaque traceur, la valeur de la racine carrée de l'erreur quadratique moyenne (RMSE) a été calculée.

CO. La compilation regroupe 309 points de mesures de surface réalisées entre 80°N et 70°S dans les océans Atlantiques et Pacifiques principalement, et pour diverses saisons entre 1969 et 2010. Les concentrations mesurées varient entre 0,2 et 13,9 nmol L⁻¹ (la valeur moyenne est de 2,0 nmol L⁻¹) alors que les valeurs simulées varient entre 0 et seulement 4,3 nmol L⁻¹ (la valeur moyenne est de 1,6 nmol L⁻¹). Néanmoins, 75% des concentrations observées comme simulées sont inférieures à 2,5 nmol L⁻¹. La valeur de RMSE correspondante est de 1,48 nmol L⁻¹ (Fig. 5.3). Les résultats de l'évaluation réalisée ici sont très similaires à ce qui avait été obtenu par CONTE et al. [2019] pour le module d'émission de CO de PISCES mais dans le cadre d'une simulation climatologique. Leur RMSE était de 1,80 nmol L⁻¹. Dans les deux cas, le module de CO est capable de représenter les données à un facteur 2 près, à l'exception de certaines mesures réalisées aux hautes latitudes qui sont sous-estimées, notamment celles obtenues en Arctique par TRAN et al. [2013]. Cela pourrait être dû à une mauvaise représentation des processus de photoproduction ou de consommation dans ces zones [CONTE et al., 2019].

Isoprène. La compilation regroupe 557 points de mesures de surface réalisées sur une large gamme de latitudes principalement dans les océans Indien, Atlantique ainsi que dans le Pacifique ouest proche des zones continentales, pour diverses saisons entre 1987

et 2015. Les concentrations simulées varient de 0 à 46,4 pmol L⁻¹ (la valeur moyenne est de 16,1 pmol L⁻¹) alors que les concentrations observées peuvent dépasser 110 pmol L⁻¹. Néanmoins, 75% des données simulées comme observées sont en dessous de 30 pmol L⁻¹. La valeur de RMSE correspondante est de 16,8 pmol L⁻¹ (Fig. 5.3), légèrement supérieure à la valeur de 14,2 pmol L⁻¹ publiée par CONTE et al. [soumis], pour le module d'émission d'isoprène de PISCES activé mais dans une simulation climatologique.

DMS. Pour le DMS, les concentrations issues de la base de données ont été moyennées de façon analogue aux traitements réalisés pour le CO [CONTE et al., 2019] et l'isoprène [CONTE et al., soumis], c'est à dire en agrégeant les points de mesures réalisés le même mois et dans le même rectangle 2°×2°. Après traitement, la compilation regroupe 4304 points de mesures de surface réalisées pour une large gamme de latitudes, régions et saisons entre 1972 et 2015. Les concentrations observées varient de 0 à 269,1 nmol L⁻¹ (valeur moyenne de 3,6 nmol L⁻¹) alors que les concentrations simulées n'excèdent pas 25,5 nmol L⁻¹ (valeur moyenne de 2,8 nmol L⁻¹). Néanmoins, 75% des concentrations observées sont inférieures à 3,5 nmol L⁻¹. La valeur de RMSE correspondante est de 9,8 nmol L⁻¹ (Fig. 5.3). Les discordances avec les observations s'observent notamment aux moyennes et basses latitudes dans les gyres oligotrophes subtropicaux [MASOTTI et al., 2016]. En effet, PISCES, comme d'autres modèles de biogéochimie marine, échoue à représenter les fortes concentrations qui y sont observées dû à une mauvaise compréhension des mécanismes de limitation en jeu [BELVISO et al., 2012; MASOTTI et al., 2016].

Les variables biogéochimiques (Chla, nutriments etc.) issues de la version de PISCES utilisée ici ont été évaluées précédemment par AUMONT et al. [2015]. Les variables physiques et biogéochimiques issues du modèle IPSL-CM5A-LR ont été évaluées par SÉFÉRIAN et al. [2013] et dans beaucoup d'autres articles d'inter-comparaison CMIP5 (e.g., BOPP et al. 2013; HENSON et al. 2016).

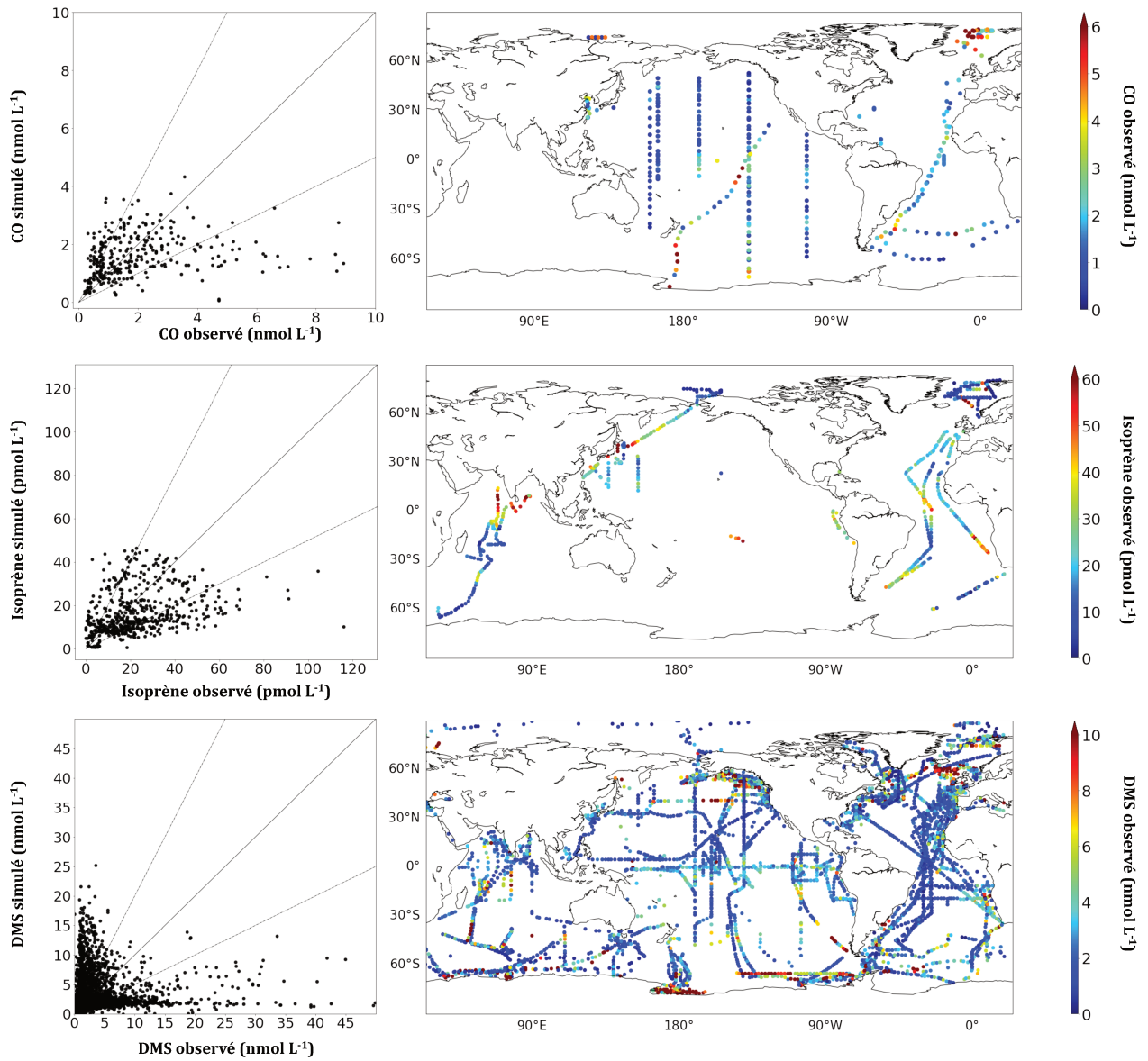


FIGURE 5.3 – Comparaison entre les concentrations en CO, isoprène et DMS simulées et observées dans l'océan de surface (panel de gauche). Concentrations observées (panel de droite). A chaque point est associé un mois de mesure spécifique.

5.4 Évolution future des flux océaniques de CO, isoprène et DMS

5.4.1 Évolution future des flux globaux

Les flux globaux de CO, isoprène et DMS vers l'atmosphère augmentent respectivement de $0,37 \text{ Tg C an}^{-1}$, $0,01 \text{ Tg C an}^{-1}$ et $1,10 \text{ Tg S an}^{-1}$ entre les périodes préindustrielle et future. Cela représente des augmentations de 9,4%, 4,2% et 6,5% respectivement. Ces augmentations sont significativement supérieures à la variabilité interne au système en l'absence de perturbation radiative. Cette variabilité, calculée par la valeur de l'écart-type autour de la moyenne pour la période 1851-1900, n'est en effet que de $0,03 \text{ Tg C an}^{-1}$ pour le CO, $0,003 \text{ Tg C an}^{-1}$ pour l'isoprène et $0,17 \text{ Tg S an}^{-1}$ pour le DMS, soit des variations de $\pm 0,77\%$, $\pm 1,25\%$ et $\pm 0,99\%$ respectivement. La figure 5.4 représente l'évolution du flux global annuel entre 1851 et 2100 pour chaque gaz. Pour l'isoprène, le flux augmente de manière quasi linéaire, à l'exception d'une augmentation plus forte ponctuellement autour de 2060. Pour le CO, l'augmentation s'accélère nettement autour des années 1970. Pour le DMS le flux augmente de manière quasi linéaire jusqu'à dans les années 2070, puis le flux diminue jusqu'en 2100 d'environ un dixième de Tg S an^{-1} .

5.4.2 Évolution de la répartition spatiale des flux

La figure 5.5 présente la répartition spatiale des différences entre les périodes préindustrielle et future des flux moyens annuels de CO, isoprène et DMS (une différence positive correspond à une augmentation par rapport à la période préindustrielle). Les distributions spatiales présentent des points communs aux trois traceurs. Notamment, dans les zones océaniques de hautes et moyennes latitudes ($> 30^\circ\text{N}$ ou 30°S) les émissions répondent toujours par une augmentation des flux. Sur l'ensemble de ces latitudes, les flux de CO, isoprène et DMS sont respectivement modifiés de : $+0,18 \text{ Tg C an}^{-1}$ (+12,7%), $+0,02 \text{ Tg C an}^{-1}$ (+19,7%) et $1,10 \text{ Tg C an}^{-1}$ (+14,7%). Dans les zones de basses latitudes (entre 30°N et 30°S) les émissions répondent quant à elles de manière contrastée, avec des augmentations et diminutions selon les régions. Les diminutions se situent de manière commune sur le pourtour des gyres oligotrophes subtropicaux (autour de $-0,2 \text{ mmol m}^{-2} \text{ an}^{-1}$ pour le CO, $-9,0 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2} \text{ an}^{-1}$ pour l'isoprène et $-0,5 \text{ mmol m}^{-2} \text{ an}^{-1}$ pour le DMS). Des différences dans les réponses au changement climatique entre les trois traceurs sont

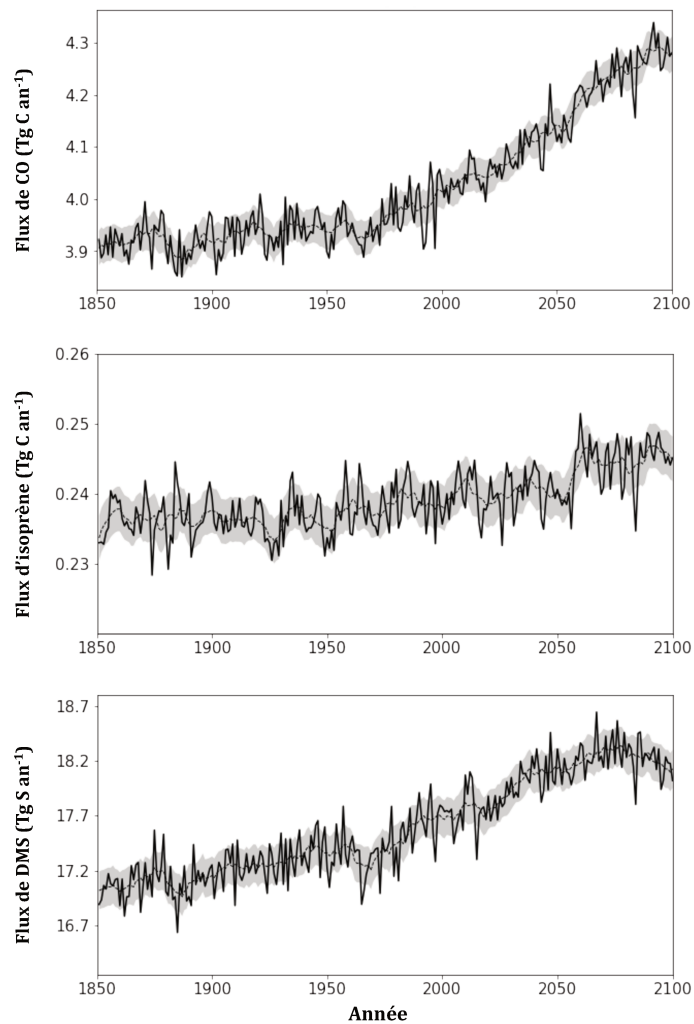


FIGURE 5.4 – Évolution des émissions océaniques de CO, isoprène et DMS entre 1851 et 2100. La ligne pleine correspond à la moyenne annuelle, la ligne pointillée à la moyenne glissante sur 10 ans et la zone grisée à l'écartype représentant la variabilité interannuelle du flux entre 1851 et 1900. Un flux positif est dirigé vers l'atmosphère.

néanmoins observées. Notamment aux basses latitudes, alors qu'au centre des gyres oligotrophes les flux de CO et DMS sont augmentés (autour de $+0,2 \text{ mmol m}^{-2} \text{ an}^{-1}$ et $+0,3 \text{ mmol m}^{-2} \text{ an}^{-1}$ respectivement), ils restent inchangés voire diminuent légèrement pour les flux d'isoprène (jusque $-3,0 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2} \text{ an}^{-1}$). En termes de bilans sur ces latitudes, les flux de CO sont augmentés : $+0,18 \text{ Tg C an}^{-1}$ (+7,7%), alors que les flux d'isoprène sont diminués : $-0,01 \text{ Tg C an}^{-1}$ (-9,2%) et les flux de DMS sont quasi inchangés : $+0,004 \text{ Tg C an}^{-1}$ (+0,1%). Aussi, les zones qui présentent relativement les plus fortes augmentations ne sont pas les mêmes d'un traceur à l'autre. En effet, la plus forte augmentation des flux de CO se situe dans la zone équatoriale du Pacifique Est (jusque $+0,6 \text{ mmol m}^{-2} \text{ an}^{-1}$), alors que la plus forte augmentation des flux d'isoprène se situe dans une bande située

5.4. Évolution future des flux océaniques de CO, isoprène et DMS

entre 40 et 50°S (jusque $+15,2 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ an}^{-1}$). Pour le DMS, les plus fortes augmentations (jusque $+5,2 \text{ mmol m}^{-2} \text{ an}^{-1}$), sont observées le long des côtes de l'Europe occidentale et de la Chine et de l'Inde, à la sortie de l'affluent de l'Amazonie ainsi que dans le Pacifique nord sur une bande à 40°N.

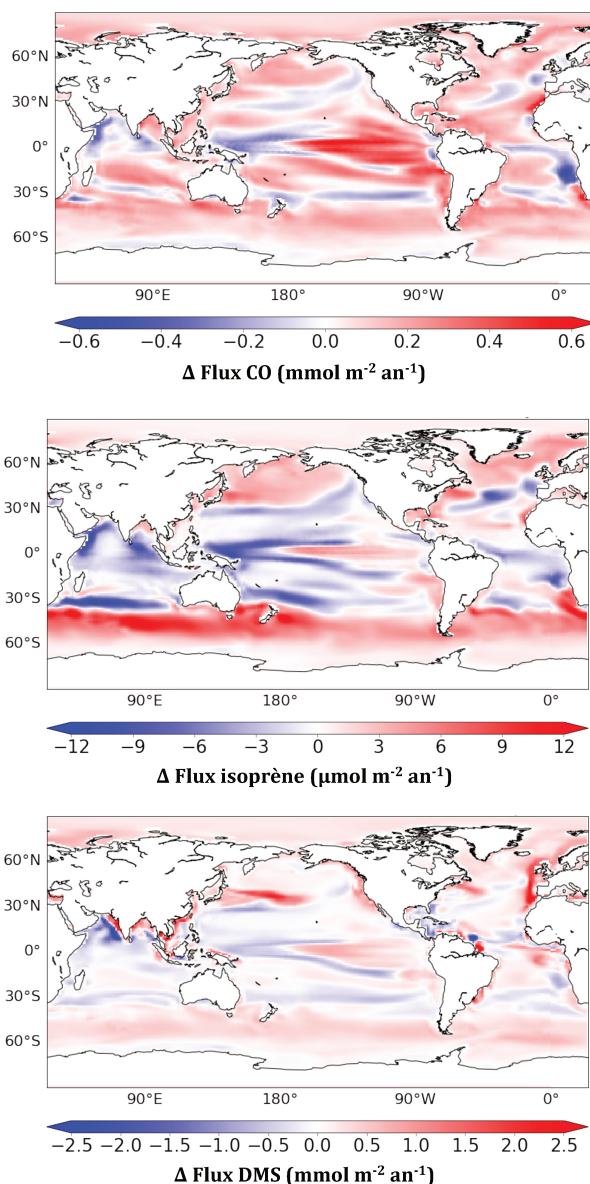


FIGURE 5.5 – Répartition spatiale des différences de flux moyens annuels de CO, isoprène et DMS entre les périodes préindustrielle (1861-1870) et future (2091-2100). Une différence positive correspond à une augmentation par rapport à la période préindustrielle.

