



HAL
open science

Modélisation de l'impact du Fer particulaire d'origine sédimentaire sur les cycles biogéochimiques marins

Houda Beghoura

► **To cite this version:**

Houda Beghoura. Modélisation de l'impact du Fer particulaire d'origine sédimentaire sur les cycles biogéochimiques marins. Océanographie. Université de Bretagne occidentale - Brest, 2020. Français. NNT : 2020BRES0001 . tel-03137120

HAL Id: tel-03137120

<https://theses.hal.science/tel-03137120>

Submitted on 10 Feb 2021

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.

THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE
DE BRETAGNE OCCIDENTALE

ECOLE DOCTORALE N° 598
Sciences de la Mer et du littoral
Spécialité : «*Océanographie physique et Environnement*»

Par

Houda BEGHOURA

**Modélisation de l'impact du Fer particulaire d'origine sédimentaire sur
les cycles biogéochimiques marins**

Thèse présentée et soutenue à Brest, le 06/01/2020

Unité de recherche : Laboratoire d'Océanographie Physique et Spatiale (LOPS) – UMR 6523

Rapporteurs avant soutenance : **Composition du Jury :**

Catherine JEANDEL	Directrice de recherche (CE) CNRS, LEGOS	Laurent BOPP	Directeur de recherche	CNRS, LSCE/ENS
Marion GEHLEN	Directrice de recherche	Président		
	CEA	Catherine JEANDEL	Directrice de recherche	CNRS, LEGOS
		Marion GEHLEN	Directrice de recherche	CEA
		Pascal RIVIERE	Maître de Conférence	UBO
		Thomas GORGUES	Ingénieur de recherche	IRD, LOPS
		Directeur de thèse		
		Alessandro TAGLIABUE	Professeur	Université de Liverpool UK
		Co-directeur de thèse		
		Invité(s)		
		Olivier AUMONT	Chargé de recherche	IRD, LOCEAN
		Hélène PLANQUETTE	Chargée de recherche	CNRS, LEMAR

*Monsieur Hamil m'avait souvent dit que le temps vient
lentement du désert avec ses caravanes de chameaux et
qu'il n'était pas pressé car il transportait l'éternité.*

Romain Gary
La vie devant soi

*Lorsque la science apporte une réponse, elle est de facto une vérité
universelle. Et jamais les hommes ne se font la guerre en son nom.
Au contraire, la science rassemble.*

Dan Brown
Origine

Remerciements

Après deux années d'absence de ma part, et sans avoir pu te dire au revoir, c'est à toi Mamie que je dédie cette thèse. Dire qu'à ton époque s'instruire n'était pas une évidence, maintenant fière tu peux dire, quel que soit l'endroit où tu te trouves, ma petite fille est docteure.

Tout d'abord merci aux membres du jury, mesdames Catherine Jeandel et Marion Gehlen d'avoir accepté de lire et d'évaluer ce manuscrit et aux examinateurs Pascal Rivière et Laurent Bopp, merci également, d'avoir accepté de présider ce jury.

Dans une thèse, la contribution des autres et le dévouement de chacun n'est pas que scientifique mais aussi humain, ces remerciements vont donc dans ce sens. Un énorme merci que j'adresse à mes encadrants (Thomas, Olivier et Hélène) grâce à qui un rêve d'enfant a pu devenir réalité. Malgré tous les aléas vous avez répondu présent de bout en bout. Tout d'abord à Thomas Gorgues, cette aventure n'était guère un long fleuve tranquille mais ta ténacité et ton souci de bien faire ont fait que « tout est bien qui finit bien » « dans la joie et la bonne humeur... toujours » ;). Hélène Planquette, un grand merci pour ta bienveillance, pour la confiance dont tu as fait preuve à mon égard, notamment, en me donnant l'opportunité de participer à une aventure que peu ont la chance de vivre - la SCALE Winter cruise - après m'avoir formé aux techniques d'échantillonnage. Aaaaah Olivier ! un énorme merci pour tous tes enseignements ta patience, ta générosité et ta bienveillance, ce que tu m'as apporté et ce que tu as partagé comme connaissance, savoir-faire, toutes les discussions scientifiques ou simplement « à refaire le monde »...

A toi Pierre-Amael Auger un énorme merci pour tes encouragements, tes conseils et ta bienveillance. Tu as été d'un soutien sans failles notamment durant les derniers mois avec toujours le bon conseil. Ton enthousiasme, ta présence que ça soit les mots qui motivent au détour d'un couloir ou les discussions scientifiques et toutes les idées qui sont venues enrichir mon travail m'ont permis de continuer à positiver.

Enfin, j'ai eu la chance de passer deux superbes mois à Liverpool. Un énorme merci Alessandro Tagliabue pour ton accueil durant ces deux mois et de m'avoir intégré à ton équipe, présenté à bon nombre de chercheurs du programme GEOTRACES. Merci pour ta disponibilité, tes idées et ta bonne humeur. De plus, avec Géraldine Sarthou vous avez été à l'écoute et de bon conseil en tant que membres de mon comité de suivi de thèse.

Merci à vous tous, cela a été une belle collaboration qui se poursuivra encore longtemps, je l'espère.

Également, il y a certaines personnes qui m'ont aidé et dépanné quand je ne comprenais pas les messages d'erreur du modèle ou pour un coup de main sur mes scripts et à qui je dois un grand merci, je pense en particulier à Claude Talandier, présent de mes premiers pas en thèse et jusqu'aux derniers mois, à Renaud Person et à Camille Richon. Aussi, merci Christophe Maes pour tes conseils et tes encouragements, sans oublier ceux qui ont toujours répondu présent quand j'avais besoin de conseil depuis le master, je pense à Denis Bourras, Christel Pinazo et à Yannick Donnadiou, tu m'as permis de profiter pleinement de ma première conférence internationale.

Aussi, sur la route de la thèse on croise pas mal de personnes qui font de ce voyage une expérience hors du commun. En parlant d'expérience hors du commun, il m'est impensable d'écrire ces remerciements sans les dédier à celles qui m'ont fait confiance jusqu'à la dernière minute (littéralement, avoir son visa et faire un aller-retour entre Paris et Brest le jour même de son départ pour Cap Town, fallait le faire) et qui m'ont permis de participer à la campagne en mer, Hélène Planquette et Eva Bucciarelli, MERCI ! Enfin, je les dédie à ceux qui ont rendu magique cette campagne en mer, donc à toute la team TracEx. What A(à prononcer en français) team ! What a team ! pour paraphraser Jan-Lukas Menzel. THANK YOU for all these moments, The Antarctica Chickens (Tara, Jennifer, Asmita, Zandria, Raya), my best roomie (Nicole), Ismael, Fortunate, Johan, Saumik, Léo, Emmanuel et bien d'autres encore... bien évidemment merci à vous Ryan Cloete, Jean Loock et Jan-Lukas Menzel, ça fait du bien de rencontrer de belles personnes et de travailler dans une ambiance de fou pleine de bonne humeur et de rire même après plusieurs nuits blanches en pleine tempête hivernale au beau milieu de l'Océan Austral. Et pour finir, que serait la team sans Dr. T (Thato Mtshali) et Susanne Fietz, un Grand merci, en espérant que cette belle collaboration durera longtemps.

Une autre belle aventure a été celle de mes deux mois à Liverpool, grâce à vous, Camille, Lavi, Bei, Lewis, Shaun je m'y suis sentie comme à la maison. En parlant de maison, un grand merci à Clara et Antoine qui m'ont accueilli, cela a été la naissance d'une belle et j'espère longue amitié.

Un grand merci aux amis(es), ceux qui m'ont hébergé en conférence (Nicolas et Jordan, je vous dois plus d'une Cadillac ;)), ou encore ceux à qui j'ai fait plus d'une frayeur et qui se sont faits du souci pour moi ou tout simplement m'apportaient à manger quand j'oubliais, que se nourrir d'autre chose que de coca, de café et de chocolat faisait partie de la vie, je pense à Valérie, Mathieu Le Corre, Greace, Christian. Merci à ma chère Pauline Tedesco et à Marie pour les fou-rires et les longues discussions de tout et de rien, ça fait du bien en thèse. Merci à vous tous, au risque d'en oublier certains je ne préfère pas citer des personnes en particulier, mes amis(es) de longue date ou rencontrés pendant la thèse, vous vous reconnaîtrez d'une manière ou d'une autre par un souvenir autour d'un verre, d'un café, durant un voyage... Merci !

Enfin, je tiens à adresser mes remerciements les plus sincères à ceux à qui l'on dédie rarement un mot, les agents de l'administration qui nombreux ont toujours été présents, à l'écoute et réconfortant, notamment, Elisabeth et Elodie à l'EDSML, Solen, Gilberte et Colette au LOPS, Béatrice au CMI, Lionel à l'UBO et j'en oublie surement... MERCI !

Pour finir et cela va sans dire, je dédie également cette thèse à mes parents qui me suivent, vivent mes aventures, certes à distance le plus souvent mais toujours avec moi, depuis le premier jour où j'ai quitté le nid en Algérie, il y a de cela plus de 9 ans déjà. Vous avez cru à mon rêve et eu confiance en mes choix pour le réaliser, vous m'avez suivi au fil de mes nombreux déménagements (j'ai fini par arrêter de compter.. et pour info' ce n'est pas fini !!), je suis la plus chanceuse de vous avoir comme parent et à Hadia, ma sœur, toujours là pour me faire rire ;) ... MERCI !

*Celui qui passe à côté de la plus belle histoire de sa vie
n'aura que l'âge de ses regrets et tous les soupirs du
monde ne sauraient bercer son âme.*

Yasmina Khadra
Ce que le Jour doit à la Nuit

CHAPITRE 1	1
1. CONTEXTE SCIENTIFIQUE.....	3
1.1. LA POMPE DE SOLUBILITE (OU POMPE PHYSIQUE).....	4
1.2. LA POMPE BIOLOGIQUE.....	5
2. LE FER DANS L'OCEAN MODERNE	7
2.1. LA SPECIATION DU FER.....	13
2.2. LA SPECIATION CHIMIQUE.....	13
2.2.1. INFLUENCE DE LA LUMIERE (PHOTOREDUCTION)	15
2.2.2. SPECIATION INORGANIQUE (LES ESPECES MINERALES)	16
2.2.3. SPECIATION ORGANIQUE	17
2.3. LA SPECIATION PHYSIQUE	18
2.3.1. LE FER DISSOUS (DFe)	20
2.3.2. LE FER PARTICULAIRE (PFe)	23
2.4. LES SOURCES DE FER EXTERNES A L'OCEAN	25
2.4.1. LES DEPOTS ATMOSPHERIQUES	27
2.4.2. LES RIVIERES.....	30
2.4.3. LES SEDIMENTS	31
2.4.4. L'HYDROTHERMALISME SOUS-MARIN.....	34
2.4.5. LA FONTE DES GLACES.....	36
2.5. CYCLE INTERNE DU FER DANS L'OCEAN	37
2.5.1. PUIITS PHYSIQUES (SCAVENGING, ADSORPTION).....	38
2.5.2. PUIITS BIOLOGIQUES (ASSIMILATION DU FER PAR LES ORGANISMES).....	39
2.5.3. RECYCLAGE DU FER.....	43
3. LA MODELISATION BIOGEOCHIMIQUE A L'EPREUVE DU TEMPS	43
4. PLAN ET OBJECTIF DE LA THESE	49
CHAPITRE 2	49
1. UNE BREVE INTRODUCTION AUX METHODES NUMERIQUES.....	53
2. LE MODELE PHYSIQUE NEMO	54
2.1. LES PRINCIPALES HYPOTHESES DU MODELE PHYSIQUE.....	55
2.2. CONFIGURATION	56
2.3. DESCRIPTION DES FORÇAGES DYNAMIQUES.....	57
3. LE MODELE BIOGEOCHIMIQUE PISCES.....	58
3.1. DESCRIPTION DU MODELE.....	58
3.1.1. LES APPORTS EXTERNES DE NUTRIMENTS.....	61
3.1.2. LE COMPARTIMENT PHYTOPLANCTON (PHY)	62
3.1.3. LE COMPARTIMENT DU ZOOPLANCTON (ZOO)	64
3.1.4. LE COMPARTIMENT DES NUTRIMENTS (NUT).....	64
3.1.5. LE COMPARTIMENT DES DETRITUS (DETRITUS).....	65
3.2. VARIABLES ET EQUATIONS D'INTERET.....	66
3.2.1. BIOMASSE DU PHYTOPLANCTON	66
3.2.2. PRODUCTION DE LA CHLOROPHYLLE PAR LE PHYTOPLANCTON	72
3.2.3. BIOMASSE DU ZOOPLANCTON.....	73
3.2.4. LA MATIERE ORGANIQUE PARTICULAIRE	76

4. REPRESENTATION DU CYCLE BIOGEOCHIMIQUE DU FER DANS PISCES	78
4.1. LE FER DISSOUS	78
4.2. PUIITS BIOLOGIQUES DANS PISCES	80
4.3. PUIITS PHYSIQUES DANS PISCES	82
4.4. LE FER PARTICULAIRE DANS PISCES	83
5. FER PARTICULAIRE INORGANIQUE PROVENANT DES SEDIMENTS COMME SOURCE ADDITIONNELLE : MISE EN PLACE DE LA CONFIGURATION	85
5.1. LE FER PARTICULAIRE INORGANIQUE DANS LE CYCLE BIOGEOCHIMIQUE DU FER DANS PISCES	86
5.2. LES PRINCIPALES MODIFICATIONS NECESSAIRES A LA MISE EN PLACE DE LA SIMULATION	89
CHAPITRE 3	96
1. INTRODUCTION	101
2. MATERIALS AND METHODS	103
2.1. MODEL CONFIGURATION	103
2.2. CLASSIC PISCES IRON CYCLE	104
2.3. <i>IN SITU</i> DATA	106
2.4. INORGANIC PARTICULATE IRON OF SEDIMENTARY ORIGIN	109
2.5. EXPERIMENTAL SET-UP	111
3. RESULTS AND DISCUSSION	113
3.1. IRON INVENTORIES	113
3.2. IRON DISTRIBUTION	114
3.3. SENSITIVITY OF THE SIMULATED IRON DISTRIBUTION TO MODEL PARAMETERS	117
3.3.1. SENSITIVITY OF IRON DISTRIBUTION TOWARDS THE DISSOLUTION RATE OF LITHOGENIC SEDIMENT PARTICLES	119
3.3.2. SENSITIVITY OF IRON DISTRIBUTION TOWARDS THE SINKING VELOCITY OF LITHOGENIC SEDIMENT PARTICLES	121
3.3.3. IMPACT ON PHYTOPLANKTON	124
4. CONCLUSIONS AND PERSPECTIVES	128
ACKNOWLEDGMENTS, SAMPLES, AND DATA	131
REFERENCES	131
CHAPITRE 4	137
1. CONCLUSION	139
2. PERSPECTIVES	142
ANNEXES	149
BIBLIOGRAPHIE	183

Table des figures

FIGURE 1–1 DIAGRAMME SIMPLIFIE DU CYCLE GLOBALE DU CARBONE CONTEMPORAIN. LES STOCKS, MENTIONNEES ENTRE PARENTHESES, SONT EN GtC. LES FLUX, REPRESENTES PAR LES FLECHES, SONT EN GtC AN ⁻¹ . LES ANNOTATIONS EN ROUGE INDIQUENT LA CONTRIBUTION DU CARBONE ANTHROPIQUE. CE DIAGRAMME EST BASE SUR LES TRAVAUX DE (CANADELL ET AL., 2007), DE (HOUGHTON, 2007), ET LE RAPPORT DU GIEC EN 2007 (D'APRES U.S. DOE., 2008).....	5
FIGURE 1–2 DIAGRAMME EXPLICATIF DU ROLE DES DIFFERENTS ORGANISMES ET DES PROCESSUS DANS LE RESEAU TROPHIQUE MARIN IMPLIQUES DANS LE CYCLE GLOBAL DU CARBONE SELON LES PRINCIPALES STRATES DE L'OCEAN (ZONE EUPHOTIQUE, MESO-PELAGIQUE, ET OCEAN PROFOND) (D'APRES U.S. DOE., 2008). CE DIAGRAMME EST BASE SUR LES TRAVAUX DE (FALKOWSKI ET AL., 1998) ET DE (FIELD ET AL., 1998).....	6
FIGURE 1–3 DIAGRAMME DU CYCLE DE L'AZOTE, ILLUSTRANT LES COFACTEURS METALLIQUES DANS CHAQUE ETAPE DE CATALYSE. LE CODE COULEUR IDENTIFIE LES ELEMENTS CHIMIQUES IMPLIQUES DANS LA FIXATION D'AZOTE (VERT), LA DENITRIFICATION (JAUNE), DANS LA NITRIFICATION (BLEUE), DANS L'OXYDATION DE L'AMMONIAC (NH ₃) (ROUGE). TOUS LES METAUX QUI SONT MONTRES ICI (SAUF MO, QUI A UNE CONCENTRATION DE 0.1 mM) SONT EPUISES DANS LES EAUX DE SURFACE. B) SCHEMA DES BESOINS METALLIQUES PRINCIPAUX POUR L'ACQUISITION ET L'ASSIMILATION DE CARBONE, D'AZOTE ET DE PHOSPHATE PAR LE PHYTOPLANCTON MARIN (D'APRES MOREL AND PRICE, 2003).....	8
FIGURE 1–4 DISTRIBUTION DE LA LIMITATION DES ELEMENTS NUTRITIFS. EN ARRIERE-PLAN SONT INDIQUEES LES CONCENTRATIONS MOYENNES ANNUELLES DE SURFACE DES NITRATES (A), ET DES PHOSPHATES (B) EN MMOL KG ⁻¹ . POUR FACILITER LA COMPARAISON, LE NITRATE EST MIS A L'ECHELLE PAR LE RAPPORT MOYEN N:P DE LA MATIERE ORGANIQUE (C'EST-A-DIRE DIVISE PAR 16). LES SYMBOLES INDIQUENT LES NUTRIMENTS LIMITANTS PRIMAIRES (CERCLES CENTRAUX) ET SECONDAIRES (CERCLES EXTERIEURS) DEDUITS DE LA CHLOROPHYLLE ET / OU DE L'AUGMENTATION DE LA PRODUCTIVITE PRIMAIRE APRES MODIFICATION ARTIFICIELLE DE : N (VERT), P (NOIR), Fe (ROUGE), Si (ORANGE), Co (JAUNE), Zn (CYAN), ET VITAMINE B12 (VIOLET). LES CERCLES DIVISES INDIQUENT DES ELEMENTS POTENTIELLEMENT CO-LIMITANTS. LES CERCLES EXTERIEURS BLANCS INDIQUENT QU'AUCUN NUTRIMENT LIMITANT SECONDAIRE N'A ETE IDENTIFIE, CE QUI, DANS DE NOMBREUX CAS, EST DU A L'ABSENCE DE TEST (D'APRES MOORE ET AL., 2013).....	9
FIGURE 1–5 EMBLEMES DES EXPERIENCES DE FERTILISATION ARTIFICIELLE PAR LE FER (ETOILES BLANCHES) SUR UN ARRIERE-PLAN REPRESENTANT LES CONCENTRATIONS MOYENNES ANNUELLES DE NITRATES EN MMOL KG ⁻¹ DANS LES EAUX DE SURFACE (DONNEES DE WORLD OCEAN ATLAS 2013 TRAITEES PAR OCEAN DATA VIEW). DEUX ETUDES MAJEURES DANS DES REGIONS NATURELLEMENT FERTILISEES EN FER SONT EGALEMENT REPRESENTEES (HEXAGONES BLANCS). LES POINTS BLANCS INDIQUENT LES POSITIONS D'EVENEMENTS DE FERTILISATION NON-SCIENTIFIQUES (G.S.V. REPRESENTE GREEN SEA VENTURE ET H.S.C.R REPRESENTE HAIDA SALMON RESTORATION COOPERATION) (D'APRES BLAIN AND TAGLIABUE, 2016).....	11
FIGURE 1–6 INTERACTIONS ET TRANSFORMATIONS POUVANT SE PRODUIRE ENTRE LES DIFFERENTES ESPECES PHYSICO-CHIMIQUE DU FER (PHYSIQUE : SOLUBLE, COLLOÏDAL, PARTICULAIRE (OXYHYDROXYDES) ; CHIMIQUE : Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , COMPLEXATION AVEC LES LIGANDS) A LA SURFACE DES OCEANS. LES FLECHES JAUNES REPRESENTENT LE SCHEMA DE TRANSFORMATION ENTRE LES DIFFERENTES PHASES MINERALES : FERRIHYDRITE (FH) EN GOETHITE (GT) ET EN HEMATITE (HM) (D'APRES RAISWELL AND CANFIELD, 2012).....	13
FIGURE 1–7 INTERVENTION DE LA PHOTOREDUCTION DANS DIFFERENTES ETAPES DE SPECIATION PHYSICO-CHIMIQUES DU FER DANS L'EAU DE MER (D'APRES DE BAAR AND DE JONG , 2001)	16
FIGURE 1–8 LES COMPOSANTS DE LA PHASE PARTICULAIRE ET DE LA PHASE DISSOUTE (INCLUANT LA FRACTION SOLUBLE ET COLLOÏDALE). IL EST SOULIGNE L'ASPECT CONTINU DU SPECTRE DE TAILLE DU FER SOLUBLE AU FER PARTICULAIRE, AINSI QUE LE ROLE DES COMPOSANTS INORGANIQUES (NANOPARTICULES, FER AUTHIGENE ET ESPECES LITHOGENES) ET DES COMPOSANTS ORGANIQUES (ENGLOBANT LES ESPECES BIOGENIQUES ET LES BIOMOLECULES QUI LIENT FORTEMENT LE FER, AINSI QUE LE FER COMPLEXE A DES LIGANDS FAIBLES). L'ACCENT EST MIS SUR LE CYCLE DES DIFFERENTES ESPECES DE FER INORGANIQUE ET ORGANIQUE AU SEIN DES COMPOSANTES ET A TRAVERS LEUR FRONTIERES DEFINIES DE FAÇON OPERATIONNELLE (D'APRES TAGLIABUE ET AL., 2017).....	19

FIGURE 1–9 PROFIL VERTICAL DES CONCENTRATIONS EN FER DISSOUS REPERTORIEES DANS DIFFERENTS BASSINS OCEANQUES (COMPILATION DE MOORE AND BRAUCHER, 2008).....	21
FIGURE 1–10 LES PRINCIPAUX ACTEURS DU CYCLE DU FER DANS L'OCEAN, L'ACCENT ETANT MIS SUR L'OCEAN ATLANTIQUE. LE CONTRASTE MERIDIONAL ENTRE L'OCEAN AUSTRAL LIMITE EN FER ET LE REGIME DE LIMITATION PAR LES MACRONUTRIMENTS DES BASSES LATITUDES (D'APRES TAGLIABUE ET AL., 2017).....	26
FIGURE 1–11 FLUX DE DEPOTS ATMOSPHERIQUES MOYENS (EN G M ⁻² AN ⁻¹). LES APPORTS TOTAUX DE POUSSIERES ATMOSPHERIQUES DANS L'OCEAN GLOBAL SONT D'ENVIRON ~450 Tg AN ⁻¹ . LE POURCENTAGE DES APPORTS PAR BASSIN, BASE SUR CETTE FIGURE EST COMME SUIV : ATLANTIQUE NORD, 43 % ; ATLANTIQUE SUD, 4 % ; PACIFIQUE NORD, 15 % ; PACIFIQUE SUD, 6% ; OCEAN INDIEN, 25 % ; ET OCEAN AUSTRAL, 6 %. LES FLUX DE POUSSIERE VERS L'OCEAN GLOBAL SONT BASES SUR UN COMPOSITE DE TROIS ETUDES DE MODELISATION PUBLIEES QUI CONCORDENT AVEC LES OBSERVATIONS SATELLITAIRES DE LA PROFONDEUR OPTIQUE, LA CONCENTRATION IN SITU ET LES OBSERVATIONS DE DEPOTS ATMOSPHERIQUES (GINOUX ET AL., 2001 ; MAHOWALD AND LUO, 2003 ; TEGEN ET AL, 2004). LES MODELES ONT ETE COMPARES DE MANIERE APPROFONDIE AUX OBSERVATIONS ET, BIEN QUE INDIVIDUELLEMENT LES MODELES PEUVENT ETRE EN MEME TEMPS ROBUSTES ET COMPORTER CERTAINS BIAIS, CE COMPOSITE SEMBLE BIEN CORRESPONDRE AUX OBSERVATIONS (D'APRES JICKELLS ET AL., 2005).....	28
FIGURE 1–12 REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA SOURCE DE FER ATMOSPHERIQUE (DEPOTS SECS ET HUMIDES) (D'APRES BLAIN AND TAGLIABUE, 2016).....	29
FIGURE 1–13 DECHARGES SEDIMENTAIRES PAR LES FLEUVES EXPRIMEES EN 10 ⁶ T AN ⁻¹ DANS L'OCEAN GLOBAL. LA LARGEUR DES FLECHES EST PROPORTIONNELLE A LA DECHARGE ANNUELLE (D'APRES MILLIMAN AND MEADE, 1983).....	31
FIGURE 1–14 REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA SOURCE DE FER PROVENANT DES MARGES CONTINENTALES. LA DIAGENESE DU PFE QUI A SEDIMENTE PEUT FAVORISER LE REAPPROVISIONNEMENT EN FER DANS LES EAUX SUS-JACENTES. CELA SE PRODUIT PAR DIFFUSION ET REMISE EN SUSPENSION, ET L'APPROVISIONNEMENT ASSOCIE EN DFE. LE PFE PEUT ETRE TRANSPORTE AU LARGE DES COTES (D'APRES BLAIN AND TAGLIABUE, 2016).....	33
FIGURE 1–15 UN EXEMPLE DE PANACHES DE FER ASSOCIES A LA DORSALE ATLANTIQUE : REPARTITION DU FER DISSOUS (NMOL KG ⁻¹) DANS L'OCEAN ATLANTIQUE A PARTIR DES DONNEES GEOTRACES DE 2014 (GEOTRACES INTERMEDIATE DATA PRODUCT 2014 ; (D'APRES SCHLITZER, 2014))	35
FIGURE 1–16 REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA SOURCE DE FER PROVENANT DE LA FONTE DES GLACES. LE FER PROVIENT DE TROIS SOURCES PRINCIPALES LIEES A LA GLACE: (1) LE FER EST ECHANGE AVEC LA GLACE DE MER PENDANT LA FORMATION ET LA FONTE DE LA GLACE DE MER; (2) LES GLACIERS POUVANT ACCUMULER DU FER ATMOSPHERIQUE OU DU FER LIBERE A L'INTERFACE GLACIER – SEDIMENT; (3) LES ICEBERGS QUI SE DETACHENT DES GLACIERS ET SONT TRANSPORTES AU LARGE (D'APRES BLAIN AND TAGLIABUE, 2016).....	37
FIGURE 1–17 SCHEMA SYNTHETISANT LES DIFFERENTES FORMES PHYSICO-CHIMIQUES DU FER AINSI QUE LES PROCESSUS PERMETTANT LE TRANSFERT D'UNE FRACTION A UNE AUTRE (D'APRES USSHER ET AL., 2004).....	38
FIGURE 1–18 SCHEMA DU MODELE D'ACQUISITION DU FER VIA A) LES SIDEROPHORES, B) LE MODELE « Fe ³ », C) LE MODELE Fe(II)s, D) LE MODELE Fe(II)L ET E) LE MODELE Fe(II)-MCO. SIGNIFICATION DES FLECHES NUMEROTEES ; A) 1- PRODUCTION DE LIGANDS ORGANIQUES DE TYPE SIDEROPHORES, 2- FORMATION DES COMPLEXES ORGANIQUES DU FER (FeL), 3- DISSOCIATION DES COMPLEXES ORGANIQUES, 4- INTERNALISATION DES COMPLEXES FeL VIA DES RECEPTEURS MEMBRANAIRES ; B) 1 ET 2 : DISSOCIATION/ ASSOCIATION DES COMPLEXES ORGANIQUES DE Fe(III) ET Fe(II) ; 3 : INTERNALISATION DU Fe ³ (III), VIA DES TRANSPORTEURS MEMBRANAIRES FERRIQUES, 4 : INTERNALISATION DU Fe ³ (II), VIA DES TRANSPORTEURS MEMBRANAIRES FERREUX ; C) 1 : REDUCTION A LA SURFACE DES CELLULES ; 2-3 : DISSOCIATION/ ASSOCIATION DES COMPLEXES ORGANIQUES DE Fe(III) ET Fe(II) ; 4 : INTERNALISATION DU Fe(II)s, VIA DES TRANSPORTEURS MEMBRANAIRES FERREUX ; D) 1 : REDUCTION A LA SURFACE DES CELLULES ; 2 : PRODUCTION EXTRACELLULAIRE DE L'ANION SUPEROXYDE, 3 : REDUCTION DE Fe(III) ORGANIQUE EN Fe(II) ORGANIQUE PAR REACTION AVEC L'ANION SUPEROXYDE ; 4 : OXYDATION DU Fe(II) ORGANIQUE EN Fe(III) ORGANIQUE ; 5-6 : DISSOCIATION/ ASSOCIATION DES COMPLEXES ORGANIQUES DE Fe(II) ; 7 : OXYDATION DU Fe ² (II) EN Fe ³ (III) ; 8-9 : INTERNALISATION DU Fe(II)L ET Fe ³ (II), VIA DES TRANSPORTEURS MEMBRANAIRES FERREUX ; E) 1 : OXYDATION DE Fe(II)L, Fe ³ (II) ET Fe(II)s VIA LA MULTI-COPPER OXYDASE ; 2- INTERNALISATION DU Fe(III), VIA DES TRANSPORTEURS MEMBRANAIRES FERRIQUES. CE SCHEMA EST ISSU DU MEMOIRE DE L'HDR DE SARTHOU (2009).....	42

FIGURE 1–19 REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA STRUCTURE DES DIFFERENTS MODELES UTILISES : HAMOCC3 (MAIER-REIMER, 1993B), P3ZD (AUMONT, 1998), HAMOCC5 (AUMONT ET AL., 2003) ET PISCES (AUMONT AND BOPP, 2006). CE SCHEMA EST ISSU DU MEMOIRE DE L’HDR DE AUMONT (2016)).	44
FIGURE 2–1 SCHEMA D’UNE GRILLE DE TYPE ARAKAWA C (ARAKAWA AND LAMB, 1977). T REPRESENTE LE POINT DE DEFINITION DES VARIABLES SCALAIRES (TEMPERATURE, SALINITE, DENSITE, PRESSION, DIVERGENCE HORIZONTALE ET TRACEURS). U, V, W REPRESENTENT LA POSITION SUR LA GRILLE DES VITESSES HORIZONTALES ET VERTICALE, F DEFINIT LA VORTICITE. LE SCHEMA EST ISSU DU GUIDE DE NEMO (VERSION 3.2 ; MADEC (2008)).	56
FIGURE 2–2 REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES PRINCIPALES INTERACTIONS QUI REGISSENT LES CYCLES BIOGEOCHIMIQUES DANS LE MODELE PISCES.	60
FIGURE 2–3 SCHEMA DU CYCLE DU FER DANS LE MODELE BIOGEOCHIMIQUE PISCES (AUMONT ET AL., 2015). LES AJOUTS FAITS AU CYCLE «CLASSIQUE» PISCES (EN NOIR) APPARAISSENT EN ROUGE SUR CE SCHEMA.	87
FIGURE 2–4 DIFFERENCE ENTRE LA NOUVELLE ET L’ANCIENNE BATHYMETRIE EN TERME DE PROPORTION DE SURFACE TOPOGRAPHIQUE EN CONTACT AVEC L’EAU DE MER.	89
FIGURE 2–5 CONCENTRATIONS EN POC (μM) DANS DIFFERENTES REGIONS DE L’OCEAN : DANS L’ATLANTIQUE NORD-OUEST (A), ZONE OLIGOTROPHE (B), EST (C) ; (D) HAWAII ; DANS L’OCEAN PACIFIQUE NORD-OUEST (E), NORD-EST (F), CENTRAL (G) ET SUD (H). LES POINTS NOIRS SONT LES OBSERVATIONS TIREES DE DRUFFEL ET AL. (1992), LAM ET AL. (2011) ET LAM ET AL. (2015). LES LIGNES CONTINUES REPRESENTENT LES CONCENTRATIONS, EN NOIR UNE PARAMETRISATION AVEC UN CONTINUUM DE LABILITE (RC), EN ROUGE SANS CETTE PARAMETRISATION (D’APRES AUMONT ET AL., 2017).	93
FIGURE 4–1 CONCENTRATION DE FER PARTICULAIRE EN nM MOYENNEE SUR L’ANNEE. LES PANNEAUX DE GAUCHE (DE DROITE) REPRESENTENT LES CONCENTRATIONS MOYENNEES DE 0 A 100 M (ENTRE 100 ET 500 M), (A) (B) CORRESPONDENT AUX DONNEES IN-SITU, (C) (D) AUX RESULTATS DE LA SIMULATION PMEDMSINK SOUS-ECHANTILLONNES AUX EMPLACEMENTS DES DONNEES DE PFe ET (E) (F) SIMILAIRES A (C) ET (D) MAIS POUR LA SIMULATION D10.	144
FIGURE 4–2 RATIO PFe / DFe EN MOL MOL ⁻¹ MOYENNE SUR L’ANNEE. LE PANNEAU DE GAUCHE (DE DROITE) REPRESENTE LE RATIO MOYENNE ENTRE 0 ET 100 M (ENTRE 100 ET 500 M), (A) (B) CORRESPONDENT AUX DONNEES IN-SITU, (C) (D) AUX RESULTATS DE LA SIMULATION D10 SOUS-ECHANTILLONNES AUX EMPLACEMENTS DES DONNEES DE PFe ET (E) (F) SIMILAIRES A (C) ET (D) MAIS POUR LA SIMULATION PMEDMSINK.	145

Liste des tableaux

TABLEAU 2-1 LISTE EXHAUSTIVE DES PARAMETRES BIOGEOCHIMIQUES QUI INTERVIENNENT DANS LES EQUATIONS DU MODELE PISCES.....	67
TABLEAU 2-2 COMPARAISON DES PARAMETRES STANDARDS, ET DES PARAMETRES UTILISES DANS LA VERSION MODIFIEE DU MODELE PISCES	94

Chapitre 1

Introduction

L'idée profonde de Parain est une idée d'honnêteté: la critique du langage ne peut éluder ce fait que nos paroles nous engagent et que nous devons leur être fidèles.

Mal nommer un objet, c'est ajouter au malheur de ce monde. Et justement la grande misère humaine qui a longtemps poursuivi Parain et qui lui a inspiré des accents si émouvants, c'est le mensonge.

Albert Camus

Sur une philosophie de l'expression (1944)

La logique du révolté est... de s'efforcer au langage clair pour ne pas épaisir le mensonge universel.

Albert Camus

L'Homme révolté

1. Contexte scientifique

Le cycle global du carbone est un acteur majeur dans les mécanismes qui régissent notre climat. Les flux de carbone existent aussi bien entre l'atmosphère, la biosphère terrestre et l'océan, et sur des échelles de temps différentes, allant de l'ordre du jour jusqu'aux temps géologiques pour les sédiments marins et les roches sédimentaires. Les stocks de carbone varient selon les réservoirs mis en jeu (FIGURE 1-1). L'océan contient le plus important stock de carbone, estimé à près de 37000 GtC, essentiellement sous la forme de carbone inorganique dissous (à 95% sous forme de bicarbonate), ce qui représente 50 fois le stock estimé de carbone dans l'atmosphère. Au cours des 200 dernières années, près de 525 milliards de tonnes de dioxyde de carbone (CO₂) ont été dissoutes dans les eaux de surface (près de la moitié du CO₂ émis par la combustion des énergies fossiles) (Sabine et al., 2004), induisant une baisse de 0.1 de leur pH (le pH moyen de l'eau de mer de surface étant compris entre 7.8 et 8.2). Ceci correspond à l'élimination par les océans de près de 30 % du CO₂ émis annuellement dans l'atmosphère. La baisse de pH de 0.1 observée équivaut à une augmentation de l'acidité de l'eau de surface de 30 %. Une diminution supplémentaire de 0.3 à 0.4 unités de pH d'ici 2100, selon les prévisions du GIEC¹ de 2007 basées sur une augmentation des émissions de CO₂ aux taux actuels, se traduirait par une augmentation de l'acidité de 100 % à 150 %. De plus, en complément des effets notables du changement global sur les flux air-mer, l'énergie issue des forçages anthropiques directement absorbée par l'océan, se traduit notamment par un réchauffement qui est pour le moment surtout sensible dans les couches de surface de l'océan (IPCC AR5, Rhein et al., 2013). Différents processus physiques, chimiques et biologiques sur des échelles de temps variées sont impliqués dans le cycle global du carbone. Ils induisent un flux de carbone entre la biosphère terrestre et l'atmosphère d'environ 120 GtC an⁻¹ et celui entre les océans et l'atmosphère est d'environ 90 GtC an⁻¹ (FIGURE 1-1).

¹ GIEC est un acronyme désignant le Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat ; en anglais, ce groupe est connu sous l'acronyme IPCC = Intergovernmental Panel on Climate Change.

1.1. La pompe de solubilité (ou pompe physique)

A l'interface air-mer, des processus physiques et chimiques permettent la diffusion du CO_2 entre l'océan de surface et l'atmosphère. Les flux turbulents sont les quantités physiques qui permettent de décrire les échanges air-mer (Bourras et al., 2019). Les échanges air-mer de CO_2 sont donc d'autant plus intenses que la turbulence à la surface de la mer est importante et que l'écart de pression partielle de CO_2 entre la surface de l'océan et l'atmosphère est important. De plus, la solubilité du CO_2 dans l'océan dépend avant tout de la température de l'eau (plus l'eau est froide, plus la solubilité du CO_2 augmente). Ces eaux de surface se refroidissent lors de leur transport vers les pôles et s'enrichissent donc en CO_2 d'origine atmosphérique (Laurent Mémerly, 2011). Les eaux polaires ont de ce fait une pression partielle de CO_2 plus faible que celle de l'atmosphère, ce qui engendre un pompage du CO_2 atmosphérique par l'océan. En effet, la pression partielle qu'exerce un gaz sur un liquide est proportionnelle à la concentration de ce gaz sous sa forme dissoute et inversement proportionnelle à sa solubilité. Les eaux devenues plus froides plongent vers l'océan profond aux hautes latitudes. Ainsi, la pompe dynamique, également appelée « pompe de solubilité », à travers la circulation thermohaline va permettre le transfert d'eaux riches en CO_2 vers l'océan profond.

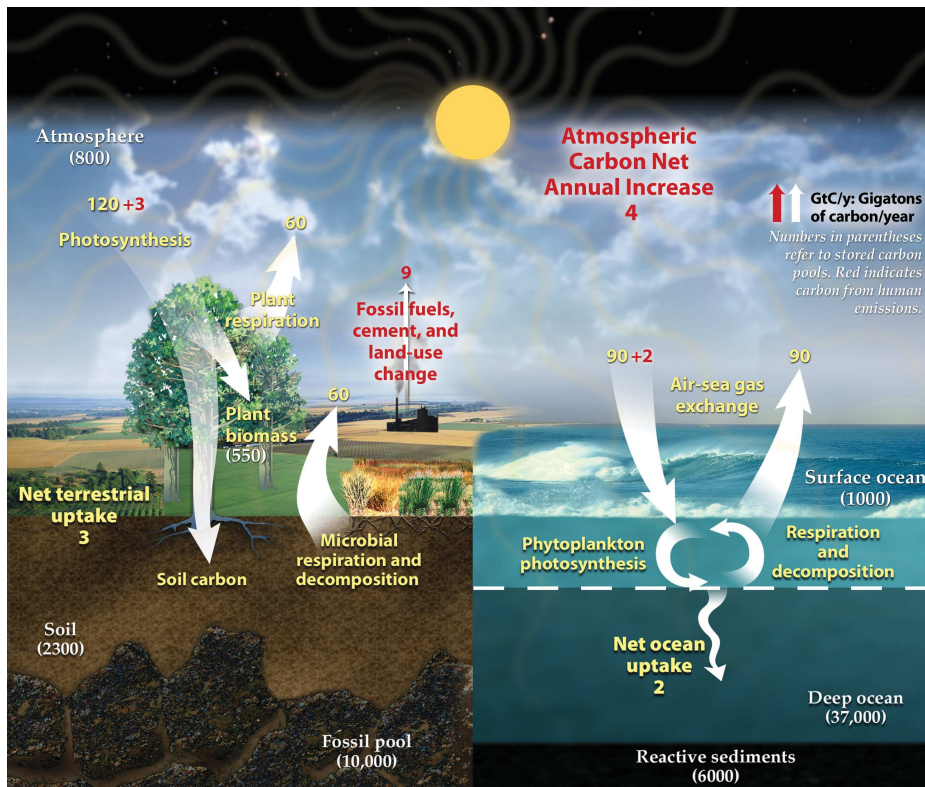


FIGURE 1-1 Diagramme simplifié du cycle global du carbone contemporain. Les stocks, mentionnés entre parenthèses, sont en GtC. Les flux, représentés par les flèches, sont en GtC an⁻¹. Les annotations en rouge indiquent la contribution du carbone anthropique. Ce diagramme est basé sur les travaux de (Canadell et al., 2007), de (Houghton, 2007), et le rapport du GIEC en 2007 (d'après U.S. DOE., 2008).

1.2. La pompe biologique

Le carbone est un constituant majeur de la matière organique, laquelle est formée par photosynthèse à la surface de l'océan dans la zone euphotique. Cette transformation par photosynthèse du carbone inorganique dissous en matière organique est appelée la production primaire (Laurent Mémerly, 2011), ou fixation du carbone par le phytoplancton. Ce processus permet au carbone d'être relargué dans la colonne d'eau sous forme de carbone organique dissous ou particulaire par exsudation directe, broutage du phytoplancton par le zooplancton, lyse virale, ou cellules mortes. Une grande partie de cette matière organique va être recyclée dans l'océan superficiel via la respiration et l'activité bactérienne (U.S. DOE., 2008), ce processus est alors appelé reminéralisation. La matière organique qui échappe à cette reminéralisation sédimente sous forme

de particules détritiques vers l'océan profond : c'est ce qu'on appelle la production exportée, autrement dit, la pompe biologique (FIGURE 1–2).

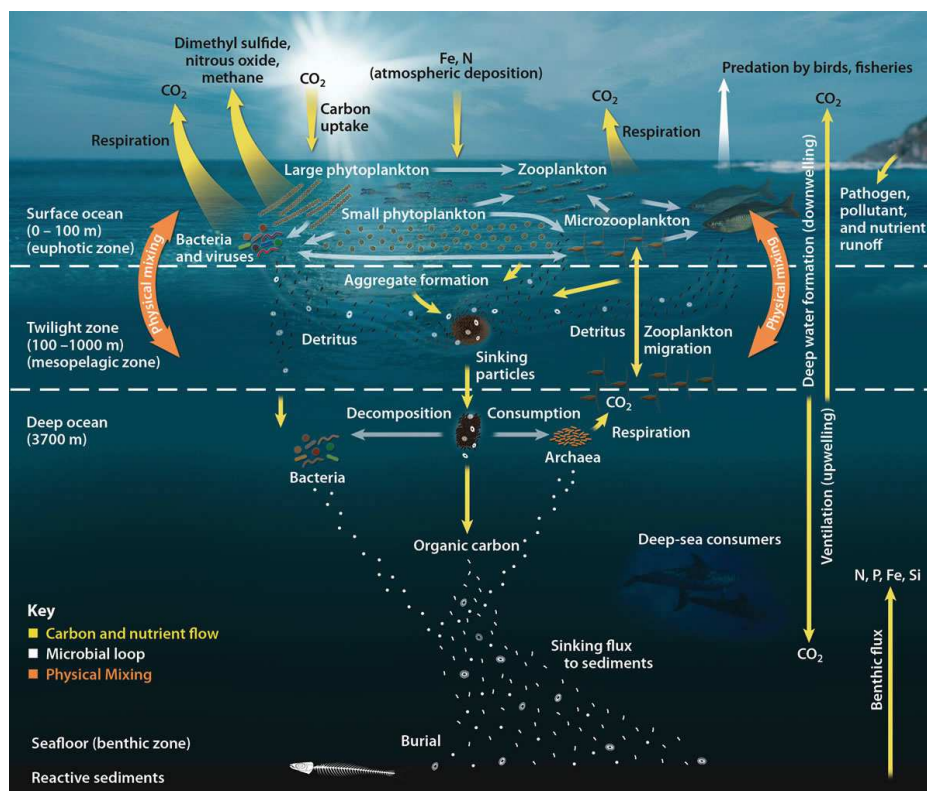


FIGURE 1–2 Diagramme explicatif du rôle des différents organismes et des processus dans le réseau trophique marin impliqués dans le cycle global du carbone selon les principales strates de l'océan (zone euphotique, méso-pélagique, et océan profond) (d'après U.S. DOE., 2008). Ce diagramme est basé sur les travaux de (Falkowski et al., 1998) et de (Field et al., 1998).

La pompe biologique de carbone dans l'océan est un acteur majeur dans le cycle global du carbone, car elle participe à hauteur de 80 % à la pompe marine du carbone (Gruber and Sarmiento, 2002 ; Sarmiento and Gruber, 2004). Elle contribue chaque année au transfert de ~10 GT de carbone de la surface en contact de l'atmosphère vers l'océan profond. Elle joue donc un rôle primordial dans la régulation de la concentration atmosphérique du CO₂. Une meilleure estimation de l'efficacité de la séquestration du carbone par la pompe biologique est importante pour l'évaluation des « paléo-hypothèses » et des scénarios futurs du changement climatique. Le cycle du carbone est étroitement lié aux cycles biogéochimiques d'autres éléments nutritifs majeurs- appelés macronutriments- tels que l'azote, le phosphore, le silicium et aussi aux cycles d'autres éléments,

présents en faibles concentrations, tels que le fer (FIGURE 1–3). Il est donc nécessaire d’avoir une meilleure connaissance des liens entre notamment les sources de ces nutriments, dont le fer (Fe), la productivité des océans et ses répercussions sur le CO₂ (Blain et al., 2007). Ma thèse étant focalisée sur le fer, les prochaines sections de cette introduction lui seront dédiées.

2. Le Fer dans l’océan moderne

Le Fer, du latin *ferrum*, est un métal de la première série chimique des éléments de transition. Il est le quatrième élément le plus présent sur Terre avec une abondance de 4.7 % (après l’oxygène : 49.1 %, le silicium : 25.5 % et l’aluminium : 7.5 %). Toutefois, son abondance dans l’eau de mer est très faible, de l’ordre de quelques dizaines de nano-grammes par litre, ce qui lui vaut le qualificatif dans le milieu marin d’ « élément trace ».

Dans l’océan, parmi les micronutriments qui contribuent au contrôle de la productivité et de la diversité écosystémique marine, le fer est l’un des acteurs majeurs dans la régulation de la production biologique dans ~40% de l’océan (Moore et al., 2013). De nombreux processus (FIGURE 1–3) tels que la respiration et la photosynthèse nécessitent l’assimilation du fer à des quantités différentes. De ce fait, de faibles variations des concentrations en Fe peuvent se traduire par des effets remarquables sur la productivité et la biodiversité des écosystèmes marins, et ainsi influencer de façon notable l’efficacité de la pompe biologique de carbone (c.f. sous-section 1.2). Par rétroaction, l’acidification des océans, l’augmentation de leur température, de même que la modification de la circulation océanique globale relative au changement climatique, peuvent avoir des répercussions sur la biodisponibilité du Fe, sur ses sources et par conséquent influencer le cycle du fer dans l’océan (Conway and John., 2014). **Il est donc nécessaire de déterminer le rôle de chaque source, de chaque puits et des processus de spéciation qui contrôlent la distribution du fer dans l’océan ainsi que sa disponibilité pour le phytoplancton.**

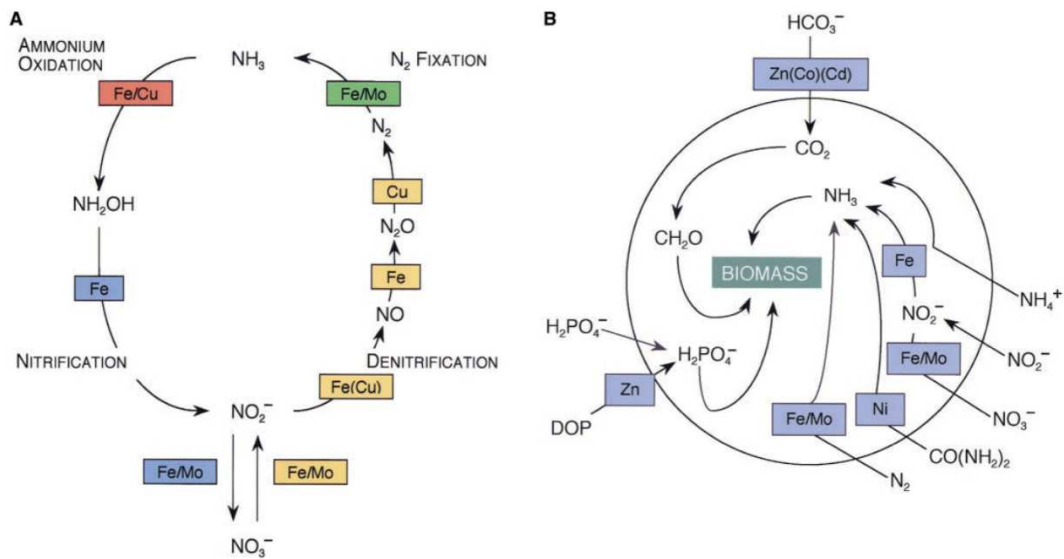


FIGURE 1–3 Diagramme du cycle de l’azote, illustrant les cofacteurs métalliques dans chaque étape de catalyse. Le code couleur identifie les éléments chimiques impliqués dans la fixation d’azote (vert), la dénitrification (jaune), dans la nitrification (bleue), dans l’oxydation de l’ammoniac (NH_3) (rouge). Tous les métaux qui sont montrés ici (sauf Mo, qui a une concentration de $0.1 \mu\text{M}$) sont épuisés dans les eaux de surface. b) Schéma des besoins métalliques principaux pour l’acquisition et l’assimilation de carbone, d’azote et de phosphate par le phytoplancton marin (d’après Morel and Price, 2003).

Par exemple, les zones d’upwelling riches en fer sont propices à la croissance des cellules phytoplanctoniques de grande taille, ou à contrario, dans les zones limitées en fer, telles que les zones « High Nutrient Low Chlorophyll » (HNLC), les écosystèmes sont davantage constitués de petites cellules phytoplanctoniques (Hutchins et al., 2002). Dans ces régions HNLC où l’apport de nutriments excède la demande de la photosynthèse, les concentrations de fer sont faibles en dépit de concentrations élevées en macronutriments (FIGURE 1–4). Ces zones sont situées dans l’océan Austral, le Pacifique équatorial et le Pacifique Nord (Martin et al., 1993; de Baar et al., 1999).

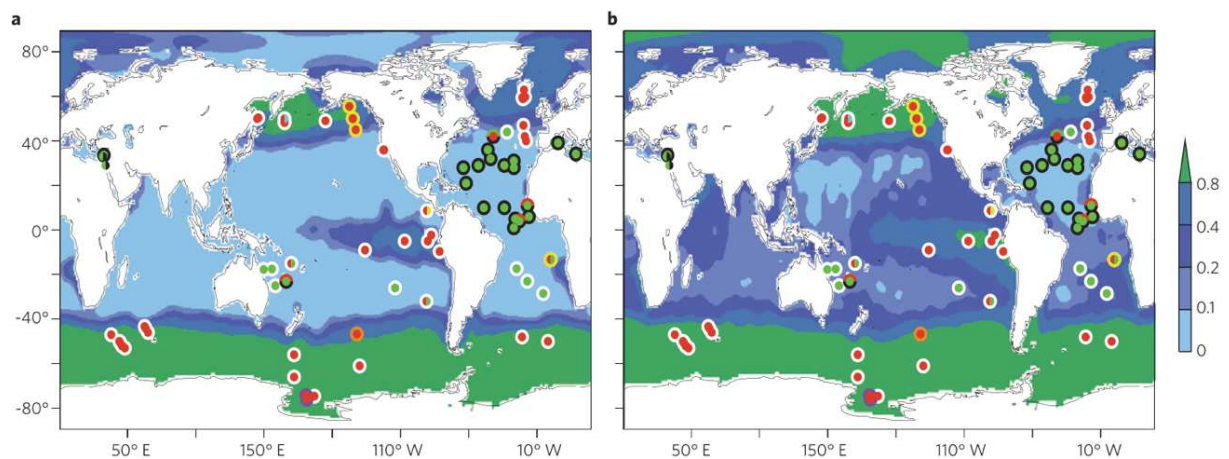


FIGURE 1–4 Distribution de la limitation des éléments nutritifs. En arrière-plan sont indiquées les concentrations moyennes annuelles de surface des nitrates (a), et des phosphates (b) en $\mu\text{mol kg}^{-1}$. Pour faciliter la comparaison, le nitrate est mis à l'échelle par le rapport moyen N:P de la matière organique (c'est-à-dire divisé par 16). Les symboles indiquent les nutriments limitants primaires (cercles centraux) et secondaires (cercles extérieurs) déduits de la chlorophylle et / ou de l'augmentation de la productivité primaire après modification artificielle de : N (vert), P (noir), Fe (rouge), Si (orange), Co (jaune), Zn (cyan), et vitamine B12 (violet). Les cercles divisés indiquent des éléments potentiellement co-limitants. Les cercles extérieurs blancs indiquent qu'aucun nutriment limitant secondaire n'a été identifié, ce qui, dans de nombreux cas, est dû à l'absence de test (d'après Moore et al., 2013).

Initialement, le rôle du fer en tant que facteur limitant la production primaire a été suggéré par Gran (1931), Hart (1934), et Harvey (1937), mais ce n'est qu'à l'apparition de techniques d'échantillonnage propres et de méthodes d'analyse atteignant des limites de détection à des niveaux inférieurs au nanomolaire que les scientifiques, au début des années 1990, ont pu étudier le rôle du fer, plus de 50 ans après l'étude de Gran (1931). En 1990 est publié « l'hypothèse du fer » de Martin (1990) qui a suggéré que de faibles concentrations en fer pourraient être un facteur limitant qui expliquerait la faible productivité primaire des régions HNLC (Martin and Fitzwater, 1988 ; Martin and Gordon, 1988). De cette hypothèse ont découlé diverses expériences dont la première a été menée par l'équipe de J. Martin dans l'océan Austral. Elle consistait à reproduire les conditions *in situ* de lumière et de température dans des incubateurs sur des échantillons enrichis en fer et des échantillons non traités pendant une semaine. Ces expériences ont montré un fort développement du phytoplancton dans les échantillons enrichis. De plus, des mesures de fer dans la région ont permis d'observer les faibles concentrations en fer (Martin et al. 1990a). De là est venue l'idée de la fertilisation artificielle à grande échelle avec de possibles effets sur le climat en déversant des tonnes de fer dans l'océan. Selon Martin et al (1990b), la

fertilisation des océans par le fer viendrait stimuler la production primaire ce qui augmenterait l'efficacité de la pompe biologique, favorisant la chute de matière organique détritique et par conséquent le piégeage du dioxyde de carbone atmosphérique.

Pas moins de sept expériences de fertilisation artificielle ont été menées dans différentes régions HNLC et ont été réparties sur huit années. La première expérience, IronEx-I en octobre 1993, a été réalisée près des îles Galápagos dans un patch de 64 km² d'eau oligotrophe² fertilisée par 445 kg de fer, ce qui a entraîné une augmentation de la chlorophylle-a de trois fois son niveau standard (Martin et al., 1994). Puis l'expérience IronEx-II, à l'été 1995, a été réalisée dans la même région (Coale et al., 1996) et a abouti à une augmentation de la productivité du phytoplancton. L'expérience a été réitérée dans d'autres régions HNLC. Tout d'abord dans l'océan Austral avec, SOIREE (Boyd et al., 2000) en février 1999, EisenEx en novembre 2000 (Gervais et al., 2002), et SOFeX (Coale et al., 2004) en janvier et février 2002. Ensuite, dans la région HNLC du Pacifique subarctique lors des expériences SEEDS qui ont eu lieu à l'été 2001 (Takeda and Tsuda, 2005; Kinugasa et al., 2005) puis SERIES en juillet 2002 (Boyd et al., 2004).

² Un environnement oligotrophe est un environnement pauvre en nutriments, et donc où l'activité biologique est limitée.

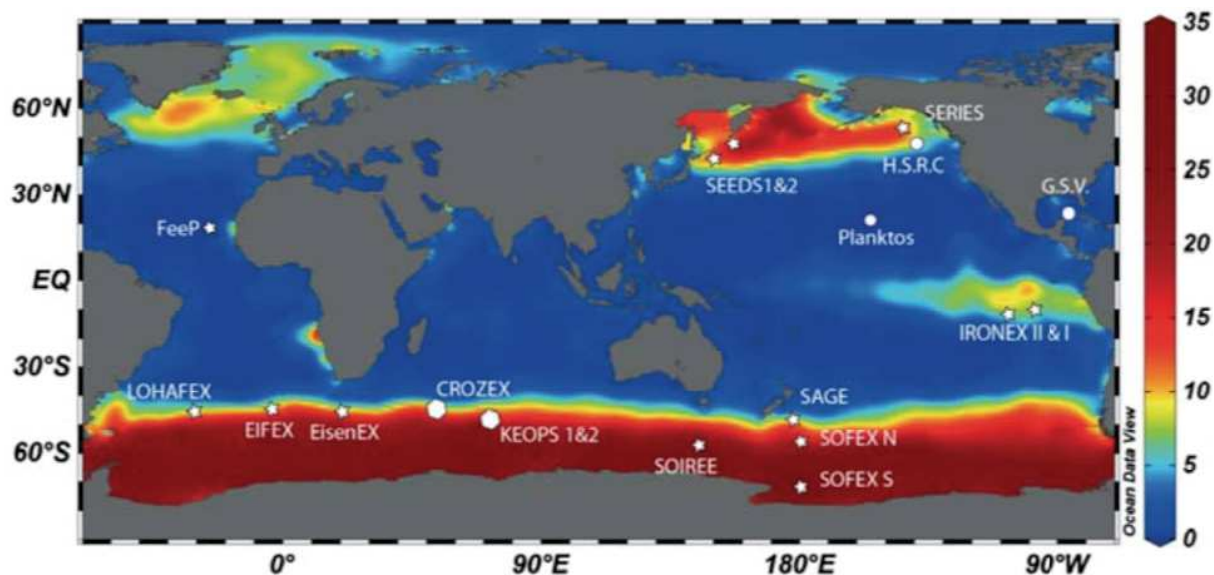


FIGURE 1–5 Emplacements des expériences de fertilisation artificielle par le fer (étoiles blanches) sur un arrière-plan représentant les concentrations moyennes annuelles de nitrates en $\mu\text{mol kg}^{-1}$ dans les eaux de surface (données de *World Ocean Atlas 2013* traitées par *Ocean Data View*). Deux études majeures dans des régions naturellement fertilisées en fer sont également représentées (hexagones blancs). Les points blancs indiquent les positions d'événements de fertilisation non-scientifiques (G.S.V. représente *Green Sea Venture* et H.S.C.R. représente *Haïda Salmon Restoration Cooperation*) (d'après Blain and Tagliabue, 2016).

Ces expériences ont toutes démontré une augmentation significative de l'activité biologique après l'ajout du fer, ce qui a permis de mettre en évidence l'importance de la disponibilité du fer dans ce type d'environnement (Boyd et al., 2007). Cependant, le rôle potentiel du fer dans la séquestration du carbone s'est avéré moins important que prévu (Buesseler et al., 2004 ; Blain et al., 2007). Ces expériences ont été le point de départ de l'émergence de la bioengineering dans le but de séquestrer du carbone atmosphérique en stimulant artificiellement la productivité marine par l'apport de fer dans les régions HNLC. D'après certaines études telles que Chisholm et al. (2001), Buesseler and Boyd (2003) ou Zeebe and Archer (2005), outre le fait que de telles expériences n'augmentent pas nécessairement la séquestration du carbone, ces enrichissements artificiels, ponctuels et localisés ne peuvent pas imiter les processus naturels qui sont caractérisés par un ajout continu et lent de fer dans l'océan. Lorsque les inférences de l'étude des processus lors de fertilisations naturelles, comme celle de KEOPS³, sont extrapolées à tout l'océan Austral, les conclusions concernant

³ La première étude de processus KEOPS1 a été réalisée en 2005 et portait spécifiquement sur les processus ayant une incidence sur la disparition de la floraison printanière sur le plateau de Kerguelen (Blain et al., 2007). Blain et al. (2007) ont démontré que la fertilisation par le DFe du plateau

la fertilisation artificielle au fer comme moyen d'atténuer les concentrations croissantes de CO₂ anthropique peuvent être modifiées (Van Der Merwe et al., 2015). En effet, la comparaison entre les expériences de fertilisation artificielle et naturelle a permis de confronter le procédé d'enrichissement en fer à court terme décrit précédemment, au procédé naturel à long terme, mettant en évidence le défi technique à nécessairement relever dans le but d'un résultat pérenne (Van Der Merwe et al., 2015). De plus, dans des études plus récentes, l'efficacité de la fertilisation continue en fer dans l'export du carbone, par exemple *via* le développement préférentiel de diatomées à croissance lente, hautement silicifiées, est davantage mise en évidence (Quéguiner, 2013). Les fertilisations artificielles peuvent être donc lourdes de conséquences, notamment par la modification des réseaux trophiques, comme constaté lors de l'expérience de fertilisation naturelle CROZEX⁴ (Pollard et al., 2007).

Le cycle biogéochimique du fer est dicté par une combinaison complexe de processus physico-chimiques et biologiques tels que ses sources, les taux de transport dans les bassins, la solubilité du Fe (II) et du Fe (III) dans des conditions oxydantes et réductrices, les taux de transformations chimiques, l'adsorption et son cycle interne (de Baar and de Jong, 2001). En raison de ces processus, le fer se présente sous différentes formes dans l'océan (section 2.1). Il se présente sous forme dite dissoute, soluble (Fe²⁺ libre, Fe³⁺ complexé à des ligands organiques) et insoluble inorganique, colloïdale, ou sous forme de particules biogéniques ou minérales (Moffett, 2001). Cependant, l'ensemble de ces formes ne sont pas toutes assimilables par les organismes. En définitive, toutes ces modalités vont influencer la distribution du fer et donc son impact sur l'activité biologique.

Au vu de cette importance, les formes, sources et processus qui régissent le cycle biogéochimique du fer sont détaillés dans les sections suivantes.

augmentait la production primaire dans la région. KEOPS2 s'est déroulée entre le 15 octobre et le 20 novembre 2011.

⁴ CROZEX s'est déroulée en deux étapes de début novembre 2004 à la mi-janvier 2005 (Pollard and Sanders, 2006). Le but était d'étudier les floraisons survenant à plusieurs reprises dans deux régions, l'une au nord des îles Crozet situées dans la zone de bloom, l'autre dans une région HNLC située au sud des îles.

2.1. La spéciation du Fer

La spéciation du fer est la distinction entre ses différentes espèces physico-chimiques : en océanographie, on distingue la spéciation physique de la spéciation chimique (FIGURE 1–6). Définir les différentes formes physico-chimiques du fer présentes dans l’océan (FIGURE 1–8) est crucial afin de déterminer des paramètres clés du cycle biogéochimique marin du fer tels que, sa solubilité et sa biodisponibilité. Ces études permettent de répondre à des questions fondamentales telles que : **Pourquoi le fer est un élément trace dans l’océan moderne malgré sa forte abondance dans la croûte terrestre ? Pourquoi joue-t-il un rôle déterminant dans la productivité et la diversité écosystémique ?**

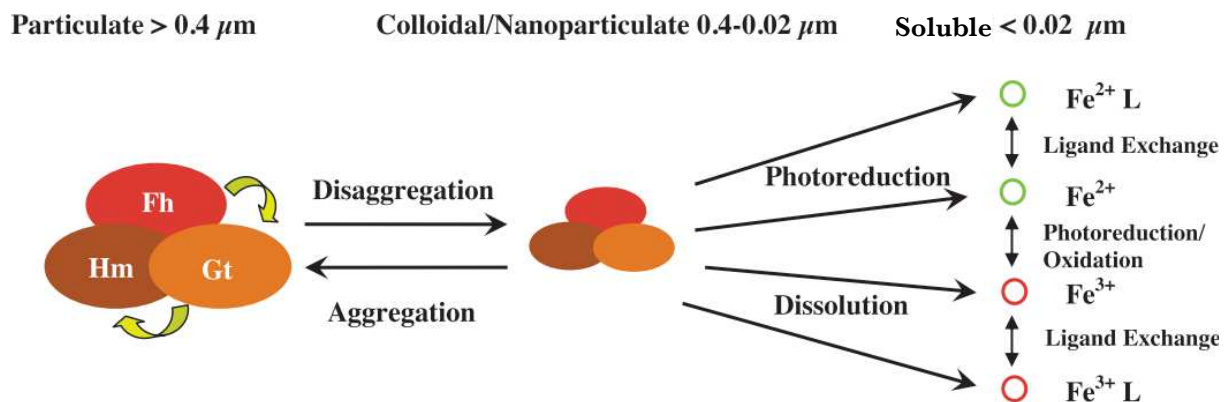


FIGURE 1–6 Interactions et transformations pouvant se produire entre les différentes espèces physico-chimique du Fer (physique : soluble, colloïdal, particulaire (oxyhydroxydes) ; chimique : Fe²⁺, Fe³⁺, complexation avec les ligands) à la surface des océans. Les flèches jaunes représentent le schéma de transformation entre les différentes phases minérales : ferrihydrite (Fh) en goethite (Gt) et en hématite (Hm) (d’après Raiswell and Canfield, 2012).

2.2. La spéciation chimique

Dans l’océan, il existe deux états d’oxydation du fer : le Fe²⁺ ou Fe(II) étant le donneur d’électron (réducteur) et le Fe³⁺ ou Fe(III) étant le récepteur d’électron (oxydant) du couple redox Fe(III)/Fe(II).

L'océan actuel est un environnement dit oxique (un milieu pourvu d'oxygène), à l'exception de quelques environnements spécifiques dans lesquels l'oxygène vient à manquer. Ces environnements, appelés Zones de Minimum d'Oxygène (OMZ pour Oxygen Minimum Zones), sont définies comme des couches distinctes de faible teneur en oxygène à des profondeurs intermédiaires (environ 100 à 1000 m) (Bopp et al., 2002 ; Stramma et al., 2008). Elles se forment par la combinaison de deux conditions : une forte consommation d'oxygène liée à une activité importante de reminéralisation qui est induite par une forte productivité au-dessus de ces zones, et une faible ventilation (Karstensen et al., 2008). Trois grandes zones de l'océan ouvert présentent cette particularité : l'est du Pacifique tropical, l'est de l'Atlantique tropical, et la mer d'Arabie (Heller et al., 2017). Plus précisément, l'est du Pacifique tropical et la mer d'Arabie possèdent des zones où l'oxygène dissous est indétectable, qu'on appelle Zones Déficiantes en Oxygène (ODZs) (Revsbech et al., 2009). Dans les OMZ, en raison de la libération simultanée de ligands organiques se liant au fer (Witter et al., 2000a ; Hopkinson and Barbeau, 2007 ; Boyd et al., 2010) et de concentration élevée de Fe(II), les concentrations en fer dissous sont intensifiées et stabilisées (Rijkenberg et al., 2014).

Dans l'océan moderne et oxique, le fer oxydé Fe(III) est thermodynamiquement plus stable⁵ que le Fe(II), et le Fe(III) est donc la forme prédominante dans ce milieu oxique. Cependant, le Fe(III) est très peu soluble dans l'eau de mer (Liu and Millero, 2002). En effet, il est soit adsorbé à la surface des particules (Spokes and Jickells, 1996), soit précipité par formation d'oxydes et d'hydroxydes de fer (Kuma et al., 1996), soit assimilé par des organismes pouvant le réduire en Fe(II) à la surface de leur cellule (Allnut and Bonner, 1987 ; Hudson and Morel, 1990 ; Maldonado and Price, 2001) ou en le complexifiant avec des ligands le rendant plus soluble (Cullen et al., 2006). En l'absence de ligand, l'espèce inorganique de Fe(III) la plus abondante dans l'eau de mer est l'hydroxide de Fe³⁺ (Fe(OH)₃).

⁵ La stabilité dépend de la configuration des couches électroniques de l'atome.

2.2.1. Influence de la lumière (photoréduction)

La photoréduction du fer a été étudiée sur le terrain et en laboratoire comme processus favorisant la formation d'espèces de fer dissous et biodisponible (Faust, 1994 ; Johnson et al., 1994). Elle peut également avoir lieu dans les aérosols lors du transport éolien (Jickells, 1999). L'irradiation UV est une source majeure d'énergie hautement variable dictée par des cycles temporels (e.g. rythme nyctéméral, saisons), des variations spatiales (changement de latitude), ou encore des conditions locales (concentrations en substances capable d'absorber les rayons lumineux) (Blain and Tagliabue, 2016), qui aidée par des réducteurs appropriés présents en excès (tels que les acides humiques, fulviques et hydroxycarboxyliques) améliore la dissolution des oxydes/hydroxydes et des colloïdes de fer (Waite and Morel, 1984 ; Sulzberger and Laubscher, 1995). Cependant ces réactions sont également en concurrence avec les processus de précipitation. Aussi, la principale espèce inorganique qui réduit le Fe(III) par absorption de la lumière est $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, mais comme évoqué à plusieurs reprises en 2.2.2 et 2.2.3 ci-dessous, la spéciation du fer dans l'eau de mer ne peut se faire indépendamment de la complexation organique (Blain and Tagliabue, 2016). Ainsi, Rijkenberg et al. (2005) ont montré que la photochimie du Fe (III), et la concentration de Fe (II) photo-produite résultante dépendaient fortement du type de spéciation chimique du fer, c'est-à-dire de l'identité des ligands organiques se liant au Fe. En conséquence directe, les modifications du rayonnement UV et les modifications des réactions photochimiques qui en découlent (Rijkenberg et al., 2005) constituent un élément important de l'impact des changements globaux sur les cycles biogéochimiques marins.

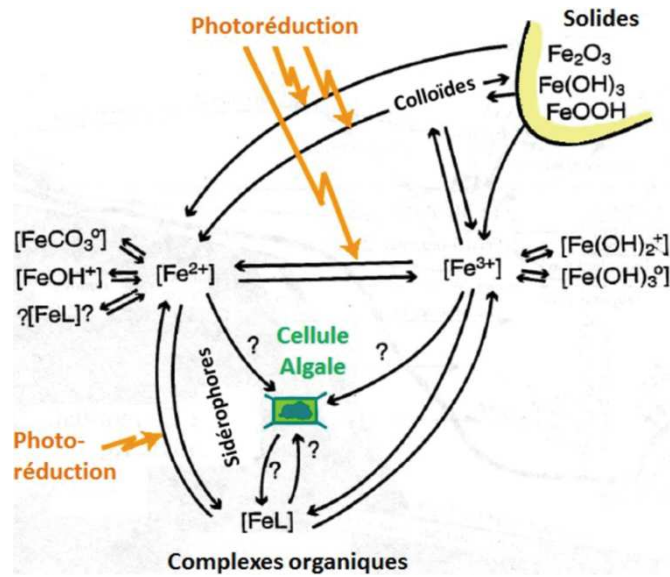


FIGURE 1-7 Intervention de la photoréduction dans différentes étapes de spéciation physico-chimiques du fer dans l'eau de mer (d'après de Baar and de Jong , 2001)

2.2.2. Spéciation inorganique (les espèces minérales)

La spéciation inorganique a principalement été étudiée dans de l'eau de mer artificielle afin de déterminer la solubilité du Fer (Liu and Millero, 2002). Le Fe(III) inorganique, au contact de l'eau de mer, va rapidement précipiter sous forme d'oxydes et hydroxydes de Fe(III) (Crosby et al., 1983 ; Wells and Mayer, 1991 ; Kuma and Matsunaga, 1995 ; Kuma et al., 1996). Ceci induit des concentrations de Fer qui n'excèdent pas les 0.1 nM en l'absence de ligands (Kuma et al., 1996 ; Wu et al., 2001 ; Liu and Millero, 2002). En effet, lors de leur formation, les oxydes et hydroxydes de Fe(III) sont d'abord labiles⁶ mais leur solubilité va décroître progressivement au cours des processus de polymérisation, de déshydratation, et de cristallisation (Kuma et al., 1996). Ceci suggère que le Fer soluble existe principalement sous une forme complexée avec des ligands organiques (Wu et al., 2001). Il existe cependant des exceptions où la complexation n'est pas le processus déterminant dans la spéciation du Fer et dans la dynamique des particules. Dans les zones où le flux de Fer dissous est important, par exemple en zone côtière, la formation des oxydes et hydroxydes de Fe(III) dicte la spéciation du Fer (Cowen et al., 1986 ; Feely et al., 1990).

⁶ Une espèce chimique labile désigne une espèce facilement détachable (ou lixiviable) voire instable. Ceci est l'opposé d'une espèce chimique réfractaire. La fraction labile du fer peut inclure des hydroxydes, des particules biogènes labiles et une forme adsorbée du fer (Milne et al., 2017).

De plus, le fer peut également être inclus dans des réseaux cristallins, tels que les aluminosilicates, les silicates ou les hydroxydes de fer (Raiswell and Canfield, 2012), ou adsorbé à la surface de particules lithogéniques (Spokes and Jickells, 1996).