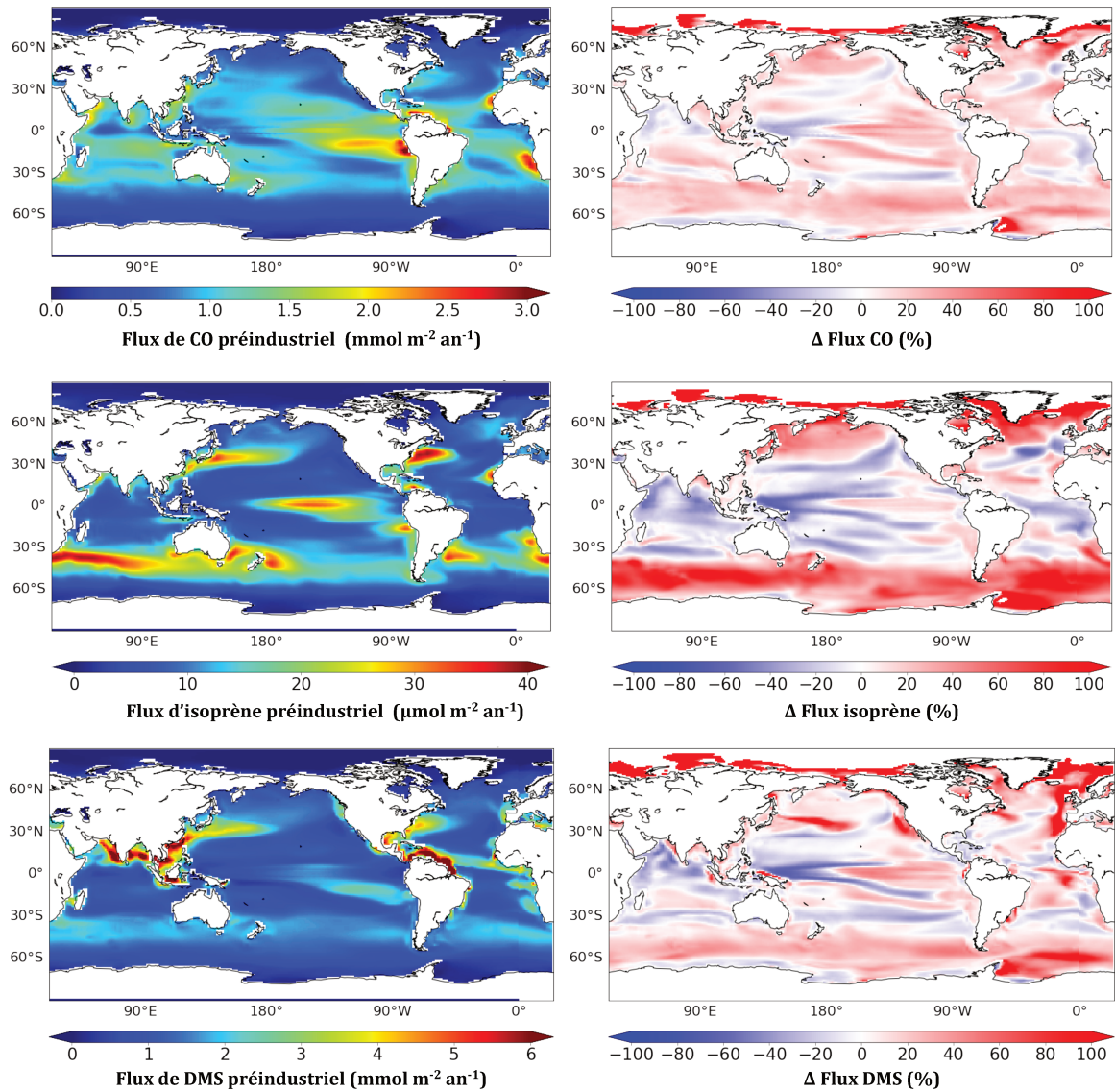


FIGURE 5.6 – Émissions de CO, isoprène et DMS simulés pour la période préindustrielle (panel de gauche) ainsi que leurs pourcentages de changements entre les périodes préindustrielle et future (panel de droite). Un flux positif est dirigé vers l'atmosphère. Un pourcentage positif correspond à une augmentation par rapport à la période préindustrielle.

5.5 Évolution future des facteurs contrôlant les flux océaniques de CO, isoprène et DMS

Les flux océaniques des différents traceurs, et leur changement dans un contexte climatique, sont contrôlés par des facteurs directs et indirects. Les facteurs directs sont ceux qui entrent dans le calcul du flux. La solubilité (pilotée par la température et la salinité de l'eau), la vitesse d'échange (pilotée par les vents et par la température via le nombre de Schmidt) et les concentrations océaniques des gaz dissous en surface de l'océan, ont un contrôle positif direct sur les flux de CO, isoprène et DMS. Ces facteurs directs sont communs aux trois traceurs. Les facteurs indirects sont ceux qui contrôlent les concentrations océaniques via les processus biogéochimiques de production et consommation. La figure 5.7 représente de façon schématique ces différentes interactions.

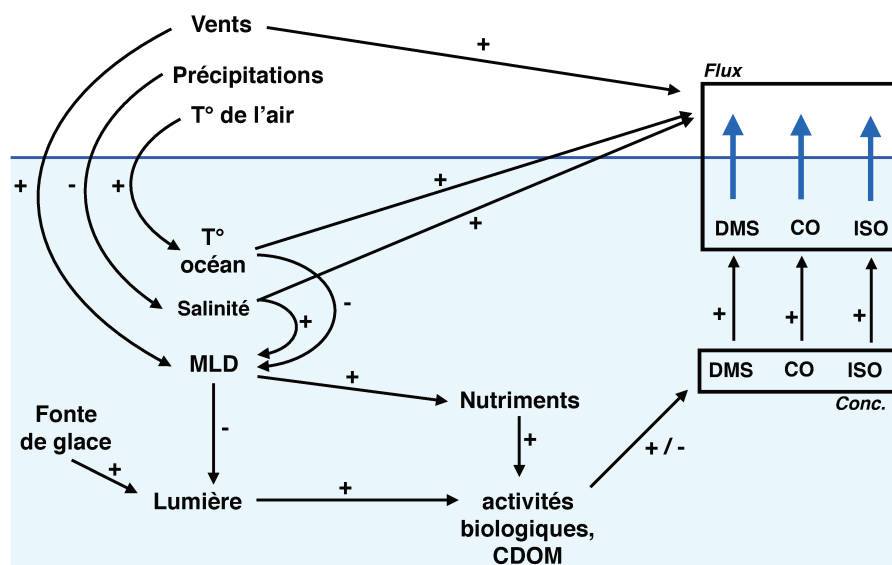


FIGURE 5.7 – Répartition schématique des facteurs contrôlant les concentrations et émissions océaniques de CO, isoprène et DMS. Un signe "+" correspond à une influence positive du facteur et un signe "-" une influence négative.

5.5.1 Étude des contrôles directs par reconstruction des flux

Afin d'évaluer l'importance relative des facteurs directs, les flux vers l'atmosphère pour les périodes préindustrielle (PI) et future (CC) ont été recalculés de manière diagnostique, c'est à dire en utilisant les concentrations en gaz dissous en surface de l'océan (C) issues de la simulation PISCES de 250 ans, et les forçages de vitesse de vent (u), tempé-

rature (T) et salinité de surface. A partir de champs mensuels, les vitesses d'échanges (k , fonction de T et u), les solubilités (H) et les flux moyens (F) annuels diagnostiques pour les deux périodes ont été recalculés pour chaque traceur (Eq. 5.1a et 5.1b). La différence de flux (ΔF) a également été calculée (Eq. 5.1c).

$$F_{PI} = k(T_{PI}, u_{PI}) \times [C_{PI} - H_{PI} pGAZ_a] \quad (5.1a)$$

$$F_{CC} = k(T_{CC}, u_{CC}) \times [C_{CC} - H_{CC} pGAZ_a] \quad (5.1b)$$

$$\Delta F = F_{CC} - F_{PI} \quad (5.1c)$$

A l'échelle globale, les changements des flux de CO, isoprène et DMS recalculés diagnostiquement sont respectivement +10,9%, +4,4% et +5,9%. Ces valeurs sont consistantes avec les augmentations obtenues de manière pronostique par le modèle PISCES (respectivement de +9,4%, +4,2% et +6,5%).

Différents tests ont ensuite été réalisés afin d'évaluer quel facteur entrant dans le calcul du flux a le plus d'importance pour expliquer le changement de flux moyen annuel entre les deux périodes. Pour cela, les flux pour la période future ont été recalculés en ne considérant à chaque fois que le changement de la variable d'intérêt (concentration, solubilité etc.) depuis la période préindustrielle. Les nouveaux flux calculés pour la période future ont été comparés au flux préindustriel recalculé (F_{PI}). Le tableau 5.1 synthétise les tests effectués. Il est important de noter que le test visant à évaluer l'importance du changement de solubilité ne s'applique qu'au CO puisque les pressions partielles de DMS et isoprène dans l'atmosphère sont considérées comme nulles.

TABEAU 5.1 – Synthèse des tests effectués sur le calcul diagnostique du flux futur.

Variable d'intérêt étudiée lors du test	Variabiles utilisées pour le calcul du flux en période future	Nom du flux recalculé pour la période future	Nom de la différence de flux associée (CC-PI)
Test contrôle	$k(T_{cc}, u_{cc}); C_{cc}; H_{cc}$	F_{CC}	ΔF
La concentration océanique en surface	$k(T_{pi}, u_{pi}); C_{cc}; H_{pi}$	F_{CC}^c	ΔF^c
La solubilité	$k(T_{pi}, u_{pi}); C_{pi}; H_{cc}$	F_{CC}^h	ΔF^h
La vitesse d'échange	$k(T_{cc}, u_{cc}); C_{pi}; H_{pi}$	F_{CC}^k	ΔF^k
La température (dans le calcul de la vitesse d'échange)	$k(T_{cc}, u_{pi}); C_{pi}; H_{pi}$	F_{CC}^{kT}	ΔF^{kT}
La vitesse de vent (dans le calcul de la vitesse d'échange)	$k(T_{pi}, u_{cc}); C_{pi}; H_{pi}$	F_{CC}^{ku}	ΔF^{ku}

Ces reconstructions ont été effectuées à l'échelle globale, et également séparément pour les hautes et moyennes latitudes (> 30°N ou 30°S) et pour les basses latitudes (entre 30°N et 30°S). La figure 5.8 présente ces différences de flux reconstitués entre les deux périodes pour les différentes zones. Une différence positive indique une augmentation du flux dans la période future par rapport à la période préindustrielle.

A l'échelle globale

Les augmentations des flux de CO, isoprène et DMS entre les deux périodes recalculées diagnostiquement (ΔF) sont respectivement de 0,41 Tg C an⁻¹, 0,01 Tg C an⁻¹ et 1,05 Tg S an⁻¹ à l'échelle globale. Ces augmentations résultent principalement de l'effet de l'augmentation des températures sur les vitesses d'échanges (effet via le nombre de Schmidt) (Fig. 5.8). Cet effet induirait à lui seul en des changements ΔF^{kT} de +0,59 Tg C an⁻¹ pour le CO, +0,04 Tg C an⁻¹ pour l'isoprène et +2,11 Tg S an⁻¹ pour le DMS. Les changements de concentrations en gaz dissous en surface de l'océan impactent relativement moins les flux. De plus, ils ne les impactent pas de la même manière pour les trois traceurs, en raison de contrôles biogéochimiques des concentrations océaniques qui diffèrent d'un traceur à l'autre. En effet, ils induiraient à eux seuls une augmentation des flux de CO et de DMS ($\Delta F^c = +0,09$ Tg C an⁻¹ et +0,10 Tg S an⁻¹ respectivement), mais induiraient une diminution des flux d'isoprène ($\Delta F^c = -0,01$ Tg C an⁻¹). La modification de la dynamique des vents a quant à elle pour effet de diminuer les flux globaux des trois traceurs, et cet effet est relativement faible à l'échelle globale (il résulte à lui seul en des changements ΔF^{ku} de seulement -0,04 Tg C an⁻¹ pour le CO, -0,01 Tg C an⁻¹ pour l'isoprène et -0,33 Tg S an⁻¹ pour le DMS). Enfin, l'effet du changement de solubilité (par les changements de température et de salinité), qui ne peut être étudié que pour le CO, est mineur : il résulterait en un changement des flux de CO (ΔF^h) de seulement +0,02 Tg C an⁻¹.

Aux hautes et moyennes latitudes (au-delà de 30°N et 30°S)

Les flux de CO, isoprène et DMS recalculés diagnostiquement (ΔF) augmentent respectivement de 0,18 Tg C an⁻¹, 0,02 Tg C an⁻¹ et 1,02 Tg S an⁻¹ (Fig. 5.8), soit des changements +14,3%, +19,4% et +12,9%. Ces changements de flux sont contrôlés principalement par l'augmentation de la température via son impact sur les vitesses d'échange (qui résulterait à elle seule en $\Delta F^{kT} = +0,18$ Tg C an⁻¹ pour le CO, +0,02 Tg C an⁻¹ pour l'isoprène et

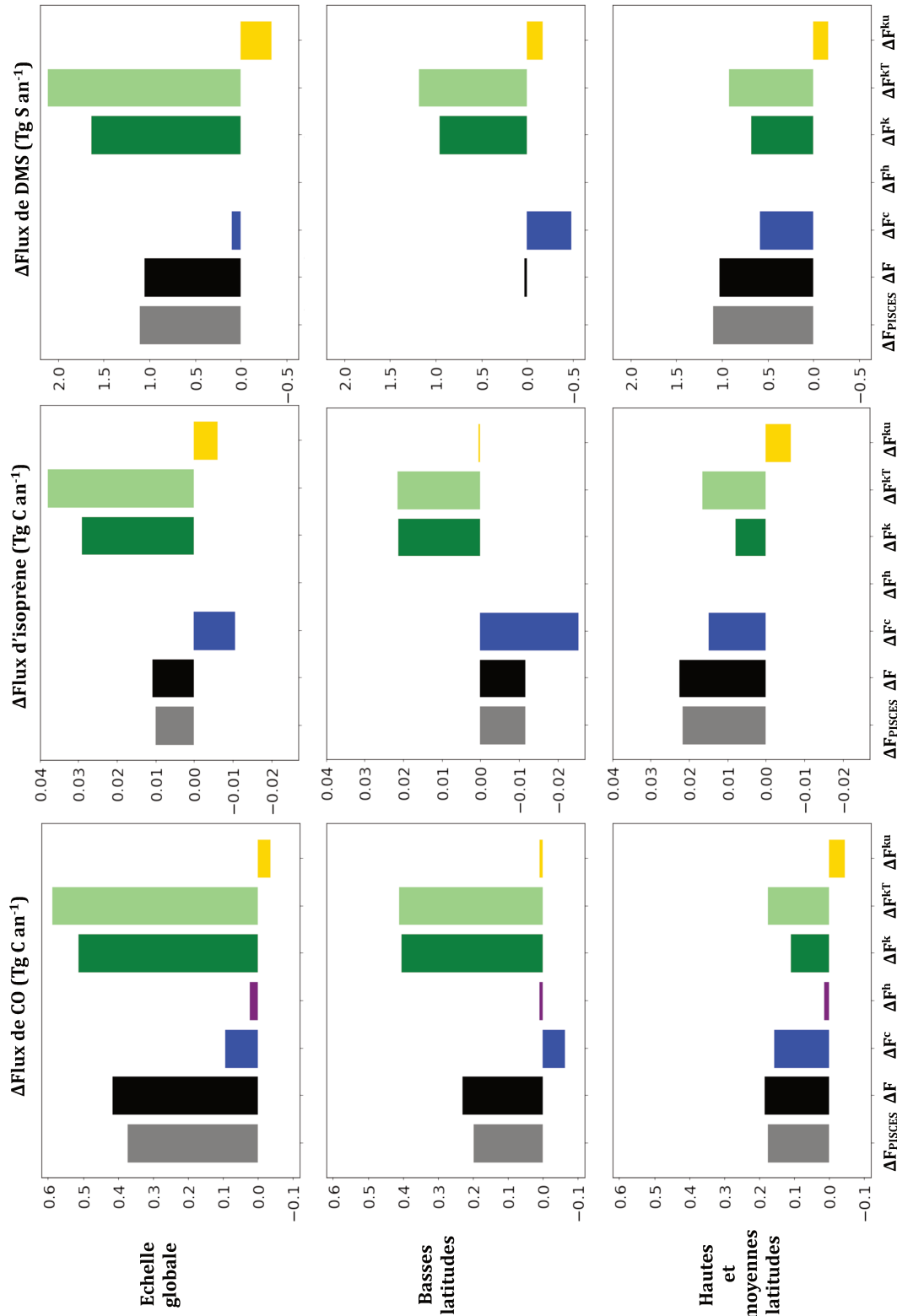


FIGURE 5.8 – Différences de flux océaniques de CO, isoprène et DMS entre les périodes préindustrielle et future. Les différences de flux calculées par PISCES (ΔF_{PISCES}) et recalculées diagnostiquement pour les différents tests effectués sont indiquées pour l'échelle globale, les basses latitudes (30°N-30°) et les hautes et moyennes latitudes (>30°N et S). Une différence positive correspond à une augmentation du flux par rapport à la période préindustrielle

+0,93 Tg S an⁻¹ pour le DMS). Les changements de concentrations océaniques des trois traceurs jouent également un rôle important à ces latitudes, et conduisent à une augmentation des flux, quel que soit le traceur considéré ($\Delta F^c = +0,16$ Tg C an⁻¹ pour le CO, +0,01 Tg C an⁻¹ pour l'isoprène et +0,58 Tg S an⁻¹ pour le DMS). Comme à l'échelle globale, les changements de dynamique des vents ont un effet moindre et induisent une diminution des flux : $\Delta F^{ku} = -0,05$ Tg C an⁻¹, -0,01 Tg C an⁻¹ et -0,16 Tg S an⁻¹, respectivement pour le CO, l'isoprène et le DMS. De même, le changement de solubilité a un effet mineur sur le changement du flux de CO ($\Delta F^h = +0,01$ Tg C an⁻¹).

Aux basses latitudes (entre 30°N et 30°S)

A ces latitudes, le flux moyen annuel de CO est augmenté : +0,23 Tg C an⁻¹ recalculé diagnostiquement (soit +9,2%), alors que le flux moyen annuel d'isoprène est diminué : -0,01 Tg C an⁻¹ (soit -8,9%) et celui de DMS reste quasi inchangé : +0,02 Tg S an⁻¹ (soit +0,3%) (Fig. 5.8). Malgré ces réponses contrastées, les facteurs de contrôle directs impactent les flux dans le même sens d'un traceur à l'autre. En effet l'augmentation de la température (via son impact sur les vitesses d'échange) résulterait à elle seule en une augmentation des flux des trois traceurs : $\Delta F^{kT} = +0,41$ Tg C an⁻¹ pour le CO, +0,02 Tg C an⁻¹ pour l'isoprène et +1,18 Tg S an⁻¹ pour le DMS, et les changements de concentrations océaniques résulteraient en une diminution des flux : $\Delta F^c = -0,06$ Tg C an⁻¹ pour le CO, -0,03 Tg C an⁻¹ pour l'isoprène et +0,48 Tg S an⁻¹ pour le DMS. Cependant, les importances relatives de ces deux facteurs et donc les manières dont ils se compensent, varient d'un traceur à l'autre.

Pour résumer aux hautes et moyennes latitudes, les flux des trois traceurs augmentent. Ceci est dû principalement, pour les trois traceurs, à une augmentation de la température de surface de l'océan (faisant augmenter les vitesses d'échanges) ainsi qu'à une augmentation moyenne des concentrations océaniques des gaz dissous en surface. Aux basses latitudes, les flux moyens de CO augmentent alors que les flux d'isoprène diminuent et les flux de DMS restent inchangés. Ces différences sont dues à des compensations différentes entre effets du changement de température (faisant augmenter les vitesses d'échanges) et effets des changements de concentrations océaniques des gaz (qui tendent à diminuer les flux). Ces différences de compensations sont dues aux différences dans les contrôles biogéochimiques des concentrations océaniques d'un traceur à l'autre.

5.5.2 Étude qualitative des contrôles directs et indirects en moyenne zonale

Les changements de flux, de concentrations et des variables explicatives sont ici présentés en moyenne zonale, afin de comprendre plus précisément les processus en jeu dans le contrôle des flux, et notamment les processus indirects agissant via les concentrations océaniques des gaz en surface. Les figures 5.9, 5.10 et 5.11 présentent ces changements entre les périodes préindustrielle et future.

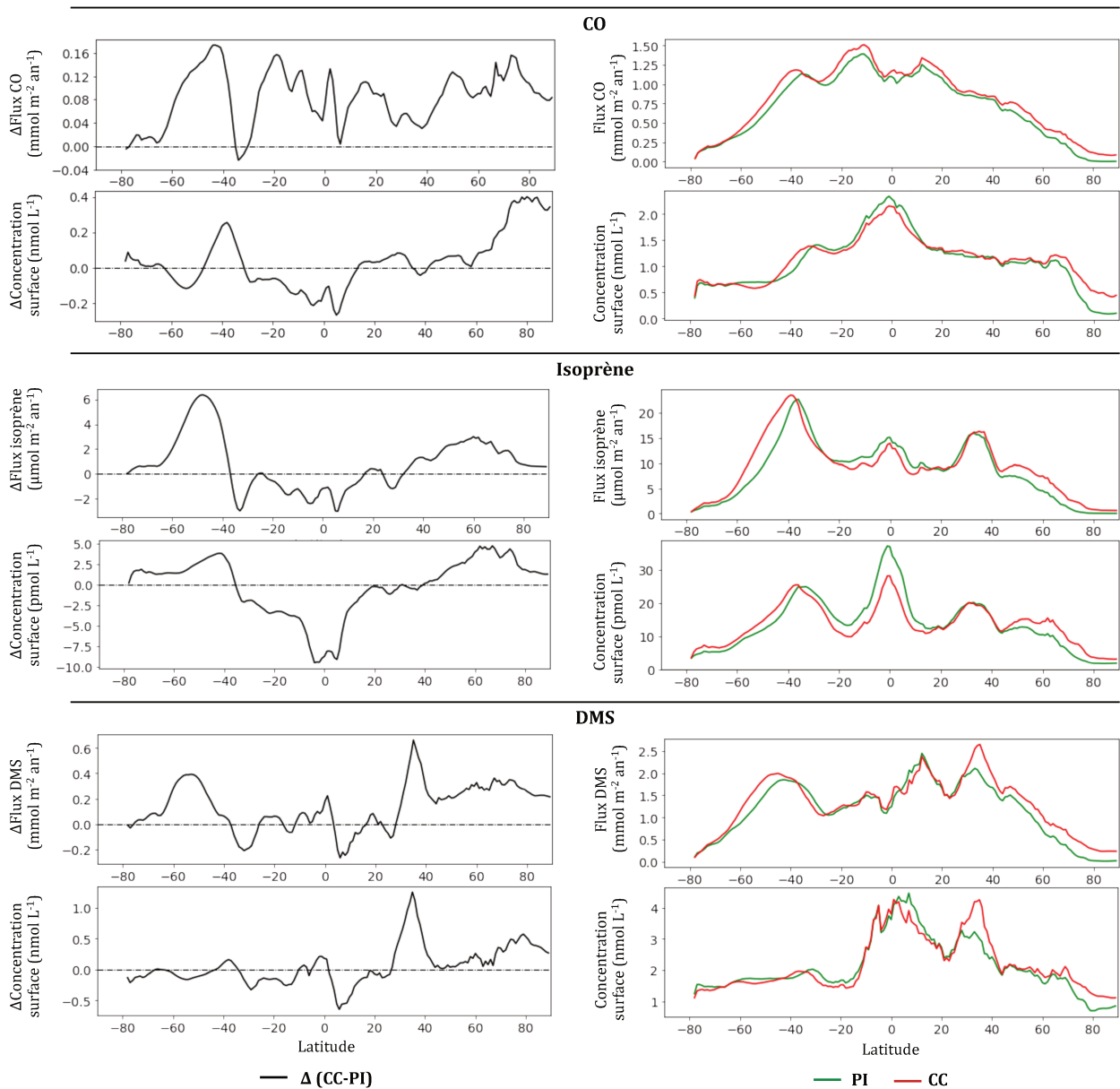


FIGURE 5.9 – Moyennes zonales des flux vers l’atmosphère et concentrations en surface de l’océan de CO, isoprène et DMS. Panel de gauche : différences entre les périodes préindustrielle (1861-1870) et future (2091-2100). Une différence positive correspond à une augmentation par rapport à la période préindustrielle. Panel de droite : valeurs pour chaque période.

5.5. Évolution future des facteurs contrôlant les flux océaniques de CO, isoprène et DMS

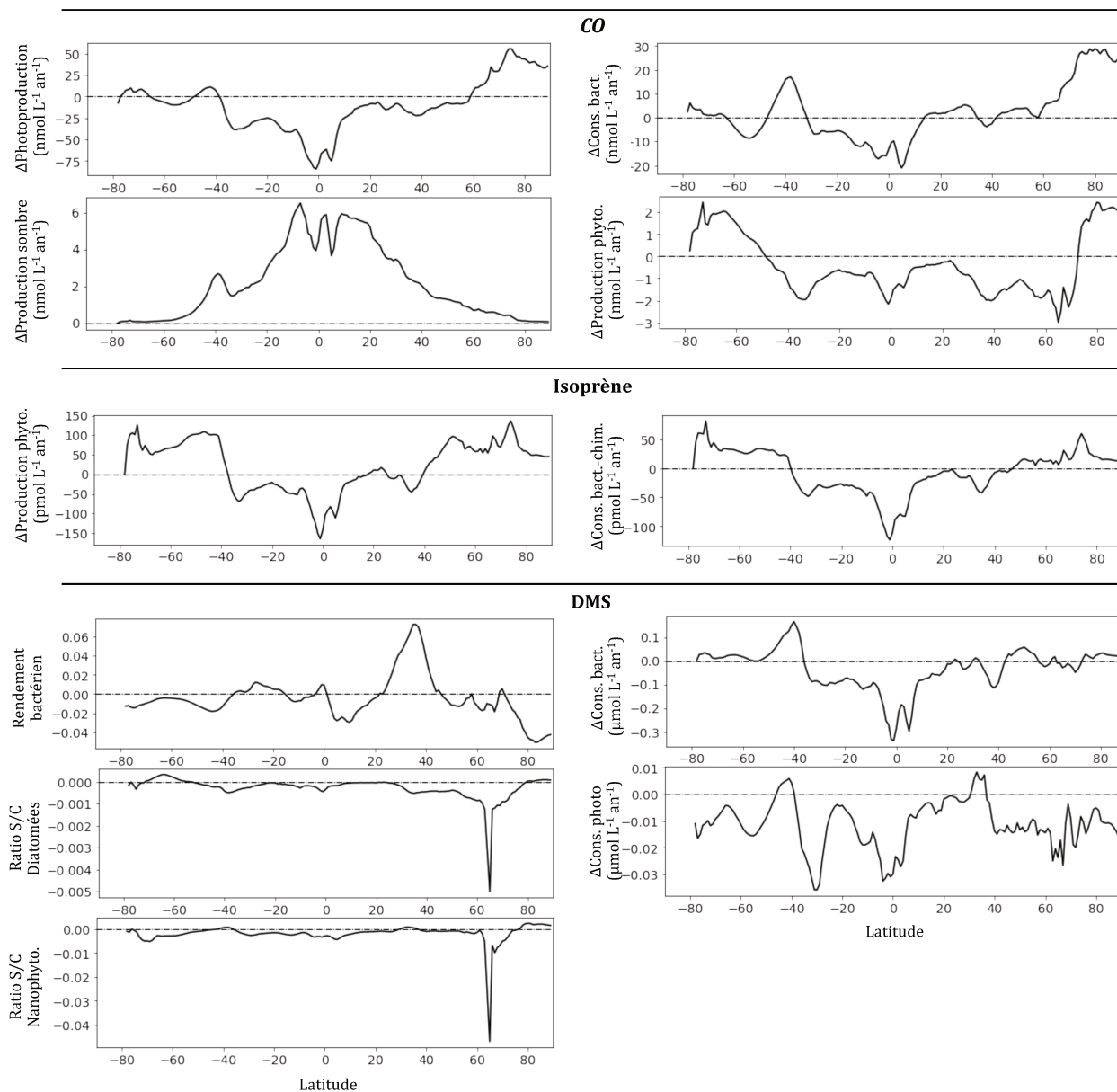


FIGURE 5.10 – Moyennes zonales des changements dans les termes de production et consommation de CO, isoprène et DMS en surface de l’océan entre les périodes préindustrielle (1861-1870) et future (2091-2100). Une différence positive correspond à une augmentation par rapport à la période préindustrielle.

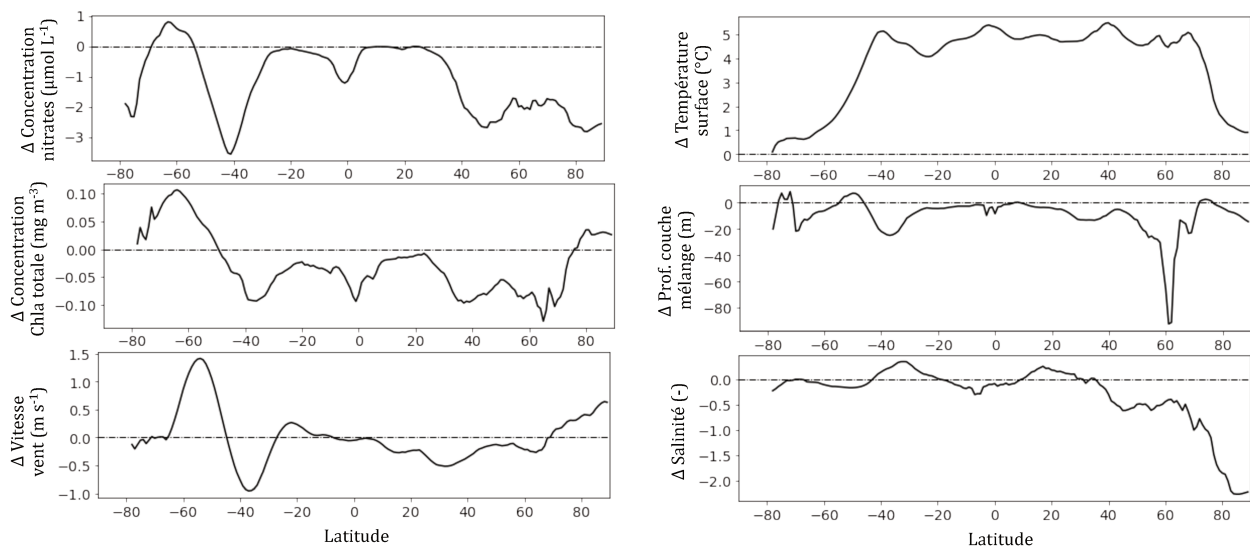


FIGURE 5.11 – Moyennes zonales des changements dans les variables biogéochimiques (concentration en nitrates et en Chla en surface de l’océan) et physiques (vitesse de vent, température de surface de l’océan, profondeur de la couche de mélange et salinité de surface) contrôlant les émissions de CO, isoprène et DMS entre les périodes préindustrielle (1861-1870) et future (2091-2100).

Aux hautes et moyennes latitudes (au-delà de 30°N et 30°S)

En moyenne zonale on retrouve bien aux hautes et moyennes latitudes l’augmentation des flux. On retrouve également bien l’augmentation de la température de l’océan de surface contribuant à augmenter les flux vers l’atmosphère par augmentation des vitesses d’échange. Dans l’hémisphère nord s’ajoute à cet effet de la température une augmentation des concentrations océaniques des gaz dissous en surface. Ces augmentations de concentrations ont néanmoins différentes causes :

- Au-delà de 75°N, une augmentation de la concentration en Chla induit une augmentation des productions phytoplanctoniques de gaz dissous et donc des concentrations. Cette augmentation de Chla est due à une meilleure disponibilité de la lumière, dans une région où la lumière limite généralement la croissance du phytoplancton [DONEY, 2006]. En effet avec le réchauffement climatique, l’augmentation des températures de surface conduit à une diminution de la profondeur de la couche de mélange et la surface de l’océan est alors plus stratifiée [STEINACHER et al., 2010]. Cela a pour effet de maintenir les communautés phytoplanctoniques dans une couche superficielle éclairée [DONEY, 2006]. L’augmentation des températures de surface conduit également à une fonte de la glace de mer et donc à une

meilleure pénétration de la lumière dans la colonne d'eau. Pour le CO, cela conduit également à une intensification de sa photoproduction.

- Entre 30°N et 75°N, les augmentations des concentrations ont des causes différentes selon le traceur considéré. Pour le CO, elle est due à une augmentation de la production sombre (dépendante de la température) à laquelle s'ajoute une augmentation de la photoproduction au-delà de 60°N. Pour l'isoprène, elle est due à une augmentation de la production par le phytoplancton (qui est dépendante de la température). La Chla diminue à ces latitudes, mais cela est surcompensé par une augmentation de la production par unité de Chla, due à l'augmentation de la température. Pour le DMS, un pic d'augmentation de concentration à 35°N est dû à une forte augmentation du rendement bactérien de conversion du DMSP dissout en DMS. L'augmentation du rendement est lui-même expliqué par une augmentation du stress bactérien lié à la diminution des concentrations de phosphates.

Dans l'hémisphère sud, les vents semblent jouer un rôle majeur sur les flux via une accélération des vitesses d'échange. En effet autour de 55°S sont observées en moyenne zonale de fortes augmentations des flux de CO, d'isoprène et de DMS (+0,17 mmol m⁻² an⁻¹, +6,38 μmol m⁻² an⁻¹ et +0,40 mmol m⁻² an⁻¹ respectivement) alors qu'au tour de 35°S sont observées des diminutions des flux pour les trois gaz. Ces augmentations et diminutions sont corrélées avec un décalage vers le sud du maximum d'intensité des vents (se traduisant par +1,3 m s⁻¹ autour de 55°S et -1,3 m s⁻¹ autour de 35°S). Le décalage d'intensité du maximum des vents pourrait également avoir des effets indirects sur les flux. Notamment, il induit une augmentation des concentrations en nutriments à 55°S par augmentation du mélange et inversement une diminution à 35°S. Cela conduit respectivement à une augmentation et une diminution de la Chla. Ces changements en Chla ne se répercutent néanmoins pas clairement sur les concentrations de surface en CO, isoprène et DMS.

Aux basses latitudes (entre 30°N et 30°S)

En moyenne zonale, on retrouve bien l'augmentation de la température de l'océan de surface, accélérant les vitesses d'échange et ainsi les flux vers l'atmosphère. Globalement, on retrouve également bien une diminution des concentrations océaniques en surface. Ces diminutions de concentrations peuvent être reliées à une diminution de la Chla et des concentrations en nutriments. En effet à ces latitudes, le phytoplancton est généralement

limité par la quantité de nutriments disponibles [DONEY, 2006], et est donc impacté par l'augmentation de température, qui intensifie la stratification et ainsi réduit l'apport de nutriments vers la surface [HENSON et al., 2016; STEINACHER et al., 2010]. La diminution de Chla est moins marquée au centre des gyres subtropicaux, où le phytoplancton subit déjà une forte limitation par les nutriments. Elle l'est davantage autour de l'équateur ainsi qu'au-delà de 30°N ou S en raison d'une extension des zones oligotrophes [HENSON et al., 2013].

Les diminutions des concentrations océaniques en surface présentent néanmoins de fortes hétérogénéités selon le traceur considéré et selon la latitude, en raison de différences dans les contrôles des processus biogéochimiques de production et de consommation. Cela aboutit à de grandes différences dans les changements des flux des trois traceurs.

- Pour l'isoprène, on observe une diminution de la concentration océanique, relativement bien corrélée à la diminution de Chla via l'unique source phytoplanctonique. La diminution est cependant moindre autour de 20°N, où un effet de la température sur le taux de production par unité de Chla compense la diminution de Chla. Au final, la diminution de concentration compense l'augmentation des vitesses d'échanges, résultant en une diminution des flux d'isoprène vers l'atmosphère, à l'exception d'une légère augmentation du flux à 20°N.
- Pour le CO₂, on observe une diminution de la concentration océanique au sud de 10°N. Celle-ci est due à la diminution de Chla, diminuant à la fois la production phytoplanctonique et la photoproduction (par diminution de la quantité de CDOM). Au nord de 10°N, on observe par contre une augmentation de la concentration, due à une augmentation de la production sombre. Au final, la diminution de concentration observée au sud de 10°N ne permet pas de compenser l'augmentation des vitesses d'échanges, résultant en une augmentation des flux de CO₂.
- Pour le DMS, on observe des diminutions et augmentations des concentrations océaniques. Autour de l'équateur, la concentration en surface augmente par une augmentation du rendement de conversion bactérien et par une diminution des consommations par photolyse et par les activités bactériennes. Autour de 10°N et S, la concentration diminue par diminution du rendement de conversion. Au final, les diminutions observées à 10°N et S sont justes suffisantes pour compenser l'augmentation des vitesses d'échanges, résultant en une diminution des flux

vers l'atmosphère. Néanmoins les flux sur l'ensemble des basses latitudes restent en moyenne inchangés.

5.6 Comparaison à d'autres études

L'impact du changement climatique sur les émissions océaniques n'a été étudié précédemment que pour le DMS. Certaines études projettent une augmentation des émissions de DMS à l'échelle globale [BOPP et al., 2003; CAMERON-SMITH et al., 2011; GABRIC et al., 2004; VALLINA et al., 2007], en accord avec l'augmentation projetée ici (+6,5%). Cependant, ces projections sont très contrastées en termes d'intensité d'augmentation des émissions puisqu'elles varient pour l'échelle globale de +1,2 à +50% (Fig. 5.12). Ces auteurs simulent également une forte variabilité spatiale des réponses au changement climatique avec une augmentation plus forte aux hautes latitudes, notamment dans l'océan Austral en raison de l'augmentation des vents et une augmentation faible ou une diminution des émissions aux tropiques et subtropiques. Ces résultats vont aussi dans le sens des projections réalisées ici. Certaines études projettent quant à elles une diminution globale des émissions. KLOSTER et al. [2007] par exemple projettent une diminution de 10% à l'échelle globale liée à une forte diminution des émissions entre 50 et 60°S à cause de conditions en lumière moins favorables au phytoplancton par augmentation de la profondeur de la couche de mélange. Enfin, des études réalisées en mésocosmes ont mis en évidence des diminutions de concentration en DMS lorsque le pH diminue [ARCHER et al., 2013; PARK et al., 2014; VOGT et al., 2008; WINGENTER et al., 2007]. Comme l'augmentation du CO₂ atmosphérique conduit à une acidification des océans [DONEY et al., 2012], cela pourrait impacter les émissions futures de DMS. Dans un modèle global de système Terre, SIX et al. [2013] ont représenté la concentration de DMS océanique comme une relation linéaire du pH, en se basant sur des expériences réalisées en mésocosmes par ARCHER et al. [2013]. Avec une telle relation, ils projettent une diminution de 18% des émissions de DMS à la fin du siècle par rapport à l'ère préindustrielle en utilisant le scénario de réchauffement SRES A1B. Utiliser ou non une relation au pH pour représenter la concentration océanique du DMS semble déterminer le signe du changement de flux à l'échelle globale. Les mécanismes impliqués dans la relation pH / DMS ne sont pas encore bien compris et il n'existe que des relations empiriques déterminées en laboratoire. Le module de DMS inclus dans PISCES, qui comprend une description plutôt mécaniste des proces-

sus sources et puits (avec par exemple une production phytoplanctonique de DMSP, une conversion bactérienne de DMS en DMSP, une destruction par photolyse, et des termes de régulation par les limitations en nutriments), ne prend pas en compte d'effet direct ou indirect du pH sur la concentration en DMS.

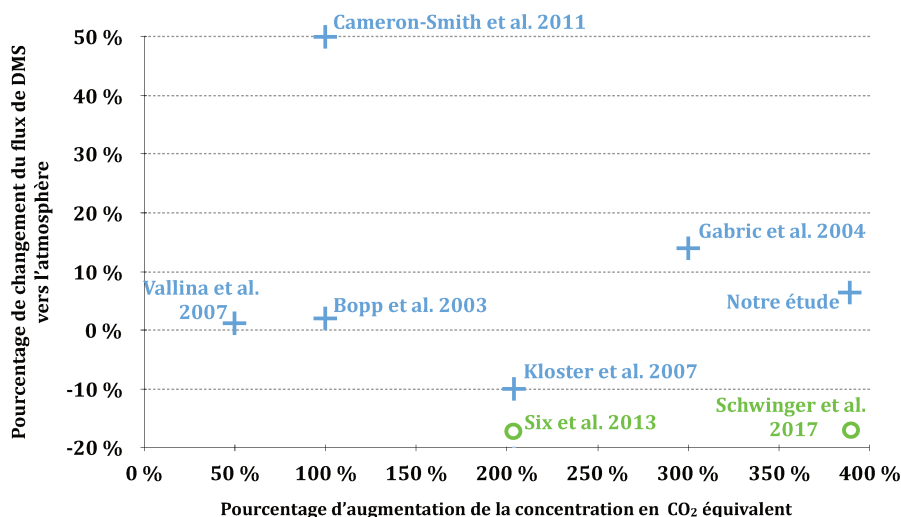


FIGURE 5.12 – Changements de flux de DMS projetés par différents auteurs en fonction de l'augmentation de la concentration en CO₂ équivalent. Un changement positif indique une augmentation du flux sous réchauffement climatique. Les cercles verts représentent les modèles dans lesquels la concentration en DMS est affectée par l'acidification de l'océan.