2.2.3. Spéciation organique

La spéciation chimique du fer dans l'eau de mer est étroitement liée à la matière organique. Comme il a été mentionné dans la sous-section 2.2 ci-dessus, la forme la plus thermodynamiquement stable dans l'océan moderne est le Fe(III). Cependant, cette forme est peu soluble dans l'eau de mer et ne doit sa solubilité qu'à sa forme complexée à des ligands organiques. Ainsi, plus de 99 % du fer filtrable serait sous forme de complexes organiques (Van Den Berg, 1995 ; Rue and Brualnd, 1997 ; Witter and Luther, 1998). La concentration des ligands organiques dissous (filtrés à 0.2 μm) dans l'océan, entre 0.9 et 3 nM (Croot et al., 2004a), est en excès par rapport au fer dissous (0.02 – 0.5 nM) ce qui procure une capacité de liaison excédentaire pouvant gérer les apports épisodiques de fer (Wagener et al., 2008).

Les ligands organiques ont la faculté de favoriser la stabilité du fer, tout particulièrement celle du Fe(III), et de prévenir sa précipitation dans la colonne d'eau par formation de chélates⁷ (Kuma et al., 1996 ; Wu et al., 2001). En l'absence de ligands, la majeure partie du fer libéré dans l'océan va rapidement précipiter et être convertie en une forme moins biodisponible (le plus souvent sous forme de colloïdes et de particules de fer décrits dans la sous-section 2.3 ci-dessus) (Baker and Croot, 2010). La complexation par des ligands peut alors considérablement modifier les propriétés thermodynamiques et cinétiques du fer. Cette complexation permet au fer chélaté d'être moins réactif que le fer inorganique et ainsi d'avoir un temps de résidence plus long (Boye et al., 2001 ; Schlosser et al., 2012). De plus, pour certaines espèces phytoplanctoniques, la complexation organique permettrait de rendre le fer plus assimilable (Kuma et al., 2000 ; Maldonado and Price, 2001 ; Achilles et al., 2003).

⁷ La chélation (du grec khêlê : « pince ») est un processus physico-chimique au cours duquel est formé un complexe, le chélate, entre un ligand, dit chélatant, et un cation métallique, alors complexé, dit chélaté.

Également, les ligands peuvent s'agréger formant des colloïdes organiques qui s'associent à des colloïdes inorganiques de fer (Wells et al., 1995).

Les ligands organiques se distinguent selon leur constante de stabilité en deux catégories : les ligands forts (L1) qui se trouvent à la surface des océans, et les ligands faibles (L2) qui se trouvent dans la colonne d'eau (Raiswell and Canfield, 2012) et qui généralement ont une concentration plus importante que les L1 (Bruland and Lohan, 2003). La plupart des ligands que l'on trouve dans l'eau de mer proviendraient de molécules chimiques telles que les sidérophores ou les porphyrines (Witter et al., 2000b). En conditions de stress en fer, des organismes procaryotes⁸ et eucaryotes⁹ (notamment des bactéries hétérotrophes, des cyanobactéries et des champignons) synthétisent et secrètent des sidérophores afin de chélater le fer et le rendre assimilable (Butler, 1998 ; Martinez et al., 2000 ; Morel and Price, 2003). Les ligands peuvent être également produits par reminéralisation de la matière organique (Tani et al., 2003 ; Schlosser and Croot, 2009) ou broutage du phytoplancton par le zooplancton (Hutchins and Bruland, 1994 ; Rue and Bruland, 1995), soit directement produits par la lyse¹⁰ des cellules suite à des attaques virales (Mioni et al., 2005). Malgré l'importance avérée des ligands organiques sur la stabilité du fer dans l'océan moderne, leur rôle dans la biodisponibilité du fer pour une espèce de phytoplancton donnée est toujours source de débats (Wu et al., 2001; Gledhill and Buck, 2012).

2.3. La spéciation physique

Les particules marines existent dans un spectre continu de tailles et les processus physiques et biologiques induisent des transformations entre les tailles (FIGURE 1–8) *via* la production, l'agrégation, la désagrégation (FIGURE 1–6).

⁸ Un procaryote est un organisme (bactérie, cyanophycée) unicellulaire qui ne possède pas de noyau, son matériel génétique est regroupé dans une région de la cellule, appelée nucléoïde, qui n'est pas séparée du reste de la cellule. C'est précisément ce qui différencie le procaryote de l'eucaryote.

⁹ Le terme désigne l'ensemble des organismes unicellulaires ou multicellulaires dont les cellules possèdent un noyau et de organites (e.g. mitochondries) délimités par des membranes.

¹⁰ La lyse est le processus qui permet la dissolution d'éléments organiques sous l'action d'un agent physique, chimique ou enzymatique.

La spéciation physique relève de la définition opérationnelle basée sur une séparation physique en fonction de la taille et qui est dictée par la porosité des filtres utilisés. La fraction dissoute du fer correspond aux particules dont le diamètre est inférieur à 0.2 ou 0.45 μm . L'utilisation de filtres de porosité de 0.02 μm permet de distinguer deux autres classes de taille : le fer soluble, de diamètre inférieur à 0.02 μm , et le fer colloïdal qui correspond aux particules dont le diamètre est compris entre 0.02 μm et 0.2 μm . Le fer particulaire correspond aux particules dont le diamètre est supérieur ou égal à 0.2 μm ou 0.45 μm .

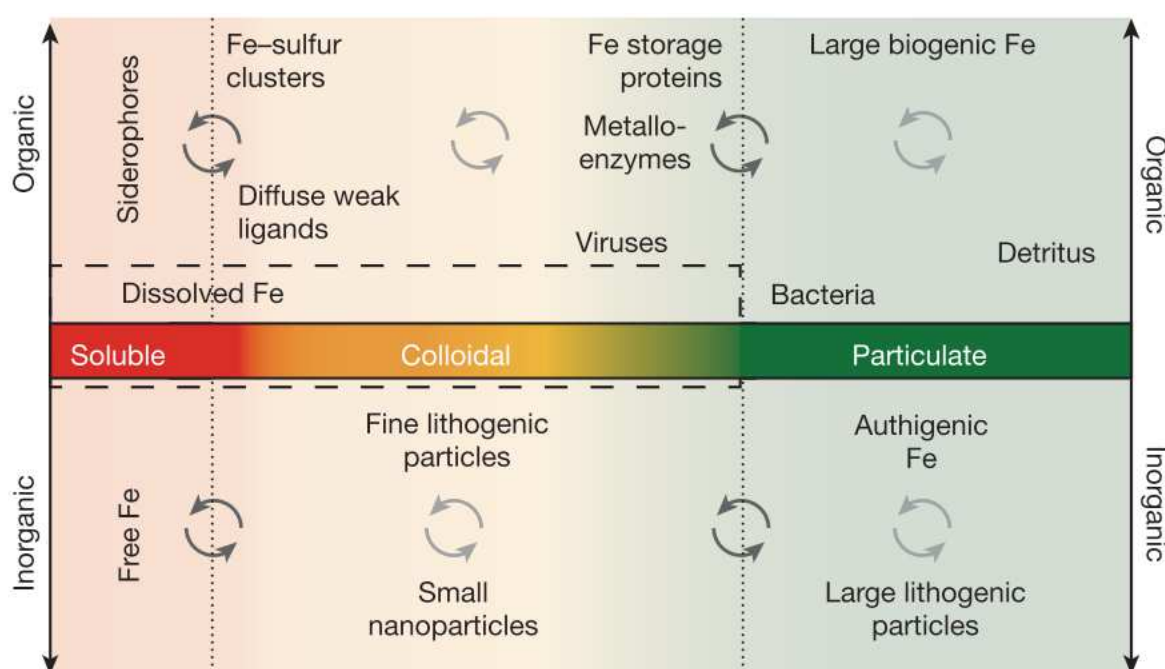


FIGURE 1–8 Les composants de la phase particulaire et de la phase dissoute (incluant la fraction soluble et colloïdale). Il est souligné l'aspect continu du spectre de taille du fer soluble au fer particulaire, ainsi que le rôle des composants inorganiques (nanoparticules, fer authigène et espèces lithogènes) et des composants organiques (englobant les espèces biogéniques et les biomolécules qui lient fortement le fer, ainsi que le fer complexé à des ligands faibles). L'accent est mis sur le cycle des différentes espèces de fer inorganique et organique au sein des composantes et à travers leur frontières définies de façon opérationnelle (d'après Tagliabue et al., 2017).

2.3.1. Le Fer dissous (DFe)

La fraction dissoute (< 0.2 ou $0.45 \mu\text{m}$) dans l'eau de mer est la fraction la plus assimilable par le phytoplancton et les bactéries (Conway and John, 2014) et a été la plus étudiée jusqu'à présent.

Les concentrations du fer dissous sont très variables selon la zone d'étude. Les données *in-situ* ont montré une gamme importante des concentrations en fer dissous dans l'océan ouvert, allant de 0.02 à 0.5 nM dans les eaux de surface et de 0.3 à 1.4 nM dans l'océan profond (Johnson et al., 1997 ; de Baar and de Jong, 2001 ; Moore and Braucher, 2008). En milieu côtier, la gamme de concentrations peut être encore plus étendue, entre 1 et 100 nM , avec des concentrations pouvant atteindre plusieurs centaines de nano-moles par litre dans les estuaires et dans les rivières (de Baar and de Jong, 2001). La distribution verticale de certains métaux traces, comme le fer, peut être simultanément influencée par le scavenging et des processus biologiques. Ces métaux traces peuvent donc présenter des variabilités significatives dans l'eau de mer et un profil qu'on qualifie de « type hybride » (Bruland and Lohan, 2003 ; Noble et al., 2008). Dans la majeure partie des océans (FIGURE 1–9), le fer dissous présente un profil de type « nutriment ». Ce profil est caractérisé par de faibles concentrations en surface qui sont liées à l'activité biologique (assimilation du fer) (Moore and Braucher, 2008 ; Noble et al., 2008). Les concentrations augmentent avec la profondeur grâce aux processus de reminéralisation. Cependant, en présence de dépôts de poussières atmosphériques, en l'occurrence dans l'Atlantique nord et au nord de l'océan Indien (FIGURE 1–9) (Moore and Braucher, 2008), les concentration en Fe sont maximales en surface (Johnson et al., 1997, 2003 ; de Baar et de Jong, 2001 ; Sedwick et al., 2005).

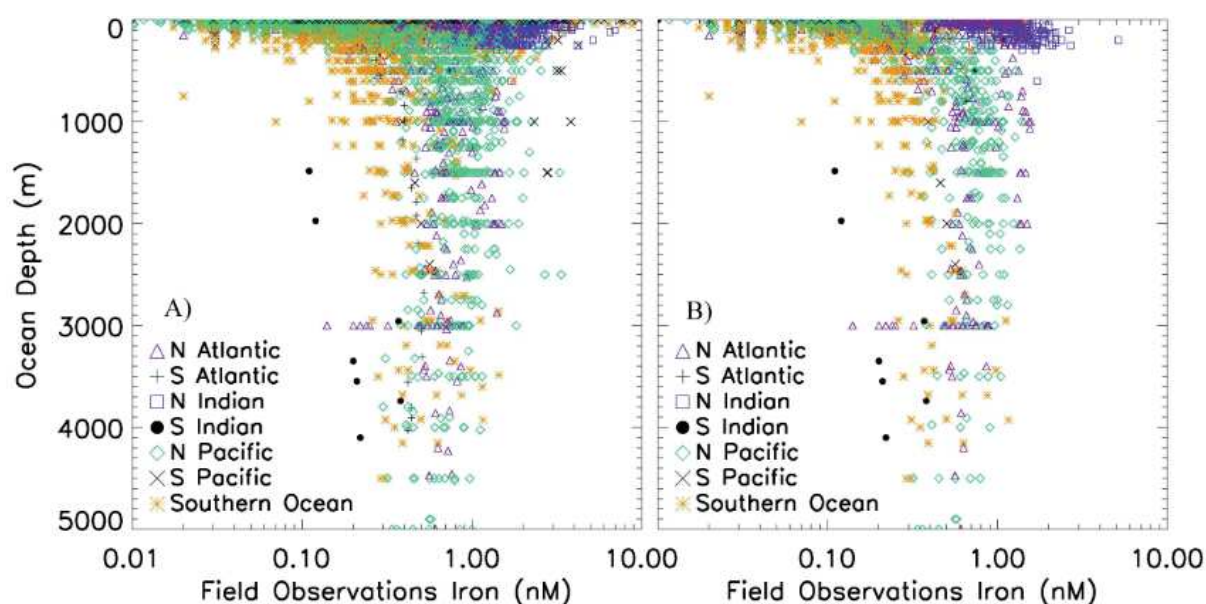


FIGURE 1-9 Profil vertical des concentrations en fer dissous répertoriées dans différents bassins océaniques (compilation de Moore and Braucher, 2008).

— Le Fer soluble (sFe)

La fraction soluble correspond au fer pouvant traverser un filtre de porosité de $0.02 \mu\text{m}$. Les concentrations observées de fer soluble varient entre 0.05 et 0.6 nM selon les régions (Nishioka et al., 2001 ; Wu et al., 2001 ; Bergquist et al., 2007). Cette fraction constitue 5 à 35% du fer filtrable dans les eaux de surface de l'Atlantique (Cullen et al., 2006), et peut parfois dominer dans les eaux de surface de l'océan Austral (Boye et al., 2006). Cependant, cette fraction diminue dans les eaux profondes (Wu et al., 2001). Ainsi, dans cette fraction, différentes formes de fer sont présentes ; le fer peut être sous forme libre Fe(II) et Fe(III), sous forme complexée avec des ligands organiques, et sous forme inorganique d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} (principalement des espèces hydrolysées). La distribution verticale des concentrations du fer soluble, étant principalement de type « nutritif », suggère que cette fraction est biodisponible (Wu et al., 2001 ; Bergquist et al., 2007).

— Fraction colloïdale (cFe)

La fraction colloïdale correspond à une classe de taille de particules de fer comprise entre 0.02 et 0.2 ou 0.45 μm .

Près de 50% du fer dissous se présente sous forme colloïdale (0.02-0.45 μm) (Raiswell and Canfield, 2012). Dans certaines régions océaniques, la fraction colloïdale peut même représenter 65 à 90% du fer total dissous dans les eaux de surface et entre 30 à 70% dans les couches plus profondes (Wells et al., 2000 ; Nishioka et al., 2001, 2003 ; Wu et al., 2001 ; Cullen et al., 2006 ; Bergquist et al., 2007). La fraction colloïdale est celle dont les variations spatio-temporelles sont les plus importantes, notamment dans les zones de bloom phytoplanctonique (Nishioka and Takeda, 2000 ; Nishioka et al., 2005 ; Bergquist et al., 2007 ; Ussher et al., 2010). Les colloïdes inorganiques de fer peuvent être associés à des colloïdes organiques (sous-section 2.2.3) (Wells et al., 1995). Cette répartition liée à la spéciation du fer va à son tour régir les processus d'assimilation biologique du fer soluble et/ou à la perte par scavenging du fer colloïdal (sous-section 2.5.2) (Wu et al., 2001 ; Bergquist et al., 2007). Toutefois, le fer colloïdal peut être également assimilé par le phytoplancton bien que ce processus soit moins efficace pour assurer sa croissance (Barbeau and Moffet, 1998 ; Nodwell and Price, 2001 ; Chen et al., 2003).

Les colloïdes organiques ont la faculté de rester en suspension ce qui augmente le temps de résidence du fer dans la couche de surface (Nodwell and Price, 2001). Cependant, les colloïdes ont tendance à s'agréger si leur concentration est importante formant ainsi des particules dont la vitesse de chute induit une perte de fer pour le phytoplancton dans la couche de surface (Chen et al., 2003).

2.3.2. Le Fer particulaire (pFe)

Considéré comme une forme très peu assimilable par le phytoplancton, le fer particulaire (i.e. pFe > 0.2 ou 0.45 μm) a longtemps été ignoré comme étant une forme potentielle de fer biodisponible, et a seulement été étudié pour son implication dans le processus de scavenging (i.e. l'adsorption d'éléments dissous sur des particules qui chutent). Pourtant, le stock de fer total est très souvent dominé par le fer particulaire (Gordon et al., 1997 ; de Baar and de Jong, 2001 ; Chever et al., 2010). Quant aux échanges entre la forme particulaire et la forme dissoute du fer et les processus qui les régissent (e.g. taux de dissolution du pFe et quantité de DFe qui en résulte), ils demeurent, même à l'heure actuelle, peu étudiés.

On distingue souvent le fer particulaire en deux classes : le fer contenu dans les petites particules (0.45-53 μm) caractérisées par leur capacité à demeurer en suspension, et celui contenu dans les grandes particules (>53 μm) caractérisées par leur vitesse de chute élevée (Lam and Marchal, 2015). Bien que cette définition des particules marines constitue une simplification évidente de la réalité (Burd, 2013), elle correspond à la définition opérationnelle des particules d'après les techniques d'échantillonnage modernes en distinguant ainsi les particules dites en suspension des particules qui chutent (Bishop et al., 2012 ; McDonnell et al., 2015)¹¹. De plus, dans la fraction particulaire, on distingue la fraction labile du fer qui est susceptible de se dissoudre et potentiellement biodisponible (Berger et al., 2008), de la fraction réfractaire qui constituerait 50 à 90 % de la fraction particulaire (de Baar and de Jong, 2001).

Les petites particules (particules en suspension) représentent la partie dominante de la masse des particules dans l'océan (Lam and Marchal, 2015), et leur transport dépend de la dynamique de la colonne d'eau. Leur temps de résidence est relativement long (mois, années), ce qui correspond à une vitesse de chute de l'ordre de la centaine de mètres par an (Stemmann et al., 2004). Les grosses particules, définies le plus souvent comme des particules de taille supérieure à

¹¹ La vitesse de chute d'une particule dérivée d'un équilibre entre la force de flottabilité et la force de traînée visqueuse (loi de Stokes) est proportionnelle au carré de son diamètre et à son excès de densité par rapport à l'eau de mer (par exemple Komar et al. 1981).

53 μm (Bishop et al., 1977 ; Cochran et al., 2000 ; Lam and Bishop, 2007 ; Abramson et al., 2010), sont moins abondantes et constituent l'essentiel du flux vertical des particules de fer (de l'ordre de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de mètres par jour) avec des temps de résidence courts (de l'ordre du jour) (McCave, 1975 ; Bishop et al., 1977 ; Nozaki et al., 1987 ; Clegg and Whitfield, 1991). Elles sont principalement biogéniques (pelotes fécales, neiges marines, macro-plancton mort et tout autre débris organique de grande taille) (Roy-Barman and Jeandel, 2011) mais peuvent être aussi associées à des particules lithogènes.

Selon l'origine et les processus s'opérant sur les particules, les concentrations de fer particulaire sont très variables allant de 0.02 nM à environ 0.1nM dans les régions HNLC à plus de 800 nM en milieu côtier (Gordon et al., 1998 ; de Baar and de Jong, 2001 ; Croot et al., 2004 ; Lam et al., 2006). Le fer particulaire peut avoir une origine biogénique (matière organique vivante ou détritique et squelette minéral), être formé dans la colonne d'eau par des processus chimiques (par exemple, la précipitation) ou par adsorption du fer dissous, ou encore peut avoir une origine lithogène (assemblage de minéraux dérivés de la croûte terrestre, provenant des apports éoliens et fluviaux), par exemple des argiles, des aluminosilicates, des oxydes et hydroxydes de fer (Duce and Tindale, 1991 ; de Baar and de Jong, 2001).

Jusqu'à présent, peu d'études expérimentales ont été menées afin d'étudier les processus de libération du fer dissous par ces particules qu'elles soient issues des poussières désertiques ou des sédiments (p. ex. Sedwick et al., 2007 ; Wagener et al., 2008 ; Wagener et al., 2010 ; Baker and Croot, 2010 ; Cheize et al., 2019). Toutefois, Wagener et al. (2008) ont identifié une cinétique de dissolution des particules de fer provenant des poussières et distinguent deux fractions : une phase qui se dissout rapidement avec une dissolution d'un ordre de grandeur plus rapide que la seconde fraction dont la dissolution est plus lente (dont le taux de dissolution semblait être contrôlé par des ligands organiques).

Aussi, certaines observations ont permis de souligner le rôle potentiel de « fertilisant continu » du pFe abiotique provenant des sédiments marins (Gorgues et al., 2009 ; Jeandel et al., 2011 ; Tagliabue et al., 2014b), dont la concentration est généralement supérieure d'un ordre de grandeur à celle du DFe (Van Der Merwe et al., 2015) et qui par sa dissolution relâche lentement du DFe (Blain et al., 2008b).

Nous savons désormais avec certitude que le fer est un facteur limitant la production primaire dans bon nombre de régions océaniques. En revanche, la magnitude et une grande partie des processus de libération du fer par ses différentes sources sont à ce jour énigmatiques et délivrent du Fe sous diverses formes chimiques et physiques (Blain and Tagliabue, 2016). Les recherches à ce sujet se sont focalisées sur les dépôts atmosphériques qui jusqu'à peu étaient considérés comme la source principale de Fe pour l'océan ouvert. Néanmoins, de récentes observations *in situ* dans le Pacifique (Lam and Bishop, 2008), l'Atlantique (Milne et al., 2017), et l'Océan Austral (Van Der Merwe et al., 2015) ont mis en évidence l'importance de la remise en suspension des sédiments au niveau des marges et talus continentaux et donc, l'importance possible de ces régions comme sources de Fe (Jeandel et al., 2011).

2.4. Les sources de Fer externes à l'océan

L'apport de fer total dans la colonne d'eau (FIGURE 1–10) provenant des sources externes est considéré comme un ajout de « fer nouveau ». Quant au fer dissous, il peut également tirer sa source du recyclage de matière organique dans la colonne d'eau contenant du fer, ce qui signifie que ce « fer recyclé » (sous-section 2.5.3) provient de son cycle interne dans l'eau (sous-section 2.5). De plus, à travers ce cycle interne, le DFe peut être exporté de la colonne d'eau vers différents puits (sous-section 2.5.1 et 2.5.2).

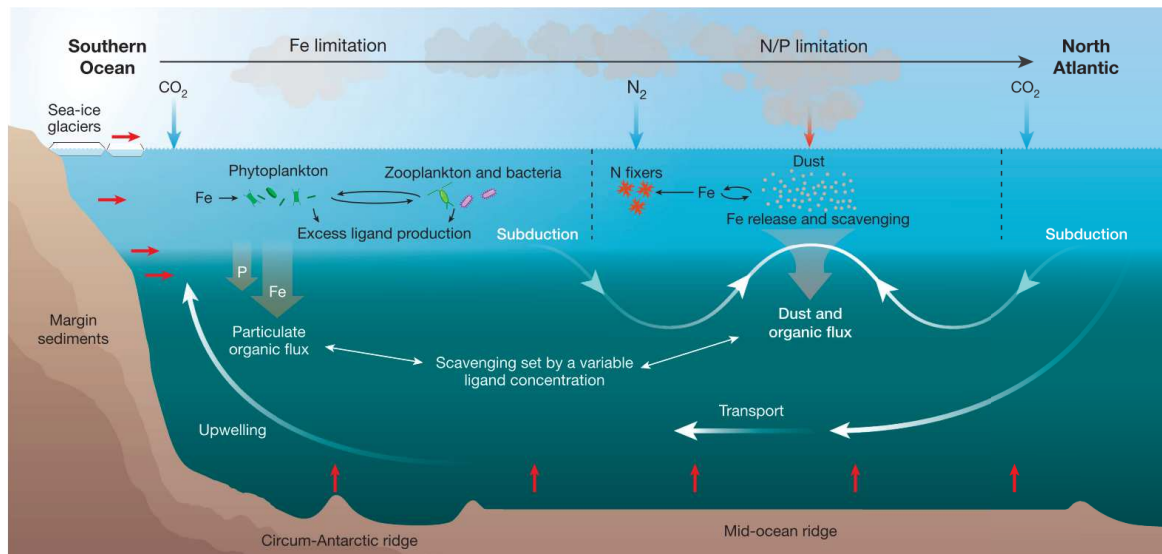


FIGURE 1–10 Les principaux acteurs du cycle du fer dans l’océan, l’accent étant mis sur l’océan Atlantique. Le contraste méridional entre l’océan Austral limité en fer et le régime de limitation par les macronutriments des basses latitudes (d’après Tagliabue et al., 2017).

Différents modes de transport du fer particulaire (Lam et al., 2006 ; Jeandel et al., 2011 ; Planquette et al., 2013) et/ou dissous (Bruland et al., 2001, 2005 ; Moore and Braucher, 2008 ; Boyd et al., 2012) sont rapportés dans la littérature (Blain et al., 2008a), mais ils concernent le plus souvent le DFe. Le mode le plus courant est le transport vertical par diffusion à travers la ferricline de DFe (de Baar et al., 1995 ; Johnson et al., 1997), mais d’autres modes ont également été observés, notamment l’advection verticale du DFe dans les régions d’upwelling côtières (Johnson et al., 1999) et dans les zones d’upwelling dans l’océan ouvert (Coale et al., 1996). En plus du transport vertical, le transport horizontal a également été documenté. Il peut se matérialiser par un transport côte/large (océan ouvert), potentiellement grâce aux tourbillons de méso-échelle (Johnson et al., 2005), ou par un transport horizontal par mélange isopycnal (Johnson et al., 1999 ; Bucciarelli et al., 2001) ; il peut être significatif si les gradients de DFe horizontaux sont importants (Blain et al., 2008b).

2.4.1. Les dépôts atmosphériques

Les dépôts atmosphériques constituent l'une des principales sources d'éléments nutritifs à la surface de l'océan, incluant le fer et les macronutriments tels que l'azote et le phosphate (Duce et al., 1991 ; Jickells et al., 2005). Bien que les apports atmosphériques soient estimés comme étant faibles dans les régions HNLC, ils semblent être suffisamment importants pour contribuer à la réduction de la limitation en fer (Blain et al., 2004 ; Planquette et al., 2007).

Les dépôts atmosphériques ont largement été étudiés pour leur impact sur la biogéochimie marine. Les sols désertiques sont potentiellement les sources les plus importantes qui émettent du fer dans l'atmosphère et qui représentent un apport considérable de fer à l'océan ouvert (Bruland et al., 1994 ; Duce and Tindale, 1991 ; Mahowald et al., 2005). Ces poussières atmosphériques sont donc principalement issues de régions arides ou semi-arides (Sahara, péninsule arabique, Mongolie, Chili, Patagonie, sud de l'Afrique, Australie) dont les 2/3 proviennent d'Afrique du nord (Jickells et al., 2005) (FIGURE 1-11).

Les apports atmosphériques sont très variables temporellement et spatialement (Jickells et al., 2005 ; Wagener et al., 2008) et seulement un quart des poussières atmosphériques présentes dans l'atmosphère atteindraient la surface des océans (Jickells et al., 2005). De ce fait, la distribution spatiale des poussières dans l'atmosphère ne représente pas la distribution réelle des dépôts sur la surface de l'océan. De plus, ces dépôts peuvent être, soit secs, soit humides (ils sont constitués d'aérosols lessivés par les précipitations).

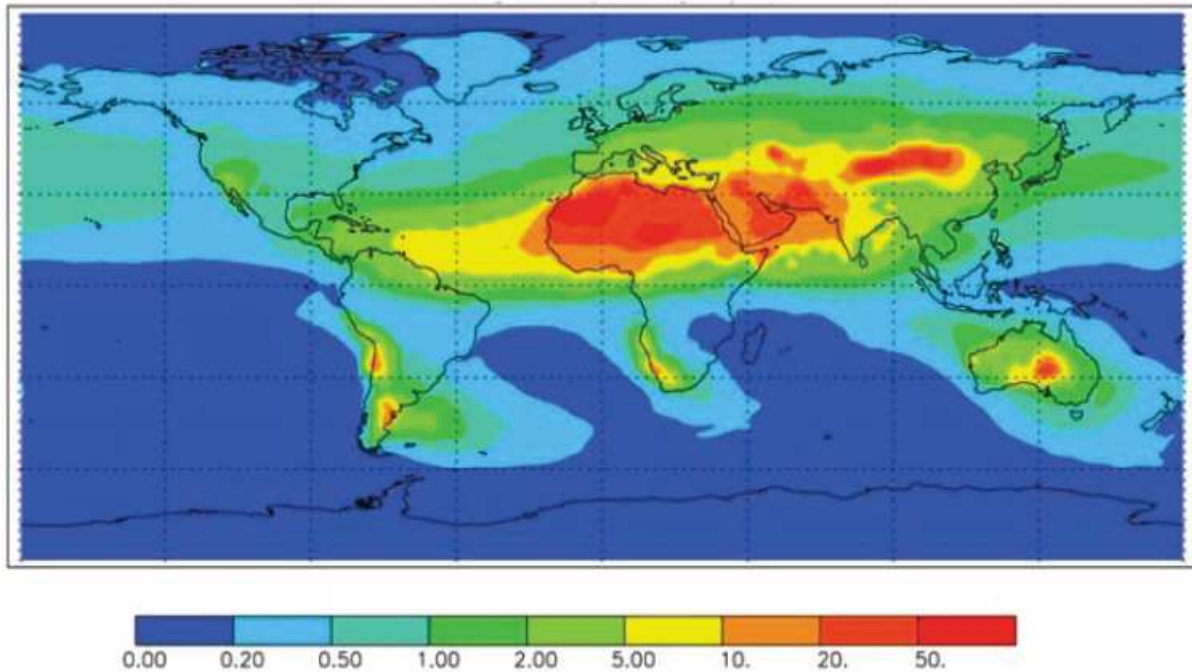


FIGURE 1–11 Flux de dépôts atmosphériques moyens (en $\text{g m}^{-2} \text{an}^{-1}$). Les apports totaux de poussières atmosphériques dans l’océan global sont d’environ $\sim 450 \text{ Tg an}^{-1}$. Le pourcentage des apports par bassin, basé sur cette figure est comme suit : Atlantique nord, 43 % ; Atlantique sud, 4 % ; Pacifique nord, 15 % ; Pacifique sud, 6% ; océan Indien, 25 % ; et océan Austral, 6 %. Les flux de poussière vers l’océan global sont basés sur un composite de trois études de modélisation publiées qui concordent avec les observations satellitaires de la profondeur optique, la concentration *in situ* et les observations de dépôts atmosphériques (Ginoux et al., 2001 ; Mahowald and Luo, 2003 ; Tegen et al, 2004). Les modèles ont été comparés de manière approfondie aux observations et, bien que individuellement les modèles peuvent être en même temps robustes et comporter certains biais, ce composite semble bien correspondre aux observations (d’après Jickells et al., 2005).

Les aérosols peuvent subir des transformations durant leur transport (Baker et al., 2006), notamment à l’interface océan/atmosphère où le fer atmosphérique subit un changement de milieu ce qui engendre une modification de sa spéciation. Cependant, seule la fraction soluble des aérosols est supposée être biodisponible et va donc régir le flux de fer dissous vers l’océan de surface induisant une réponse biogéochimique. La solubilité de ce fer est estimée à environ 2% (Bonnet and Guieu, 2004). Toutefois, les mesures dans les aérosols et les pluies ont montré une large gamme de solubilité du fer allant de 0.01 à 80% (Baker et al., 2006 ; Fan et al., 2006) pouvant être liée à un certain nombre de facteurs tels que le type de source d’aérosol (Spokes et al., 1994), le pH de l’eau de pluie (Baker et al., 2006), ou la concentration des particules en suspension (Bonnet and Guieu, 2004). Un lien entre une solubilité élevée du fer

et de faibles concentrations de poussières a été déduit par Chen and Siefert (2004). Aussi, à mesure que les concentrations en poussière diminuent avec le transport, la solubilité du fer semble augmenter avec l'âge des particules dans l'atmosphère (Baker and Jickells, 2006). En ce qui concerne les eaux de pluies, la solubilité du fer est estimée à 14 % à pH 8 (Baker et al., 2006). Par conséquent, même si 70% des dépôts atmosphériques sont secs, les dépôts humides dominent le flux de fer soluble dans l'océan (Jickells and Spokes, 2001).

Il existe également d'autres dépôts atmosphériques (FIGURE 1–12) tels que les aérosols issus de combustions (notamment anthropiques) (Guieu et al., 2005 ; Sedwick et al., 2007 ; Luo et al., 2008), ou des aérosols d'origine volcanique (Benitez-Nelson et al., 2003 ; Duggen et al., 2007 ; Achterberg et al., 2013), les poussières désertiques étant considérées comme la source éolienne principale de fer à l'océan.

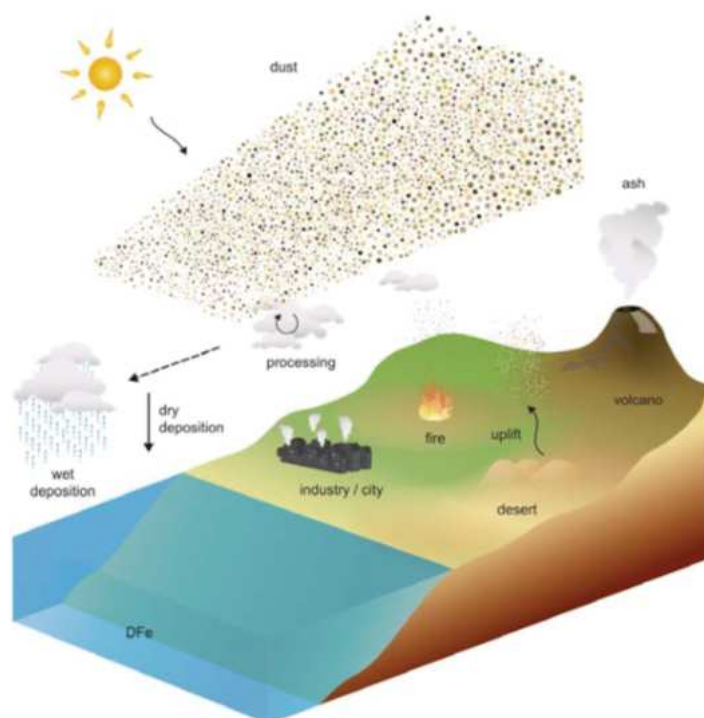


FIGURE 1–12 Représentation schématique de la source de fer atmosphérique (dépôts secs et humides) (d'après Blain and Tagliabue, 2016).

2.4.2. Les rivières

Les eaux côtières sont les principales zones enrichies par les fleuves et les rivières (Wetz et al., 2006) (FIGURE 1–13). Par ruissellement, le matériel issu de l'érosion des sols et des roches se déverse dans les eaux côtières et peut contenir des concentrations d'environ 1 mM et 1 μ M respectivement de fer particulaire et de fer dissous (Ussher et al., 2004). Dans les estuaires, le flux de pFe qui provient des rivières est nettement supérieur au flux de DFe (entre 0.17 et 0.26.10¹² g an⁻¹ pour la fraction dissoute et entre 12 et 17.10¹² g an⁻¹ pour la fraction particulaire (de Baar and de Jong, 2001; Fantle and DePaolo, 2004). Malgré l'importance de cette source, lors du mélange avec l'eau de mer, 95% du DFe est très rapidement scavengé le long du gradient de salinité (Sholkovitz, 1976 ; Sanudo-Wilhelmy et al., 1996) par floculation et/ou adsorption (Boyle et al., 1977 ; Sholkovitz, 1978). De ce fait, le flux de fer dissous provenant des fleuves serait en réalité d'environ 0.015.10¹² g an⁻¹ (de Baar and de Jong, 2001). Quant au fer particulaire labile, il est présent à des concentrations systématiquement supérieures d'un à deux ordres de grandeur à celles du DFe. Par sa dissolution il peut prétendre à la solubilisation à la suite d'une diminution du DFe par son assimilation par les organismes (Lippiatt et al., 2010). Cependant, la proportion de fer soluble provenant des eaux fluviales transportées vers l'océan ouvert reste inconnue, ce qui rend difficile une estimation de l'apport réel (Ussher et al., 2004).

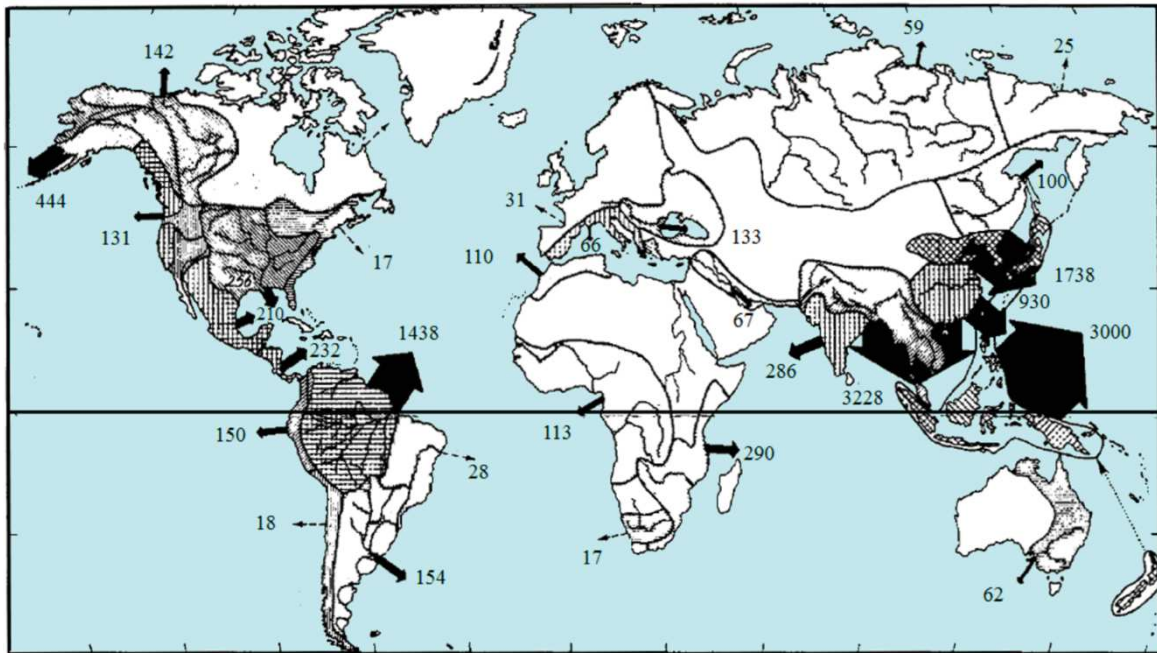


FIGURE 1–13 Décharges sédimentaires par les fleuves exprimées en 10^6 t an⁻¹ dans l'océan global. La largeur des flèches est proportionnelle à la décharge annuelle (d'après Milliman and Meade, 1983).

2.4.3. Les sédiments

De nombreuses études ont mis en évidence l'importance de la source sédimentaire de fer, notamment autour de certaines îles situées dans les régions limitées en fer (les zones HNLC) (Perissinotto et al., 1992 ; Martin et al., 1994 ; de Baar et al., 1995 ; Blain et al., 2001 ; Planquette et al., 2007 ; Pollard et al., 2009), dont les sédiments permettent un développement de blooms phytoplanctoniques récurrents. D'autres études ont mis en évidence le rôle de la source sédimentaire dans l'approvisionnement en fer des gyres oligotrophes telles que la gyre du Pacifique nord (Johnson et al., 2003), ainsi que sa contribution significative (Elrod et al., 2004), voire dominante (Tagliabue et al., 2014b) dans le budget du fer dans l'océan global.

La couche supérieure des sédiments est une zone où se produisent de nombreuses réactions chimiques telles que la diagenèse, ce qui induit en général une réduction du Fe(III) en Fe(II) (Hease, 2000), forme davantage biodisponible. Des études récentes ont montré que même des espèces de fer hautement réfractaires sont réductibles par certaines bactéries (Lovely, 1997).

Ce Fe(II) solubilisé s'accumule souvent dans les sédiments marins et les eaux interstitielles dans des conditions anoxiques et peut atteindre des concentrations de l'ordre de 1 μ M (Ussher et al., 2004). Cependant, en raison de l'oxydation rapide de ce fer inorganique dans l'eau de mer oxygène, il peut de nouveau précipiter ce qui conditionne sa réintroduction dans l'eau de mer par la présence d'eau de fond anoxique (Hease, 2000) ou en se stabilisant par formation de chélates (Ussher et al., 2004).

L'apport sédimentaire de fer dissous peut provenir des marges continentales (Johnson et al., 1999 ; Chase et al., 2005 ; Lam et al., 2006 ; Radic et al., 2011) (FIGURE 1–14) ou par effet d'île¹² dans les zones HNLC tel que cité précédemment, comme les Galápagos, les Kerguelen (Blain et al., 2007) ou encore Crozet (Planquette et al., 2007 ; Pollard et al., 2009), lors de la remise en suspension des sédiments (Planquette et al., 2013). Son transport sur plusieurs centaines de kilomètres (Moore and Abbott, 2000) dans les couches de subsurface et profondes se fait, soit par advection latérale (Lam et al., 2006 ; Lam and Bishop, 2008), soit via les tourbillons (Johnson et al., 2005 ; Crawford et al., 2007 ; Bowie et al., 2009). C'est alors par diffusion verticale et par advection verticale ou « upwelling » que ce fer atteint les eaux de surface où il peut être biodisponible pour les producteurs primaires (Coale et al., 1996 ; Gordon et al., 1998; Johnson et al., 1999, 2005; Fitzwater et al., 2003 ; Boyd et al., 2005 ; Chase et al., 2005 ; Blain et al., 2008). De plus, les apports de matière particulaire des marges et des eaux interstitielles enrichies en fer, non seulement maintiennent la productivité des eaux côtières peu profondes (Hurst et al., 2010), mais alimentent également l'océan ouvert par advection latérale de grande échelle (Lam et al. 2006, 2015), ou par le biais des tourbillons de mésoéchelle (Boyd et al., 2012). Du fait de leur temps de résidence long, les particules de petite taille (de quelques microns) peuvent être transportées sur de longues distances alimentant ainsi l'océan ouvert à partir des marges continentales (Lam et al., 2006 ; Jeandel et al., 2011). Le long de cette trajectoire, le pFe peut subir une dissolution et / ou une désorption alimentant ainsi le compartiment dissous du fer (Labatut et al., 2014).

¹² L'effet d'île correspond à l'apport de nutriments issus du plateau insulaire le long du sillage formé par le contournement des îles par les courants horizontaux

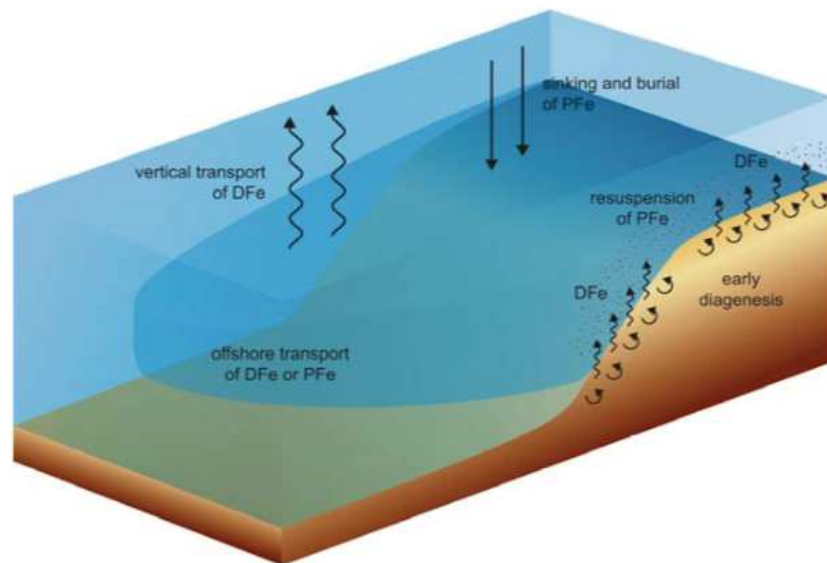


FIGURE 1–14 Représentation schématique de la source de fer provenant des marges continentales. La diagenèse du pFe qui a sédimenté peut favoriser le réapprovisionnement en fer dans les eaux sus-jacentes. Cela se produit par diffusion et remise en suspension, et l'approvisionnement associé en DFe. Le pFe peut être transporté au large des côtes (d'après Blain and Tagliabue, 2016).

Il n'est pas certain que l'estimation des flux benthiques soit représentative, étant donné que les données sont rares et que des apports épisodiques peuvent produire des flux importants à court terme. En effet, Elrod et al. (2004) ont d'abord estimé un flux benthique de fer dissous de l'ordre de $2.6 \cdot 10^{12} \text{ g an}^{-1}$. Puis, de récentes études ont permis de réduire cette estimation à $33 \cdot 10^9 \text{ mol an}^{-1}$ en océan profond (de Baar and de Jong, 2001 ; Moore and Braucher, 2008) et à $20 \cdot 10^9 \text{ mol an}^{-1}$ pour un flux localisé à moins de 500 m de profondeur (Moore and Braucher, 2008 ; Dale et al., 2015). Quant au flux de pFe, il demeure méconnu. Toutefois, les estimations du budget en éléments nutritifs et les expériences d'incubation suggèrent qu'au moins une partie du pFe pourrait être transformée en fer biodisponible par reminéralisation (Frew et al., 2006 ; Hurst and Bruland, 2007 ; Chase et al., 2007). Aussi, la libération de fer dissous peut s'effectuer selon deux processus : soit par réduction bactérienne ou diagenèse précoce, soit par libération non réductrice de fer dissous.

La libération non réductrice de fer dissous depuis les sédiments est un processus récemment proposé (Radic et al., 2011 ; Homoky et al, 2013). Des observations dans le Pacifique équatorial par Slemons et al. (2012) semblent confirmer l'hypothèse de la dissolution non-réductive de matériel particulaire (notamment

le fer) durant le transport de ces particules le long du Contre-Courant Équatorial depuis les marges de la Nouvelle Guinée (Jeandel and Oelkers, 2015).

Ces récentes études ont montré que la quantité de fer délivrée par les sédiments a été sous-estimée (par exemple, Lam et al., 2006 ; Slemons et al., 2010 ; Jeandel et al., 2011 ; Dale et al., 2015) et du fait de l'étendue des marges continentales, la source sédimentaire pourrait délivrer entre 4 et 35 10^{12} g an^{-1} de fer dissous à l'échelle globale (Jeandel et al., 2011). Enfin, la phase particulaire dominant l'apport de la plupart des éléments dans les océans (Oelkers et al., 2011 ; Jones et al., 2012a ; Jones et al., 2012b) demeure encore très mal contrainte à l'heure actuelle.

2.4.4. L'hydrothermalisme sous-marin

Durant des décennies, l'hydrothermalisme a été négligé en tant que source majeure de DFe dans l'océan ouvert car il été communément admis que ce fer précipite sous forme de sulfures ou d'oxydes particuliers près des fumeurs noirs dès que le fluide se mélange à l'eau de mer (German et al., 1991 ; Rudnicki and Elderfield, 1993). Ce fer serait donc éliminé des eaux profondes par scavenging avant même d'être réintroduit dans les eaux de surfaces (Bruland and Lohan, 2003). De plus, ces sources étant localisées dans l'axe des rides médio-océaniques (FIGURE 1–15), et des zones de subduction, donc à des profondeurs souvent supérieures à 2000 m (Tagliabue, 2014), leur contribution au pool de DFe a longtemps été négligée. Néanmoins, ces dernières années, des « *hotspots* » de fer issus des événements hydrothermaux ont été détectés (Tagliabue, 2014 ; Resing et al., 2015 ; Tagliabue and Resing, 2016). Ainsi, la présence de concentrations élevées en fer dissous (c'est à dire, DFe > 1 nmol/kg) a été détectée à proximité de ces sites dans le Pacifique (Boyle et al., 2005 ; Boyle and Jenkins, 2008 ; Wu et al., 2011), l'Atlantique (Hatta et al., 2015 ; Saito et al., 2013), l'océan Indien (Nishioka et al., 2013), l'Arctique (Klunder et al., 2012), et l'océan Austral (Klunder et al., 2011), démontrant que la ventilation hydrothermale augmente les concentrations de DFe dans les eaux profondes à proximité de ces sites (Fitzsimmons et al., 2014).

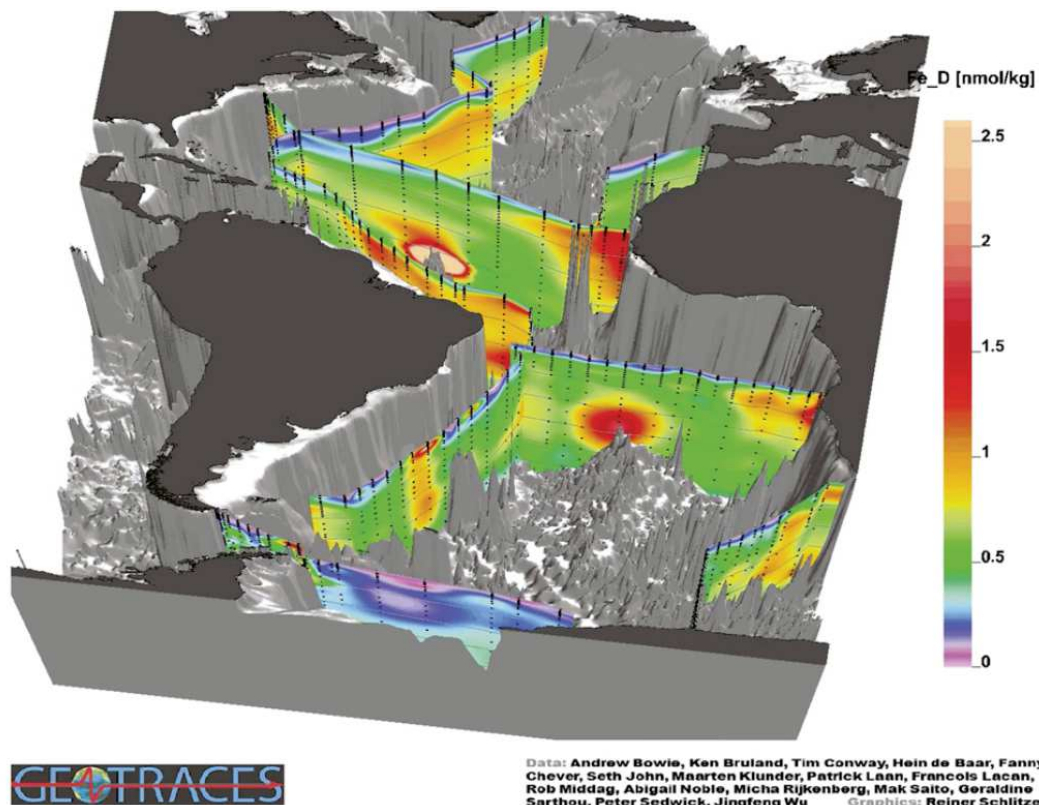


FIGURE 1–15 Un exemple de panaches de fer associés à la dorsale Atlantique : répartition du fer dissous (nmol kg^{-1}) dans l’océan Atlantique à partir des données GEOTRACES de 2014 (GEOTRACES intermediate data product 2014 ; (d’après Schlitzer, 2014)

La contribution des sources hydrothermales au budget total de DFe dans les eaux de fonds est estimée entre 12 et 22 %, ce qui correspond à une estimation du flux total de DFe pouvant être supérieur à $3 \cdot 10^8 \text{ mol an}^{-1}$ (Bennett et al., 2008). Les fumeurs noirs libèrent des fluides contenant des concentrations de fer de l’ordre de $1 \mu\text{M}$ à 1mM (Von Damm et al., 1985 ; Douville et al., 2002), dont la concentration en fer peut être jusqu’à sept ordres de grandeur plus grande que le DFe typique dans les profondeurs océaniques de 0.2 à 0.8 nM (Bruland et al., 1994 ; Klunder et al., 2011 ; Noble et al., 2012 ; Hatta et al., 2015). Ainsi, seule une petite fraction du fer issue des événements hydrothermaux devrait échapper aux mécanismes de précipitation pour modifier de manière significative les distributions de DFe océanique (Fitzsimmons et al., 2014). Cependant, plusieurs études ont montré que les concentrations de fer dissous pouvaient atteindre des valeurs d’environ 20 nM pour la phase dissoute et jusqu’à 400 nM pour la phase particulaire à $\sim 3 \text{ km}$ d’un événement hydrothermal le long de son panache (Bennett et al., 2008, 2009).

Fitzsimmons et al (2014) ont mis en évidence deux processus permettant d'expliquer le transport à longue distance de ce fer (jusqu'à des milliers de kilomètres) : (i) la formation de chélates qui stabilisent le DFe et qui serait amplifiée dans les panaches hydrothermaux (Bennett et al., 2008 ; Toner et al., 2009 ; Haweks et al., 2013) (ii) la présence de colloïdes formés dans les panaches (Yücel et al., 2011), qui, par leur caractéristique à chuter et à s'oxyder lentement, peuvent alors augmenter le transport à longue distance du fer (Gartman and Luther, 2014). Cependant, les flux de particules en suspension et notamment de fer particulaire vers l'océan ouvert demeurent peu étudiés en ce qui concerne les sources hydrothermales (Gonzalez Santana et al., submitted).

2.4.5. La fonte des glaces

Dans les régions polaires, la fonte des glaces de mer et des icebergs peut représenter un apport significatif en fer (Sedwick and DiTullio, 1997 ; Smith et al., 2007 ; Raiswell et al., 2008). Du fait de leur dérive, les icebergs et la glace de mer peuvent être une source de fer dans l'océan ouvert mais de façon localisée notamment dans les régions HNLC de l'océan Austral (Smith et al., 2007). Ainsi, icebergs, neiges de surface, glaces de surface et glaces fondues contiendraient entre 0.7 et 99 nM de fer total selon des observations réalisées en Antarctique (Martin, 1990 ; Loscher et al., 1997 ; Edwards et al., 1998 ; Edwards and Sedgewick, 2001 ; Raiswell et al., 2008). Ils seraient à l'origine d'un flux de fer biodisponible compris entre 0.03 et 0.27 10^9 g an⁻¹ (Raiswell and Canfield, 2012). En effet, pendant la fonte des glaces, les apports en DFe de la glace de mer dans les eaux de surface peuvent représenter jusqu'à 70% du flux total quotidien estimé dans les eaux de mer de surface (Lannuzel et al., 2007). Aussi, la fonte de la glace de mer peut libérer des particules riches en fer (provenant des aérosols qui se sont retrouvés piégés lors de la formation de la glace). De plus, lorsque des glaciers se déplacent vers l'océan pour former les icebergs, ils drainent avec eux des débris lithogéniques qui peuvent être libérés dans l'océan lorsque l'iceberg fond.

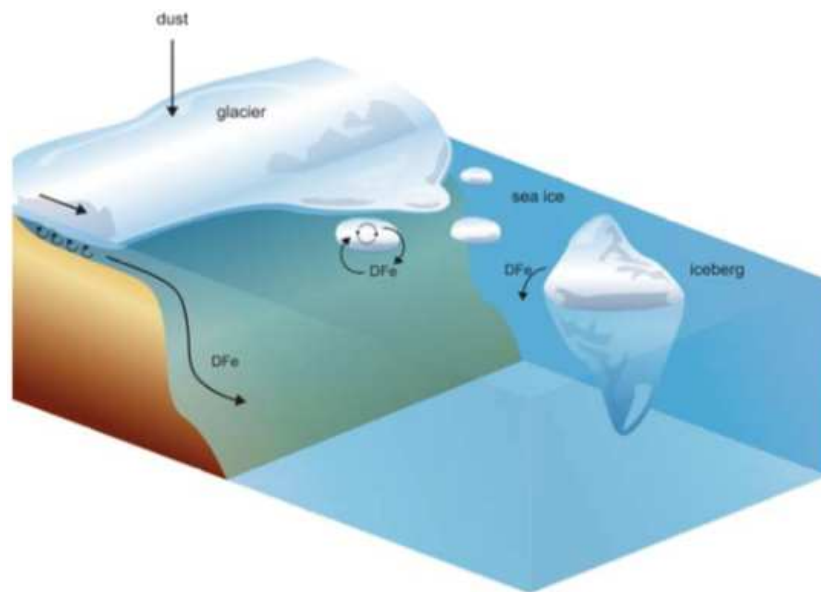


FIGURE 1–16 Représentation schématique de la source de fer provenant de la fonte des glaces. Le fer provient de trois sources principales liées à la glace: (1) le fer est échangé avec la glace de mer pendant la formation et la fonte de la glace de mer; (2) les glaciers pouvant accumuler du fer atmosphérique ou du fer libéré à l'interface glacier – sédiment; (3) les icebergs qui se détachent des glaciers et sont transportés au large (d'après Blain and Tagliabue, 2016).

2.5. Cycle interne du Fer dans l'océan

Dans les définitions précédentes, nous avons pris connaissance des différentes formes que peut prendre le fer une fois qu'il se retrouve au contact de l'eau (section 2.1). Ces définitions permettent de déterminer sous quelle forme et en quelle quantité l'océan est approvisionné en fer selon la source considérée. Ceci constitue la première étape permettant d'expliquer la distribution du fer dans l'océan (les mécanismes de transport, les réactions chimiques, etc. selon les régions). Dans un second temps, il est nécessaire de définir les mécanismes qui permettent l'interaction entre le fer et l'activité biologique (recyclage du fer, assimilation du fer) et des mécanismes qui constituent l'export physique du fer (scavenging, adsorption) ou encore les transformations chimiques qui peuvent être à l'origine des sources comme des puits du fer. Tous ces mécanismes décrivent le cycle interne du fer dans l'océan moderne (FIGURE 1–17).

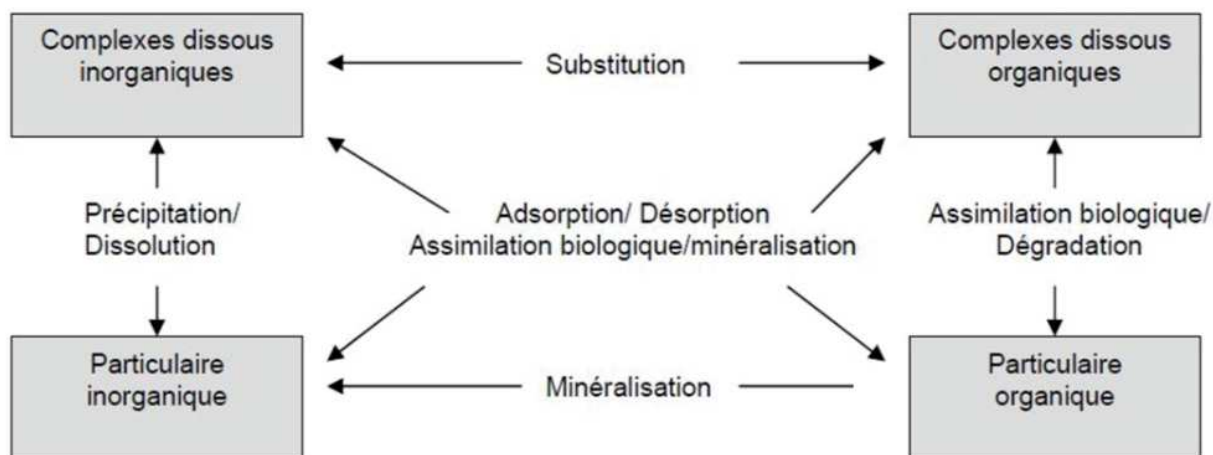


FIGURE 1–17 Schéma synthétisant les différentes formes physico-chimiques du fer ainsi que les processus permettant le transfert d'une fraction à une autre (d'après Ussher et al., 2004).

2.5.1. Puits physiques (scavenging, adsorption)

Le fer peut être éliminé de la surface de l'océan par deux processus : il peut être soit assimilé par les organismes (sous-section 2.5.2), soit exporté par scavenging (de Baar and de Jong, 2001). Le scavenging est le résultat de l'adsorption¹³ du DFe sur une particule, suivi de la chute de cette dernière. Le fer peut être adsorbé à la surface de particules, telles que la matière organique, les oxydes et les phyllosilicates (Charlet and Tournassat, 2005) ou sur des minéraux d'origine atmosphérique (Zhuang and Duce, 1993 ; Wagener et al., 2010), ou sur des virus (Daughney et al., 2004). Le taux de scavenging va donc dépendre de la charge en particules de l'eau de mer (e.g. Honeyman et al., 1988 ; Parekh et al., 2004) et de leur nature.

De plus, comme spécifié dans la sous-section 2.2, dans les eaux de surface, le Fe^{3+} dissous va rapidement s'oxyder et précipiter en hydroxydes ferriques particuliers ($\text{Fe}(\text{OH})_x$), qui sont davantage stables thermodynamiquement mais avec une faible solubilité, ce qui limite les niveaux de fer biologiquement disponible. Aussi, ces formes peuvent également être agrégées et éliminées par scavenging.

¹³ L'adsorption est la rétention d'éléments en solution ou des molécules d'un gaz à la surface d'un solide. Le solide peut alors fixer l'adsorbat par le biais de liaisons faibles ce qui permet à ce processus d'être réversible.

2.5.2. Puits biologiques (assimilation du fer par les organismes)

Catalyseur des réactions redox, il joue un rôle majeur dans le transport des électrons lors de la fixation d'azote et la nitrate réductase dans les cellules (Sunda and Huntsman, 1995, 1997) (FIGURE 1–3). En raison de son implication dans le transport d'électrons, il est un élément essentiel à la photosynthèse et à la respiration. Par cette implication dans les cycles biologiques, le fer dissous présente souvent un profil de type « nutriment ».

L'activité biologique dépendent des saisons, de la région et de la concurrence possible avec d'autres espèces, la demande en fer va donc varier en conséquence (Hutchins et al., 1999). Bien que les différences en besoins minimaux en fer pour la croissance des espèces (Sunda and Huntsman, 1995 ; Price, 2005) soient évidentes, il est encore difficile d'estimer les besoins en fer et les taux d'assimilation (Martin and Fitzwater, 1988). En revanche, il est possible d'estimer un ratio Fe:C nécessaire pour soutenir la croissance du phytoplancton, selon des conditions de stress/absence de stress en fer ou en intensité de la lumière. Ce ratio peut être compris entre 2.2 et $4 \cdot 10^{-6}$ mol/mol en l'absence de stress en fer (Sunda & Huntsman, 1995). Toutefois, ces ratios sont donnés à titre indicatif et ne tiennent pas compte de la distinction entre le fer intracellulaire (assimilé) et extracellulaire (adsorbé), de même que les différences mécanistiques dans la façon dont le C et le Fe sont reminéralisés (Frew et al., 2006). De plus, suivant les espèces phytoplanctoniques ce ratio peut varier, de $2.5 \cdot 10^{-6}$ pour le nanoplancton à $200 \cdot 10^{-6}$ chez certaines diatomées (Fung et al., 2000 ; de Baar and de Jong, 2001). Aussi, selon la quantité de fer biodisponible, le ratio peut varier notamment en traçant un gradient côte/large dont les valeurs diminuent vers l'océan ouvert, ou dans les régions HNLC (Sarhou et al., 1997 ; Schmidt et al., 1999). De plus, la croissance des petites cellules est favorisée dans des conditions de faible intensité lumineuse car le phytoplancton nécessite davantage de protéines redox à base de fer pour la photosynthèse ce qui induit une quantité de fer cellulaire plus élevée (Moore et al., 2007).

En fonction de l'espèce de phytoplancton et de la concentration de fer disponible initialement, les organismes adoptent différentes stratégies pour acquérir le fer (Whitfield, 2001). Elles sont étroitement liées à la spéciation du fer dans l'eau de mer :

— **Les sidérophores**

Ces molécules présentent des caractéristiques similaires aux ligands forts (Witter et al., 2000b ; Macrellis et al., 2001). Elles sont synthétisées par plusieurs organismes procaryotes, y compris les cyanobactéries (Haygood et al., 1993; Sunda, 2001) (FIGURE 1–18), et seraient libérées dans le milieu lors d'un stress en fer (Morel and Price, 2003). Elles forment avec le Fe(III) des chélates pour le rendre soluble et permettre son assimilation (Gralnick and Newman, 2007; Kappler and Straub, 2005 ; Nevin and Lovley, 2002). Cependant, leur production n'est pas systématique par le phytoplancton eucaryote (Trick et al., 1983). En revanche, certains organismes incapables de produire des sidérophores peuvent encore être en mesure d'absorber du fer complexé aux sidérophores produits par d'autres organismes (Granger and Price, 1999).

— **L'acquisition du fer inorganique (Fe')**

La complexation peut aussi s'effectuer à la surface de la membrane cellulaire des cellules phytoplanctoniques eucaryotes leur permettant d'assimiler les chélates, soit de Fe(III), soit de Fe(II) (FIGURE 1–18). Bien qu'il soit établi comme étant un modèle conventionnel d'acquisition du fer (Hudson and Morel, 1993 ; Sunda and Huntsman, 1995), ce modèle est remis en question mettant en doute l'acquisition de la forme Fe(III) du fer (Sunda and Huntsman, 1995 ; Maldonado and Price, 2001)

— **L'acquisition du Fe(II)s**

Ce modèle se base sur la réduction du Fe(III) à la surface de la cellule selon des données expérimentales avec des diatomées (FIGURE 1–18). Selon cette stratégie, le Fe(II) est le paramètre qui va contrôler l'absorption ce qui implique que le fer inorganique Fe(III) est une source importante de Fe(II) après sa réduction à la surface de la cellule (Shaked et al., 2005 ; Morel et al., 2008).

— **L'acquisition du Fe(II)L**

Dans ce modèle (FIGURE 1–18) les processus sont dictés par la présence de Fe(II) dans le milieu environnant, considérant le Fe(III) chélaté comme la seule source de Fe réduit, où la ré-oxydation du Fe(II) complexé est un processus clé concurrençant l'absorption. Il est basé sur des données d'échantillons naturels de cyanobactéries mais est présenté comme applicable à d'autres phytoplanctons, y compris les diatomées (Salmon et al., 2006 ; Morel et al., 2008). La différence avec le modèle Fe(II)s est : (i) les réactions redox sont relatives à la concentration de Fe(II) dans le milieu environnant tandis que le modèle Fe(II)s dépend de la concentration en Fe(II) à la surface de la cellule ; (ii) le modèle Fe(II)s inclut explicitement le Fe(III) inorganique comme une source importante alors que le modèle Fe(II)L le considère comme non significatif (Morel et al., 2008).

— **L'acquisition Fe(II)-MCO**

Dans ce modèle (FIGURE 1–18), les diatomées feraient intervenir l'enzyme « multi-copper oxydase » (MCO) pour le transport du fer et dans l'oxydation du Fe(II) suite à la réduction du Fe(III) (Maldonado et al., 2006).

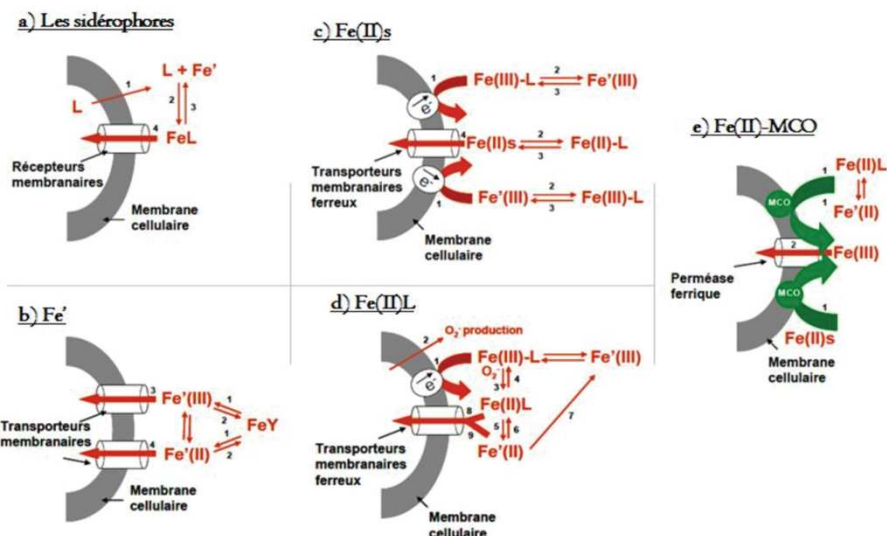


FIGURE 1-18 Schéma du modèle d'acquisition du fer via a) les sidérophores, b) le modèle « Fe' », c) le modèle Fe(II)s, d) le modèle Fe(II)L et e) le modèle Fe(II)-MCO. Signification des flèches numérotées ; a) 1- production de ligands organiques de type sidérophores, 2- formation des complexes organiques du fer (FeL), 3- dissociation des complexes organiques, 4- internalisation des complexes FeL via des récepteurs membranaires ; b) 1 et 2 : dissociation/association des complexes organiques de Fe(III) et Fe(II) ; 3 : internalisation du Fe'(III), via des transporteurs membranaires ferriques, 4 : internalisation du Fe'(II), via des transporteurs membranaires ferreux ; c) 1 : réduction à la surface des cellules ; 2-3 : dissociation/association des complexes organiques de Fe(III) et Fe(II) ; 4 : internalisation du Fe(II)s, via des transporteurs membranaires ferreux ; d) 1 : réduction à la surface des cellules ; 2 : production extracellulaire de l'anion superoxyde, 3 : réduction de Fe(III) organique en Fe(II) organique par réaction avec l'anion superoxyde ; 4 : oxydation du Fe(II) organique en Fe(III) organique ; 5-6 : dissociation/association des complexes organiques de Fe(II) ; 7 : oxydation du Fe'(II) en Fe'(III) ; 8-9 : internalisation du Fe(II)L et Fe'(II), via des transporteurs membranaires ferreux ; e) 1 : oxydation de Fe(II)L, Fe'(II) et Fe(II)s via la multi-copper oxydase ; 2- internalisation du Fe(III), via des transporteurs membranaires ferriques. Ce schéma est issu du mémoire de l'HDR de Sarthou (2009).

Tous ces modèles soulignent la complexité du processus d'assimilation du fer. Ils mettent l'accent sur le fait qu'il est encore impossible de définir avec certitude quelles formes de fer sont biodisponibles pour les cellules et le degré d'influence de certains facteurs externes sur la disponibilité du fer, tels que la lumière (Rijkenberg et al., 2005) ou la spéciation chimique (Gerringa et al., 2000, 2007).

2.5.3. Recyclage du Fer

Le recyclage du fer consiste en la régénération du fer biogénique par le zooplancton, les bactéries et les virus pour soutenir l’approvisionnement du biote en fer (Boyd et al., 2015). Dans la zone euphotique, la production primaire est à l’origine du réseau trophique et amorce le développement du zooplancton qui en broutant ces organismes autotrophes (Hutchins and Bruland, 1994 ; Barbeau et al., 2001) va engendrer des détritiques organiques sous forme de pelotes fécales ou d’organismes morts qui vont chuter dans la colonne d’eau (se référer également à la sous-section 1.2). Au cours de cette chute, les bactéries hétérotrophes dégradent ces détritiques, ce qui libère ou « reminéralise » le fer dissous à des profondeurs plus ou moins importantes selon la labilité du matériel organique (Hutchins et al., 2019).

Un certain nombre d’études de processus ont documenté l’importance du fer régénéré, importance qui varie régionalement et temporellement (Bowie et al., 2015 ; Boyd et al., 2015). Par exemple, les upwellings et le mélange vertical constituent le principal mécanisme d’approvisionnement des eaux de surface en fer. Ce mécanisme est maintenu par le recyclage du fer par le zooplancton et les bactéries dans les eaux de sub-surface. Enfin, via leurs pelotes fécales, la migration verticale dans la colonne d’eau de certains organismes et animaux tels que le krill ou encore les baleines peut contribuer à l’apport de fer particulaire et dissous (Tovar-Sanchez et al., 2007 ; Nicol et al., 2010 ; Schmidt et al., 2011 ; Ratnarajah et al., 2015).

3. La modélisation biogéochimique à l’épreuve du temps

Les processus écosystémiques sont des déterminants importants de la biogéochimie de l’océan et ils peuvent être profondément affectés par les changements climatiques. Les modèles océaniques représentent actuellement les processus écosystémiques par le biais de paramétrisations empiriques (Le Quéré et al., 2005). Cet empirisme a pu être établi grâce à des études plus traditionnelles des cycles biogéochimiques, au préalable. Elles reposent sur les campagnes en mer, des expériences de laboratoire ou encore des études en microcosmes et mésocosmes qui sont des techniques plus récentes.

Les modèles numériques se reposent donc sur les modèles conceptuels issus de ces observations (FIGURE 1–19).

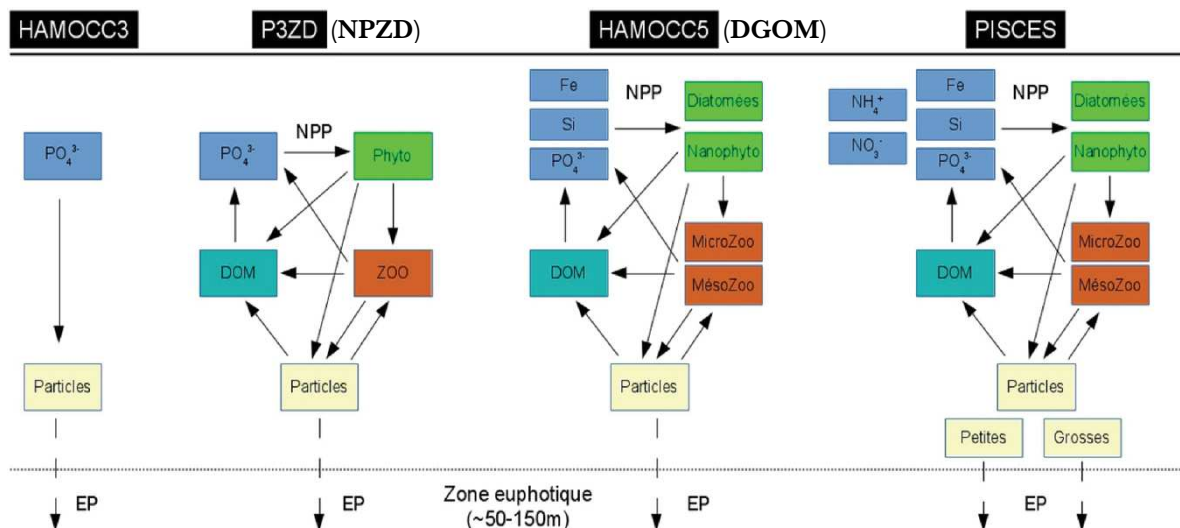


FIGURE 1–19 Représentation schématique de la structure des différents modèles utilisés : HAMOCC3 (Maier-Reimer, 1993), P3ZD (Aumont, 1998), HAMOCC5 (Aumont et al., 2003) et PISCES (Aumont and Bopp, 2006). Ce schéma est issu du mémoire de l'HDR de Aumont (2016).

A l'avènement de la modélisation biogéochimique des océans au début des années 1990, le premier modèle, dont la représentation schématique est illustrée sur la FIGURE 1–19, reposait sur la représentation des effets d'un écosystème sur les traceurs (principalement le carbone et le phosphore) construite sur la base d'observations géochimiques (Maier-Reimer and Hasselmann, 1987 ; Najjar and al., 1992 ; Maier-Reimer, 1993). Autrement dit, le premier modèle, HAMOCC3¹⁴ développé par Maier-Reimer (1993), est constitué d'une seule équation qui lie l'export de carbone à la concentration de phosphate, en fonction de la température (T), de la photopériode, et de la profondeur de la couche de mélange (MLD). Il ne représente donc pas explicitement l'écosystème marin. L'avantage principal de ce modèle est qu'il est très peu gourmand en heures de calcul et peut donc être utilisé pour faire des simulations longues. En revanche, de nombreux processus ne sont pas pris en compte, tels que la limitation ou la co-limitation par d'autres éléments que les phosphates, la dynamique interne des écosystèmes (relations prédateurs-proies par exemple), la variation des taux selon

¹⁴ HAMburg model of Oceanic Carbon Cycle

les régimes climatiques, ou encore la physiologie du plancton (Le Quéré et al., 2005).

A l'époque où ce premier modèle a été conçu, les moyens informatiques disponibles limitaient fortement le niveau de complexité envisageable dans les modèles biogéochimiques. Cependant, à partir de la fin des années 1990, début des années 2000, l'augmentation de la puissance de calcul ainsi que les informations provenant des campagnes réalisées notamment dans le cadre du programme JGOFS ont changé la donne. Des synthèses des observations, concernant, notamment, le taux de croissance, la mortalité et la reminéralisation de différents groupes de plancton, ont été réalisées (par exemple, Rivkin and Legendre, 2001 ; Hirst and Kiørboe, 2002 ; Hirst and Bunker, 2003 ; LaRoche and Breitbarth, 2005 ; Sarthou et al., 2005 ; Veldhuis et al., 2005 ; Schoemann et al., 2005, ou plus récemment, le programme GEOTRACES). A partir de ces données, l'évolution des modèles s'est amorcée par l'implémentation explicite des processus écosystémiques (modèle dit NPZD (Nutriments, Phytoplancton, Zooplancton, Détritiques) ; dans un premier temps par une représentation simple des premiers niveaux trophiques de l'écosystème marin, dans un second temps à l'échelle régionale en 1993 (Atlantique, Sarmiento et al., 1993), puis à l'échelle globale en 1996 (Six and Maier-Reimer, 1996). Le développement du modèle nommé P3ZD (Aumont, 1998) (selon la structure NPZD), avait pour objectif de corriger d'importants biais dans la reproduction de la variabilité saisonnière d'HAMOCC3 (Fasham et al., 1990). Dans ce type de modèles les nutriments sont généralement représentés soit par les sels nutritifs azotés soit par le phosphate (FIGURE 1–19). Le phytoplancton et le zooplancton sont représentés par deux variables distinctes. Enfin, les détritiques correspondent à la matière organique exportée en profondeur.

Les développements vers des processus plus complexes dans les modèles d'écosystème ont d'abord été critiqués comme étant beaucoup moins importants que les processus physiques (Broecker, 1991). Cependant, suite à des exercices de modélisation (Sarmiento and Le Quéré, 1996 ; Doney, 1999 ; Boyd and Doney, 2002), des résultats expérimentaux (Falkowski et al., 2003) et à la suite d'une meilleure compréhension des processus de rétroaction

(Denman et al., 1996 ; Boyd and Doney, 2003), l'importance de cette démarche a été réaffirmée (Le Quéré et al., 2005).

Ce développement s'est alors poursuivi par l'élaboration de Modèles Dynamiques d'Océan Vert (*Dynamic Green Ocean Models* (DGOMs)), inspirés des développements parallèles des Modèles de Végétation Globaux Dynamiques terrestres (DGVM, Cramer et al., 2001) et qui consiste à découpler le phytoplancton et le zooplancton selon différents groupes fonctionnels de plancton (PFT pour *plankton functional types* ; (Le Quéré et al., 2005)). Enfin, une très forte surestimation de la productivité du phytoplancton dans les zones dites HNLC a entraîné l'introduction du cycle du fer dans les modèles biogéochimiques (Archer and Johnson, 2000 ; Aumont et al., 2003 ; Moore et al., 2004 ; Gregg et al., 2003)

Bien que les progrès en matière d'échantillonnage soient avérés (grâce notamment au programme GEOTRACES ou les observations *via* satellites qui permettent entre autres d'estimer la chlorophylle et la charge particulaire de surface, quelques exemples, McClain et al., 1997 ; Smith and Baker, 1982 ; Stramski et al., 1999), la difficulté d'effectuer des observations *in-situ* demeure, de même que le manque de données y compris à de grandes échelles spatiales et temporelles (Munk, 2000). Les modèles numériques de la biogéochimie des océans se sont donc inscrits dans le domaine de l'océanographie comme un outil complémentaire permettant de tester à différentes échelles spatio-temporelles les hypothèses sur les instigateurs des changements passés du climat et des écosystèmes, et établir leurs projections dans des temps futurs.

L'introduction du cycle du fer dans les modèles biogéochimiques a permis une représentation raisonnable des caractéristiques biogéochimiques principales des régions HNLC (Aumont et al., 2003 ; Gregg et al., 2003 ; Moore et al., 2004 ; Aumont and Bopp, 2006). Cependant, la robustesse de leurs résultats dépend de la façon dont ces modèles représentent le cycle du DFe dans l'océan (Tagliabue et al., 2016). La présence (absence) d'une source de fer peut révéler une plus faible (plus forte) sensibilité du modèle aux variations des autres sources. Par exemple, le fait d'inclure les sources hydrothermales de fer dans un modèle a révélé une plus faible sensibilité de ce dernier aux variations de l'apport éolien en fer (Tagliabue et al., 2010), ou encore, selon les détails apportés au cycle du

fer modélisé, l'impact estimé des variations des poussières atmosphériques peut être jusqu'à six fois plus important en ce qui concerne les modifications glaciaires et interglaciaires du CO₂ (Kohfeld and Ridgwell, 2009). Ces modèles incluant le cycle du fer n'ont émergé qu'au début des années 2000, précédés par un effort de synthèse des données sur le DFe et qui a permis leur développement (Johnson et al., 1997). Au départ, ces modèles ne comptaient que les dépôts de poussière atmosphérique comme source de fer, affectaient au phytoplancton une demande constante de fer, et attribuaient les concentrations apparemment constantes de DFe dans les eaux de fond à un seuil de DFe lié à sa stabilisation par des ligands organiques (Lefèvre and Watson, 1999). En parallèle, à la même période, certaines expériences en modélisation avait été réalisées en incluant des processus plus complexes qui régissent le cycle du fer et tenant compte de la dynamique des océans, (tels que la présence de deux ligands (Archer and Johnson, 2000)). Au temps des premières expériences de fertilisation artificielle par le fer, la remise en question des hypothèses sur la solubilité fixe du fer dans les poussières ou celle d'un rapport C : Fe constant dans la matière organique a engendré de nouveaux essais en modélisation du cycle du carbone (Watson et al., 2000).

Par la suite, avec l'accroissement du nombre de données, des variations régionales et temporelles significatives des concentrations en DFe dans les eaux profondes ont été mises en évidence contrairement à ce qui était modélisé, ce qui a mené à un calcul explicite du cycle du DFe non complexé conduisant à une meilleure concordance modèle-données (Parekh et al., 2004). Suite au programme JGOFS (the *Joint Global Ocean Flux Study*)¹⁵, les hypothèses sur la demande en DFe de différents groupes phytoplanctoniques ont été révisées et des processus plus complexes ont été pris en compte dans les modèles biogéochimiques. De plus, ces modèles ont été couplés à des modèles réalistes de circulation océanique ce qui a permis une réelle estimation de l'étendue de la limitation en fer dans l'océan (Moore et al., 2001 ; Aumont et al., 2003). Enfin, ces dernières années, la prise en compte de la variabilité des ligands liés au fer dans les modèles a été entreprise au moyen d'importants progrès en matière d'observations, notamment par l'émergence du programme GEOTRACES.

¹⁵ JGOFS a été lancé en 1989 en tant que projet principal du IGBP (*International Geosphere-Biosphere Programme*) pour répondre à la question suivante: Comment les processus biologiques des océans influencent-ils le changement climatique et y répondent-ils?

Dans le même temps, des sources de DFe liées aux sédiments des marges continentales (Aumont and Bopp, 2006 ; Moore and Braucher, 2008) et aux événements hydrothermaux (Tagliabue et al., 2010) ont été représentées dans les modèles (Tagliabue et al., 2016).

Une approche par modélisation a démontré que les variations en CO₂ atmosphérique sont davantage sensibles aux apports de DFe sédimentaires en comparaison à ceux issus de poussières atmosphériques ou de sources hydrothermales (Tagliabue et al., 2014b). Pour autant, **dans aucun de ces modèles, les sources sédimentaires de pFe et les particules de fer abiotiques elles-mêmes n'ont été représentées**. Le manque de mesures sur les aspects clés de la dynamique du pFe, tels que les liens entre les bassins et les flux, le temps de séjour dans la couche de mélange, la reminéralisation et l'efficacité de l'export, a jusqu'à présent retardé les progrès dans l'élaboration de modèles biogéochimiques plus détaillés du fer (Fung et al. , 2000). Ces modèles n'en demeurent pas moins capables d'expliquer la distribution spatiale observée du fer dans l'océan global mais seulement à hauteur de 30 %, selon une étude de comparaison de la représentation du cycle du fer d'après 13 modèles de fer globaux (Tagliabue et al., 2016). Des biais sont relevés dans tous ces modèles biogéochimiques. Ils tendent particulièrement à largement sous-estimer les échelles spatiales liées au transport latéral du DFe libéré des sédiments marins. Par exemple, l'effet des panaches d'îles dans l'océan Austral n'est pas clairement représenté ; il est pourtant caractérisé par de fortes concentrations en chlorophylle-*a* pouvant s'étendre à des centaines de kilomètres en aval des plateaux continentaux par fertilisation naturelle par le fer.

4. Plan et objectif de la thèse

Dans ce contexte, l'objet de ma thèse est de réaliser la première estimation de l'effet du fer particulaire sur la productivité biologique grâce à la modélisation numérique. La problématique est la suivante : **sur de longues échelles temporelles et spatiales, quelle est l'intensité et l'importance du DFe libéré par le pFe abiotique remis en suspension au niveau des sédiments ?**

Cette thèse s'est articulée autour de deux axes principaux:

Axe 1 : La mise en place de la première modélisation du pFe abiotique d'origine sédimentaire : le défi étant de déduire, à partir d'observations et d'expériences, un modèle conceptuel qui permet de tester les rares connaissances sur les processus qui régissent les concentrations de pFe. Pour se faire, il a été nécessaire en premier lieu, de générer la première base de données globales des observations de concentrations de pFe (compilation de données issues de la littérature existante et des données du programme GEOTRACES). Le modèle conceptuel a alors été implémenté sous forme d'équations mathématiques dans le modèle numérique PISCES. Les résultats d'expériences réalisées en laboratoire dans le cadre du projet ANR BITMAP ont été utilisés afin de contraindre les paramètres liés au fer particulaire abiotique dans le modèle PISCES. Cette collaboration entre modélisateurs et expérimentateurs a permis de réaliser des tests de sensibilité du cycle du Fe à des taux réalistes de dissolution du pFe de différents types de sédiments à l'échelle globale.

Axe 2 : La quantification des impacts : cette étape a été réalisée par couplage du modèle de dynamique océanique NEMO au modèle biogéochimique PISCES. Les simulations résultantes (avec pFe abiotique) ont été comparées aux données satellites de chlorophylle-*a*, et à une simulation de référence qui inclut une modélisation classique du cycle du Fer (sans pFe abiotique). Les résultats ont démontré que la simple augmentation du flux de DFe (méthode traditionnellement employée jusqu'à présent) ne parvient pas à modifier la distribution spatiale des limitations des éléments nutritifs, contrairement à l'ajout de pFe.

Chapitre 2

Présentation synthétique du modèle couplé physique-biogéochimie NEMO-LIM/PISCES et nouvelle configuration du cycle du fer

Dans un premier temps, la partie physique du modèle océanique NEMO est décrite de façon succincte, ainsi que les forçages atmosphériques et les conditions initiales qui ont été utilisées pour les simulations dynamiques. Dans un second temps, le modèle biogéochimique PISCES est décrit en mettant l'accent sur le cycle du fer en y détaillant notamment les définitions et les conditions initiales. Enfin, les principales étapes de la modification du modèle PISCES sont présentées.

*Nani gigantum humeris insidentes
Nous sommes comme « des nains sur des épaules de géants »*

Bernard de Chartres

Une erreur originale vaut mieux qu'une vérité banale.

Fiodor Dostoïevski

La beauté est une énigme

Fiodor Dostoïevski
L'Idiot (1868)

1. Une brève introduction aux méthodes numériques

La construction des modèles numériques est basée sur la discrétisation et la résolution numérique des équations du système étudié (dynamique, biogéochimique, écologique,...). La manière la plus simple est de le faire en chaque point de grille qui quadrille le milieu étudié (dans le cas de cette thèse : l'océan) sur l'horizontale et la verticale, ce qui permet de couvrir l'ensemble du volume du domaine océanique étudié. Les dimensions de la maille de la grille par rapport au volume étudié vont définir la résolution spatiale du modèle. Cette résolution va donc limiter le nombre de phénomènes représentés explicitement. Ainsi, **les phénomènes sous la taille de la maille ne peuvent pas être explicitement représentés mais sont paramétrés, d'où la nécessité et l'importance de la paramétrisation.** Chaque augmentation de résolution ou modification d'une configuration demande une révision des paramétrisations et se traduit rarement d'emblée par une amélioration. Il convient en effet de régler différemment voire de modifier complètement les paramétrisations des processus sous-maille (Bernard Legras, 2011).

De même que pour la résolution spatiale, le choix du pas de temps est un compromis entre la vitesse de calcul, la capacité mémoire des calculateurs, et la précision des résultats. Si le pas de temps est petit, la précision est améliorée mais le nombre des calculs, et donc leur coût, augmente. S'il est trop grand, on perd en précision mais on peut aussi induire une instabilité numérique où les valeurs divergent et le modèle perd toute pertinence. La règle la plus simple est que le pas de temps doit être pris plus petit que le temps caractéristique des phénomènes les plus rapides à représenter à la résolution choisie. Ainsi, la résolution temporelle et la résolution spatiale sont liées par un critère de stabilité, le critère CFL (*Courant-Friedrichs-Lewy*), afin qu'un processus (courant, onde,...) ne se propage pas de plus d'une maille à chaque pas de temps. Le pas de temps Δt et le pas de grille Δx sont donc reliés par la vitesse de propagation c de ce processus selon la formulation (Courant et al., 1967) :

$$\Delta t \leq \frac{1}{c} \left[\frac{1}{\Delta x^2} + \frac{1}{\Delta y^2} \right]^{-\frac{1}{2}}$$

Le transport des traceurs biogéochimiques ne peut se faire que par le biais de champs de vitesse horizontale et verticale (u , v et w) et du coefficient de diffusion verticale (K_z). Pour cela, le modèle biogéochimique peut être soit forcé par un modèle dynamique, soit couplé à ce dernier. Dans le premier cas, les champs dynamiques ne sont pas calculés lors des simulations mais simplement lus (simulations *offline*). Cela permet d'effectuer des simulations moins coûteuses en temps de calcul et utiliser une même dynamique sur différentes hypothèses biogéochimiques (les simulations de cette thèse). Dans le second cas, en plus des équations du modèle biogéochimique, celles du modèle dynamique sont également résolues concomitamment, permettant d'étudier des phénomènes à des échelles de temps plus longues (selon les régimes climatiques) et notamment permettre une rétroaction de la biologie sur la dynamique (e.g. Lengaigne et al., 2003) (en l'occurrence, la modification de la pénétration de la lumière dans l'océan selon la concentration en chlorophylle). Les configurations correspondant à ce second cas sont appelées communément configurations *online*.

Dans le cas des études de processus biogéochimiques, il est souvent intéressant d'utiliser des configurations *offline* basées sur des champs dynamiques issus d'une simulation climatologique. Ceci permet de réduire le coût de calcul des simulations ainsi que de travailler avec un état dynamique de référence. Ainsi, les modifications apportées au modèle biogéochimique PISCES au cours de cette thèse, dont l'implémentation de nouvelles variables, ont été testées sur des simulations en *offline* sur la base de la configuration par défaut disponible lors du téléchargement du code à partir du site web NEMO (configuration standard ORCA2_OFF_PISCES)

2. Le modèle physique NEMO

Le forçage de toutes les simulations qui vont suivre a été réalisé à partir du modèle dynamique de circulation générale océanique NEMO (*Nucleus for European Modelling of the ocean*) dans sa version NEMO-3.2 (Madec, 2008) pour des simulations en 3 dimensions. Cette plateforme de modélisation se compose de 3 modules principaux : **OPA** (Océan PARallélisé), dans sa version OPA9, qui résout les équations dynamiques et thermodynamiques ; **LIM** (Louvain-la-Neuve Ice Model), dans sa version LIM2 (Timmermann et al., 2005), qui est un

modèle de glace de mer et reproduit donc les échanges entre l’océan et la glace de mer ; **TOP** (Tracer in the Ocean Paradigm) qui permet le couplage avec les modèles biogéochimiques (PISCES ou LOBSTER). TOP inclut le transport des traceurs biogéochimiques et joue le rôle d’interface entre la plateforme NEMO et les modèles biogéochimiques spécifiques tels que PISCES et LOBSTER, qui représentent plus spécifiquement les puits et sources biogéochimiques (*SMS, sources minus sinks*).

Les composantes représentant la dynamique océanique (OPA) et la glace de mer (LIM) ne sont pas au cœur de ce sujet de thèse. Elles ne seront donc décrites que succinctement ici.

2.1. Les principales hypothèses du modèle physique

Comme tous les modèles de circulation générale des océans, le modèle NEMO est basé sur les équations de Navier-Stokes auxquelles est adjoint une équation non linéaire d’état. Cette équation lie les deux traceurs actifs, température et salinité, aux vitesses du fluide. Par ailleurs, des hypothèses supplémentaires sont faites, principalement basées sur des considérations d’échelle :

- *Approximation de Boussinesq* : les fluctuations de la densité ρ sont supposées négligeables mis à part dans le calcul du terme de flottabilité.
- *Hypothèse d’incompressibilité* : Cette hypothèse impose, à partir de l’équation de continuité, que la divergence du champ de vitesse est nulle.
- *Approximation hydrostatique* : En appliquant l’hypothèse que les échelles de la dynamique horizontale sont plus grandes que les échelles de la dynamique verticale, il est possible de simplifier l’équation de Navier-Stokes projetée sur la verticale par l’équilibre hydrostatique entre les termes de flottabilité et le gradient vertical de pression (P). Ceci revient à dire que les gradients verticaux de la pression sont uniquement égaux aux forces de flottabilité. Cette simplification implique la suppression du calcul des processus convectifs ; ils doivent donc être paramétrés.
- *Approximation de la couche mince* : La profondeur de l’océan est supposée faible en comparaison avec le rayon terrestre. Ainsi, dans un système de coordonnées sphériques, l’effet de la courbure de la Terre est négligé dans les équations.

-
- *Approximation de la Terre sphérique* : Les surfaces géopotentielles sont supposées être sphériques. Ceci implique que l'accélération gravitationnelle est parallèle au rayon de la Terre (à la verticale locale).
 - *Hypothèse de fermeture turbulente* : Les flux turbulents relèvent des échelles sous-maille (non explicitement résolues). Ils sont de ce fait paramétrés à partir de gradients de variables de plus grande échelle.

Quant à la vitesse verticale (w), elle est ainsi déduite de la conservation de la masse dans le cas d'un écoulement non divergent (hypothèse d'incompressibilité). Elle n'est donc pas une variable pronostique.

Pour simuler la circulation océanique, le modèle résout donc les équations primitives suivantes établies et/ou simplifiées à partir des approximations précédentes : l'équation de Navier-Stokes qui décrit la conservation de la quantité de mouvement, l'équation de continuité qui décrit la conservation de la masse, et les équations de conservation de sel et de chaleur.

2.2. Configuration

La résolution numérique de l'ensemble des équations citées dans la sous-section 2.1 se fait sur l'ensemble des point d'une grille de type Arakawa C pour des pas de temps discrets (FIGURE 2-1).

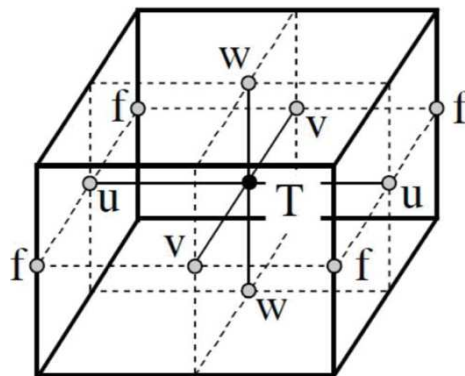


FIGURE 2-1 Schéma d'une grille de type Arakawa C (Arakawa and Lamb, 1977). T représente le point de définition des variables scalaires (température, salinité, densité, pression, divergence horizontale et traceurs). u , v , w représentent la position sur la grille des vitesses horizontales et verticale, f définit la vorticité. Le schéma est issu du guide de NEMO (version 3.2 ; Madec (2008)).

Les grandeurs scalaires sont calculées au centre de la maille (point T), les grandeurs vectorielles au centre des faces de la maille (point U,V,W) et le rotationnel des grandeurs vectorielles est calculé au centre des arêtes de la maille (point f). La résolution spatiale est d'environ 2° par $2^\circ \cos\phi$ (ϕ correspondant à la latitude) avec une résolution méridienne accrue à 0.5° dans le domaine équatorial. Le modèle comporte 31 niveaux verticaux, avec une résolution de 10 m dans les 150 premiers mètres. L'épaisseur des niveaux les plus profonds atteint 500 m. Le pas de temps du modèle biogéochimique est de 6h (21600 secondes) ce qui correspond à 4 itérations journalières.

2.3. Description des forçages dynamiques

Pour produire l'état dynamique saisonnier de l'océan utilisé pour forcer notre modèle biogéochimique, nous avons utilisé le champ de forçage atmosphérique climatologique à partir de divers ensembles de données : température atmosphérique quotidienne moyenne NCEP/NCAR de 2 m sur 1948-2003 (Kalnay et al., 1996), humidité relative mensuelle (Trenberth et al, 1989), la nébulosité totale mensuelle de l'ISCCP moyennée sur 1983-2001 (Rossow and Schiffer, 1999), les précipitations mensuelles moyennes sur 1979-2001 (Xie and Arkin, 1997) et le stress hebdomadaire du vent provenant d'une fusion des données issues du satellite européen de télédétection ERS et des observations TAO (Menkes et al., 1998). Les flux thermiques de surface et l'évaporation ont été calculés à l'aide de formules empiriques telles que décrites par Goose (1997). Pour éviter toute forte dérive du modèle, la salinité modélisée de la surface de la mer est rappelée aux données mensuelles World Ocean Atlas 2011 (WOA01, Conkright et al., 2002) avec une constante de rappel de 40 jours par forçage local en eau douce (conservant ainsi le sel). Le modèle dynamique de l'océan a ainsi été forcé pendant 200 ans, à partir du repos et de la climatologie de Conkright et al (2002) pour la température et la salinité.

3. Le modèle biogéochimique PISCES

Le modèle de biogéochimie marine PISCES (Aumont et al., 2015) a été développé initialement (voir section 3 du Chapitre 1) dans le but de décrire correctement les principaux cycles biogéochimiques marins dans les zones HNLC (Aumont et al., 2003). Il a depuis été utilisé pour de nombreuses études, à l'échelle globale (p.ex. Aumont and Bopp, 2006 ; Gehlen et al., 2006 ; Tagliabue et al., 2010), régionale (p.ex. dans le Pacifique équatorial, Gorgues et al., 2009, 2010 ; Slemmons et al., 2009 ; l'Atlantique, Garnier et al., 2016 ; ou l'océan Austral, Person et al., 2018) et locale (p.ex. Borrione et al., 2014), pour traiter une large gamme de questions scientifiques, telles que les études de processus (p.ex. Tagliabue et al., 2009 ; Tagliabue and Völker, 2011), l'océanographie opérationnelle (p.ex. Brasseur et al., 2009), les analyses intra-saisonniers (p.ex. Gorgues et al., 2005 ; Resplandy et al., 2009), interannuelles à décennales (p.ex. Raynaud et al., 2006 ; Rodgers et al., 2008). De plus, PISCES¹⁶ est la composante biogéochimique marine des deux modèles français de système Terre utilisés dans l'exercice CMIP5 (les modèles de l'IPSL et du CNRM), dont les résultats sont utilisés pour les activités du Groupe d'Experts intergouvernemental du Climat (GIEC).

3.1. Description du modèle

Le niveau de complexité de PISCES permet de simuler les premiers niveaux trophiques (plancton) des écosystèmes marins et décrit les processus liés aux cycles biogéochimiques du carbone et des principaux nutriments, à savoir P, N, Si, Fe. Son architecture repose sur 24 variables interdépendantes dont les principales interactions sont représentées schématiquement en FIGURE 2–2. Il existe 4 grands compartiments : les deux principaux (phytoplancton et zooplancton) correspondent à la matière vivante, et les deux autres correspondent à la matière non-vivante (nutriments et détritus).

¹⁶Pelagic Interactions Scheme for Carbon and Ecosystem Studies

Outre les simulations des écosystèmes, PISCES permet de simuler le carbone inorganique dissous, l'alcalinité totale et l'oxygène dissous. Ce dernier est un traceur qui permet de distinguer les régions oxiques et anoxiques. L'une de ses particularités est de se baser sur un formalisme mixte Monod-quotas. Autrement dit, le modèle concilie une approche dite des modèles de Monod (Monod, 1949) basée sur (i) une stœchiométrie fixe de C/N/P, (ii) un taux de croissance du phytoplancton (cf. sous-section 3.2.1, équation 2.2) limité par la disponibilité externe en N, P et Si, et (iii) une approche dite des quotas (Droop, 1983). L'approche dite des quotas se traduit par des quotas de fer et de silicium variables et un taux de croissance du phytoplancton limité par la disponibilité interne du fer (cf. sous-section 3.2.1, équation 2.11). Les éléments azotés (nitrates + ammonium) sont en partie découplés par les processus de fixation d'azote et de dénitrification. Enfin, l'influence de la taille sur certains paramètres biogéochimiques, tels que la constante de demi-saturation ou la susceptibilité à la prédation, est représentée par le moyen d'une paramétrisation dynamique empirique de la taille moyenne des diatomées et du nanophytoplancton.

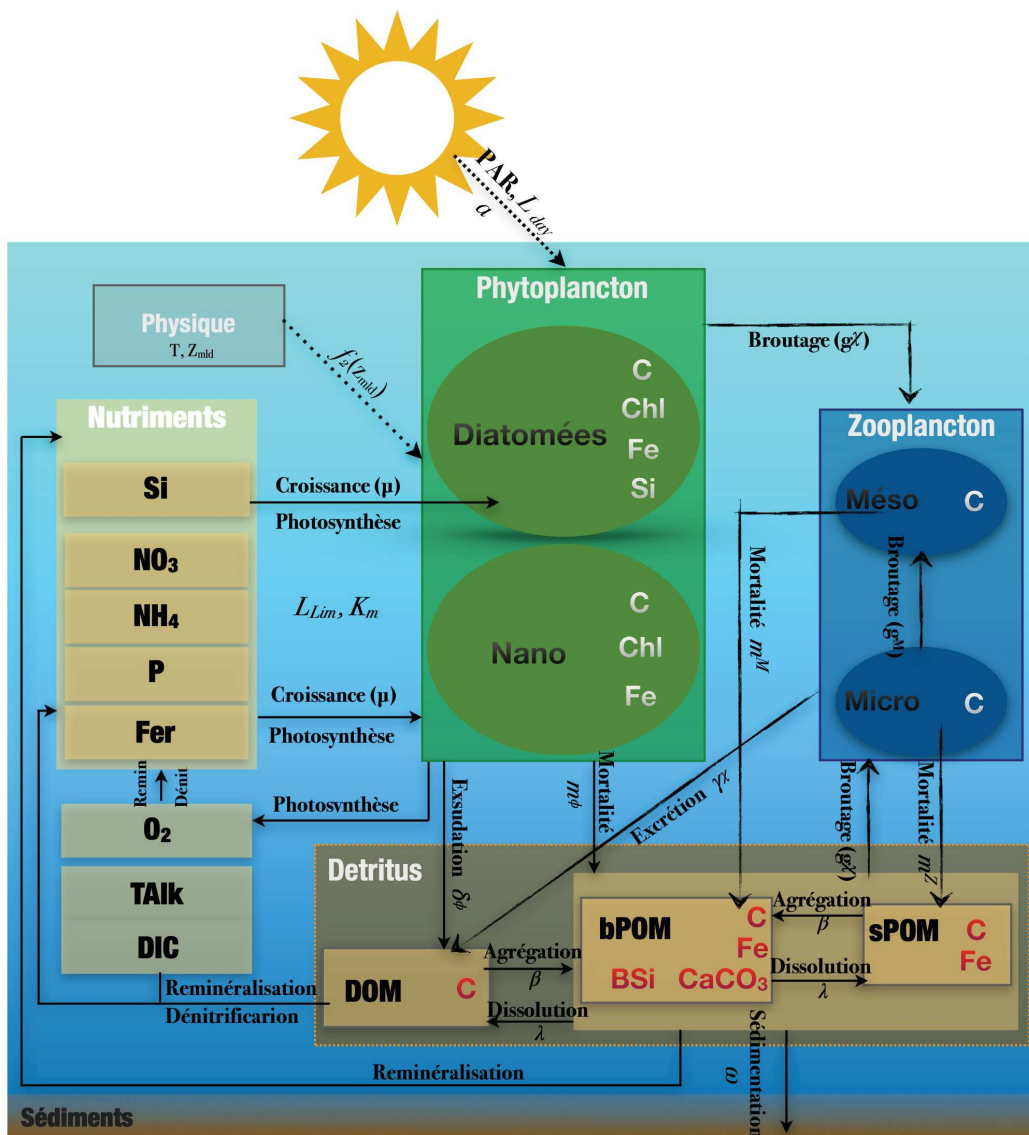


FIGURE 2–2 Représentation schématique des principales interactions qui régissent les cycles biogéochimiques dans le modèle PISCES.

La première étape nécessaire au bon déroulement de ma thèse était de bien comprendre à quel niveau et comment chaque variable intervient dans les résultats des simulations. En effet, l'interprétation des résultats ne relève pas uniquement de la concordance des phénomènes simulés aux phénomènes observés *in-situ*. **Il faut également expliquer ces résultats au regard de la façon dont le modèle a été architecturé** (d'où la présence de divergences entre différents modèles, voir section 3 du Chapitre 1). C'est pourquoi, le principal système d'équations et ses paramètres en lien avec le sujet abordé dans cette étude sont présentés de façon détaillée ci-après.

3.1.1. Les apports externes de nutriments

Les distributions de phosphate, d'oxygène, de nitrate et d'acide silicique ont été initialisées avec des concentrations dérivées des climatologies observées (Garcia et al., 2010). Les concentrations de fer sont partout fixées à 0,6 nM comme dans Aumont et al. (2015), tandis que les valeurs initiales pour le carbone inorganique dissous et l'alcalinité sont extraites des directives de l'OCMIP (Orr, 1999). Les traceurs écologiques sont initialisés uniformément à des valeurs basses arbitraires.

Dans le modèle, les nutriments sont fournis à l'océan à partir de cinq sources différentes: dépôts de poussière atmosphérique, rivières, glace de mer, mobilisation de sédiments et bouches hydrothermales. Je m'attacherai à présenter ci-dessous cette source sédimentaire, puisqu'elle est au cœur de ma thèse.

La remobilisation réductive du fer à partir des sédiments marins

Les observations effectuées dans les chambres benthiques indiquent que cette source peut être contrôlée par les concentrations en oxygène dans les sédiments (Raiswell et Anderson, 2005 ; Severmann et al., 2010) et peut-être par l'ampleur de l'export de carbone organique dans les sédiments (Elrod et al., 2004). De telles relations potentielles ne sont pas encore intégrées à PISCES. Ainsi dans PISCES est paramétré, à l'instar des travaux de Moore et al. (2004), une source de fer maximale constante à partir des sédiments. Comme les sédiments anoxiques sont davantage susceptibles de libérer du fer dans l'eau de mer, la libération du fer dissous par les sédiments est modulé par un facteur (F_{sed}) calculé à partir du métamodèle de Middelburg et al. (1996). Ce facteur est égal à la contribution relative des processus anaérobiques à la minéralisation totale de la matière organique dans les sédiments :

$$Z_{Fsed} = \min\left(8, \left(\frac{Z}{500m}\right)^{-1.5}\right) \quad 2.a$$

$$\zeta_{Fsed} = -0.9543 + 0.7662 \ln(Z_{Fsed}) - 0.235(\ln(Z_{Fsed}))^2 \quad 2.b$$

$$F_{sed} = \min(1, \exp(\zeta_{Fsed})/0.5) \quad 2.c$$

Ces apports dépendent donc de la surface topographique en contact avec l'eau de mer. Cependant, en raison de la résolution grossière de la grille ORCA2, la bathymétrie modèle n'est pas en mesure de représenter correctement les échelles spatiales critiques de la bathymétrie océanique. En effet certains talus continentaux peuvent s'étendre entre 10 à 30 km des côtes ce qui peut représenter moins de la moitié de la résolution de la grille ORCA2. Pour y remédier, un algorithme a été développé et qui se base sur des données de bathymétrie à plus haute résolution ETOPO05. Pour chaque niveau vertical du modèle correspondant à un point de grille horizontale donné, la surface que recouvre le fond de l'océan dans ETOPO05 est enregistrée (en unités fractionnaires). Le flux de fer calculé comme décrit ci-dessus (équations 2.a - 2.c) est ensuite multiplié par cette surface fractionnelle %_{sed} (qui varie entre 0 et 1) et le flux maximal de DFe sédimentaire a été fixé à 2 μmol m⁻² d⁻¹ :

$$F_{Fe}^{sed} = F_{Fe,max}^{sed} \times F_{sed} \times \%_{sed} \quad 2.d$$

Ce qui correspond à un flux global de 34 GmolFe yr⁻¹.

3.1.2. Le compartiment phytoplancton (PHY)

Ce compartiment représente les organismes autotrophes. Par photosynthèse, ces organismes vont synthétiser la matière organique (carbone) à partir d'énergie lumineuse et d'éléments nutritifs puisés dans le milieu (compartiment NUT). Leur développement va donc être sensible à l'apport de nutriments et à la profondeur de la couche euphotique de l'océan définie comme la profondeur à laquelle l'intensité lumineuse correspond à 1 % de celle à l'interface air/mer. La pénétration de l'intensité lumineuse disponible pour la photosynthèse PAR (*Photosynthetic Available Radiation*) est calculée à partir d'un modèle optique à trois bandes de longueurs d'onde (bleu (400-500 nm), vert (500-600 nm), rouge (600-700 nm) construit à partir du modèle plus fin de Morel (1988) (Lengaigne et al. ; 2007).

Le compartiment du phytoplancton est divisé dans PISCES en deux classes de taille, illustrées sur la FIGURE 2–2. L’une est appelée nanophytoplancton (N), elle représente les organismes de petite taille (une taille comprise entre 1 et 10 μm dans PISCES), l’autre classe représente les diatomées (D) (dont la taille peut aller de 10 à 100 μm dans PISCES). Outre la distinction selon la taille, cette séparation permet de représenter deux types d’organismes : les non siliceux et les siliceux. De plus, ce découplage permet de prendre en considération des caractéristiques physiologiques des diatomées, notamment leur capacité à produire d’important blooms du fait de leur taille plus grande qui les rend, de plus, moins sujet au broutage que le nanophytoplancton, où encore leur capacité de former des agrégats dans certaines conditions, notamment de stress, et de ce fait exporter efficacement la matière organique vers l’océan intérieur. Ainsi, dans le modèle ces deux espèces sont caractérisées par leur concentration interne en carbone (C^P et C^D), en fer (Fe^P et Fe^D) et en chlorophylle (CHL^P et CHL^D), auxquelles s’ajoute la concentration en silicium (Si^D) uniquement pour les diatomées. Ces concentrations constituent des variables pronostiques. De ce fait, les ratios Fe/C , CHL/C et Si/C respectifs à chacune des deux espèces sont entièrement pronostiques (approche des quotas) pour tenir compte des variations importantes qu’ils peuvent subir selon les conditions environnementales. Il peut varier d’au moins 2 ordres de grandeur en ce qui concerne le rapport Fe/C , notamment en raison d’un apport nutritif excédentaire « *luxury uptake* » (Sunda and Huntsman, 1995, 1997), ou de façon significative en ce qui concerne le ratio Si/C en réponse à un fort degré de stress en fer, en lumière ou en nutriments (Hutchins and Bruland, 1998 ; Takeda, 1998). De ce fait, l’approche en Monod, qui suppose des rapports stœchiométriques constants, ne semble pas appropriée ici pour ces éléments. Pour les macronutriments N et P, en revanche, ces rapports sont gardés constants par hypothèse et fixés aux valeurs de 122/16/1 (Takahashi et al., 1985) et de 1.34 (Kortzinger et al., 2001), pour le rapport de Redfield $C/N/P$ et pour le ratio $-O/C$, respectivement.

3.1.3. Le compartiment du zooplancton (ZOO)

Ce compartiment regroupe les organismes hétérotrophes. Le zooplancton synthétise sa matière organique par le broutage du phytoplancton, des détritiques organiques et du zooplancton de plus petite taille. De même que pour le phytoplancton, le rapport de Redfield $C/N/P/O_2$ est supposé constant : il est fixé à 172/122/16/1. Toutefois, contrairement au phytoplancton, le ratio Fe/C est également constant. Deux classes de taille du zooplancton sont définies : le micro-zooplancton (Z) qui correspond au zooplancton de petite taille (de 10 à 200 μm), le méso-zooplancton (M) qui représente le zooplancton de tailles pouvant aller de 200 à 2000 μm .

Les deux classes du zooplancton se distinguent dans le modèle par leur capacité de broutage respective. Le méso-zooplancton peut en effet consommer du phytoplancton, du micro-zooplancton et toutes les tailles de matériel particulaire modélisé, à savoir le POC (carbone organique des particules de petite taille) et le GOC (carbone organique des particules de grande taille) qui sont des constituants du compartiment des détritiques (cf. sous-section 3.1.5 du Chapitre 2), alors que le micro-zooplancton ne peut se nourrir que de phytoplancton et de POC.

3.1.4. Le compartiment des nutriments (NUT)

Il comporte cinq variables qui représentent les cinq nutriments limitant la croissance du phytoplancton : les nitrates (NO_3), l'ammonium (NH_4), le phosphate (PO_4), le fer (Fe) et silicium (Si). Dans l'océan modélisé, les constituants azotés et le phosphate sont liés via les rapports stœchiométriques de Redfield, contrairement aux sources externes. Les apports en nutriments par les rivières, les dépôts des poussières atmosphériques et les sédiments de fond, sont retranscrits dans le modèle via des fichiers de forçages extérieurs (cf. section 3.1.1 de ce chapitre).

Les bactéries qui par leur activité permettent la nitrification et dénitrification ne sont pas explicitement représentées dans le modèle. Toutefois, le résultat de l'activité microbienne y est paramétrée :

-
- La nitrification est inhibée dans les eaux anoxiques ou sub-oxiques (e.g., Horrigan et al., 1981 ; Yoshioka and Saijo, 1984) ainsi que par la lumière. La transformation de l'ammonium en nitrate (nitrification) est donc paramétrée pour être dépendante de la PAR moyenne dans la couche de mélange et de la concentration en oxygène.
 - La dénitrification qui correspond à la désoxygénation du nitrate en N_2 dans des conditions anoxiques, est donc paramétrée en fonction de la concentration en oxygène, en plus d'un ratio N/C de nitrification.

3.1.5. Le compartiment des détritits (DETRITUS)

Ce compartiment regroupe les variables qui définissent la matière organique dissoute (DOM) et la matière organique particulaire (POM). Les rapports stœchiométriques dans la matière organique dissoute sont supposés constants dans PISCES. DOM et DOC (carbone organique dissous) ne sont pas différenciés. Le carbone organique dissous (DOC) est produit par l'exsudation de carbone par le phytoplancton (supposée proportionnelle à la production primaire nette), par la fraction non particulaire de l'excrétion du zooplancton, par la partie non assimilée de la matière broutée par le zooplancton, et par la dissolution du POC.

La matière organique particulaire est, quant à elle, subdivisée en deux classes de taille qui se distinguent notamment par leur vitesse de chute (l'export vers l'océan profond), les petites particules (s POM) et les grosses particules (b POM). Elle est constituée, de silicate (BSi), de calcite ($CaCO_3$), toutes deux considérées comme étant de grosses particules, et de carbone (POC, pour la classe de taille de 1-100 μ m et GOC, pour la classe de taille de 100-5000 μ m). La composition en fer et silice de la matière organique particulaire est supposée variable du fait de la variabilité des rapports stœchiométriques du phytoplancton.

3.2. Variables et équations d'intérêt

La thèse se portant principalement sur le cycle du fer, j'ai décidé de présenter de manière détaillée les équations qui le définissent en tant que particules, nutriment dissous, et sa contribution dans la production primaire. De plus, la production primaire (ϕ) étant évaluée en fonction de la biomasse et liée à la concentration totale en chlorophylle (la somme des variables $\phi^{Chl,P}$ et $\phi^{Chl,D}$) qui détermine la capacité du phytoplancton à capturer les photons, par conséquent, seules les équations du modèle qui caractérisent les interactions avec le cycle du fer sont explicitées ici. Pour une description plus détaillée de tous les processus pris en compte dans le modèle, se référer à Aumont et al. (2015).

3.2.1. Biomasse du phytoplancton

La production de la biomasse du phytoplancton (ϕ) se traduit dans le modèle par l'évolution de la concentration du phytoplancton en terme de carbone selon l'équation 2.1 qui est conjointe aux deux classes de phytoplancton, à savoir le nanophytoplancton (l'exposant P lui faisant référence) et les diatomées (l'exposant D leur faisant référence). Elle est donc calculée (en molC L⁻¹) selon 5 termes : la croissance à laquelle sont soustraits deux types de mortalité, l'agrégation et le broutage.

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \underbrace{(1 - \delta^\phi) \mu^\phi \phi}_{\text{Croissance}} - \underbrace{m^\phi \frac{\phi}{K_m + \phi} \phi - sh \times \omega^\phi \phi^2}_{\text{Mortalité}} - \underbrace{g^Z(\phi) Z - g^M(\phi) M}_{\text{Broutage}} \quad 2.1$$

TABLEAU 2-1 Liste exhaustive des paramètres biogéochimiques qui interviennent dans les équations du modèle PISCES

Notation	Description	Notation	Description
P	Nanophytoplancton	D	Diatomées
ϕ	Biomasse phytoplanctonique	$Chl\phi$	Chlorophylle du phytoplancton
Z	Micro-zooplancton	M	Méso-zooplancton
χ	Biomasse du zooplancton	$\theta\phi$	Quota Fe/C ou Chl/C intracellulaire
sh	Taux de cisaillement	$\delta\phi$	Exsudation de la matière organique dissoute
$\omega\phi$	Mortalité quadratique du phytoplancton	$m\phi$	Taux de mortalité linéaire du phytoplancton
$m\chi$	Mortalité quadratique du zooplancton	$r\chi$	Taux de mortalité linéaire du zooplancton
ω^D	Taux d'agrégation des diatomées en cas de limitation en nutriments	$\alpha\phi$	Efficacité photosynthétique (pislope)
L_{day}	Durée du jour	L_{lim}^{ϕ}	Limitation en nutriments
K_{NUT}^{ϕ}	Constante de demi-saturation	$\rho\phi^{chl}$	Rapport photosynthétique énergie assimilée/énergie absorbée
$e\chi$	Qualité de la proie	F	Seuil de ressources nutritives minimum
$K_i^{\phi,min}$	Constante de demi-saturation de la classe de taille la plus petite	S_{rat}^{ϕ}	Ratio organismes de grande taille / Ratio organismes de petite taille
$\delta\phi$	Exsudation	$\mu\phi$	Modèle de dépendance de la croissance à la température
$\sigma\chi$	Fraction non assimilée par le zooplancton	$\gamma\chi$	Excrétion du zooplancton

— Terme de croissance (μ^ϕ)

La croissance du phytoplancton dans le modèle (μ^ϕ) témoigne de sa dépendance à la lumière, à la température et à la disponibilité en nutriments. Deux formulations sont disponibles dans PISCES ; seule la version utilisée dans ma thèse est citée (elle peut être activée en choisissant l'option *ln_newprod*). Elle admet une perte de carbone due à une respiration minimale nécessaire au maintien des fonctions vitales en l'absence de photosynthèse (respiration basale ; b_{resp}) et un taux de croissance de référence indépendant de l'effet de la température (μ_{ref}).

$$\mu^\phi = \mu_\phi f_1(L_{day}) f_2(z_{mld}) \left[1 - \exp\left(\frac{-\alpha^\phi \left(\frac{Chl^\phi}{C^\phi}\right) PAR^\phi}{L_{day}(\mu_{ref} + b_{resp})}\right) \right] L_{lim}^\phi \quad 2.2$$

L'équation 2.2 qui définit le taux de croissance contient la fonction $f_1(L_{day})$ qui représente l'impact de la durée du jour (f_{day}^ϕ , facteur de dépendance à la durée du jour). La croissance est dépendante de la température de la même façon pour les deux classes de phytoplancton (μ_ϕ). Elle est proportionnelle à la croissance maximale en fonction de la température (μ_{max}^0) selon le modèle d'Eppley (Eppley, 1972, équation 2.7). La dépendance du phytoplancton au rapport de profondeur entre la couche de mélange Z_{mld} et la couche euphotique Z_{eu} est définie selon la fonction d'atténuation $f_2(z_{mld})$ (équation 2.4) et le terme t_{dark} qui désigne le temps de séjour moyen du phytoplancton dans la partie non éclairée de la couche de mélange (il est de 3 jours pour le nanophytoplancton et de 4 jours pour les diatomées supposées plus aptes à faire face aux périodes d'obscurité prolongée car elles ont des réserves plus importantes du fait de leurs vacuoles). Autrement dit, la fonction d'atténuation témoigne de la limitation du taux de croissance dans la condition où la couche euphotique est moins profonde que la couche de mélange. Dans la seconde partie de l'équation, α^ϕ désigne la pente à l'origine de la régression photosynthèse/irradiance, elle est spécifique à chaque classe de phytoplancton. Enfin, le terme L_{lim}^ϕ désigne le facteur de limitation par les nutriments en fonction de l'élément disponible en quantité minimale (loi du minimum ou de Liebig, équation 2.6).

$$f_1(L_{day}) = f_{day}^\phi \left(\frac{L_{day}}{0.5 + L_{day}} \right) \quad 2.3$$

$$f_2(Z_{mld}) = 1 - \frac{t_{dark}}{t_{dark} + t_{dark}^\phi} \quad 2.4$$

$$t_{dark} = \frac{[\max(0, Z_{mld} - Z_{eu})]^2}{86400} \quad 2.5$$

$$L_{lim}^\phi = \begin{cases} \min \left(L_{PO_4}^\phi, \left(L_{NO_3}^\phi + L_{NH_4}^\phi \right), L_{Fe}^\phi, L_{Si}^\phi \right) & \text{si } \phi = D \\ \min \left(L_{PO_4}^\phi, \left(L_{NO_3}^\phi + L_{NH_4}^\phi \right), L_{Fe}^\phi \right) & \text{si } \phi = P \end{cases} \quad 2.6$$

$$\mu_\phi = \mu_{max}^0 e^{(bT)} \quad 2.7$$

La limitation de la croissance du phytoplancton par les différents nutriments est explicitée par les équations 2.11 à 2.16. Elle dépend des concentrations des nutriments dans le milieu ainsi que de la constante de demi-saturation propre à chaque nutriment (K_{NUT}^ϕ). On distingue trois spécificités qui régissent la variation de la limitation et qui permettent ainsi de découpler les deux espèces de phytoplancton modélisées :

- La constante de demi-saturation peut varier de plusieurs ordres de grandeur en fonction de la taille du phytoplancton en conséquence du plus faible rapport surface/volume de la cellule. Selon Eppley et al. (1969) cette paramétrisation témoigne du fait que les espèces de plus grande taille possèdent un ratio surface/volume plus faible, ainsi K_{NUT}^ϕ tend à être plus élevée pour les diatomées que le nanophytoplancton. La régression K_{NUT}^ϕ /taille des cellules est supposée linéaire. En partant de cette théorie et de celle qui attribue l'origine de l'augmentation de la biomasse généralement à l'abondance de phytoplancton de plus grande taille (p.ex., Raimbault et al., 1988 ; Armstrong, 1994 ; Hurtt and Armstrong, 1996), le choix a été de faire varier le paramètre de demi-saturation avec la biomasse phytoplanctonique de chaque classe :

$$\phi_1 = \min(\phi, \phi_{max}) \quad 2.8$$

$$\phi_2 = \max(0, \phi - \phi_{max}) \quad 2.9$$

$$K_i^P = K_i^{\phi, min} \frac{\phi_1 + S_{rat}^{\phi} \phi_2}{\phi_1 + \phi_2} \quad 2.10$$

- La limitation par le fer suit une approche des quotas (Droop, 1983) ce qui représente une dépendance du terme de limitation par le fer au ratio Fe/C intracellulaire (équation 2.11). Outre sa dépendance au ratio Fe/C , ce terme est basé sur un quota intracellulaire qui régissent la demande en fer, un quota optimal $\theta_{opt}^{Fe, \phi}$ (selon le modèle de Buitenhuis and Geider, 2010) et un quota minimal $\theta_{min}^{Fe, \phi}$ afin de subvenir aux besoins vitaux qu'exige la photosynthèse, d'après Flynn and Hipkin (1999) (dont la formulation n'est pas détaillée ici, voir Aumont et al., 2015) :

$$L_{Fe}^{\phi} = \min \left(1, \max \left(0, \frac{\theta^{Fe, \phi} - \theta_{min}^{Fe, \phi}}{\theta_{opt}^{Fe, \phi}} \right) \right) \quad 2.11$$

- La limitation par la silice est propre aux diatomées. De plus, elle se distingue par une constante de demi-saturation qui découle d'une acclimatation des cellules à leur environnement local admettant, d'après Pondaven et al. (1998), une relation grossière entre la concentration annuelle maximale locale de silicate et cette acclimatation. La limitation par la silice n'est donc pas le résultat d'un effet de la taille de la cellule :

$$K_{Si}^D = K_{Si}^{D, min} \frac{7 Si'^2}{(K_{Si})^2 + Si'^2} \quad 2.12$$

$$L_{PO_4}^{\phi} = \frac{PO_4}{PO_4 + K_{PO_4}^{\phi}} \quad 2.13$$

$$L_{Si}^D = \frac{Si}{Si + K_{Si}^D} \quad 2.14$$

$$L_{NH_4}^{\phi} = \frac{NH_4 K_{NO_3}^{\phi}}{K_{NO_3}^{\phi} K_{NH_4}^{\phi} + K_{NH_4}^{\phi} NO_3 + K_{NO_3}^{\phi} NH_4} \quad 2.15$$

$$L_{NO_3}^{\phi} = \frac{NO_3 K_{NH_4}^{\phi}}{K_{NO_3}^{\phi} K_{NH_4}^{\phi} + K_{NH_4}^{\phi} NO_3 + K_{NO_3}^{\phi} NH_4} \quad 2.16$$

— Terme de broutage par le zooplancton

Le broutage du phytoplancton par le zooplancton est exprimé par des termes de préférence qui ne varient pas selon l'abondance relative de chacune des proies mais dépendent de seuils selon lesquels les proies ne sont plus consommées afin d'éviter l'extinction d'un groupe. Ce terme est donc un puits pour la biomasse du phytoplancton, qui est plus détaillé dans la sous-section 3.2.3 (Chapitre 2).

— Termes de mortalité

La mortalité est simulée selon deux termes, le premier représente un taux de mortalité dite naturelle calculé à partir d'un coefficient de mortalité m^ϕ et d'une constante de demi-saturation K_m (différente de celle dédiée aux nutriments). Le second terme est modulé par une fonction hyperbolique qui est nécessaire afin d'éviter l'extinction du nanophytoplancton à de très faibles taux de croissance. Ce terme inclut le taux de cisaillement (sh) qui permet de paramétrer la turbulence locale qui détermine le taux d'agrégation du plancton le long de la colonne d'eau. Ce paramètre a une valeur élevée (1 s^{-1}) dans la couche de mélange et est réduit d'un facteur 100 en-dessous.

Enfin, ce qui distingue les diatomées des nanophytoplanctons est l'excrétion d'un mucus par les diatomées en cas de limitation par les nutriments. Ce mucus augmente leur adhérence lors de leur collision et donne lieu à un processus d'agrégation plus efficace ω^D paramétré, donc, en fonction de la limitation par les nutriments (Smetacek, 1985 ; Decho, 1990) au lieu d'un taux constant comme pour le nanophytoplancton.

$$\omega^\phi = \begin{cases} \omega_{min}^\phi, & \phi = P \\ \omega_{min}^\phi + \omega_{max}^D(1 - L_{lim}^D), & \phi = D \end{cases} \quad 2.17$$

3.2.2. Production de la chlorophylle par le phytoplancton

La production de chlorophylle (ϕ^{Chl}), exprimée en mgChl m⁻³, évolue conjointement avec celle de la biomasse du phytoplancton, selon l'équation suivante :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi^{Chl}}{\partial t} = & \overbrace{(1 - \delta\phi) \left(12 \theta_{min}^{Chl} + (\theta_{max}^{Chl,\phi} - \theta_{min}^{Chl}) \rho^{\phi^{Chl}} \right) \mu^\phi \phi}^{\text{Croissance}} \\ & - \underbrace{m^\phi \frac{\phi}{K_m + \phi} \phi^{Chl} - sh \times \omega^\phi \phi \phi^{Chl}}_{\text{Mortalité}} \\ & - \underbrace{\theta^{Chl,\phi} g^Z(\phi)Z - \theta^{Chl,\phi} g^M(\phi)M}_{\text{Broutage}} \end{aligned} \quad 2.18$$

Elle est paramétrée selon le modèle de photoadaptation de Geider et al. (1997) qui décrit la quantité de chlorophylle issue de la croissance du phytoplancton (équation 2.19) $\rho^{\phi^{Chl}}$ et qui permet au ratio Chl/C de varier dans l'espace et dans le temps en fonction de la durée du jour et de l'intensité lumineuse selon le ratio énergie assimilée/énergie absorbée. Dans ces équations, la production de chlorophylle est désignée par ϕ^{Chl} , la constante 12 est la valeur de la masse molaire du carbone. Il est à noter que la croissance du phytoplancton est décrite selon les deux paramétrisations (la première étant décrite dans la sous-section 3.2.1 de ce chapitre, équation 2.2). La seconde paramétrisation μ'^ϕ (équation 2.20) est nécessaire car de là est déduite l'expression de $\rho^{\phi^{Chl}}$. Ce taux de croissance est indépendant de la durée du jour. PAR^ϕ est le coefficient d'absorption de la lumière par le phytoplancton. Il est relatif au groupe phytoplanctonique et dépend de la longueur d'onde. Enfin, 144 correspond au carré de la masse molaire du carbone. Pour rappel, μ_ϕ est la croissance maximale du phytoplancton en fonction de la température (équation 2.7).

$$\rho \phi^{chl} = \frac{144 \mu' \phi}{\frac{PAR\phi}{L_{day}} \alpha \phi \phi^{chl}} \quad 2.19$$

$$\mu' \phi = \mu_{\phi} f_2(z_{mld}) \left[1 - \exp \left(\frac{-\alpha \phi \left(\frac{chl\phi}{C\phi} \right) PAR\phi}{L_{day} \mu_{\phi} L_{lim}^{\phi}} \right) \right] L_{lim}^{\phi} \quad 2.20$$

3.2.3. Biomasse du zooplancton

La biomasse du zooplancton dépend de la disponibilité en phytoplancton. La croissance du phytoplancton va donc dicter partiellement celle du zooplancton via le terme de broutage. Un même schéma définit l'évolution de la biomasse du micro (Z) et du méso-zooplancton (M), à savoir un terme source représenté par le broutage (en fonction de la qualité de la proie et le taux de broutage, régi par la préférence du zooplancton en chacune des proies) et un terme puits qui est la mortalité subdivisée en deux termes, la mortalité quadratique et la mortalité linéaire. La mortalité s'accroît si l'oxygène diminue. Ainsi, le zooplancton (Z et M) ne peut se développer en eaux anoxiques (cette dépendance à l'oxygène est représentée par $\Delta(O_2)$ dans le paramètre de mortalité linéaire). S'ajoute comme puits, qui ne s'applique que sur le micro-zooplancton, sa prédation par le méso-zooplancton.

$$\frac{\partial \chi}{\partial t} = \overbrace{\underbrace{e^{\chi} \sum_J (g^{\chi}(J)) \chi}_{\text{Broutage}} - \underbrace{m^{\chi} f_{\chi}(T) \chi^2}_{\text{Mortalité quadratique}} - \underbrace{r^{\chi} f_{\chi}(T) \left(\frac{\chi}{K_{\chi} + \chi} + 3\Delta(O_2) \right) \chi}_{\text{Mortalité linéaire}} - \underbrace{g^M(Z)M}_{\text{Prédation}}}_{\text{Méso-zooplancton}} \quad 2.21$$

Dans cette équation, χ représente, respectivement, la biomasse totale du micro-zooplancton ($\chi = Z$) et du méso-zooplancton ($\chi = M$) qui varie en fonction du broutage $g^{\chi}(\phi)$. La croissance efficace du zooplancton est liée à la qualité de la proie. Ce facteur, désigné par e^{χ} dans l'équation 2.18 et dont dépend le terme de broutage, va donc diminuer en raison d'une dégradation de la qualité de la proie qui se traduit dans le modèle par un ratio Fe/C ou N/C du phytoplancton qui décroît.

Lorsque le rapport Fe/C des proies ingérées devient inférieur au rapport Fe/C du zooplancton, le carbone en excès (et les nutriments) est perdu sous forme de carbone inorganique (DIC) et organique dissous (DOC) (et de nutriments) ce qui se traduit dans PISCES par une diminution de l'efficacité de la croissance brute du zooplancton.

La fonction de broutage $g^\chi(J)$, quelle que soit la proie, dépend de la température (T) (g_m^χ , d'après Buitenhuis and Geider (2010)) :

$$g_m^\chi = g_{max}^{0,\chi} f_\chi(T) \quad 2.22$$

$$f_\chi(T) = b_\chi^T \quad 2.23$$

Où $g_{max}^{0,\chi}$ correspond au taux de broutage maximum à 0°C et b_χ^T correspond à la dépendance du broutage à une température donnée T.

Le micro-zooplancton (Z) va donc assimiler le nanophytoplancton (P), les diatomées (D) ainsi que les particules organiques de petites tailles (POC), tandis que le méso-zooplancton va compléter son broutage par l'assimilation du micro-zooplancton et du GOC.

$$J = \begin{cases} P, D, POC, & si \chi = Z \\ P, D, Z, POC, & si \chi = M \end{cases} \quad 2.24$$

Dans le modèle PISCES, cette fonction va permettre au zooplancton (Z ou M) de brouter préférentiellement une proie à une autre (p_j^χ désigne la préférence du zooplancton relative à chacune des proies et K_G^χ la constante de demi-saturation de broutage), selon la définition suivante :

$$F = \sum_J p_j^\chi \max(0, J - J_{thresh}^\chi) \quad 2.25$$

$$F_{lim} = \max\left(0, F - \min(0.5F, F_{thresh}^\chi)\right) \quad 2.26$$

$$g^\chi(J) = g_m^\chi \frac{F_{lim}}{F} \frac{p_j^\chi \max(0, J - J_{thresh}^\chi)}{K_G^\chi + \sum_J p_j^\chi J} \quad 2.27$$

La préférence des proies ne dépend pas de l'abondance relative à chacune d'entre elles mais est définie (de la même façon pour les deux espèce Z et M) selon une paramétrisation Michaelis – Menten sans commutation (« *no-switching* »), d'après Gentleman et al. (2003). En revanche, un seuil d'abondance minimale pour chaque proie (J_{thresh}^X) et un seuil de ressources nutritives minimum global (F_{thresh}^X) sont spécifiés. En cas de faible abondance planctonique, cette paramétrisation permet de tendre progressivement la prédation vers 0 afin de maintenir une pression de broutage tout en évitant d'entraîner l'extinction d'un groupe.

Enfin, outre un nombre de proies assimilables supérieur pour le méso-zooplancton, ce dernier se distingue du micro-zooplancton en exerçant un contrôle sur le flux de carbone exporté grâce à un procédé appelé « *flux feeding* ». Ce procédé est l'élément le plus important dans le contrôle du flux de particules organiques sous la couche de mélange (Gehlen et al., 2006). Il ne dépend pas uniquement de la concentration de la matière organique particulaire mais de son flux, soit le produit de la concentration par la vitesse de chute. La prédation par *flux feeding* s'applique sur le POC comme sur le GOC, elle dépend, comme toutes les autres prédatons, de la température (où g_{FF} est le taux de *flux feeding*) :

$$g_{FF}^M(POC) = g_{FF} f_M(T) \omega_{POC} POC \quad 2.28$$

$$g_{FF}^M(GOC) = g_{FF} f_M(T) \omega_{GOC} GOC \quad 2.29$$

Enfin, la biomasse bactérienne n'est pas explicitement modélisée mais elle est déduite de la biomasse du zooplancton :

$$z_{max} = \max(z_{mld}, z_{eu}) \quad 2.30$$

$$Bact = \begin{cases} \min(0.7(Z + 2M), 4 \mu mol C L^{-1}) & si z \leq z_{max} \\ Bact(z_{max}) \left(\frac{z_{max}}{z}\right)^{0.683} & si z > z_{max} \end{cases} \quad 2.31$$

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

3.2.4. La matière organique particulaire

Les compartiments planctoniques sont subdivisés en des termes sources et des termes puits. Ces puits sont concrétisés par la production de déchets qui alimente la matière organique dissoute et particulaire (compartiment DETRITUS). Ici sont détaillées uniquement les particules de carbone organique.

Le modèle dispose de deux configurations permettant de simuler l'évolution spatio-temporelle de la matière organique particulaire. La version par défaut, utilisée dans cette étude, consiste en une configuration relativement simple qui catégorise le carbone organique particulaire en deux classes de taille (POC et GOC).

La contribution du micro-zooplancton (méso-zooplancton) au POC (au GOC) consiste en la fraction de la matière broutée ($g^z(J)$) mais qui n'a pas été assimilée (σ^z) [1] et la fraction qui résulte de la mort du micro-zooplancton (du méso-zooplancton pour le GOC) selon une mortalité linéaire [2], et une mortalité quadratique uniquement pour le POC par le micro-zooplancton [3]. La part du phytoplancton comme source de POC est relative à la fraction morte non calcifiante [4a], équation 2.32) du phytoplancton et de la fraction de la biomasse des diatomées dépourvue de test siliceux [5a], équation 2.32). Il est admis dans ces équations que 50 % de la matière organique des calcifiants n'est pas associée à leur coquille. La calcite étant nettement plus dense que la matière organique, elle est donc associée aux particules à chute rapide, 50% de la biomasse des calcifiants mourants vont ainsi profiter au GOC [4b], équation 2.33). Il en est de même pour la mortalité des diatomées dont 50 % de cette biomasse va être dédiée au GOC [5b], équation 2.33), conséquence de la densité plus élevée de la silice biogénique. Les échanges entre les compartiments DOC, POC et GOC vont contribuer à l'évolution de leur concentration respective. Ainsi, l'agrégation du DOC par effet de la turbulence va former du POC [6], équation 2.32) ou du GOC [15], équation 2.33), tandis que la dissolution du GOC [7], équation 2.32 et 2.33) va alimenter le POC selon un taux dépendant de la température et de la concentration en oxygène (λ_{POC}^*).

Ce même terme va donc être considéré comme étant un puits dans l'équation du GOC (7, équation 2.33). L'agrégation du POC (β , 8) va être un puits (une source pour le GOC). La perte du POC advient également par sa dissolution selon le taux λ_{POC}^* (9, équation 2.32). D'autres puits vont définir le POC, à savoir :

- 10 le broutage du POC par le zooplancton (Z et M)
- 11 le *flux feeding* du POC
- 12 la sédimentation selon une vitesse de chute ω_{POC} fixée

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial POC}{\partial t} = & \underbrace{\sigma^Z \sum_J (g^Z(J))Z}_{1} + \underbrace{r^Z f_z(T) \frac{Z}{Z+K_m} Z}_{2} + \underbrace{m^Z f_z(T) Z^2}_{3} & 2.32 \\
 & + \underbrace{(1 - 0.5R_{CaCO_3}) \left(m^P \frac{P}{P+K_m} P + \omega^P P^2 \right)}_{4a} + \underbrace{0.5m^D \frac{D}{D+K_m} D}_{5a} \\
 & + \underbrace{\beta_{agg}^{DOC \rightarrow POC}}_{6} + \underbrace{\lambda_{POC}^* GOC}_{7} - \underbrace{\beta}_{8} - \underbrace{\lambda_{POC}^* POC}_{9} \\
 & - \underbrace{\sum_{\chi=Z,M} (g^\chi(POC)\chi)}_{10} - \underbrace{g_{FF}^M(POC)M}_{11} - \underbrace{\omega_{POC} \frac{\partial POC}{\partial z}}_{12}
 \end{aligned}$$

Alors que d'autres sources vont alimenter le GOC :

- 13 la production de pelotes fécales ainsi que la respiration et l'excrétion des carnivores des niveaux trophiques supérieurs au zooplancton non résolus
- 14 la fraction de POC et GOC broutée selon le procédé de *flux feeding* mais qui n'a pas été assimilée (σ^M)

$$\begin{aligned}
\frac{\partial GOC}{\partial t} = & \underbrace{\sigma^M \sum_J (g^M(J)) M}_{\boxed{1}} + \underbrace{r^M f_M(T) \frac{M}{M+K_m} M}_{\boxed{2}} + \underbrace{P_{up}^M}_{\boxed{13}} & 2.33 \\
& + \underbrace{\sigma^M (g_{FF}^M(POC) + g_{FF}^M(GOC)) M}_{\boxed{14}} + \underbrace{\beta_{agg}^{DOC \rightarrow GOC}}_{\boxed{15}} \\
& + \underbrace{0.5 R_{CaCO_3} \left(m^P \frac{P}{P+K_m} P + \omega^P P^2 \right)}_{\boxed{4b}} \\
& + \underbrace{0.5 m^D \frac{D}{D+K_m} D \omega^D D^2}_{\boxed{5b}} - \underbrace{\lambda_{POC}^* GOC}_{\boxed{7}} + \underbrace{\beta}_{\boxed{8}} \\
& - \underbrace{g_{FF}^M(GOC) M}_{\boxed{16}} - \underbrace{\omega_{GOC} \frac{\partial GOC}{\partial z}}_{\boxed{17}}
\end{aligned}$$

Ainsi que d'autres puits vont le distinguer du POC :

- $\boxed{16}$ le *flux feeding* du GOC
- $\boxed{17}$ la sédimentation selon une vitesse de chute ω_{GOC} qui augmente avec la profondeur, selon le modèle agrégation/désagrégation de Gehlen et al. (2006)

4. Représentation du cycle biogéochimique du Fer dans PISCES

Il faut savoir que dans le modèle PISCES, quand on parle de classe de taille, en réalité, il est question des processus et des paramètres qui font varier une classe de taille spécifique ; c'est ce qui la définit.

4.1. Le Fer dissous

Le Fer dissous fait partie du compartiment des nutriments (NUT, FIGURE 2–2), il provient de quatre sources externes, la dissolution réductive dans les sédiments, les sources hydrothermales, les poussières atmosphériques et les sources fluviales (cf. sous-section 3.1.1 de ce chapitre), mais également de la valeur au temps initial ($t=t_0$) qu'on lui impose (cf. sous-section 5.1 de ce chapitre).

Sa variabilité spatio-temporelle va être régie par la résultante de l'activité biologique selon l'équation suivante :

$$\begin{aligned}
\frac{\partial Fe}{\partial t} = & \overbrace{\max\left(0, (1 - \sigma^Z) \frac{\sum_j \theta^{Fe,J} g^Z(J)}{\sum_j g^Z(J)} - e_N^Z \theta^{Fe,Z}\right) \sum_j g^Z(J) Z}^{\boxed{1}} \\
& + \max\left(0, (1 - \sigma^M) \frac{\sum_j \theta^{Fe,J} g^M(J) + \sum_j \theta^{Fe,J} g_{FF}^M(J)}{\sum_j g^M(J) + \sum_j g_{FF}^M(J)} - e_N^Z \theta^{Fe,M}\right) \\
& (\sum_j g^M(J) + \sum_j g_{FF}^M(J)) M + \underbrace{\gamma^M \theta^{Fe,Z} R_{up}^M}_{\boxed{2}} + \underbrace{\lambda_{POC}^* SFe}_{\boxed{3}} \\
& \underbrace{-(1 - \delta^\phi) \mu^{\phi^{Fe}} \phi - Scav - Cgfe1 - Cgfe2 - Aggfe - Bactfe}_{\boxed{4}}
\end{aligned} \tag{2.34}$$

Les termes allant de $\boxed{1}$ à $\boxed{3}$ représentent des sources de fer qui relèvent du cycle interne du fer. Le premier terme permet de simuler le fer non assimilé (σ^Z, σ^M) lors du broutage (g) selon la qualité des proies (e_N^Z). Le second terme exprime la fraction de fer excrétée par les carnivores du niveau trophique non résolu. Enfin, le troisième terme définit la dissolution des petites particules de fer biogéniques. Ce que j'ai regroupé en $\boxed{4}$ sont tous les termes puits décrits plus loin. Ce fer peut être spécifié selon trois fractions, le **fer libre (qui représente le fer inorganique, Fe')**, le **fer complexé (FeL)** et le **fer colloïdal (Fe_{coll})**. Les deux fractions Fe' et FeL sont susceptibles d'être assimilées de façon égale par le phytoplancton dans le modèle. En outre, le fer total biodisponible est égal au fer total dissout. Ainsi, la *spéciation chimique* est définie dans le modèle selon les équations suivantes :

$$L_T = FeL + L' \tag{2.35}$$

$$Fe = FeL + Fe' \tag{2.36}$$

$$K_{eq}^{Fe} = \frac{FeL}{L'Fe'} \tag{2.37}$$

La constante d'équilibre K_{eq}^{Fe} est simulée d'après la formulation de Liu and Millero (2002). Résoudre cet ensemble d'équations équivaut à résoudre une équation polynomiale du second ordre dont la solution est :

$$\Delta = 1 + K_{eq}^{Fe} L_T - K_{eq}^{Fe} Fe \quad 2.38$$

$$Fe' = \frac{-\Delta + \sqrt{\Delta^2 + 4 K_{eq}^{Fe} Fe}}{2 K_{eq}^{Fe}} \quad 2.39$$

La concentration totale en ligand (L_T) peut être soit constante, en utilisant une valeur déterminée dans la **namelist_pisces**, soit variable en utilisant la formulation proposée par Tagliabue and Völker (2011) :

$$L_T = \max(0.09 (DOC + 40) - 3, 0.6) \quad 2.40$$

La concentration en ligands étant en nmol L^{-1} , le DOC en $\mu\text{mol L}^{-1}$. Dans ma thèse, le choix d'un seul ligand fixé à 0.7 nmol L^{-1} a été effectué afin de documenter spécifiquement le rôle du fer particulaire inorganique sédimentaire dans la distribution du DFe.

Enfin, le fer colloïdal est simplement représenté comme étant une fraction du fer complexé (FeL), selon la formulation suivante :

$$Fe_{coll} = 0.5 FeL \quad 2.41$$

Le fer colloïdal représente donc 50% du fer complexé dans le modèle.