5.7 Incertitudes sur l'évolution future des flux

L'étude réalisée ici projette une augmentation des flux globaux de CO, isoprène et DMS vers l'atmosphère de +9,4%, +4,2% et +6,5% respectivement. Différents types d'incertitudes sont néanmoins associés à ces projections globales ainsi qu'à leur variabilité spatiale. Tout d'abord, des incertitudes liées à la variabilité interne du système climatique, qui est due à des processus non linéaires, des processus rétroactifs ou des processus périodiques [PAYNE et al., 2015]. On peut citer des processus induisant une variabilité interannuelle tels que le phénomène El Niño. La variabilité interne, calculée en l'absence de perturbation radiative et supposée non impactée par le changement climatique [FRÖLICHER et al., 2016], est de $\pm 0,77\%$ pour le CO, $\pm 1,25\%$ pour l'isoprène et $\pm 0,99\%$ pour le DMS. Elle est donc relativement faible, du moins à l'échelle globale, par rapport à l'augmentation des flux.

Ensuite, il existe des incertitudes liées au modèle, c'est-à-dire liées à la représentation des processus (structure des relations et choix des paramètres). Cela inclue les processus qui déterminent les concentrations océaniques des traceurs ainsi que ceux contrôlant les flux à l'interface (dont la relation température - vitesse d'échange pour laquelle nous avons montré ici une grande sensibilité au réchauffement climatique). Cela inclue également des processus qui influencent les variables physiques et biogéochimiques contrôlant les flux de gaz réactifs [BOPP et al., 2013; GATTUSO et al., 2015]. Par exemple, sous scénario RCP 8.5, les changements globaux de température de surface de l'océan et de productivité primaire nette entre les années 1986-2005 et 2076-2095 portent des incertitudes de $\pm 0,50^\circ\text{C}$ (autour d'une moyenne $+2,39^\circ\text{C}$) et de $\pm 2,37 \text{ Pg C an}^{-1}$ (autour d'une moyenne $-3,58 \text{ Pg C an}^{-1}$) respectivement [FRÖLICHER et al., 2016]. L'impact de ces incertitudes sur les projections de flux de gaz réactifs vers l'atmosphère n'a pas été étudié. Pour le DMS, les différences de projections réalisées par différents modèles (présentée en partie 5.6) donnent néanmoins une idée de ce type d'incertitude, même si les forçages climatiques utilisés peuvent être différents. Notamment, ils montrent qu'utiliser ou non une relation au pH pour représenter la concentration océanique de DMS tend à modifier le signe du changement de flux à l'échelle global. La gamme des estimations des flux de gaz réactifs vers l'atmosphère pour des périodes actuelles donne également une idée de l'incertitude liée au modèle dans les projections. Pour le DMS, les flux vers l'atmosphère estimés par 4 modèles 3-D globaux varient entre 20 et 31 Tg S an^{-1} [BOPP et al., 2008; BUITENHUIS et al., 2006; ELLIOTT, 2009; SIX et MAIER-REIMER, 2006]. LE CLAINCHE et al. [2010] a montré que ces 4 modèles divergent principalement par leur aptitude à représenter les maxima de DMS observés en été aux moyennes et basses latitudes, et que cette capacité est fortement dépendante de la représentation des liens entre les concentrations en DMS et DMSP et les variables environnementales. Pour le CO et l'isoprène, des tests de sensibilité aux paramètres et aux processus réalisés avec PISCES pour une année climatologique moyenne ont montré des gammes d'incertitudes élevées sur les flux vers l'atmosphère. Ils sont de 0,5 - 10,2 Tg C an^{-1} [CONTE et al., 2019] pour le CO (1,0 - 12,0 Tg C an^{-1} pour le reste de la littérature) et de 0,43 - 0,82 Tg C an^{-1} [CONTE et al., soumis] pour l'isoprène (0,1 - 11,6 Tg C an^{-1} pour le reste de la littérature).

Une dernière source d'incertitude sur les projections des émissions de gaz réactifs par l'océan provient du scénario de réchauffement utilisé, c'est-à-dire de l'intensité du forçage radiatif qui s'opérera d'ici à la fin du 21e siècle. Ce forçage dépendra des décisions

politiques présentes et futures qui impactent les émissions de gaz à effet de serre, ainsi que de facteurs sociaux et technologiques [FRÖLICHER *et al.*, 2016]. Le scénario RCP 8.5 utilisé ici est le plus fort en termes d'émissions de gaz à effet de serre. Il correspond à un forçage radiatif net de 8.5 W m^{-2} pour l'année 2100 et à une augmentation de la température moyenne à la surface de la Terre d'environ $+3,7 (\pm 0,7^\circ\text{C})$ par rapport à la période 1986-2005 [COLLINS *et al.*, 2013]. En comparaison, le scénario de réchauffement RCP 2.6, qui est associé à un effort important d'atténuation des émissions de gaz à effet de serre, correspond à un forçage radiatif net de $2,6 \text{ W m}^{-2}$ pour l'année 2100 et à une augmentation de la température moyenne à la surface de la Terre d'environ $+1,0 (\pm 0,4^\circ\text{C})$ [COLLINS *et al.*, 2013].

La figure 5.13 représente l'importance de ces différentes sources d'incertitudes pour les projections climatiques de température de surface de l'océan et de productivité primaire.

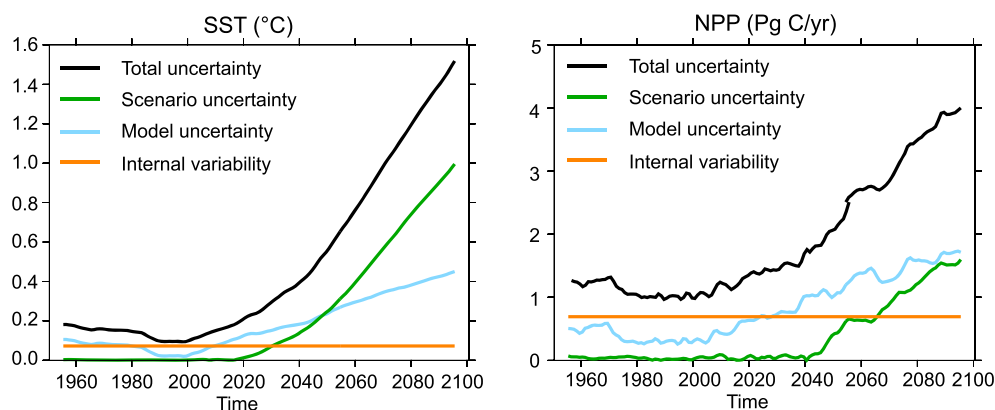


FIGURE 5.13 – Séries chronologiques de l'incertitude totale, de la variabilité interne du modèle et de l'incertitude de scénario dans les projections des changements annuels de température de surface de l'océan (gauche) et de productivité primaire (droite). *Extrait de FRÖLICHER *et al.* [2016].*

5.8 Impacts potentiels des changements d'émissions sur le climat et la chimie atmosphérique

Les COV dont l'isoprène et le DMS ont une importance pour la formation d'aérosols. Les aérosols formés à partir de composés organiques émis par l'océan agissent sur le climat en exerçant un forçage radiatif négatif (i.e. un refroidissement). Les augmentations

des émissions océaniques des deux COV projetées pour la fin du 21^e siècle pourraient donc contribuer à atténuer les effets du réchauffement climatique. Les augmentations sont néanmoins très modérées à l'échelle globale, malgré l'emploi d'un scénario de réchauffement fort (RCP 8.5) : +0,01 Tg C an⁻¹ (+4,2%) pour l'isoprène et +1,10 Tg S an⁻¹ (+6,5%) pour le DMS.

Pour le DMS, des études précédentes ont intégré les changements d'émissions océaniques dans des modèles atmosphériques afin d'évaluer la réponse du forçage radiatif [BOPP et al., 2004; SCHWINGER et al., 2017; SIX et al., 2013]. Une augmentation des flux de l'ordre de quelques pourcents à l'échelle globale, telle que nous projetons ici, ne semble impacter que très faiblement le forçage radiatif. Par exemple, l'augmentation globale des émissions de DMS de +0,76 Tg S an⁻¹ (soit +3%) projetée par BOPP et al. [2004] n'induit un changement que de -0,05 W m⁻², soit moins de 2% du forçage radiatif global induit par le réchauffement climatique (+3 W m⁻²) en considérant un doublement de la concentration en CO₂ atmosphérique (de 350 à 700 ppm). Les changements d'émissions des COV projetés dans notre étude présentent cependant de fortes hétérogénéités spatiales : avec des augmentations aux hautes et moyennes latitudes (pouvant dépasser les +100% localement, 5.6) et des diminutions sur le pourtour des gyres oligotrophes subtropicaux. Différents auteurs suggèrent qu'en raison de la forte variabilité spatiale et saisonnière des émissions de DMS et de leurs changements futurs, les changements d'émissions de DMS pourraient impacter significativement le forçage radiatif à des échelles spatio-temporelles plus restreintes ainsi que loin des sources anthropiques de composés soufrés [BOPP et al., 2004; GABRIC et al., 2004; VALLINA et al., 2007]. Par exemple, pour la zone de l'océan Austral où une forte augmentation de l'intensité des vents est attendue, BOPP et al. [2004] projettent jusqu'à -1,5 W m⁻² de forçage radiatif, avec en moyenne zonale une augmentation du flux de DMS qui est très comparable à l'augmentation que l'on projette dans notre étude (+0,4 mmol m⁻² an⁻¹). Il est intéressant de mentionner que SIX et al. [2013] et SCHWINGER et al. [2017], qui représentent le DMS océanique comme une fonction du pH, et qui projettent pour la fin du 21^e siècle des diminutions fortes des émissions (de presque -20% à l'échelle globale), ont montré que ces diminutions pouvaient significativement accentuer le forçage radiatif induit par le changement climatique, même à l'échelle globale. L'incertitude que l'on a actuellement sur les émissions de DMS limite donc fortement l'évaluation de l'impact des émissions futures sur le forçage radiatif.

Pour l'isoprène, il n'existe pas encore d'étude ayant évalué la réponse du forçage radiatif à des variations dans les sources océaniques dans un contexte de réchauffement climatique. Certains auteurs ont néanmoins représenté les émissions océaniques d'isoprène dans des modèles atmosphériques, et le fait que l'isoprène marin ait un impact significatif ou non sur la formation d'aérosols est encore débattu. Certains suggèrent que les sources océaniques sont trop faibles [ANTTILA et al., 2010; ARNOLD et al., 2009; MYRIOKEFALITAKIS et al., 2010]. Au contraire HU et al. [2013] ont montré que ces émissions pouvaient être localement et saisonnièrement augmentées de manière abrupte en raison d'efflorescences phytoplanctoniques et ainsi influencer de manière importante la formation d'aérosols organiques secondaires (AOS) à ces échelles spatio-temporelles. Si cela est avéré, les concentrations en aérosols pourraient être modifiées par un changement dans l'isoprène marin induit par le réchauffement climatique.

Les gaz réactifs émis par l'océan ont plus largement un impact sur la chimie atmosphérique se déroulant dans les zones océaniques. Leur concentration modifie les équilibres cinétiques entre réactions chimiques, notamment la capacité oxydante, et ainsi modifie le temps de vie d'autres gaz tel que le méthane qui est un gaz à effet de serre. Cette chimie au-dessus des océans est encore peu comprise et les gaz réactifs émis par l'océan sont encore peu étudiés au regard des sources continentales qui sont majoritaires pour de nombreux composés. Parmi elles les émissions par les plantes terrestres, qui représentent plus de 99% des émissions globales d'isoprène, et les émissions anthropiques (combustion d'énergies fossiles notamment) qui représentent plus de 99% de celles de CO. A l'échelle globale, les changements dans les émissions océaniques des gaz réactifs projetées pour la fin du 21^e siècle (de moins de 10% pour les trois traceurs), devraient peu influencer la chimie atmosphérique et le climat, au regard des changements attendus dans les émissions anthropiques de gaz à effet de serre, de gaz réactifs et de particules. Elles pourraient néanmoins influencer la chimie et la formation d'aérosols à des échelles régionales ou saisonnières, et au-dessus de zones océaniques éloignées des sources continentales. Il est dans tous les cas probablement trop tôt pour dire s'il y a un intérêt ou non à implémenter les émissions océaniques de ces composés dans les modèles de type système Terre ou dans des modèles atmosphériques, en raison des fortes incertitudes qui persistent encore sur les processus de production des composés dans la colonne d'eau et donc sur l'intensité des sources océaniques.

5.9 Conclusion

Dans ce chapitre a été évalué l'impact du changement climatique sur les émissions océaniques de CO, isoprène et DMS. A l'échelle globale, les émissions des trois traceurs augmentent entre les périodes préindustrielle (1861-1870) et future (2091-2100) : +0,37 Tg C an⁻¹ (+9,4%) pour le CO, +0,01 Tg C an⁻¹ (+4,2%) pour l'isoprène et +1,10 Tg S (+6,5%) an^e pour le DMS. Aux hautes et moyennes latitudes, elles augmentent respectivement de +0,18 Tg C an⁻¹ (+12,7%), +0,02 Tg C an⁻¹ (+19,7%) et 1,10 Tg C an⁻¹ (+14,7%). Aux basses latitudes, elles augmentent pour le CO : +0,18 Tg C an⁻¹ (+7,7%), diminuent pour l'isoprène : -0,01 Tg C an⁻¹ (-9,2%) et quasi inchangés pour le DMS : +0,004 Tg C an⁻¹ (+0,1%). Pour les trois traceurs, les changements d'émissions sont en grande partie dus à l'augmentation des vitesses d'échanges à l'interface, qui résulte à toutes les latitudes de l'augmentation de température, et localement (autour de 55°S) de l'augmentation d'intensité des vents. Les changements dans les facteurs biogéochimiques contrôlant les concentrations océaniques ont également une grande importance. Ils contribuent à augmenter les concentrations aux hautes et moyennes latitudes (par exemple par augmentation de la Chla en arctique) et contribuent à les faire diminuer aux basses latitudes (notamment par une diminution des activités phytoplanctoniques engendrées par l'extension des gyres oligotrophes). Les importances relatives des effets d'accélération des vitesses d'échanges et des effets d'augmentation ou de diminution des facteurs biogéochimiques sur les changements d'émissions varient néanmoins d'un gaz à l'autre, en raison des différences dans les termes de productions ou consommations dans la colonne d'eau (production sombre et photoproduction de CO, production bactérienne de DMS, effet de la température sur la production d'isoprène, des nutriments sur la production de DMS etc.).

Les projections réalisées ici présentent néanmoins des incertitudes, notamment au niveau de la représentation des processus qui contrôlent les concentrations océaniques et donc les émissions océaniques présentes et futures pour les trois composés. Par exemple, le fait d'intégrer ou non une relation entre DMS océanique et pH modifie largement les réponses des émissions futures de DMS au changement climatique et également sur le forçage radiatif induit. Des tests de sensibilité des émissions océaniques futures aux processus et paramètres du modèle permettraient d'évaluer ces incertitudes. Par ailleurs pour l'isoprène, les projections réalisées ne tiennent pas compte des émissions d'isoprène provenant de la microcouche de surface, qui sont susceptible d'être modifiées dans le futur

en raison de leur lien avec les activités biologiques en surface de l'océan. Il est ainsi difficile de dire si les émissions océaniques de ces trois composés réactifs devraient être intégrées dans des modèles de type système Terre, pour étudier de potentielles rétroactions climatiques. Leur impact sur leur climat sera en tout cas probablement très faible par rapport aux changements de forçage induit par les émissions continentales anthropiques, d'autant plus que les changements d'émissions projetés sont faibles. Il serait néanmoins intéressant d'intégrer les émissions océaniques de DMS, CO et isoprène dans des modèles atmosphériques afin d'étudier la chimie et la formation d'aérosol présentes et futures dans des zones océaniques éloignées des sources continentales.

Chapitre 6

Conclusion et perspectives

Cette thèse s'intègre dans une perspective plus large d'améliorer notre compréhension des interactions entre l'océan, la chimie atmosphérique et le climat, au travers des émissions de gaz réactifs par l'océan. Dans un premier temps, les dynamiques océaniques et les émissions vers l'atmosphère de monoxyde de carbone (CO) et d'isoprène, deux composés rapidement oxydés une fois émis dans l'atmosphère, ont été réévaluées. Dans un second temps, les réponses des émissions océaniques au changement climatique ont été étudiées : pour le CO, l'isoprène mais aussi pour le DMS. Le modèle de biogéochimie marine PISCES, qui permet des études de processus en 3-D et à une échelle globale, et qui est inclus dans le modèle de système Terre de l'IPSL, a été utilisé tout au long de ces travaux.

6.1 Les cycles océaniques du CO et de l'isoprène

Les sources et puits océaniques du CO et de l'isoprène ont été intégrés à PISCES, et des climatologies mensuelles des émissions vers l'atmosphère ont été produites. Celles-ci constituent les premières spatialisations des émissions se basant sur une représentation en 3-D des processus, et ne faisant pas appel à des données satellites pour le calcul des concentrations océaniques. Pour le CO, les émissions globales sont estimées à $4,0 \text{ Tg C an}^{-1}$ (Fig. 6.1), avec une dynamique spatiale qui reflète principalement celle de la source photochimique du CO océanique (fonction du CDOM et de l'intensité du rayonnement UV). Celle-ci contraste largement avec la distribution spatiale des émissions produite par

ERICKSON [1989] qui était la seule disponible depuis 30 ans pour les modélisateurs de la chimie atmosphérique. Pour l'isoprène, les émissions globales sont estimées à 0,66 Tg C an⁻¹, avec une dynamique spatiale qui reflète principalement celle de la source phytoplanctonique. Nous avons par ailleurs montré, pour les deux composés, l'importance de prendre en compte les effets de la circulation océanique pour modéliser les concentrations océaniques et donc les émissions.

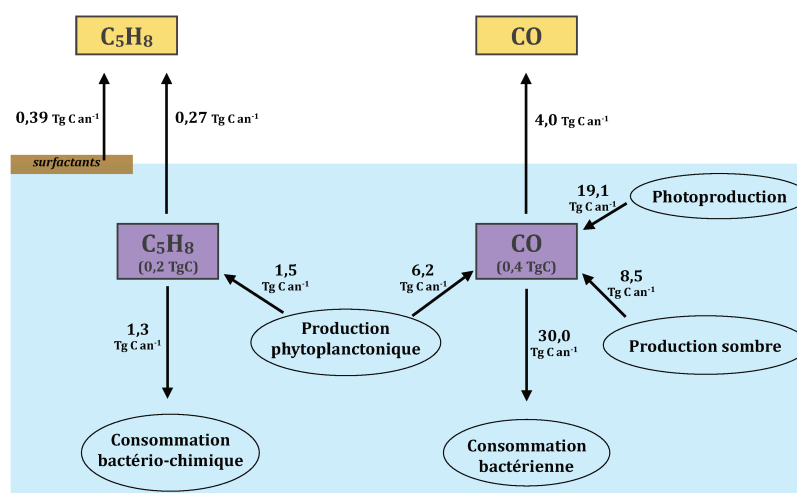


FIGURE 6.1 – Flux globaux des sources et puits océaniques de CO et isoprène (C₅H₈) simulés par PISCES [CONTE et al., 2019],[CONTE et al., soumis].