4.2. Puits biologiques dans PISCES

En ce qui concerne le fer, le modèle suit une approche dite des quotas (voir sous-section 3.1 de ce chapitre). A défaut de pouvoir estimer précisément les besoins en fer et son taux d'assimilation par les organismes, on estime un ratio Fe:C nécessaire pour soutenir la croissance du phytoplancton, selon des conditions de stress/absence de stress en fer ou en intensité de la lumière (cf. sous-section 2.5.2 Chapitre 1). Ce fer est représenté dans le compartiment PHY du modèle (phytoplancton, FIGURE 2-2) et représente l'évolution de la biomasse en fer du phytoplancton (en mol Fe L^{-1}) selon l'équation suivante :

$$\frac{\partial \phi^{Fe}}{\partial t} = \underbrace{(1 - \delta\phi)\mu\phi^{Fe}}_{\boxed{1}} \phi - \underbrace{m\phi \frac{\phi}{\phi + K_m}}_{\boxed{2}} \phi^{Fe} - \underbrace{sh \omega\phi\phi\phi^{Fe}}_{\boxed{3}} - \underbrace{\theta^{Fe,\phi} g^\chi(\phi)\chi}_{\boxed{4}} \quad 2.42$$

Le terme $\boxed{1}$ faisant référence à la production de biomasse en fer liée à son assimilation par les organismes pour leur croissance (qu'on retrouve donc comme un terme puits dans l'équation 2.34 du DFe). Ce terme varie donc en fonction du taux de croissance de la biomasse phytoplanctonique en termes de concentrations en fer selon l'équation suivante :

$$\mu^{\phi^{Fe}} = \theta_{max}^{Fe,\phi} L_{lim,1}^{\phi^{Fe}} L_{lim,2}^{\phi^{Fe}} \frac{1 - \frac{\theta^{Fe,\phi}}{\theta_{max}^{Fe,\phi}}}{1.05 - \frac{\theta^{Fe,\phi}}{\theta_{max}^{Fe,\phi}}} \mu_{\phi} \quad 2.43$$

$$L_{lim,1}^{\phi^{Fe}} = \frac{bFe}{bFe + K_{Fe}^{\phi^{Fe}}} \quad 2.44$$

Où bFe correspond au fer biodisponible (i.e. Fe' et FeL) et $K_{Fe}^{\phi^{Fe}}$ est calculée selon l'équation 2.10 (constante de demi-saturation variable).

Outre le contrôle de la croissance du phytoplancton, le ratio $Fe:C$ ($\theta^{Fe,\phi}$), qui est variable du fait de la variation conjointe du fer et du carbone intracellulaire, exerce une rétroaction qui contrôle l'assimilation du fer (« *downregulation* », d'après Flynn and Hipkin (1999)).

Évoquée dans la partie descriptive du compartiment du phytoplancton (sous-section 3.1.2), l'assimilation du fer par le phytoplancton est régulé d'une part par un *downregulation* et d'autre part par une assimilation de fer en excès lors de stress en fer (*surge uptake*) qui est donc paramétré selon la formulation suivante :

$$L_{lim,2}^{\phi^{Fe}} = \frac{4-4.5 L_{Fe}^{\phi}}{L_{Fe}^{\phi} + 0.5} \quad 2.45$$

L_{Fe}^{ϕ} étant défini en l'équation 2.11. Ainsi, $L_{lim,2}^{\phi^{Fe}}$ vaut 4 à de très faibles concentrations en fer et vaut 1 quand elles sont élevées.

Les termes puits ont tous déjà été décrits précédemment pour la biomasse en terme de concentrations en carbone, ils représentent la mortalité [2], l'agrégation du phytoplancton due à la turbulence [3] et enfin le broutage du phytoplancton par le zooplancton [4], en terme de concentrations en fer.

La reminéralisation de la matière organique et des nutriments se fait par le biais de l'activité des bactéries. La biomasse des bactéries n'est toutefois pas modélisée dans PISCES, néanmoins leurs activités y sont représentées. Pour pouvoir procéder à la reminéralisation, les bactéries assimilent, en plus de la matière organique, du fer, ce qui se traduit par un puits de fer dans l'équation 2.34.

4.3. Puits physiques dans PISCES

Tous les puits physiques du DFe modélisé (Scav, Cgfe1, Cgfe2) servent de sources au compartiment particulaire du fer (compartiment détritiques, FIGURE 2-2), à l'exception du terme Aggfe.

Les processus qui affectent le fer colloïdal et le fer dissout sont découplés. Le Fe_{coll} a un potentiel d'agrégation avec la matière organique dissoute important, il a donc été modélisé selon la même approche adoptée pour le DOM qui permet de fixer les taux d'agrégation α_x de l'équation 2.46 et 2.47 et qui n'est pas détaillée ici (cf. section 4.3 de la publication Aumont et al (2015)) :

$$Cgfe1 = ((\alpha_1 DOC + \alpha_2 POC) \times sh + \alpha_4 POC + \alpha_5 DOC) Fe_{coll} \quad 2.46$$

$$Cgfe2 = (\alpha_3 GOC \times sh \times Fe_{coll}) \quad 2.47$$

Concernant le DFe, deux termes dit de scavenging sont paramétrés qui entraînent un transfert de la phase dissoute à la phase particulaire. Dans le modèle, seule la forme inorganique (Fe') est susceptible de s'adsorber sur les particules.

Le terme *Aggfe* désigne le fait de scavenger le fer en excès vis à vis de la concentration totale de ligand. Ce fer est considéré comme définitivement perdu, autrement dit, *Aggfe* va représenter le puits de fer qui est définitivement retiré de la colonne d'eau sans possibilité d'y être réintroduit :

$$Aggfe = 1000 \lambda^{Fe} \max(0, Fe - L_T) Fe' \quad 2.48$$

Le second terme de scavenging (*Scav*), tient compte de la charge en particules de l'eau de mer (e.g. Honeyman et al., 1988 ; Parekh et al., 2004), λ^{Fe} désigne la pente du taux de scavenging du fer et λ_{Fe}^{dust} désigne le taux de scavenging par les dépôts de poussière :

$$\lambda_{Fe}^* = \lambda_{Fe}^{min} + \lambda^{Fe}(POC + GOC + CaCO_3 + BSi) + \lambda_{Fe}^{dust} Dust \quad 2.49$$

$$Scav = \lambda_{Fe}^* Fe' \quad 2.50$$

Implicitement, dans cette équation, on suppose que l'affinité du fer pour les différents types de particules biogéniques est la même. Le piégeage par les particules lithogéniques provenant des dépôts de poussière, bien qu'elles ne soient pas explicitement modélisées, est également pris en compte. Les estimations du modèle (Ye et al., 2011) suggèrent une affinité différente du fer aux particules lithogéniques qu'aux particules biogéniques, ce qui justifie de recourir à deux taux de scavenging distincts dans l'équation 2.49. La quantité récupérée par le POC ($\lambda^{Fe} POC Fe'$) et le GOC ($\lambda^{Fe} GOC Fe'$) va être transférée respectivement dans le SFe (petites particules de fer, équation 2.51) et le BFe (grosses particules de fer, équation 2.52).

4.4. Le Fer particulaire dans PISCES

Faisant partie du même compartiment, le BFe (grosses particules de fer) et le SFe (petites particules de fer) sont formulés de façon relativement similaire à respectivement le GOC et le POC. Comme le montre la FIGURE 2–2, le compartiment des particules dans le modèle PISCES est exclusivement fait de matière organique. Ainsi, les deux classes de tailles des particules de fer sont uniquement organiques.

Les termes SMS (*sources minus sink*) faisant varier le SFe (équation 2.51), de [1] à [6], [8], [12] et [13], sont similaires à ceux employés dans l'équation du POC à la seule différence du paramètre $\theta^{Fe,\phi}$ qui établit la proportionnalité selon les quotas Fe:C. A ceci s'ajoutent les termes de dissolution du BFe [6], le fer scavengé par le POC [7], celui issu de l'activité des bactéries [9] et l'agrégation des colloïdes [10]. Enfin, une même vitesse de chute est appliquée au SFe et au POC [16].

$$\begin{aligned}
\frac{\partial SFe}{\partial t} = & \underbrace{\sigma^Z \sum_J \theta^{Fe,\phi} (g^Z(J)) Z}_{[1]} + \underbrace{\theta^{Fe,Z} r^Z f_z(T) \frac{Z}{Z + K_m} Z}_{[2]} \\
& + \underbrace{\theta^{Fe,Z} m^Z f_z(T) Z^2}_{[3]} + \underbrace{\theta^{Fe,D} 0.5 m^D \frac{D}{D + K_m} D}_{[4]} \quad 2.51 \\
& + \underbrace{\theta^{Fe,P} (1 - 0.5 R_{CaCO_3}) \left(m^P \frac{P}{P + K_m} P + sh \times \omega^P P^2 \right)}_{[5]} \\
& + \underbrace{\lambda_{GOC}^* BFe}_{[6]} + \underbrace{\lambda_{POC}^* POC Fe'}_{[7]} - \underbrace{\theta^{Fe,\phi} \beta}_{[8]} \\
& + \underbrace{\kappa_{Bact}^{SFe} Bactfe}_{[9]} + \underbrace{Cgfe1}_{[10]} - \underbrace{\lambda_{POC}^* SFe}_{[11]} \\
& - \underbrace{\theta^{Fe,POC} g^Z(POC) Z}_{[12]} - \\
& \underbrace{\theta^{Fe,POC} (g^M(POC) + g_{FF}^M(POC)) M}_{[13]} - \underbrace{\omega_{POC} \frac{\partial SFe}{\partial z}}_{[14]}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial BFe}{\partial t} = & \underbrace{\sigma^M \left(\sum_J \theta^{Fe,\phi} g^M(J) + \theta^{Fe,POC} g_{FF}^M(POC) + \theta^{Fe,GOC} g_{FF}^M(GOC) \right)}_{\boxed{1}} M \\
& + \underbrace{\theta^{Fe,M} \left(r^M f_M(T) \frac{M}{M+K_m} M + P_{up}^M \right)}_{\boxed{2}} + \underbrace{Cgfe2}_{\boxed{3}} + \underbrace{\kappa_{Bact}^{BFe} Bactfe}_{\boxed{4}} \\
& + \underbrace{\theta^{Fe,D} \left(0.5m^D \frac{D}{D+K_m} D + sh \times \omega^D D^2 \right)}_{\boxed{5}} + \underbrace{\lambda_{POC}^* GOC Fe'}_{\boxed{6}} \quad 2.52 \\
& + \underbrace{\theta^{Fe,P} \left(0.5R_{CaCO_3} \right) \left(m^P \frac{P}{P+K_m} P + sh \times \omega^P P^2 \right)}_{\boxed{7}} \\
& + \underbrace{\theta^{Fe,POC} \beta}_{\boxed{8}} - \underbrace{\lambda_{POC}^* BFe}_{\boxed{9}} \\
& - \underbrace{\lambda_{POC}^* SFe}_{\boxed{10}} - \underbrace{\theta^{Fe,GOC} g_{FF}^M(GOC) M}_{\boxed{11}} - \underbrace{\omega_{GOC} \frac{\partial BFe}{\partial z}}_{\boxed{12}}
\end{aligned}$$

5. Fer particulaire inorganique provenant des sédiments comme source additionnelle : mise en place de la configuration

L'implémentation de la nouvelle source de fer ne s'est pas limitée à ajouter un nouveau traceur passif dans le modèle, l'idée étant en effet notamment de comprendre l'impact d'un nouveau processus complémentaire au cycle interne du fer : la dissolution du fer particulaire d'origine sédimentaire. De plus, la répartition disparate spatialement et temporellement des données de fer particulaire (FIGURE 4-1) ne permet pas une initialisation à partir de données mesurées.

Le fait de rajouter une nouvelle variable biogéochimique nécessite une modification de certaines paramétrisation du modèle. Comme on peut le constater tout au long de ce chapitre, la construction d'une simulation biogéochimique repose sur une architecture complexe et qui se complexifie au fur et à mesure que de nouveaux processus sont ajoutés. Chacun peut potentiellement requérir à l'usage d'un ou de nombreux paramètres dont certains peuvent être assez mal contraints. Cela implique de faire des choix qui

peuvent être quelque peu arbitraires mais relativement ad hoc. Par exemple, dans la version par défaut de PISCES certains choix ont été arbitraires ; le fait d’initialiser les traceurs écologiques avec de faibles valeurs, la paramétrisation de la proportion d’organismes calcifiants, ou encore le choix d’une prédation paramétrée selon la formulation Michaelis – Menten « no-switching » et avec seuil. Ces paramètres sont le plus souvent ajustés « à la main », par tâtonnement, en comparant chacune des simulations aux observations, de façon rigoureuse, selon les données acquises.

Ainsi, en employant cette méthode par tâtonnement, un peu moins d’une année et demie de ma thèse ont été consacrées à la modification et à l’ajustement de plusieurs paramètres et formulations qui ne pouvaient être dérivés de l’étude de la bibliographie ou des observations. Il est donc fait mention, dans cette section des principales modifications apportées aux modèle PISCES.

5.1. Le Fer particulaire inorganique dans le cycle biogéochimique du fer dans PISCES

Afin de répondre aux objectifs de cette thèse, le modèle standard a été modifié en ajoutant une variable pronostique supplémentaire correspondant à la fraction de fer particulaire issue de sources sédimentaires. Deux processus agissent sur le pFe inorganique sédimentaire : la chute et la dissolution. Le fait d’imposer une vitesse de chute aux particules de fer permet leur export hors de l’océan de surface. Quant au processus de dissolution, il permet de relier la fraction pFe inorganique sédimentaire à la fraction dissoute, cette fraction sédimentaire étant donc une source supplémentaire pour cette dernière (FIGURE 2–3). Ainsi, le modèle dénombre désormais 25 traceurs dont la nouvelle variable correspond au pFe_{inorg} (FIGURE 2–3).

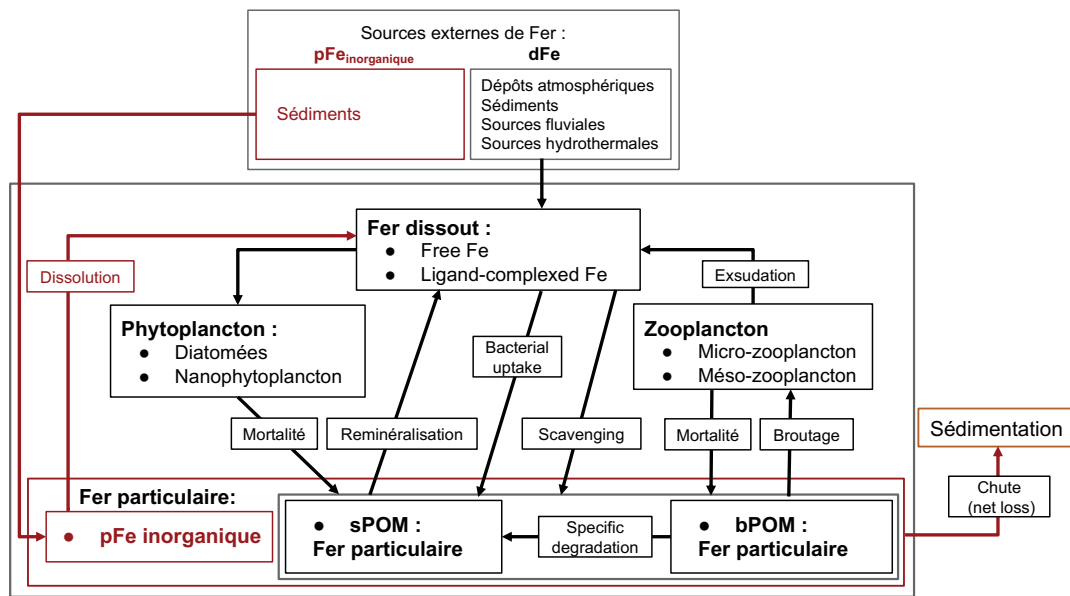


FIGURE 2–3 Schéma du cycle du fer dans le modèle biogéochimique PISCES (Aumont et al., 2015). Les ajouts faits au cycle «classique» PISCES (en noir) apparaissent en rouge sur ce schéma (Beghoura et al., 2019).

- **Source :** la source sédimentaire de fer dissout a pour flux maximum $Fe_{sed} = 2 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ dans la version standard de PISCES telle que publiée par Aumont et al. (2015). Dans la nouvelle configuration du modèle développée au cours de cette thèse, j’ai ajouté un flux sédimentaire maximum de fer particulaire inorganique de $pFe_{sed} = 8 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$. Avec mes encadrants, nous avons fait le choix d’imposer un flux de pFe_{sed} quatre fois supérieur à celui de Fe_{sed} afin de représenter les forts écarts (d’environ un ordre de grandeur en moyenne) entre les concentrations de fer dissout ($\sim 1 \text{ nmol L}^{-1}$) et de fer particulaire ($\sim 10 \text{ nmol L}^{-1}$) observées près des côtes (voir Chapitre 3 ci-dessous). Aussi, du fait de la faible documentation en ce qui concerne les concentrations en fer particulaire inorganique près des sédiments, l’initialisation du pFe_{sed} a été fixée à 0.
- **La sédimentation :** la vitesse verticale du fer particulaire d’origine sédimentaire (SMS_{sed}) a été prescrite à une valeur de : $\omega_{pFe} = 0.2 \text{ m d}^{-1}$. Cette valeur correspond à l’ordre de grandeur de la vitesse de chute de particules d’une taille de l’ordre de $1 \mu\text{m}$ (Lam et al., 2012) (pour plus de détails cf. Chapitre 3). Cette variation est exprimée selon l’équation:

$$SMS_{sed} = -\omega_{pFe} \frac{\partial pFe_{inorg}}{\partial z} \quad 2.53$$

— **La dissolution du fer particulaire** (SMS_{dissol} : variation source/puits due à la dissolution) est définie selon l'équation :

$$SMS_{dissol} = -\lambda_{pFe} pFe_{sed} \quad 2.54$$

Le taux de dissolution λ_{pFe} est issu d'études expérimentales menées par Cheize et al (2019) dans le cadre du projet ANR BITMAP (cf. Chapitre 3).

Le gain de fer dissous dans le compartiment NUT par la dissolution du pFe_{inorg} (FIGURE 2–3) est calculé selon la formulation :

$$\frac{\partial Fe}{\partial t} = SMS_{Fe} - SMS_{dissol} \quad 2.55$$

Où SMS_{Fe} correspond aux puits et sources usuelles du fer dissout (sous-section 4.1, équation 2.34).

L'évolution temporelle du fer particulaire d'origine sédimentaire (pFe_{inorg}) est calculée selon l'équation :

$$\frac{\partial pFe_{inorg}}{\partial t} = -\omega_{pFe} \frac{\partial pFe_{inorg}}{\partial z} + SMS_{dissol} \quad 2.56$$

Dans cette équation, la source sédimentaire est omise car elle n'intervient que dans les zones océaniques en contact avec les sédiments. Par ailleurs, en plus des variations liées au SMS , le pFe_{inorg} , va évoluer spatialement et temporellement selon les équations d'advection-diffusion de la dynamique (transport de traceurs) calculés dans le modèle NEMO (voir section 1 et section 2 de ce chapitre).

5.2. Les principales modifications nécessaires à la mise en place de la simulation

Comme énoncé en introduction de la section 5, des modifications ont été apportées au modèle à la suite de l'implémentation d'une nouvelle variable, le pFe_{inorg} .

— *La bathymétrie :*

Dans un premier temps, il a été nécessaire de modifier la bathymétrie utilisée usuellement dans le modèle pour prescrire les flux de fer dissous et dans le cas de cette thèse, sédimentaire. Les îles principales de l'océan Austral ont été ajoutées manuellement car l'algorithme standard de construction de la bathymétrie sédimentaire les prend mal en compte. La FIGURE 2–4 montre la différence entre la nouvelle et l'ancienne bathymétrie en terme de proportion de surface topographique en contact avec l'eau de mer.

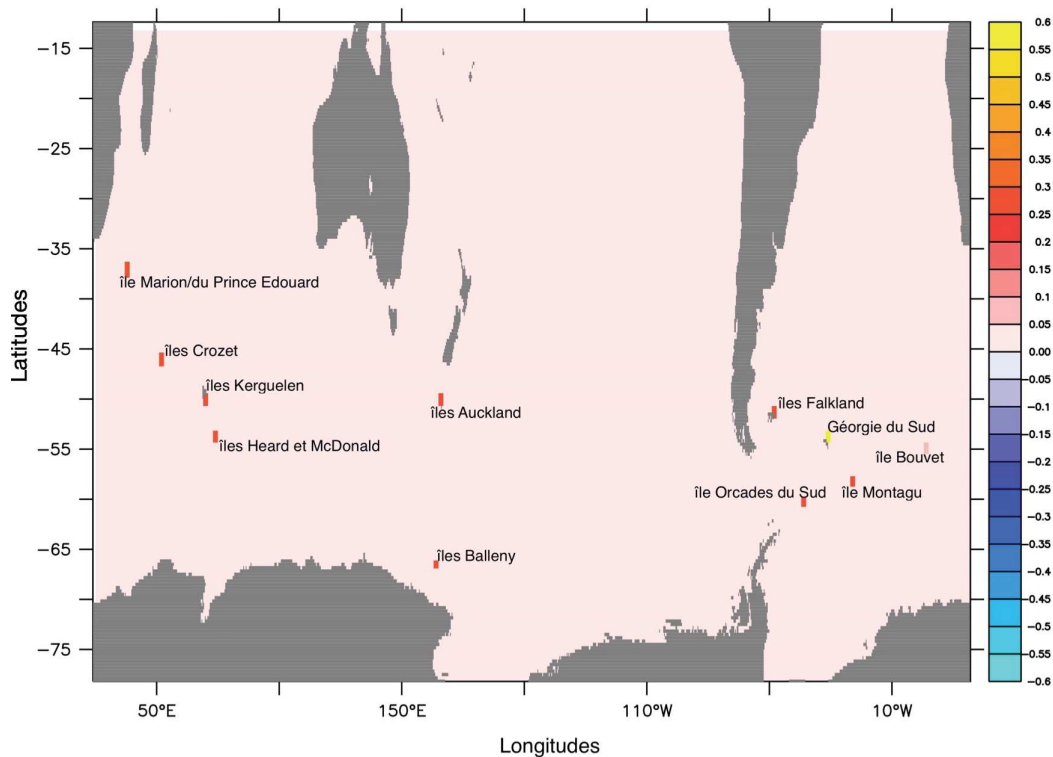


FIGURE 2–4 Différence entre la nouvelle et l'ancienne bathymétrie en terme de proportion de surface topographique en contact avec l'eau de mer.

— *La limitation :*

Le modèle PISCES-v2 a été ajusté sans la source supplémentaire de fer provenant du fer particulaire inorganique d'origine sédimentaire. L'ajout de cette nouvelle source entraîne une augmentation globale des concentrations de fer dans l'océan, y compris dans les régions HNLC. Par conséquent, les concentrations de chlorophylle de surface étaient très nettement surestimées par rapport aux observations. Par ailleurs, j'ai noté une sensibilité trop forte du phytoplancton au fer, lorsque les concentrations sont faibles. Ainsi, des concentrations faibles de fer (de l'ordre de 0.1 nM) peuvent produire des efflorescences importantes de phytoplancton, avec des concentrations de Chlorophylle qui peuvent atteindre 1 mgChl m⁻³. Ce constat nous a amené à modifier certains aspects du modèle.

En cas de stress en fer, certains organismes phytoplanctoniques peuvent réguler à la hausse (« upregulate ») leur assimilation de fer (*surge uptake*, évoqué en sous-section 3.1.2 et représenté par $L_{lim,2}^{\phi^{Fe}}$ dans l'équation 2.45 en sous-section 3.2.1). Ce *surge uptake* a donc été supprimé de notre configuration actuelle afin d'éviter une croissance ($\mu^{\phi^{Fe}}$ équation 2.43) trop rapide du phytoplancton. De plus, le fait que les diatomées soient plus réactives à cette source a nécessité de fixer la constante de demi saturation K_{Si}^D dans l'équation 2.14.

— *Le broutage :*

Bien que la suppression du *surge uptake* améliore les résultats dans l'océan austral, cela a impliqué une chute drastique des concentrations en chlorophylle notamment dans le pacifique équatorial. Cela est dû en partie à la fonction de broutage qui tend à éliminer le compétiteur le moins efficace. De ce fait, le choix de proies du micro-zooplancton a été paramétré selon la formulation « *active-switching* » qui admet une préférence relative à chaque proie p_j^Z non pas fixe, comme dans l'équation 2.27, mais variable en fonction de la proportion relative de la proie. En règle générale, un tel système pourrait être obtenu en définissant des préférences pondérées (Gentleman et al., 2003) :

$$p_j^{Z'} = p_j^Z \frac{a_P^Z P + a_D^Z D + a_{POC}^Z POC}{\sum_J a_J^Z J} \quad 2.57$$

Où a^Z est la proportion de chacune des proies du micro-zooplancton (le nanophytoplancton $a_P^Z = 0.7$, les diatomées $a_D^Z = 0.3$ et le POC $a_{POC}^Z = 1$). Ce type de formulation de la prédation permet de réduire la pression de broutage sur les espèces les moins abondantes et donc, d'éviter leur exclusion. Le changement radical des conditions environnementales, par exemple l'ajout de fer (comme dans le cas présent) notamment dans les régions HNLC, entraîne souvent des modifications de la structure de la communauté locale, ce qui affecte le zooplancton qui est au préalable limité sur le plan alimentaire. En conséquence, cela peut entraîner une alimentation sous-optimale du zooplancton (un apport nutritionnel total qui diminue avec l'augmentation de la densité des ressources) (Gentleman et al., 2003). Ainsi une paramétrisation « *active-switching* » présentant certains défauts, notamment une alimentation sous-optimale, va paradoxalement permettre une certaine stabilité écologique (c'est-à-dire la robustesse de l'écosystème face aux perturbations environnementales) et peut favoriser la biodiversité grâce à des refuges de prédation pour les ressources de faibles densités (Gentleman et al., 2003) ; dans le cas présent les diatomés et particulièrement dans le pacifique équatorial, du fait de la suppression du *surge uptake*.

— *La production de POC :*

Le POC est un compartiment important vis à vis de l'export du fer de la surface vers le fond sous forme de particules, comme le montre l'équation 2.51. Des observations et des expériences de laboratoire ont montré que le POC est constitué de nombreux composés organiques pouvant avoir des réactivités très différentes. Une première étude en modélisation à ce sujet de Aumont et al. (2017) réalisée avec le modèle PISCES a démontré que la prise en compte d'une labilité variable du POC augmente les concentrations de POC dans l'intérieur de l'océan de 1 à 2 ordres de grandeur (FIGURE 2–5). Cette configuration se base sur une description de la composition variable des POC selon le modèle théorique du continuum de labilité proposée par Boudreau and Ruddick (1991) et détaillé dans Aumont et al. (2017). Elle a donc été introduite dans la présente étude avec 15 classes de labilité.

Ainsi, les concentrations beaucoup plus importantes de POC en subsurface (FIGURE 2–5) entraînent un piégeage plus intense du fer dissous, ce qui a permis un plus grand degré de liberté quant au choix de l'intensité du scavenging.

— *La reminéralisation du fer:*

Les différents mécanismes de reminéralisation du fer et du carbone induisent des échelles de reminéralisation différentes (Denman and Pena, 2000). Dans les eaux de subsurface, la régénération du fer peut être jusqu'à 10 fois plus lente (Boyd et al., 2010), d'où le choix de reminéraliser moins vite le fer que le carbone.

Enfin, d'autres paramètres ont été modifiés et sont listés dans le TABLEAU 2-2. Cette configuration a été utilisée pour les simulations avec la source sédimentaire de fer particulaire inorganique mais également pour les simulations sans cette source afin de quantifier strictement l'effet de cette source. Chaque simulation a fait l'objet d'un *spin-up* de 300 ans. Outre les tests sur le taux de dissolution et la vitesse de chute du pFe_{inorg} , des tests sur le scavenging et l'intensité de la source ont été effectués.

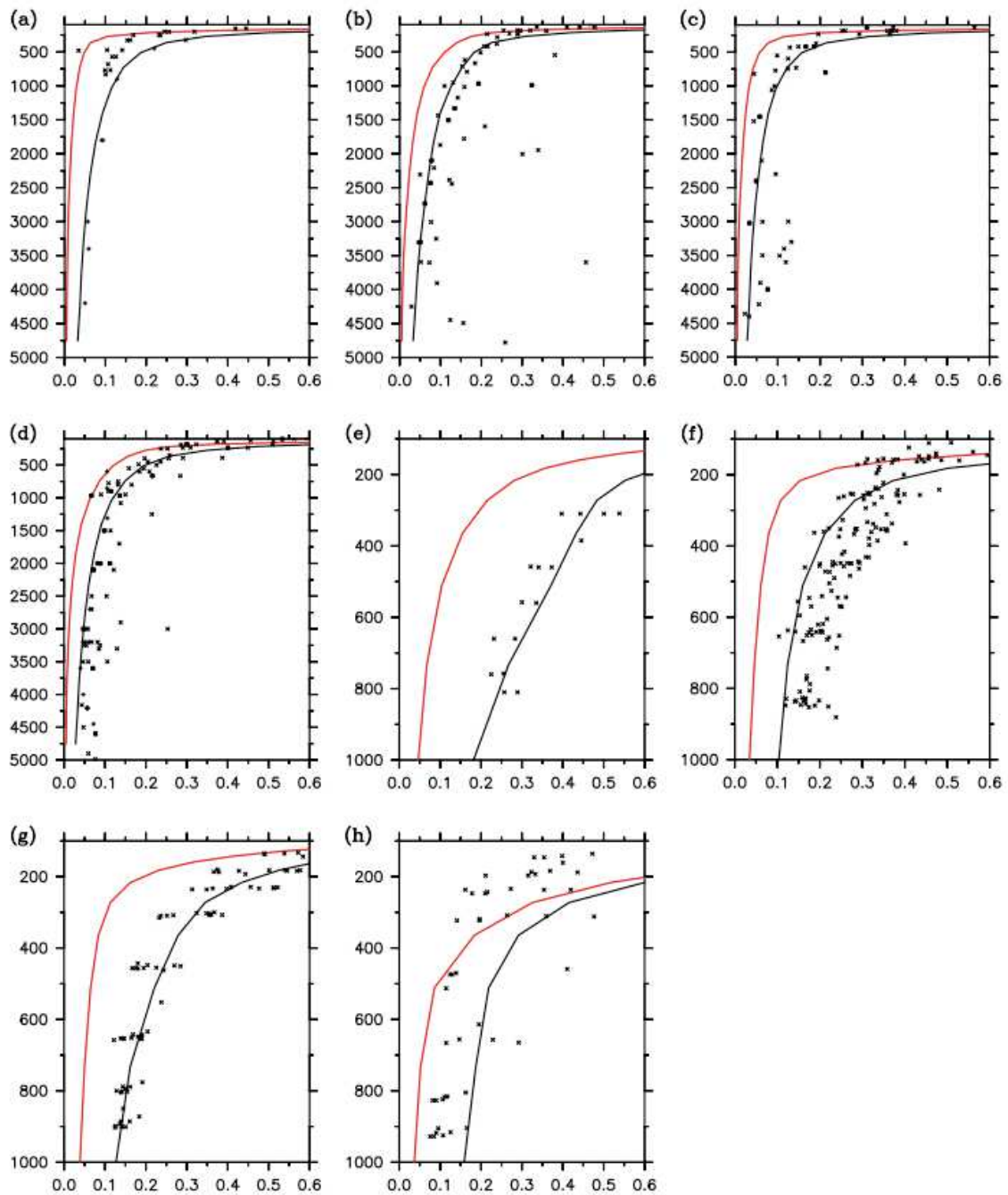


FIGURE 2–5 Concentrations en POC (μM) dans différentes régions de l’océan : dans l’Atlantique Nord-Ouest (a), zone oligotrophe (b), Est (c) ; (d) Hawaii ; dans l’océan Pacifique Nord-Ouest (e), Nord-Est (f), central (g) et sud (h). Les points noirs sont les observations tirées de Druffel et al. (1992), Lam et al. (2011, 2015). Les lignes continues représentent les concentrations, en noir une paramétrisation avec un continuum de labilité (RC), en rouge sans cette paramétrisation (d’après Aumont et al., 2017).

TABLEAU 2-2 Comparaison des paramètres standards, et des paramètres utilisés dans la version modifiée du modèle PISCES

Paramètre	Standard	Modification	Définition du paramètre
Parameters for ohytoplankton			
wchldm	0,03	0,02	Maximum quadratic mortality of diatoms
mprat	0,01	0,015	Phytoplankton mortality rate
mprat2	0,01	0,015	Diatoms mortality rate
Parameters for zooplakton			
mzrat	0,03	0,005	Zooplankton mortality rate
grazflux	2,00E3	3,00E3	Flux feeding rate
grazrat	3,0	2,5	Maximum zoo grazing rate
xpref2d	0,5	0,6	Micro-zooplankton preference for diatoms
epsheer	0,3	0,35	Efficiency of Micro-zooplankton growth
Parameters of organic particles and remineralization			
xremip	0,025	0,035	Remineralisation rate of PON
jc poc	1	15	Number of lability classes
xsilab	0,5	0,9	Fraction of labile biogenic silica
Parameters for nutrient limitations			
concnh4	1,00E-7	3,00E-7	NH4 half saturation for nanophytoplankton
concdnh4	3,00E-7	9,00E-7	NH4 half saturation for diatoms
concbnh4	2,00E-8	5,00E-8	NH4 half saturation for DOC remineralization
concbno3	2,00E-7	5,00E-7	NO3 half saturation for DOC remineralization
Parameters for phytoplankton growth			
chlcnm	0,033	0,025	Maximum Chl/C in nanophytoplankton
chlcdm	0,05	0,033	Maximum Chl/C in diatoms
Parameters for inputs deposition			
icefeinput	15,00E-9	10,00E-9	Iron concentration in sea ice
Parameters for iron chemistry			
xlaml	0,005	0,05	Scavenging rate of iron
ligand	0,6E-9	0,7E-9	Ligands concentration
Parameters for iron ligands			
rlgs	1000	100000	Lifetime (years) of strong ligands

Chapitre 3

Simulation des effets du fer particulaire lithogénique issu de la source sédimentaire sur la distribution spatiale du fer dissous et du phytoplancton

Dans ce chapitre sont détaillés les différents tests de sensibilité du modèle liés à l'ajout d'un nouveau compartiment de fer particulaire inorganique comme source de fer. Il met en évidence les répercussions de cette source sur la répartition spatiale du fer dissous et par conséquent sur celle de la biomasse phytoplanctonique, représentée ici par les concentrations en chlorophylle. Ce chapitre reprend donc l'article accepté dans *Journal of Geophysical Research – Ocean* (doi: 10.1029/2019JC015119)

La nuit, les yeux ouverts, Nadia écoute.

Elle écoute la mer.

La mer monte en elle comme un lent désir.

*Un halètement. Battements réguliers des vagues
contre son corps bercé comme aux premiers jours.*

Plus loin encore.

Et lorsque enfin elle s'endort, la mer encore berce ses rêves.

Maïssa Bey

Au commencement était la mer

Il n'y a pas de certitude possible sinon illusoire.

Montaigne

Impact of inorganic particles of sedimentary origin on global dissolved iron and phytoplankton distribution

H. Beghoura¹, T. Gorgues¹, O. Aumont², H. F. Planquette³, A. Tagliabue⁴ and P.-A. Auger^{1,5}

¹Univ. Brest, CNRS, IRD, Ifremer, Laboratoire d'Océanographie Physique et Spatiale (LOPS), IUEM, Brest 29280, France.

²Sorbonne Université, UPMC Université Paris VI, CNRS, IRD, MNHN, UMR7159 LOCEAN-IPSL, Paris, France

³Laboratoire des Sciences de l'Environnement Marin (LEMAR), CNRS, UBO, IRD, Ifremer, Plouzané, France.

⁴Department of Earth, Ocean & Ecological Sciences, School of Environmental Sciences, University of Liverpool, Liverpool, UK.

⁵Instituto Milenio de Oceanografía (IMO) and Escuela de Ciencias del Mar, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Valparaíso, Chile.

Corresponding authors: Houda Beghoura (Houda.Beghoura@univ-brest.fr) & Thomas Gorgues (Thomas.Gorgues@ird.fr)

Key Points:

Sedimentary inorganic particulate iron can be transported further offshore from coastal regions than its dissolved counterpart.

Dissolution of sedimentary inorganic particles noticeably increases the dissolved iron in remote areas.

Sedimentary inorganic particulate iron then affects the iron limitation patterns of phytoplankton growth, thereby modifying its distribution.

Abstract

Iron is known to be the limiting nutrient for the phytoplankton growth over ~40% of the global ocean and to impact the structure of marine ecosystems. Dissolved iron (DFe) is assumed to be the only form available to phytoplankton while particulate iron (PFe) has mostly been considered for its role in the biogenic iron remineralization and induced scavenging. Therefore, most studies focused on the nature of DFe external sources to the ocean (i.e. aeolian dust, riverine fluxes, hydrothermal sources and sediment) and their quantification, which still remain uncertain. Among these external sources, the sedimentary sources have been shown to be underestimated. Moreover, the iron supply from sediments has been documented to be often larger in the particle fraction. Here, we test the impacts of an iron sediment source of inorganic particulate iron (PFeInorg) on global DFe and phytoplankton distribution. We use experimentally acquired knowledge to test a parameterization of a PFeInorg pool in a global biogeochemical model and compare with published indirect estimation. Depending on the parameterization of its dissolution and sinking speed, the PFeInorg can noticeably enrich water masses in DFe during its transport from the sediment to the open ocean, notably in regions not usually accessible to external DFe inputs. Indeed, the fact that DFe is prone to scavenging, reduces the impact of equivalent Fe inputs from sediments in the dissolved form in those regions far from the sediment sources. PFeInorg thereby has the potential to fuel the phytoplankton growth in offshore regions impacting the coastal-offshore chlorophyll gradient.

1. Introduction

In the ocean, photoautotrophs' productivity is known to be limited by the availability of macro- and micro-nutrients. Among those nutrients, iron (Fe) is acknowledged to limit primary production over ~40% of the ocean (Boyd & Ellwood, 2010; Geider & La Roche, 1994; Moore et al., 2013) and consequently the efficiency of atmospheric carbon ocean uptake (e.g. Aumont & Bopp, 2006; Buesseler et al., 2004; Smetacek et al., 2012). Moreover, iron supplies have been demonstrated to have a regulatory effect on the phytoplankton community structures (Hutchins et al., 2002; Hare et al., 2005). Small changes in seawater iron concentrations can therefore have a profound impact on the growth of phytoplankton, affecting the productivity of ecosystems, the structure of the trophic food web and the efficiency of carbon sequestration. However, to date, there are still substantial uncertainties in the iron biogeochemical cycle, including the magnitude and the physico-chemical form of the external iron sources to the ocean.

Indeed, external sources of iron such as dust deposition from the atmosphere (Jickells, 2005), inputs from the sediments (Johnson et al., 1999; Elrod et al., 2004; Chase et al., 2005; Homoky et al., 2013; Dale et al., 2015), riverine fluxes (Da Cunha & Buitenhuis, 2013) and hydrothermal inputs (Tagliabue et al., 2010) deliver iron in a variety of chemical and physical forms, whose influence on the dissolved iron (DFe) pool is still poorly constrained (Raiswell & Canfield, 2012).

Over the last two decades, dust deposition has been considered to be the main source of Fe to the open ocean (Archer & Johnson, 2000; J. Keith Moore et al., 2002; J Keith Moore et al., 2004). However, observations in the Pacific (Lam & Bishop, 2008), Atlantic (Milne et al., 2017) and Southern (Van Der Merwe et al., 2015) Oceans are questioning the relative importance of other sources of marine iron, such as iron fluxes from sediments (Tagliabue et al., 2014; Dale et al., 2015). Those latter fluxes include a source of DFe released through sediment reductive mobilization and resuspension of particles of iron (mostly in the form of iron hydroxide, $\text{Fe}(\text{OH})_3$). This aforementioned resuspension of particles from continental slopes and margins has been identified as a potentially underestimated source of iron (Lam & Bishop, 2008; Jeandel et al., 2011). Indeed, over the continental slopes and margins most of the iron is actually present in the form of resuspended particulate iron (e.g. Milne et al., 2017).

Since the operationally defined dissolved iron (DFe, which is the sum of truly dissolved and colloidal iron) was traditionally assumed to be the only form available to phytoplankton and bacteria, most studies have focused on the supply of DFe to the ocean. The role of the particulate fraction (PFe) as an external source of bioavailable iron has then been largely ignored. Indeed, to date, particulate iron has mostly been viewed for its role in the biogenic iron remineralization, the scavenging and aggregation processes (Ohnemus & Lam, 2015). This traditional view has been challenged by modeling studies (e.g. Gorgues et al., 2009) and more recently experiments (e.g. Cheize et al., 2019; Jeandel & Oelkers, 2015) have stressed the role of lithogenic particles dissolution as a slow release of DFe. Thus, it has been suggested that the lithogenic particles from ocean margins may act as a “continuous fertilizer” impacting open ocean phytoplankton communities. Indeed, the exchange between the particulate and dissolved fractions results in a net flux from PFe to DFe (Johnson et al., 1997; Homoky et al., 2013; Labatut et al., 2014; Abadie et al., 2017; Cheize et al., 2019) inducing a source of DFe that potentially sustains productivity in shallow coastal waters but also in the open ocean.

During the last decade, several global scale models have been developed including an explicit representation of the iron cycle (see Tagliabue et al. (2016) and references therein). In an inter-comparison exercise of those models performance (SCOR working group : FeMIP), Tagliabue et al. (2016) have shown that models were able to explain less than 30% of the observed iron spatial distribution over the global ocean. One part of the explanation for this relatively poor score could be the absence of lithogenic inorganic particulate iron of sedimentary origins ($\text{PFe}_{\text{Inorg}}$) in those models. Indeed, models that consider particulate iron's pools, take into account at best, two classes of solely biogenic particulate iron (hereafter PFe_{bio} : living and dead organic matter) (Tagliabue et al., 2016). To our knowledge and despite the aforementioned evidences, no ocean biogeochemical model is yet considering sources of inorganic particulate iron of sedimentary origin.

In this context, the aim of this study is to use new experimentally acquired knowledge of the significance of particulate iron dissolution from sedimentary sources to assess its first order impact on global ocean biogeochemistry. To this end, we propose a modeling approach investigating the effect of the dissolution of the lithogenic inorganic particulate iron of sedimentary origin to the open ocean iron inventory and phytoplankton biomasses. This dissolution, which represents a potential source of DFe is parameterized based on previously

published estimates of dissolution obtained from (i) laboratory experiments (Cheize et al., 2019) and (ii) *in-situ* observations.

2. Materials and Methods

2.1. Model configuration

In this study, we used a model configuration exactly similar to the one used in Aumont et al., (2015)'s study. Therefore, only the main aspect of this configuration, needed to comprehend our modeling exercise, are recalled here (for further details, please refer to Aumont et al., 2015). Briefly, we used ocean global seasonal climatologies from an ocean dynamical state that have been simulated using the ocean physical model ORCA2-LIM in its version 3.2 (Madec, 2008). The horizontal resolution of this physical model was set at 2° with a finer meridional resolution of 0.5° in the equatorial domain. Thirty vertical layers were used with an increased vertical thickness from 10 m at the surface to 500 m at 5000 m. These simulated ocean state climatologies were then used to force the Pelagic Integration Scheme for Carbon and Ecosystem Studies (PISCES) ocean biogeochemical model (Aumont et al. 2015) over 300-year time periods.

The PISCES model simulates the biogeochemical cycles of carbon (C) and of the main nutrients (phosphate (P), nitrogen (N), iron, and Silicon (Si)) as well as the lower trophic levels of marine ecosystems. The latter comprise four living compartments: two phytoplankton size groups corresponding to nanophytoplankton and diatoms, and two zooplankton size classes (micro- and meso-zooplankton). In PISCES, a mixed Monod-quota formulation has been preferred with a fixed stoichiometry of C/N/P and variable quotas for iron. Growth rates of phytoplankton are then limited by external nutrients concentrations (N, P, Si) and by internal iron availability. The chlorophyll (Chl) to carbon ratio for the two phytoplankton groups is parameterized using the photo-adaptive model of Geider et al. (1997), while the Fe and Si phytoplankton contents are computed as a function of external concentrations and light levels. For all 300 years simulations, phosphate, oxygen, nitrate and silicic acid distributions have been initialized with concentrations derived from observed climatologies (Garcia et al., 2010). Iron concentrations have been set everywhere to 0.6 nmol L^{-1} as in Aumont et al. (2015), while initial values for dissolved

inorganic carbon and alkalinity are taken from the OCMIP guidelines (Orr, 1999).

2.2. Classic PISCES Iron cycle

The PISCES model has been widely used in a variety of studies focusing on the iron cycle at global (Aumont & Bopp, 2006; Tagliabue et al., 2009, 2010), regional (Gorgues et al., 2009; Gorgues et al., 2010; Slemons et al., 2009) and local scale (Borrione et al., 2014). The “classic” PISCES iron cycle (detailed in figure 1) relies on two dissolved iron forms: the free iron (Fe') and the ligand-complexed iron (FeL), both of them considered as equally bioavailable. Only one ligand pool is used with a fixed and uniform concentration set at 0.7 nmol L^{-1} (Aumont et al., 2015). Furthermore, we assume that 50% of the complexed iron (FeL) constitutes the colloidal iron (Fe_{coll}). The Fe_{coll} is affected by aggregation with dissolved and particulate organic matter. With this approach, inorganic dissolved free form (Fe') is assumed to be the only form of iron susceptible to scavenging; a potentially important iron sink (Ye et al., 2009), which refers to a transfer of dissolved iron (DFe) to the particulate pool. These particles then settle to the ocean floor and their iron content is then permanently removed from the ocean by this process. As suggested by observational studies (e.g. Honeyman & Santschi, 1989; Parekh et al., 2004), the scavenging rate of iron in PISCES is made dependent upon the different types of biogenic particles and the lithogenic particles originating from dust deposition. The iron scavenged by biogenic particles is then routed in the particulate organic matter and susceptible to dissolve back in the water column. Moreover, in the model, scavenging is enhanced when DFe concentration exceeds the total ligand concentration, as it is done in other biogeochemical models (e.g. Moore et al., 2004; Dutkiewicz et al., 2005).

External supply of iron to the ocean is achieved through atmospheric dust deposition, river discharge, hydrothermal vents and reductive mobilization from marine sediments (for an exhaustive description of the implementation of these sources in PISCES, see Aumont et al., 2015). The modeled sediment external iron sources add iron to the ocean in its dissolved form only. The sediment iron source in PISCES is considered constant over time and is made vertically variable in order to mimic the effect of oxygen levels in the sediments (i.e. the

reductive mobilization of iron from marine sediments). Indeed, anoxic sediments (i.e. those one would find in the presence of abundant organic matter) are likely to release more iron to seawater (Elrod et al., 2004). The depth of each grid cell is then used as a proxy of the sediment oxygenation (Middelburg et al., 1996) resulting in an overall decrease toward greater depth of the iron flux from its maximum value. This value of DFe flux has been set at $2 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$, a value obtained by Moore & Braucher (2008) and Aumont & Bopp (2006) by optimizing their biogeochemical modeling results with global Fe datasets and which is in the range of published values (Dale et al., 2015; Elrod et al., 2004; Johnson et al., 1999).

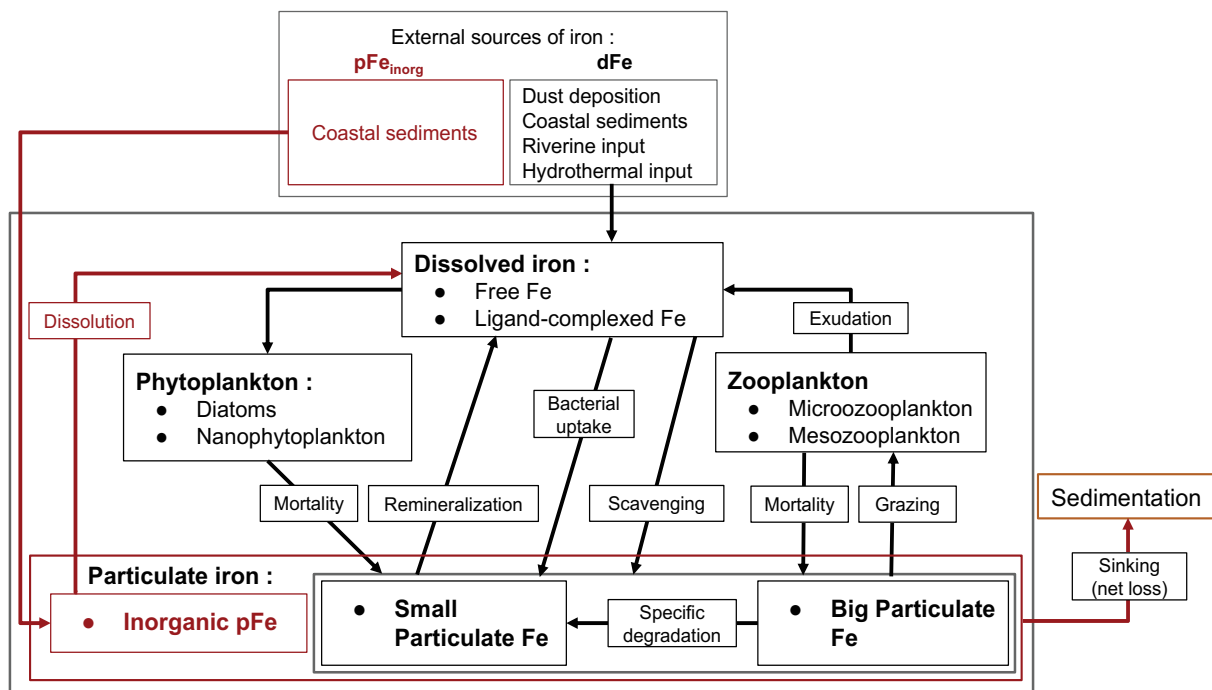


Figure 1: Schematic of the iron cycle in the biogeochemical model PISCES (Aumont et al., 2015), used in this study. Additions made to the “classic” PISCES cycle (in black) appear in red on this schematic.

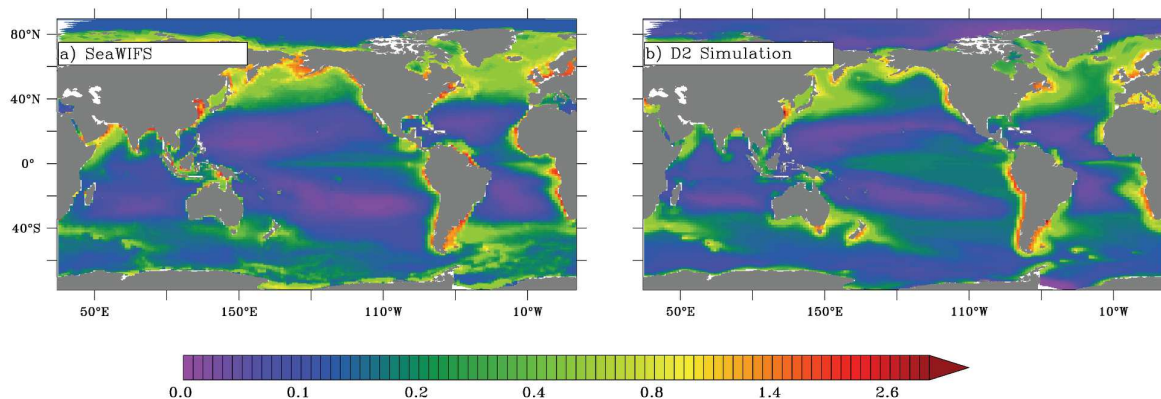


Figure 2: Annually averaged surface chlorophyll concentration (mg m^{-3}) from (a) SeaWiFS data (<https://oceancolor.gsfc.nasa.gov/l3>), (b) the D2 simulation.

A comparison of the simulated chlorophyll-a (a proxy of primary producers biomass) for a standard PISCES simulation (hereafter referred as “D2” and using the “classic” iron cycle described in this section) and observations from satellite (SeaWiFS) is shown in figure 2 to document the overall agreement between the model and the data on large scale oceanic patterns. Note that the purpose of this paper is not to identify and discuss the various biases of the model as most of this work has been done in the study of Aumont et al. (2015). Rather, we would like to draw the reader attention on specific patterns of this standard simulation, such as the weaker modeled chlorophyll maximum than observed in the equatorial Pacific, or the weaker than observed extension of the Islands Mass Effect (hereafter “IME” (Doty & Oguri, 1956), which is visible through the chlorophyll plumes downstream islands) noticeably in the Southern Ocean.

2.3. *In situ* data

Thanks to international programs such as GEOTRACES (www.geotraces.org), several recent cruises allowed further documentation of dissolved and particulate iron concentrations, among other trace elements. In addition to the modeling results, we used in this paper an updated compilation of measurements gathered in a database of DFe for the global ocean (<http://pcwww.liv.ac.uk/~atagliab>) that has been published in Tagliabue et al. (2012). The original database gathered >13 000 measurements to which 9612 recent observations have been added for the purpose of this study. Despite these observational efforts, figure 3

shows that the spatial distribution of DFe data remains quite sparse. Nevertheless, some large scale patterns can be identified, such as: i) the high surface DFe concentration in the Atlantic ocean due to the Saharan dust inputs, ii) an overall increase from the surface towards greater depths and iii) a well-marked coastal to offshore regions gradient. Full model results of the simulation D2 (classic PISCES simulation) are presented in figure 3e & f and have also been sub-sampled at data location and time to illustrate the challenges posed by model-data inter-comparison. If D2 is able to broadly represent the large scale observed patterns of the dissolved iron distribution, either in surface and in sub-surface (Aumont et al., 2015; Tagliabue et al., 2016), some noticeable differences remain. Indeed, the D2 simulation displays weaker than observed surface and sub-surface dissolved iron concentrations near most of the coastlines, as well as at the southern boundary of the North Atlantic sub-tropical gyre, in the Arabian sea, at the equator in the Pacific warm-pool, and in the Southern ocean downstream the Drake passage and Southern islands (i.e. South Georgia & South Sandwich, Bouvet islands). However, the most striking and globally noticeable difference is a modeled too steep large scale ($\sim 1000\text{km}$) gradient between high coastal and low open ocean DFe concentrations.

An evaluation of our biogeochemical model skill in reproducing the distribution of the DFe observed concentrations has already been partially done in Tagliabue et al. (2016), and Aumont et al. (2015). As already stated in the introduction, the aim of this study is not solely to improve the realism of the model, but rather to document the effect of processes that we know are missing in biogeochemical models. The objective of figure 3 is thus to provide a reference state to which will be compared the other simulations proposed in this study.

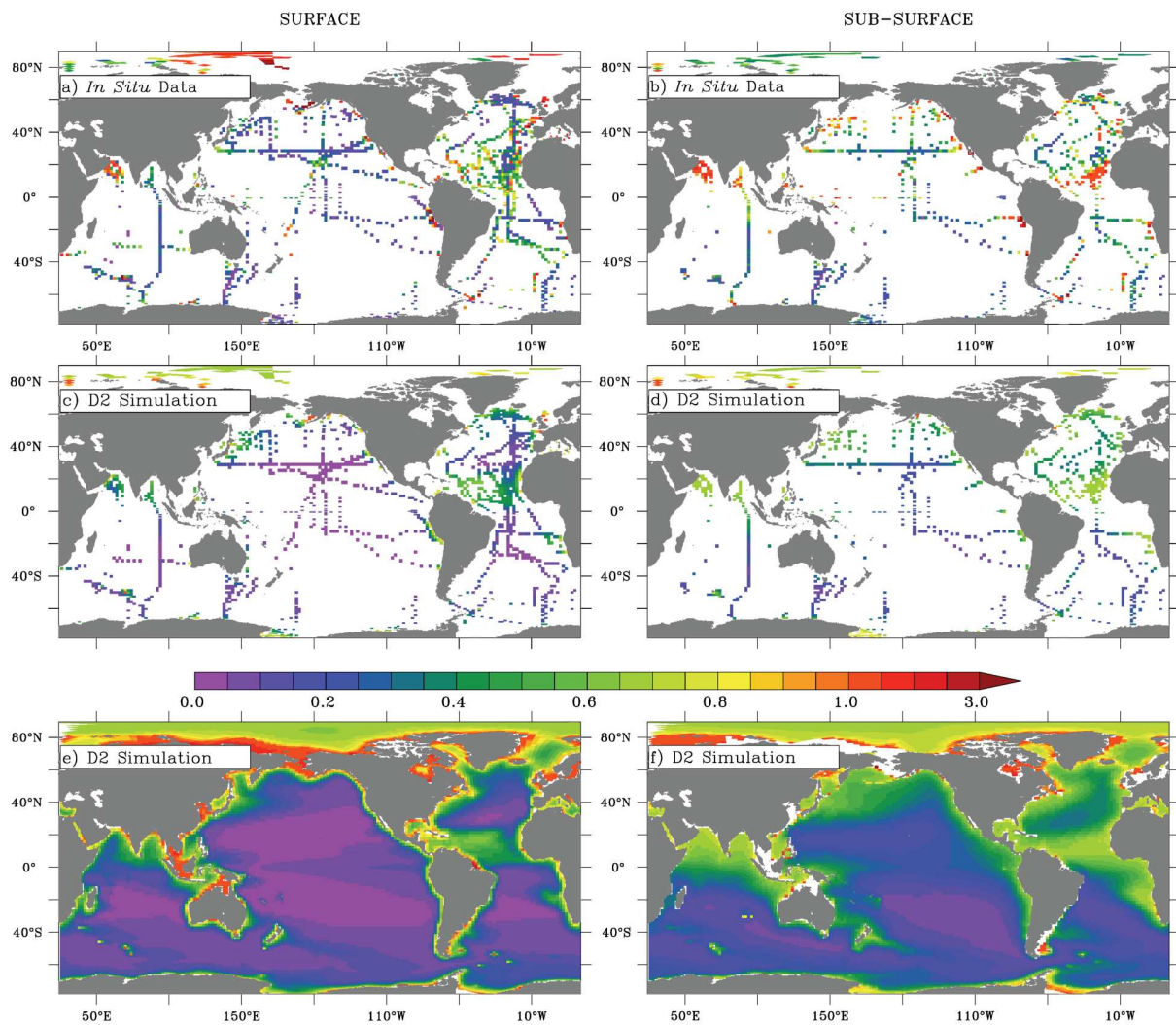


Figure 3 : Dissolved iron concentration (in nmol L^{-1}) averaged over the top 0-100 m (left panel) and between 100-500 m (right panel), from (a) (b) *in situ* data, and (c) (d) sub-sampling at the data locations of the annual mean as simulated in PISCES standard simulation (i.e. D2 simulation). (e) and (f) correspond to the same outputs than (c) and (d) panels but without the data sub-sampling.

2.4. Inorganic particulate iron of sedimentary origin

To investigate the potential impacts of particulate iron from sedimentary sources, the biogeochemical PISCES model was modified to add a new compartment of inorganic particulate iron (PFe_{Inorg} , see figure 1). Once released by the sediment, its temporal evolution is dependent on dissolution and sinking (see Eq. 1).

$$\frac{\partial PFe_{Inorg}}{\partial t} = -w_{PFe_{Inorg}} \frac{\partial PFe_{Inorg}}{\partial z} - \lambda_{PFe_{Inorg}} PFe_{Inorg} \quad (\text{Equation 1})$$

In this latter equation, $w_{PFe_{Inorg}}$ and $\lambda_{PFe_{Inorg}}$ are respectively standing for the vertical sinking speed and the dissolution rate of the PFe_{Inorg} . The source of our PFe_{Inorg} is predominantly located on continental shelves which are generally very productive regions where biogenic particle concentrations are high. The DFe scavenging loss onto PFe_{Inorg} has then not been considered in this study.

As for now, and despite an increasing number of recent observations (e.g. Planquette et al., 2011, 2013; Annett et al., 2017; Gourain et al., 2018), very few data are yet available to directly parameterize those processes in global models. Therefore, in our study, the vertical speed ($w_{PFe_{Inorg}}$) has been computed from the stokes law applied to a particle size of $3\mu\text{m}$, as some studies (Lam et al., 2006, 2012) reported particles containing iron (e.g. Fe-silicate particles, hydroxide, oxyhydroxide, pyrite) with a diameter ranging from $0.8\mu\text{m}$ to $4\mu\text{m}$. However, Ohnemus and Lam. (2015) showed, in a North-Atlantic section, that small iron particles (between 0.8 and $51\mu\text{m}$) can potentially be aggregated within large particles ($>51\mu\text{m}$). They found that the large size fraction represented $\sim 50\%$ (and sometimes up to 80% locally) of total particulate iron in surface ocean while in the deep ocean it decreases to less than 20% (see their figure 5). Therefore, most of the iron particles are indeed constituted of small iron particles and account for most of the particle mass in the ocean (while large particles transport most of the vertical flux) (see Lam and Marchal, 2015 and references therein). However, the relative abundance of aggregates advocates to also consider larger sinking speeds. Therefore, we consider vertical sinking speeds corresponding to particle sizes ranging from 3 to larger particles of $10\mu\text{m}$ to take into account a potential effect of aggregation. The sinking velocities of those particles are respectively 0.2 m d^{-1} and 2 m d^{-1} . In addition to these values, a “no sinking

speed” ($w_{PFe_{Inorg}} = 0 \text{ m d}^{-1}$) test case has also been ran. Our values (0, 0.2 and 2 m d^{-1}) are bracketing published values (Lam et al., 2006, 2012) that are ranging from ~ 0.1 to $\sim 0.9 \text{ m d}^{-1}$ with the most plausible value at 0.2 m d^{-1} .

To set the dissolution rate ($\lambda_{PFe_{Inorg}}$), we benefited from the results of dissolution experiments conducted by Cheize et al. (2019), which used, for the first time, realistic suspended particle concentrations and were performed under trace metal clean conditions. Dissolution rates computed in Table 1 are calculated from the leachable iron concentrations (unpublished data, see table 1) and the published DFe concentrations from Cheize et al. (2019). In the latter study, dissolution is not monotonic for any of the sediment samples. The minimum dissolution rates for all sediment types is observed at the beginning of the time series with virtually no dissolution for the first month. Then, the dissolution rates do vary significantly. Opal rich sediments show the fastest dissolution rates, which reach a maximum of $3.7 \times 10^{-4} \text{ d}^{-1}$ observed between day 57 and day 71. Data from the Cheize et al., (2019)’s experimental study then suggest a range of dissolution rates from $4.2 \times 10^{-5} \text{ d}^{-1}$ to $3.7 \times 10^{-4} \text{ d}^{-1}$ depending on the nature (calcite, basalt, and opal) of the sedimentary particles, that all originate from the Kerguelen area. Those values are significantly lower than the indirect estimation of $6 \times 10^{-3} \text{ d}^{-1}$ inferred by Slemons et al., (2012) from equatorial Pacific *in-situ* observations.

Table 1: Additional data to the Cheize et al., (2019) experiments used to compute the dissolution rates of the PFeInorg. and corresponding mean and maximum dissolution rate observed during the 423 days of the dissolution experiment.

Sediment types	Opal (A3 in Cheize et al., 2019)	Opal and Calcite (C11 in Cheize et al., 2019)	Basalt (C1 in Cheize et al., 2019)
Seawater in reactor (L)	11.6	11.5	11.6
Leachable iron introduced in reactor (moles)	$9.0 \cdot 10^{-7}$	$2.9 \cdot 10^{-7}$	$7.1 \cdot 10^{-7}$
Mean dissolution rate (d^{-1})	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$8.8 \cdot 10^{-5}$	$4.2 \cdot 10^{-5}$
Max dissolution rate (d^{-1})	$3.7 \cdot 10^{-4}$	$2.2 \cdot 10^{-4}$	$8.6 \cdot 10^{-5}$

Finally, to the author's knowledge, there is no published observations of the $\text{PFe}_{\text{Inorg}}$ fluxes from the sediments to the ocean. However, measured concentrations of particulate iron close to the coast are often 10 times greater than DFe concentrations (e.g. Bowie et al., 2015; Van Der Merwe et al., 2015; Planquette et al., 2007, 2009, 2013; Slemons et al., 2012). These observations suggest that the particulate iron flux from sediments resuspension may be higher than the DFe flux (maximum value set at $2 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ in our model), an assumption already made by Croot and Hunter (1998) and Johnson et al. (1999). Thus, we chose to parameterize the $\text{PFe}_{\text{Inorg}}$ iron sediment flux with a maximum value set at $8 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$. The latter value allows the model to roughly simulate the observed difference close to the coast of one order of magnitude between the DFe concentration ($\sim 1 \text{ nmol L}^{-1}$) and the particulate one ($\sim 10 \text{ nmol L}^{-1}$). Moreover, the particulate iron source is driven by sediment resuspension processes and therefore should be higher in the surface and sub-surface ocean where the circulation is more energetic than in the deep ocean. Therefore, we chose to parameterize the $\text{PFe}_{\text{Inorg}}$ iron sediment flux with a vertical attenuation exactly similar to the one used for the DFe flux (i.e. higher DFe fluxes related to the lower oxygen concentrations of the sediments lying within surface ocean productive layers, see section 2.2).

2.5. Experimental set-up

Our study performed simulations differing in the parameterization of the iron flux from the sediments (Table 2) : (i) a classic PISCES simulation with $2 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ DFe sediment flux hereafter named “D2”, (ii) a simulation with an increased DFe flux from $2 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ to $10 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ referred as “D10” and (iii) a set of simulations with an iron sediment flux constituted from a lithogenic inorganic particulate iron flux ($\text{PFe}_{\text{Inorg}}$) set at $8 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ and a DFe flux of $2 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$. In the latter simulations, the overall total coastal iron flux was similar to D10 but distinguished in two iron pools (i.e. particulate and dissolved). Given the large uncertainties on the dissolution rate, three simulations with a $\text{PFe}_{\text{Inorg}}$ flux were run that differ in the prescribed value of the dissolution rate: the P_{slem} simulation used a dissolution rate of $6 \times 10^{-3} \text{ d}^{-1}$ corresponding to the estimate by Slemons et al., (2012). In P_{med} and P_{min} , dissolutions rates were chosen to bracket the values derived from Cheize et al., (2019) (see table 1) and were set to 4×10^{-4} and $4 \times 10^{-5} \text{ d}^{-1}$, respectively. The simulation with an intermediate dissolution rate (i.e. P_{med}) is subsequently used as a reference. In

reference to simulation D2, it serves to document the effects of incorporating a sediment source of lithogenic iron compared to the most commonly used parameterization of sediment iron source in biogeochemical models (Tagliabue et al., 2016). However, the total amount of the iron input (of any form) is not consistent between those two latter simulations. Thus, in order to specifically address the role of the inorganic particulate iron phase from sedimentary sources on the production patterns, the simulation D10, which has the same overall iron input to the ocean than P_{slem} , P_{med} and P_{min} , has then been used to allow a meaningful comparison.

Our parameterization of lithogenic iron relies on two parameters: the dissolution rate and the sinking speed of lithogenic particulate iron. The sensitivity to the dissolution rate is explored by comparing P_{med} , P_{min} , and P_{slem} . The role of sinking is investigated by prescribing three different sinking speeds for each value of the dissolution rates. In the experiments labeled “Msink”, the sinking speed has been set to $0.2 \text{ m}\cdot\text{d}^{-1}$. In “10sink”, this speed has been multiplied by 10, i.e. $2 \text{ m}\cdot\text{d}^{-1}$. In the “Nosink” experiments, we assume that lithogenic particles do not sink and thus, the sinking speed is set to $0 \text{ m}\cdot\text{d}^{-1}$. Thus, a total of nine simulations have been performed for the model configurations that represent particulate iron of sedimentary origin. Our reference simulation $P_{\text{med}}^{\text{Msink}}$ used the sinking velocity set at $0.2 \text{ m}\cdot\text{d}^{-1}$. All the simulations and their main characteristics are summarized in Table 2.

Table 2 : List of the simulations with their parameters values.

Simulations names		Dissolution rate of P_{FeInorg} (d^{-1})	Sinking speed of P_{FeInorg} ($\text{m}\cdot\text{d}^{-1}$)	P_{FeInorg} input from sediment ($\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$)	Dissolved iron input from sediment ($\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$)	Total iron input (dissolved + particulate) from sediment ($\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$)
D2					2	2
D10					10	10
P_{slem}	$P_{\text{slem}}^{\text{Msink}}$	6×10^{-3}	0.2	8	2	10
	$P_{\text{slem}}^{\text{Nosink}}$		0			
	$P_{\text{slem}}^{\text{10sink}}$		2			
P_{med}	$P_{\text{med}}^{\text{Msink}}$	4×10^{-4}	0.2	8	2	10
	$P_{\text{med}}^{\text{Nosink}}$		0			
	$P_{\text{med}}^{\text{10sink}}$		2			
P_{min}	$P_{\text{min}}^{\text{Msink}}$	4×10^{-5}	0.2	8	2	10
	$P_{\text{min}}^{\text{Nosink}}$		0			
	$P_{\text{min}}^{\text{10sink}}$		2			

3. Results and discussion

3.1. Iron Inventories

Adding an additional Fe source, $\text{PFe}_{\text{Inorg}}$, of course impacts the global inventory of the different forms of iron at a global scale. The extra iron flux in D10 and Pref raises the inventory of total iron at a global scale compared to the D2 simulation (Table 3), but the total iron inventory increase is greatest when part of the iron is added in its particulate form ($\text{PFe}_{\text{Inorg}}$). This is due to the fact that DFe is subjected to intense scavenging in the model when its concentration exceeds the ligand concentration of 0.7 nmol L^{-1} . In D10, this process results in a net loss of DFe towards biogenic particles. These particles then quickly sink resulting in a net loss of iron for the ocean. As the sinking speed of $\text{PFe}_{\text{Inorg}}$ particles is lower than for biogenic small and big particles by respectively one and two order of magnitude, the iron is “retained” in the inorganic particulate phase in $\mathbf{P}_{\text{med}}^{\text{Msink}}$ (Table 3). Thus, it results in a lower loss of total iron from the ocean in $\mathbf{P}_{\text{med}}^{\text{Msink}}$ than in D10.

Table 3: Iron inventory in the D2, D10 and $\mathbf{P}_{\text{med}}^{\text{Msink}}$ simulations in 10^{11} mol over the productive layer (0-100m), the sub-surface (100-500m) and the deep ocean (500-seafloor).

Simulation	Total Fe inventory (in 10^{11} mol): dissolved + particulate	DFe inventory in 10^{11} mol				Total PFe inventory ($\text{PFe}_{\text{Inorg}} + \text{PFe}_{\text{Bio}}$) in 10^{11} mol				PFe _{Inorg} inventory in 10^{11} mol (% of total PFe)			
		Global	0-100m	100-500m	500-seafloor	Global	0-100m	100-500m	500-seafloor	Global	0-100m	100-500m	500-seafloor
D2	5.69	5.27	0.09	0.57	4.61	0.42	0.02	0.05	0.35				
D10	7.23	6.75	0.14	0.74	5.87	0.49	0.02	0.06	0.41				
$\mathbf{P}_{\text{med}}^{\text{Msink}}$	16.93	7.13	0.13	0.91	6.09	9.80	1.07	3.01	5.72	9.27 (95%)	1.04 (97%)	2.95 (98%)	5.28 (92%)

In line with the global total iron inventory, the global DFe inventory displays higher values in the $\mathbf{P}_{\text{med}}^{\text{Msink}}$ simulation than in D10. This latter inventory hides opposite responses of the deep and surface ocean towards addition of inorganic particulate iron of sedimentary origin. Indeed, the ocean surface productive layers (0-100m) display almost unchanged DFe concentrations between $\mathbf{P}_{\text{med}}^{\text{Msink}}$ and D10 (slightly higher in D10), while in the sub-surface and in the deep ocean

the DFe inventory significantly increases (see table 3). For these two latter depth intervals, the processes explaining the higher DFe concentration in $\mathbf{P}_{\text{med}}^{\text{Msink}}$ than in D10 are similar to those invoked previously for the total iron inventory. The increase of the iron flux from the sediments exclusively in its dissolved phase (D10 simulation) induces the DFe concentration to exceed the 0.7 nmol L^{-1} threshold near the sediment sources and triggers a noticeable increase of the scavenging. A significant amount of this added iron is then lost close to the source regions through scavenging and vertical settling of biogenic particles. In $\mathbf{P}_{\text{med}}^{\text{Msink}}$, most of the source of the sedimentary iron is composed of inorganic particulate iron ($\text{PFe}_{\text{Inorg}}$), not susceptible to scavenging, that are transported by currents and vertical settling to the sub-surface and deep ocean layers while dissolving. The relatively slow dissolution allows a large part of $\text{PFe}_{\text{Inorg}}$ to reach these depths (almost 90% of the $\text{PFe}_{\text{Inorg}}$ pool lies deeper than 500m, Table 3) despite its source being stronger in surface layers. Then, as it dissolves, $\text{PFe}_{\text{Inorg}}$ adds DFe locally to the water masses explaining the simulated DFe increase. Noteworthy, the dissolution of the $\text{PFe}_{\text{Inorg}}$ does not reflect on the inventory of the DFe in the top hundred meters of the ocean. Indeed, in this thin productive layers, the dissolution of the iron drive a biomass increase most pronounced for the $\mathbf{P}_{\text{med}}^{\text{Msink}}$ simulation than for D10 (compared to D2, the biomass increase of $\text{PFe}_{\text{Inorg}}$ is twice the one of D10). Therefore, the dissolved iron originating from the $\text{PFe}_{\text{Inorg}}$ dissolution is uptaken more intensively by the higher biomass simulated in $\mathbf{P}_{\text{med}}^{\text{Msink}}$ than in D10, which explains the weak difference of the surface dissolved iron pool between those two simulations.

3.2. Iron distribution

In this section, we chose to focus the discussion on the surface and sub-surface layers, as differences in spatial patterns between the simulations (with and without the $\text{PFe}_{\text{Inorg}}$) may impact the ecosystem.

The spatial distribution of the iron anomaly due to the increased sedimentary iron source with respect to D2, is displayed on Figure 4 in the surface and sub-surface layers. As expected, an increase of the DFe is clearly visible globally when compared to D2 either for $\mathbf{P}_{\text{med}}^{\text{Msink}}$ or D10 (Fig. 4a, b, c and d). Increasing the amount of iron released by the sediments, only in its dissolved form (D10 simulation, see Fig. 4a), leads to a surface increase of DFe concentration limited to a relatively narrow band near the topography, and occasionally transported slightly offshore when intense surface currents take place (e.g. the Indian

Equatorial currents, the Antarctic Circumpolar Current, the Pacific north equatorial counter-current, and the Kuroshio). The subsurface increase of DFe concentration follow roughly the same patterns than the one described in surface with the noticeable addition of a pattern typical of the Pacific Equatorial Undercurrent (i.e. narrow equatorial band of high DFe, Fig. 4b). Conversely, adding iron in its particulate form increases the DFe over a wider area following the topography, either in surface or sub-surface (Fig. 4c and d). Spatial patterns corresponding to the general oceanic circulation (e.g. Gulf Stream, Kuroshio and sub-surface Pacific Equatorial Undercurrent) become also more noticeable with the addition of iron in its particulate form (Fig. 4c and d).

The direct quantification of the role of particulate iron sourced from the sediments can be seen by comparing the \mathbf{P}_{med}^{Msink} and D10 simulations and is shown in Figures 4e and 4f. In surface (0-100m), the impact of a $\mathbf{P}_{FeInorg}$ source, compared to a fully DFe source, is mostly significant in coastal areas and in regions characterized by intense horizontal currents (Fig. 4e, e.g. Gulf Stream, Kuroshio). Yet, the DFe concentration is higher in D10 than in \mathbf{P}_{med}^{Msink} in the very first grid cells near the topography. Indeed, the dissolved iron added in D10 is sustaining high concentration in those grid cells. Conversely, in \mathbf{P}_{med}^{Msink} , only a fraction of the $\mathbf{P}_{FeInorg}$ is dissolving before being transported away from the topography. Thus, DFe concentrations in those very first grid cells close to the topography mirror the intensity of the DFe sediment sources, which are higher in D10 than in \mathbf{P}_{med}^{Msink} .

Further away from the coast, DFe concentrations decrease faster in D10 than in \mathbf{P}_{med}^{Msink} while being transported offshore. This is the result of: (i) high scavenging rates in regions characterized by relatively high DFe concentration (i.e. above the aforementioned 0.7 nmol L^{-1} threshold) and (ii) low vertical export of $\mathbf{P}_{FeInorg}$ in \mathbf{P}_{med}^{Msink} due to small sinking velocities relative to the surface horizontal currents (i.e. respectively 0.2 m d^{-1} vs. 0.1 m s^{-1}).

Moreover, coastal regions, where the sediment sources are added, are known to be productive areas (Fig. 2) and are therefore characterized by high iron biological uptake, while $\mathbf{P}_{FeInorg}$ is not directly influenced by biological uptake. Consequently, the $\mathbf{P}_{FeInorg}$ can easily escape the sediment source areas while DFe inputs are either scavenged due to DFe concentrations well above the ligand threshold, or uptaken by biology, which limits DFe transport by ocean

circulation. Oppositely, PFe_{Inorg} is then transported further offshore while slowly releasing DFe. Therefore, in the surface layer, the impacts of the PFe_{Inorg} on the DFe concentrations mostly mimic the large scale horizontal circulation (Fig. 4e).

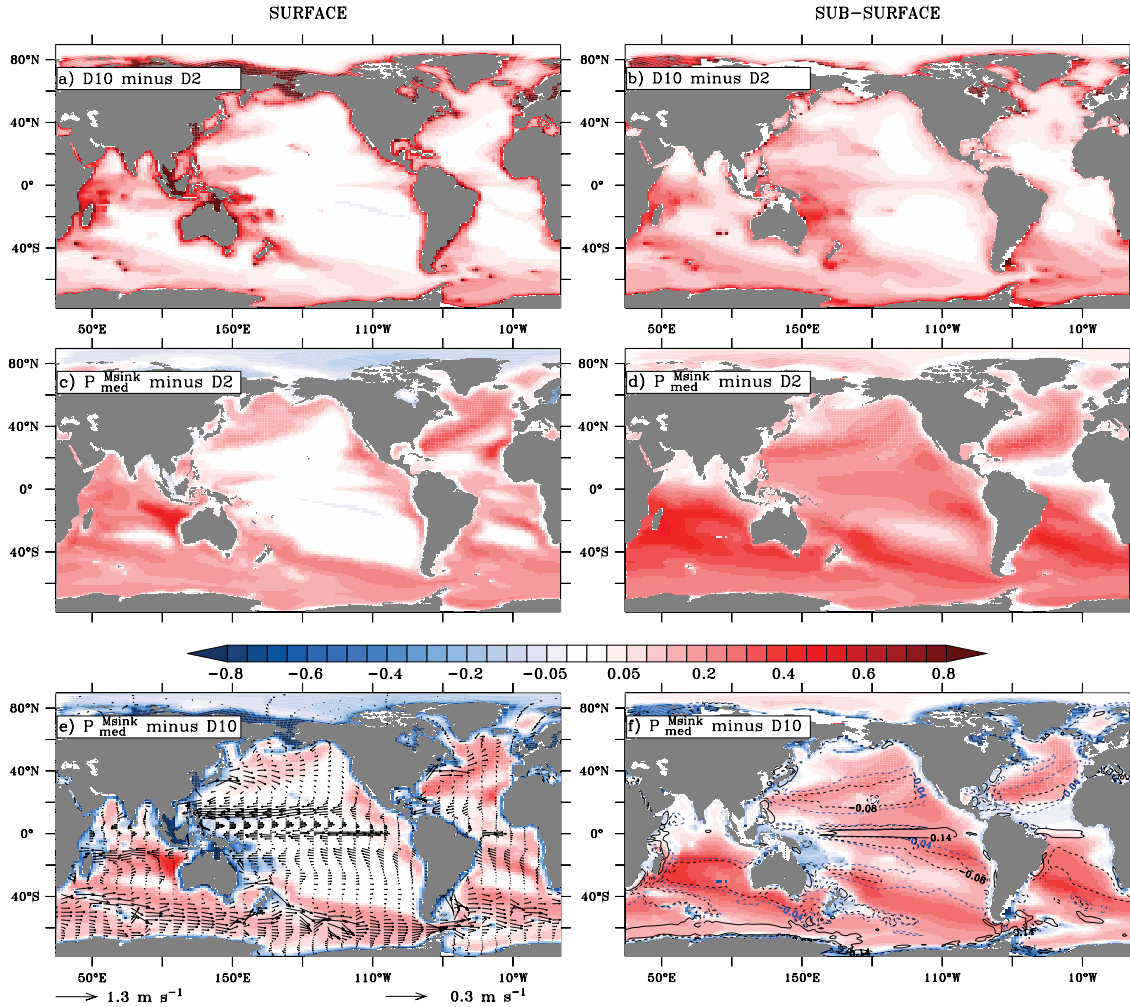


Figure 4 : Annual mean dissolved iron anomaly (in nmol L⁻¹) averaged over the top 0-100 m (left panel) and between 100-500 m (right panel). (a) and (b) correspond to DFe anomaly that is D10 simulation in reference to the D2 simulation, (c) and (d) P_{med}^{Msink} in reference to D2, (e) and (f) P_{med}^{Msink} in reference to D10. Surface currents (0-100m) have been plotted over panel (e) with vectors. To emphasize the surface circulation patterns two vectors scales have been applied: a vector set at 0.3 m s⁻¹ between 9°S and 9°N and a vector set at 1.3 m s⁻¹ polewards. Contours on panel (f) represent the annual mean of the vertical velocity at 100m, the dashed blue and black lines correspond to the downward currents (negative velocity), the continuous black lines correspond to upward currents.

Sub-surface patterns (100-500m) of the differences in DFe between the simulations differ from the surface. Indeed, the DFe differences relative to D2 (either for D10 and \mathbf{P}_{med}^{Msink}) are higher very near the source regions (closest grid cells to the coastline) in the surface layer (0-100m) than in the sub-surface (Fig. 4a and c), which is consistent with the vertical attenuation of the iron source (whatever its form) from the surface to the deep ocean. Other differences between the surface and sub-surface lie in the distinctive large scale lateral circulation patterns that transport $P_{FeInorg}$ farther than DFe (Fig. 4f). For example, the enrichment of the EUC by the sub-surface western equatorial Pacific is clearly visible on sub-surface plots with a stronger increase (compared to D2) in the \mathbf{P}_{med}^{Msink} simulation than in D10. DFe concentrations in \mathbf{P}_{med}^{Msink} also display higher concentrations than D10 below large scale surface convergence zones. In such areas, surface DFe from the $P_{FeInorg}$ dissolution is downwelled toward greater depths (Fig. 4f). Compared to D10, this increased vertical transport of iron towards the sub-surface also reflects on the mode waters, which display higher DFe concentrations in \mathbf{P}_{med}^{Msink} (Fig. 4f). Finally, the biological uptake in sub-surface is virtually equal to zero leading to a more distant transport of DFe released from the $P_{FeInorg}$. It ultimately results in wider areas of DFe increase than in surface.

3.3. Sensitivity of the simulated iron distribution to model parameters.

As almost no data of the fraction of $P_{FeInorg}$ that can dissolve in the ocean exist, observations cannot yet be used to evaluate the predicted $P_{FeInorg}$ distribution. As a consequence, the model parameters cannot be constrained by such an evaluation. An assessment of the sensitivity of the simulations outputs to the model parameters is thus needed to evaluate the robustness of the impacts of the $P_{FeInorg}$ on marine iron and phytoplankton biomasses. Therefore, in addition to the \mathbf{P}_{med}^{Msink} simulation, eight other simulations have then been run using a dissolution rate and a sinking speed for the $P_{FeInorg}$ covering three order of magnitude. Indeed, for each dissolution rate (i.e. P_{min} , P_{med} and P_{slem} , see table 2), three different sinking speed of $P_{FeInorg}$ have been tested (i.e. no sinking, 0.2 m d^{-1} and 2 m d^{-1}). The resulting iron inventories are detailed in Table 4.

From these results, the dissolution rate appears to be the most important parameter driving the total iron inventory with the smallest values obtained with the highest dissolution rate (e.g. P_{slem} , with any value of the vertical sinking speed). In the simulations using a high dissolution rate (P_{slem}), the fast $\text{PFe}_{\text{Inorg}}$ dissolution explains its low concentration that reflects on the total iron inventory (indeed, this $\text{PFe}_{\text{Inorg}}$ low concentration is not compensated by a mirroring increase in the DFe inventory due to significant scavenging). Moreover, when the dissolution rate is high, the vertical sinking speed does not represent a substantial $\text{PFe}_{\text{Inorg}}$ sink, relatively to the dissolution, and therefore it does not alter in any significant way the simulated iron budgets.

Table 4: Iron inventories for the different sensitivity tests in 1011 mol. P_{slem} , P_{med} and P_{min} correspond to dissolution rates of 6×10^{-3} , 4×10^{-4} and 4×10^{-5} d⁻¹ respectively, while labels “Nosink”, “Msink” and “10sink” correspond respectively to no vertical sinking speed, 0.2 m d⁻¹ and 2 m d⁻¹ (see table 2 for details).

Simulations	Total Fe inventory	Inventory DFe				Inventory Total PFe				Inventory of $\text{PFe}_{\text{Inorg}}$ (% of total PFe)			
		Global	0-100 m	100-500 m	500-topography	Global	0-100 m	100-500 m	500-topography	Global	0-100m	100-500m	500-topography
$P_{\text{min}}^{\text{Nosink}}$	126.60	7.78	0.17	1.05	6.55	118.90	15.54	36.50	66.83	118.30 (99%)	15.51 (100%)	36.43 (100%)	66.35 (99%)
$P_{\text{min}}^{\text{Msink}}$	46.11	6.79	0.09	0.67	6.03	39.32	1.34	5.48	32.49	38.85 (99%)	1.32 (98%)	5.43 (99%)	32.09 (99%)
$P_{\text{min}}^{\text{10sink}}$	10.2	4.96	0.08	0.52	4.36	5.05	0.12	0.53	4.40	4.65 (92%)	0.10 (83%)	0.49 (92%)	4.06 (92%)
$P_{\text{med}}^{\text{Nosink}}$	19.84	7.17	0.20	1.02	5.95	12.67	3.78	4.28	4.61	12.10 (95%)	3.75 (99%)	4.20 (98%)	4.15 (90%)
$P_{\text{med}}^{\text{10sink}}$	10.15	6.03	0.09	0.59	5.34	4.12	0.12	0.51	3.50	3.68 (89%)	0.10 (83%)	0.46 (90%)	3.13 (89%)
$P_{\text{slem}}^{\text{Nosink}}$	7.65	6.31	0.17	0.77	5.37	1.35	0.42	0.29	0.64	0.85 (63%)	0.39 (93%)	0.23 (79%)	0.23 (36%)
$P_{\text{slem}}^{\text{Msink}}$	7.55	6.28	0.16	0.77	5.35	1.27	0.33	0.29	0.65	0.77 (61%)	0.30 (91%)	0.24 (83%)	0.24 (37%)
$P_{\text{slem}}^{\text{10sink}}$	7.54	6.17	0.11	0.73	5.33	1.37	0.10	0.27	1.00	0.89 (65%)	0.08 (80%)	0.22 (81%)	0.59 (59%)

Conversely, simulations performed with a low dissolution rate, as in P_{min} simulations, displays the highest total iron inventory. This high total iron inventory is explained by the high concentrations of $\text{PFe}_{\text{Inorg}}$ that represents between 46% ($P_{\text{min}}^{\text{10sink}}$) and 93% ($P_{\text{min}}^{\text{Nosink}}$) of total iron, while in any of the P_{slem} simulations this relative contribution does not exceed 11%. As expected, a low dissolution rate allows the added $\text{PFe}_{\text{Inorg}}$ to remain longer in the ocean and thus, to more efficiently accumulate. In those low dissolution rate simulations, changes in the vertical sinking speed impacts strongly the total iron inventory (even

though it always is higher in P_{\min} than in P_{slem} simulations) through its direct effect on the P_{FeInorg} pool.

Concerning the DFe inventory, it varies noticeably less than the total iron and the particulate iron inventories. As already mentioned, iron scavenging prevents very effectively the iron concentration to increase beyond 0.7nM. Therefore, a significant part of the iron that is released by the dissolution of P_{FeInorg} , is rapidly lost by scavenging, especially in the intermediate and deep ocean, where DFe concentrations are close to this 0.7 nM threshold. Nevertheless, the DFe inventory can change up to 30% relative to $P_{\text{med}}^{\text{Msink}}$ (in comparison, the total iron inventory varies by a factor up to 7). DFe is especially influenced by the amount of P_{FeInorg} available for dissolution. The more P_{FeInorg} is present in the ocean, higher the DFe inventory will be. In fact, the more the iron is transported far from its sources by escaping biological uptake and scavenging as in form of the P_{FeInorg} , the more it reaches remote areas with originally lower DFe concentrations and thus is less susceptible to be scavenged right after its dissolution from particles. As expected, simulations with the highest P_{FeInorg} concentrations (due to slow dissolution and slow sinking, as in $P_{\text{min}}^{\text{Nosink}}$ or $P_{\text{med}}^{\text{Nosink}}$) are displaying the highest DFe inventories. On the contrary, the lowest DFe inventory is obtained in simulation $P_{\text{min}}^{\text{10sink}}$ in which P_{FeInorg} is removed quickly from the ocean through vertical sedimentation without having the time to significantly dissolve. In P_{slem} simulations, fast dissolution rates result in fueling regions already Fe-replenished, thus favoring scavenging and explaining the relatively low impact of P_{FeInorg} on the DFe inventory.

3.3.1. Sensitivity of iron distribution towards the dissolution rate of lithogenic sediment particles

In order to illustrate the sensitivity of the global horizontal distribution of DFe to the dissolution rates, we chose to focus on differences of $P_{\text{min}}^{\text{Msink}}$ and $P_{\text{slem}}^{\text{Msink}}$ with the simulation $P_{\text{med}}^{\text{Msink}}$, in which both the dissolution rate and sinking have been set to intermediate values. The resulting global horizontal distribution of DFe is then shown in Figure 5. In the productive layer (0-100m) and in reference to $P_{\text{med}}^{\text{Msink}}$, a fast dissolution ($P_{\text{slem}}^{\text{Msink}}$) produces higher DFe concentrations (Fig. 5a) near the coasts. Indeed, faster dissolution leads to more P_{FeInorg} dissolving locally before being transported towards the open ocean. Consequently, faster dissolution also causes less P_{FeInorg} to reach the remote open ocean areas and

noticeably the Antarctic Circumpolar Current (ACC), the North Atlantic Drift or the Kuroshio extension. This latter process explains the slightly negative DFe differences surface patterns between $\mathbf{P}_{\text{slem}}^{\text{Msink}}$ and $\mathbf{P}_{\text{med}}^{\text{Msink}}$. Conversely, low dissolution rate ($\mathbf{P}_{\text{min}}^{\text{Msink}}$, Fig. 5c) translates to noticeably lower values of surface DFe concentrations near the coasts in reference to $\mathbf{P}_{\text{med}}^{\text{Msink}}$. Further away from the coastlines, surface DFe does not increase despite a $\text{PFe}_{\text{Inorg}}$ increase (not shown). The $\text{PFe}_{\text{Inorg}}$ increase does not compensate for the slow dissolution and $\mathbf{P}_{\text{med}}^{\text{Msink}}$ does simulate higher DFe in every places of the surface ocean (Fig. 5c).

In sub-surface and near the topography (Fig. 5b), the differences between $\mathbf{P}_{\text{slem}}^{\text{Msink}}$ and $\mathbf{P}_{\text{med}}^{\text{Msink}}$ are noticeably weaker than in surface. Vertical attenuation of the $\text{PFe}_{\text{Inorg}}$ source and the relatively slow sub-surface circulation (compared to the surface) that allows for a large part the $\text{PFe}_{\text{Inorg}}$ from $\mathbf{P}_{\text{med}}^{\text{Msink}}$ and $\mathbf{P}_{\text{slem}}^{\text{Msink}}$ to dissolve locally, close to the source regions near topography for both simulations, is explaining this pattern. Regions near topography, where higher DFe concentrations are simulated in $\mathbf{P}_{\text{slem}}^{\text{Msink}}$ than in $\mathbf{P}_{\text{med}}^{\text{Msink}}$, are the ones with the most intense sub-surface circulation. In all other open ocean regions, the $\text{PFe}_{\text{Inorg}}$ mostly released in surface layers is depleted faster in $\mathbf{P}_{\text{slem}}^{\text{Msink}}$ than in $\mathbf{P}_{\text{med}}^{\text{Msink}}$ resulting in weaker horizontal transport of $\text{PFe}_{\text{Inorg}}$, prone to dissolve, towards the sub-surface through vertical sinking (below high $\text{PFe}_{\text{Inorg}}$ surface concentration patterns, Fig. 4e) and through ocean transport in convergence zones (Fig. 4f). Therefore, these patterns mostly represent the higher dissolution of the $\text{PFe}_{\text{Inorg}}$ transported from the surface in $\mathbf{P}_{\text{med}}^{\text{Msink}}$. In $\mathbf{P}_{\text{min}}^{\text{Msink}}$, as in surface, the DFe is everywhere lower than in $\mathbf{P}_{\text{med}}^{\text{Msink}}$ in sub-surface with patterns resembling the one of figure 5b. Indeed, despite its high concentration, the very slow $\text{PFe}_{\text{Inorg}}$ dissolution does not imprint the sub-surface DFe concentration in $\mathbf{P}_{\text{min}}^{\text{Msink}}$, and the patterns displayed Figure 5d are again related to the dissolution of the $\text{PFe}_{\text{Inorg}}$ transported from the surface through ocean circulation in $\mathbf{P}_{\text{med}}^{\text{Msink}}$.

It is worth noting that high dissolution rates ($\mathbf{P}_{\text{slem}}^{\text{Msink}}$) tend to accentuate the observed coast to offshore DFe gradient by decreasing the $\text{PFe}_{\text{Inorg}}$ ability to be transported far away from its source.

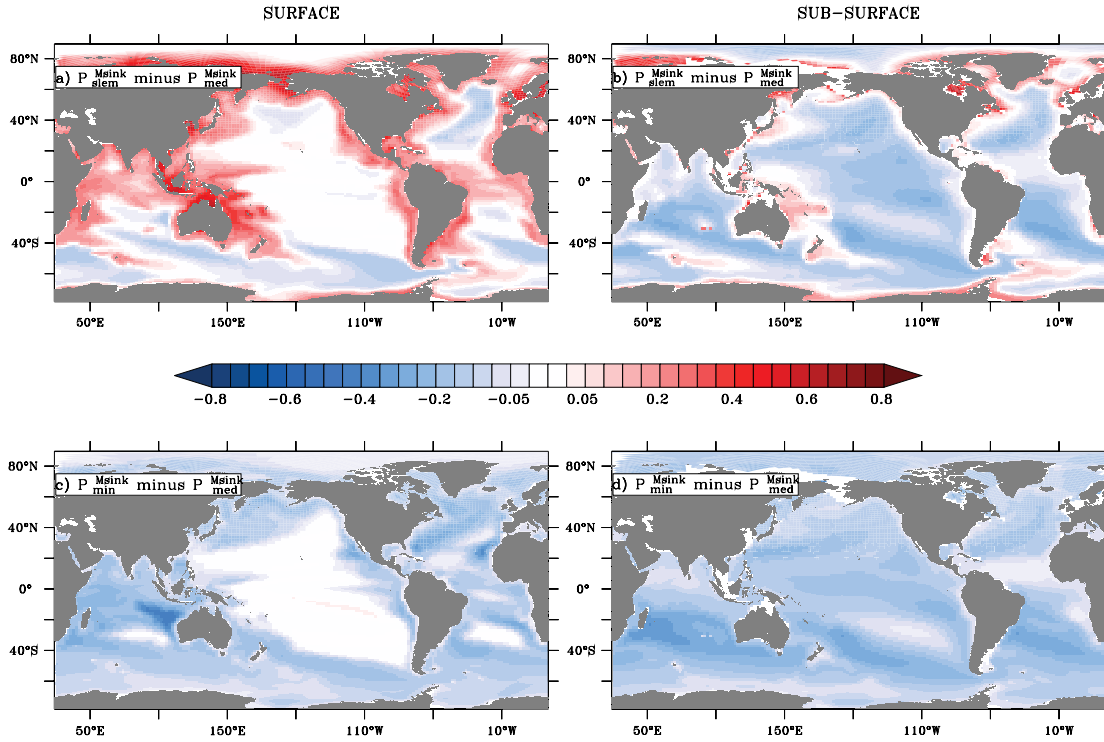


Figure 5: Differences of dissolved iron (in nmol L⁻¹) in reference to simulation \mathbf{P}_{med}^{Msink} for (a) and (b) the simulation $\mathbf{P}_{slem}^{Msink}$ respectively between 0-100m and 100-500m. (c) and (d) same as (a) and (b) but for \mathbf{P}_{min}^{Msink} simulation.

3.3.2. Sensitivity of iron distribution towards the sinking velocity of lithogenic sediment particles

The sinking speed parameterization is directly impacting the vertical export of PFe_{Inorg} from the surface. Non-sinking PFe_{Inorg} (Nosink simulations) remain longer in surface resulting in an overall higher dissolution of PFe_{Inorg} (Table 4). Conversely, fast sinking PFe_{Inorg} leads to a high export from the surface and thus, less PFe_{Inorg} is available to dissolve (Table 4). This global process is particularly visible in regions with shallow bathymetry (Fig. 6a, e.g. arctic ocean, Hudson Bay and the Baltic sea). Non-sinking PFe_{Inorg} also follows the surface ocean circulation until fully dissolved, while fast sinking PFe_{Inorg} ($\mathbf{P}_{med}^{10sink}$) are not efficiently transported away from the source regions. Figure 6a shows that non-sinking PFe_{Inorg} is adding DFe in remote areas less accessible to the sinking PFe_{Inorg} . On the contrary, fast sinking PFe_{Inorg} ($\mathbf{P}_{med}^{10sink}$) affects the DFe in regions located upstream (therefore closer to the PFe_{Inorg} source regions in coastal areas)

(Fig. 6a and c) but presents almost no DFe differences in reference to \mathbf{P}_{med}^{Msink} in the most remote places of the ocean (e.g. subtropical gyres center). Interestingly, the surface Southern Ocean is showing almost no difference in DFe distributions between $\mathbf{P}_{med}^{Nosink}$ and \mathbf{P}_{med}^{Msink} (Fig. 6a). The very energetic and barotropic circumpolar circulation is dominating the spatial distribution of $\mathbf{P}_{FeInorg}$ and therefore its relative contribution to the DFe pool, in \mathbf{P}_{med}^{Msink} and $\mathbf{P}_{med}^{Nosink}$. By comparison, fast sinking $\mathbf{P}_{FeInorg}$ distribution ($\mathbf{P}_{med}^{10sink}$) is more affected by the interplay between the ocean dynamical circulation and the sinking speed, resulting in less $\mathbf{P}_{FeInorg}$ (and consequently DFe) reaching the convergence zones at 45°S.

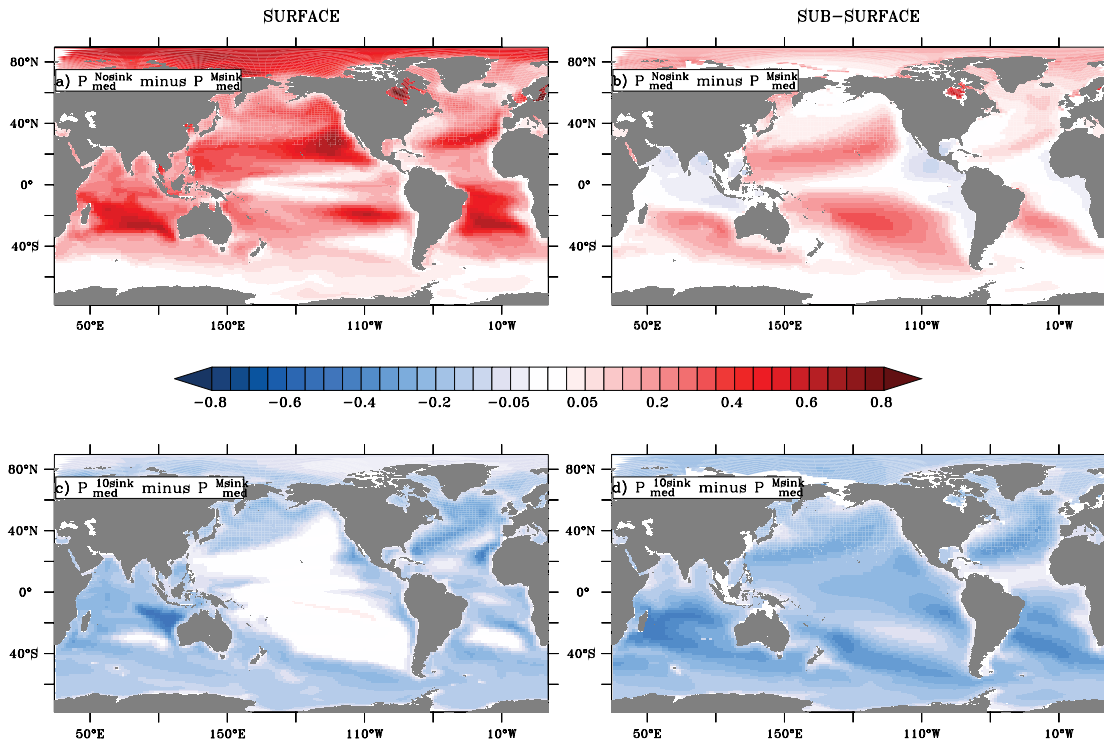


Figure 6 : Spatial distribution differences of dissolved iron concentration (in nmol L⁻¹) averaged over the first 100 m (left panel) and between 100 and 500 m depth (right panel).

In sub-surface, slower $\mathbf{P}_{FeInorg}$ sinking speed in $\mathbf{P}_{med}^{Nosink}$ than in \mathbf{P}_{med}^{Msink} produces noticeably higher sub-surface DFe concentration (Fig. 6b) with the most marked differences located beneath the global convergence zones (Fig. 4f). Indeed, as already noted, the slow $\mathbf{P}_{FeInorg}$ sinking speed increases the $\mathbf{P}_{FeInorg}$ surface concentrations in $\mathbf{P}_{med}^{Nosink}$ relatively to \mathbf{P}_{med}^{Msink} . Then, the $\mathbf{P}_{FeInorg}$ is transported in higher quantity through the convergence zones to the sub-surface where it continues to dissolve. Finally, very few sub-surface regions display a decrease of DFe concentrations in $\mathbf{P}_{med}^{Nosink}$ relatively to \mathbf{P}_{med}^{Msink} . They are limited to regions

located beneath the highest $\text{PFe}_{\text{Inorg}}$ concentration in $\mathbf{P}_{\text{med}}^{\text{Msink}}$. In those regions, the vertical sinking of $\text{PFe}_{\text{Inorg}}$ from the surface fuels a more intense sub-surface dissolution in $\mathbf{P}_{\text{med}}^{\text{Msink}}$ than in $\mathbf{P}_{\text{med}}^{\text{Nosink}}$.

Conversely, higher $\text{PFe}_{\text{Inorg}}$ sinking speeds in $\mathbf{P}_{\text{med}}^{\text{10sink}}$ decreases significantly the global concentration of the $\text{PFe}_{\text{Inorg}}$ in the sub-surface in comparison to $\mathbf{P}_{\text{med}}^{\text{Msink}}$ as shown in Table 4. $\text{PFe}_{\text{Inorg}}$ stays less time in the sub-surface layers (between 100 and 500m) of all regions in $\mathbf{P}_{\text{med}}^{\text{10sink}}$ than in $\mathbf{P}_{\text{med}}^{\text{Msink}}$ (due to $\mathbf{P}_{\text{med}}^{\text{10sink}}$ high sinking velocity parameterization), which mechanically results in a lower amount of iron being dissolved from the $\text{PFe}_{\text{Inorg}}$. Therefore, patterns of figure 6d are related to the $\text{PFe}_{\text{Inorg}}$ that have more time to dissolve in $\mathbf{P}_{\text{med}}^{\text{Msink}}$ than in $\mathbf{P}_{\text{med}}^{\text{10sink}}$ while sinking from the surface high concentrations areas.

3.3.3. Impact on phytoplankton

In this sub-section, we focus our attention on the $\text{PFe}_{\text{Inorg}}$ impacts on the global distribution of phytoplankton. Surface chlorophyll concentration is used as a proxy of the phytoplankton biomass.

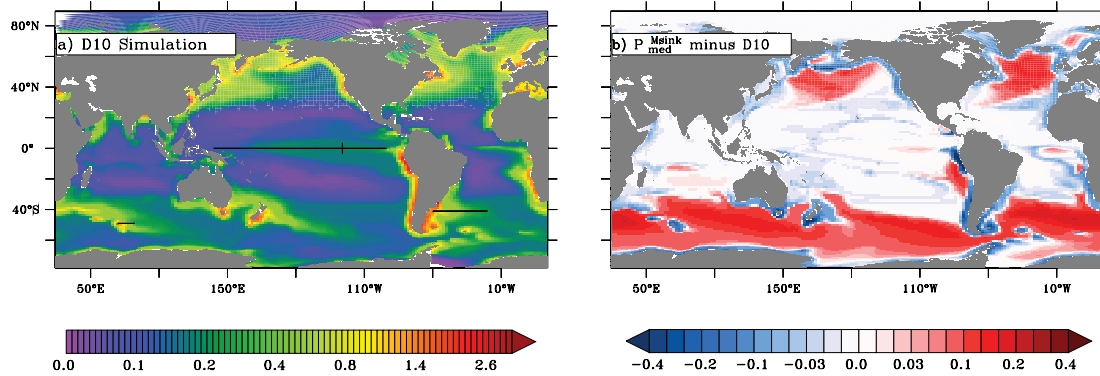


Figure 7 : Annually averaged surface chlorophyll concentrations (in mg m^{-3}) for a) the D10 simulation. Black lines mark the locations of the transects used in figure 8. Panel b) shows the differences between $\text{P}_{\text{med}}^{\text{Msink}}$ and D10 simulations in surface chlorophyll concentrations.

As expected, surface chlorophyll concentration increases in all simulations where iron, in any form, is added relative to the D2 simulation (e.g. comparison between Fig. 7a vs Fig. 2b). Yet, compared to a case where only a DFe source is considered from the sediments (Fig. 7a), the $\text{P}_{\text{med}}^{\text{Msink}}$ simulation shows an overall decrease in surface chlorophyll concentration in areas adjacent to the coastlines (including islands coastlines noticeable in Southern ocean). Further away from the coasts, the chlorophyll concentration is then significantly higher in the $\text{P}_{\text{med}}^{\text{Msink}}$ simulation than in D10. These patterns are more noticeable in regions which are known to be iron limited such as the equatorial Pacific, the north Atlantic and Pacific (north of 40°N) and the Southern ocean (Moore et al., 2013). These changes of the chlorophyll distribution are, in most cases, consistent with the DFe alteration due to the $\text{PFe}_{\text{Inorg}}$ (see Fig. 4e & section 3.2).

Figure 8 focuses more specifically on three transects in contrasted regions of the world's ocean and highlights how their surface chlorophyll concentrations vary according to the addition of DFe, $\text{PFe}_{\text{Inorg}}$ and their parameterizations in the model. A comparison between these surface chlorophyll concentrations and the one observed (from SeaWiFS data) is given. Our simulations produce different chlorophyll background values that are blurring the impact of the $\text{PFe}_{\text{Inorg}}$ on spatial chlorophyll distributions. Hence, we chose to normalize surface

chlorophyll concentrations by the spatially averaged annual mean (Fig. 8) over each transect.

Figures 8a and 8b are emphasizing the zonal and meridional gradients of the surface chlorophyll concentration in the equatorial Pacific. This region is characterized by a zonal transport of iron from the western Pacific sub-surface to the eastern Pacific surface by the Equatorial Under Currents (Slemons et al., 2010; Slemons et al, 2012). This iron is then brought to the surface by the equatorial upwelling in the eastern Pacific and partly fuels the phytoplankton growth. The corresponding SeaWiFS chlorophyll pattern is a steep zonal gradient centered around 170°W, which correspond to the transition between the cold tongue (cold upwelled water masses) and the oligotrophic warm pool (Fig. 8a). Then, chlorophyll observed concentrations increase mildly towards the east before a steep increase in the far eastern equatorial Pacific (east of ~120°W). East of the international date line (180°), the simulations only considering sedimentary sources of DFe (i.e. D2 and D10) display significantly weaker eastward increase of chlorophyll concentrations (actually, almost constant concentration from 180° to 120°W) compared to the SeaWiFS data product. In the far east equatorial Pacific (east of 120°W), the latter simulations fail to reproduce the observed steep increase of chlorophyll concentrations.

Simulations in which $P_{FeInorg}$ has a small impact on surface DFe concentrations (i.e. simulations P_{min}^{Msink} , P_{min}^{10sink} , P_{med}^{10sink} , and P_{slem}^{10sink} ; see table 4) because of a relative high $P_{FeInorg}$ loss by sinking (and, for P_{min}^{Msink} a median sinking velocity but a weak dissolution rate), display similar features than the simulations taking into account only DFe concentrations. They underestimate the west-to-east surface chlorophyll gradient. On the contrary, simulations with the highest DFe inventories at the surface and in the sub-surface (P_{min}^{Nosink} and P_{med}^{Nosink}), due to relatively weak dissolution rates and a zero $P_{FeInorg}$ sinking speed, do not represent the steep chlorophyll increases near 170°E and east of 120°W. Those simulations also overestimate the west-to-east chlorophyll increase between 180° and 120°W. The simulations that perform the best in representing the surface chlorophyll west-to-east concentrations are those characterized by relatively high DFe surface inventory as well as relatively low sub-surface DFe inventory: P_{med}^{Msink} , P_{slem}^{Nosink} and P_{slem}^{Msink} .

The latitudinal structure (at 130°W) of the observed equatorial Pacific (Fig 8b) surface chlorophyll concentrations displays a marked maximum centered around the equator with a steeper decrease to the north than to the south.

Simulations that only account for a DFe sediment source underestimate the equatorial maximum and the chlorophyll drop north and south the equator resulting in an almost flat curve for the D2 simulated chlorophyll. D10 simulates a higher equatorial maximum but still underestimates the north and south chlorophyll decrease. As for the zonal gradient, simulations P_{\min}^{Msink} , $P_{\min}^{10\text{sink}}$ and $P_{\text{med}}^{10\text{sink}}$ display chlorophyll concentrations close to D2, while $P_{\text{slem}}^{10\text{sink}}$ simulated chlorophyll is closer to D10. Conversely, P_{\min}^{Nosink} and $P_{\text{med}}^{\text{Nosink}}$ simulations strongly overestimate the equatorial chlorophyll maximum and the northernmost surface chlorophyll decrease. Finally, the simulations $P_{\text{med}}^{\text{Msink}}$, $P_{\text{slem}}^{\text{Nosink}}$ and $P_{\text{slem}}^{\text{Msink}}$ are able to better represent the observed marked maximum at the equator. This higher biomass of phytoplankton then deplete faster the nitrogen concentrations in the eastern Pacific equatorial region, leading to a lower meridional spread visible on figure 8b as the north and south chlorophyll drop (also noticeable on figure 7b).

In the Southern Ocean, we focused on the island mass effect produced by the Kerguelen archipelago. Indeed, the satellite surface chlorophyll data are displaying a chlorophyll plume downstream of the archipelago (Fig. 7a & 8c) and iron fertilization has been invoked to explain such a remarkable feature (e.g. Blain et al., 2007). In this case, all our simulations are significantly overestimating the observed downstream chlorophyll decrease. In agreement with results found in the equatorial Pacific, simulations P_{\min}^{Msink} , $P_{\min}^{10\text{sink}}$, $P_{\text{med}}^{10\text{sink}}$, and $P_{\text{slem}}^{10\text{sink}}$ (characterized with low surface DFe inventories; see table 4) are overestimating the most the chlorophyll west-to-east decrease with concentrations close to the D2 and D10 simulations. A second group of simulations regroups $P_{\text{med}}^{\text{Msink}}$, $P_{\text{slem}}^{\text{Nosink}}$ and $P_{\text{slem}}^{\text{Msink}}$. This latter group does represent a weaker downstream chlorophyll decrease, closer to the observed one. However, the best fit is obtained by simulations P_{\min}^{Nosink} and $P_{\text{med}}^{\text{Nosink}}$ that are representing too steep chlorophyll gradients in the equatorial Pacific (Fig. 8a,b and c).

In the Atlantic ocean we looked at the zonal gradient of chlorophyll near 43°S which corresponds to a strong zonal advection from the south American coast to the eastern Africa (Fig. 4e). Observed chlorophyll concentrations display a marked maximum adjacent to the coast followed by a steep decrease from the coast to 53°W (Fig. 8d). East of 53°W, chlorophyll concentrations decrease slowly with an almost linear trend. Here, the simulations that take only DFe as sedimentary sources do a better job at representing the steep decrease chlorophyll west of 53°W while they are overestimating the chlorophyll zonal

decrease east of this longitude. As for other plots in Figure 8, P_{\min}^{Msink} , P_{\min}^{10sink} , $P_{\text{med}}^{\text{10sink}}$, and $P_{\text{slem}}^{\text{10sink}}$ simulate similar chlorophyll decrease than D2 and D10. Conversely, the chlorophyll decreases simulated in P_{\min}^{Nosink} and $P_{\text{med}}^{\text{Nosink}}$ are too weak either west or east of 53°W . Finally, $P_{\text{med}}^{\text{Msink}}$, $P_{\text{slem}}^{\text{Nosink}}$ and $P_{\text{slem}}^{\text{Msink}}$ are also displaying a slightly weaker than observed decrease in chlorophyll concentrations near the coast but they produce a more realistic zonal decrease in chlorophyll concentrations east of 53°W (the best fit to the observations being $P_{\text{med}}^{\text{Msink}}$).

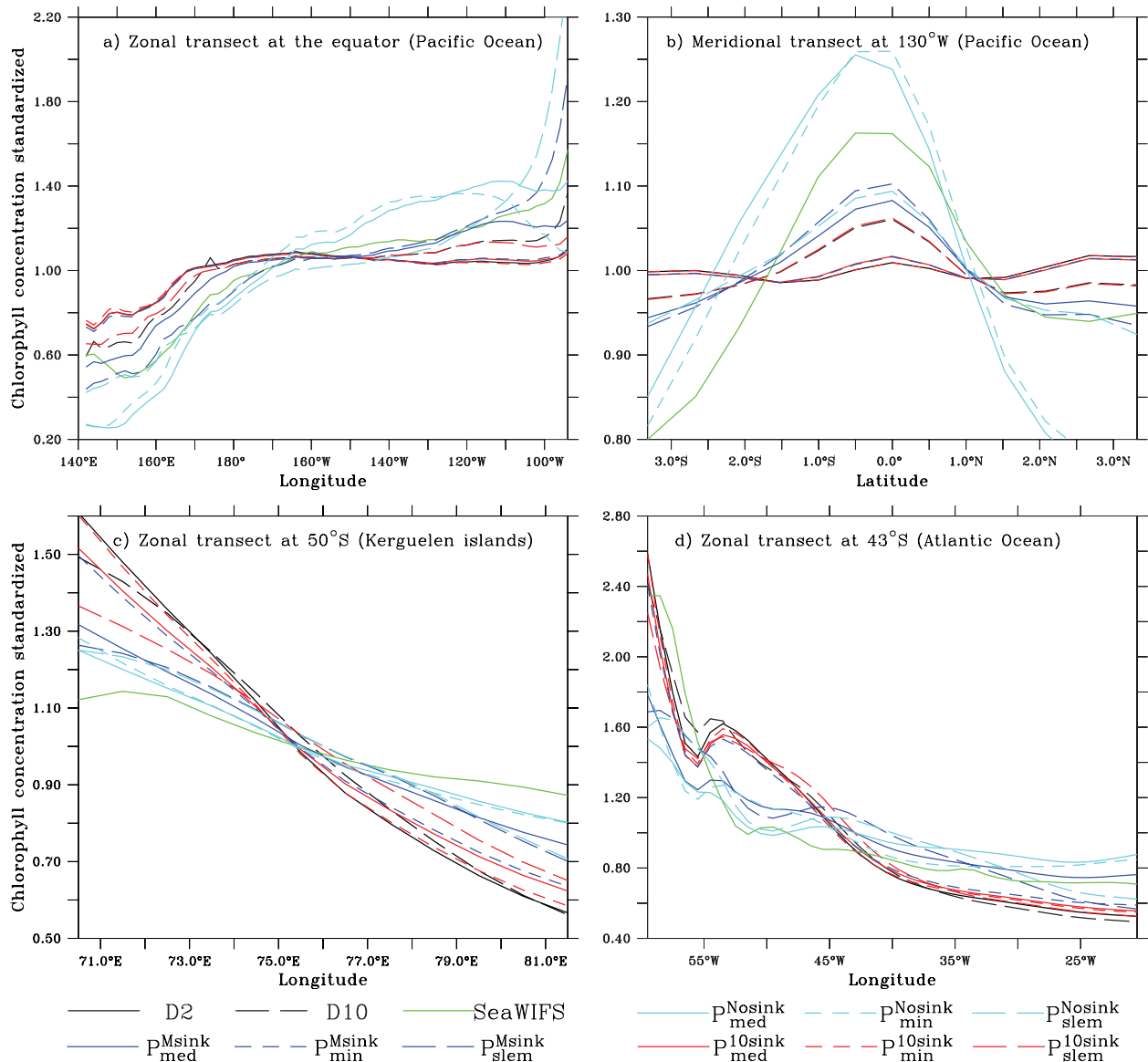


Figure 8: Annually averaged surface chlorophyll concentrations standardized by the spatially averaged annual mean chlorophyll concentrations along (a) a zonal transect at the equator in the Pacific Ocean (averaged from 1°N to 1°S), (b) a meridional transect at 130°W , (c) a zonal

transect at the latitude of the Kerguelen islands ($\sim 50^\circ\text{S}$) and (d) a zonal transect at 43°S in the Atlantic ocean. Transects are represented by the black lines on Figure 8a.

A common impact of $\text{PFe}_{\text{Inorg}}$ is then to change the spatial distribution of the phytoplankton biomass (diagnosed by the chlorophyll concentrations) in regions known to be iron limited (Fig. 7b). A sediment source of $\text{PFe}_{\text{Inorg}}$ is able to significantly change the coast to open ocean gradient as well as the Pacific equatorial upwelling meridional gradient in surface phytoplankton biomasses. All simulations considering only the DFe sediment source fail to simulate adequately those gradients (Fig. 8) while our simulations $\mathbf{P}_{\text{med}}^{\text{Msink}}$, $\mathbf{P}_{\text{slem}}^{\text{Nosink}}$ and $\mathbf{P}_{\text{slem}}^{\text{Msink}}$ consistently improve the comparison to observations.

4. Conclusions and perspectives

This first global modeling study is intended to document the potential impacts on dissolved iron and phytoplankton biomasses of an iron compartment increasingly considered as a key player in the ocean iron cycle but yet overlooked in biogeochemical models: the inorganic particulate iron of sedimentary origin ($\text{PFe}_{\text{Inorg}}$). In our study, we tested an increase of the dissolved iron source from sediments against an alternative: an iron source from the sediments that adds inorganic particulate iron to the dissolved one. Our results show that increasing the dissolved iron source by 5-fold is less significant (see Table 3 and fig. 4) in terms of surface and sub-surface impacts on the global inventory of dissolved iron than a change in the phase of the iron released by the sediments (i.e. particulate phase rather than dissolved). In turn, these results reflect on the surface phytoplankton biomasses, that are most impacted by the addition of a particulate iron source (Fig. 7, 8 and 9) than increasing the dissolved one. Figure 9 shows that, contrary to an addition of $\text{PFe}_{\text{Inorg}}$, an increase of the sediment flux of dissolved iron only marginally changes the limitation patterns of the primary producers (Fig. 9a and 9b).

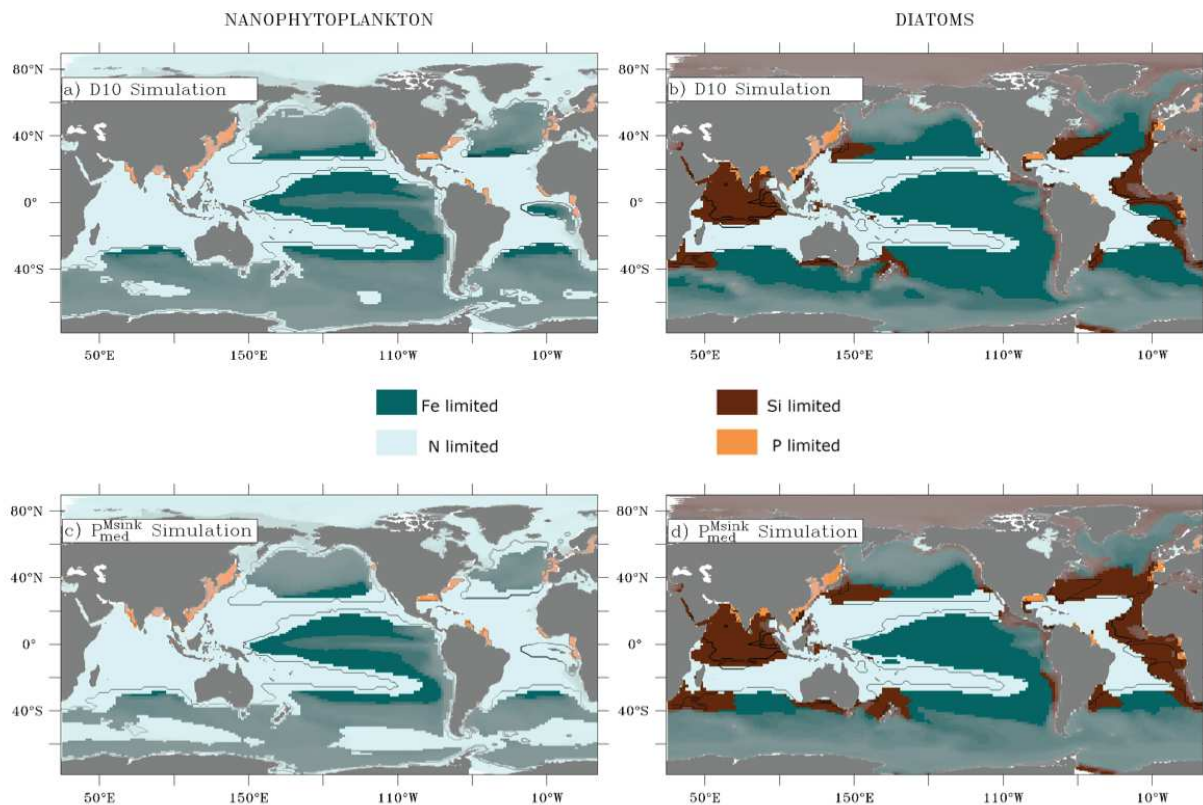


Figure 9: Limitation patterns of the surface nanophytoplankton growth during the boreal (North Hemisphere) and Southern (South Hemisphere) summer for (a) D10 and (c) $P_{med}^{M_{sink}}$. (b) and (d), same as (a) and (c) but for limitation of the diatoms growth. Contours in (a), (b), (c), (d) delineate the same limitation regions but for D2. Shades of grey are given as an indicator of the level of total nutrients limitation (i.e. no shading = nutrient limited, dark grey = not nutrient limited).

These modeling results have been obtained using the most reasonable set of values for the model parameters. However, as our knowledge of this iron compartment is still relatively superficial, our modeling exercise relies on simplistic and poorly constrained parameterizations. Indeed, our simple model does represent one source and two sinks, being the dissolution and the sinking of the PFe_{Inorg} . Our first modeling approach does not take into account the aggregation that has been shown to partially package small iron particles into large aggregates in productive surface waters (Ohnemus and Lam, 2015) and therefore may increase the mean vertical sinking speed of the PFe_{Inorg} . Our sensitivity tests using fast sinking PFe_{Inorg} are only partly addressing this process. Indeed, large aggregates have also been shown to break-up in sub-surface waters. Faster sinking due to aggregation in surface may result in low PFe_{Inorg} in surface ocean that should reflect on surface DFe. Low PFe_{Inorg} concentrations will then reach convergence zones and hence sub-surface water masses. In other

hand, fast sinking in surface with slow sinking in sub-surface (related to de-aggregation) may drive an increase of PFe_{Inorg} in sub-surface. Those two latter compensating processes do not have the same spatial imprint and spatial decoupling may affect the spatial patterns of the PFe_{Inorg} impact on DFe and biological production. Therefore, a parameterization of the vertical sinking speed that depends on biological productivity and depth may be needed in next PFe_{Inorg} modelisation exercise. Another process that should be included in future studies would be an increased scavenging that an increased load of inorganic particles may generate in coastal waters. Indeed, iron oxyhydroxides particles are known for their high capacity of scavenging dissolved iron (Lam & Marchal, 2015; R. Raiswell & Anderson, 2005). Finally, the spatial and temporal variability of the sediment source, linked to the ocean dynamics, is not yet included in our modeling exercise.

Nevertheless, this simple parameterization relies on the very limited set of observations and laboratory experiments (Cheize et al., 2019) that are available and that can be used to constrain the model parameters. A noticeable assumption in our simulations is to set the dissolution rate to a constant and globally uniform value. Regional differences in the dominant types of sediment (Dutkiewicz et al., 2016) make this assumption very unlikely, as Cheize et al. (2019) demonstrated differences in the dissolution kinetics of three types of sediment from very close locations (i.e. Kerguelen islands, Fig. 3). One way to improve our parameterization would be to use regional dissolution rates. It would require to simulate several lithogenic iron compartments each from one type sediments and with distinctive dissolution rates. Characterization of the dissolution rates for each types of sediment present at global scale would then need to be gathered from experiments that have yet to take place. Moreover, the dependence of those dissolution rates to abiotic (e.g. light, temperature) and biotic (bacterial activity) environmental factors have to be assessed in order to refine the model. Indeed, those processes may explain the differences between the slow dissolution rates derived from the experimental data and the higher indirect estimation computed from in-situ observations in Slemons et al. (2012). This study does not aim at improving, at this stage of our knowledge, the simulated dissolved iron distribution through the addition of a PFe_{Inorg} compartment. Such a validation would require a global database distinguishing and quantifying for each sample the particulate iron from different origins (eolian, hydrothermal, sedimentary or biogenic). These informations are needed to provide a good comparison of the overall concentration of particulate iron that may result from a wrong combination of iron particles of different origins.

Moreover, the PISCES global model has been optimized toward observations, without any $\text{PFe}_{\text{Inorg}}$, for more than a decade. Therefore, the addition of a $\text{PFe}_{\text{Inorg}}$ compartment, that we know from observations are missing, will necessitate some future calibration in order to improve the model performance. Finally, the lack of observations is an obvious concluding remark but is nonetheless crucial concerning the iron distribution in the ocean. Moreover, *in-situ* observations alone are not sufficient to improve our understanding of the iron cycle and its impact on biogeochemical cycles. Therefore, the authors of this present study stress the need of tailored lab experiments designed in close collaboration between observationalists and modelers.

Acknowledgments, Samples, and Data

This work was supported by the CNRS LEFE-CYBER MOBIDIC, the ANR-BIIM (ANR-18-CE01-0006-01) as well as by the LabexMER (ANR-10-LABX-19-01) projects. The present work was also supported by the Instituto Milenio de Oceanografía (IMO-Chile), funded by the Iniciativa Científica Milenio (ICM-Chile), and by FONDECYT Project 11160801 for P.A. Auger. Models outputs used in this study are available at <http://data.umr-lops.fr/pub/Iron/PFEI>.

References

- Abadie, C., Lacan, F., Radic, A., Pradoux, C., & Poitrasson, F. (2017). Iron isotopes reveal distinct dissolved iron sources and pathways in the intermediate versus deep Southern Ocean. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *114*(5), 858–863. <https://doi.org/10.1073/pnas.1603107114>
- Annett, A. L., Fitzsimmons, J. N., Séguret, M. J. M., Lagerström, M., Meredith, M. P., Schofield, O., & Sherrell, R. M. (2017). Controls on dissolved and particulate iron distributions in surface waters of the Western Antarctic Peninsula shelf. *Marine Chemistry*, *196*, 81–97. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2017.06.004>
- Archer, D. E., & Johnson, K. (2000). A model of the iron cycle in the ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, *14*(1), 269–279. [https://doi.org/10.1002/\(ISSN\)1944-9224](https://doi.org/10.1002/(ISSN)1944-9224)
- Aumont, O., & Bopp, L. (2006). Globalizing results from ocean in situ iron fertilization studies. *Global Biogeochem. Cycles*, *20*. <https://doi.org/10.1029/2005GB002591>
- Aumont, O., Ethé, C., Tagliabue, A., Bopp, L., & Gehlen, M. (2015). PISCES-v2: an ocean biogeochemical model for carbon and ecosystem studies. *Geoscientific Model Development*, *8*(8), 2465–2513. <https://doi.org/10.5194/gmd-8-2465-2015>
- Borrione, I., Aumont, O., Nielsdóttir, M. C., & Schlitzer, R. (2014). Sedimentary and atmospheric sources of iron around South Georgia, Southern Ocean: A modelling perspective. *Biogeosciences*, *11*(7), 1981–2001. <https://doi.org/10.5194/bg-11-1981-2014>
- Bowie, A. R., Van Der Merwe, P., Quéroué, F., Trull, T., Fourquez, M., Planchon, F., et al. (2015). Iron budgets for three distinct biogeochemical sites around the Kerguelen Archipelago (Southern Ocean) during the natural fertilisation study, KEOPS-2. *Biogeosciences*, *12*(14), 4421–4445. <https://doi.org/10.5194/bg-12-4421-2015>
- Boyd, P. W., & Ellwood, M. J. (2010). The biogeochemical cycle of iron in the ocean. *Nature Geoscience*, *3*(10), 675–682. <https://doi.org/10.1038/ngeo964>

- Buesseler, K. O., Andrews, J. E., Pike, S. M., & Charette, M. A. (2004). The Effects of Iron Fertilization on Carbon Sequestration in the Southern Ocean. *Science*, *304*(5669), 414–417. <https://doi.org/10.1126/science.1086895>
- Charette, M. A., Gonneea, M. E., Morris, P. J., Statham, P., Fones, G., Planquette, H., et al. (2007). Radium isotopes as tracers of iron sources fueling a Southern Ocean phytoplankton bloom. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, *54*(18–20), 1989–1998. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2007.06.003>
- Chase, Z., Hales, B., Cowles, T., Schwartz, R., & van Geen, A. (2005). Distribution and variability of iron input to Oregon coastal waters during the upwelling season. *Journal of Geophysical Research C: Oceans*, *110*(10), 1–14. <https://doi.org/10.1029/2004JC002590>
- Cheize, M., Planquette, H. F., Fitzsimmons, J. N., Pelleter, E., Sherrell, R. M., Lambert, C., et al. (2019). Contribution of resuspended sedimentary particles to dissolved iron and manganese in the ocean: An experimental study. *Chemical Geology*, 1–27. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.10.003>
- Croot, P. L., & Hunter, K. A. (1998). Trace metal distributions across the continental shelf near Otago Peninsula, New Zealand. *Marine Chemistry*, *62*(3–4), 185–201. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(98\)00036-X](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(98)00036-X)
- Da Cunha, L. C., & Buitenhuis, E. T. (2013). Riverine influence on the tropical atlantic ocean biogeochemistry. *Biogeosciences*, *10*(10), 6357–6373. <https://doi.org/10.5194/bg-10-6357-2013>
- Dale, A. W., Nickelsen, L., Scholz, F., Hensen, C., Oschlies, A., & Wallmann, K. (2015). A revised global estimate of dissolved iron fluxes from marine sediments. *Global Biogeochemical Cycles*, *29*(5), 691–707. <https://doi.org/10.1002/2014GB005017>
- Doty, M. S., & Oguri, M. (1956). The island mass effect. *ICES Journal of Marine Science*, *22*(1), 33–37. <https://doi.org/10.1093/icesjms/22.1.33>
- Dutkiewicz, A., O’Callaghan, S., & Müller, R. D. (2016). Controls on the distribution of deep-sea sediments. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, *17*(8), 3075–3098. <https://doi.org/10.1002/2016GC006428>
- Dutkiewicz, S., Follows, M. J., & Parekh, P. (2005). Interactions of the iron and phosphorus cycles: A three-dimensional model study. *Global Biogeochemical Cycles*, *19*(1), 1–22. <https://doi.org/10.1029/2004GB002342>
- Elrod, V. A., Berelson, W. M., Coale, K. H., & Johnson, K. S. (2004). The flux of iron from continental shelf sediments: A missing source for global budgets. *Geophysical Research Letters*, *31*(12). <https://doi.org/10.1029/2004GL020216>
- Elrod, V. A., Berelson, W. M., Coale, K. H., Johnson, K. S., Berelson, W. M., Coale, K. H., & Johnson, K. S. (2004). The flux of iron from continental shelf sediments: A missing source for global budgets. *Geophys. Res. Lett.*, *31*. <https://doi.org/10.1029/2004GL020216>
- Garcia, H. E., Locarnini, R. A., Boyer, T. P., Antonov, J. I., Bara-nova, O. K., Zweng, M. M., and Johnson, D. R. (2010). World Ocean Atlas 2009, Volume 4: Nutrients (Phosphate, Nitrate, Silicate), US Government Printing Office, Washington, DC. *Noaa Atlas Nesdis 71st Edn*, 398 pp.
- Geider, R. J., & La Roche, J. (1994). The role of iron in phytoplankton photosynthesis, and the potential for iron-limitation of primary productivity in the sea. *Photosynthesis Research*, *39*(3), 275–301. <https://doi.org/10.1007/BF00014588>
- Geider, R. J., MacIntyre, H. L., & Kana, T. M. (1997). Dynamic model of phytoplankton growth and acclimation: Responses of the balanced growth rate and the chlorophyll a:carbon ratio to light, nutrient-limitation and temperature. *Marine Ecology Progress Series*, *148*(1–3), 187–200. <https://doi.org/10.3354/meps148187>
- Gledhiir, M., & Buck, K. N. (2012). The organic complexation of iron in the marine environment: A review. *Frontiers in Microbiology*, *3*(FEB). <https://doi.org/10.3389/fmicb.2012.00069>

- Gorgues, T., Menkes, C., Aumont, O., Slemmons, L., & Murray, J. (2009). The iron phases, a crucial factor for the biomass variability in the Pacific HNLC region?
- Gorgues, T., Menkes, C., Slemmons, L., Aumont, O., Dandonneau, Y., Radenac, M. H., et al. (2010). Revisiting the La Niña 1998 phytoplankton blooms in the equatorial Pacific. *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 57(4), 567–576. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2009.12.008>
- Gourain, A., Planquette, H., Cheize, M., & Lemaitre, N. (2018). Inputs and processes affecting the distribution of particulate iron in the North Atlantic along the GEOVIDE (GEOTRACES GA01) section. *Biogeosciences Discussions*, (May), 1–42. <https://doi.org/10.5194/bg-2018-234>
- Hare, C. E., DiTullio, G. R., Trick, C. G., Wilhelm, S. W., Bruland, K. W., Rue, E. L., & Hutchins, D. A. (2005). Phytoplankton community structure changes following simulated upwelled iron inputs in the Peru upwelling region. *Aquatic Microbial Ecology*, 38(3), 269–282. <https://doi.org/10.3354/ame038269>
- Homoky, W. B., John, S. G., Conway, T. M., & Mills, R. A. (2013). Distinct iron isotopic signatures and supply from marine sediment dissolution. *Nature Communications*, 4(1), 2143. <https://doi.org/10.1038/ncomms3143>
- Honeyman, B. D., & Santschi, P. H. (1989). A Brownian-pumping model for oceanic trace metal scavenging: Evidence from Th isotopes. *Journal of Marine Research*, 47(4), 951–992. <https://doi.org/10.1357/002224089785076091>
- Hutchins, D. A., Hare, C. E., Weaver, R. S., Zhang, Y., Firme, G. F., DiTullio, G. R., et al. (2002). Phytoplankton iron limitation in the Humboldt Current and Peru Upwelling. *Limnology and Oceanography*, 47(4), 997–1011. Retrieved from <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.4319/lo.2002.47.4.0997/full>
- Jeandel, C., & Oelkers, E. H. (2015, February). The influence of terrigenous particulate material dissolution on ocean chemistry and global element cycles. *Chemical Geology*. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.12.001>
- Jeandel, C., Peucker-Ehrenbrink, B., Jones, M. T., Pearce, C. R., Oelkers, E. H., Godderis, Y., et al. (2011). Ocean margins: The missing term in oceanic element budgets? *Eos*, 92(26), 217–224. <https://doi.org/10.1029/2011EO260001>
- Jickells, T. D. (2005). Global Iron Connections Between Desert Dust, Ocean Biogeochemistry, and Climate. *Science*, 308(5718), 67–71. <https://doi.org/10.1126/science.1105959>
- Johnson, K. S., Gordon, R. M., & Coale, K. H. (1997). What controls dissolved iron concentrations in the world ocean? *Marine Chemistry*, 57(3–4), 137–161. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(97\)00043-1](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(97)00043-1)
- Johnson, K. S., Chavez, F. P., & Friederich, G. E. (1999). Continental-shelf sediment as a primary source of iron for coastal phytoplankton The availability of iron, an essential nutrient, controls rates of phytoplankton primary productivity in the open-ocean, upwelling ecosystems of the equatorial Pacific. Retrieved from https://www3.mbari.org/chemsensor/papers/johnson_cont_shelf_fe.pdf
- Labatut, M., Lacan, F., Pradoux, C., Chmeleff, J., Radic, A., Murray, J. W., et al. (2014). Iron sources and dissolved-particulate interactions in the seawater of the Western Equatorial Pacific, iron isotope perspectives. *Global Biogeochemical Cycles*, 28(10), 1044–1065. <https://doi.org/10.1002/2014GB004928>
- Lam, P. J., & Bishop, J. K. B. (2008). The continental margin is a key source of iron to the HNLC North Pacific Ocean. *Geophysical Research Letters*, 35(7), n/a–n/a. <https://doi.org/10.1029/2008GL033294>
- Lam, P. J., & Marchal, O. (2015). Insights into Particle Cycling from Thorium and Particle Data. *Annual Review of Marine Science*, 7(1), 159–184. <https://doi.org/10.1146/annurev-marine-010814-015623>

- Lam, P. J., Bishop, J. K. B., Henning, C. C., Marcus, M. A., Waychunas, G. A., & Fung, I. Y. (2006). Wintertime phytoplankton bloom in the subarctic Pacific supported by continental margin iron. *Global Biogeochemical Cycles*, *20*(1).
<https://doi.org/10.1029/2005GB002557>
- Lam, P. J., Ohnemus, D. C., & Marcus, M. A. (2012). The speciation of marine particulate iron adjacent to active and passive continental margins. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *80*, 108–124. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.11.044>
- Madec, G. (2008). NEMO Ocean Engine”, Note du Pôle de Modélisation 27, Institut Pierre-Simon Laplace (IPSL), France, (27).
- Middelburg, J. J., Soetaert, K., Herman, P. M. J., & Heip, C. H. R. (1996). Denitrification in marine sediments: A model study. *Global Biogeochemical Cycles*, *10*(4), 661–673.
<https://doi.org/10.1029/96GB02562>
- Milne, A., Schlosser, C., Wake, B. D., Achterberg, E. P., Chance, R., Baker, A. R., et al. (2017). Particulate phases are key in controlling dissolved iron concentrations in the (sub)tropical North Atlantic: Particulate Phases Control dFe. *Geophysical Research Letters*.
<https://doi.org/10.1002/2016GL072314>
- Moore, C. M., Mills, M. M., Arrigo, K. R., Berman-Frank, I., Bopp, L., Boyd, P. W., et al. (2013). Processes and patterns of oceanic nutrient limitation. *Nature Geoscience*, *6*(9), 701–710. <https://doi.org/10.1038/ngeo1765>
- Moore, J. K., & Braucher, O. (2008). Sedimentary and mineral dust sources of dissolved iron to the world ocean. *Biogeosciences*, *5*(3), 631. Retrieved from www.biogeosciences.net/5/631/2008/
- Moore, J. K., Doney, S. C., Glover, D. M., & Fung, I. Y. (2002). Iron cycling and nutrient-limitation patterns in surface waters of the world ocean. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, *49*(1–3), 463–507. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(01\)00109-6](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(01)00109-6)
- Moore, J. K., Doney, S. C., & Lindsay, K. (2004). Upper ocean ecosystem dynamics and iron cycling in a global three-dimensional model. *Global Biogeochemical Cycles*.
<https://doi.org/10.1029/2004GB002220>
- Ohnemus, D. C., & Lam, P. J. (2015). Cycling of lithogenic marine particles in the US GEOTRACES North Atlantic transect. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, *116*, 283–302. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2014.11.019>
- Orr, J. C. (1999). On ocean carbon-cycle model comparison. *Tellus, Series B: Chemical and Physical Meteorology*, *51*(2), 509–510. <https://doi.org/10.3402/tellusb.v51i2.16334>
- Parekh Payal, Michael J. Follows, E. B. (2004). Modeling the global ocean iron cycle. *Global Biogeochemical Cycles*, *18*(1), 1–16. <https://doi.org/10.1029/2003GB002061>
- Planquette, H., & Sherrell, R. M. (2012). Sampling for particulate trace element determination using water sampling bottles: Methodology and comparison to in situ pumps. *Limnology and Oceanography: Methods*, *10*(5), 367–388.
<https://doi.org/10.4319/lom.2012.10.367>
- Planquette, H., Statham, P. J., Fones, G. R., Charette, M. A., Moore, C. M., Salter, I., et al. (2007). Dissolved iron in the vicinity of the Crozet Islands, Southern Ocean. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, *54*(18–20), 1999–2019.
<https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2007.06.019>
- Planquette, H., Fones, G. R., Statham, P. J., & Morris, P. J. (2009). Origin of iron and aluminium in large particles (> 53 µm) in the Crozet region, Southern Ocean. *Marine Chemistry*, *115*(1–2), 31–42. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2009.06.002>
- Planquette, H., Sanders, R. R., Statham, P. J., Morris, P. J., & Fones, G. R. (2011). Fluxes of particulate iron from the upper ocean around the Crozet Islands: A naturally iron-fertilized environment in the Southern Ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, *25*(2), n/a–n/a.
<https://doi.org/10.1029/2010GB003789>

- Planquette, H., Sherrell, R. M., Stammerjohn, S., & Field, M. P. (2013). Particulate iron delivery to the water column of the Amundsen Sea, Antarctica. *Marine Chemistry*, *153*, 15–30. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2013.04.006>
- Raiswell, R., & Anderson, T. F. (2005). Reactive iron enrichment in sediments deposited beneath euxinic bottom waters: constraints on supply by shelf recycling. *Geological Society, London, Special Publications*, *248*(1), 179–194. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2005.248.01.10>
- Raiswell, R., & Canfield, D. E. (2012). The Iron Biogeochemical Cycle Past and Present. *Geochemical Perspectives*, *1*(1), 1–220. <https://doi.org/10.7185/geochempersp.1.1>
- Slemons, L., Gorgues, T., Aumont, O., Menkes, C., & Murray, J. W. (2009). Biogeochemical impact of a model western iron source in the Pacific Equatorial Undercurrent. *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, *56*(12), 2115–2128. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2009.08.005>
- Slemons, L., Paul, B., Resing, J., & Murray, J. W. (2012). Particulate iron, aluminum, and manganese in the Pacific equatorial undercurrent and low latitude western boundary current sources. *Marine Chemistry*, *142–144*, 54–67. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2012.08.003>
- Smetacek, V., Klaas, C., Strass, V. H., Assmy, P., Montresor, M., Cisewski, B., et al. (2012). Deep carbon export from a Southern Ocean iron-fertilized diatom bloom. *Nature*, *487*(7407), 313–319. <https://doi.org/10.1038/nature11229>
- Tagliabue, A., Bopp, L., Aumont, O., & Arrigo, K. R. (2009). Influence of light and temperature on the marine iron cycle: From theoretical to global modeling. *Global Biogeochemical Cycles*, *23*(2). <https://doi.org/10.1029/2008GB003214>
- Tagliabue, A., Bopp, L., Dutay, J. C., Bowie, A. R., Chever, F., Jean-Baptiste, P., et al. (2010). Hydrothermal contribution to the oceanic dissolved iron inventory. *Nature Geoscience*, *3*(4), 252–256. <https://doi.org/10.1038/ngeo818>
- Tagliabue, A., Mtshali, T., Aumont, O., Bowie, A. R., Klunder, M. B., Roychoudhury, A. N., & Swart, S. (2012). A global compilation of dissolved iron measurements: focus on distributions and processes in the Southern Ocean. *Biogeosciences*, *9*(19), 2333–2349. <https://doi.org/10.5194/bg-9-2333-2012>
- Tagliabue, A., Williams, R. G., Rogan, N., Achterberg, E. P., & Boyd, P. W. (2014). A ventilation-based framework to explain the regeneration-scavenging balance of iron in the ocean. *Geophysical Research Letters*, *41*(20), 7227–7236. <https://doi.org/10.1002/2014GL061066>
- Tagliabue, A., Aumont, O., Death, R., Dunne, J. P., Dutkiewicz, S., Galbraith, E., et al. (2016). How well do global ocean biogeochemistry models simulate dissolved iron distributions? *Global Biogeochemical Cycles*, *30*(2), 149–174. <https://doi.org/10.1002/2015GB005289>
- Van Der Merwe, P., Bowie, A. R., Quéroué, F., Armand, L., Blain, S., Chever, F., et al. (2015). Sourcing the iron in the naturally fertilised bloom around the Kerguelen Plateau: Particulate trace metal dynamics. *Biogeosciences*, *12*(3), 739–755. <https://doi.org/10.5194/bg-12-739-2015>
- Ye, Y., Völker, C., and Wolf-Gladrow, D. A. (2009). A model of Fe speciation and biogeochemistry at the Tropical Eastern North Atlantic Time-Series Observatory site, 2041–2061. <https://doi.org/10.5194/bg-6-2041-2009>

Chapitre 4

Conclusion et perspectives

*Il faut être prêt à se débarrasser de la vie qu'on
a prévue pour avoir la vie qui nous attend*

Joseph Cambell

*Vis chaque matin comme s'il était le premier
Et laisse au passé ses remords et méfaits
Vis chaque soir comme s'il était le dernier
Car nul ne sait de quoi demain sera fait*

Yasmina Khadra
L'équation africaine

1. Conclusion

Le but de ma thèse a été d'améliorer la compréhension du cycle du fer particulaire d'origine sédimentaire et ses impacts sur la pompe de carbone biologique notamment de par son impact sur la production biologique. Pour se faire, j'ai implémenté **pour la première fois une source explicite de fer lithogénique (abiotique) et de documenter son impact potentiel sur la distribution du fer dissous et sur celle de la biomasse phytoplanctonique.**

Cette thèse a notamment été motivée par le fait que des blooms récurrents ont été associés à la source de fer sédimentaire près des îles dans les zones HNLC (Perissinotto et al., 1992 ; Martin et al., 1994 ; de Baar et al., 1995 ; Blain et al., 2001 ; Planquette et al., 2007 ; Pollard et al., 2009). De plus, des estimations du budget en éléments nutritifs et quelques expériences d'incubation ont suggéré qu'au moins une partie du pFe pourrait être transformée en fer biodisponible par reminéralisation (Frew et al., 2006 ; Hurst and Bruland, 2007 ; Chase et al., 2007). Peu d'études expérimentales ont été menées afin d'étudier les processus de libération de fer dissous par ces particules qu'elles soient issues des poussières désertiques ou des sédiments (par exemple : Sedwick et al., 2007 ; Wagener et al., 2008 ; Wagener et al., 2010 ; Baker and Croot, 2010 ; Cheize et al., 2019) et, **à ma connaissance, aucune étude en modélisation n'a été jusqu'à présent réalisée en ce qui concerne la source sédimentaire avant cette thèse.**

Mon travail de thèse s'est matérialisé par l'ajout d'un compartiment de fer particulaire dans le modèle PISCES dont le flux provient exclusivement des sédiments et qui n'interagit pas directement avec les organismes.