Importance des compilations de données in situ

Des concentrations océaniques en CO et isoprène mesurées in situ ont été compilées et traitées. Ces compilations regroupent pour chaque composé plusieurs centaines de points en surface de l'océan et une vingtaine de profils verticaux. Pour le CO, elle constitue la première compilation de données de concentrations dans l'océan disponibles depuis les 50 dernières années. Les données récoltées sont très parcellaires en termes de couvertures spatio-temporelles. Elles ont néanmoins été cruciales pour le développement des modules de CO et isoprène. Elles nous ont permis d'évaluer les concentrations simulées, mais aussi de mieux comprendre les cycles océaniques de ces deux composés. En particulier, elles nous ont permis :

1. De mieux comprendre les relations entre production phytoplanctonique d'isoprène et facteurs environnementaux. Nous avons notamment montré sur la base des données que la température de surface de l'océan est un facteur important et que les niveaux de lumière ne jouent qu'un rôle secondaire à l'échelle globale.

2. De mieux contraindre les cinétiques des puits océaniques. En effet, en connaissant les ordres de grandeurs des termes de production (même avec de fortes incertitudes) et en contraignant la gamme des concentrations océaniques avec des données, on a obtenu des informations sur les ordres de grandeurs des taux de pertes ($\sim 0,2 \text{ j}^{-1}$ pour la consommation bactérienne de CO et $\sim 0,02 \text{ j}^{-1}$ pour la perte biochimique d'isoprène).
3. De mieux contraindre les concentrations océaniques et donc les émissions vers l'atmosphère. Par exemple, sur la base sur de concentrations en isoprène simulées représentant la plupart des données de surface à un facteur 2 près, nous avons montré que les écarts entre les estimations des émissions «top-down» ($1,5\text{-}11,6 \text{ Tg C an}^{-1}$) et «bottom-up» ($0,1\text{-}1,2 \text{ Tg C an}^{-1}$) ne peuvent pas provenir uniquement des incertitudes que l'on a sur les termes sources et puits océaniques.
4. De faire des hypothèses concernant des processus qui pourraient être incorrectement représentés dans PISCES, ou tout simplement absents. Par exemple, les apports de CDOM par les rivières ou par la fonte de la glace de mer, qui pourraient expliquer les fortes sous-estimations des concentrations de CO obtenues en Arctique.

Incertitudes sur les processus

Des tests de sensibilité ont été effectués sur les paramètres et processus contrôlant les concentrations océaniques. Combinés à une synthèse bibliographique des connaissances actuelles et à l'utilisation des compilations de données, ces tests ont permis d'identifier d'importantes lacunes dans la compréhension des processus océaniques en jeu. Ces lacunes limitent notre capacité à représenter les cycles océaniques dans PISCES, générant des incertitudes dans les estimations réalisées. Il existe notamment des lacunes dans :

1. La compréhension des réactions photochimiques dans l'océan :
 - Qui constituent la principale voie de production du CO dans la colonne d'eau. En effet, nous avons montré que la photoproduction du CO varie d'un facteur 3 en fonction de la représentation du CDOM choisie. Ces incertitudes proviennent d'une faible connaissance de la nature et de la distribution de ce stock de matière organique.
 - Qui produisent de l'isoprène dans la microcouche de surface de l'océan. Une

faible connaissance de la nature des surfactants ainsi que de leur efficacité à produire de l'isoprène limite notre capacité à déterminer si ce processus est suffisant ou non pour expliquer les différences d'émissions effectuées par les approches «top-down» et «bottom-up».

2. La compréhension des voies de productions biologiques :

- Par le phytoplancton. En effet, les raisons pour lesquelles le phytoplancton produit du CO ou de l'isoprène sont encore très incertaines. Pour l'isoprène notamment, nous avons montré qu'il est difficile d'établir des paramétrisations robustes pour décrire les différences de productions d'un groupe phytoplanctonique à l'autre, ou en fonction de facteurs environnementaux.
- Par des bactéries. Celles-ci pourraient être à l'origine de la production dite « sombre » de CO. On en sait encore très peu sur cette voie de production qui a pour le moment été proposée uniquement pour expliquer des concentrations non nulles de CO mesurées sous la couche euphotique.

3. Les mécanismes et les cinétiques associés aux termes de pertes, aussi bien chimiques que biologiques. Ces termes ont été particulièrement peu étudiés bien qu'ils soient aussi importants que les termes de production pour estimer les concentrations et donc les émissions vers l'atmosphère.

6.2 Étude des impacts du changement climatique sur les émissions océaniques de CO, isoprène et DMS

Des simulations de 250 ans ont été réalisées avec PISCES forcé par des champs issus du modèle de système Terre IPSL-CM5A afin d'étudier l'impact du réchauffement climatique sur les émissions océaniques de CO, d'isoprène et de DMS (pour lequel un module était déjà disponible dans PISCES). Pour le CO et l'isoprène, cela constitue les premières émissions futures disponibles. Ces simulations ont révélé une augmentation des émissions des trois composés à l'échelle globale entre les périodes préindustrielle (1861-1870) et future (2091-2100) : +9,4% pour le CO, +4,2% pour l'isoprène et +6,5% pour le DMS. Pour les trois composés, les changements d'émissions résultent des changements dans :

- Les vitesses d'échanges à l'interface (dus aux augmentations de température de l'océan à toutes latitudes et d'intensité des vents localement).

- Les facteurs biogéochimiques qui contrôlent les concentrations océaniques. Ces derniers contribuent à augmenter les concentrations aux hautes et moyennes latitudes (par exemple par augmentation de la Chla en arctique), et à les diminuer aux basses latitudes (notamment par une diminution des activités phytoplanctoniques engendrées par l'extension des gyres oligotrophes).

Les projections réalisées présentent néanmoins d'importantes incertitudes, qui sont principalement dues aux lacunes dans notre compréhension des processus qui contrôlent les concentrations océaniques. Pour le CO et l'isoprène, ces lacunes ont été mises en évidence dans les conclusions précédentes. Pour le DMS, les lacunes concernent en particulier la compréhension des mécanismes de limitation des termes de production et de consommation en jeu dans les gyres oligotrophes, ainsi que la relation entre la concentration en DMS dissous et le pH.

6.3 Perspectives

Acquérir davantage de données expérimentales et in situ

Pour une meilleure compréhension des cycles océaniques du CO et de l'isoprène, mais aussi du DMS, des expériences supplémentaires en laboratoire ou mésocosmes sont à réaliser en priorité. Ces études devront porter spécifiquement sur :

- La caractérisation du CDOM et des surfactants, ainsi que sur leur efficacité à produire des composés réactifs lorsqu'ils sont soumis à un rayonnement.
- Les cinétiques des consommations chimiques et bactériennes.
- Les liens entre la production phytoplanctonique et les variables environnementales (température, lumière, nutriments, pH etc.)

L'acquisition de nouvelles données expérimentales, conjointement à l'acquisition de données in situ, permettront par la suite, par des études de modélisation similaires à celle réalisée lors de la thèse, de mieux contraindre l'intensité et la variabilité spatio-temporelle des émissions océaniques à l'échelle globale.

Il est important de mentionner qu'il serait aussi intéressant d'apporter des améliorations au modèle PISCES. Par exemple en développant un stock de matière organique labile à partir duquel la photoproduction pourrait s'opérer, en représentant explicitement

les cycles diurnes, ou encore l'arrivée de matières organiques par les rivières. Néanmoins, ces développements ne permettront pas à eux seuls de diminuer nos incertitudes.

Réaliser des études complémentaires avec PISCES

Les cycles océaniques des composés réactifs ont été étudiés lors de ma thèse en 3-D et à l'échelle globale. Les analyses se sont focalisées presque uniquement sur des sorties climatologiques. PISCES permet de réaliser des études très variées en termes d'échelles spatiales et temporelles. Il serait par exemple intéressant par la suite :

- D'étudier les termes sources et puits océaniques en 1-D. A l'aide de données in situ, cela permettrait de comprendre les processus plus finement en un point et de tester plus facilement de nouvelles paramétrisations. Par exemple, il serait possible de tester des paramétrisations simples d'apports de CDOM depuis la fonte de la glace de mer et de réévaluer les concentrations simulées avec les données de CO disponibles pour l'Arctique.
- D'étudier les termes sources et puits océaniques à des échelles régionales et avec une résolution spatiale plus fine. Cela permettrait par exemple d'améliorer la représentation des émissions en zones côtières, et de procéder à une réévaluation des concentrations simulées dans ces zones.
- D'étudier la variabilité interannuelle des cycles océaniques du CO et de l'isoprène en utilisant les simulations de 250 ans réalisées. Cela permettrait d'étudier les influences de phénomènes périodiques tels que El Niño sur les émissions, ou encore de voir si l'évaluation contre les données in situ en serait améliorée ou non.

Il serait par ailleurs intéressant d'étendre le travail effectué au cours de cette thèse à d'autres composés d'intérêt pour la chimie atmosphérique, tels que les composés halogénés ou oxygénés. Cela permettrait de disposer dans PISCES d'un module générique à ces composés, et de les étudier conjointement dans un contexte de changement climatique ou à plus long terme dans le cadre d'un couplage au modèle de système Terre de l'ISPL.

Étudier l'oxydation ultérieure des composés dans l'atmosphère

Une des finalités des travaux de la thèse est naturellement d'intégrer les cartes d'émissions de CO et d'isoprène produites à un modèle de chimie atmosphérique tel qu'INCA, qui est également intégré au modèle de système Terre de l'IPSL. Cela permettrait d'étu-

dier l'oxydation ultérieure des composés dans l'atmosphère et de connaître leur importance pour la capacité oxydante et la formation d'aérosol. Pour le CO il sera ainsi intéressant de voir comment la chimie atmosphérique est modifiée par l'utilisation de nos cartes d'émission par rapport à l'utilisation des cartes d'ERICKSON [1989] qui étaient jusqu'alors les seules disponibles.

Nous avons étudié la réponse des émissions océaniques de CO, isoprène et DMS au réchauffement climatique (sous le scénario RCP8.5). Ces travaux sont une 1^e étape vers l'étude des rétroactions climatiques impliquant les gaz réactifs émis par l'océan. Celle-ci pourrait être réalisée en intégrant les émissions produites au modèle de système Terre de l'IPSL. Les réponses au changement climatique sont relativement faibles. Nous avons vu pour le DMS qu'à l'échelle globale, l'augmentation des émissions pourrait être trop faible pour impacter significativement le bilan radiatif global. De manière locale et saisonnière, les changements d'émissions de DMS pourraient par contre avoir un impact sur la couverture nuageuse. Globalement, les changements dans les émissions océaniques de CO, isoprène et DMS sont attendues d'être faibles par rapport aux changements de forçage induit par les émissions anthropiques. Elles pourraient néanmoins être importantes pour réguler des variations du climat au-dessus de l'océan ouvert.

Bibliographie

- ALTARATZ, O., I. KOREN, L. REMER et E. HIRSCH. 2014, «Review: Cloud invigoration by aerosols—coupling between microphysics and dynamics», vol. 140-141, doi:[10.1016/j.atmosres.2014.01.009](https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2014.01.009), p. 38–60. 17, 117
- ALVAREZ, L. A., D. A. EXTON, K. N. TIMMIS, D. J. SUGGETT et T. J. MCGENITY. 2009, «Characterization of marine isoprene-degrading communities», vol. 11, n° 12, p. 3280–3291. 11, 15
- ANDREAE, M. et D. ROSENFELD. 2008, «Aerosol–cloud–precipitation interactions. part 1. the nature and sources of cloud-active aerosols», vol. 89, n° 1, doi:[10.1016/j.earscirev.2008.03.001](https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2008.03.001), p. 13–41. 18
- ANDREAE, M. O. et R. J. FERREK. 1992, «Photochemical production of carbonyl sulfide in seawater and its emission to the atmosphere», *Global Biogeochemical Cycles*, vol. 6, n° 2, p. 175–183. 11, 15, 19
- ANGELINO, S., D. T. SUESS et K. A. PRATHER. 2001, «Formation of aerosol particles from reactions of secondary and tertiary alkylamines: Characterization by aerosol time-of-flight mass spectrometry», *Environmental science & technology*, vol. 35, n° 15, p. 3130–3138. 18
- ANTTILA, T., B. LANGMANN, S. VARGHESE et C. O'DOWD. 2010, «Contribution of isoprene oxidation products to marine aerosol over the north-east atlantic», *Advances in Meteorology*, vol. 2010. 145
- ARCHER, S., S. KIMMANCE, J. STEPHENS, F. HOPKINS, R. BELLERBY, K. G. SCHULZ, J. PIONTEK et A. ENGEL. 2013, «Contrasting responses of dms and dmSP to ocean acidification in arctic waters», *Biogeosciences (BG)*, vol. 10, p. 1893–1908. 140
- ARCHER, S. D., F. J. GILBERT, J. I. ALLEN, J. BLACKFORD et P. D. NIGHTINGALE. 2004, «Modelling of the seasonal patterns of dimethylsulphide production and fate during 1989 at a site in the north sea», *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, vol. 61, n° 5, doi:[10.1139/f04-028](https://doi.org/10.1139/f04-028), p. 765–787. 41
- ARCHIBALD, A. T., M. C. COOKE, S. R. UTEMBE, D. E. SHALLCROSS, R. G. DERWENT et M. E. JENKIN. 2010, «Impacts of mechanistic changes on HO_x formation and recycling in the oxidation of isoprene», vol. 10, n° 17, doi:[10.5194/acp-10-8097-2010](https://doi.org/10.5194/acp-10-8097-2010), p. 8097–8118. 20
- ARNETH, A., R. MONSON, G. SCHURGERS, Ü. NIINEMETS et P. PALMER. 2008, «Why are estimates of global terrestrial isoprene emissions so similar (and why is this not so for monoterpenes)?», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 8, n° 16, p. 4605–4620. 73

- ARNOLD, S. R., D. V. SPRACKLEN, J. WILLIAMS, N. YASSAA, J. SCIARE, B. BONSAANG, V. GROS, I. PEEKEN, A. C. LEWIS, S. ALVAIN et OTHERS. 2009, «Evaluation of the global oceanic isoprene source and its impacts on marine organic carbon aerosol», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 9, n° 4, p. 1253–1262. URL <http://www.atmos-chem-phys.net/9/1253/2009/acp-9-1253-2009.pdf>. 11, 18, 20, 73, 145
- ASTM, G. -. 2012, «Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface, ASTM International, West Conshohocken, PA», URL www.astm.org. 31
- ATKINSON, R. et J. AREY. 2003, «Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds : a review», vol. 37, doi:10.1016/S1352-2310(03)00391-1, p. 197–219. 16
- AUMONT, O. et L. BOPP. 2006, «Globalizing results from ocean in situ iron fertilization studies», *Global Biogeochemical Cycles*, vol. 20, n° 2, doi:10.1029/2005GB002591, p. n/a–n/a. 25
- AUMONT, O., C. ETHÉ, A. TAGLIABUE, L. BOPP et M. GEHLEN. 2015, «PISCES-v2 : an ocean biogeochemical model for carbon and ecosystem studies», *Geoscientific Model Development*, vol. 8, n° 8, doi:10.5194/gmd-8-2465-2015, p. 2465–2513. 20, 25, 28, 30, 42, 43, 121, 124
- AYERS, G. et J. GRAS. 1991, «Seasonal relationship between cloud condensation nuclei and aerosol methanesulphonate in marine air», *Nature*, vol. 353, n° 6347, p. 834. 17
- AYERS, G., M. KEYWOOD et J. GRAS. 1999, «Teom vs. manual gravimetric methods for determination of pm_{2.5} aerosol mass concentrations», *Atmospheric Environment*, vol. 33, n° 22, p. 3717–3721. 17
- BATES, T. S., K. C. KELLY, J. E. JOHNSON et R. H. GAMMON. 1995, «Regional and seasonal variations in the flux of oceanic carbon monoxide to the atmosphere», *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, vol. 100, n° D11, p. 23 093–23 101. 11, 16, 45
- BEHRENFELD, M. J., R. T. O'MALLEY, D. A. SIEGEL, C. R. MCCLAIN, J. L. SARMIENTO, G. C. FELDMAN, A. J. MILLIGAN, P. G. FALKOWSKI, R. M. LETELIER et E. S. BOSS. 2006, «Climate-driven trends in contemporary ocean productivity», vol. 444, n° 7120, doi:10.1038/nature05317, p. 752–755. 21
- BELL, N., L. HSU, D. J. JACOB, M. SCHULTZ, D. BLAKE, J. BUTLER, D. KING, J. LOBERT et E. MAIER-REIMER. 2002, «Methyl iodide : Atmospheric budget and use as a tracer of marine convection in global models», *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, vol. 107, n° D17, p. ACH–8. 11
- BELVISO, S., I. MASOTTI, A. TAGLIABUE, L. BOPP, P. BROCKMANN, C. FICHOT, G. CANIAUX, L. PRIEUR, J. RAS, J. UITZ, H. LOISEL, D. DESSAILLY, S. ALVAIN, N. KASAMATSU et M. FUKUCHI. 2012, «DMS dynamics in the most oligotrophic subtropical zones of the global ocean», *Biogeochemistry*, vol. 110, n° 1-3, doi:10.1007/s10533-011-9648-1, p. 215–241. 11, 14, 20, 38, 124
- BONSAANG, B., C. POLLE et G. LAMBERT. 1992, «Evidence for marine production of isoprene», *Geophysical Research Letters*, vol. 19, n° 11, doi:10.1029/92GL00083, p. 1129–1132, ISSN 00948276. 11, 73

-
- BOOGE, D., C. A. MARANDINO, C. SCHLUNDT, P. I. PALMER, M. SCHLUNDT, E. L. ATLAS, A. BRACHER, E. S. SALTZMAN et D. W. R. WALLACE. 2016, «Can simple models predict large-scale surface ocean isoprene concentrations?», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 16, n° 18, doi:10.5194/acp-16-11807-2016, p. 11 807–11 821. 11, 18, 20, 73
- BOPP, L., O. AUMONT, S. BELVISO et S. BLAIN. 2008, «Modelling the effect of iron fertilization on dimethylsulphide emissions in the southern ocean», *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, vol. 55, n° 5-7, p. 901–912. URL <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2007.12.002>. 20, 38, 142
- BOPP, L., O. AUMONT, S. BELVISO et P. MONFRAY. 2003, «Potential impact of climate change on marine dimethyl sulfide emissions», vol. 55, n° 1, doi:10.3402/tellusb.v55i1.16359, p. 11–22. 22, 118, 140
- BOPP, L., O. BOUCHER, O. AUMONT, S. BELVISO, J.-L. DUFRESNE, M. PHAM et P. MONFRAY. 2004, «Will marine dimethylsulfide emissions amplify or alleviate global warming? a model study», *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, vol. 61, n° 5, p. 826–835. 144
- BOPP, L., L. RESPLANDY, J. C. ORR, S. C. DONEY, J. P. DUNNE, M. GEHLEN, P. HALLORAN, C. HEINZE, T. ILYINA, R. SÉFÉRIAN, J. TJIPUTRA et M. VICHI. 2013, «Multiple stressors of ocean ecosystems in the 21st century : projections with CMIP5 models», vol. 10, n° 10, doi:10.5194/bg-10-6225-2013, p. 6225–6245. 21, 124, 142
- BOUCHER, O., D. RANDALL, P. ARTAXO, C. BRETHERTON, G. FEINGOLD, P. FORSTER, V.-M. KERMINEN, Y. KONDO, H. LIAO, U. LOHMANN et al.. 2013, «Clouds and aerosols», dans *Climate change 2013 : the physical science basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, p. 571–657. 11
- BOUILLON, R. C. et W. L. MILLER. 2004, «Determination of apparent quantum yield spectra of dms photodegradation in an in situ iron-induced Northeast Pacific Ocean bloom», *Geophysical Research Letters*, vol. 31, n° 6, doi:10.1029/2004GL019536. 41
- BRÉVIERE, E. 2016, «Solas 2015-2025 : Science plan and organisation», *Kiel, Germany*. 13, 16
- BROADGATE, W. J., P. S. LISS et S. A. PENKETT. 1997, «Seasonal emissions of isoprene and other reactive hydrocarbon gases from the ocean», *Geophysical Research Letters*, vol. 24, n° 21, p. 2675–2678. 11
- BRÜGGEMANN, M., N. HAYECK et C. GEORGE. 2018, «Interfacial photochemistry at the ocean surface is a global source of organic vapors and aerosols», *Nature Communications*, vol. 9, n° 1, doi:10.1038/s41467-018-04528-7. 15, 37
- BUITENHUIS, E., C. LE QUÉRÉ, O. AUMONT, G. BEAUGRAND, A. BUNKER, A. HIRST, T. IKEDA, T. O'BRIEN, S. PIONTKOVSKI et D. STRAILE. 2006, «Biogeochemical fluxes through mesozooplankton», *Global Biogeochemical Cycles*, vol. 20, n° 2. 142
- BURKHOLDER, J. B., J. CURTIUS, A. R. RAVISHANKARA et E. R. LOVEJOY. 2004, «Laboratory studies of the homogeneous nucleation of iodine oxides», vol. 4, n° 1, doi:10.5194/acp-4-19-2004, p. 19–34. 18