Dans un premier temps, il a été nécessaire de déterminer un flux de pFe inorganique sédimentaire (pFe_{sed}). En l'absence de documentations à ce sujet, un flux maximum de pFe_{sed} quatre fois supérieur à celui de DFe a été choisi afin de représenter le rapport pFe/DFe qu'on peut observer près des côtes (donc celui des régions sources) (FIGURE 4-1). De plus, afin de représenter une remise en

suspension plus importante, donc un flux plus intense, en surface/subsurface qu'au fond, du fait de l'intensité des courants, le flux a été paramétré pour être donc variable en fonction de la profondeur selon le même schéma utilisé pour la source sédimentaire de DFe.

Deux tests ont été effectués sur la sensibilité du modèle à la source. Le premier test a été de doubler le flux de pFe_{sed} selon la même paramétrisation que la simulation P_{med}^{Msink} . Le modèle a révélé une faible sensibilité à l'intensité de la source. En effet, seule une augmentation des concentrations en fer dissous et une augmentation générale de la chlorophylle ont été observées, comme il est prévisible lors de l'augmentation d'une source de fer. Le second test consistait à restreindre la zone source qu'aux 150 premiers mètres. L'absence de différence significative avec la simulation de référence P_{med}^{Msink} suggère que l'effet du pFe est principalement lié à son flux issu des sédiments sur les 150 premiers mètres de la colonne d'eau. Les tests présentés au Chapitre 2 ont permis de concentrer les efforts sur deux paramètres dans le modèle biogéochimique PISCES qui peuvent faire varier la concentration du pFe, à savoir, la vitesse de chute et le taux de dissolution. En définitive, la comparaison de deux simulations à apports égaux de fer sédimentaire mais dont le flux est découplé sous une forme dissoute et particulaire dans l'une des simulations tandis que l'autre comporte un flux exclusivement sous forme dissoute, permet d'afficher une différence notable en termes de distribution spatiale du DFe et en termes d'impact sur la biomasse phytoplanctonique. **Nous avons montré que la distribution du fer dissous et par conséquent la distribution de la biomasse phytoplanctonique sont sensibles à la forme de fer issue des sédiments.** Cette source induit une modification de la répartition des zones de limitation par les nutriments notamment au niveau des zones HNLC et des gyres oligotrophes.

Malgré le peu de paramètres qui contraignent dans le modèle les concentrations de pFe, le modèle PISCES n'en demeure pas moins sensible. Faire varier le taux de dissolution et la vitesse de chute revient à déterminer jusqu'où la particule de fer peut être advectée horizontalement avant de se transformer en fer dissous ou d'être exportée au niveau suivant de profondeur. Malgré une vitesse de chute déduite de la loi de Stokes et donc non spécifique aux particules de fer, le modèle montre des variations en terme de concentrations de DFe selon les deux

vitesse extrême. Cela permet de documenter distinctement les répercussions de la chute d'éventuelles grosses particules et celles des petites particules qui restent en suspension et ne chutent virtuellement jamais. Ainsi, nous avons pu déterminer le devenir de ces deux tailles « extrêmes » selon leur localisation ; de la côte vers le large et de la surface à la subsurface.

Sans surprise, une forte vitesse de chute limite l'apport des particules de fer dans l'océan ouvert que ce soit en surface ou en subsurface. Ces grosses particules peuvent donc être considérées comme celles qui constituent l'essentiel du flux vertical des particules de fer (vitesse de chute de l'ordre de 100 mètres par jour) avec des temps de résidence courts (de l'ordre du jour) (Bacon et al., 1985 ; Bishop et al., 1977 ; Clegg and Whitfield, 1991 ; McCave, 1975 ; Nozaki et al., 1987). En revanche les observations montrent que ce type de particules est principalement biogénique (pelotes fécales, neiges marines, macroplancton mort et tout autre débris organiques de grande taille) (Roy-Barman and Jeandel, 2011).

Une vitesse nulle permet un transport par les courants les plus forts comme les moins intenses, ce qui induit un apport de DFe au centre des gyres en subsurface deux fois plus important en comparaison avec une vitesse de chute de 0.2 m d^{-1} , notamment en ce qui concerne les gyres nord et sud du Pacifique. Ce résultat confirme l'importance de cette source au niveau des gyres comme l'ont soulevé par exemple Johnson et al., 2003 en ce qui concerne le DFe sédimentaire.

Quant au taux de dissolution, son effet est principalement visible sur le gradient côte/large. Un fort taux de dissolution va fortement enrichir les quelques centaines de kilomètres au large des côtes mais va induire un appauvrissement des eaux de subsurface par l'action de scavenging dû à l'excès de DFe et ce, pour une vitesse de chute de 0.2 m d^{-1} . A cette même vitesse de chute, un faible taux de dissolution ne permet pas d'enrichir en fer dissous la colonne d'eau ; **la chute prédomine sur le processus de dissolution.**

2. Perspectives

Ces tests de sensibilité à la vitesse de chute et au taux de dissolution ouvrent des perspectives d'une **modélisation plus fine du cycle interne du fer**, notamment sur :

- **l'agrégation du pFe_{sed}** essentiellement dans les eaux productives (Ohnemus and Lam, 2015), qui conduit à une vitesse de chute élevée réduirait les concentrations des eaux de surface en pFe inorganique. En effet, le modèle a tendance à surestimer en surface les concentrations en fer particulaire total (biogénique + inorganique) (FIGURE 4-2).
- **le scavenging lié au pFe_{sed}** . En effet, les particules d'oxyhydroxydes de fer sont connues pour leur grande capacité à adsorber le fer dissous (Lam and Marchal, 2015 ; Raiswell and Anderson, 2005). De plus, une étude en modélisation récente a démontré l'intérêt que pouvait avoir ce processus sur la distribution du DFe . Cependant cette étude a été réalisée sur le pFe inorganique issu des poussières désertiques (Ye and Völker, 2017). Ainsi, ces deux processus conjointement pourraient affecter le ratio pFe/DFe sur lequel se base l'estimation du flux de pFe_{sed} inorganique. Il est à noter que ces processus sont réversibles ; les particules de fer lithogénique ont la capacité de se désagréger, de même, le DFe adsorbé peut également se dés-adsorber (processus pris en compte dans PISCES en ce qui concerne toutes les autres particules, à l'exception du pFe inorganique, équations 2.49-2.50). Ainsi, une cinétique de chute paramétrée en fonction de la charge en particules, de la production biologique et de la profondeur serait à prendre en compte.
- **la paramétrisation du taux de dissolution**. En effet, dans cette étude, nous avons travaillé avec l'hypothèse d'une valeur constante et globalement uniforme du taux de dissolution. Cependant, les différences régionales en termes de types de sédiments illustrées par (Dutkiewicz et al., 2016) ou les cinétiques de dissolution différentes selon les phases contenues dans les particules (e.g. Wagener et al. (2008)) nous poussent à envisager trois hypothèses afin

d'améliorer cette paramétrisation du taux de dissolution : (i) ajouter autant de compartiments de pFe_{sed} qu'il existe de types de sédiments dominants et leur attribuer le taux de dissolution qui leur correspond. Cette méthode peut être contraignante d'un point de vue expérimental et d'un point de vue modélisation. Dans un cas, il serait nécessaire d'estimer un taux de dissolution pour chaque type de sédiment selon leur provenance à l'échelle globale. Dans le second cas, le fait de rajouter plusieurs compartiments viendrait à davantage complexifier le modèle pour en réalité ne simuler qu'un unique élément chimique (ii), simuler deux compartiments de pFe_{sed} au lieu d'un seul dont l'un relativement réfractaire (ou à très faible taux de dissolution) et un second pFe_{sed} dit labile tout en attribuant à chacun un pourcentage de fer libéré (une contribution), (iii) modéliser la dissolution du fer selon une cinétique qui ne serait pas du premier ordre (cas actuel), en tenant compte de différents degrés de labilité à l'instar de la paramétrisation du POC. Toutes ces solutions nécessitent un travail de terrain ou de laboratoire en amont qui a été très peu réalisé voire inexistant à l'heure actuel. En effet, la dépendance de ces vitesses de dissolution vis-à-vis de facteurs environnementaux abiotiques (lumière, température, par exemple) et biotiques (activité bactérienne) doit être évaluée afin d'affiner le modèle, notamment en ce qui concerne la troisième possibilité. En effet, ces processus peuvent expliquer les différences entre les vitesses de dissolution lentes calculées à partir des données expérimentales et l'estimation indirecte calculée à partir d'observations *in situ* dans Slemons et al. (2012) et dont les valeurs sont supérieures.

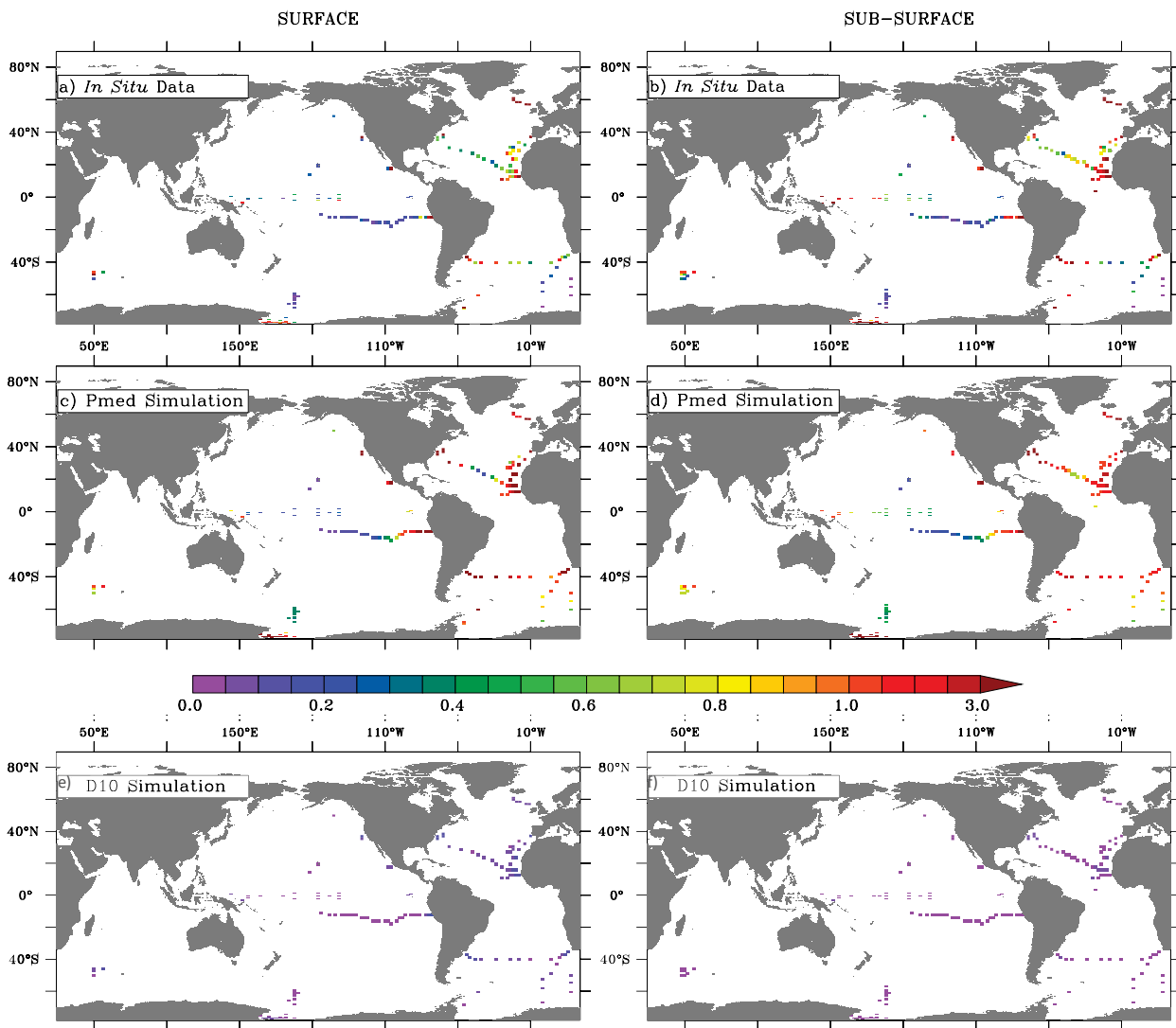


FIGURE 4–1 Concentration de fer particulaire en nM moyennée sur l’année. Les panneaux de gauche (de droite) représentent les concentrations moyennées de 0 à 100 m (entre 100 et 500 m), (a) (b) correspondent aux données *in-situ*, (c) (d) aux résultats de la simulation $P_{med}^{M_{sink}}$ sous-échantillonnés aux emplacements des données de pFe et (e) (f) similaires à (c) et (d) mais pour la simulation D10.

Par ailleurs, la couverture spatiale et temporelle des données existantes de la distribution des concentrations en pFe demeure faible, et ne permet pas une comparaison solide avec les résultats des modèles à l’échelle globale (Figures 4-1 et 4-2). Les observations disponibles aujourd’hui montrent un ratio pFe/DFe qui décroît en fonction de la profondeur à l’exception des zones de forts dépôts atmosphériques, à savoir l’Atlantique nord et près des côtes d’Afrique du Sud (Figure 4-1, a et b). Ce ratio peut varier de 0.6 mol mol⁻¹ dans la gyre subtropicale Nord Atlantique en surface, à 5 en subsurface ce qui peut être relié

à l'agrégation et au fort apport de particules par les poussières. Cependant, près des îles situées dans les zones HNLC de l'Océan Austral (e.g. Kerguelen, South Georgia) le ratio est important et du même ordre de grandeur de la surface à la subsurface. Ces zones situées loin des apports atmosphériques suggèrent qu'un apport récurrent voire continu de particules sur toute la colonne d'eau peut être à l'origine de ce ratio plus ou moins constant (il est toutefois à prendre en considération que la résolution de cette grille est de 2° dans cette zone). Cela peut être, soit le résultat d'une importante production de particules biogéniques de fer, soit l'effet d'un apport intense de fer particulaire de source sédimentaire.

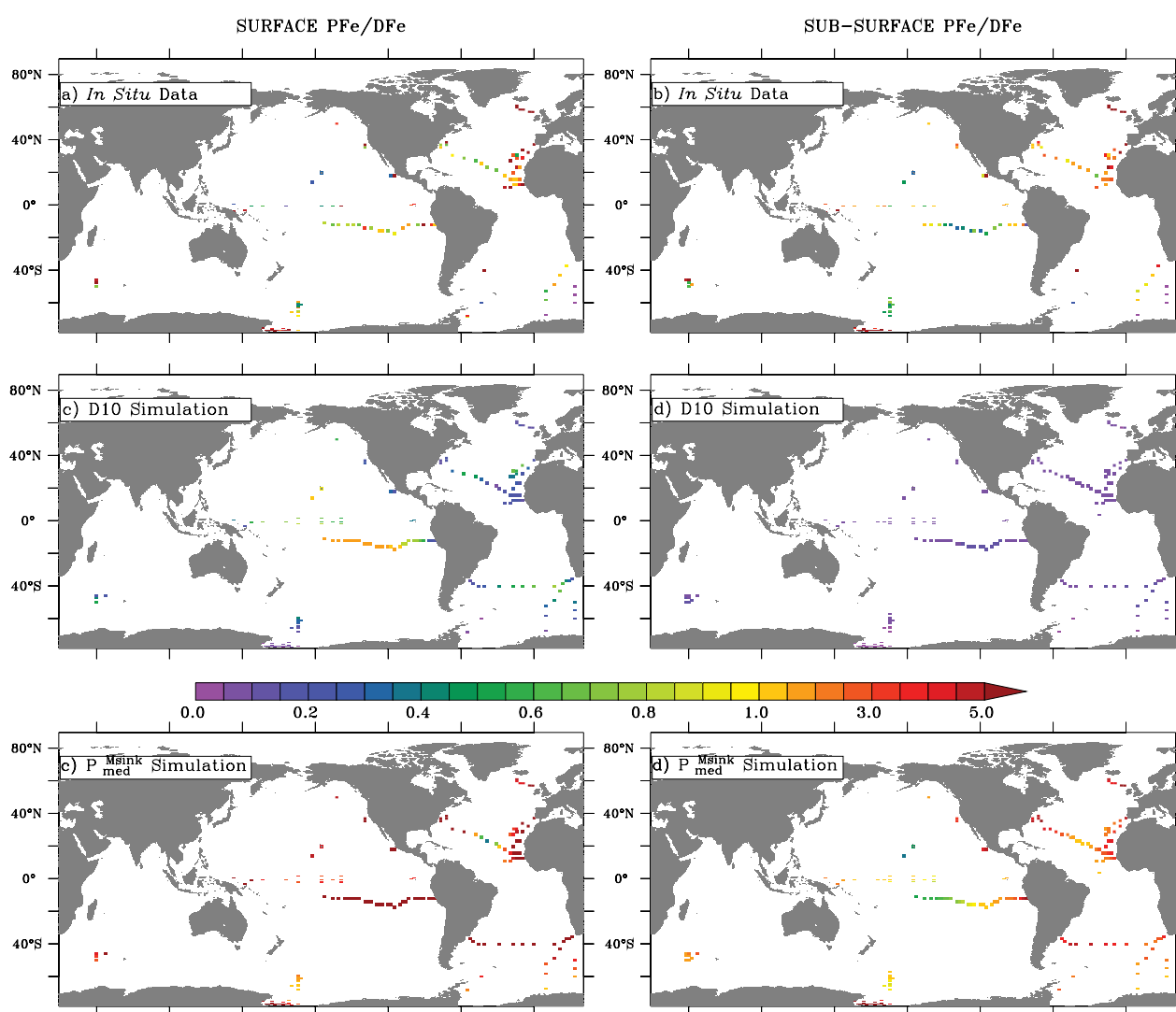


FIGURE 4–2 Ratio $p\text{Fe} / D\text{Fe}$ en mol mol^{-1} moyenné sur l'année. Le panneau de gauche (de droite) représente le ratio moyenné entre 0 et 100 m (entre 100 et 500 m), (a) (b) correspondent aux données *in-situ*, (c) (d) aux résultats de la simulation D10 sous-échantillonnés aux emplacements des données de $p\text{Fe}$ et (e) (f) similaires à (c) et (d) mais pour la simulation P_{med}^{Msink} .

Dans notre exercice de modélisation, dans la simulation P_{med}^{Msink} , ce ratio est largement surestimé dans l'océan ouvert en raison du flux de pFe_{sed} inorganique principalement réparti sur les 150 premiers mètres. Cependant près des îles de l'Océan Austral (de la surface à la sub-surface) et en sub-surface les ratios sont proches de ceux observés, à l'inverse de la simulation ne comportant que la forme dissoute du flux de fer sédimentaire (simulation D10). Cette dernière sous-estime drastiquement le ratio en ne tenant compte que des particules de fer biogénique. Il apparaît donc important que la présence de pFe_{sed} inorganique soit requise dans le modèle pour que ce ratio soit maintenu. Cependant, à l'avenir, modifier les paramétrisations des processus responsables de la variation pFe_{sed} inorganique sur la colonne d'eau- notamment les processus d'agrégation- aura nécessairement un impact sur ce ratio. Ces modifications nécessiteront d'être testées au regard des données, qui devraient de plus en plus nombreuses, grâce notamment aux données issues des campagnes GEOTRACES.

...Et moi aussi, je me suis senti prêt à tout revivre. Comme si cette grande colère m'avait purgé du mal, vidé d'espoir, devant cette nuit chargée de signes et d'étoiles, je m'ouvrais pour la première fois à la tendre indifférence du monde. De l'éprouver si pareil à moi, si fraternel enfin, j'ai senti que j'avais été heureux, et que je l'étais encore. Pour que tout soit consommé, pour que je me sente moins seul, il me restait à souhaiter qu'il y ait beaucoup de spectateurs le jour de mon exécution et qu'ils m'accueillent avec des cris de haine.

Albert Camus

L'Étranger

Annexes

Principales contributions scientifiques durant la thèse

Publications

Beghoura, H., Gorgues, T., Aumont, O., Planquette, H., Tagliabue, A., Auger, P. A. (2019). Impact of inorganic particles of sedimentary origin on global dissolved iron and phytoplankton distribution. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, doi: [10.1029/2019JC015119](https://doi.org/10.1029/2019JC015119)

Bouras, D., Cambra, R., Marié, L., Bouin, M. N., Baggio, L., Branger, H., **Beghoura, H.**, et al. (2019). OCARINA (Ocean coupled to the atmosphere: instrumented research on an auxiliary ship). *SEANOE*. <https://doi.org/10.17882/59768>

Bouras, D., Cambra, R., Marié, L., Bouin, M. N., Baggio, L., Branger, H., **Beghoura, H.**, et al. (2019). Air-Sea Turbulent Fluxes From a Wave-Following Platform During Six Experiments at Sea. *Journal of Geophysical Research: Oceans*. <https://doi.org/10.1029/2018JC014803>

Principales communications scientifiques

Beghoura, H.; Gorgues, T.; Aumont, O.; Planquette, H.; Cheize, M.; Auger, P. A.; Tagliabue, A. How new experimental knowledge of sediment particulate iron may change our understanding of the global ocean biogeochemical cycles ? Insights from numerical model experiments. *IMBeR 2019 The Future Oceans2 IMBeR Open Science Conference, proceedings from the conference held 17 June-21 June, 2019 in Brest (Quartz), France* - Oral

Beghoura, H.; Gorgues, T.; Aumont, O.; Planquette, H.; Tagliabue, A. How abiotic sedimentary particulate iron may impact the dissolved iron distribution and may change our understanding on global ocean biogeochemical cycles ? *ASLO 2019 Aquatic Sciences Meeting, Planet Water challenges and successes, proceedings from the conference held 23 February-2 March, 2019 in San Juan, Puerto Rico*. [〈hal-02099104〉](https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-02099104) - Oral

Annexes

Beghoura, H., Gorgues, T., Aumont, O., Planquette, H. (2017). Sedimentary particulate iron : the missing micronutrients ? *19th EGU General Assembly, EGU2017, proceedings from the conference held 23-28 April, 2017 in Vienna, Austria., p.17940* <hal-02099102> - Poster

Beghoura, H., Gorgues, T., Aumont, O., Planquette, H. (2017). Sedimentary particulate iron : the missing micronutrients ? *1st GEOTRACES Summer School, proceedings from the summer school held 20-26 August, 2017 in Brest (IUEM), France.* - Poster

H. Beghoura, Denis Bourras, Hubert Branger, L. Marié, M.-N. Bouin, et al.. Propriétés turbulentes de la couche limite de surface à partir des données OCARINA. *Ateliers de Modélisation de l'Atmosphère, AMA, Météo-France, Jan 2017, Toulouse, France.* <hal-01630398> - Oral (présenté par D. Bourras)

Campagne en mer

Juillet – Aout 2019 : participation à la campagne océanographique SCALE Winter cruise 2019 à bord du S. A. Agulhas II. Echantillonnage de métaux traces selon le protocole GEOTRACES. Encadrement d'étudiants à bord afin de les initier aux techniques d'échantillonnage.

Autres activités

Membre élu du conseil du Laboratoire d'Océanographie Physique et Spatial (Représentante des doctorants, post-doctorants, et CDD)
Janvier 2018 - Février 2019

Membre du comité d'organisation du Forum des doctorants (Thème : un océan de mystère), responsable du budget (alloué par l'IUEM), et de la communication auprès de l'UBO et de l'IUEM

Objectif : vulgarisation scientifique à destination de lycéens

Membre élu du conseil de l'école doctorales (EDSML)
(Représentante des doctorants, domaine des sciences de l'univers)
2016 - 2017

JGR Oceans

RESEARCH ARTICLE

10.1029/2018JC014803

Key Points:

- The drag coefficient at the air-sea interface follows Smith (1988) in moderate winds and hardly increases in light winds
- A constant imbalance term of 0.4 is required in the inertial dissipation flux calculation method, with data sampled at a 1.5-m height
- Stanton number estimates are independent from wind speed in moderate winds

Correspondence to:

D. Bourras,
denis.bourras@mio.osupytheas.fr

Citation:

Bourras, D., Cambra, R., Marié, L., Bouin, M.-N., Baggio, L., Branger, H., et al. (2019). Air-sea turbulent fluxes from a wave-following platform during six experiments at sea. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 124, 4290–4321. <https://doi.org/10.1029/2018JC014803>

Received 23 NOV 2018

Accepted 31 MAY 2019

Accepted article online 18 JUN 2019

Published online 26 JUN 2019

Air-Sea Turbulent Fluxes From a Wave-Following Platform During Six Experiments at Sea

Denis Bourras¹, Rémi Cambra², Louis Marié³, Marie-Noëlle Bouin⁴, Lucio Baggio⁵, Hubert Branger⁶, Houda Beghoura³, Gilles Reverdin⁷, Boris Dewitte^{8,9,10,11}, Aurélien Paulmier¹², Christophe Maes³, Fabrice Ardhuin³, Ivane Pairaud^{13,14}, Philippe Fraunié¹, Christopher Luneau¹⁵, and Danièle Hauser⁵

¹Aix Marseille Université, Université de Toulon, CNRS, IRD, MIO UM 110, Marseille, France, ²France Énergies Marines, Plouzané, France, ³LOPS, Plouzané IUEM Technopole Brest Iroise, Plouzané, France, ⁴Météo-France/CNRM, Plouzané, France, ⁵LATMOS, Guyancourt, CEDEX, France, ⁶Aix Marseille Université, CNRS, IRPHE, Ecole Centrale Marseille, Marseille, France, ⁷Sorbonne-Université, CNRS/IRD/DMNHN (LOCEAN), Paris, France, ⁸Centro de Estudios Avanzados en Zonas Áridas (CEAZA), Coquimbo, Chile, ⁹Millennium Nucleus for Ecology and Sustainable Management of Oceanic Island (ESMOI), Coquimbo, Chile, ¹⁰Departamento de Biología Marina, Universidad Católica del Norte (UCN), Coquimbo, Chile, ¹¹Laboratoire d'Études en Géophysique et Océanographie Spatiales (LEGOS), Toulouse, France, ¹²LEGOS, IRD, CNRS, CNES, Université de Toulouse, Toulouse, France, ¹³Ifremer Méditerranée LERPAC, La Seyne sur Mer, France, ¹⁴Now at IFREMER, Université de Brest, CNRS UMR 6523, IRD, Laboratoire d'Océanographie Physique et Spatiale (LOPS), IUEM, Plouzané, France, ¹⁵OSU Institut Pythéas, CEREGE, Europôle Méditerranée, Aix en Provence, CEDEX 4, France

Abstract Turbulent fluxes at the air-sea interface are estimated with data collected in 2011 to 2017 with a low-profile platform during six experiments in four regions. The observations were carried out with moderate winds (2–10 m/s) and averaged wave heights of 1.5 m. Most of the time, there was a swell, with an averaged wave age (the ratio between wave phase speed and wind speed) being equal to 2.8 ± 1.6 . Three flux calculation methods are used, namely, the eddy covariance (EC), the inertial dissipation (ID), and the bulk methods. For the EC method, a spectral technique is proposed to correct wind data from platform motion. A mean bias affecting the friction velocity (u_*) is then evaluated. The comparison between EC u_* and ID u_* estimates suggests that a constant imbalance term (ϕ_{imb}) equal to 0.4 is required in the ID method, possibly due to wave influence on our data. Overall, the confidence in the calculated u_* estimates is found to be on the order of 10%. The values of the drag coefficient (C_D) are in good agreement with the parameterizations of Smith (1988, <https://doi.org/10.1029/JC093iC12p15467>) in medium-range winds and of Edson et al. (2013, <https://doi.org/10.1175/JPO-D-12-0173.1>) in light winds. According to our data, the inverse wave age varies linearly with wind speed, as in Edson et al. (2013, <https://doi.org/10.1175/JPO-D-12-0173.1>), but our estimates of the Charnock coefficient do not increase with wind speed, which is possibly related to sampling swell-dominated seas. We find that the Stanton number is independent from wind speed.

Plain Language Summary A small wave-following platform was deployed in 2011–2017 across four oceanic regions. The data are used to estimate turbulent fluxes, which are physical quantities that describe the exchanges of heat and momentum through the air-sea interface. In weather models, simplified representations of the fluxes are used, which themselves depend on coefficients named drag coefficient for momentum exchange and Stanton number for temperature exchange, respectively. In this study, we evaluate these coefficients. First, we compare the flux estimates from the three main available methods. We adjust the parameters in the methods to reach the best possible agreement between the calculated fluxes. Two types of corrections are proposed, depending on the method considered, because turbulence data are modified by the motion of the platform and by the proximity of waves. Data are corrected by applying a mean bias to the fluxes and by accounting for a nonmeasured term in the turbulence equations. Then, we analyze the wind dependence of the estimated drag coefficient and Stanton number. We find that drag is slowly increasing with wind speed, in agreement with existing models. Estimates of the Stanton number have biases but which do not depend on wind speed.

1. Introduction

1.1. Context of the Study

Atmosphere, ocean, and waves are coupled through turbulent energy fluxes across the air-sea interface. The fluxes considered in this paper are the momentum flux τ/ρ , where ρ is the density of air (in kg/m^3), τ is the wind stress (in N/m^2), and H_S is the sensible heat flux (in W/m^2). In numerical models that predict water-wave fields or circulations of the ocean or the atmosphere, the fluxes are generally parameterized using the Monin-Obukhov (MO hereafter) similarity theory, which may be summarized as

$$\tau/\rho = C_D U^2 = u_*^2 \quad (1)$$

$$H_S/\rho C_p = C_H U \Delta T \quad (2)$$

where u_* is the friction velocity (in m/s), U is the mean wind speed relative to the sea surface (in m/s), defined here as the norm of the averaged values of the horizontal components of the wind vector, ΔT is the mean temperature difference between sea and air (in K), C_p is the specific heat of air (in $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), and C_D and C_H are the so-called turbulent exchange coefficients, referred to as drag coefficient and Stanton number, respectively. The exchange coefficients may be taken as constant or they may be parameterized as a function of wind speed, of the stability of the Surface Atmospheric Boundary Layer (SABL), or of sea wave characteristics. Thus, the widely used notion of flux parameterization, in fact, always refers to the parameterization of the exchange coefficients.

As air-sea fluxes are a boundary condition in numerical models, the choice of one rather than another parameterization may strongly condition the model output fields. Recently, Brodeau et al. (2017) compared wind stress estimates calculated with two known flux algorithms at global scale over a 30-year period. They found a discrepancy of 10%. They conclude that there is a strong need for further validation of the flux algorithms with respect to observations. Converging toward a more universally accepted parameterization of the Charnock coefficient (Charnock, 1955) or the drag coefficient on wind speed remains a key priority. This illustrates well the expectations of modelers in this field. In the case of wind stress, however, the value of 10% corresponds to the claimed accuracy of the known COARE 3.0 bulk algorithm (Fairall et al., 2003) for wind speeds between 10 and 20 m/s . Therefore, it may just be the state of the art, in addition to the fact that 10% may already be considered as accurate from the point of view of scientists who struggle with noisy data. Nevertheless, the conclusions of Brodeau et al. (2017) suggest that (1) some aspects of surface fluxes parameterizations are yet to be explored and that (2) more accurate validation data are required.

In this paper, we take advantage of data collected over 7 years with a novel wave-following platform dedicated to air-sea flux measurements (Bourras et al., 2014, B14 hereafter) to contribute to surface flux parameterization, with the following specificities: our data were collected in the open sea, mostly in conditions of swell, with significant wave heights h_{sw} averaging to 1.5 m , and in light to moderate wind conditions, that is, $2 \leq U \leq 10 \text{ m}/\text{s}$. The turbulence measurements were performed at a 1.5- m height, which is in a part of the atmospheric layer influenced by the presence sea waves (e.g., B14; Hara & Sullivan, 2015). These turbulence data are restricted to the wind stress and to the buoyancy flux H_{SV} , which is the virtual (noncorrected from humidity) counterpart of H_S , because no instrument was available on the platform to calculate the moisture flux for most of the data. Finally, in this study, the turbulent fluxes are estimated with three methods: the bulk method (COARE 3.0), the eddy covariance (EC) method (e.g., Pedreros et al., 2003), and the inertial dissipation (ID) method (e.g., Yelland et al., 1994).

Hereafter in this introduction, we first review the science issues that shall be addressed with our data, namely, the relation between wind stress and waves, the parameterization of drag in light- to medium-range wind conditions, and the parameterization the turbulent exchanges of temperature between air and sea. Second, we provide a review on two issues associated with flux estimation, as the methodology strongly conditions the accuracy of the calculated fluxes: the platform motion correction with the EC flux calculation method and the evaluation of the imbalance term in the ID method.

1.2. Surface Flux Parameterizations Issues

1.2.1. Wind Stress Versus Wave State

The relation between wind stress and wave state was addressed in a number of papers (e.g., Donelan et al., 1997). The existing parameterizations of surface drag depend on wave slope or wave age (e.g., Drennan et al.,

2003; Oost et al., 2002; Taylor & Yelland, 2001). However, according to Edson et al. (2013), the parameterization of the Charnock coefficient as a function of wind speed only is sufficient to estimate wind stress over the open ocean, without using wave characteristics except in specific cases such as light wind and swell, for example. If true, this is fortunate, because accurate wave characteristics are not available in a number of applications. According to Edson et al. (2013), the parameterizations of the wind stress as a function of wind speed, wave age, and wave slope are equivalent, because the inverse wave age varies nearly linearly with wind speed. This needs to be confirmed as it may be considered as an oversimplification of the effect of waves on air-sea momentum transfer.

1.2.2. Turbulent Drag in Light Winds

According to Edson et al. (2013), at wind speeds smaller than 4 m/s, swell travelling faster than wind speed would reduce the drag, thus generating a low-level jet, a hypothesis that was recently supported by numerical simulations (Sullivan et al., 2008). There is a growing consensus that wind-swell interactions reduce the drag at low wind speeds (e.g., Hanley et al., 2010). Evaluating C_D in these conditions is possibly an ill-posed problem, which is supported by the large scatter of drag coefficient estimates reported in swell-dominated conditions (Vickers et al., 2013). In apparent contrast, Potter (2015) analyzed the drag coefficient as a function of the ratio between swell energy and wind energy. His low wind data ($U_{10N} < 4$ m/s, with U_{10N} the wind speed referenced at $z = 10$ m in neutral stability conditions) clearly show an increase of the drag coefficient that is not much commented because the study was more focused on drag at larger wind speeds. Potter (2015) argued that the observed increase in C_D was possibly due to wind gustiness inducing departure from the MO theory, combined with increased viscous effects. Nevertheless, the data reported by Garcia-Nava et al. (2012) and Ocampo-Torres et al. (2011) show even better the increased drag coefficient effect at low winds. There, it is attributed to the so-called swell-induced stress, which is assumed to depend on swell steepness and on the wave age. The increase of fluxes may also be due to an upward momentum flux when significant swell is travelling faster than the wind (Grachev & Fairall, 2001; Hanley et al., 2010). Aircraft data recorded at an altitude of 35 m also revealed a C_D increase at low winds (Kalogiros & Wang, 2011). A similar increase of C_D at low winds is also noticed over lakes by Sahlée et al. (2014), Figure 11). In addition, the different studies still debate whether there is a need for parameterizing the drag coefficient as a function of wind only or wind plus sea state (e.g., Andreas et al., 2012) and whether C_D would increase or not in swell-dominated conditions, as interactions more complex may occur at the interface, according to Högström et al. (2013). At low wind speeds, the behavior of the turbulent drag is therefore still a question to explore.

1.2.3. Stanton Number and Wind Speed

Historical and acknowledged values of the Stanton number for moderate wind conditions are 1.13×10^{-3} if the surface layer is unstable and 0.66×10^{-3} under stable conditions (Large & Pond, 1982), so that the Stanton number is expected to be smaller in stable conditions than in unstable conditions. The confidence intervals of experimental estimates of the Stanton number are large, in the range $0.5 \times 10^{-3} - 1.5 \times 10^{-3}$, according to the HEXOS (DeCosmo et al., 1996) and CBLAST (Zhang et al., 2008) reference experiments. The most recent studies point out the lack of understanding in this field, that is, the discrepancy between theory and observations, specifically at large wind speeds (Mueller & Veron, 2010). According to these authors, the coefficient slowly increases with wind speed at large wind speed values. However, for wind values smaller than 10 m/s, the coefficient may increase or decrease, depending on stratification (e.g., Figure 1b in Mueller & Veron, 2010). This contrasts with earlier findings of Makin and Mastenbroek (1996) who suggested that the Stanton number was rather independent of wind speed in the range 4–10 m/s. Larsen et al. (2004) and more recently Smedman et al. (2007) reached a similar conclusion. Specifically, the later authors found that in unstable conditions, C_H was independent of wind speed, if the wind speed was below 9 m/s and if the mean sea minus air temperature difference was larger than 3° . For larger wind values, the same authors found that C_H gradually increases with wind speed.

1.3. Experimental Issues With Flux Calculation

1.3.1. Motion Correction in the EC Method

The EC method is the application of the canonical flux definition, which is written as

$$\tau/\rho = \left(\overline{u'w'^2} + \overline{v'w'^2} \right)^{1/2} \quad (3)$$

$$H_S/\rho C_P = -\overline{w'\theta'} \quad (4)$$

where u , v , and w are the wind vector components with w along the vertical and positive upward, θ is the air potential temperature, and the over lines and quotes denote mean and fluctuating parts of wind or temperature after applying Reynolds decomposition.

The application of equations (3) and (4) to sea wind data would lead to biased estimates because wind data are contaminated by platform motion (for ships and buoys) and flow distortion, mostly along the vertical (e.g., Edson et al., 1998; Kaimal & Finnigan, 1994; Miller et al., 2008; Pedreros et al., 2003). This implies that a correction of w' is required. A common correction process consists in subtracting the vertical velocity of the platform from w' (Pan et al., 2005). However, among others, Bourras et al. (2009, B09 hereafter) and Prytherch et al. (2015) suspected that only part of the vertical motion is converted into vertical relative wind. In addition, a phase shift between the platform vertical motion and the vertical wind measured can occur because of the disturbing effect of the platform body at turbulent scales. This implies that one needs to account not only for mean flow distortion but also for the flow distortion at turbulent scales.

The correction proposed by Prytherch et al. (2015) involves a slightly more improved subtraction with coefficients inferred from a regression between data and the expected Kaimal et al. (1972) bell-shaped cospectra obtained over land 50 years ago. Indeed, they show that the subtraction procedure removes the platform motion peak in their cospectra and produces flux data with less scatter. However, this comes at the cost of a strong assumption on the shape of the cospectra and of a very restrictive data selection process. Our understanding is that platform motion correction is required at turbulent scales but that its application is still an issue that needs to be further addressed.

1.3.2. Imbalance Term in the ID Method

The ID method is a two-step method that begins with the calculation of the dissipation rate of turbulence ϵ . According to the Kolmogorov cascade theory and after applying the hypothesis of Taylor's frozen turbulence in order to convert wave numbers to frequencies, ϵ may be written as

$$\epsilon = \frac{2\pi}{U_r} \left(\frac{|E_U(f)|^2}{c} \right)^{\frac{3}{2}} f^{\frac{5}{2}} \quad (5)$$

where c is the Kolmogorov constant (0.55), U_r is the module of the wind vector relative to the measurement platform (the apparent wind), f is the frequency in Hz, and $|E_U(f)|^2$ is the frequency power spectrum of u in the inertial subrange that is in a spectral region where energy decreases as f^{-5} , which usually occurs between 1 and 10 Hz with our data.

In a second step, u_* is deduced from ϵ through the diagnostic equation of Turbulent Kinetic Energy (TKE; Stull, 1988). Under the classical hypotheses of horizontal homogeneity and steadiness of the flow associated with the application of the MO similarity theory to the SABL, the TKE equation is written as

$$u_* = (\kappa z \epsilon)^{\frac{1}{3}} \left(\phi_U \left(\frac{z}{L} \right) - \frac{z}{L} - \phi_{imb} \right)^{-\frac{1}{3}} \quad (6)$$

where κ is the Von Karman constant (0.4), z is the height of measurement in meters, ϕ_U is the Businger-Dyer relationship, ϕ_{imb} is the so-called imbalance term, and $\frac{z}{L}$ is the MO ratio that defines dynamic stability of the SABL, which is written as

$$\frac{z}{L} = -\kappa z (g/\theta_V) \overline{w'\theta_V'} / u_*^3 \quad (7)$$

where g is gravity acceleration in m/s^2 , $\theta_V = \theta(1+0.61q)$ is the virtual potential temperature, and $\overline{w'\theta_V'}$ is the buoyancy flux, which is used in this paper as

$$H_{SV}/\rho C_P = -\overline{w'\theta_V'} \quad (8)$$

In equation (6), ϕ_{imb} is a residual term that is the sum of two terms: the TKE turbulent transport term and the pressure correlation term (Stull, 1988). In practice, the pressure correlation term at the air-sea interface is not yet easy to measure with the available instruments. From the point of view of pure turbulence, it originates from the process of return to isotropy, but close to the waves, that is, typically below a height of 3 m, the pressure term is modified because of the presence of the wavefield. With the classical Reynolds decomposition of turbulent variables, the definition of the pressure term is the divergence of $\overline{w'p'}$, where p' corresponds to the static pressure fluctuations. However, many studies (e.g., Cifuentes-Lorenzen et al., 2018; Edson & Fairall, 1998; Hara & Sullivan, 2015) use a three-scale decomposition in which the wave-related fluctuations are denoted with a tilde, and the wave-related wind-pressure covariance is referred to as $\overline{\widetilde{w}\widetilde{p}}$. Cifuentes-Lorenzen et al. (2018) successfully managed to indirectly estimate this term by evaluating momentum and energy budgets at the interface deduced from measurements of wave spectra and wind turbulence at one altitude. Their estimates of $\overline{\widetilde{w}\widetilde{p}}$ range from 0.5 to 5 W/m² in condition of sea waves driven by a strong wind input. This is unfortunately not conditions of swell-dominated seas that were present in our study.

With experimental data, an advantage of the ID flux calculation method is that it is not affected by platform motion contrary to the EC method. However, parameters need adjustments to produce accurate estimates, and since the late 1990s, there is a controversy on these adjustments (e.g., Dupuis et al., 1997; Taylor & Yelland, 2000). For some authors, the value of c could be modified and ϕ_{imb} should be neglected, while others suggested adjusting ϕ_{imb} without changing c . For example, B09 found that $-0.46 \frac{z}{L}$ was an appropriate parameterization of ϕ_{imb} with data collected on a large research vessel, which was in good agreement with Dupuis et al. (1997) results, that is, $-0.65 \frac{z}{L}$ under unstable conditions. B14 found that the same parameterization was also adapted to the small number of data of the FROMVAR 2011 experiment. With a larger data set further detailed in the present paper, Cambra (2015) rather found that a constant imbalance term on the order of 0.5 should be accounted for, whereas the parameterization in $\frac{z}{L}$ had little impact on estimating friction velocity with the ID method. Interestingly, $\phi_{\text{imb}} = 0.5$ compares well to the minimum of the dimensionless turbulence dissipation rate estimated as 0.7 by Edson and Fairall (1998). Therefore, the dimensionless dissipation rate of turbulence should be further investigated.

In addition, according to the large eddy simulations of Hara and Sullivan (2015) and to the recent results of Cifuentes-Lorenzen et al., (2018), the dissipation rate and the turbulent part of the momentum flux should decrease close to a wavefield compared to their wave-induced counterparts, partly because of the wave pressure effect. Therefore, we need to revisit the estimation of ϕ_{imb} , the value of which is likely height dependent and may be specifically modified for our wave-follower data. Indeed, most of our measurements are taken close to the surface, that is, at 1.5 m, which may be either considered to be in the midpart of the wave boundary layer (WBL) according to the rough estimation of 1–3 m given by Cifuentes-Lorenzen et al. (2018) or to be in well inside the WBL according to the definition of Hara and Sullivan (2015), that is, at normalized heights kz (in wave-following coordinates) ranging from 0.06 to 0.13, which is small compared to their WBL height that peaks at $kz \sim 0.7$ in their simulations.

1.4. Overview

The paper is organized as follows. In section 2, we present platform and instruments and the sea experiments and encountered environmental conditions. The last two subsections of section 2 are devoted to the processing of other data than turbulence. First, we document the wave characteristics encountered during the experiments such as significant wave height or wave age, the calculation of which—based on platform motion data—is specific to our platform. Next, we present a new spectral motion correction method for vertical wind speed and we verify whether it performs better than the usual correction based on a subtraction between vertical wind and vertical velocity of the platform.

In section 3, we present a classical analysis of the spectral properties of turbulence, with power spectra and cospectra. Specifically, we identify the inertial subrange, and we compare the turbulence cospectra to the reference cospectra of Kaimal et al. (1972), to evaluate the performance of the correction method. In a following section, we calculate dissipation rates, we identify the most appropriate method to achieve it, and we estimate the Kolmogorov constant.



Figure 1. Pictures of the two OCARINA prototypes, referred to as OCARINA #1 (earlier version, upper panel) and OCARINA #2 (more recent test version, lower panel).

In section 4, we compare the outputs of the three flux calculation methods, namely, the bulk method, the EC method (with and without correction of vertical platform motion), and the ID method, and we analyze the discrepancies. This raw comparison suggests whether and how motion correction should be applied. Once the EC u_* estimates are adequately corrected, we adjust the parameters in the ID method. Specifically, we verify whether it is more appropriate to use an imbalance term than modifying c in the ID method, and we give an estimate of the dimensionless dissipation rate of turbulence. Next, we evaluate the drag coefficient, proposing a parameterization of the drag as a function of wind speed, and we analyze the relations between the drag coefficient, the Charnock coefficient, and wave characteristics. Last, we analyze how the Stanton number depends on wind speed and stability.

In section 5, we attempt to identify whether or not the imbalance term found is related to the proximity of sea waves, and we check if it is overall more efficient to apply the spectral motion correction to individual data rather than using it to evaluate a mean correction of the EC u_* estimates. Conclusions follow in section 6.

2. Platform, Sea Experiments, and Data Processing

2.1. Platforms

The OCARINA platform was already thoroughly described in B14. A second prototype was built since then, so we recall here the main features of the platforms and their respective instrumental setup. In the following, the two prototypes are referred to as #1 (earlier version) and #2 (recent version), respectively. Pictures of the two prototypes are shown in Figure 1, and the list of available instruments and associated measured variables and the placement heights of the sensors in each prototype are summarized in Table 1.

OCARINA #1 was equipped with a Gill R3-50 3-D sonic anemometer that measured u' , v' , w' , and the sonic temperature, which was converted into virtual temperature θ_v (the two variables shall be confused hereafter because the conversion that was applied was on the order of a thousandth of a degree for the temperature fluctuations), one Vaisala WXT-520 meteorological station that measured air temperature (T), relative humidity (RH), and atmospheric pressure (P), one Campbell CNR4 radiation flux sensor that measured upwelling and downwelling solar and longwave radiation fluxes, and one Cadden MTI-G inertial sensor that measured attitude angles and linear velocities along three axes at 50 Hz. Last, there was a seabird SBE-37SI sensor under it for measuring the Sea Surface Temperature (SST).

OCARINA #2 was equipped with a Campbell Irgason EC100 that combined sonic anemometer with a fast humidity and CO₂ sensors. Meteorological data were sensed by a Rotronic HC2S3 sensor (for T and RH) and one Vaisala PTB-110 atmospheric pressure sensor. There was one sea surface sensor, namely, a 100 Ohms platinum resistor for SST. Motion was recorded by a NAVEOL NAV-01H nine-axis motion sensor. The EC100 used on OCARINA #2 is a promising instrument that gathers several turbulence sensors in a compact shape. However, this comes at the cost of a bulky appearance that distorts the air flow, affecting somehow the mean wind and the vertical momentum flux (Horst et al., 2016). Both of them either increase or decrease depending on the horizontal and vertical wind angles. Horst et al. (2016) showed that the distortion effect was not symmetric, which means that data correction is even trickier because it depends on whether the flow comes from the left side or from the right side of the instrument. We did not apply any correction to Irgason data because, due to a lack of experience from our part, the sensor was systematically placed at a 90° angle from the mean flow direction, a setting for which the correction is not well documented in Horst et al. (2016). Please note finally that no surface current meter is available on the platforms.

Table 1
Instruments Installed on the Two OCARINA Prototypes

OCARINA #1				
Measured quantities	Variable names (units)	Sampling rate (Hz)	Instrument	Height (m)
Wind vector	u, v, w (m/s)	50	Gill R3-50	1.5–1.6
Speed of sound	c (m/s)	50	-	1.5–1.6
Air temperature	T (°C)	1	Vaisala WXT-520	0.8–0.9
Relative humidity	RH (%)	1	-	0.8–0.9
Atmospheric pressure	Patm (hPa)	1	-	0.8–0.9
Solar and infrared radiation fluxes, upward and downward	Fsol_dn, Fsol_up, Fir_dn, and Fir_up (W/m ²)	1	Campbell CNR4	0.7–0.8
Time, position, and motion	time, lon (°), lat (°), lin_acc_xyz (m/s ²), and ang_vel_xyz (rad/s)	50	Xsens MTI-G	0.1
SST and salinity	SST (°C) and SSS (psu)	1	Seabird SBE-37SI	−0.1–0.3
OCARINA #2				
Wind vector	u, v, w (m/s)	25	Campbell Irgason	1.6
Air temperature	T (°C)	25	-	1.6
Specific humidity	q (g/kg)	25	-	1.6
Air temperature	T (°C)	1	Rotronic HC2S3	1
Relative humidity	RH (%)	1	-	1
Atmospheric pressure	Patm (hPa)	1	Vaisala PTB-110	1
Time and position	time, lon (°), lat (°)	1	Sirf EM506 GPS	0.
Motion	lin_acc_xyz (m/s ²), ang_vel_xyz (rad/s)	25	Naveol NAV01H	0.
SST	SST (°C)	1	PT100 platinum temperature sensor	−0.3

Therefore, U is hereafter approximated by its value with respect to the seafloor (i.e., it is corrected with GPS and motion data), not with respect to the sea surface velocity.

2.2. Sea Experiments

OCARINA was deployed in the framework of five oceanographic campaigns over 7 years, namely, FROMVAR 2011, STRASSE 2012, AMOP 2014, BBWAVES2015, BBWAVES 2016, and UPCAST 2017. As can be inferred from Figure 2 and Table 2, OCARINA was tested in four environments, namely, the tropical Atlantic (STRASSE 2012), the southern eastern Pacific upwelling region (AMOP 2014), off the Brittany coast (BBWAVES), and in a western coastal Mediterranean area (UPCAST 2017).

OCARINA prototype #1 was deployed in all experiments, whereas prototype #2 was only deployed during BBWAVES 2015. Therefore, in the following, the different data sets are named as a function of the name and year of the experiment and as a function of the prototype number (indicated only if it is prototype #2). This results in seven data sets that are hereafter referred to as F11, S12, A14, B15, B15-2, B16, and U17 (Table 2).

A total of 57 days were spent at sea, with the OCARINA acquisition systems powered on during 20 days (467 hr), and after application of quality tests and supervision of data, 13.5 days (324 hr) of data were eventually retained. The most statistically represented experiments are S12 (77 hr) and A14 (181 hr). OCARINA drift velocity averaged between 0.4 and 0.7 m/s, and the standard deviations of the roll and pitch angles averaged between 0.2° and 6.8°, with larger maximum angles for B15-2 data (25°) than for the other experiments (16°), the head of the EC100 at the top of the central mast being heavier (2.8 kg) than the head of the R3-50 anemometer (1 kg).

Data were collected in conditions of T and SST in the range 13–28 °C and with specific humidity values ranging from 6 to 18 g/kg. Stability conditions in the SABL may be described in terms of MO ratio. Hereafter, we use the bulk estimates of $\frac{z}{L}$ to identify stability conditions, because our EC and ID estimates of z/L have more scatter (not shown). The median $\frac{z}{L}$ values range from −0.03 to 0.00, which means that the SABL is close to neutrality in our data (Table 2). For A14, the SABL is neutral but on the stable side, as the median value of $\frac{z}{L}$ equals −0.03 and as the maximum value of $\frac{z}{L}$ exceeds 0.1. However, the SABL is not significantly stable for A14, because the rms deviation of $\frac{z}{L}$ is small, that is, 0.02. For S12, the SABL is

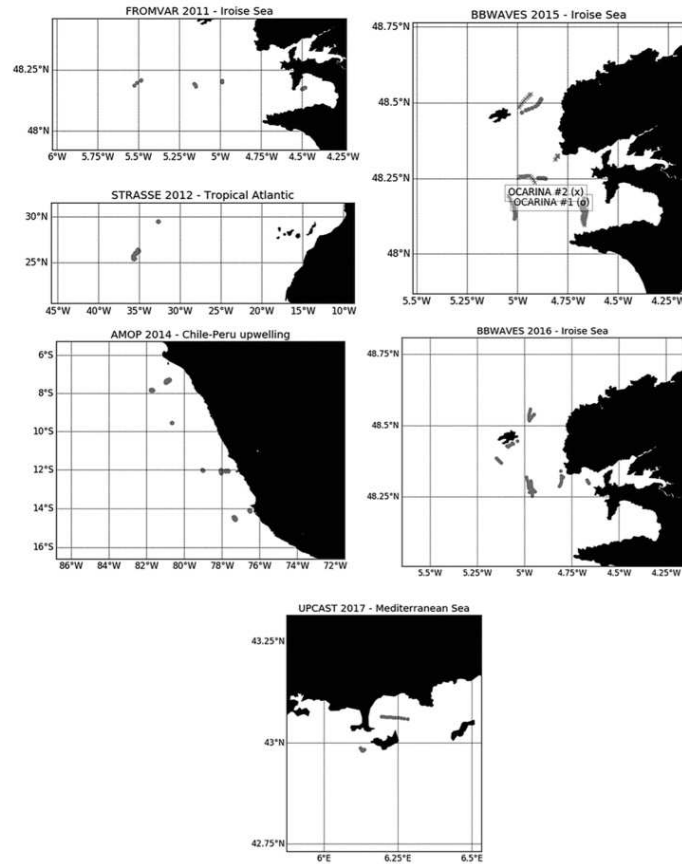


Figure 2. Location and years of deployment of the platforms.

neutral in average and it is unstable by episodes. Note, however, that there are no free convection events (defined as $\frac{\sigma}{\rho} \ll -1$) as the minimum value of $\frac{\sigma}{\rho}$ is -0.57 .

2.3. Sea Wave Conditions

The significant wave height estimates (h_{sw}) and the period of most significant waves (T_{sw}) were inferred from inertial platform output data, which are vertical acceleration ($accz$) for B15-2 and vertical velocity ($velz$) for the other campaigns.

Significant wave height estimates (h_{sw}) were calculated as 4 times the integral value of the spectra of surface elevation (η), between 1 and 30 s in periods. Time series of η were themselves obtained by applying a double (single) spectral integration to the recorded time series of $accz$ ($velz$). The resulting estimates of h_{sw} average 1.5 ± 0.4 m. Individual daily average values per experiment range from 0.6 to 2 m, as reported in Table 2.

The most significant wave period (T_{sw} , or period of dominant waves) estimation technique slightly evolved since B14, in which the location of the largest peak was detected in the surface elevation (η) spectrum. With the availability of five new data sets, a wider range of wave conditions was observed and we noticed that the

Table 2
Summary of the Conditions Encountered During the Experiments

Experiment		F11	S12	A14	B15	B15-2	B16	U17
Year		2011	2012	2014	2015	2015	2016	2017
Prototype		#1	#1	#1	#1	#2	#1	#1
Sea campaign		FROMVAR	STRASSE	AMOP	BBWAVES	BBWAVES	BBWAVES	UPCAST
Location time at sea/useful data (hr)		Iroise sea 9/5	Tropical Atlantic 120/77	Chile-Peru 240/181	Iroise Sea 19/12	Iroise Sea 31/22	Iroise Sea 41/21	Mediterranean 8/6
Wind speed (m/s)	min	1.2	1.4	1.7	4.2	3.7	1.4	2.6
	\bar{x}	4.9	4.7	4.8	6.1	6.4	4.4	6.5
	max	8.6	7.6	8.8	7.7	10.4	8.5	10.4
	σ	2.6	1.4	1.6	1.1	1.5	2.0	2.8
Air temperature (°C)	min	15.1	25.6	17.5	13.3	13.0	14.3	18.5
	\bar{x}	16.4	26.4	22.0	14.7	14.8	15.8	19.1
	max	17.6	27.1	24.6	16.0	16.3	18.1	19.5
	σ	1.0	0.3	1.7	0.7	0.7	0.8	0.3
SST (°C)	min	14.6	26.9	16.5	14.3	14.3	14.0	17.7
	\bar{x}	16.2	27.2	21.8	15.0	14.9	15.1	18.3
	max	17.0	27.6	25.3	15.4	15.3	16.8	18.8
	σ	0.8	0.2	2.2	0.4	0.3	0.8	0.3
\bar{z}	min	-0.15	-0.57	-0.05	-0.07	-0.17	-0.10	0.00
	med	0.01	-0.03	0.00	-0.01	-0.01	0.01	0.00
	max	0.73	-0.01	0.12	0.01	0.02	0.07	0.07
	σ	0.19	0.09	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02
Specific humidity (g/kg)	min	8.0	13.3	10.8	6.4	7.3	7.1	7.7
	\bar{x}	9.5	15.8	14.4	7.4	8.7	8.5	9.5
	max	11.3	18.3	16.3	9.0	10.3	10.0	11.6
	σ	1.3	1.4	1.3	0.9	1.0	0.8	1.8
h_{sw} (m)	min	1.0	1.0	1.1	0.9	0.9	0.6	0.3
	\bar{x}	1.9	1.3	1.5	1.9	2.0	1.5	0.6
	max	3.2	1.7	2.2	2.7	2.9	2.6	0.8
	σ	0.8	0.1	0.2	0.6	0.6	0.5	0.2
T_{sw} (s)	min	4.2	6.0	5.3	3.2	3.3	11.4	3.4
	\bar{x}	9.6	8.7	8.2	11.1	11.9	12.1	4.9
	max	13.5	13.0	14.2	16.5	16.8	14.4	6.8
	σ	4.5	2.3	2.5	5.0	4.7	0.8	1.7
C_{sw}/U_{10N}	min	0.6	1.1	0.8	0.5	0.5	1.9	0.4
	\bar{x}	4.3	2.9	2.5	2.8	2.7	4.6	1.5
	max	11.0	10.1	6.9	5.3	6.5	11.3	3.6
	σ	3.5	1.7	1.1	1.2	1.4	2.5	1.2
h_{sw}/L_{sw} $\times 10^3$	\bar{x}	20	14	18	18	22	7	19
	med.	9	17	18	7	7	7	25
	σ	7	6	6	6	6	5	12

Note. The terms *med.* refer to median values, while \bar{x} and σ correspond to mean values and to standard deviations, respectively.

self-motion of the platform could sometimes be confused spectrally with the waves signal. In addition, the double integration of *accz* required for calculating η and T_{sw} was sometimes biased at time periods larger than 15–20 s because of their relatively low signal-to-noise ratio. The calculated values of T_{sw} correspond to the periods where the maximum of the *velz* spectra occurred. We are aware that these values are not the true T_{sw} values, but only an estimation of them. We were more confident in the location of the maxima of *velz* spectra than in the location of the maxima of water elevation spectra, because *velz* time series were directly acquired on board, while elevation time series were processed through a cumulative integration of the velocities. The daily T_{sw} values found with this approach range from 4.9 to 12.1 s, as reported in Table 2, which seems in agreement with visual observations. However, in spite of our efforts, bad detection of T_{sw} still persists with some of the data. They result in unrealistically large values of T_{sw} that are typically equal or larger than 14 s, which would correspond to wavelengths larger than 300 m (maximum values of T_{sw} in Table 2).

Wave age is here defined as the ratio C_{sw}/U_{10N} , where C_{sw} is the phase speed of sea waves at their peak frequency, itself defined as $(g/2\pi) T_{sw}$ for deep water waves and where U_{10N} is the reference wind speed at an

altitude $z = 10$ m, in neutral conditions of stability, calculated with the EC algorithm. The wave age values are essentially larger than unity, as reported in Table 2, which means that most data indicate swell conditions, that is, waves travelling faster than wind. The overall value of C_{sw}/U_{10N} averages 2.8 ± 1.6 .

Sea conditions may lastly be described in terms of wave steepness, a proxy of which is defined here as h_{sw}/L_{sw} , where L_{sw} is the wavelength of the most significant waves itself defined as the product $C_{sw}T_{sw}$. As reported in Table 2, the median values of h_{sw}/L_{sw} are larger by a factor 2 or more for S12, A14, and U17 data than for the other experiments. Please note that this is not true for mean values, as we reach here the limits of confidence of our data.

2.4. Vertical Velocity Correction

As mentioned in the introductory review, a direct subtraction (DS) method (Pedreros et al., 2003) may not be enough to correct wind data from platform motion at water wave scales and at atmospheric turbulent scales. Although OCARINA is a wave-following platform with small vertical motion, we decided to develop a new and radical correction technique that is presented hereafter.

The proposed technique is based on the rather strong hypothesis that any vertical wind fluctuation that would be spectrally coherent with the vertical platform motion fluctuation should be suppressed. This is written as

$$E_{w_{corr}}(f) = E_w(f) - a(f)E_{velz}(f) \quad (9)$$

$$a(f) = \frac{E_w(f) \text{conj}(E_{velz}(f))}{\|E_w(f) \text{conj}(velz(f))\|} \quad (10)$$

where $E_w(f)$ and $E_{velz}(f)$ are the Fourier transforms of w and $velz$, respectively, and $E_{w_{corr}}(f)$ is the resulting corrected wind component in Fourier space. Time series of corrected vertical wind w_{corr} are then obtained by applying an inverse Fourier transform to $E_{w_{corr}}(f)$. In the following, this technique is referred to as spectral coherence (SC) technique. For its application, we used a numerical smoothing over 51 points to the numerator and to the denominator of equation (10), a value adjusted by trial and error. Not only does this technique account for amplitudes as a function of frequency but it also accounts for phase differences between wind and vertical motion at all frequencies, which is much more complete than the standard DS method.

The two above mentioned methods, namely, the DS and SC methods, were applied to the six OCARINA data sets. The power spectra of vertical wind before and after correction averaged over the entire data sets are shown in Figure 3. For F11 data, Figure 3a clearly shows that the DS method efficiently removes the energy from the vertical wind signal at frequencies larger than ~ 0.3 Hz, which is comparable to what B14 found for the longitudinal wind component. However, at frequencies smaller than 0.3 Hz, our data suggest that the correction does not perform well because the power of the corrected velocity spectrum gradually increases with decreasing frequencies, whereas the raw wind signal decreases (Figure 3a). In contrast, the SC technique removes energy from the wind signal and flattens the motion peak at low frequencies.

The SC method gives comparable results for five other data sets such that the spectral peaks of vertical wind are smoothed when the correction is applied (Figures 3b–3d, 3f, and 3g). As for F11, the subtraction technique performs as well as the SC method for the two data sets S12 and A14, but only at frequencies larger than 0.3 Hz. The case of U17 is indicative on the differences between the two correction methods. The presence of short wind-driven waves during the experiment converts into a well-identified $|E_w(f)|^2$ peak centered at 0.3 Hz in Figure 3g (black line). After application of the DS method, the low-frequency part of the peak is not efficiently removed, as found above, whereas the SC method performs better. As there is no immediate reason for the physical processes to significantly differ from either part of the peak, our data suggest in this case that the DS method is not efficient at frequencies smaller than 0.3 Hz.

In the case of B15-2, the supposed motion peak at ~ 0.5 Hz is not well corrected by any of the two methods (Figure 3e). On one hand, the DS method rather adds noise at low frequencies, whereas the SC technique does not modify much the original w spectrum because the platform vertical velocity spectrum drops to small values at frequencies larger than 0.2 Hz. In this case, the small impact of this correction technique

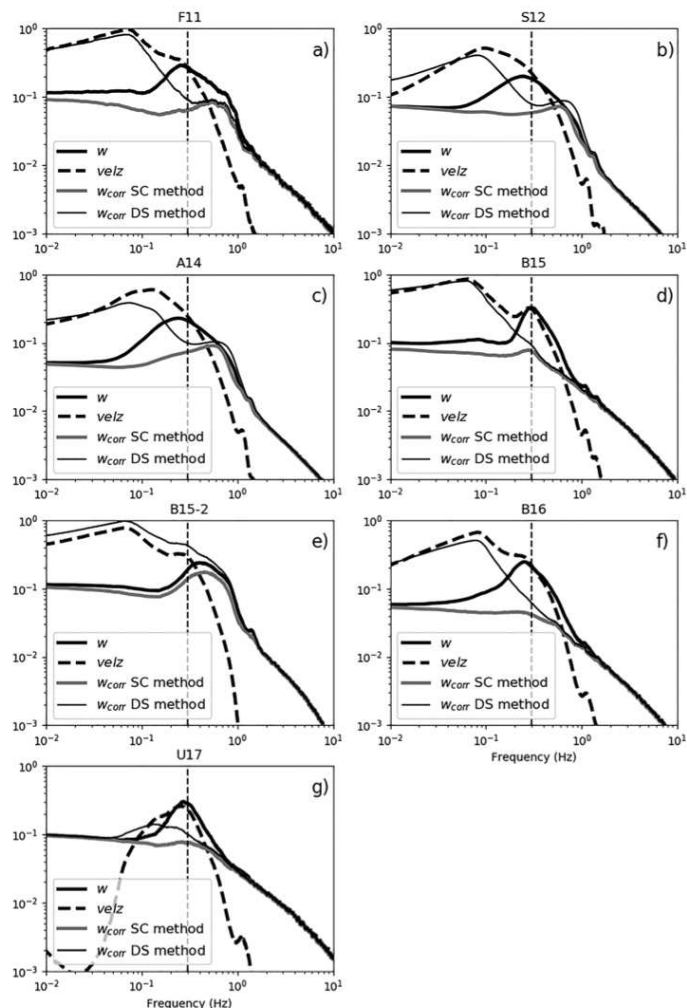


Figure 3. Averaged power spectra (in arbitrary units) of the uncorrected vertical wind component (thick black line), of the vertical velocity of OCARINA (thick dotted lines), of the vertical wind component corrected with the SC method (thick gray line), and of the vertical wind component corrected with the DS method (Pedreros et al., 2003). The vertical dashed line denotes the generally observed limit of efficiency of the subtraction method.

could be attributed either to the lower quality of the accelerometers used or to the particular design shape of the Campbell Irigason anemometer that was used during this experiment.

At this stage, one may not conclude that suppressing the vertical wind peak is necessarily a success. This will be further analyzed with cospectra in section 3.1.3 and from the point of view of the discrepancies between EC, bulk, and ID flux estimates in section 4.1.

3. Characteristics of Turbulence

In this section, we first describe the spectral characteristics of turbulence with wind and temperature power spectra and with wind cospectra. Next, we estimate usual quantities that characterize the turbulent flow, namely, the dissipation rates of energy and the Kolmogorov constant.

3.1. Spectral Characteristics

3.1.1. Wind Inertial Subrange

Defining the wind inertial subrange is required for calculating ID fluxes. It is done by finding the frequency range of the power spectra of the measured longitudinal wind component $|E_u(f)|^2$ that nearly follows a $-5/3$ logarithmic slope. According to Figure 4, the wind power spectra normalized as $f^{5/3}|E_u(f)|^2/U_r^2$, where U_r is the apparent wind value that does not account for platform horizontal velocity, show an undisturbed inertial subrange at 2–7 Hz for OCARINA #1 and at 1.2–4 Hz for OCARINA #2. The undisturbed range of the inertial spectra slightly depends on the experiment considered; it is the largest for B15 and the smallest for S12. The wave-induced motion of OCARINA produces peaks in the u spectra at frequencies of about 0.8 Hz. In addition, a flexion mode of the instrument-supporting mast also generates peaks at 9 Hz for #1 (also seen in B14) and at 5 Hz for #2.

The effect of the most significant waves results in peaks, which are more apparent at ~ 0.09 Hz in the normalized spectra of Figures 4a–4c. The envelopes of individual spectra reveal only one outlier, happening during B15. Overall, the mean normalized spectra of u represent well the envelopes of individual spectra, apart from U17 that reveals the presence of two types of spectra, which is explained by two situations during the same experiment (upwind of the island of *Porquerolles* where the conditions were comparable to those in the open ocean and downwind of the *Presqu'île de Giens*, in very short fetch conditions both for sea waves and for the SABL, as can be seen in the bottom panel of Figure 2). According to the shapes of the wind spectra analyzed in this section, we selected inertial subranges for later ID flux calculations (in section 4.2) within the 2–5-Hz range, as reported in Table 3.

3.1.2. Temperature Inertial Subrange

The averaged sonic temperature power spectral $E_{T_{\text{son}}}(f)^2$ normalized by the variance of temperature $\sigma_{T_{\text{son}}}^2$ and multiplied by $f^{5/3}$ are plotted as thick black curves in Figure 5. Please note that a high-pass filter with a normalized cutoff frequency fz/U equal to 0.02 (or 10–20 s) was applied before the calculation of the variances, which dramatically improved the normalization. The normalized spectra presented in Figure 5 almost all present an inflexion point around 1 Hz, which we interpreted as the beginning of the temperature inertial subrange. However, Figure 5 reveals that the averaged spectra do not represent well the envelope of individual spectra. By plotting them as a function of their wind speed range, we observe that the temperature spectral slope is partly dependent on wind intensity, as highlighted by different shades of gray in Figure 5.

Interestingly, stronger winds correspond to steeper slopes, which turn into log exponents smaller than $-5/3$ (light gray curves in Figure 5). We find that the inertial subrange is better defined and of larger extent for wind values smaller than 5 m/s (dark and medium gray curves), which is more apparent in Figures 5b–5e and 5g. Note that there are outlier cases, such as in Figures 5a and 5f where the spectral envelopes in medium gray and in dark gray do not comply with this. For the relatively large wind values ($U > 7$ m/s), the comparison between Figures 5d and 5e is interesting because they correspond to the same experiment, but with two different instruments (section 2.1).

Although the behavior of the different temperature spectra is comparable at moderate wind speeds (medium gray curves) with a wide and clearly defined subrange that extends from 1 to 10 Hz, we observe discrepancies at wind speeds larger than 7 m/s. Indeed, the Irgason temperature spectra show smooth peaks at 7–10 Hz, which could also correspond to the inertial temperature subrange, while the Gill R3-50 spectra apparently present aliasing or folding at high frequencies. As a result, we cannot draw firm conclusions on the slope of temperature spectra for the experiments at wind speeds larger than 7 m/s. Thus, we will use temperature data in the range 1–2 Hz for calculating ID fluxes for all the experiments. However, for clarity, the 7–10-Hz subrange suspected above for B15-2 data shall be tested in section 4.2.

3.1.3. Wind Cospectra

The cospectra between the longitudinal wind component and its vertical counterpart represent the energy distribution of the momentum flux along the mean wind vector and across the entire available range of

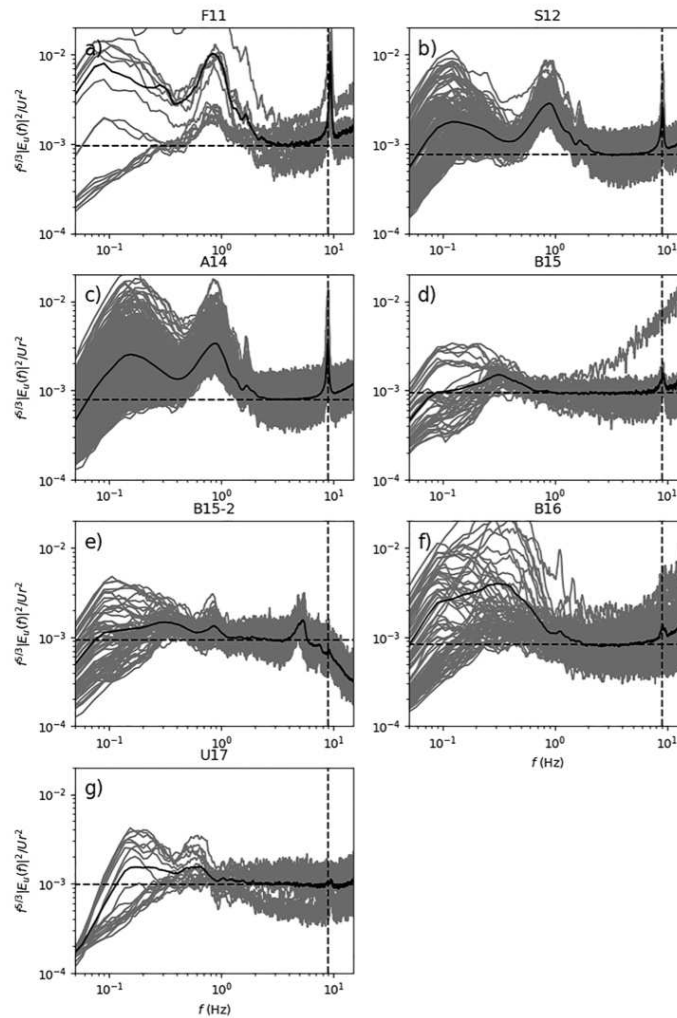


Figure 4. Normalized wind power spectra for each experiment. The black curves show the averaged spectra, the gray overlapping curves represent the envelope of the individual spectra, the vertical dashed lines locate a mast flexion mode that occurs for prototype #1 at 9.1 Hz, and the horizontal dashed lines locate the mean values of each spectrum at 4 Hz.

frequencies. Kaimal et al. (1972) proposed a model of normalized cospectrum based on data collected over land that is used here as a reference cospectrum.

Calculated cospectra look rather different depending on the normalization used, on the calculation method used, and on the frequency chosen on the x axis. It may be either the absolute frequency f in Hz, a normalized frequency fz/U (which is usual), or a modified frequency scale f/f_0 where f_0 is defined in Kaimal et al. (1972). Here, we present cospectra normalized by their integral value and multiplied by f . Therefore, the cospectra

Table 3
Frequency Range Selection for the Wind Inertial Subrange

Experiment	F11	S12	A14	B15	B15-2	B16	U17
f_{\min} (Hz)	3	3	3	2	2	2	3
f_{\max} (Hz)	4	5	5	4	3	3	5

Note. f_{\min} and f_{\max} are the minimum and maximum selected frequencies, respectively.

are not normalized as usually done by the square of a friction velocity, which could be affected by various biases depending on the motion correction applied to the vertical wind component. The normalized cospectra may be directly compared to the reference cospectra. The first step in the calculation consists in computing a normalized cospectrum and its associated Kaimal reference cospectrum for each time segment of an experiment. Next, both cospectra are interpolated on a large linear range of 35,000 normalized frequency values fz/U from 10^{-3} to 15, encompassing all the accessible frequency values. In a next step, the resulting interpolated

cospectra are independently averaged over all the available time segments. Last, an arbitrary 51-point-long median filter is applied to each averaged data-based cospectrum to produce a smoother thus easier to interpret envelope of points.

Various types of cospectra were computed in this way, namely, (1) with noncorrected vertical motion, (2) with the DS correction, and (3) with the SC correction, following section 2.4 tests. Hereafter, they are referred to as noncorrected, DS, and SC cospectra, respectively.

In addition, for experiments where enough cospectra were available to produce reliable averages (S12 and A14), we also performed calculations as a function of stability range. For S12, unstable conditions are defined as $|\zeta| < -0.1$, which occurs for 40 cospectra. We also analyzed data for the neutral-unstable ζ range that is common to S12 and A14 data ($-0.01 > \zeta > -0.05$), which corresponds to 152 and 155 cospectra, respectively. Note that we do not present the analysis of the neutral-stable cases of A14 (section 2.2), because the corresponding cospectra have an inconsistent behavior, which are very sensitive to the ζ thresholds selected (not shown).

As shown in Figure 6, the integral value of the SC cospectrum may considerably depart from the integral of the reference cospectrum, down to -100% of difference, as shown in Figures 6a and 6g. Nevertheless, the SC cospectra present a bell-like shape for all experiments but F11, the data of which are noisy and sometimes negative, which is not encouraging, contrasts with section 2.4 results, and justifies that more data were required to confirm the results of B14. For the other experiments, the SC cospectra give consistent thus more encouraging results. In contrast, the application of the DS correction results in decreased and sometimes negative values of the cospectrum at normalized frequencies smaller than 0.05–1 for S12, A14, B15, B15-2, and B16 data (Figures 6b–6f), which is consistent with section 2.4 findings, whereas at higher frequencies, the DS cospectra have large suspect values compared to the noncorrected cospectra in Figures 6b, 6c, 6e, and 6f.

Interestingly, the application of the SC method to S12 and A14 experiments for which we have most of our data (black curves in Figures 6b and 6c) only slightly decreases the values at the frequency of the maximum peak of the cospectrum compared to noncorrected data (in orange). This is most obvious for S12 data (Figure 6b), for which no correction would apparently be required for calculating the momentum flux.

As shown in Figures 6b and 6c, for all the correction methods used, the maximum frequency peak of the S12 and A14 cospectra is shifted toward larger normalized frequencies compared to the model of Kaimal et al. (1972), by large factors, namely, 2.75 and 4.5, respectively.

As shown in Figure 6b, the frequency of the maximum peak of the SC cospectrum is shifted toward larger frequencies in unstable conditions compared to near-neutral conditions (the red curve in Figure 6b is located to the right of the green curve), and the amplitude of the cospectra is larger in unstable conditions than in near-neutral conditions, which was also documented in Cambra (2015).

For the neutral-unstable z/L range shared by S12 and A14 data, that is, $-0.01 > \zeta > -0.05$, the S12 and A14 cospectra peak at a normalized frequency of 0.2–0.22, which is close thus encouraging (green curves in Figures 6b and 6c).

The frequency shifts of the S12 and A14 SC cospectra with respect to the reference cospectra have to be explained by another factor than stability, because they also occur in neutral conditions (green curves in Figures 6b and 6c). This could be related to the wave-following nature of the OCARINA platform, whose

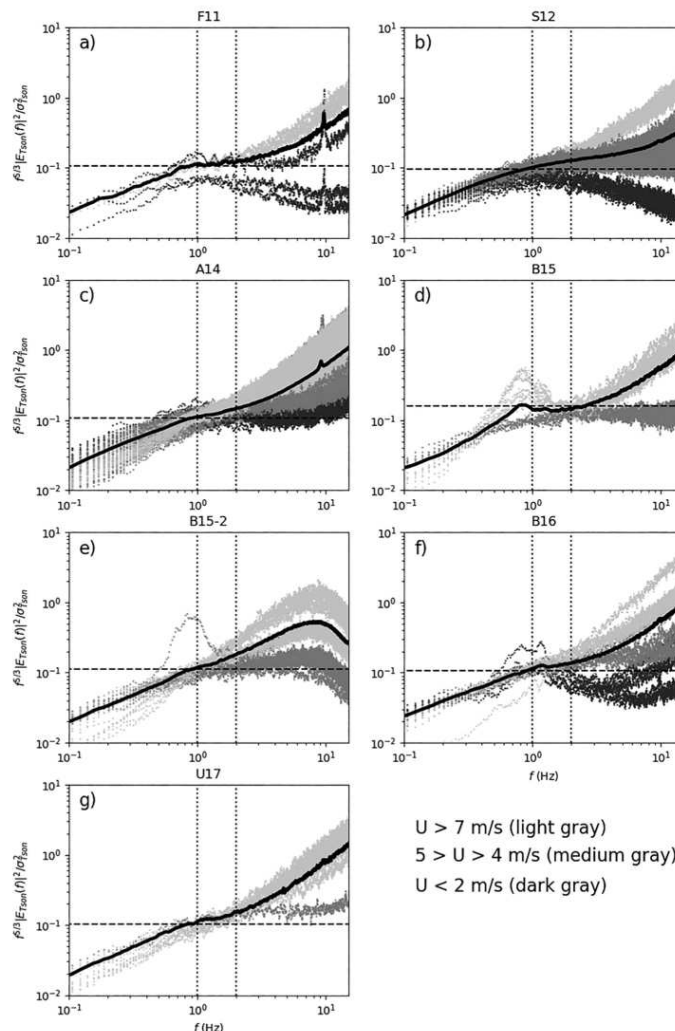


Figure 5. Normalized sonic temperature spectra for each experiment. The black curves show the averaged spectra, and the horizontal dashed lines locate the mean value of each spectrum at 1 Hz. The vertical dotted lines encompass the inertial frequency subrange selected for temperature.

drifting velocity with respect to the sea surface is not measured (section 2.1). Note also that the normalized frequency used by Kaimal et al. (1972) may not fully apply over waves. Indeed, their presence overall focuses energy and momentum transfers across the interface on particular scales. This may be quantified in various ways, such as in terms of effective to peak phase speed ratio, as suggested by Cifuentes-Lorenzen et al. (2018). Although finding an appropriate frequency scale was not the focus in this paper, the larger median wave steepness estimates found for S12 and A14 data compared to the other swell-

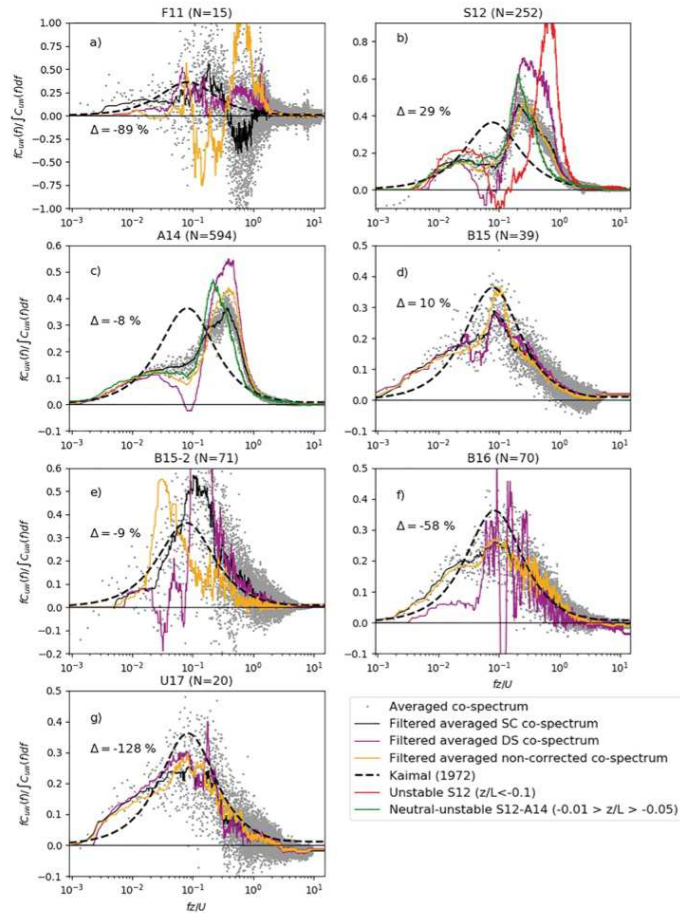


Figure 6. Normalized cospectra for the longitudinal wind component (gray dots). The values of N in parentheses indicate the number of SC cospectra available for averaging. The dashed curve is the Kaimal et al. (1972) model. The thin black lines correspond to the application of a low-frequency median filter to the gray dots, through all frequencies. The symbol Δ denotes the percentage of difference between the integral values of the averaged SC cospectra with respect to the integral values of the Kaimal et al. (1972) model. Cospectra for the noncorrected and the DS-corrected vertical velocity components are represented in orange and purple, respectively. For S12 and A14 experiments, cospectra are also represented as a function of stability ranges, that is, unstable (red) and neutral-unstable (green).

dominated experiments (section 2.3) also support that a wave-related frequency scale would be more appropriate than fz/U for modeling the wind cospectra.

3.2. Integral Characteristics

3.2.1. Dissipation Rates

The calculation of the dissipation rate of turbulence is required for estimating ID u^* , as already mentioned in section 1.2. However, in addition to inferring the dissipation rate of turbulence from the wind power spectrum (equation (5)), it can also be calculated with the time-dependent third-order structure

function $S_3(dt)$, as proposed by Fairall et al. (2003). This—under the assumption of frozen turbulence (e.g., B09)—may be written as

$$S_3(dt) = \overline{(u(t+dt)-u(t))^3} = -\frac{4}{5}\epsilon_3 U_r dt \quad (11)$$

where the variable t is the time, dt is a time increment, the maximum extent of which is from the duration of a half-time segment (550 s) to the inverse of the Nyquist frequency (1/16 Hz), and ϵ_3 is the dissipation rate of turbulence. Note that the equivalent of equations (5) and (11) for temperature are

$$\epsilon_\theta = \epsilon^{1/3} \left(\frac{2\pi}{U_r} \right)^{2/3} \left(\frac{E_\theta(f)}{c_\theta} \right) f^{5/3} \quad (12)$$

$$S_{3\theta}(dt) = \overline{(u(t+dt)-u(t))(\theta(t+dt)-\theta(t))^2} = -\frac{4}{3}\epsilon_{3\theta} U_r dt \quad (13)$$

where $E_\theta(f)$ is the temperature power spectrum, ϵ_θ is now called the half-variance rate of destruction of temperature, c_θ is the Corrsin constant (0.8), and $S_{3\theta}(dt)$ is the time-dependent wind-temperature third-order structure function.

Hereafter, we compare the calculated values of ϵ (resp. ϵ_θ) to the values of ϵ_3 (resp. $\epsilon_{3\theta}$). This gives a way to assess our choices in the application of the ID method, as the comparisons depend on the choice of the frequency bands of the inertial subrange made in section 3.1.

Here, dissipation rates for the longitudinal wind component ϵ and ϵ_3 are calculated either as mean values over the inertial subrange selected in section 3.1 or as maximum values over the whole frequency range, which includes inappropriate values in the turbulent production range, although this has no impact on the results (not shown). They are plotted versus the dissipation calculated from the spectra in the inertial subrange in Figures 7a and 7c. The best agreement is found with mean values (Figure 7a), specifically for the bias that is lowered by 48% compared to when choosing maximum values (Figure 7c). The correlation coefficient found between ϵ and ϵ_3 is 0.94, which is good, and the rms deviation of the difference between ϵ and ϵ_{S3} is $4 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}^3$. This is comparable thus not better than what was found earlier using an instrumented mast on a large ship, that is, 0.85 and $4 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}^3$, respectively (B09). Hence, this comparison between ϵ and ϵ_3 confirms the consistency of the inertial subrange chosen for the ID method.

The comparisons between ϵ_θ and $\epsilon_{3\theta}$ values are presented in Figures 7b and 7d. In opposite to the case for the dissipation rates, the best agreement is clearly found with maximum values of the structure function, which strongly improves the slope of the linear fit, by 57%. The correlation coefficient found between ϵ_θ and $\epsilon_{3\theta}$ is 0.96, which is good, and the rms difference found is $0.1 \text{ K}^2/\text{s}$, which is acceptable though it is strongly constrained by distribution of the data that is denser at low values. In opposite to the case of dissipation rate TKE, Figure 7d indicates that the inertial subrange limits selected in section 3.1 for compliance of the temperature power spectra with the MO theory do not compare so well to the inertial subrange viewed from third-order structure functions.

3.2.2. Kolmogorov Constant

The Kolmogorov constant, c , may be expressed as (e.g., B09)

$$c = 0.55 \epsilon_3^{2/3} \epsilon^{-2/3} \quad (14)$$

With our data, the values of c calculated with equation (14) range from 0.36 to 0.63 and are variable from one experiment to another, as reported in Table 4. The values reported here result from a selection of c values in the range [0; 1.5]. The overall mean value found for is 0.48 ± 0.16 , which is 13% smaller than the standard 0.55 value. The values depend on the frequency band selection, with values varying from 0.3 to 1, according to the subrange limits selected. Specifically, we found that they slightly increase with frequency (not shown).

4. Turbulent Fluxes

Here, we first compare turbulent fluxes that were successively calculated with the ID, EC, and bulk methods. In agreement with the results of section 2.4, we produced two sets of EC estimates that were respectively

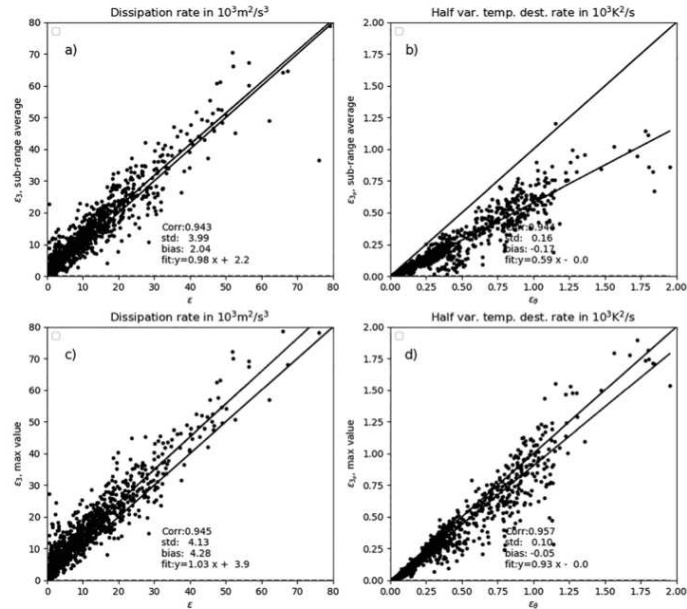


Figure 7. Dissipation rates of turbulence (panels a and c) and half-variance destruction rates of sonic temperature (panels b and d). In panels a and b, the mean value of the third-order structure function over the inertial subrange is calculated, while in panels c and d the maximum value of the third-order structure function is calculated.

based on uncorrected time series of u , v , and w (section 2) and on spectrally corrected time series of w and uncorrected u and v values. They are all estimated over 1,100-s time segments, a value that was already successfully used in B09 and B14. We produced two sets of ID flux estimates, respectively, with dissipation rates from power spectra and from third-order structure functions. In the latter case, the calculated dissipation rates (referred to as ID S3 hereafter) were taken equal to the mean value of the dissipation rate spectra in the selected inertial subrange, while the half-variance destruction rates of sonic temperature were taken as the maximum values of the destruction rate spectra over all frequencies, in agreement with the results of section 3.2.1. No imbalance term was taken into account in the ID calculation. In the ID method, the first guess values of u_* chosen to solve iteratively equation (6) are the EC estimates, mostly for sign determination. In the bulk method, we used the constant Large and Pond (1981) parameterization of the drag coefficient, because as a first test it is an acknowledged reference at least for winds of medium intensity.

4.1. Friction Velocity Comparison and Parameter Adjustment in the EC and ID Methods

When all experiments are considered together, the comparisons between EC, ID, and bulk u_* estimates have correlation coefficients larger than 0.9 whether the motion correction is applied or not, which is rather satisfactory (Table 5). The rms differences obtained are in the range 2.4–2.9 cm/s, which is acceptable, since

Table 4
Statistics of the Kolmogorov Constant (c) Estimates for Each Experiment

Experiment	F11	S12	A14	B15	B15-2	B16	U17
c	$\bar{x} = 0.36$ $\sigma = 0.16$	$\bar{x} = 0.48$ $\sigma = 0.13$	$\bar{x} = 0.45$ $\sigma = 0.17$	$\bar{x} = 0.63$ $\sigma = 0.18$	$\bar{x} = 0.50$ $\sigma = 0.10$	$\bar{x} = 0.55$ $\sigma = 0.22$	$\bar{x} = 0.52$ $\sigma = 0.12$

Table 5
Comparison Between ID, Bulk, and EC Friction Velocity Estimates for the Whole Set of Data

All experiments				
u_* compared	Correlation coefficient	Rms deviation (cm/s)	Mean deviation (cm/s)	Slope of linear fit
bulk-EC	0.92	2.8	-0.76	0.86
bulk-EC_corr	0.91	2.9	0.0 (+0.8)	0.92
ID-EC	0.95	2.4	-4.4	0.81
ID-EC_corr	0.93	2.4	-3.6 (+0.8)	0.87

Note. The values in parentheses indicate the deviation to uncorrected data. The labels EC_corr denote u_* estimates corrected with the SC method (see text).

it is on the order of 15% of the mean u_* value. The slopes of linear fits range from 0.81 to 0.92. The best results in terms of slopes and mean deviation are found when the motion correction in the EC method is applied (Table 5). In contrast, the rms differences are unchanged (ID – EC) or increased by 7% (bulk – EC). An analysis of the comparisons for the different experiments confirms that the changes in the bias are indeed the main outcome from the application of the motion correction. Indeed, the bias is decreased in 11 cases out of 14, as reported in Table 6 column 4. Larger biases are found only in the comparisons between bulk and EC for S12, B15, and B16 data. For the other cases, a smaller bias is gained but the rms differences are smaller or similar only in 4 cases out of these 11 cases. These results suggest that the application of the motion correction to individual data may not be the best approach with our data. We consider that they rather give the magnitude and the sign of a bias to be applied to EC data for each experiment, which is the correction method that is finally adopted hereafter. Technically, we apply a simple mean correction to EC u_* of -1.2 cm/s to all data sets but the B15-2 data, for which the correction is set to -2.9 cm/s. These two values correspond to the mean values of the bias differences found with and without motion correction (average of the values in parentheses in Table 6). It may be argued here that the application of a simple mean correction is counterproductive with respect to our efforts to set up the SC method in the earlier sections. However, the overall efficiency of this approach shall be further shown in section 5.2.

Figure 8 shows the friction velocities corrected with the above mentioned mean biases. The resulting values shown in Figures 8a and 8b compare slightly better to bulk and ID estimates of u_* in rms deviation and correlation coefficient than in Table 5. Note, however, that the slopes of first degree fits are slightly degraded. There is a positive mean deviation of bulk u_* values compared to EC, by 0.6 cm/s, which should now be attributed to the bulk parameterization chosen, in the hypothesis that the motion correction applied to the EC u_* estimates is valuable, which we shall consider in the following.

Figure 8a first reveals that the bulk parameterization chosen is rather appropriate because the correlation coefficient, rms deviation, and slope of linear fit are good, that is, 0.93, 2.6 cm/s, and 0.9, respectively. In contrast, the parameterization chosen overestimates the mean value of the fluxes by 0.6 cm/s, which will be further analyzed in section 4.3. Second, EC u_* estimates for B15-2 data marked in gray in Figure 8 are underestimated with respect to other data in spite of the correction applied. Third, the ID estimates of u_* are in average underestimated compared to EC estimates, by -3 cm/s (Figure 8b), which is in appearance consistent with the small average value of c found in section 3.2.2. Alternatively, an imbalance term could be accounted for in equation (6).

The rms deviation between ID and bulk u_* values is 1.4 cm/s, which is small (Figure 8c), as opposed to the rms deviation found between ID S3 and bulk estimates of u_* (Figure 8d), which is twice larger. One might argue that ID S3 fluxes shall not be considered further. However, they show that the mean deviations and slopes are comparable in Figures 8c and 8d. This indicates that the modification of c constant does not fully explain why ID or ID S3 u_* values are underestimated compared to bulk or EC values of u_* . Indeed, we have shown that dissipation rates from third-order structure functions were larger than those obtained from power spectra by $2 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}^3$ (positive bias in Figure 7a). Thus, the bias is indeed decreased if ID S3 is used instead of ID, but the ID S3 are anyway underestimated by 2.2 cm/s (Figure 8d), which is significant. In addition, the slope of linear fit is 0.77 in Figure 8d, which is noticeably smaller than unity. Therefore, it

Table 6
Comparison Between ID, Bulk, and EC Friction Velocity Estimates for Each Experiment

u_* compared	Correlation coefficient	Rms deviation (cm/s)	Mean deviation (cm/s)	Slope of linear fit
F11 data				
bulk-EC	0.95	3.5	-5.1	0.95
bulk-EC_corr	0.95	3.5 (+0.0)	-3.1 (+2.0)	0.92
ID-EC	0.97	2.8	-7.2	0.84
ID-EC_corr	0.98	2.9 (+0.1)	-5.3 (+1.9)	0.83
S12 data				
bulk-EC	0.96	1.6	0.0	0.95
bulk-EC_corr	0.89	2.6 (+1.0)	1.4 (+1.4)	0.95
ID-EC	0.96	1.7	-3.7	0.83
ID-EC_corr	0.87	2.5 (+0.8)	-2.2 (+1.5)	0.82
A14 data				
bulk-EC	0.96	1.8	-0.3	0.99
bulk-EC_corr	0.94	2.2 (+0.4)	-0.2 (+0.1)	1.08
ID-EC	0.98	1.4	-4.1	0.91
ID-EC_corr	0.97	1.5 (+0.1)	-4.0 (+0.1)	1.00
B15 data				
bulk-EC	0.94	2.4	0.8	0.68
bulk-EC_corr	0.96	1.6 (-0.8)	1.8 (+1.0)	0.78
ID-EC	0.89	2.8	-4.0	0.68
ID-EC_corr	0.93	2.0 (-0.8)	-3.0 (+1.0)	0.80
B15-2 data				
bulk-EC	0.81	3.4	-7.5	1.00
bulk-EC_corr	0.73	4.3 (+0.9)	-4.6 (+2.9)	0.75
ID-EC	0.86	3.0	-9.8	1.02
ID-EC_corr	0.84	3.3 (+0.3)	-6.8 (+3.0)	0.82
B16 data				
bulk-EC	0.95	2.6	0.1	0.96
bulk-EC_corr	0.95	2.5 (-0.1)	1.2 (+1.1)	0.98
ID-EC	0.94	2.9	-3.1	0.85
ID-EC_corr	0.95	2.6 (-0.3)	-2.1 (+1.0)	0.88
U17 data				
bulk-EC	1.00	2.3	-1.6	0.85
bulk-EC_corr	1.00	1.5 (-0.8)	0.1 (+1.5)	0.91
ID-EC	1.00	3.4	-6.4	0.76
ID-EC_corr	1.00	2.6 (0.0)	-4.3 (+2.1)	0.81

Note. Values in parentheses indicate the difference found for the considered statistical parameter when the correction is applied.

seems reasonable to conclude that an imbalance term is—or at least *is also*—required for correcting ID or ID S3 u_* estimates with respect to EC u_* estimates. To verify this, the imbalance term was estimated according to equation (6), rewritten as

$$\phi_{\text{IMB}} = \phi \left(\frac{z}{L} \right) - \frac{z}{L} - \kappa z u_*^{-3} \varepsilon_U \quad (15)$$

in which u_* values here are output from the EC method. The values found for ϕ_{IMB} average to 0.4 ± 0.15 . Note that 5% of the absolute values larger than unity were considered as outliers with respect to the distribution of values, and removed. The average value found does not clearly depend either on the experiment considered or on stability (not shown). This is new compared to the existing parameterizations that are a function of $\frac{z}{L}$ and that do not have a constant part. For example, we tested the $-0.46 \frac{z}{L}$ imbalance term proposed by B09 but it produced insignificant changes on our data (not shown).

Applying a 0.4 constant imbalance term to the ID method was then tested and proved more successful. Indeed, the mean deviation between ID and EC u_* estimates is almost canceled (0.08 cm/s) and the slope of linear fit is equal to 0.98, while the rms deviation does not change, that is, 2.19 cm/s. This shall be further discussed in section 5.1. We also tested the application of a Kolmogorov constant estimated from the comparison between dissipation rates (0.48; see section 3.2.2), but we found that it is not as efficient as the use

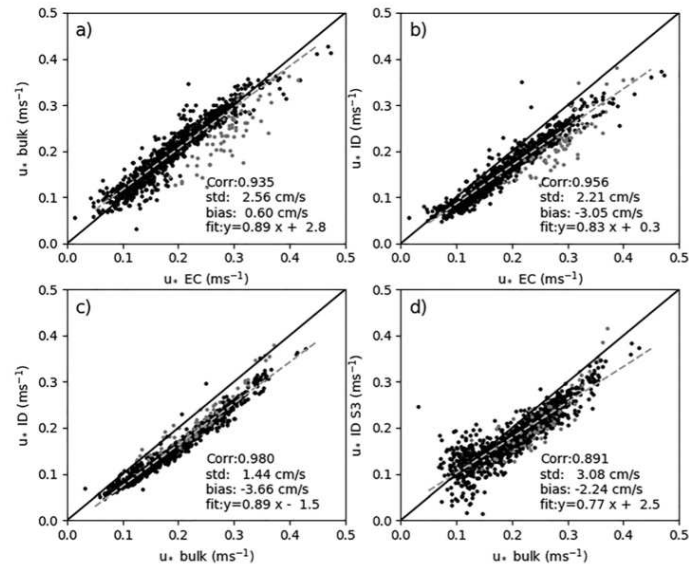


Figure 8. Comparison between friction velocity calculations. Averaged motion correction was applied to EC data. The dots in gray denote B15-2 data. In panel d, the bulk u^* estimates are compared to the ID estimates obtained with third-order structure functions (ID S3; see text).

of an imbalance term (not shown). Specifically, the bias is not totally removed between ID and EC u^* estimates (-1.85 cm/s) and the slope of linear fit is too small compared to estimates corrected with the 0.4 imbalance term (slope = 0.89).

4.2. Buoyancy Flux Comparison

Estimates of H_{SV} obtained with the ID, ID S3, EC, and bulk methods are compared to each other in Figure 9. The rms differences found between the different types of H_{SV} estimates range from 2.8 to 3.1 W/m^2 , which denotes a surprisingly good agreement between data, specifically for the ID and ID S3 methods in spite of the possible deviation of the temperature power spectra from the $-5/3$ slope at large wind speeds (Figure 5). Noticeably, the slopes of linear fits to data have small deviations to unity in Figures 9a and 9b, that is, 0.98 to 1.13. Note that the 0.4 imbalance term found in the last section was applied to the ID calculation presented above, which has an impact on ID H_{SV} estimates through the modification of u^* thus of $\frac{z}{L}$ during the iterative calculation (e.g., B09). If the imbalance term is not accounted for, then the slope between H_{SV} from ID and EC decreases to 0.91 (not shown). We conclude from the above results that the proposed imbalance term is sufficient to correct ID H_{SV} values with respect to EC estimates. In contrast, the slope of linear fit is only 0.79–0.84 between ID or IDS3 and bulk estimates as shown in Figures 9c and 9d.

In section 3.1.2, we questioned the location of the temperature inertial subrange for B15-2 data, because the corresponding temperature power spectrum presented a $-5/3$ slope in the range 7–10 Hz (Figure 5e), while a 1–2-Hz band was eventually selected for all the experiments. In response, we performed additional calculations of ID H_{SV} values using the 7–10-Hz band for B15-2 data. We found disappointing results; namely, the rms differences between the ID H_{SV} estimates and the bulk or the EC H_{SV} estimates were larger than 10 W/m^2 , and the slope of linear fit was 1.4–1.8 (not shown), which confirms that the 7–10 Hz is not an appropriate choice for the temperature inertial subrange.

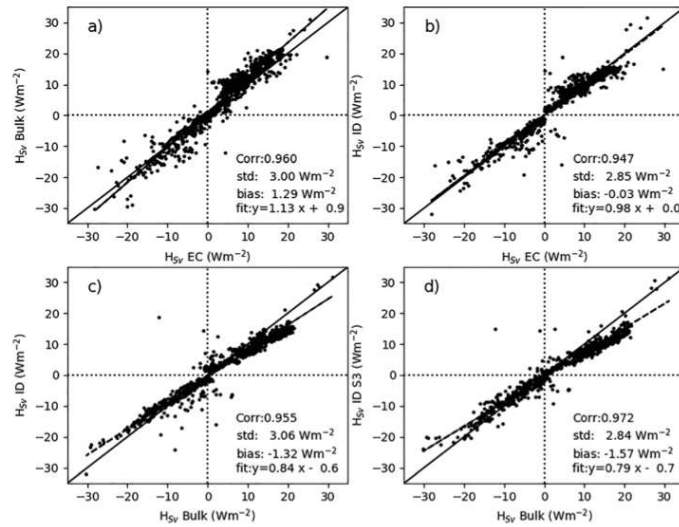


Figure 9. Comparisons for the buoyancy flux.

4.3. Exchange Coefficients

4.3.1. Drag Coefficient

The equivalent 10-m neutral wind U_{N10} and drag coefficient $C_{D_{N10}}$ are calculated with wind module data at the height of measurement z , and with EC estimates of u_* and $\frac{z}{L}$. In a first step, z_0 is calculated as

$$z_0 = z \exp\left(-\kappa \frac{U}{u_*} - \psi\left(\frac{z}{L}\right)\right) \quad (16)$$

In a second step, $C_{D_{N10}}$ and U_{N10} are estimated considering that friction velocity and roughness length are unchanged

$$C_{D_{N10}} = \kappa^2 / \ln(10/z_0)^2 \quad (17)$$

$$U_{10N} = \frac{u_*}{\kappa} \ln(10/z_0) \quad (18)$$

The median value found is $C_{D_{N10}} = 1.12 \times 10^{-3}$, which is smaller by 7% than the known 1.2×10^{-3} midwind range value (Large & Pond, 1981), as shown in Figure 10a. Our data present an intermediate behavior when compared to the parameterizations of Smith (1988) and Edson et al. (2013), as shown in Figure 10b. Note that B15-2 data are not taken into account here because they just add scatter compared to the other data.

From the second degree fit to data in Figure 10a, one may even consider the drag coefficient to be rather constant in winds ranging from 4 to 7 m/s. At wind speeds larger than 7 m/s, $C_{D_{N10}}$ data tend to increase, which is known. However, the number of available points at wind speeds larger than 8 m/s is insufficient to propose a reliable parameterization. At wind speeds smaller than 4 m/s, although the scatter is large, we note that $C_{D_{N10}}$ estimates visually tend to increase when wind decreases (black dots in Figure 10a). However, it is likely that part of the increase of $C_{D_{N10}}$ at low winds may be attributed either to the imperfect motion correction as shown in section 3.1 or to the fact that the problem is ill-posed in these conditions (section 1.2.2). Indeed, the proposed fits to data in Figure 10a (plain and dashed gray lines) hardly increase at low wind speeds, which is more obvious with the smoothed version of the parameterization (dashed gray line). With this

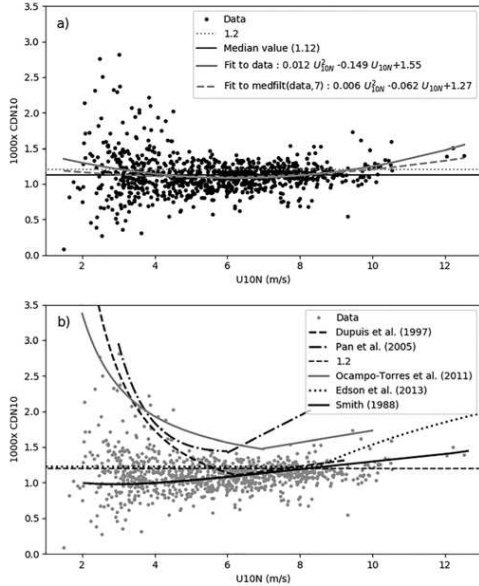


Figure 10. Neutral drag coefficient as a function of the 10-m neutral wind speed (panel a). In the legend, the mention *medfilt* means that a median low-frequency pass filter over seven points was applied through the data points. In panel b, EC data (gray dots) are compared to several parameterizations of the literature that do not explicitly account for wave characteristics.

last parameterization the resulting bulk estimates of u_* compare well to EC and ID u_* estimates (not shown) in rms difference, that is, 1.98 cm/s (bulk – EC) and 1.27 cm/s (bulk – ID), in terms of mean deviation (0.39 and –0.11 cm/s, respectively), and in slopes of linear fit to data, 0.96 (bulk – EC) and 1.03 (bulk – ID). Therefore, our data do not confirm the increase in $C_{D_{10N}}$ at low wind speed present in Dupuis et al. (1997), Pan et al. (2005), or Ocampo-Torres et al. (2011), as shown in Figure 10b. Overall, our data compare best to the parameterization of Edson et al. (2013) in light winds, while in medium-range wind speeds, the historical Smith (1988) parameterization has the best fit to our data.

Note that most of existing wave-dependent parameterizations such as Oost et al. (2002) or Taylor and Yelland (2001) apply to nonfully developed seas, thus not to the swell conditions that correspond to our data set. Consistently with the fact that our data sets correspond to swell cases, the drag coefficient does not clearly scale with inverse wave age (u_*/C_{sw}) for most data (the correlation coefficient is 0.13 or 0.27 in linear or logarithmic coordinates, respectively), although a visual correlation may be suspected, as shown in Figure 11. As in Edson et al. (2013), we find a linear relation between U_{N10} and u_*/C_{sw} (Figure 12a), but please note that it may be here the result of an implicit relation between U_{N10} and u_* .

Comparison of our data to the data of Edson et al. (2013) in terms of non-dimensional roughness length z_0/σ_η as a function of inverse wave age further reveals the particularity of our data set, as shown in Figure 12b. Specifically, the model of Edson et al. (2013) fits well some of the data, but the values of z_0/σ_η are scattered and larger than the Edson model for the core of our data. In addition, the model of Edson et al. (2013) has a better fit to our data in terms of Charnock number as a function of inverse wave age than the models of Oost et al. (2002) or Drennan et al. (2003), as shown in Figure 12c. Our estimates of the Charnock coefficient α were calculated as

$$\alpha = (z_0 - 0.11 \nu / u_*) g / u_*^2 \quad (19)$$

where z_0 and u_* were EC estimates and ν was the kinematic viscosity of air taken equal to $1.45 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$. As shown in Figure 12d, α is not increasing as a function of U_{N10} as opposed to what is expected from the parameterization of Edson et al. (2013), which again is possibly specific to our data. Nevertheless, the calculation of the median value of the Charnock coefficient gives $\alpha = 0.014$ (Figure 12d), which is not too different from the 0.011 reference value in light to medium winds.

4.3.2. Stanton Number

As it was not possible to directly calculate EC estimates of C_{H_s} , we used EC buoyancy fluxes combined with bulk latent heat flux values to calculate C_H as follows (see Stull, 1988, p. 147):

$$\overline{w'\theta'_{est}} = (\overline{w'\theta'_v}_{EC} - 0.61 \overline{\theta} \overline{w'q'_{bulk}}) / (1 + 0.61 \overline{q}) \quad (20)$$

$$C_{H_{EC,bulk}} = \overline{w'\theta'_{est}} / (\overline{U_{10N}} (\overline{SST} - \overline{T_{10N}})) \quad (21)$$

where $\overline{U_{10N}}$ and $\overline{T_{10N}}$ are the 10-m neutral wind and temperature output from the bulk algorithm. Thus, we use true temperature and not potential temperature, which is not an issue as long as potential and true temperatures are not confused in the difference at the denominator of equation (21). However, this calculation may be considered as misleading as

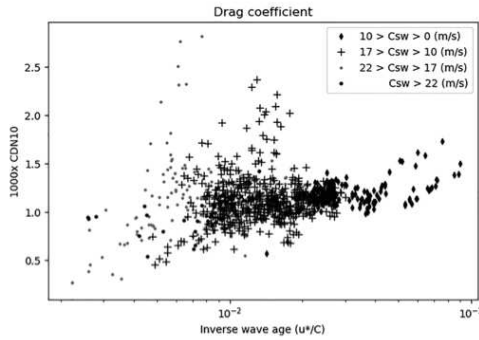


Figure 11. Drag coefficient as a function of inverse wave age and phase speed of the most significant waves.

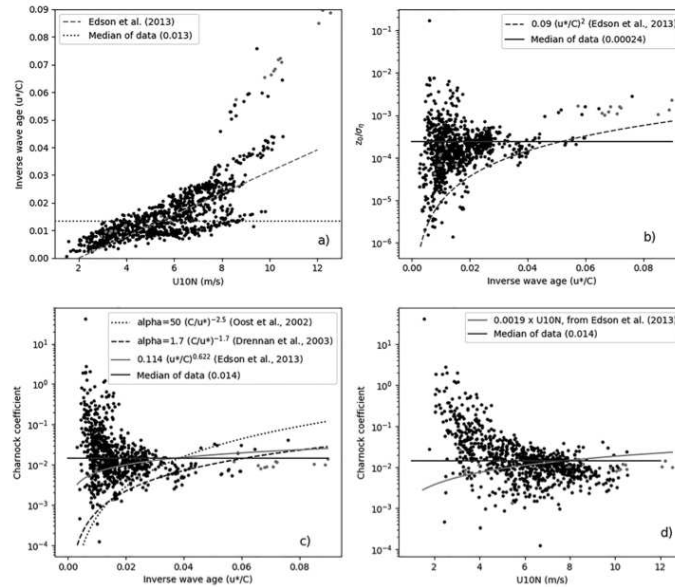


Figure 12. Relation between inverse wave age, wind speed, normalized roughness, and α . Dots in gray color denote the U17 short-fetch experiment.

it mixes EC and bulk; thus, we also performed a calculation based on the EC flux only, with the humidity correction as follows:

$$C_{HV} = \overline{w \theta_v} EC / (\overline{U_{10N}} (\overline{SST_V} - \overline{T_{10VN}})) \quad (22)$$

where only the mean variables $\overline{U_{10N}}$ and $\overline{T_{10VN}}$ are outputs from the bulk algorithm. Note that $\overline{SST_V}$ refers to a virtual equivalent of the SST that is calculated using

$$\overline{SST_V} = \overline{SST} (1 + 0.61 \overline{q_s}) \quad (23)$$

where $\overline{q_s}$ is the surface specific humidity output from the bulk algorithm, which mostly depends on \overline{SST} . In neutral to slightly unstable conditions, referred to as NUC hereafter ($-0.1 < \frac{z}{L} < 0$), C_{HV} is underestimated (median value equal to 0.73×10^{-3}) compared to the bulk (0.94×10^{-3}), which is surprising (Figures 13a and 13b). The difference is less marked in unstable conditions ($\frac{z}{L} < -0.1$), that is, 0.88×10^{-3} for EC data and 0.98×10^{-3} for the bulk, respectively. Also, we find that C_{HV} is rather constant or it slightly decreases with wind speed under NUC and unstable conditions, as shown in Figure 13a (black dots and crosses). In neutral to slightly stable conditions, or NSC hereafter ($0.1 < \frac{z}{L} > 0$), the median value of C_{HV} found is 1.14×10^{-3} , which is again smaller than bulk estimates (1.26×10^{-3}), but the data have scatter, specifically at low winds (gray dots in Figure 13a). Please note that the C_{HV} estimates peak at unrealistically large values ($> \pm 1 \times 10^{-2}$) that are not shown in Figure 13a.

If $C_{HEC, \text{bulk}}$ is plotted as a function of U_{10N} (Figure 13c), the difference between the median values in NSC (1.20×10^{-3}) and NUC (0.31×10^{-3}) is even larger than what was found above for C_{HV} (Figure 13a). The value found in NSC has a good fit to the bulk (1.21×10^{-3} , Figure 13d), but the scatter is large, such as in Figure 13a (gray dots). As the values found for $C_{HEC, \text{bulk}}$ are largely underestimated in NUC and in unstable conditions, they are doubtful. However, there is no increase of $C_{HEC, \text{bulk}}$ with wind speed, regardless of the stability range considered, as already found for C_{HV} .

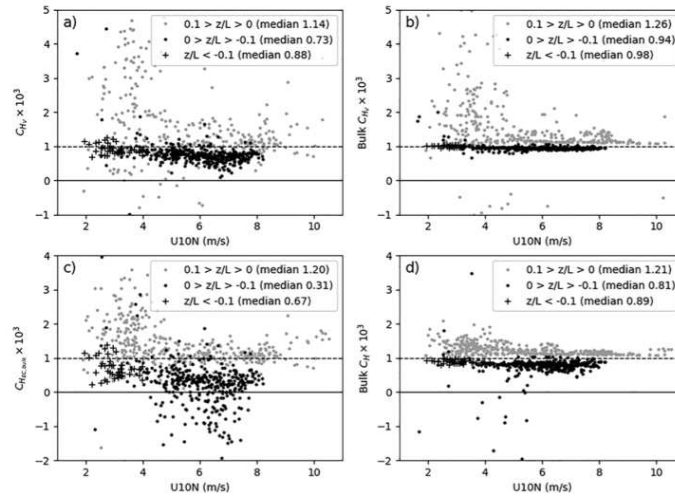


Figure 13. Estimates of the virtual equivalent of the Stanton number (panels a and b) and of the Stanton number (panels c and d), as a function of U_{10N} and z/L range. The estimates were obtained with EC data (panel a), with the bulk algorithm (panels b and d), and with a mixed bulk-EC calculation (panel c). There are outliers not shown at values smaller than -2×10^{-3} and larger than 5×10^{-3} .

Please note that the warm layer and cool skin effects (e.g., Fairall et al., 2003) were accounted for in the bulk algorithm for obtaining the above results, by using the measured radiation fluxes. Technically, this means that the corresponding parameters so-called *fwarm* and *jcool*, respectively, were switched on in the bulk algorithm. Additional tests were performed with the four possible combinations of the *fwarm* and *jcool* switches, but this had no major impact on the above results, as reported in Table 7 for the median values found.

5. Discussion

5.1. Imbalance Term

In section 4.1, we showed that the ID method underestimated u_* compared to the EC method. Therefore, there is a lack of energy in the estimates of u_* with the ID method. We also found that the value of the

Table 7
Comparison Between Estimates of C_{HV} , C_H , and $C_{HEC,bulk}$ Calculated With Different Options in the Bulk Algorithm for Accounting for Warm Layer (*fwarm*) and Surface Cooling Effects (*jcool*)

Stanton number $\times 10^3$	Stability	<i>fwarm</i> = 1 <i>jcool</i> = 1	<i>fwarm</i> = 0 <i>jcool</i> = 0	<i>fwarm</i> = 1 <i>jcool</i> = 0	<i>fwarm</i> = 0 <i>jcool</i> = 1
C_{HV}	unstable	0.88	0.82	0.82	0.88
	neutral-unstable	0.73	0.69	0.70	0.73
	neutral-stable	1.14	1.16	1.13	1.14
Bulk C_{HV}	unstable	0.98	1.14	1.14	0.98
	neutral-unstable	0.94	1.09	1.09	0.94
	neutral-stable	1.26	1.13	1.12	1.24
$C_{HEC,bulk}$	unstable	0.67	0.51	0.51	0.67
	neutral-unstable	0.31	0.19	0.22	0.31
	neutral-stable	1.20	1.19	1.17	1.19
Bulk C_H	unstable	0.89	1.14	1.14	0.89
	neutral-unstable	0.81	1.10	1.10	0.80
	neutral-stable	1.21	1.11	1.10	1.22

Kolmogorov constant was too low ($c = 0.48$ instead of 0.55) and that an imbalance term of 0.4 dramatically improved the comparison between ID and EC u_* estimates. In addition, we showed that applying a 0.4 constant imbalance term was a better choice than modifying c , as already found by B09. However, with a larger data set than the one used in B14, we found that a parameterization of the imbalance term as a function of $\frac{z}{L}$ had little effect on ID u_* estimates. In addition, Cambra (2015) recently found an imbalance term equal to 0.5 for S12 and A14 data, which is close to the 0.4 value found here.

The origin of the constant term needs to be further addressed. The main differences between OCARINA and research vessel data are in how they move relative to the surface (OCARINA is a wave follower) and the large differences in measurement heights above surface, which are typically on the order of 1 and 15 m, respectively.

First, OCARINA being a wave follower, the sensor is not at a constant height above the mean sea level. However, according to Grare et al. (2013) who compared momentum fluxes in a wind wave tunnel at constant height and with a wave following system, the two measurements result in similar momentum fluxes.

Second, we already explained that OCARINA wind measurements were performed at a height at which the measurements are influenced by the waves (section 1.3). Thus, regarding the ID method, we suspect that the origin of the imbalance term is the pressure-wave term in the TKE equation. This term was not estimated here, because measuring pressure close to the surface is still a challenge.

In order to get around this technical issue, we check hereafter the assumption that u_* estimated from EC includes wave effects, whereas u_* estimated from ID without imbalance term does not include these wave effects. For this purpose, we applied a high-pass frequency filter to turbulent time series of wind, temperature, and humidity before applying the EC method. Next, we compared the filtered EC u_* estimates to ID u_* values as a function of the cutoff frequency filter.

We used a normalized cutoff frequency $f_{\text{cut}} = fz/U$, selected in a large range from 10^{-4} to 2×10^{-1} . Next, we converted f_{cut} values to time period values T_{cut} , and we monitored the evolution of the bias, rms difference, and slope of the comparisons between EC, ID, and bulk estimates of u_* , H_{SV} , and L_E , as a function of T_{cut} . As shown in Figure 14 (black line), when filtering the time series of data at periods longer than about 20 s, EC values are in a better agreement with ID values, with smaller rms deviations (in absolute values) and slope of the fit close to unity, compared to what is obtained with larger values of T_{cut} . Note that this is less clear when B15-2 data are accounted for (Gray line in Figure 14). Although the specificity of these data has already been addressed, they are presented here for consistency with Figure 8b statistics. At a cutoff value of 8 s, the rms difference exhibits a minimum value, whereas the correlation coefficient is close to its maximum value, which indicates a good agreement between EC and ID u_* estimates. As a result, since the cutoff period of 8 s roughly corresponds to the dominant wave periods of our data set (section 2.3), we show that removing energy in EC u_* at the period of the dominant waves contributes to a better agreement between EC and ID u_* estimates. Of course, this is subject to caution because the energy that is gradually removed from the EC u_* estimates when decreasing values of T_{cut} also includes energy that possibly results from internal boundary layer processes or intermittency. In spite of these limits, Figure 14 brings an insight to explain that the 0.4 imbalance term is related to waves, namely, to the wind-pressure correlation term, through—for wave modelers—the pressure versus wave slope term also called the *form drag* (Grare, 2009).

Following the helpful comment of an anonymous reviewer, we decided to further address the issue of the imbalance term by quantifying two Composite versions of the dimensionless Dissipation Rates (CDR hereafter) $\epsilon z u_*^{-3}$, in which friction velocity was either taken equal to u_{*EC} (with SC motion correction applied) or taken equal to u_{*bulk} (with the smooth parameterization of drag found in section 4.1 applied). The CDR estimates were then compared to the dimensionless dissipation function $\phi_U(\frac{z}{L}) - \frac{z}{L} - \phi_{imb}$ with $\phi_{imb} = 0.4$, which simply corresponds to a reorganization of the terms in equation (6). As shown in Figure 15, the CDR values are scattered, markedly close to neutral stability conditions. Nevertheless, the overall median CDR values found are 0.55 – 0.62 , which indicates consistent values both for the EC and for the bulk estimates of the CDR. The values found are in good agreement with the average value of 0.7 found in near-neutral conditions by Edson and Fairall (1998), Figure 6).

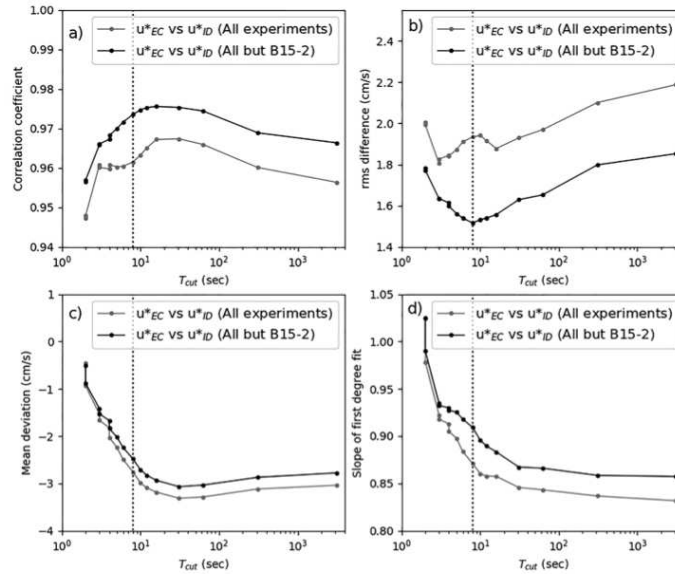


Figure 14. Sensitivity of the statistical elements of the comparisons between ID and EC u^* estimates as a function of the cutoff Period (T_{cut}) of a high-frequency pass filter applied to EC data.

We point here that with a wave-following platform, the EC momentum flux estimates should correspond to a turbulent plus wave-induced flux thus to a total flux, according to Hara and Sullivan (2015, section 5f). In addition, in their simulations, these authors show that at the height of measurement of our platform, $k\zeta \sim 0.1$, the wind profile and the wind shear are hardly modified by the presence of waves (Figure 2 in Hara & Sullivan, 2015), despite that their simulations correspond to conditions of strong wind forcing. Thus, this also fully justifies that our bulk estimates of momentum flux thus of the drag coefficient are consistent with the corresponding EC estimates, in sections 4.1 and 4.3.1.

5.2. Spectral Motion Correction Efficiency

Although the spectral method proposed in section 2.4 for correcting the measured vertical wind component from vertical platform motion was shown to improve spectra and cospectra in sections 2.4 and 3.1.3, it was eventually replaced in section 4.1 with a simple mean correction of the EC u^* estimates. As a first justification, we argued there that the changes in the biases were the main outcome from the application of the SC motion correction. It was not possible to better justify this without accounting for the facts that the correction method selected conditioned the value of the ID imbalance term found and the bulk parameterization found for the drag coefficient and that both of which could have a feedback effect on the comparisons between the resulting bulk, ID, and EC u^* estimates.

Hereafter, we further assess the efficiency of the methods by comparing the adjusted bulk, EC, and ID u^* estimates as obtained (1) with the SC method and (2) with the mean biases used in sections 4.1 and following. Please note that we exclude the scattered B15-2 data, like in section 4.3.1.

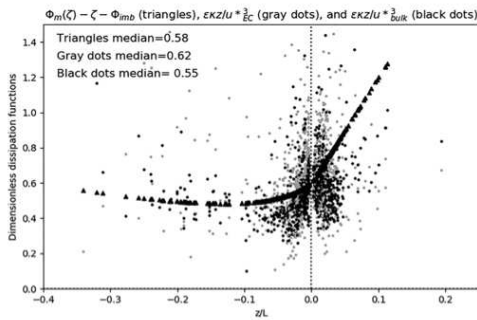


Figure 15. Comparison of the dimensionless dissipation function (triangles) to composite estimates of the dissipation rate that are either normalized with respect to u_{EC}^3 (gray dots) or with respect to u_{bulk}^3 (black dots).

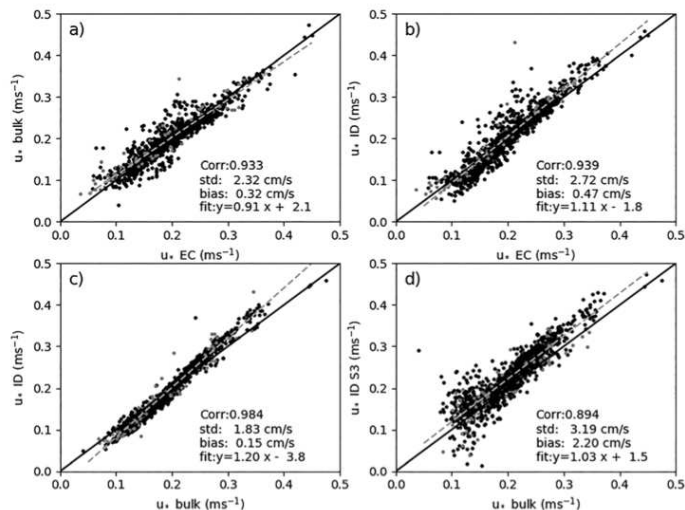


Figure 16. Comparison between SC-corrected EC u_* values and the corresponding adjusted ID and bulk estimates of u_* .

With the SC method applied on individual data, we find $\phi_{imb} = 0.47$, which is slightly larger than the value of 0.4 obtained with the mean biases (section 4.1), and the smoothed parameterization of the drag is now $C_{D_{N10}} \times 10^3 = 0.013 U_{10N}^2 - 0.2 U_{10N} + 2.23$, which may be compared to the smoothed parameterization of Figure 10a. With these parameters, new bulk and ID u_* estimates were calculated, next compared to the SC corrected EC u_* , as shown in Figure 16.

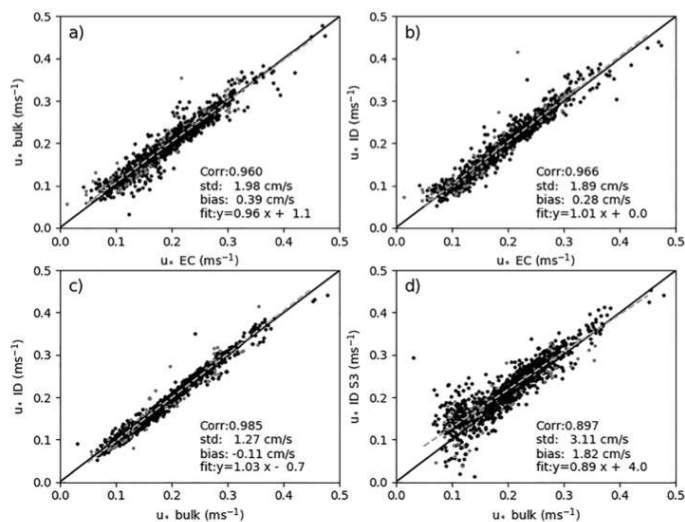


Figure 17. Comparison between u_* estimates if the mean motion correction is applied.

In order to properly assess the respective efficiencies the correction methods, plots comparable to Figure 16 were produced with the mean motion correction, with the parameterization of drag, and with the value of the imbalance term found in section 4.1, as shown in Figure 17. The comparison between Figures 16 and 17 plots clearly indicates that the mean motion correction results in better comparison between bulk, ID, ID S3, and EC estimates of u_* , specifically in terms of slope of linear fit.

6. Conclusions

We analyzed data from a novel-drifting and wave-following platform that was already described in Bourras et al. (2014). It was deployed in four regions during six experiments from 2011 to 2017. The platform recorded 300 hr of data in wave height conditions up to 3 m and with wind speeds up to 10 m/s, mostly in the presence of swell. The platform sampled atmospheric turbulence data at 1.5-m height, wave characteristics, and water temperature at 10–30 cm below the surface. A second similar prototype platform was deployed in parallel to the first one during one of the experiments (BBWAVES 2015). The second prototype was equipped with a different sonic anemometer (Campbell EC100) from the sonic anemometer installed on the first prototype (Gill R3-50).

The flux calculation stage was challenging and was specific to the wave-following nature of the platform and to the low height of the turbulence measurements. A spectral method was proposed to correct wind data from platform motion. It was compared to the classical subtraction method. We showed that the spectral method performed better than the subtraction method at frequencies smaller than 0.3 Hz, for the power spectra of the vertical wind component, which was confirmed in a majority of cases by an analysis of the wind cospectra. However, the analysis of the cospectra revealed that a motion correction was not always required, which was the case with S12 data.

For the two most represented sets of data (S12 and A14), the maximum peaks of the calculated wind cospectra were significantly shifted toward larger values of the normalized frequency fz/U compared to the reference cospectra of Kaimal et al. (1972). Although we have shown that the cospectra were indeed shifted toward larger frequencies under unstable surface boundary layer conditions for S12 data, the observed shifts for S12 and A14 also occur in near-neutral conditions. The shift is therefore attributed to the sea conditions, because our data indicate that the median value of the wave steepness is larger for S12 and A14 data than for the other swell-dominated experiments. We suspect that a frequency scale that would account for wave characteristics would be more appropriate than fz/U for modeling the wind cospectra.

Although the proposed spectral motion correction may be applied on individual data, we have shown that it was more efficient to use it for evaluating mean biases at the scale of an experiment, and next to apply the biases to the noncorrected EC u_* values. With this mean motion correction approach, we obtain a good agreement with bulk, EC, and ID u_* estimates, that is, rms deviations from 1.3 to 2 cm/s, and slopes of linear fit close to unity.

A constant imbalance term equal to 0.4 is required in the ID method in order to reconcile the EC and ID u_* values. We checked that applying a constant imbalance term is a better option than to modify the value of the Kolmogorov constant. The origin of the imbalance term was analyzed by filtering out the swell-dominating periods (~ 8 s) from the EC estimates and by estimating the median dimensionless dissipation rate (0.55–0.62), which has a good fit to Edson and Fairall (1998) data in neutral conditions (0.7). Both approaches suggest that the imbalance term found is mainly related to the wave pressure transport term of the TKE budget equation. This is specific to the wave-following nature of our platform and to the fact that the measurements are performed in the WBL, that is, close to the waves. As was well described in Hara and Sullivan (2015), the EC momentum flux estimated with OCARINA data should correspond to a turbulence plus wave-induced flux, thus to a total flux. Close to the surface, the turbulent flux and the dissipation rates are expected to decrease with respect to their wave-induced counterparts, which explains the underestimation of the ID fluxes compared to the EC fluxes if no imbalance is accounted for. Regarding the bulk estimates, Hara and Sullivan (2015) show with large eddy simulations that the profiles of mean wind speed and wind shear are not strongly affected at the height of measurement of our platform, which is an encouraging indication that the bulk estimates of the friction velocity presented in this paper are valid.

The comparisons presented for the buoyancy flux indicated a good qualitative agreement between bulk, EC, and ID estimates, with rms differences on the order of 3 W/m^2 . However, this figure represents a difference of 33% with respect to the mean absolute value of the flux (9.2 W/m^2), which is large.

Our estimates of the drag coefficient show lower scatter compared to measurements performed on research vessels (e.g., B09). We found a realistic mean value of 1.12×10^{-3} . Our data have a good fit to the Smith (1988) parameterization as a function of wind speed, although it slightly overestimates it at light winds ($<5 \text{ m/s}$). The estimates of the drag coefficient are in better agreement with the parameterization of Edson et al. (2013) in light wind conditions. The scatter found in $C_{D_{\text{low}}}$ estimates is larger at low wind speeds, which is usual. However, we did not find that $C_{D_{\text{low}}}$ significantly increases at low winds, which is opposed to the behavior of several existing parameterizations such as Dupuis et al. (1997), Pan et al. (2005), or Ocampo-Torres et al. (2011). In these studies, the apparent increase in surface drag in these parameterizations may be partly attributed to imperfect motion correction or artifacts in data. However, with our EC data the respective contributions of the wave-induced and of the turbulence momentum flux could compensate thus artificially lead to a reduced drag coefficient.

Our data do not show a dependence of the drag coefficient on inverse wave age or phase speed, in average. For the Charnock coefficient, we find a realistic value of 0.014 over the whole range of wind speeds. However, we find that Charnock coefficient is decreasing with wind speed if $U < 5 \text{ m/s}$ and that it is rather constant for larger wind speeds ($5 < U < 10 \text{ m/s}$), to which case it is better agreement with the parameterization in COARE 3.0 (Fairall et al., 2003) than with the one in COARE 3.5 (Edson et al., 2013) in which the Charnock coefficient gradually increases with wind speed if $U < 18 \text{ m/s}$. This is possibly specific to our data set, maybe due to the presence of swell.

We calculated Stanton number estimates based on EC buoyancy fluxes corrected with bulk latent heat fluxes. The resulting estimates have uncontrollable biases and scatter, regardless of the calculation method used. The virtual counterpart of the Stanton number C_{HV} was also calculated, as it results from a more straightforward calculation with sonic anemometer data. The values found compare reasonably well to the bulk ones, but they are underestimated by $0.1 - 0.2 \times 10^{-3}$. Interestingly, Smedman et al. (2007, Figure 17) find that the mean value of C_H (0.91×10^{-3}) is smaller by $0.1 - 0.18 \times 10^{-3}$ in swell conditions than for younger seas ($1.01 - 1.09 \times 10^{-3}$). This may partly support the underestimation found above, because the bulk estimates of C_{HV} do not explicitly account for wave age. Nevertheless, this parallel with the work by Smedman et al. (2007) would need to be further investigated with new data, because C_H and C_{HV} are not the same quantities.

According to our data, C_H or C_{HV} do not increase with wind speed, over a 2–8 m/s range, which was also observed by other authors such as Smedman et al. (2007). It is even rather the opposite; that is, C_{HV} slightly decreases with wind speed.

Back to the science issue raised in section 1, our data suggest that the discrepancy of 10% found by Brodeau et al. (2017) who compared wind stress from two known bulk algorithms is rather optimistic compared to the achievable accuracy with modern sensors and platforms. Indeed, the 7–10% confidence on friction velocity found with our data has to be doubled to get its equivalent in terms of wind stress. However, our results would also suggest that several aspects of the relation between wind stress and wave characteristics are yet to be explored, specifically for what regards conditions of swell or swell plus wind-driven waves that are common in the open ocean, although they are less documented with experimental data than fully developed seas in terms of air-sea turbulent momentum exchanges. Large eddy simulations such as the ones performed by Hara and Sullivan (2015) but specific to the swell conditions presented here would be particularly helpful to further analyze the collected data. Independently, these data could further be used to assess the momentum and energy budgets across the interface with respect to wave spectra, following the recent work by Cifuentes-Lorenzen et al. (2018).

References

- Andreas, E. L., Mahrt, L., & Vickers, D. (2012). New drag relation for aerodynamically rough flow over the ocean. *Journal of the Atmospheric Sciences*, *69*(8), 2520–2537. <https://doi.org/10.1175/JAS-D-11-0312.1>
- Bourras, D., Branger, H., Reverdin, G., Marié, L., Cambra, R., Baggio, L., et al. (2014). A new platform for the determination of air-sea fluxes (OCARINA): Overview and first results. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, *31*(5), 1043–1062. <https://doi.org/10.1175/JTECH-D-13-00055.1>

Acknowledgments

The first author would like to thank C. Caudoux and A. Weill (LATMOS laboratory), G. Caulliez, M. Lafont, D. Malengros, and D. Guillemain (MIO laboratory), O. Ménage and V. Garnier (Ifremer Institute), and P. Antoniotti (subtropic boat rental company) for their help and their technical support during the campaigns. He is grateful to one of the anonymous reviewers who significantly helped us improve the quality of the manuscript. The first author also thanks N. Bourras and M. Libes (MIO) for their valuable computational help. The raw and processed data presented in this article are available at <https://doi.org/10.17882/59768>. The complete AMOP data set is also available at <https://campagnes.flotteoceanographique.fr/campagnes/14000600/>. Efforts are ongoing to make the flux computation code publicly available at <https://gitlab.osupytheas.fr/>. The data and platforms were funded by contracts with Ifremer-Brest, by the CNRS-INSU LEFE SPURS-STRASSE program, and by the ANR program (ASICS-MED project).

- Bourras, D., Weill, A., Caniaux, G., Eymard, L., Bourlès, B., Letourneur, S., et al. (2009). Turbulent air-sea fluxes in the Gulf of Guinea during the AMMA Experiment. *Journal of Geophysical Research*, 114, C04014. <https://doi.org/10.1029/2008JC004951>
- Brodeau, L., Barnier, B., Gulev, S., & Woods, C. (2017). Climatologically significant effects of some approximations in the bulk parameterizations of turbulent air-sea fluxes. *Journal of Physical Oceanography*, 47(1), 5–28. <https://doi.org/10.1175/JPO-D-16-0169.1>
- Cambra, R. (2015). Etude des flux turbulents à l'interface air-mer à partir de données de la plateforme OCARINA (doctoral dissertation). Location: Université de Versailles Saint Quentin en Yvelines.
- Charnock, H. (1955). Wind stress on a water surface. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 81(350), 639–640. <https://doi.org/10.1002/qj.49708135027>
- Cifuentes-Lorenzen, A., Edson, J. B., & Zappa, C. J. (2018). Air–sea interaction in the Southern Ocean: Exploring the height of the wave boundary layer at the air–sea interface. *Boundary-Layer Meteorology*, 169(3), 461–482. <https://doi.org/10.1007/s10546-018-0376-0>
- DeCosmo, J., Katsaros, K. B., Smith, S. D., Anderson, R. J., Oost, W. A., Bumke, K., & Chadwick, H. (1996). Air–sea exchange of water vapor and sensible heat: The humidity exchange over the sea (HEXOS) results. *Journal of Geophysical Research*, 101(C5), 12,001–12,016. <https://doi.org/10.1029/95JC03796>
- Donelan, M. A., Drennan, W. M., & Katsaros, K. B. (1997). The air–sea momentum flux in conditions of wind sea and swell. *Journal of Physical Oceanography*, 27(10), 2087–2099. [https://doi.org/10.1175/1520-0485\(1997\)027%3C2087:TASMF%3E2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0485(1997)027%3C2087:TASMF%3E2.0.CO;2)
- Drennan, W. M., Graber, H. C., Hauser, D., & Quentin, C. (2003). On the wave age dependence of wind stress over pure wind seas. *Journal of Geophysical Research*, 108(C3), 8062. <https://doi.org/10.1029/2000JC000715>
- Dupuis, H., Taylor, P. K., Weill, A., & Katsaros, K. (1997). Inertial dissipation method applied to derive turbulent fluxes over the ocean during the Surface of the Ocean, Fluxes and Interactions with the Atmosphere/Atlantic Stratocumulus Transition Experiment (SOFIA/ASTEX) and Structure des Echanges Mer-Atmosphère, Propriétés des Hétérogénéités Océaniques: Recherche Expérimentale (SEMAPHORE) experiments with low to moderate wind speeds. *Journal of Geophysical Research*, 102(C9), 21,115–21,129. <https://doi.org/10.1029/97JC00446>
- Edson, J. B., & Fairall, C. W. (1998). Similarity relationships in the marine atmospheric surface layer for terms in the TKE and scalar variance budgets. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 55, 2311–2328. [https://doi.org/10.1175/1520-0469\(1998\)055<2311:SRITMA>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0469(1998)055<2311:SRITMA>2.0.CO;2)
- Edson, J. B., Hinton, A. A., Prada, K. E., Hare, J. E., & Fairall, C. W. (1998). Direct covariance flux estimates from mobile platforms at sea. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 15(2), 547–562. [https://doi.org/10.1175/1520-0426\(1998\)015<0547:DCFEFM>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0426(1998)015<0547:DCFEFM>2.0.CO;2)
- Edson, J. B., Jampana, V., Weller, R. A., Bigorre, S. P., Plueddemann, A. J., Fairall, C. W., et al. (2013). On the exchange of momentum over the open ocean. *Journal of Physical Oceanography*, 43(8), 1589–1610. <https://doi.org/10.1175/JPO-D-12-0173.1>
- Fairall, C. W., Bradley, E. F., Hare, J. E., Grachev, A. A., & Edson, J. B. (2003). Bulk parameterizations of air–sea fluxes: Updates and verification for the COARE algorithm. *Journal of Climate*, 16(4), 571–591. [https://doi.org/10.1175/1520-0442\(2003\)016%3C0571:BPOASF%3E2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0442(2003)016%3C0571:BPOASF%3E2.0.CO;2)
- García-Nava, H., Ocampo-Torres, F. J., & Hwang, P. A. (2012). On the parameterization of the drag coefficient in mixed seas. *Scientia Marina*, 76(S1), 177–186. <https://doi.org/10.3989/scimar.03615.19F>
- Grachev, A. A., & Fairall, C. W. (2001). Upward momentum transfer in the marine boundary layer. *Journal of Physical Oceanography*, 31(7), 1698–1711. [https://doi.org/10.1175/1520-0485\(2001\)031%3C1698:UMTTM%3E2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0485(2001)031%3C1698:UMTTM%3E2.0.CO;2)
- Grare, L. (2009). Etude des interactions océan-atmosphère à proximité immédiate de l'interface: Application aux vagues de vent et aux vagues extrêmes (doctoral dissertation). Location: Aix Marseille Université.
- Grare, L., Peirson, W. L., Branger, H., Walker, J. W., Giovanangeli, J. P., & Makin, V. (2013). Growth and dissipation of wind-forced deep water waves. *Journal of Fluid Mechanics*, 722, 5–50. <https://doi.org/10.1017/jfm.2013.88>
- Hanley, K. E., Belcher, S. E., & Sullivan, P. P. (2010). A global climatology of wind–wave interaction. *Journal of Physical Oceanography*, 40(6), 1263–1282. <https://doi.org/10.1175/2010JPO4377.1>
- Hara, T., & Sullivan, P. P. (2015). Wave boundary layer turbulence over surface waves in a strongly forced condition. *Journal of Physical Oceanography*, 45(3), 868–883. <https://doi.org/10.1175/JPO-D-14-0116.1>
- Högström, U., Rutgersson, A., Sahlée, E., Smedman, A.-S., Hristov, T. S., Drennan, W. M., & Kahma, K. K. (2013). Air–sea interaction features in the Baltic Sea and at a Pacific trade-wind site: An inter-comparison study. *Boundary-Layer Meteorology*, 147(1), 139–163. <https://doi.org/10.1007/s10546-012-9776-8>
- Horst, T. W., Vogt, R., & Oncley, S. P. (2016). Measurements of flow distortion within the IRGASON integrated sonic anemometer and CO₂/H₂O gas analyzer. *Boundary-Layer Meteorology*, 160(1), 1–15. <https://doi.org/10.1007/s10546-015-0123-8>
- Kaimal, J. C., & Finnigan, J. J. (1994). *Atmospheric boundary layer flows, their structure and measurement*. New York, USA: Oxford University Press. <https://doi.org/10.1002/qj.49712152512>
- Kaimal, J. C., Wyngaard, J. C., Izumi, Y., & Coté, O. R. (1972). Spectral characteristics of surface-layer turbulence. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 98(417), 563–589. <https://doi.org/10.1002/qj.49709841707>
- Kalogiros, J., & Wang, Q. (2011). Aircraft observations of sea-surface turbulent fluxes near the California coast. *Boundary-Layer Meteorology*, 139(2), 283–306. <https://doi.org/10.1007/s10546-010-9585-x>
- Large, W. G., & Pond, S. (1981). Open ocean momentum flux measurements in moderate to strong winds. *Journal of Physical Oceanography*, 11(3), 324–336. [https://doi.org/10.1175/1520-0485\(1981\)011%3C0324:OOMFM%3E2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0485(1981)011%3C0324:OOMFM%3E2.0.CO;2)
- Large, W. G., & Pond, S. (1982). Sensible and latent heat flux measurements over the ocean. *Journal of Physical Oceanography*, 12(5), 464–482. [https://doi.org/10.1175/1520-0485\(1982\)012%3C0464:SALHFM%3E2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0485(1982)012%3C0464:SALHFM%3E2.0.CO;2)
- Larsen, X. G., Smedman, A. S., & Högström, U. (2004). Air–sea exchange of sensible heat over the Baltic Sea. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 130(597), 519–539. <https://doi.org/10.1256/qj.03.11>
- Makin, V. K., & Mastenbroek, C. (1996). Impact of waves on air–sea exchange of sensible heat and momentum. *Boundary-Layer Meteorology*, 79(3), 279–300. <https://doi.org/10.1007/BF00119442>
- Miller, S. D., Hristov, T. S., Edson, J. B., & Friehe, C. A. (2008). Platform motion effects on measurements of turbulence and air–sea exchange over the open ocean. *Journal of Oceanic and Atmospheric Technology*, 25(9), 1683–1694. <https://doi.org/10.1175/2008JTECHO547.1>
- Mueller, J. A., & Veron, F. (2010). Bulk formulation of the heat and water vapor fluxes at the air–sea interface, including nonmolecular contributions. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 67(1), 234–247. <https://doi.org/10.1175/2009JAS3061.1>
- Ocampo-Torres, F. J., García-Nava, H., Durazo, R., Osuna, P., Diaz-Mendez, G. M., & Graber, H. C. (2011). The intOA experiment: A study of ocean–atmosphere interactions under moderate to strong offshore winds and opposing swell conditions in the Gulf of Tehuantepec, Mexico. *Boundary-Layer Meteorology*, 138(3), 433–451. <https://doi.org/10.1007/s10546-010-9561-5>

- Oost, W. A., Komen, G. V., Jacobs, C. M. J., & Van Oort, C. (2002). New evidence for a relation between wind stress and wave age from measurements during ASGAMAGE. *Boundary-Layer Meteorology*, *103*(3), 409–438. <https://doi.org/10.1023/A:1014913624535>
- Pan, J., Wang, D. W., & Hwang, P. A. (2005). A study of wave effects on wind stress over the ocean in a fetch-limited case. *Journal of Geophysical Research*, *110*, C02020. <https://doi.org/10.1029/2003JC002258>
- Pederos, R., Dardier, G., Dupuis, H., Graber, H. C., Drennan, W. M., Weill, A., et al. (2003). Momentum and heat fluxes via the eddy correlation method on the R/V L'Atalante and an ASIS buoy. *Journal of Geophysical Research*, *108*(C11), 3339. <https://doi.org/10.1029/2002JC001449>
- Potter, H. (2015). Swell and the drag coefficient. *Ocean Dynamics*, *65*(3), 375–384. <https://doi.org/10.1007/s10236-015-0811-4>
- Prytherch, J., Yelland, M. J., Brooks, I. M., Tupman, D. J., Pascal, R. W., Moat, B. I., & Norris, S. J. (2015). Motion-correlated flow distortion and wave-induced biases in air–sea flux measurements from ships. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, *15*(11), 15,543–15,570. <https://doi.org/10.5194/acpd-15-15543-2015>
- Sahlée, E., Rutgersson, A., Podgrajsek, E., & Bergström, H. (2014). Influence from surrounding land on the turbulence measurements above a lake. *Boundary-Layer Meteorology*, *150*(2), 235–258. <https://doi.org/10.1007/s10546-013-9868-0>
- Smedman, A.-S., Högström, U., Sahlée, E., & Johansson, C. (2007). Critical re-evaluation of the bulk transfer coefficient for sensible heat over the ocean during unstable and neutral conditions. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, *133*(622), 227–250. <https://doi.org/10.1002/qj.6>
- Smith, S. D. (1988). Coefficients for sea surface wind stress, heat flux, and wind profiles as a function of wind speed and temperature. *Journal of Geophysical Research*, *93*(C12), 15,467–15,472. <https://doi.org/10.1029/JC093iC12p15467>
- Stull, R. B. (1988). *An introduction to boundary layer meteorology*. Springer, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-3027-8>
- Sullivan, P. P., Edson, J. B., Hristov, T., & McWilliams, J. C. (2008). Large-eddy simulations and observations of atmospheric marine boundary layers above nonequilibrium surface waves. *Journal of the Atmospheric Sciences*, *65*(4), 1225–1245. <https://doi.org/10.1175/2007JAS2427.1>
- Taylor, P. K., & Yelland, M. J. (2000). On the apparent “Imbalance” term in the turbulent kinetic energy budget. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, *17*, 82–89. [https://doi.org/10.1175/1520-0426\(2000\)017<0082:OTAITI>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0426(2000)017<0082:OTAITI>2.0.CO;2)
- Taylor, P. K., & Yelland, M. J. (2001). The dependence of sea surface roughness on the height and steepness of the waves. *Journal of Physical Oceanography*, *31*, 572–590. [https://doi.org/10.1175/1520-0485\(2001\)031<0572:TDOSSR>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0485(2001)031<0572:TDOSSR>2.0.CO;2)
- Vickers, D., Mahrt, L., & Andreas, E. L. (2013). Estimates of the 10-m neutral sea surface drag coefficient from aircraft eddy-covariance measurements. *Journal of Physical Oceanography*, *43*(2), 301–310. <https://doi.org/10.1175/JPO-D-12-0101.1>
- Yelland, M. J., Taylor, P. K., Consterdine, I. E., & Smith, M. H. (1994). The use of the inertial dissipation technique for shipboard wind stress determination. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, *11*(4), 1093–1108. [https://doi.org/10.1175/1520-0426\(1994\)011%3C1093:TUOTID%3E2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0426(1994)011%3C1093:TUOTID%3E2.0.CO;2)
- Zhang, J. A., Black, P. G., French, J. R., & Drennan, W. M. (2008). First direct measurements of enthalpy flux in the hurricane boundary layer: The CBLAST results. *Geophysical Research Letters*, *35*, L14813. <https://doi.org/10.1029/2008GL034374>

Bibliographie

- Abramson, L., Lee, C., Liu, Z., Wakeham, S., & Szlosek, J. (2010). Exchange between suspended and sinking particles in the northwest Mediterranean as inferred from the organic composition of in situ pump and sediment trap samples. *Limnology and Oceanography*, 55(2), 725–739. <https://doi.org/10.4319/lo.2009.55.2.0725>
- Achilles, K. M., Church, T. M., Wilhelm, S. W., Luther, G. I. W., & Hutchins, D. A. (2003). Bioavailability of iron to *Trichodesmium* colonies in the western subtropical Atlantic Ocean. *Limnology and Oceanography*, 48(6), 2250–2255. <https://doi.org/10.4319/lo.2003.48.6.2250>
- Achterberg, E. P., Moore, C. M., Henson, S. A., Steigenberger, S., Stohl, A., Eckhardt, S., ... Ryan-Keogh, T. J. (2013). Natural iron fertilization by the Eyjafjallajökull volcanic eruption. *Geophysical Research Letters*, 40(5), 921–926. <https://doi.org/10.1002/grl.50221>
- Allnut, F. C. T., & Bonner, W. D. (1987). Evaluation of Reductive Release as a Mechanism for Iron Uptake from Ferrioxamine B by *Chlorella vulgaris*. *Plant Physiology*, 85(3), 751–756. <https://doi.org/10.1104/pp.85.3.751>
- Arakawa, A., & Lamb, V. R. (1977). *Computational Design of the Basic Dynamical Processes of the UCLA General Circulation Model*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-460817-7.50009-4>
- Archer, D. E., & Johnson, K. (2000). A model of the iron cycle in the ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 14(1), 269–279. <https://doi.org/10.1029/1999GB900053>
- Arístegui, J., Gasol, J. M., Duarte, C. M., & Herndl, G. J. (2009). Microbial oceanography of the dark ocean's pelagic realm. *Limnology and Oceanography*, 54(5), 1501–1529. <https://doi.org/10.4319/lo.2009.54.5.1501>
- Armstrong, R. A. (1994). Grazing limitation and nutrient limitation in marine ecosystems: Steady state solutions of an ecosystem model with multiple food chains. *Limnology and Oceanography*, 39(3), 597–608. <https://doi.org/10.4319/lo.1994.39.3.0597>
- Aumont, O. (1998). *Étude du cycle naturel du carbone dans un modèle 3D de l'océan mondial*.
- Aumont, O., Ethé, C., Tagliabue, A., Bopp, L., & Gehlen, M. (2015). PISCES-v2: an ocean biogeochemical model for carbon and ecosystem studies. *Geoscientific Model Development*, 8(8), 2465–2513. <https://doi.org/10.5194/gmd-8-2465-2015>
- Aumont, O., Maier-Reimer, E., Blain, S., & Monfray, P. (2003). An ecosystem model of the global ocean including Fe, Si, P colimitations. *Global Biogeochemical Cycles*, 17(2). <https://doi.org/10.1029/2001GB001745>
- Aumont, O. (2016). *Etude des cycles biogéochimiques marins au moyen de la modélisation*.