- BUTLER, J. H., D. B. KING, J. M. LOBERT, S. A. MONTZKA, S. A. YVON-LEWIS, B. D. HALL, N. J. WARWICK, D. J. MONDEEL, M. AYDIN et J. W. ELKINS. 2007, «Oceanic distributions and emissions of short-lived halocarbons», *Global biogeochemical cycles*, vol. 21, n° 1. 11
- CAMERON-SMITH, P., S. ELLIOTT, M. MALTRUD, D. ERICKSON et O. WINGENTER. 2011, «Changes in dimethyl sulfide oceanic distribution due to climate change : OCEANIC DMS AND CLIMATE CHANGE», vol. 38, n° 7, doi:[10.1029/2011GL047069](https://doi.org/10.1029/2011GL047069). 22, 140
- CARLTON, A. G., B. J. TURPIN, H.-J. LIM, K. E. ALTIERI et S. SEITZINGER. 2006, «Link between isoprene and secondary organic aerosol (SOA) : Pyruvic acid oxidation yields low volatility organic acids in clouds», vol. 33, n° 6, doi:[10.1029/2005GL025374](https://doi.org/10.1029/2005GL025374), p. L06 822. 18
- CARPENTER, L. et P. LISS. 2000, «On temperate sources of bromoform and other reactive organic bromine gases», *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, vol. 105, n° D16, p. 20 539–20 547. 15
- CARPENTER, L. J., S. D. ARCHER et R. BEALE. 2012, «Ocean-atmosphere trace gas exchange», *Chemical Society Reviews*, vol. 41, n° 19, doi:[10.1039/c2cs35121h](https://doi.org/10.1039/c2cs35121h), p. 6473. 11
- CARSLAW, K. S., O. BOUCHER, D. V. SPRACKLEN, G. W. MANN, J. G. L. RAE, S. WOODWARD et M. KULMALA. 2010, «A review of natural aerosol interactions and feedbacks within the earth system», vol. 10, n° 4, p. 1701–1737. 18, 119
- CHARLSON, R. J., J. E. LOVELOCK, M. O. ANDREAE et S. G. WARREN. 1987, «Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate», vol. 326, n° 6114, doi:[10.1038/326655a0](https://doi.org/10.1038/326655a0), p. 655–661. 9, 118
- CHIN, M. et D. J. JACOB. 1996, «Anthropogenic and natural contributions to tropospheric sulfate : A global model analysis», *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, vol. 101, n° D13, p. 18 691–18 699. 17
- CICERONE, R. 1988, «How has the atmospheric concentration of co changed», *The changing atmosphere*, p. 49–61. 45
- CIURARU, R., L. FINE, M. V. PINXTEREN, B. D'ANNA, H. HERRMANN et C. GEORGE. 2015, «Unravelling new processes at interfaces : photochemical isoprene production at the sea surface», *Environmental science & technology*, vol. 49, n° 22, p. 13 199–13 205. 11, 30
- CLAEYS, M. 2004, «Formation of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene», vol. 303, n° 5661, doi:[10.1126/science.1092805](https://doi.org/10.1126/science.1092805), p. 1173–1176. 18, 119
- CLARKE, A. D., S. FREITAG, R. M. C. SIMPSON, J. G. HUDSON, S. G. HOWELL, V. L. BREKHOVSKIKH, T. CAMPOS, V. N. KAPUSTIN et J. ZHOU. 2013, «Free troposphere as a major source of CCN for the equatorial pacific boundary layer : long-range transport and teleconnections», vol. 13, n° 15, doi:[10.5194/acp-13-7511-2013](https://doi.org/10.5194/acp-13-7511-2013), p. 7511–7529. 18
- COLLINS, M., R. KNUTTI, J. ARBLASTER, J.-L. DUFRESNE, T. FICHEFET, P. FRIEDLINGSTEIN, X. GAO, W. J. GUTOWSKI, T. JOHNS, G. KRINNER et al.. 2013, «Long-term climate change : projections, commitments and

-
- irreversibility», dans *Climate Change 2013-The Physical Science Basis : Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, p. 1029–1136. 143
- CONTE, L., S. SZOPA, O. AUMONT, V. GROS et L. BOPP. soumis, «Sources and sinks of isoprene in the global open ocean : simulated patterns and emissions to the atmosphere», *JGR Oceans*. 73, 123, 124, 142, 150
- CONTE, L., S. SZOPA, R. SÉFÉRIAN et L. BOPP. 2019, «The oceanic cycle of carbon monoxide and its emissions to the atmosphere», *Biogeosciences*, vol. 16, n° 4, p. 881–902. 11, 45, 123, 124, 142, 150
- CRUTZEN, P. J. 1974, «Photochemical reactions initiated by and influencing ozone in unpolluted tropospheric air», *Tellus*, vol. 26, n° 1-2, p. 47–57. 16, 45
- DAWSON, M. L., M. E. VARNER, V. PERRAUD, M. J. EZELL, R. B. GERBER et B. J. FINLAYSON-PITTS. 2012, «Simplified mechanism for new particle formation from methanesulfonic acid, amines, and water via experiments and ab initio calculations», vol. 109, n° 46, doi:10.1073/pnas.1211878109, p. 18719–18724. 17
- DIXON, J., R. BEALE et P. NIGHTINGALE. 2011, «Rapid biological oxidation of methanol in the tropical atlantic : significance as a microbial carbon source», *Biogeosciences*, vol. 8, n° 9, p. 2707–2716. 15
- DONEY, S., L. BOPP et M. LONG. 2014, «Historical and future trends in ocean climate and biogeochemistry», vol. 27, n° 1, doi:10.5670/oceanog.2014.14, p. 108–119. 21
- DONEY, S. C. 2006, «Oceanography : Plankton in a warmer world», *Nature*, vol. 444, n° 7120, p. 695. 137, 139
- DONEY, S. C., M. RUCKELSHAUS, J. EMMETT DUFFY, J. P. BARRY, F. CHAN, C. A. ENGLISH, H. M. GALINDO, J. M. GREBMEIER, A. B. HOLLOWED, N. KNOWLTON, J. POLOVINA, N. N. RABALAIS, W. J. SYDEMAN et L. D. TALLEY. 2012, «Climate change impacts on marine ecosystems», vol. 4, n° 1, doi:10.1146/annurev-marine-041911-111611, p. 11–37. 21, 140
- DUFRESNE, J.-L., M.-A. FOUJOLS, S. DENVIL, A. CAUBEL, O. MARTI, O. AUMONT, Y. BALKANSKI, S. BEKKI, H. BELLENGER, R. BENSHILA, S. BONY, L. BOPP, P. BRACONNOT, P. BROCKMANN, P. CADULE, F. CHERUY, F. CODRON, A. COZIC, D. CUGNET, N. DE NOBLET, J.-P. DUVEL, C. ETHÉ, L. FAIRHEAD, T. FICHEFET, S. FLAVONI, P. FRIEDLINGSTEIN, J.-Y. GRANDPEIX, L. GUEZ, E. GUILYARDI, D. HAUGLUSTAINE, F. HOURDIN, A. IDELKADI, J. GHATTAS, S. JOUSSAUME, M. KAGEYAMA, G. KRINNER, S. LABETOUILLE, A. LAHELLEC, M.-P. LEFEBVRE, F. LEFEBVRE, C. LEVY, Z. X. LI, J. LLOYD, F. LOTT, G. MADEC, M. MANCIP, M. MARCHAND, S. MASSON, Y. MEURDESOF, J. MIGNOT, I. MUSAT, S. PAROUTY, J. POLCHER, C. RIO, M. SCHULZ, D. SWINGEDOUW, S. SZOPA, C. TALANDIER, P. TERRAY, N. VIOVY et N. VUICHARD. 2013, «Climate change projections using the IPSL-CM5 Earth System Model : from CMIP3 to CMIP5», *Climate Dynamics*, vol. 40, n° 9-10, doi:10.1007/s00382-012-1636-1, p. 2123–2165. 43, 119, 120
- DUNCAN, B., J. LOGAN, I. BEY, I. MEGRETSKAIA, R. YANTOSCA, P. NOVELLI, N. B. JONES et C. RINSLAND. 2007, «Global budget of co, 1988–1997 : Source estimates and validation with a global model», *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, vol. 112, n° D22. 11

- ELLIOTT, S. 2009, «Dependence of dms global sea-air flux distribution on transfer velocity and concentration field type», *Journal of Geophysical Research : Biogeosciences*, vol. 114, n° G2. 142
- EPPLEY, R. W. 1972, «Temperature and phytoplankton growth in the sea», *Fish. bull.*, vol. 70, n° 4, p. 1063–1085. 27
- ERICKSON, D. J. 1989, «Ocean to atmosphere carbon monoxide flux : Global inventory and climate implications», *Global Biogeochemical Cycles*, vol. 3, n° 4, p. 305–314. 20, 45, 46, 150, 155
- FACCHINI, M. C., S. DECESARI, M. RINALDI, C. CARBONE, E. FINESSI, M. MIRCEA, S. FUZZI, F. MORETTI, E. TAGLIAVINI, D. CEBURNIS et C. D. O'DOWD. 2008, «Important source of marine secondary organic aerosol from biogenic amines», vol. 42, n° 24, doi:10.1021/es8018385, p. 9116–9121. 18
- FICHOT, C. G. et W. L. MILLER. 2010, «An approach to quantify depth-resolved marine photochemical fluxes using remote sensing : Application to carbon monoxide (CO) photoproduction», *Remote Sensing of Environment*, vol. 114, n° 7, doi:10.1016/j.rse.2010.01.019, p. 1363–1377. 11, 30, 31
- FIGHN, A., B. QUACK, H. HEPACH, S. FUHLBRÜGGE, S. TEGTMEIER, M. TOOHEY, E. ATLAS et K. KRÜGER. 2017, «Delivery of halogenated very short-lived substances from the west indian ocean to the stratosphere during the asian summer monsoon», vol. 17, n° 11, doi:10.5194/acp-17-6723-2017, p. 6723–6741. 17, 21
- FIGHN, A., B. QUACK, I. STEMMLER, F. ZISKA et K. KRÜGER. 2018, «Importance of seasonally resolved oceanic emissions for bromoform delivery from the tropical indian ocean and west pacific to the stratosphere», vol. 18, n° 16, doi:10.5194/acp-18-11973-2018, p. 11 973–11 990. 11, 21
- FLYNN, K. J. et M. J. FASHAM. 2003, «Operation of light–dark cycles within simple ecosystem models of primary production and the consequences of using phytoplankton models with different abilities to assimilate n in darkness», *Journal of plankton research*, vol. 25, n° 1, p. 83–92. 30
- FRÖLICHER, T. L., K. B. RODGERS, C. A. STOCK et W. W. CHEUNG. 2016, «Sources of uncertainties in 21st century projections of potential ocean ecosystem stressors», *Global Biogeochemical Cycles*, vol. 30, n° 8, p. 1224–1243. 141, 142, 143
- GABRIC, A., R. SIMÓ, R. CROPP, A. HIRST et J. DACHS. 2004, «Modeling estimates of the global emission of dimethylsulfide under enhanced greenhouse conditions», *Global Biogeochemical Cycles*, vol. 18, n° 2. 118, 140, 144
- GANTT, B., N. MESKHIDZE et D. KAMYKOWSKI. 2009, «A new physically-based quantification of marine isoprene and primary organic aerosol emissions.», *Atmospheric Chemistry & Physics*, vol. 9, n° 14. 73
- GATTUSO, J.-P., A. MAGNAN, R. BILLÉ, W. W. CHEUNG, E. L. HOWES, F. JOOS, D. ALLEMAND, L. BOPP, S. R. COOLEY, C. M. EAKIN et al.. 2015, «Contrasting futures for ocean and society from different anthropogenic co2 emissions scenarios», *Science*, vol. 349, n° 6243, p. aac4722. 142

-
- GEIDER, R. J., H. L. MACINTYRE et T. M. KANA. 1996, «A dynamic model of photoadaptation in phytoplankton», *Limnology and Oceanography*, vol. 41, n° 1, p. 1–15. URL <https://doi.org/10.4319/lo.1996.41.1.0001>. 28
- GROS, V., I. PEEKEN, K. BLUHM, E. ZÖLLNER, R. SARDA-ESTEVE et B. BONSAANG. 2009, «Carbon monoxide emissions by phytoplankton : evidence from laboratory experiments», vol. 6, n° 5, doi:10.1071/EN09020, p. 369. 11, 15
- GUENTHER, A., N. HEWITT, D. ERICKSON, R. FALL, C. GERON, T. GRAEDEL, P. HARLEY, L. KLINGER, M. LERDAU, W. MCKAY et al.. 1995, «Zimmerman., p. : A global model of natural volatile organic compound emissions», *J. Geophys. Res.*, vol. 100, p. 8873–8892. 11
- GUENTHER, A., T. KARL, P. HARLEY, C. WIEDINMYER, P. PALMER et C. GERON. 2006, «Estimates of global terrestrial isoprene emissions using megan (model of emissions of gases and aerosols from nature)», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 6, n° 11, p. 3181–3210. 73
- HACKENBERG, S. C., S. J. ANDREWS, R. AIRS, S. R. ARNOLD, H. A. BOUMAN, R. J. W. BREWIN, R. J. CHANCE, D. CUMMINGS, G. DALL'OLMO, A. C. LEWIS, J. K. MINAEIAN, K. M. REIFEL, A. SMALL, G. A. TARRAN, G. H. TILSTONE et L. J. CARPENTER. 2017, «Potential controls of isoprene in the surface ocean : Isoprene Controls in the Surface Ocean», *Global Biogeochemical Cycles*, doi:10.1002/2016GB005531. 11
- HANSELL, D. A., C. A. CARLSON, D. J. REPETA et R. SCHLITZER. 2009, «Dissolved organic matter in the ocean : A controversy stimulates new insights», *Oceanography*, vol. 22, n° 4, p. 202–211. 30
- HARE, J. E., C. W. FAIRALL, W. R. MCGILLIS, J. B. EDSON, B. WARD et R. WANNINKHOF. 2004, «Evaluation of the national oceanic and atmospheric administration/coupled-ocean atmospheric response experiment (NOAA/COARE) air-sea gas transfer parameterization using GasEx data», vol. 109, doi:10.1029/2003JC001831. 13
- HENSON, S., H. COLE, C. BEAULIEU et A. YOOL. 2013, «The impact of global warming on seasonality of ocean primary production», vol. 10, n° 6, doi:10.5194/bg-10-4357-2013, p. 4357–4369. 22, 139
- HENSON, S. A., C. BEAULIEU et R. LAMPITT. 2016, «Observing climate change trends in ocean biogeochemistry : when and where», vol. 22, n° 4, doi:10.1111/gcb.13152, p. 1561–1571. 21, 124, 139
- HOLLOWAY, T., H. LEVY et P. KASIBHATLA. 2000, «Global distribution of carbon monoxide», *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, vol. 105, n° D10, p. 12 123–12 147. 11
- HU, Q.-H., Z.-Q. XIE, X.-M. WANG, H. KANG, Q.-F. HE et P. ZHANG. 2013, «Secondary organic aerosols over oceans via oxidation of isoprene and monoterpenes from arctic to antarctic», *Scientific reports*, vol. 3, p. 2280. 73, 145
- HUEBERT, B., B. BLOMQUIST, M. YANG, S. ARCHER, P. NIGHTINGALE, M. YELLAND, J. STEPHENS, R. PASCAL et B. MOAT. 2010, «Linearity of dms transfer coefficient with both friction velocity and wind speed in the moderate wind speed range», *Geophysical Research Letters*, vol. 37, n° 1. 11, 13

- ILYINA, T., K. D. SIX, J. SEGSCHNEIDER, E. MAIER-REIMER, H. LI et I. NÚÑEZ-RIBONI. 2013, «Global ocean biogeochemistry model HAMOCC : Model architecture and performance as component of the MPI-earth system model in different CMIP5 experimental realizations : The model hamocc within mpi-esm in cmip5», vol. 5, n° 2, doi:[10.1029/2012MS000178](https://doi.org/10.1029/2012MS000178), p. 287–315. 20
- IPCC. 2019, *Special Report on the Ocean and Cryosphere in a Changing Climate*, Pörtner, H.O. and Roberts, D.C. and Masson-Delmotte, V. and Zhai, P. and Tignor, M. and Poloczanska, E. and Mintenbeck, K. and Nicolai, M. and Okem, A. and Petzold, J. and Rama, B. and Weyer, N. (eds.). URL www.climatechange2013.org. 118
- JACOB, D. J., B. D. FIELD, Q. LI, D. R. BLAKE, J. DE GOUW, C. WARNEKE, A. HANSEL, A. WISTHALER, H. B. SINGH et A. GUENTHER. 2005, «Global budget of methanol : Constraints from atmospheric observations», *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, vol. 110, n° D8, doi:[10.1029/2004JD005172](https://doi.org/10.1029/2004JD005172). 11, 21
- JAENICKE, R. 2008, «Is atmospheric aerosol an aerosol?—a look at sources and variability», vol. 137, doi:[10.1039/B701095H](https://doi.org/10.1039/B701095H), p. 235–243. 18
- KAISER, J., D. J. JACOB, L. ZHU, K. R. TRAVIS, J. A. FISHER, G. GONZÁLEZ ABAD, L. ZHANG, X. ZHANG, A. FRIED, J. D. CROUNSE, J. M. ST. CLAIR et A. WISTHALER. 2018, «High-resolution inversion of OMI formaldehyde columns to quantify isoprene emission on ecosystem-relevant scales : application to the southeast US», vol. 18, n° 8, doi:[10.5194/acp-18-5483-2018](https://doi.org/10.5194/acp-18-5483-2018), p. 5483–5497. 20
- KAMEYAMA, S., S. YOSHIDA, H. TANIMOTO, S. INOMATA, K. SUZUKI et H. YOSHIKAWA-INOUE. 2014, «High-resolution observations of dissolved isoprene in surface seawater in the southern ocean during austral summer 2010–2011», *Journal of Oceanography*, vol. 70, n° 3, p. 225–239. 73
- KETTLE, A. 2005, «Diurnal cycling of carbon monoxide (CO) in the upper ocean near bermuda», vol. 8, n° 4, doi:[10.1016/j.ocemod.2004.01.003](https://doi.org/10.1016/j.ocemod.2004.01.003), p. 337–367. 19
- KETTLE, A., U. KUHN, M. V. HOBE, J. KESSELMEIER, P. LISS et M. ANDREAE. 2002, «Comparing forward and inverse models to estimate the seasonal variation of hemisphere-integrated fluxes of carbonyl sulfide», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 2, n° 5, p. 343–361. 11
- KETTLE, A., T. RHEE, M. VON HOBE, A. POULTON, J. AIKEN et M. ANDREAE. 2001, «Assessing the flux of different volatile sulfur gases from the ocean to the atmosphere», *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, vol. 106, n° D11, p. 12 193–12 209. 11
- KHAN, M., H. GLAUBES, A. KENT, T. HARRISON, A. FOULDS, C. PERCIVAL et D. SHALLCROSS. 2017, «An estimate of the global budget and distribution of ethanol using a global 3-d atmospheric chemistry transport model STOCHEM-CRI», vol. 72, n° 2, doi:[10.1080/0035919X.2016.1274276](https://doi.org/10.1080/0035919X.2016.1274276), p. 174–183. 20
- KING, D. B., J. H. BUTLER, S. A. YVON-LEWIS et S. A. COTTON. 2002, «Predicting oceanic methyl bromide saturation from sst», *Geophysical research letters*, vol. 29, n° 24, p. 52–1. 11

-
- KING, G. M. 2001, «Aspects of carbon monoxide production and oxidation by marine macroalgae», *Marine Ecology Progress Series*, vol. 224, p. 69–75. 29
- KING, G. M. et C. F. WEBER. 2007, «Distribution, diversity and ecology of aerobic CO-oxidizing bacteria», vol. 5, n° 2, doi:10.1038/nrmicro1595, p. 107–118. 11, 15
- KIRST, G., C. THIEL, H. WOLFF, J. NOTHNAGEL, M. WANZEK et R. ULMKE. 1991, «Dimethylsulfoniopropionate (DMSP) in icealgae and its possible biological role», vol. 35, n° 1, doi:10.1016/S0304-4203(09)90030-5, p. 381–388. 14
- KLOSTER, S., J. FEICHTER, E. MAIER-REIMER, K. D. SIX, P. STIER et P. WETZEL. 2006, «DMS cycle in the marine ocean-atmosphere system? a global model study», vol. 2, n° 4, p. 1067–1126. 21
- KLOSTER, S., K. D. SIX, J. FEICHTER, E. MAIER-REIMER, E. ROECKNER, P. WETZEL, P. STIER et M. ESCH. 2007, «Response of dimethylsulfide (DMS) in the ocean and atmosphere to global warming : RESPONSE OF DMS TO GLOBAL WARMING», vol. 112, doi:10.1029/2006JG000224. 21, 118, 140
- KROLL, J. H., N. L. NG, S. M. MURPHY, R. C. FLAGAN et J. H. SEINFELD. 2006, «Secondary organic aerosol formation from isoprene photooxidation», *Environmental science & technology*, vol. 40, n° 6, p. 1869–1877. 119
- KUPPER, F. C., L. J. CARPENTER, G. B. MCFIGGANS, C. J. PALMER, T. J. WAITE, E.-M. BONEBERG, S. WOITSCH, M. WEILLER, R. ABELA, D. GROLIMUND, P. POTIN, A. BUTLER, G. W. LUTHER, P. M. H. KRONECK, W. MEYER-KLAUCKE et M. C. FEITERS. 2008, «Iodide accumulation provides kelp with an inorganic antioxidant impacting atmospheric chemistry», vol. 105, n° 19, doi:10.1073/pnas.0709959105, p. 6954–6958. 15
- LANA, A., T. BELL, R. SIMÓ, S. VALLINA, J. BALLABRERA-POY, A. KETTLE, J. DACHS, L. BOPP, E. SALTZMAN, J. STEFELS et al.. 2011, «An updated climatology of surface dimethylsulfide concentrations and emission fluxes in the global ocean», *Global Biogeochemical Cycles*, vol. 25, n° 1. 11, 123
- LANA, A., R. SIMÓ, S. M. VALLINA et J. DACHS. 2012, «Re-examination of global emerging patterns of ocean dms concentration», *Biogeochemistry*, vol. 110, n° 1-3, p. 173–182. 11
- LARY, D. J. et D. E. SHALLCROSS. 2000, «Central role of carbonyl compounds in atmospheric chemistry», *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, vol. 105, n° D15, p. 19771–19778. 17
- LAUNOIS, T., S. BELVISO, L. BOPP, C. G. FICHOT et P. PEYLIN. 2015, «A new model for the global biogeochemical cycle of carbonyl sulfide – part 1 : Assessment of direct marine emissions with an oceanic general circulation and biogeochemistry model», vol. 15, n° 5, doi:10.5194/acp-15-2295-2015, p. 2295–2312. 15, 20
- LE CLAINCHE, Y., A. VÉZINA, M. LEVASSEUR, R. A. CROPP, J. R. GUNSON, S. M. VALLINA, M. VOGT, C. LANCELOT, J. I. ALLEN, S. D. ARCHER et al.. 2010, «A first appraisal of prognostic ocean dms models and prospects for their use in climate models», *Global biogeochemical cycles*, vol. 24, n° 3. 142

- LEWIS, A. C., J. R. HOPKINS, L. J. CARPENTER, J. STANTON, K. A. READ et M. J. PILLING. 2005, «Sources and sinks of acetone, methanol, and acetaldehyde in north atlantic marine air», vol. 5, n° 7, doi:[10.5194/acp-5-1963-2005](https://doi.org/10.5194/acp-5-1963-2005), p. 1963–1974. 17
- LI, Q., D. J. JACOB, I. BEY, P. I. PALMER, B. N. DUNCAN, B. D. FIELD, R. V. MARTIN, A. M. FIORE, R. M. YANTOSCA, D. D. PARRISH et al.. 2002, «Transatlantic transport of pollution and its effects on surface ozone in europe and north america», *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, vol. 107, n° D13, p. ACH-4. 11
- LISS, P. S. et M. T. JOHNSON. 2013, «Ocean-atmosphere interactions of gases and particles», doi:[10.1007/978-3-642-25643-1](https://doi.org/10.1007/978-3-642-25643-1). 11, 15, 117
- LISS, P. S. et L. MERLIVAT. 1986, «Air-sea gas exchange rates : Introduction and synthesis», dans *The role of air-sea exchange in geochemical cycling*, Springer, p. 113–127. 13, 118
- LISS, P. S. et P. G. SLATER. 1974, «Flux of gases across the air-sea interface», vol. 247, n° 5438, doi:[10.1038/247181a0](https://doi.org/10.1038/247181a0), p. 181–184. 12
- LOVELOCK, J. E. et L. MARGULIS. 1974a, «Atmospheric homeostasis by and for the biosphere : the gaia hypothesis», vol. 26, n° 1, doi:[10.3402/tellusa.v26i1-2.9731](https://doi.org/10.3402/tellusa.v26i1-2.9731), p. 2–10. 9
- LOVELOCK, J. E. et L. MARGULIS. 1974b, «Homeostatic tendencies of the earth's atmosphere», dans *Cosmochemical Evolution and the Origins of Life*, Springer Netherlands, ISBN 978-94-010-2241-5 978-94-010-2239-2, p. 93–103, doi:[10.1007/978-94-010-2239-2_8](https://doi.org/10.1007/978-94-010-2239-2_8). URL http://www.springerlink.com/index/10.1007/978-94-010-2239-2_8. 9
- LUO, G. et F. YU. 2010, «A numerical evaluation of global oceanic emissions of α -pinene and isoprene», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 10, n° 4, p. 2007–2015. 11, 18, 73
- MACINTYRE, S., W. EUGSTER et G. KLING. 2001, «Gas transfer at water surfaces», . 13
- MADEC, G. 2008, «Nemo ocean engine, note du pole de modelisation, institut pierre-simon laplace (ipsl), france», URL <http://www.nemo-ocean.eu>, 2008. 20, 25, 43
- MAHOWALD, N., D. S. WARD, S. KLOSTER, M. G. FLANNER, C. L. HEALD, N. G. HEAVENS, P. G. HESS, J.-F. LAMARQUE et P. Y. CHUANG. 2011, «Aerosol impacts on climate and biogeochemistry», *Annual review of environment and resources*, vol. 36, p. 45–74. 117
- MARANDINO, C. A. 2005, «Oceanic uptake and the global atmospheric acetone budget», vol. 32, n° 15, doi:[10.1029/2005GL023285](https://doi.org/10.1029/2005GL023285), p. L15806. 21
- MARSLAND, S., H. HAAK, J. JUNGCLAUS, M. LATIF et F. RÖSKE. 2003, «The max-planck-institute global ocean/sea ice model with orthogonal curvilinear coordinates», vol. 5, n° 2, doi:[10.1016/S1463-5003\(02\)00015-X](https://doi.org/10.1016/S1463-5003(02)00015-X), p. 91–127. 20

-
- MASOTTI, I., S. BELVISO, L. BOPP, A. TAGLIABUE et E. BUCCIARELLI. 2016, «Effects of light and phosphorus on summer DMS dynamics in subtropical waters using a global ocean biogeochemical model», *Environmental Chemistry*, vol. 13, n° 2, doi:[10.1071/EN14265](https://doi.org/10.1071/EN14265), p. 379. 15, 38, 124
- MCFIGGANS, G., H. COE, R. BURGESS, J. ALLAN, M. CUBISON, M. R. ALFARRA, R. SAUNDERS, A. SAIZ-LOPEZ, J. M. C. PLANE, D. WEVILL, L. CARPENTER, A. R. RICKARD et P. S. MONKS. 2004, «Direct evidence for coastal iodine particles from laminaria macroalgae – linkage to emissions of molecular iodine», vol. 4, n° 3, doi:[10.5194/acp-4-701-2004](https://doi.org/10.5194/acp-4-701-2004), p. 701–713. 15
- MCGILLIS, W. R., J. B. EDSON, C. J. ZAPPA, J. D. WARE, S. P. MCKENNA, E. A. TERRAY, J. E. HARE, C. W. FAIRALL, W. DRENNAN, M. DONELAN, M. D. DEGRANDPRE, R. WANNINKHOF et R. A. FEELY. 2004, «Air-sea CO₂ exchange in the equatorial Pacific», *Journal of Geophysical Research : Oceans*, vol. 109, n° C8, doi:[10.1029/2003JC002256](https://doi.org/10.1029/2003JC002256), p. n/a–n/a. 38
- MCKEEN, S. A., T. GIERCZAK, J. B. BURKHOLDER, P. O. WENNBERG, T. F. HANISCO, E. R. KEIM, R.-S. GAO, S. C. LIU, A. R. RAVISHANKARA et D. W. FAHEY. 1997, «The photochemistry of acetone in the upper troposphere : A source of odd-hydrogen radicals», vol. 24, n° 24, doi:[10.1029/97GL03349](https://doi.org/10.1029/97GL03349), p. 3177–3180. 17
- MCKENNA, S. et W. MCGILLIS. 2004, «The role of free-surface turbulence and surfactants in air–water gas transfer», *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 47, n° 3, p. 539–553. 14
- MESKHIDZE, N. et A. NENES. 2006, «Phytoplankton and cloudiness in the southern ocean», vol. 314, n° 5804, doi:[10.1126/science.1131779](https://doi.org/10.1126/science.1131779), p. 1419–1423. 18
- METZGER, A., B. VERHEGGEN, J. DOMMEN, J. DUPLISSY, A. S. H. PREVOT, E. WEINGARTNER, I. RIIPINEN, M. KULMALA, D. V. SPRACKLEN, K. S. CARSLAW et U. BALTENSPERGER. 2010, «Evidence for the role of organics in aerosol particle formation under atmospheric conditions», vol. 107, n° 15, doi:[10.1073/pnas.0911330107](https://doi.org/10.1073/pnas.0911330107), p. 6646–6651. 17
- MOORE, R. M. 2008, «A photochemical source of methyl chloride in saline waters», vol. 42, n° 6, doi:[10.1021/es071920l](https://doi.org/10.1021/es071920l), p. 1933–1937. 15
- MOORE, R. M. et O. C. ZAFIRIOU. 1994, «Photochemical production of methyl iodide in seawater», *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, vol. 99, n° D8, p. 16 415–16 420. 15
- MORAN, M. A. et R. G. ZEPP. 1997, «Role of photoreactions in the formation of biologically labile compounds from dissolved organic matter», *Limnology and Oceanography*, vol. 42, n° 6, p. 1307–1316. 15
- MOREL, A. 2009, «Are the empirical relationships describing the bio-optical properties of case 1 waters consistent and internally compatible?», *Journal of Geophysical Research*, vol. 114, n° C1, doi:[10.1029/2008JC004803](https://doi.org/10.1029/2008JC004803). 32
- MOREL, A. et B. GENTILI. 2009, «A simple band ratio technique to quantify the colored dissolved and detrital organic material from ocean color remotely sensed data», *Remote Sensing of Environment*, vol. 113, n° 5, doi:[10.1016/j.rse.2009.01.008](https://doi.org/10.1016/j.rse.2009.01.008), p. 998–1011. 32

- MOREL, A. et S. MARITORENA. 2001, «Bio-optical properties of oceanic waters : A reappraisal», *Journal of Geophysical Research : Oceans*, vol. 106, n° C4, doi:10.1029/2000JC000319, p. 7163–7180. 31, 32
- MOSS, R. H., J. A. EDMONDS, K. A. HIBBARD, M. R. MANNING, S. K. ROSE, D. P. VAN VUUREN, T. R. CARTER, S. EMORI, M. KAINUMA, T. KRAM et al.. 2010, «The next generation of scenarios for climate change research and assessment», *Nature*, vol. 463, n° 7282, p. 747. 120
- MÜLLER, J.-F., T. STAVRAKOU, S. WALLENS, I. D. SMEDT, M. V. ROOZENDAEL, M. POTOSNAK, J. RINNE, B. MUNGER, A. GOLDSTEIN et A. GUENTHER. 2008, «Global isoprene emissions estimated using megan, ecmwf analyses and a detailed canopy environment model», *Atmospheric chemistry and physics*, vol. 8, n° 5, p. 1329–1341. 73
- MÜLLER, T., J. HENZING, G. D. LEEUW, A. WIEDENSOHLER, A. ALASTUEY, H. ANGELOV, M. BIZJAK, M. COLLAUD COEN, J. ENGSTRÖM, C. GRUENING et al.. 2011, «Characterization and intercomparison of aerosol absorption photometers : result of two intercomparison workshops», . 18
- MURPHY, S., A. SOROOSHIAN, J. KROLL, N. NG, P. CHHABRA, C. TONG, J. SURRATT, E. KNIPPING, R. FLAGAN et J. SEINFELD. 2007, «Secondary aerosol formation from atmospheric reactions of aliphatic amines», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 7, n° 9, p. 2313–2337. 18
- MYRIOKEFALITAKIS, S., E. VIGNATI, K. TSIGARIDIS, C. PAPADIMAS, J. SCIARE, N. MIHALOPOULOS, M. C. FACCHINI, M. RINALDI, F. J. DENTENER, D. CEBURNIS, N. HATZIANASTASIOU, C. D. O'DOWD, M. VAN WEELE et M. KANAKIDOU. 2010, «Global modeling of the oceanic source of organic aerosols», vol. 2010, doi:10.1155/2010/939171, p. 1–16. 21, 145
- NIGHTINGALE, P. D., G. MALIN, C. S. LAW, A. J. WATSON, P. S. LISS, M. I. LIDDICOAT, J. BOUTIN et R. C. UPSTILL-GODDARD. 2000, «In situ evaluation of air-sea gas exchange parameterizations using novel conservative and volatile tracers», *Global Biogeochemical Cycles*, vol. 14, n° 1, p. 373–387. 13
- O'DOWD, C. D. et T. HOFFMANN. 2005, «Coastal new particle formation : A review of the current state-of-the-art», vol. 2, n° 4, doi:10.1071/EN05077, p. 245. 18
- O'DOWD, C. D., J. L. JIMENEZ, R. BAHREINI, R. C. FLAGAN, J. H. SEINFELD, K. HÄMERI, L. PIJOLA, M. KULMALA, S. G. JENNINGS et T. HOFFMANN. 2002, «Marine aerosol formation from biogenic iodine emissions», vol. 417, n° 6889, doi:10.1038/nature00775, p. 632–636. 18
- OOKI, A., D. NOMURA, S. NISHINO, T. KIKUCHI et Y. YOKOUCHI. 2015, «A global-scale map of isoprene and volatile organic iodine in surface seawater of the arctic, northwest pacific, indian, and southern oceans», vol. 120, n° 6, doi:10.1002/2014JC010519, p. 4108–4128. 18
- PALMER, P. I. et S. SHAW. 2005, «Quantifying global marine isoprene fluxes using MODIS chlorophyll observations», *Geophysical Research Letters*, vol. 32, n° 9, doi:10.1029/2005GL022592, ISSN 0094-8276. 11, 15, 20, 73

-
- PARK, K. et T. S. RHEE. 2016, «Oceanic source strength of carbon monoxide on the basis of basin-wide observations in the atlantic», *Environmental Science : Processes & Impacts*, vol. 18, n° 1, p. 104–114. **11, 45**
- PARK, K.-T., K. LEE, K. SHIN, E. J. YANG, B. HYUN, J.-M. KIM, J. H. NOH, M. KIM, B. KONG, D. H. CHOI et al.. 2014, «Direct linkage between dimethyl sulfide production and microzooplankton grazing, resulting from prey composition change under high partial pressure of carbon dioxide conditions», *Environmental science & technology*, vol. 48, n° 9, p. 4750–4756. **140**
- PAYNE, M. R., M. BARANGE, W. W. CHEUNG, B. R. MACKENZIE, H. P. BATCHELDER, X. CORMON, T. D. EDDY, J. A. FERNANDES, A. B. HOLLOWED, M. C. JONES et al.. 2015, «Uncertainties in projecting climate-change impacts in marine ecosystems», *ICES Journal of Marine Science*, vol. 73, n° 5, p. 1272–1282. **141**
- QUINN, P. K. et T. S. BATES. 2011, «The case against climate regulation via oceanic phytoplankton sulphur emissions», vol. 480, n° 7375, doi:[10.1038/nature10580](https://doi.org/10.1038/nature10580), p. 51–56. **18, 118**
- READ, K. A., A. S. MAHAJAN, L. J. CARPENTER, M. J. EVANS, B. V. E. FARIA, D. E. HEARD, J. R. HOPKINS, J. D. LEE, S. J. MOLLER, A. C. LEWIS, L. MENDES, J. B. MCQUAID, H. OETJEN, A. SAIZ-LOPEZ, M. J. PILLING et J. M. C. PLANE. 2008, «Extensive halogen-mediated ozone destruction over the tropical atlantic ocean», vol. 453, n° 7199, doi:[10.1038/nature07035](https://doi.org/10.1038/nature07035), p. 1232–1235. **17**
- ROECKNER, E., G. BÄUML, L. BONAVENTURA, R. BROKOPF, M. ESCH, M. GIORGETTA, S. HAGEMANN, I. KIRCHNER, L. KORNBLUEH, E. MANZINI, A. RHODIN, U. SCHLESE, U. SCHULZWEIDA et A. TOMPKINS. 2003, «The atmospheric general circulation model echam 5. part i : model description», *Max Planck Institute for Meteorology Report*, vol. 349. **21**
- ROSENFELD, D., M. O. ANDREAE, A. ASMI, M. CHIN, G. DE LEEUW, D. P. DONOVAN, R. KAHN, S. KINNE, N. KIVEKÄS, M. KULMALA, W. LAU, K. S. SCHMIDT, T. SUNI, T. WAGNER, M. WILD et J. QUAAS. 2014, «Global observations of aerosol-cloud-precipitation-climate interactions», vol. 52, n° 4, doi:[10.1002/2013RG000441](https://doi.org/10.1002/2013RG000441), p. 750–808. **17, 117**
- RUTGERSSON, A., A. SMEDMAN et E. SAHLÉE. 2011, «Oceanic convective mixing and the impact on air-sea gas transfer velocity : convective mixing and air-sea exchange», vol. 38, n° 2, doi:[10.1029/2010GL045581](https://doi.org/10.1029/2010GL045581). **13**
- SAIZ-LOPEZ, A. et R. VON GLASOW. 2012, «Reactive halogen chemistry in the troposphere», *Chemical Society Reviews*, vol. 41, n° 19, p. 6448–6472. **17**
- SAIZ-LOPEZ, A., J. PLANE, G. MCFIGGANS, P. WILLIAMS, S. BALL, M. BITTER, R. JONES, C. HONGWEI et T. HOFFMANN. 2005, «Modelling molecular iodine emissions in a coastal marine environment : the link to new particle formation», *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, vol. 5, n° 4, p. 5405–5439. **18**
- SALTZMAN, E., D. KING, K. HOLMEN et C. LECK. 1993, «Experimental determination of the diffusion coefficient of dimethylsulfide in water», *Journal of Geophysical Research : Oceans*, vol. 98, n° C9, doi:[10.1029/93JC01858](https://doi.org/10.1029/93JC01858), p. 16 481–16 486. **41**