- Aumont, O., & Bopp, L. (2006). Globalizing results from ocean in situ iron fertilization studies. *Global Biogeochemical Cycles*, 20(2). <https://doi.org/10.1029/2005GB002591>
- Aumont, O., van Hulst, M., Roy-Barman, M., Dutay, J.-C., Éthé, C., & Gehlen, M. (2017). Variable reactivity of particulate organic matter in a global ocean biogeochemical model. *Biogeosciences*, 14(9), 2321–2341. <https://doi.org/10.5194/bg-14-2321-2017>
- Bacon, M. P., Huh, C.-A., Fleer, A. P., & Deuser, W. G. (1985). Seasonality in the flux of natural radionuclides and plutonium in the deep Sargasso Sea. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 32(3), 273–286. [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(85\)90079-2](https://doi.org/10.1016/0198-0149(85)90079-2)
- Baker, A. R., & Jickells, T. D. (2006). Mineral particle size as a control on aerosol iron solubility. *Geophysical Research Letters*, 33(17), L17608. <https://doi.org/10.1029/2006GL026557>
- Baker, A. R., Jickells, T. D., Witt, M., & Linge, K. L. (2006). Trends in the solubility of iron, aluminium, manganese and phosphorus in aerosol collected over the Atlantic Ocean. *Marine Chemistry*, 98(1), 43–58. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2005.06.004>
- Baker, A. R., & Croot, P. L. (2010). Atmospheric and marine controls on aerosol iron solubility in seawater. *Marine Chemistry*, 120(1–4), 4–13. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2008.09.003>
- Barbeau, K. A., & Moffett, J. W. (1998). Dissolution of Iron Oxides by Phagotrophic Protists: Using a Novel Method To Quantify Reaction Rates. *Environmental Science & Technology*, 32(19), 2969–2975. <https://doi.org/10.1021/es9802549>
- Barbeau, K., Rue, E. L., Bruland, K. W., & Butler, A. (2001). Photochemical cycling of iron in the surface ocean mediated by microbial iron(III)-binding ligands. *Nature*, 413(6854), 409–413. <https://doi.org/10.1038/35096545>
- Beghoura, H., Gorgues, T., Aumont, O., Planquette, H. F., Tagliabue, A., & Auger, P. A. (2019). Impact of Inorganic Particles of Sedimentary Origin on Global Dissolved Iron and Phytoplankton Distribution. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 124(12), 8626–8646. <https://doi.org/10.1029/2019JC015119>
- Benitez-Nelson, C. R., Vink, S. M., Carrillo, J. H., & Huebert, B. J. (2003). Volcanically influenced iron and aluminum cloud water deposition to Hawaii. *Atmospheric Environment*, 37(4), 535–544. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00892-0](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00892-0)
- Bennett, S. A., Achterberg, E. P., Connelly, D. P., Statham, P. J., Fones, G. R., & German, C. R. (2008). The distribution and stabilisation of dissolved Fe in deep-sea hydrothermal plumes. *Earth and Planetary Science Letters*, 270(3–4), 157–167. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.01.048>
- Bennett, S. A., Rouxel, O., Schmidt, K., Garbe-Schönberg, D., Statham, P. J., & German, C. R. (2009). Iron isotope fractionation in a buoyant hydrothermal plume, 5°S Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(19), 5619–5634. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.06.027>

- Berger, C. J. M., Lippiatt, S. M., Lawrence, M. G., & Bruland, K. W. (2008). Application of a chemical leach technique for estimating labile particulate aluminum, iron, and manganese in the Columbia River plume and coastal waters off Oregon and Washington. *Journal of Geophysical Research*, 113, C00B01. <https://doi.org/10.1029/2007JC004703>
- Bergquist, B. A., Wu, J., & Boyle, E. A. (2007). Variability in oceanic dissolved iron is dominated by the colloidal fraction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(12), 2960–2974. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.03.013>
- Bishop, J. K. B., Edmond, J. M., Ketten, D. R., Bacon, M. P., & Silker, W. B. (1977). The chemistry, biology, and vertical flux of particulate matter from the upper 400 m of the equatorial Atlantic Ocean. *Deep Sea Research*, 24(6), 511–548. [https://doi.org/10.1016/0146-6291\(77\)90526-4](https://doi.org/10.1016/0146-6291(77)90526-4)
- Bishop, J. K. B., Lam, P. J., & Wood, T. J. (2012). Getting good particles: Accurate sampling of particles by large volume in-situ filtration. *Limnology and Oceanography: Methods*, 10(9), 681–710. <https://doi.org/10.4319/lom.2012.10.681>
- Blain, S., Tréguer, P., Belviso, S., Bucciarelli, E., Denis, M., Desabre, S., ... others. (2001). A biogeochemical study of the island mass effect in the context of the iron hypothesis: Kerguelen Islands, Southern Ocean. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 48(1), 163–187. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0967063700000479>
- Blain, S., Guieu, C., Claustre, H., Leblanc, K., Moutin, T., Quéguiner, B., ... Sarthou, G. (2004). Availability of iron and major nutrients for phytoplankton in the northeast Atlantic Ocean. *Limnology and Oceanography*, 49(6), 2095–2104. <https://doi.org/10.4319/lo.2004.49.6.2095>
- Blain, S., Quéguiner, B., Armand, L., Belviso, S., Bombled, B., Bopp, L., ... Wagener, T. (2007). Effect of natural iron fertilization on carbon sequestration in the Southern Ocean. *Nature*, 446(7139), 1070–1074. <https://doi.org/10.1038/nature05700>
- Blain, S., Bonnet, S., & Guieu, C. (2008a). Dissolved iron distribution in the tropical and subtropical South Eastern Pacific. *Biogeosciences*, 5(1), 269–280. <https://doi.org/10.5194/bg-5-269-2008>
- Blain, S., Sarthou, G., & Laan, P. (2008b). Distribution of dissolved iron during the natural iron-fertilization experiment KEOPS (Kerguelen Plateau, Southern Ocean). *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 55(5–7), 594–605. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2007.12.028>
- Blain, S., & Tagliabue, A. (2016). Iron Cycle in Oceans. In *Iron Cycle in Oceans*. <https://doi.org/10.1002/9781119136859>
- Bonnet, S., & Guieu, C. (2004). Dissolution of atmospheric iron in seawater. *Geophysical Research Letters*, 31(3), L03303. <https://doi.org/10.1029/2003GL018423>

- Bopp, L., Le Quéré, C., Heimann, M., Manning, A. C., & Monfray, P. (2002). Climate-induced oceanic oxygen fluxes: Implications for the contemporary carbon budget. *Global Biogeochemical Cycles*, 16(2), 6-1-6–13. <https://doi.org/10.1029/2001GB001445>
- Borrione, I., Aumont, O., Nielsdóttir, M. C., & Schlitzer, R. (2014). Sedimentary and atmospheric sources of iron around South Georgia, Southern Ocean: a modelling perspective. *Biogeosciences*, 11(7), 1981–2001. <https://doi.org/10.5194/bg-11-1981-2014>
- Boudreau, B. P., & Ruddick, B. R. (1991). On a reactive continuum representation of organic matter diagenesis. *American Journal of Science*, 291(5), 507–538. <https://doi.org/10.2475/ajs.291.5.507>
- Bourras, D., Cambra, R., Marié, L., Bouin, M., Baggio, L., Branger, H., ... Hauser, D. (2019). Air-Sea Turbulent Fluxes From a Wave-Following Platform During Six Experiments at Sea. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 124(6), 4290–4321. <https://doi.org/10.1029/2018JC014803>
- Bowie, A. R., Lannuzel, D., Remenyi, T. A., Wagener, T., Lam, P. J., Boyd, P. W., ... Trull, T. W. (2009). Biogeochemical iron budgets of the Southern Ocean south of Australia: Decoupling of iron and nutrient cycles in the subantarctic zone by the summertime supply. *Global Biogeochemical Cycles*, 23(4). <https://doi.org/10.1029/2009GB003500>
- Bowie, A. R., van der Merwe, P., Quéroué, F., Trull, T., Fourquez, M., Planchon, F., ... Blain, S. (2015). Iron budgets for three distinct biogeochemical sites around the Kerguelen Archipelago (Southern Ocean) during the natural fertilisation study, KEOPS-2. *Biogeosciences*, 12(14), 4421–4445. <https://doi.org/10.5194/bg-12-4421-2015>
- Boyd, P. W. et al. (2000). A mesoscale phytoplankton bloom in the polar Southern Ocean stimulated by iron fertilization. (Other articles in the same issue p. 685, 730. *Nature* 407: 695-702.
- Boyd, P. W., & Doney, S. C. (2002). Modelling regional responses by marine pelagic ecosystems to global climate change. *Geophysical Research Letters*, 29(16), 53-1-53–54. <https://doi.org/10.1029/2001GL014130>
- Boyd, P. W., Law, C. S., Wong, C. S., Nojiri, Y., Tsuda, A., Levasseur, M., ... Yoshimura, T. (2004). The decline and fate of an iron-induced subarctic phytoplankton bloom. *Nature*, 428(6982), 549–553. <https://doi.org/10.1038/nature02437>
- Boyd, P. W., Law, C. S., Hutchins, D. A., Abraham, E. R., Croot, P. L., Ellwood, M., ... Wilhelm, S. W. (2005). FeCycle: Attempting an iron biogeochemical budget from a mesoscale SF6 tracer experiment in unperturbed low iron waters. *Global Biogeochemical Cycles*, 19(4). <https://doi.org/10.1029/2005GB002494>
- Boyd, P. W., Jickells, T., Law, C. S., Blain, S., Boyle, E. A., Buesseler, K. O., ... Watson, A. J. (2007). Mesoscale iron enrichment experiments 1993-2005: Synthesis and future directions. *Science*, 315(5812), 612–617. <https://doi.org/10.1126/science.1131669>
- Boyd, P. W., Ibsanmi, E., Sander, S. G., Hunter, K. A., & Jackson, G. A. (2010). Remineralization of upper ocean particles: Implications for iron biogeochemistry. *Limnology and Oceanography*, 55(3), 1271–1288. <https://doi.org/10.4319/lo.2010.55.3.1271>

- Boyd, P. W., Arrigo, K. R., Strzepek, R., & van Dijken, G. L. (2012). Mapping phytoplankton iron utilization: Insights into Southern Ocean supply mechanisms. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 117(C6), n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2011JC007726>
- Boyd, P. W., McDonnell, A., Valdez, J., LeFevre, D., & Gall, M. P. (2015). RESPIRE: An in situ particle interceptor to conduct particle remineralization and microbial dynamics studies in the oceans' Twilight Zone. *Limnology and Oceanography: Methods*, 13(9), 494–508. <https://doi.org/10.1002/lom3.10043>
- Boye, M., van den Berg, C. M. G., de Jong, J. T. M., Leach, H., Croot, P., & de Baar, H. J. W. (2001). Organic complexation of iron in the Southern Ocean. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 48(6), 1477–1497. [https://doi.org/10.1016/S0967-0637\(00\)00099-6](https://doi.org/10.1016/S0967-0637(00)00099-6)
- Boye, M., Aldrich, A., van den Berg, C. M. G., de Jong, J. T. M., Nirmaier, H., Veldhuis, M., ... de Baar, H. J. W. (2006). The chemical speciation of iron in the north-east Atlantic Ocean. *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 53(4), 667–683. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2005.12.015>
- Boyle, E. A., Edmond, J. M., & Sholkovitz, E. R. (1977). The mechanism of iron removal in estuaries. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41(9), 1313–1324. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(77\)90075-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(77)90075-8)
- Boyle, E. A., Bergquist, B. A., Kayser, R. A., & Mahowald, N. (2005). Iron, manganese, and lead at Hawaii Ocean Time-series station ALOHA: Temporal variability and an intermediate water hydrothermal plume. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(4), 933–952. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.07.034>
- Boyle, E., & Jenkins, W. J. (2008). Hydrothermal iron in the deep western South Pacific. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(12), Supplement A107.
- Brasseur, P., Gruber, N., Barciela, R., Brander, K., Doron, M., El Moussaoui, A., ... Svendsen, E. (2009). Integrating Biogeochemistry and Ecology Into Ocean Data Assimilation Systems. *Oceanography*, 22(3), 206–215. <https://doi.org/10.5670/oceanog.2009.80>
- Broecker, W. (1991). The Great Ocean Conveyor. *Oceanography*, 4(2), 79–89. <https://doi.org/10.5670/oceanog.1991.07>
- Bruland, K. W., Orians, K. J., & Cowen, J. P. (1994). Reactive trace metals in the stratified central North Pacific. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(15), 3171–3182. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90044-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90044-2)
- Bruland, K. W., Rue, E. L., & Smith, G. J. (2001). Iron and macronutrients in California coastal upwelling regimes: Implications for diatom blooms. *Limnology and Oceanography*, 46(7), 1661–1674. <https://doi.org/10.4319/lo.2001.46.7.1661>
- Bruland, K. W., & Lohan, M. C. (2003). 6.02 - Controls of Trace Metals in Seawater. In K. W. Bruland & M. C. Lohan (Eds.), (2004) *Controls on trace metals in seawater, in the Oceans and*

Marine Geochemistry H. Elderfield, Treatise on Geochemistry H.D. Holland and K.K. Turekian (eds.)
(Vol. 6, pp. 23–49). <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/06105-3>

- Bruland, K. W., Rue, E. L., Smith, G. J., & DiTullio, G. R. (2005). Iron, macronutrients and diatom blooms in the Peru upwelling regime: brown and blue waters of Peru. *Marine Chemistry*, 93(2–4), 81–103. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2004.06.011>
- Bucciarelli, E., Blain, S., & Tréguer, P. (2001). Iron and Manganese in the wake of the Kerguelen Islands (Southern Ocean). *Marine Chemistry*, 73(1), 21–36. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(00\)00070-0](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(00)00070-0)
- Buesseler, K. O., & Boyd, P. W. (2003). Will ocean fertilization work? *Science*, 300(5616), 67–68. <https://doi.org/10.1126/science.1082959>
- Buesseler, K. O., Andrews, J. E., Pike, S. M., & Charette, M. A. (2004). The Effects of Iron Fertilization on Carbon Sequestration in the Southern Ocean. *Science*, 304(5669), 414–417. <https://doi.org/10.1126/science.1086895>
- Buitenhuis, E. T., & Geider, R. J. (2010). A model of phytoplankton acclimation to iron-light colimitation. *Limnology and Oceanography*, 55(2), 714–724. <https://doi.org/10.4319/lo.2009.55.2.0714>
- Burd, A. B. (2013). Modeling particle aggregation using size class and size spectrum approaches. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 118(7), 3431–3443. <https://doi.org/10.1002/jgrc.20255>
- Butler, A. (1998). Acquisition and utilization of transition metal ions by marine organisms. *Science*, 281(5374), 207–210. <https://doi.org/10.1126/science.281.5374.207>
- Canadell, J. G., Le Quéré, C., Raupach, M. R., Field, C. B., Buitenhuis, E. T., Ciais, P., ... Marland, G. (2007). Contributions to accelerating atmospheric CO₂ growth from economic activity, carbon intensity, and efficiency of natural sinks. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 104(47), 18866–18870. <https://doi.org/10.1073/pnas.0702737104>
- Charlet, L., & Tournassat, C. (2005). Fe(II)-Na(I)-Ca(II) Cation Exchange on Montmorillonite in Chloride Medium: Evidence for Preferential Clay Adsorption of Chloride – Metal Ion Pairs in Seawater. *Aquatic Geochemistry*, 11(2), 115–137. <https://doi.org/10.1007/s10498-004-1166-5>
- Chase, Z., Hales, B., Cowles, T., Schwartz, R., & van Geen, A. (2005). Distribution and variability of iron input to Oregon coastal waters during the upwelling season. *Journal of Geophysical Research C: Oceans*, 110(10), 1–14. <https://doi.org/10.1029/2004JC002590>
- Chase, Z., Strutton, P. G., & Hales, B. (2007). Iron links river runoff and shelf width to phytoplankton biomass along the U.S. West Coast. *Geophysical Research Letters*, 34(4). <https://doi.org/10.1029/2006GL028069>
- Cheize, M., Planquette, H. F., Fitzsimmons, J. N., Pelleter, E., Sherrell, R. M., Lambert, C., ... Gayet, N. (2019). Contribution of resuspended sedimentary particles to dissolved iron

- and manganese in the ocean: An experimental study. *Chemical Geology*, 511, 389–415. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.10.003>
- Chen, M., Dei, R. C. H., Wang, W.-X., & Guo, L. (2003). Marine diatom uptake of iron bound with natural colloids of different origins. *Marine Chemistry*, 81(3–4), 177–189. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(03\)00032-X](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(03)00032-X)
- Chen, Y., & Siefert, R. L. (2004). Seasonal and spatial distributions and dry deposition fluxes of atmospheric total and labile iron over the tropical and subtropical North Atlantic Ocean. *Journal of Geophysical Research D: Atmospheres*, 109(9). <https://doi.org/10.1029/2003JD003958>
- Chever, F., Bucciarelli, E., Sarthou, G., Speich, S., Arhan, M., Penven, P., & Tagliabue, A. (2010). Physical speciation of iron in the Atlantic sector of the Southern Ocean along a transect from the subtropical domain to the Weddell Sea Gyre. *Journal of Geophysical Research*, 115(C10), C10059. <https://doi.org/10.1029/2009JC005880>
- Chisholm, S. W. (2001). OCEANS: Dis-Crediting Ocean Fertilization. *Science*, 294(5541), 309–310. <https://doi.org/10.1126/science.1065349>
- Clegg, S. L., & Whitfield, M. (1991). A generalized model for the scavenging of trace metals in the open ocean—II. Thorium scavenging. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 38(1), 91–120. [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(91\)90056-L](https://doi.org/10.1016/0198-0149(91)90056-L)
- Coale, K. H., Fitzwater, S. E., Gordon, R. M., Johnson, K. S., & Barber, R. T. (1996). Control of community growth and export production by upwelled iron in the equatorial Pacific Ocean. *Nature*, 379(6566), 621–624. <https://doi.org/10.1038/379621a0>
- Coale, K. H., Johnson, K. S., Chavez, F. P., Buesseler, K. O., Barber, R. T., Brzezinski, M. A., ... Johnson, Z. I. (2004). Southern Ocean Iron Enrichment Experiment: Carbon Cycling in High- and Low-Si Waters. *Science*, 304(5669), 408–414. <https://doi.org/10.1126/science.1089778>
- Cochran, J. K., Buesseler, K. O., Bacon, M. P., Wang, H. W., Hirschberg, D. J., Ball, L., ... Fler, A. (2000). Short-lived thorium isotopes (^{230}Th , ^{234}Th) as indicators of POC export and particle cycling in the Ross Sea, Southern Ocean. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 47(15–16), 3451–3490. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(00\)00075-8](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(00)00075-8)
- Conkright, M. E., Locarnini, R. a, Garcia, H. E., O'Brien, T. D., Boyer, T. P., Stephens, C., & Antonov, J. I. (2002). World Ocean Atlas 2001: Objective analyses, data statistics, and figures CD-ROM documentation. *National Oceanographic Data Center Internal Report (NOAA Atlas NESDIS)*, 17(September), 17. Retrieved from http://www.nodc.noaa.gov/OC5/WOA01/pr_woa01.html
- Conway, T. M., & John, S. G. (2014). Quantification of dissolved iron sources to the North Atlantic Ocean. *Nature*, 511(7508), 212–215. <https://doi.org/10.1038/nature13482>
- Courant, R., Friedrichs, K., & Lewy, H. (1967). On the Partial Difference Equations of Mathematical Physics. *IBM Journal of Research and Development*, 11(2), 215–234. <https://doi.org/10.1147/rd.112.0215>

- Cowen, J. P., Massoth, G. J., & Baker, E. T. (1986). Bacterial scavenging of Mn and Fe in a mid- to far-field hydrothermal particle plume. *Nature*, 322(6075), 169–171.
<https://doi.org/10.1038/322169a0>
- Cramer, W., Bondeau, A., Woodward, F. I., Prentice, I. C., Betts, R. A., Brovkin, V., ... Young-Molling, C. (2001). Global response of terrestrial ecosystem structure and function to CO₂ and climate change: results from six dynamic global vegetation models. *Global Change Biology*, 7(4), 357–373. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2486.2001.00383.x>
- Crawford, W. R., Brickley, P. J., & Thomas, A. C. (2007). Mesoscale eddies dominate surface phytoplankton in northern Gulf of Alaska. *Progress in Oceanography*, 75(2), 287–303.
<https://doi.org/10.1016/j.pocean.2007.08.016>
- Croot, P. L., Andersson, K., Öztürk, M., & Turner, D. R. (2004). The distribution and speciation of iron along 6°E in the Southern Ocean. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 51(22–24), 2857–2879.
<https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2003.10.012>
- Crosby, S. A., Glasson, D. R., Cuttler, A. H., Butler, I., Turner, D. R., Whitfield, M., & Millward, G. E. (1983). Surface areas and porosities of iron(III)- and iron(II)-derived oxyhydroxides. *Environmental Science & Technology*, 17(12), 709–713.
<https://doi.org/10.1021/es00118a004>
- Cullen, J. T., Bergquist, B. A., & Moffett, J. W. (2006). Thermodynamic characterization of the partitioning of iron between soluble and colloidal species in the Atlantic Ocean. *Marine Chemistry*, 98(2–4), 295–303. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2005.10.007>
- Dale, A. W., Nickelsen, L., Scholz, F., Hensen, C., Oschlies, A., & Wallmann, K. (2015). A revised global estimate of dissolved iron fluxes from marine sediments. *Global Biogeochemical Cycles*, 29(5), 691–707. <https://doi.org/10.1002/2014GB005017>
- Daughney, C. J., Châtellier, X., Chan, A., Kenward, P., Fortin, D., Suttle, C. A., & Fowle, D. A. (2004). Adsorption and precipitation of iron from seawater on a marine bacteriophage (PWH3A-P1). *Marine Chemistry*, 91(1–4), 101–115.
<https://doi.org/10.1016/j.marchem.2004.06.003>
- De Baar, H. J. W., de Jong, J. T. M., Bakker, D. C. E., Löscher, B. M., Veth, C., Bathmann, U., & Smetacek, V. (1995). Importance of iron for plankton blooms and carbon dioxide drawdown in the Southern Ocean. *Nature*, 373(6513), 412–415.
<https://doi.org/10.1038/373412a0>
- De Baar, H. J. W., De Jong, J. T. M., Nolting, R. F., Timmermans, K. R., Van Leeuwe, M. A., Bathmann, U., ... Sildam, J. (1999). Low dissolved Fe and the absence of diatom blooms in remote Pacific waters of the Southern Ocean. *Marine Chemistry*, 66(1–2), 1–34.
[https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(99\)00022-5](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(99)00022-5)
- De Baar, H. J. W., & De Jong, J. T. M. (2001). Distributions, sources and sinks of iron in seawater. In D. R. Hunter & K. A. Turner (Eds.), *The Biogeochemistry of Iron in Seawater* (John Wiley). West Sussex, England.

- Decho, A. W. (1990). Microbial exopolymer secretions in ocean environments: their role(s) in food web and marine processes. *Oceanogr. Mar. Biol.*, 28, 73–153.
- Denman, K., Hofmann, E., & Marchant, H. (1996). Chapter 10: Marine biotic responses to Environmental Change and Feedbacks to Climate. In J. T. Houghton, L. G. Meira Filho, B. A. Callander, N. Harris, A. Kattenberg, & K. Maskell (Eds.), *Climate Change - The Science of Climate Change. Contribution of working group 1 to the second assessment report of the International Panel on Climate Change* (pp. 487–516). Cambridge.
- Denman, K. L., & Pena, M. A. (2000). Chapter 4 - The dynamic ocean carbon cycle : a midterm synthesis of the Joint Global Ocean Flux Study (JGOFS). In R. Hanson, H. Ducklow, & J. Field (Eds.), *International Geosphere Biosphere Programme Book Series* (pp. 469–490). Cambridge University Press.
- Doney, S. C. (1999). Major challenges confronting marine biogeochemical modeling. *Global Biogeochemical Cycles*, 13(3), 705–714. <https://doi.org/10.1029/1999GB900039>
- Douville, E., Charlou, J. ., Oelkers, E. ., Bienvendu, P., Jove Colon, C. ., Donval, J. ., ... Appriou, P. (2002). The rainbow vent fluids (36°14N, MAR): the influence of ultramafic rocks and phase separation on trace metal content in Mid-Atlantic Ridge hydrothermal fluids. *Chemical Geology*, 184(1–2), 37–48. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(01\)00351-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(01)00351-5)
- Droop, M. R. (1983). 25 Years of Algal Growth Kinetics A Personal View. *Botanica Marina*, 26(3), 99–112. <https://doi.org/10.1515/botm.1983.26.3.99>
- Druffel, E. R. M., Williams, P. M., Bauer, J. E., & Ertel, J. R. (1992). Cycling of dissolved and particulate organic matter in the open ocean. *Journal of Geophysical Research*, 97(C10), 15639. <https://doi.org/10.1029/92JC01511>
- Duce, R. A., Liss, P. S., Merrill, J. T., Atlas, E. L., Buat-Menard, P., Hicks, B. B., ... Zhou, M. (1991). The atmospheric input of trace species to the world ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 5(3), 193–259. <https://doi.org/10.1029/91GB01778>
- Duce, R. A., & Tindale, N. W. (1991). Atmospheric transport of iron and its deposition in the ocean. *Limnology and Oceanography*, 36(8), 1715–1726. <https://doi.org/10.4319/lo.1991.36.8.1715>
- Duggen, S., Croot, P., Schacht, U., & Hoffmann, L. (2007). Subduction zone volcanic ash can fertilize the surface ocean and stimulate phytoplankton growth: Evidence from biogeochemical experiments and satellite data. *Geophysical Research Letters*, 34(1). <https://doi.org/10.1029/2006GL027522>
- Dutkiewicz, A., O’Callaghan, S., & Müller, R. D. (2016). Controls on the distribution of deep-sea sediments. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 17(8), 3075–3098. <https://doi.org/10.1002/2016GC006428>
- Edwards, R., Sedwick, P. N., Morgan, V., Boutron, C. F., & Hong, S. (1998). Iron in ice cores from Law Dome, East Antarctica: implications for past deposition of aerosol iron. In W. F. Budd (Ed.), *Annals of Glaciology, Vol 27* (pp. 365–370). Cambridge: Int Glaciological Soc.

- Edwards, R., & Sedwick, P. (2001). Iron in East Antarctic snow: Implications for atmospheric iron deposition and algal production in Antarctic waters. *Geophysical Research Letters*, 28(20), 3907–3910. <https://doi.org/10.1029/2001GL012867>
- Elrod, V. A., Berelson, W. M., Coale, K. H., & Johnson, K. S. (2004). The flux of iron from continental shelf sediments: A missing source for global budgets. *Geophysical Research Letters*, 31(12). <https://doi.org/10.1029/2004GL020216>
- Eppley, R. (1972). Temperature and phytoplankton growth in the sea. *Fishery Bulletin*, 70(4), 1063–1085.
- Eppley, R. W., Rogers, J. N., & McCarthy, J. J. (1969). Half-Saturation Constants for Uptake of Nitrate and Ammonium By Marine Phytoplankton. *Limnology and Oceanography*, 14(6), 912–920. <https://doi.org/10.4319/lo.1969.14.6.0912>
- Falkowski, P. G., Barber, R. T., & Smetacek, V. (1998). Biogeochemical controls and feedbacks on ocean primary production. *Science*, 281(5374), 200–206. <https://doi.org/10.1126/science.281.5374.200>
- Falkowski, P. G., Laws, E. A., Barber, R. T., & Murray, J. W. (2003). Phytoplankton and Their Role in Primary, New, and Export Production. In *Ocean Biogeochemistry* (pp. 99–121). https://doi.org/10.1007/978-3-642-55844-3_5
- Fan, S. M., Moxim, W. J., & Levy, H. (2006). Aeolian input of bioavailable iron to the ocean. *Geophysical Research Letters*, 33(7). <https://doi.org/10.1029/2005GL024852>
- Fantle, M. S., & DePaolo, D. J. (2004). Iron isotopic fractionation during continental weathering. *Earth and Planetary Science Letters*, 228(3–4), 547–562. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.10.013>
- Fasham, M. J. R., Ducklow, H. W., & McKelvie, S. M. (1990). A nitrogen-based model of plankton dynamics in the oceanic mixed layer. *Journal of Marine Research*, 48(3), 591–639. <https://doi.org/10.1357/002224090784984678>
- Faust, B. C. (1994). A review of the photochemical redox reactions of iron(III) species in atmospheric, oceanic and surface waters: influences on geochemical cycles and oxidant formation. In G. R. Helz, R. G. Zepp, & D. C. Crosby (Eds.), *Aquatic and Surface Photochemistry*. (pp. 3–37). Lewis Publishers, Boca Raton, Florida.
- Feely, R. A., Massoth, G. J., Baker, E. T., Cowen, J. P., Lamb, M. F., & Kroglund, K. A. (1990). The effect of hydrothermal processes on midwater phosphorus distributions in the northeast Pacific. *Earth and Planetary Science Letters*, 96(3–4), 305–318. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(90\)90009-M](https://doi.org/10.1016/0012-821X(90)90009-M)
- Field, C. B., Behrenfeld, M. J., Randerson, J. T., & Falkowski, P. (1998). Primary production of the biosphere: Integrating terrestrial and oceanic components. *Science*, 281(5374), 237–240. <https://doi.org/10.1126/science.281.5374.237>

- Fitzsimmons, J. N., Boyle, E. A., & Jenkins, W. J. (2014). Distal transport of dissolved hydrothermal iron in the deep South Pacific Ocean. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *111*(47), 16654–16661. <https://doi.org/10.1073/pnas.1418778111>
- Fitzwater, S. E., Johnson, K. S., Elrod, V. A., Ryan, J. P., Coletti, L. J., Tanner, S. J., ... Chavez, F. P. (2003). Iron, nutrient and phytoplankton biomass relationships in upwelled waters of the California coastal system. *Continental Shelf Research*, *23*(16), 1523–1544. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2003.08.004>
- Flynn, K. J., & Hipkin, C. R. (1999). INTERACTIONS BETWEEN IRON, LIGHT, AMMONIUM, AND NITRATE: INSIGHTS FROM THE CONSTRUCTION OF A DYNAMIC MODEL OF ALGAL PHYSIOLOGY. *Journal of Phycology*, *35*(6), 1171–1190. <https://doi.org/10.1046/j.1529-8817.1999.3561171.x>
- Frew, R. D., Hutchins, D. A., Nodder, S., Sanudo-Wilhelmy, S., Tovar-Sanchez, A., Leblanc, K., ... Boyd, P. W. (2006). Particulate iron dynamics during FeCycle in subantarctic waters southeast of New Zealand. *Global Biogeochemical Cycles*, *20*(1), n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2005GB002558>
- Fung, I. Y., Meyn, S. K., Tegen, I., Doney, S. C., John, J. G., & Bishop, J. K. B. (2000). Iron supply and demand in the upper ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, *14*(1), 281–295. <https://doi.org/10.1029/1999GB900059>
- Garcia, H. E., Locarnini, R. A., Boyer, T. P., Antonov, J. I., Baranova, O. K., Zweng, M. M., & Johnson, D. R. (2010). World Ocean Atlas 2009, Volume 4: Nutrients (Phosphate, Nitrate, Silicate). *US Government Printing Office, Washington, DC, NOAA Atlas NESDIS 71st Edn*, 398.
- Garnier, F., Brankart, J.-M., Brasseur, P., & Cosme, E. (2016). Stochastic parameterizations of biogeochemical uncertainties in a 1/4° NEMO/PISCES model for probabilistic comparisons with ocean color data. *Journal of Marine Systems*, *155*, 59–72. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2015.10.012>
- Gartman, A., Findlay, A. J., & Luther, G. W. (2014). Nanoparticulate pyrite and other nanoparticles are a widespread component of hydrothermal vent black smoker emissions. *Chemical Geology*, *366*, 32–41. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.12.013>
- Gehlen, M., Bopp, L., Emprin, N., Aumont, O., Heinze, C., & Ragueneau, O. (2006). Reconciling surface ocean productivity, export fluxes and sediment composition in a global biogeochemical ocean model. *Biogeosciences*, *3*(4), 521–537. <https://doi.org/10.5194/bg-3-521-2006>
- Geider, R., MacIntyre, H., & Kana, T. (1997). Dynamic model of phytoplankton growth and acclimation: responses of the balanced growth rate and the chlorophyll a:carbon ratio to light, nutrient-limitation and temperature. *Marine Ecology Progress Series*, *148*(1–3), 187–200. <https://doi.org/10.3354/meps148187>
- Gentleman, W., Leising, A., Frost, B., Strom, S., & Murray, J. (2003). Functional responses for zooplankton feeding on multiple resources: a review of assumptions and biological dynamics. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, *50*(22–26), 2847–2875. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2003.07.001>

- German, C. R., Campbell, A. C., & Edmond, J. M. (1991). Hydrothermal scavenging at the Mid-Atlantic Ridge: Modification of trace element dissolved fluxes. *Earth and Planetary Science Letters*, 107(1), 101–114. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(91\)90047-L](https://doi.org/10.1016/0012-821X(91)90047-L)
- Gerringa, L. J. ., de Baar, H. J. ., & Timmermans, K. . (2000). A comparison of iron limitation of phytoplankton in natural oceanic waters and laboratory media conditioned with EDTA. *Marine Chemistry*, 68(4), 335–346. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(99\)00092-4](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(99)00092-4)
- Gerringa, L. J. A., Rijkenberg, M. J. A., Wolterbeek, H. T., Verburg, T. G., Boye, M., & de Baar, H. J. W. (2007). Kinetic study reveals weak Fe-binding ligand, which affects the solubility of Fe in the Scheldt estuary. *Marine Chemistry*, 103(1–2), 30–45. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2006.06.002>
- Gervais, F., Riebesell, U., & Gorbunov, M. Y. (2002). Changes in primary productivity and chlorophyll a in response to iron fertilization in the Southern Polar Frontal Zone. *Limnology and Oceanography*, 47(5), 1324–1335. <https://doi.org/10.4319/lo.2002.47.5.1324>
- Gledhill, M., & Buck, K. N. (2012). The organic complexation of iron in the marine environment: A review. *Frontiers in Microbiology*, 3(FEB). <https://doi.org/10.3389/fmicb.2012.00069>
- González-Santana, D., Planquette, H., Cheize, M., Whitby, H., Gourain, A., Holmes, T., ... Sarthou, G. (2019). Processes driving iron and manganese dispersal from the TAG hydrothermal plume: results from a GEOTRACES process study. *Submitted*.
- Goose, H. (1997). *Modelling the large-scale behaviour of the coupled ocean-sea-ice system* (Université catholique de Louvain, Louvain-La-Neuve, Belgium). Retrieved from <https://hdl.handle.net/2078.1/205886>
- Gordon, R. M., Coale, K. H., & Johnson, K. S. (1997). Iron distributions in the equatorial Pacific: Implications for new production. *Limnology and Oceanography*, 42(3), 419–431. <https://doi.org/10.4319/lo.1997.42.3.0419>
- Gordon, R. M., Johnson, K. S., & Coale, K. H. (1998). The behaviour of iron and other trace elements during the IronEx-I and PlumEx experiments in the Equatorial Pacific. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 45(6), 995–1041. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(98\)00012-5](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(98)00012-5)
- Gorgues, T., Menkes, C., Aumont, O., Vialard, J., Dandonneau, Y., & Bopp, L. (2005). Biogeochemical impact of tropical instability waves in the equatorial Pacific. *Geophysical Research Letters*, 32(24), 1–5. <https://doi.org/10.1029/2005GL024110>
- Gorgues, T., Menkes, C., Aumont, O., Slemmons, L., & Murray, J. W. (2009). The iron phases, a crucial factor for biomass variability in the Pacific HNLC region? In *2nd GEOTRACES Data—Model Synergy Workshop Report*. Ecole Normale Supérieure, Paris, France (7-10 Decembre).
- Gorgues, T., Menkes, C., Slemmons, L., Aumont, O., Dandonneau, Y., Radenac, M.-H., ... Moulin, C. (2010). Revisiting the La Niña 1998 phytoplankton blooms in the equatorial

- Pacific. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 57(4), 567–576.
<https://doi.org/10.1016/j.dsr.2009.12.008>
- Gralnick, J. A., & Newman, D. K. (2007). Extracellular respiration. *Molecular Microbiology*, 65(1), 1–11. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2958.2007.05778.x>
- Gran, H. H. (1931). II. On the Conditions for the Production of Plankton in the Sea. *Rapports et Procès-Verbaux Des Réunions*, 75, 35–46. Retrieved from [http://www.ices.dk/sites/pub/Publication Reports/Marine Science Symposia/Phase 2/Rapport et Proces-Verbaux des Reunions - Volume 75 - 1931 - Partie 04 de 08.pdf](http://www.ices.dk/sites/pub/Publication%20Reports/Marine%20Science%20Symposia/Phase%202/Rapport%20et%20Procès-Verbaux%20des%20Réunions%20-%20Volume%2075%20-%201931%20-%20Partie%2004%20de%2008.pdf)
- Granger, J., & Price, N. M. (1999). The importance of siderophores in iron nutrition of heterotrophic marine bacteria. *Limnology and Oceanography*, 44(3), 541–555.
<https://doi.org/10.4319/lo.1999.44.3.0541>
- Gregg, W. W., Ginoux, P., Schopf, P. S., & Casey, N. W. (2003). Phytoplankton and iron: validation of a global three-dimensional ocean biogeochemical model. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 50(22–26), 3143–3169.
<https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2003.07.013>
- Gruber, N., & Sarmiento, J. L. (2002). Large scale biochemical/physical interactions in elemental cycles. In *The Sea: biological-physical interactions in the oceans* (Vol. 12).
- Guieu, C., Bonnet, S., Wagener, T., & Loÿe-Pilot, M. D. (2005). Biomass burning as a source of dissolved iron to the open ocean? *Geophysical Research Letters*, 32(19), 1–5.
<https://doi.org/10.1029/2005GL022962>
- Haese, R. R. (2000). The reactivity of iron. In H. D. Schulz & M. Zabel (Eds.), *Marine Geochemistry: Berlin (Springer)*, 233–261.
- Hart, T. J. (1934). On the phytoplankton of the South-west Atlantic and Bellingshausen Sea, 1929-31: Discovery Reports Vol VIII. *Discovery Report*, 1–268.
- Harvey, H. W. (1937). The Supply of Iron to Diatoms. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, 22(1), 205–219. <https://doi.org/10.1017/S0025315400011954>
- Hatta, M., Measures, C. I., Wu, J., Roshan, S., Fitzsimmons, J. N., Sedwick, P., & Morton, P. (2015). An overview of dissolved Fe and Mn distributions during the 2010–2011 U.S. GEOTRACES north Atlantic cruises: GEOTRACES GA03. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 116, 117–129. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2014.07.005>
- Hawkes, C., Jewell, J., & Allen, K. (2013). A food policy package for healthy diets and the prevention of obesity and diet-related non-communicable diseases: The NOURISHING framework. *Obesity Reviews*, 14(S2), 159–168. <https://doi.org/10.1111/obr.12098>
- Haygood, M. G., Holt, P. D., & Butler, A. (1993). Aerobactin production by a planktonic marine *Vibrio* sp. *Limnology and Oceanography*, 38(5), 1091–1097.
<https://doi.org/10.4319/lo.1993.38.5.1091>
- Heller, M. I., Lam, P. J., Moffett, J. W., Till, C. P., Lee, J. M., Toner, B. M., & Marcus, M. A. (2017). Accumulation of Fe oxyhydroxides in the Peruvian oxygen deficient zone implies

- non-oxygen dependent Fe oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 211, 174–193.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.05.019>
- Hirst, A. G., & Kiørboe, T. (2002). Mortality of marine planktonic copepods: Global rates and patterns. *Marine Ecology Progress Series*, 230, 195–209.
<https://doi.org/10.3354/meps230195>
- Hirst, A. G., & Bunker, A. J. (2003). Growth of marine planktonic copepods: Global rates and patterns in relation to chlorophyll a, temperature, and body weight. *Limnology and Oceanography*, 48(5), 1988–2010. <https://doi.org/10.4319/lo.2003.48.5.1988>
- Homoky, W. B., John, S. G., Conway, T. M., & Mills, R. A. (2013). Distinct iron isotopic signatures and supply from marine sediment dissolution. *Nature Communications*, 4(1), 2143.
<https://doi.org/10.1038/ncomms3143>
- Honeyman, B. D., Balistrieri, L. S., & Murray, J. W. (1988). Oceanic trace metal scavenging: the importance of particle concentration. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 35(2), 227–246. [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(88\)90038-6](https://doi.org/10.1016/0198-0149(88)90038-6)
- Hopkinson, B. M., & Barbeau, K. A. (2007). Organic and redox speciation of iron in the eastern tropical North Pacific suboxic zone. *Marine Chemistry*, 106(1-2 SPEC. ISS.), 2–17.
<https://doi.org/10.1016/j.marchem.2006.02.008>
- Horrigan, S. G., Carlucci, A. F., and Williams, P. M. (1981). Light inhibition of nitrification in sea-surface waters. *J. Mar. Res.*, 39, 557–565.
- Houghton, R. A. (2007). Balancing the Global Carbon Budget. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 35(1), 313–347.
<https://doi.org/10.1146/annurev.earth.35.031306.140057>
- Hudson, R. J. M., & Morel, F. M. M. (1990). Iron transport in marine phytoplankton: Kinetics of cellular and medium coordination reactions. *Limnology and Oceanography*, 35(5), 1002–1020. <https://doi.org/10.4319/lo.1990.35.5.1002>
- Hudson, R. J. M., & Morel, F. M. M. (1993). Trace metal transport by marine microorganisms: implications of metal coordination kinetics. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 40(1), 129–150. [https://doi.org/10.1016/0967-0637\(93\)90057-A](https://doi.org/10.1016/0967-0637(93)90057-A)
- Hurst, M. P., Aguilar-Islas, A. M., & Bruland, K. W. (2010). Iron in the southeastern Bering Sea: Elevated leachable particulate Fe in shelf bottom waters as an important source for surface waters. *Continental Shelf Research*, 30(5), 467–480.
<https://doi.org/10.1016/j.csr.2010.01.001>
- Hurst, M. P., & Bruland, K. W. (2007). An investigation into the exchange of iron and zinc between soluble, colloidal, and particulate size-fractions in shelf waters using low-abundance isotopes as tracers in shipboard incubation experiments. *Marine Chemistry*, 103(3–4), 211–226. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2006.07.001>

- Hurtt, G. C., & Armstrong, R. A. (1996). A pelagic ecosystem model calibrated with BATS data. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 43(2–3), 653–683.
[https://doi.org/10.1016/0967-0645\(96\)00007-0](https://doi.org/10.1016/0967-0645(96)00007-0)
- Hutchins, D., & Bruland, K. (1994). Grazer-mediated regeneration and assimilation of Fe, Zn and Mn from planktonic prey. *Marine Ecology Progress Series*, 110(2–3), 259–269.
<https://doi.org/10.3354/meps110259>
- Hutchins, D. A., & Bruland, K. W. (1998). Iron-limited diatom growth and Si:N uptake ratios in a coastal upwelling regime. *Nature*, 393(6685), 561–564.
<https://doi.org/10.1038/31203>
- Hutchins, D. A., Witter, A. E., Butler, A., & Luther, G. W. (1999). Competition among marine phytoplankton for different chelated iron species. *Nature*, 400(6747), 858–861.
<https://doi.org/10.1038/23680>
- Hutchins, D. A., Hare, C. E., Weaver, R. S., Zhang, Y., Firme, G. F., DiTullio, G. R., ... Bruland, K. W. (2002). Phytoplankton iron limitation in the Humboldt Current and Peru Upwelling. *Limnology and Oceanography*, 47(4), 997–1011.
<https://doi.org/10.4319/lo.2002.47.4.0997>
- Hutchins, B. I., Baker, K. L., Davis, M. T., Diwersy, M. A., Haque, E., Harriman, R. M., ... Santangelo, G. M. (2019). The NIH Open Citation Collection: A public access, broad coverage resource. *PLOS Biology*, 17(10), e3000385.
<https://doi.org/10.1371/journal.pbio.3000385>
- Jeandel, C., Peucker-Ehrenbrink, B., Jones, M. T., Pearce, C. R., Oelkers, E. H., Godderis, Y., ... Arsouze, T. (2011). Ocean margins: The missing term in oceanic element budgets? *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 92(26), 217–218.
<https://doi.org/10.1029/2011EO260001>
- Jeandel, C., & Oelkers, E. H. (2015, February). The influence of terrigenous particulate material dissolution on ocean chemistry and global element cycles. *Chemical Geology*, Vol. 395, pp. 50–66. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.12.001>
- Jickells, T. (1999). The inputs of dust derived elements to the Sargasso Sea; a synthesis. *Marine Chemistry*, 68(1–2), 5–14. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(99\)00061-4](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(99)00061-4)
- Jickells, T. D., An, Z. S., Andersen, K. K., Baker, A. R., Bergametti, C., Brooks, N., ... Torres, R. (2005). Global iron connections between desert dust, ocean biogeochemistry, and climate. *Science*, 308(5718), 67–71. <https://doi.org/10.1126/science.1105959>
- Jickells, T. D., & Spokes, L. J. (2001). *Atmospheric iron inputs to the oceans*. (D. R. Turner, K. A. Hunter, & C. O. Chichester, Eds.). John Wiley & Sons, IUPAC 7.
- Johnson, K. S., Coale, K. H., Elrod, V. A., & Tindale, N. W. (1994). Iron photochemistry in seawater from the equatorial Pacific. *Marine Chemistry*, 46(4), 319–334.
[https://doi.org/10.1016/0304-4203\(94\)90029-9](https://doi.org/10.1016/0304-4203(94)90029-9)

- Johnson, K. S., Gordon, R. M., & Coale, K. H. (1997). What controls dissolved iron concentrations in the world ocean? *Marine Chemistry*, 57(3–4), 137–161. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(97\)00043-1](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(97)00043-1)
- Johnson, K. S., Chavez, F. P., & Friederich, G. E. (1999). *Continental-shelf sediment as a primary source of iron for coastal phytoplankton* *The availability of iron, an essential nutrient, controls rates of phytoplankton primary productivity in the open-ocean, upwelling ecosystems of the equatorial Pacific*. 697–700. Retrieved from https://www3.mbari.org/chemsensor/papers/johnson_cont_shelf_fe.pdf
- Johnson, K. S., Elrod, V. A., Fitzwater, S. E., Plant, J. N., Chavez, F. P., Tanner, S. J., ... Karl, D. M. (2003). Surface ocean-lower atmosphere interactions in the Northeast Pacific Ocean Gyre: Aerosols, iron, and the ecosystem response. *Global Biogeochemical Cycles*, 17(2). <https://doi.org/10.1029/2002GB002004>
- Johnson, W. K., Miller, L. A., Sutherland, N. E., & Wong, C. S. (2005). Iron transport by mesoscale Haida eddies in the Gulf of Alaska. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 52(7–8), 933–953. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2004.08.017>
- Jones, M. T., Pearce, C. R., Jeandel, C., Gislason, S. R., Eiriksdottir, E. S., Mavromatis, V., & Oelkers, E. H. (2012a). Riverine particulate material dissolution as a significant flux of strontium to the oceans. *Earth and Planetary Science Letters*, 355–356, 51–59. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.08.040>
- Jones, M. T., Pearce, C. R., & Oelkers, E. H. (2012b). An experimental study of the interaction of basaltic riverine particulate material and seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 77, 108–120. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.10.044>
- Kalnay, E., Kanamitsu, M., Kistler, R., Collins, W., Deaven, D., Gandin, L., ... Joseph, D. (1996). The NCEP/NCAR 40-Year Reanalysis Project. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 77(3), 437–471. [https://doi.org/10.1175/1520-0477\(1996\)077<0437:TNYRP>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0477(1996)077<0437:TNYRP>2.0.CO;2)
- Kappler, A., & Straub, K. L. (2005). Geomicrobiological Cycling of Iron. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 59(1), 85–108. <https://doi.org/10.2138/rmg.2005.59.5>
- Karstensen, J., Stramma, L., & Visbeck, M. (2008). Oxygen minimum zones in the eastern tropical Atlantic and Pacific oceans. *Progress in Oceanography*, 77(4), 331–350. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2007.05.009>
- Keith Johnson, W., Miller, L. A., Sutherland, N. E., & Wong, C. S. (2005). Iron transport by mesoscale Haida eddies in the Gulf of Alaska. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 52(7–8), 933–953. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2004.08.017>
- Kinugasa, M., Ishita, T., Sohrin, Y., Okamura, K., Takeda, S., Nishioka, J., & Tsuda, A. (2005). Dynamics of trace metals during the subarctic Pacific iron experiment for ecosystem dynamics study (SEEDS2001). *Progress in Oceanography*, 64(2–4), 129–147. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2005.02.005>
- Klunder, M. B., Laan, P., Middag, R., De Baar, H. J. W., & van Ooijen, J. C. (2011). Dissolved iron in the Southern Ocean (Atlantic sector). *Deep-Sea Research Part II: Topical*

- Studies in Oceanography*, 58(25–26), 2678–2694.
<https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2010.10.042>
- Klunder, M. B., Laan, P., Middag, R., de Baar, H. J. W., & Bakker, K. (2012). Dissolved iron in the Arctic Ocean: Important role of hydrothermal sources, shelf input and scavenging removal. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 117(C4).
<https://doi.org/10.1029/2011JC007135>
- Kohfeld, K. E., & Ridgwell, A. (2009). Glacial-interglacial variability in atmospheric CO₂. In *Surface Ocean-Lower Atmosphere Processes* (pp. 251–286).
<https://doi.org/10.1029/2008GM000845>
- Komar, P. D., Morse, A. P., Small, L. F., & Fowler, S. W. (1981). An analysis of sinking rates of natural copepod and euphausiid fecal pellets I. *Limnology and Oceanography*, 26(1), 172–180. <https://doi.org/10.4319/lo.1981.26.1.0172>
- Körtzinger, A., Hedges, J. I., & Quay, P. D. (2001). Redfield ratios revisited: Removing the biasing effect of anthropogenic CO₂. *Limnology and Oceanography*, 46(4), 964–970.
<https://doi.org/10.4319/lo.2001.46.4.0964>
- Kuma, K., & Matsunaga, K. (1995). Availability of colloidal ferric oxides to coastal marine phytoplankton. *Marine Biology*, 122(1), 1–11. <https://doi.org/10.1007/BF00349272>
- Kuma, K., Nishioka, J., & Matsunaga, K. (1996). Controls on iron(III) hydroxide solubility in seawater: The influence of pH and natural organic chelators. *Limnology and Oceanography*, 41(3), 396–407. <https://doi.org/10.4319/lo.1996.41.3.0396>
- Kuma, K., Tanaka, J., Matsunaga, K., & Matsunaga, K. (2000). Effect of hydroxamate ferrisiderophore complex (ferrichrome) on iron uptake and growth of a coastal marine diatom, *Chaetoceros sociale*. *Limnology and Oceanography*, 45(6), 1235–1244.
<https://doi.org/10.4319/lo.2000.45.6.1235>
- Labatut, M., Lacan, F., Pradoux, C., Chmeleff, J., Radic, A., Murray, J. W., ... Thil, F. (2014). Iron sources and dissolved-particulate interactions in the seawater of the Western Equatorial Pacific, iron isotope perspectives. *Global Biogeochemical Cycles*, 28(10), 1044–1065. <https://doi.org/10.1002/2014GB004928>
- Lam, P. J., Bishop, J. K. B., Henning, C. C., Marcus, M. A., Waychunas, G. A., & Fung, I. Y. (2006). Wintertime phytoplankton bloom in the subarctic Pacific supported by continental margin iron. *Global Biogeochemical Cycles*, 20(1), n/a-n/a.
<https://doi.org/10.1029/2005GB002557>
- Lam, P. J., & Bishop, J. K. B. (2007). High biomass, low export regimes in the Southern Ocean. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 54(5–7), 601–638.
<https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2007.01.013>
- Lam, P. J., & Bishop, J. K. B. (2008). The continental margin is a key source of iron to the HNLC North Pacific Ocean. *Geophysical Research Letters*, 35(7).
<https://doi.org/10.1029/2008GL033294>

- Lam, P. J., Doney, S. C., & Bishop, J. K. B. (2011). The dynamic ocean biological pump: Insights from a global compilation of particulate organic carbon, CaCO₃, and opal concentration profiles from the mesopelagic. *Global Biogeochemical Cycles*, 25(3), n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2010GB003868>
- Lam, P. J., Ohnemus, D. C., & Marcus, M. A. (2012). The speciation of marine particulate iron adjacent to active and passive continental margins. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 80, 108–124. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.11.044>
- Lam, P. J., & Marchal, O. (2015). Insights into Particle Cycling from Thorium and Particle Data. *Annual Review of Marine Science*, 7(1), 159–184. <https://doi.org/10.1146/annurev-marine-010814-015623>
- Lam, P. J., Ohnemus, D. C., & Auro, M. E. (2015). Size-fractionated major particle composition and concentrations from the US GEOTRACES North Atlantic Zonal Transect. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 116, 303–320. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2014.11.020>
- Lannuzel, D., Schoemann, V., de Jong, J., Tison, J.-L., & Chou, L. (2007). Distribution and biogeochemical behaviour of iron in the East Antarctic sea ice. *Marine Chemistry*, 106(1–2), 18–32. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2006.06.010>
- LaRoche, J., & Breitbarth, E. (2005). Importance of the diazotrophs as a source of new nitrogen in the ocean. *Journal of Sea Research*, 53(1–2), 67–91. <https://doi.org/10.1016/j.seares.2004.05.005>
- Le Quéré, C., Harrison, S. P., Prentice, I. C., Buitenhuis, E. T., Aumont, O., Bopp, L., ... Wolf-Gladrow, D. (2005). Ecosystem dynamics based on plankton functional types for global ocean biogeochemistry models. *Global Change Biology*, 11(11), 2016–2040. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2005.1004.x>
- Lefèvre, N., & Watson, A. J. (1999). Modeling the geochemical cycle of iron in the oceans and its impact on atmospheric CO₂ concentrations. *Global Biogeochemical Cycles*, 13(3), 727–736. <https://doi.org/10.1029/1999GB900034>
- Legras, B. (2011). 4. Courte introduction aux méthodes numériques. In C. Jeandel & R. Mosseri (Eds.), *Le climat à découvert* (pp. 154–156). <https://doi.org/10.4000/books.editions-cnrs.11432>
- Lengaigne, M., Madec, G., Menkes, C., & Alory, G. (2003). Impact of isopycnal mixing on the tropical ocean circulation. *Journal of Geophysical Research*, 108(C11), 3345. <https://doi.org/10.1029/2002JC001704>
- Lippiatt, S. M., Brown, M. T., Lohan, M. C., Berger, C. J. M., & Bruland, K. W. (2010). Leachable particulate iron in the Columbia River, estuary, and near-field plume. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 87(1), 33–42. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2009.12.009>
- Liu, X., & Millero, F. J. (2002). The solubility of iron in seawater. *Marine Chemistry*, 77(1), 43–54. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(01\)00074-3](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(01)00074-3)

- Löscher, B. M., De Baar, H. J. W., De Jong, J. T. M., Veth, C., & Dehairs, F. (1997). The distribution of Fe in the Antarctic Circumpolar Current. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 44(1–2), 143–187. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(96\)00101-4](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(96)00101-4)
- Lovley, D. (1997). Microbial Fe(III) reduction in subsurface environments. *FEMS Microbiology Reviews*, 20(3–4), 305–313. [https://doi.org/10.1016/S0168-6445\(97\)00013-2](https://doi.org/10.1016/S0168-6445(97)00013-2)
- Luo, C., Mahowald, N., Bond, T., Chuang, P. Y., Artaxo, P., Siefert, R., ... Schauer, J. (2008). Combustion iron distribution and deposition. *Global Biogeochemical Cycles*, 22(1). <https://doi.org/10.1029/2007GB002964>
- Macrellis, H. M., Trick, C. G., Rue, E. L., Smith, G., & Bruland, K. W. (2001). Collection and detection of natural iron-binding ligands from seawater. *Marine Chemistry*, 76(3), 175–187. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(01\)00061-5](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(01)00061-5)
- Madec, G. (2008). *NEMO ocean engine. Note du pôle de médellisation de l'Institut Pierre Simon*. (27), 1–332. Retrieved from [http://www.nemo-ocean.eu/About-NEMO/Reference-manuals/\\$%5C\\$npapers2://publication/uuid/73E7FF17-99BE-4B10-A823-0037C823EF6E](http://www.nemo-ocean.eu/About-NEMO/Reference-manuals/$%5C$npapers2://publication/uuid/73E7FF17-99BE-4B10-A823-0037C823EF6E)
- Mahowald, N. M., Baker, A. R., Bergametti, G., Brooks, N., Duce, R. A., Jickells, T. D., ... Tegen, I. (2005). Atmospheric global dust cycle and iron inputs to the ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 19(4). <https://doi.org/10.1029/2004GB002402>
- Maier-Reimer, E., & Hasselmann, K. (1987). Transport and storage of CO₂ in the ocean — an inorganic ocean-circulation carbon cycle model. *Climate Dynamics*, 2(2), 63–90. <https://doi.org/10.1007/BF01054491>
- Maier-Reimer, E. (1993). Geochemical cycles in an ocean general circulation model. Preindustrial tracer distributions. *Global Biogeochemical Cycles*, 7(3), 645–677. <https://doi.org/10.1029/93GB01355>
- Maldonado, M. T., & Price, N. M. (2001). REDUCTION AND TRANSPORT OF ORGANICALLY BOUND IRON BY THALASSIOSIRA OCEANICA (BACILLARIOPHYCEAE). *Journal of Phycology*, 37(2), 298–310. <https://doi.org/10.1046/j.1529-8817.2001.037002298.x>
- Maldonado, M. T., Allen, A. E., Chong, J. S., Lin, K., Leus, D., Karpenko, N., & Harris, S. L. (2006). Copper-dependent iron transport in coastal and oceanic diatoms. *Limnology and Oceanography*, 51(4), 1729–1743. <https://doi.org/10.4319/lo.2006.51.4.1729>
- Martin, J. H., & Fitzwater, S. E. (1988). Iron deficiency limits phytoplankton growth in the north-east Pacific subarctic. *Nature*, 331(6154), 341–343. <https://doi.org/10.1038/331341a0>
- Martin, J. H., & Michael Gordon, R. (1988). Northeast Pacific iron distributions in relation to phytoplankton productivity. *Deep Sea Research Part A, Oceanographic Research Papers*, 35(2), 177–196. [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(88\)90035-0](https://doi.org/10.1016/0198-0149(88)90035-0)

- Martin, J. H. (1990). Glacial-interglacial CO₂ change: The Iron Hypothesis. *Paleoceanography*, 5(1), 1–13. <https://doi.org/10.1029/PA005i001p00001>
- Martin, J. H., Fitzwater, S. E., & Gordon, M. R. (1990a). Iron deficiency limits phytoplankton growth in Atlantic waters. *GLOBAL BIOGEOCHEMICAL CYCLES*, 4(1), 5–12. Retrieved from <https://pdfs.semanticscholar.org/cd0f/3c6f2898bc0f35666fc6a8e831bde1f5d640.pdf>
- Martin, J. H., Gordon, R. M., & Fitzwater, S. E. (1990b). Iron in Antarctic waters. *Nature*, 345(6271), 156–158. <https://doi.org/10.1038/345156a0>
- Martin, J. H., Fitzwater, S. E., Michael Gordon, R., Hunter, C. N., & Tanner, S. J. (1993). Iron, primary production and carbon-nitrogen flux studies during the JGOFS North Atlantic bloom experiment. *Deep-Sea Research Part II*, 40(1–2), 115–134. [https://doi.org/10.1016/0967-0645\(93\)90009-C](https://doi.org/10.1016/0967-0645(93)90009-C)
- Martin, J. H., Coale, K. H., Johnson, K. S., Fitzwater, S. E., Gordon, R. M., Tanner, S. J., ... Tindale, N. W. (1994). Testing the iron hypothesis in ecosystems of the equatorial Pacific Ocean. *Nature*, 371(6493), 123–129. <https://doi.org/10.1038/371123a0>
- Martinez, J. S., Zhang, G. P., Holt, P. D., Jung, H. T., Carrano, C. J., Haygood, M. G., & Butler, A. (2000). Self-assembling amphiphilic siderophores from marine bacteria. *Science*, 287(5456), 1245–1247. <https://doi.org/10.1126/science.287.5456.1245>
- McCave, I. N. (1975). Vertical flux of particles in the ocean. *Deep-Sea Research and Oceanographic Abstracts*, 22(7), 491–502. [https://doi.org/10.1016/0011-7471\(75\)90022-4](https://doi.org/10.1016/0011-7471(75)90022-4)
- McClain, C. R., Feldman, G. C., & Hooker, S. B. (2004). An overview of the SeaWiFS project and strategies for producing a climate research quality global ocean bio-optical time series. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 51(1–3), 5–42. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2003.11.001>
- McDonnell, A. M. P., Lam, P. J., Lamborg, C. H., Buesseler, K. O., Sanders, R., Riley, J. S., ... Bishop, J. K. B. (2015). The oceanographic toolbox for the collection of sinking and suspended marine particles. *Progress in Oceanography*, 133, 17–31. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2015.01.007>
- Mémery, L. (2011). 12. Les océans, pièges à CO₂. In C. . Jeandel & R. Mosseri (Eds.), *Le climat à découvert* (pp. 66–68). <https://doi.org/10.4000/books.editions-cnrs.11361>
- Menkes, C., Boulanger, J., Busalacchi, A., Vialard, J., Delecluse, P., McPhaden, M., ... Grima, N. (1998). Impact of TAO vs. ERS wind stresses onto simulations of the tropical Pacific Ocean during the 1993–1998 period by the OPA OGCM. In *EuroClivar Workshop Report*.
- Middelburg, J. J., Soetaert, K., Herman, P. M. J., & Heip, C. H. R. (1996). Denitrification in marine sediments: A model study. *Global Biogeochemical Cycles*, 10(4), 661–673. <https://doi.org/10.1029/96GB02562>

- Milliman, J. D., & Meade, R. H. (1983). World-wide delivery of river sediment to the oceans. *Journal of Geology*, 91(1), 1–21.
- Milne, A., Schlosser, C., Wake, B. D., Achterberg, E. P., Chance, R., Baker, A. R., ... Lohan, M. C. (2017). Particulate phases are key in controlling dissolved iron concentrations in the (sub)tropical North Atlantic. *Geophysical Research Letters*, 44(5), 2377–2387. <https://doi.org/10.1002/2016GL072314>
- Mioni, C., Poorvin, L., & Wilhelm, S. (2005). Virus and siderophore-mediated transfer of available Fe between heterotrophic bacteria: characterization using an Fe-specific bioreporter. *Aquatic Microbial Ecology*, 41(3), 233–245. <https://doi.org/10.3354/ame041233>
- Moffett, J. W. (2001). Transformations Among Different Forms of Iron in the Ocean. In D. R. Hunter & K. A. Turner (Eds.), *The Biogeochemistry of Iron in Seawater* (John Wiley). West Sussex, England.
- Monod, J. (1949). The Growth of Bacterial Cultures. *Annual Review of Microbiology*, 3(1), 371–394. <https://doi.org/10.1146/annurev.mi.03.100149.002103>
- Moore, C. M., Mills, M. M., Arrigo, K. R., Berman-Frank, I., Bopp, L., Boyd, P. W., ... Ulloa, O. (2013). Processes and patterns of oceanic nutrient limitation. *Nature Geoscience*, 6(9), 701–710. <https://doi.org/10.1038/ngeo1765>
- Moore, J. K., & Abbott, M. R. (2000). Phytoplankton chlorophyll distributions and primary production in the Southern Ocean. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 105(C12), 28709–28722. <https://doi.org/10.1029/1999JC000043>
- Moore, J. K., Doney, S. C., Glover, D. M., & Fung, I. Y. (2001). Iron cycling and nutrient-limitation patterns in surface waters of the World Ocean. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 49(1–3), 463–507. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(01\)00109-6](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(01)00109-6)
- Moore, J. K., Doney, S. C., & Lindsay, K. (2004). Upper ocean ecosystem dynamics and iron cycling in a global three-dimensional model. *Global Biogeochemical Cycles*, 18(4), n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2004GB002220>
- Moore, J. K., & Braucher, O. (2008). Sedimentary and mineral dust sources of dissolved iron to the world ocean. *Biogeosciences*, 5(3), 631–656. <https://doi.org/10.5194/bg-5-631-2008>
- Moore, M., Shin, M. E., Bruning, A., Schindler, K., Vershon, A., & Winter, E. (2007). Arg-Pro-X-Ser/Thr Is a Consensus Phosphoacceptor Sequence for the Meiosis-Specific Ime2 Protein Kinase in *Saccharomyces cerevisiae*. *Biochemistry*, 46(1), 271–278. <https://doi.org/10.1021/bi061858p>
- Morel, A. (1988). Optical modeling of the upper ocean in relation to its biogenous matter content (case I waters). *Journal of Geophysical Research*, 93(C9), 10749. <https://doi.org/10.1029/jc093ic09p10749>

- Morel, F. M. M., & Price, N. M. (2003, May 9). The biogeochemical cycles of trace metals in the oceans. *Science*, Vol. 300, pp. 944–947. <https://doi.org/10.1126/science.1083545>
- Morel, F. M. M., Kustka, A. B., & Shaked, Y. (2008). The role of unchelated Fe in the iron nutrition of phytoplankton. *Limnology and Oceanography*, 53(1), 400–404. <https://doi.org/10.4319/lo.2008.53.1.0400>
- Munk, W. (2000). Chapter 1 Oceanography before, and after, the advent of satellites. In *Elsevier Oceanography Series* (Vol. 63, pp. 1–4). [https://doi.org/10.1016/S0422-9894\(00\)80002-1](https://doi.org/10.1016/S0422-9894(00)80002-1)
- Najjar, R. G., Sarmiento, J. L., & Toggweiler, J. R. (1992). Downward transport and fate of organic matter in the ocean: Simulations with a general circulation model. *Global Biogeochemical Cycles*, 6(1), 45–76. <https://doi.org/10.1029/91GB02718>
- Nevin, K. P., & Lovley, D. R. (2002). Mechanisms for Accessing Insoluble Fe(III) Oxide during Dissimilatory Fe(III) Reduction by Geothrix fermentans. *Applied and Environmental Microbiology*, 68(5), 2294–2299. <https://doi.org/10.1128/AEM.68.5.2294-2299.2002>
- Nicol, S., Bowie, A., Jarman, S., Lannuzel, D., Meiners, K. M., & Van Der Merwe, P. (2010). Southern