- SANDER, R., A. BAUMGAERTNER, D. CABRERA-PEREZ, F. FRANK, S. GROMOV, J.-U. GROOSS, H. HARDER, V. HUIJNEN, P. JÖCKEL, V. A. KARYDIS, K. E. NIEMEYER, A. POZZER, H. RIEDE, M. G. SCHULTZ, D. TARBORRELLI et S. TAUER. 2019, «The community atmospheric chemistry box model CAABA/MECCA-4.0», vol. 12, n° 4, doi:[10.5194/gmd-12-1365-2019](https://doi.org/10.5194/gmd-12-1365-2019), p. 1365–1385. 20
- SCHWINGER, J., J. TJIPUTRA, N. GORIS, K. D. SIX, A. KIRKEVÅG, Ø. SELAND, C. HEINZE et T. ILYINA. 2017, «Amplification of global warming through ph dependence of dms production simulated with a fully coupled earth system model», *Biogeosciences*, vol. 14, n° 15, p. 3633. 144
- SÉFÉRIAN, R., L. BOPP, M. GEHLEN, J. C. ORR, C. ETHÉ, P. CADULE, O. AUMONT, D. S. Y MÉLIA, A. VOLDOIRE et G. MADEC. 2013, «Skill assessment of three earth system models with common marine biogeochemistry», *Climate Dynamics*, vol. 40, n° 9-10, p. 2549–2573. 124
- SHAW, S. L., B. GANTT et N. MESKHIDZE. 2010, «Production and emissions of marine isoprene and monoterpenes : A review», vol. 2010, doi:[10.1155/2010/408696](https://doi.org/10.1155/2010/408696), p. 1–24. 15
- SINGH, H. B., M. KANAKIDOU, P. CRUTZEN et D. JACOB. 1995, «High concentrations and photochemical fate of oxygenated hydrocarbons in the global troposphere», *Nature*, vol. 378, n° 6552, p. 50. 17
- SINHA, V., J. WILLIAMS, M. MEYERHÖFER, U. RIEBESELL, A. I. PAULINO et A. LARSEN. 2007, «Air-sea fluxes of methanol, acetone, acetaldehyde, isoprene and DMS from a Norwegian fjord following a phytoplankton bloom in a mesocosm experiment», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 7, n° 3, p. 739–755. URL <http://www.atmos-chem-phys.net/7/739/2007/acp-7-739-2007.html>. 73
- SIX, K. D., S. KLOSTER, T. ILYINA, S. D. ARCHER, K. ZHANG et E. MAIER-REIMER. 2013, «Global warming amplified by reduced sulphur fluxes as a result of ocean acidification», *Nature Climate Change*, vol. 3, n° 11, p. 975. 118, 140, 144
- SIX, K. D. et E. MAIER-REIMER. 2006, «What controls the oceanic dimethylsulfide (DMS) cycle? a modeling approach : MODELING DMS», vol. 20, n° 4, doi:[10.1029/2005GB002674](https://doi.org/10.1029/2005GB002674), p. n/a–n/a. 20, 142
- SOROOSHIAN, A., L. T. PADRÓ, A. NENES, G. FEINGOLD, A. MCCOMISKEY, S. P. HERSEY, H. GATES, H. H. JONSSON, S. D. MILLER, G. L. STEPHENS et al.. 2009, «On the link between ocean biota emissions, aerosol, and maritime clouds : Airborne, ground, and satellite measurements off the coast of california», *Global Biogeochemical Cycles*, vol. 23, n° 4. 18
- STEINACHER, M., F. JOOS, T. L. FRÖLICHER, L. BOPP, P. CADULE, V. COCCO, S. C. DONEY, M. GEHLEN, K. LINDSAY, J. K. MOORE, B. SCHNEIDER et J. SEGSCHNEIDER. 2010, «Projected 21st century decrease in marine productivity : a multi-model analysis», vol. 7, n° 3, doi:[10.5194/bg-7-979-2010](https://doi.org/10.5194/bg-7-979-2010), p. 979–1005. 21, 137, 139
- STEMMLER, I., I. HENSE et B. QUACK. 2015, «Marine sources of bromoform in the global open ocean – global patterns and emissions», vol. 12, n° 6, doi:[10.5194/bg-12-1967-2015](https://doi.org/10.5194/bg-12-1967-2015), p. 1967–1981. 11, 20

-
- STEMMLER, I., I. HENSE, B. QUACK et E. MAIER-REIMER. 2014, «Methyl iodide production in the open ocean», vol. 11, n° 16, doi:10.5194/bg-11-4459-2014, p. 4459–4476. 20
- STEMMLER, I., M. ROTHE, I. HENSE et H. HEPACH. 2013, «Numerical modelling of methyl iodide in the eastern tropical atlantic», vol. 10, n° 6, doi:10.5194/bg-10-4211-2013, p. 4211–4225. 20
- STUBBINS, A., G. UHER, V. KITIDIS, C. S. LAW, R. C. UPSTILL-GODDARD et E. M. S. WOODWARD. 2006, «The open-ocean source of atmospheric carbon monoxide», *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, vol. 53, n° 14-16, p. 1685–1694. 11, 16, 45
- TAYLOR, J. A., P. R. ZIMMERMAN et D. J. ERICKSON III. 1996, «A 3-d modelling study of the sources and sinks of atmospheric carbon monoxide», *Ecological modelling*, vol. 88, n° 1-3, p. 53–71. 45, 119
- THOMPSON, A. M. 1992, «The oxidizing capacity of the earth's atmosphere : Probable past and future changes», *Science*, vol. 256, n° 5060, p. 1157–1165. 45, 119
- TRAN, S., B. BONSAANG, V. GROS, I. PEEKEN, R. SARDA-ESTEVE, A. BERNHARDT et S. BELVISO. 2013, «A survey of carbon monoxide and non-methane hydrocarbons in the Arctic Ocean during summer 2010», *Biogeosciences*, vol. 10, n° 3, doi:10.5194/bg-10-1909-2013, p. 1909–1935. 18, 33, 37, 123
- TROXLER, R. F. et J. M. DOKOS. 1973, «Formation of carbon monoxide and bile pigment in red and blue-green algae», *Plant physiology*, vol. 51, n° 1, p. 72–75. 11
- UHER, G. et M. . ANDRAEAE. 1997, «Photochemical production of carbonyl sulfide in north sea water : A process study», *Limnology and Oceanography*, vol. 42, n° 3, p. 432–442. 11
- VALLINA, S. M. et R. SIMÓ. 2007, «Strong relationship between dms and the solar radiation dose over the global surface ocean», *Science*, vol. 315, n° 5811, p. 506–508. 118
- VALLINA, S. M., R. SIMÓ et M. MANIZZA. 2007, «Weak response of oceanic dimethylsulfide to upper mixing shoaling induced by global warming», *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 104, n° 41, p. 16004–16009. 118, 140, 144
- VAN VUUREN, D. P., J. EDMONDS, M. KAINUMA, K. RIAHI, A. THOMSON, K. HIBBARD, G. C. HURTT, T. KRAM, V. KREY, J.-F. LAMARQUE et al. 2011, «The representative concentration pathways : an overview», *Climatic change*, vol. 109, n° 1-2, p. 5. 120
- VOGT, M. et P. LISS. 2009, «Dimethylsulfide and climate», *Surface Ocean-Lower Atmosphere Processes, edited by : Le Quéré, C., and Saltzman, ES, American Geophysical Union, Washington, DC*, p. 197–232. 10, 118
- VOGT, M., M. STEINKE, S. TURNER, A. PAULINO, M. MEYERHÖFER, U. RIEBESELL, C. LEQUÉRÉ et P. LISS. 2008, «Dynamics of dimethylsulphoniopropionate and dimethylsulphide under different co₂ concentrations during a mesocosm experiment», *Biogeosciences*, vol. 5, n° 2, p. 407–419. 140
- VOGT, M., S. M. VALLINA, E. T. BUITENHUIS, L. BOPP et C. LE QUÉRÉ. 2010, «Simulating dimethylsulphide seasonality with the Dynamic Green Ocean Model PlankTOM5», *Journal of Geophysical Research : Oceans*, vol. 115, n° C06021, doi:10.1029/2009JC005529. 39, 40

- VON HOBE, M., G. A. CUTTER, A. J. KETTLE et M. O. ANDREAE. 2001, «Dark production : A significant source of oceanic cos», *Journal of Geophysical Research : Oceans*, vol. 106, n° C12, p. 31 217–31 226. 11
- VREKOUSSIS, M., F. WITTRICK, A. RICHTER et J. P. BURROWS. 2009, «Temporal and spatial variability of glyoxal as observed from space», vol. 9, n° 13, doi:10.5194/acp-9-4485-2009, p. 4485–4504. 18
- WANNINKHOF, R. 1992, «Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean», *Journal of Geophysical Research*, vol. 97, n° C5, doi:10.1029/92JC00188, p. 7373. 13, 14, 34, 37, 41, 118
- WANNINKHOF, R., W. E. ASHER, D. T. HO, C. SWEENEY et W. R. MCGILLIS. 2009, «Advances in quantifying air-sea gas exchange and environmental forcing», vol. 1, n° 1, doi:10.1146/annurev.marine.010908.163742, p. 213–244. 13, 14
- WARWICK, N., J. PYLE, G. CARVER, X. YANG, N. SAVAGE, F. O'CONNOR et R. COX. 2006, «Global modeling of biogenic bromocarbons», *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, vol. 111, n° D24. 11
- WATTS, S. F. 2000, «The mass budgets of carbonyl sulfide, dimethyl sulfide, carbon disulfide and hydrogen sulfide», *Atmospheric Environment*, vol. 34, n° 5, p. 761–779. 11
- WIESENBERG, D. A. et N. L. GUINASSO, JR. 1979, «Equilibrium solubilities of methane, carbon monoxide, and hydrogen in water and sea water», *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 24, n° 4, p. 356–360. URL <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/je60083a006>. 34
- WILLIAMS, J., M. DE REUS, R. KREJCI, H. FISCHER et J. STRÖM. 2002, «Application of the variability-size relationship to atmospheric aerosol studies : estimating aerosol lifetimes and ages», vol. 2, n° 2, doi:10.5194/acp-2-133-2002, p. 133–145. 18
- WINGENTER, O. W., K. B. HAASE, M. ZEIGLER, D. R. BLAKE, F. S. ROWLAND, B. C. SIVE, A. PAULINO, R. THYRHAUG, A. LARSEN, K. SCHULZ et al.. 2007, «Unexpected consequences of increasing co2 and ocean acidity on marine production of dms and ch2cli : Potential climate impacts», *Geophysical Research Letters*, vol. 34, n° 5. 140
- WOOLF, D. K. 1997, «Bubbles and their role in gas exchange», *The sea surface and global change*. 13
- WURL, O., E. WURL, L. MILLER, K. JOHNSON et S. VAGLE. 2011, «Formation and global distribution of sea-surface microlayers», *Biogeosciences*, vol. 8, n° 1, doi:10.5194/bg-8-121-2011, p. 121–135. 37
- XIAO, X., R. G. PRINN, P. J. FRASER, P. G. SIMMONDS, R. F. WEISS, S. O'DOHERTY, B. R. MILLER, P. K. SALAMEH, C. M. HARTH, P. B. KRUMMEL, L. W. PORTER, J. MÜHLE, B. R. GREALLY, D. CUNNOLD, R. WANG, S. A. MONTZKA, J. W. ELKINS, G. S. DUTTON, T. M. THOMPSON, J. H. BUTLER, B. D. HALL, S. REIMANN, M. K. VOLLMER, F. STORDAL, C. LUNDER, M. MAIONE, J. ARDUINI et Y. YOKOUCHI. 2010, «Optimal estimation of the surface fluxes of methyl chloride using a 3-d global chemical transport model», vol. 10, n° 12, doi:10.5194/acp-10-5515-2010, p. 5515–5533. 11, 21

YVON-LEWIS, S., E. SALTZMAN et S. MONTZKA. 2009, «Recent trends in atmospheric methyl bromide : analysis of post-montreal protocol variability», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 9, n° 16, p. 5963–5974.

11

ZAFIROU, O. C., S. S. ANDREWS et W. WANG. 2003, «Concordant estimates of oceanic carbon monoxide source and sink processes in the pacific yield a balanced global “blue-water” co budget», *Global Biogeochemical Cycles*, vol. 17, n° 1. 11, 16, 32, 45

ZHANG, Y., H. XIE, C. G. FICHOT et G. CHEN. 2008, «Dark production of carbon monoxide (CO) from dissolved organic matter in the St. Lawrence estuarine system : Implication for the global coastal and blue water CO budgets», *Journal of Geophysical Research*, vol. 113, n° C12, doi:10.1029/2008JC004811. 11, 15,

33

ZIOLKOWSKI, L. A. et W. L. MILLER. 2007, «Variability of the apparent quantum efficiency of CO photoproduction in the Gulf of Maine and Northwest Atlantic», *Marine Chemistry*, vol. 105, n° 3-4, doi:10.1016/j.marchem.2007.02.004, p. 258–270. 32

ZISKA, F., B. QUACK, S. TEGTMEIER, I. STEMMLER et K. KRÜGER. 2016, «Future emissions of marine halogenated very-short lived substances under climate change», vol. 74, n° 2, doi:10.1007/s10874-016-9355-3, p. 245–260. 22, 118

Titre : Émissions océaniques de gaz d'intérêt pour la chimie atmosphérique - Modélisation des dynamiques océaniques du CO, de l'isoprène et du DMS

Mots clés : Biogéochimie marine, Modélisation, Monoxyde de carbone, Composés organiques volatils

Résumé : L'activité phytoplanctonique est à l'origine de la production dans l'océan de composés volatils, qui, une fois émis dans l'atmosphère, ont un impact sur sa capacité oxydante, la formation d'aérosols et la régulation du climat. Les émissions océaniques de la plupart de ces composés sont néanmoins mal connues en raison d'un faible nombre d'observations in situ et d'un manque de connaissance dans les processus océaniques en jeu. Dans un premier temps, je me suis intéressée aux cycles océaniques du monoxyde de carbone (CO) et de l'isoprène (C₅H₈). Afin de ré-évaluer leurs émissions vers l'atmosphère, les processus de production et de consommation de ces gaz dans la colonne d'eau ont été intégrés au modèle 3-D de circulation océanique et de biogéochimie marine NEMO-PISCES. En parallèle, des compilations de concentrations océaniques mesurées in situ et de résultats de laboratoire ont été réalisées à partir de la littérature afin de mieux contraindre ces processus océaniques. J'ai obtenu les premières spatialisations des émissions de CO et isoprène basées sur un modèle 3-D de l'océan et ne faisant pas appel à des données satellitaires pour le calcul des concentrations. Pour le CO, les émissions globales sont estimées à 4,0 Tg C an⁻¹, avec une dynamique spatiale qui reflète principalement sa source photochimique. Cette dynamique est très différente de celle produite dans les années 80, qui était la seule disponible pour la communauté de chi-

mistes de l'atmosphère. Pour l'isoprène, j'ai montré l'importance de la température de l'eau dans la régulation de sa production phytoplanctonique. Les émissions globales sont estimées à 0,66 Tg C an⁻¹, avec une dynamique spatiale qui reflète cette source. Pour les deux composés, j'ai également montré l'importance des effets de la circulation et du mélange océaniques dans la détermination des concentrations de surface et donc des émissions vers l'atmosphère. Dans un second temps, je me suis intéressée aux réponses des émissions océaniques de CO, isoprène et sulfure de diméthyle (DMS) au changement climatique. Celui-ci conduit à une augmentation des émissions des 3 gaz (+9,4, +4,2 et +6,5% pour le CO, l'isoprène et le DMS en 2100 pour un scénario à fortes émissions de gaz à effet de serre). Les émissions ont tendance à augmenter aux hautes latitudes et à diminuer aux basses latitudes. Les changements globaux sont principalement contrôlés par les changements de température de l'eau, alors que les changements dans la distribution spatiale sont contrôlés par une redistribution de la production phytoplanctonique. Même si les incertitudes sur la modélisation de ces cycles est encore importante, ce travail devrait permettre à terme d'intégrer ces cycles dans un modèle du système terre, couplant biogéochimie marine et chimie atmosphérique, afin de mieux quantifier le rôle potentiel de ces interactions sur l'évolution de la chimie atmosphérique et du climat.

Titre : Oceanic emissions of gases of interest for atmospheric chemistry - Modeling oceanic dynamics of CO, isoprene and DMS

Keywords : Marine Biogeochemistry, Modeling, Carbon monoxide, Volatile organic compounds

Abstract : Phytoplankton activity is responsible for the oceanic production of volatile compounds which, once released into the atmosphere, have an impact on its oxidative capacity, on aerosol formation and on climate evolution. The oceanic emissions of most of these compounds are, however, poorly known because of a low number of in situ observations and a lack of knowledge in the oceanic processes involved. In a first step, I studied the oceanic cycles of carbon monoxide (CO) and isoprene (C₅H₈). In order to re-evaluate their emissions to the atmosphere, the sources and sinks of these gases in the water column have been embedded into the 3-D ocean circulation and marine biogeochemistry model NEMO-PISCES. In parallel, I compiled in situ measured oceanic concentrations and laboratory results from the literature to better constrain these oceanic processes. I produced the first spatialization of CO and isoprene emissions based on a 3-D ocean model and not relying on satellite data for the calculation of concentrations. For CO, global emissions are estimated to 4.0 Tg C yr⁻¹, with a spatial dynamic reflecting its photochemical source. This dynamic is very different from the one produced in the 80's, which was the only one available to the atmospheric chemistry community. For

isoprene, I showed the importance of water temperature in regulating the phytoplankton production. Global emissions are estimated to 0.66 Tg C yr⁻¹, with a spatial dynamic reflecting this source. For both compounds, I also showed the importance of ocean circulation and mixing in determining surface concentrations and therefore emissions to the atmosphere. In a second step, I studied the responses of oceanic emissions of CO, isoprene and dimethyl sulfide (DMS) to climate change. This leads to an increase in the emissions of the 3 gases (+9.4, +4.2 and +6.5% for CO, isoprene and DMS in 2100 for a scenario with high emissions of greenhouse gases). Emissions tend to increase at high latitudes and decrease at lower latitudes. Global changes are mainly controlled by changes in water temperature, while changes in spatial distribution are controlled by a redistribution of phytoplankton production. Even if the uncertainties in modeling these cycles are still important, this work should allow integrating these cycles into an Earth System Model coupling marine biogeochemistry and atmospheric chemistry, in order to better quantify the potential role of these interactions on the evolution of atmospheric chemistry and climate.

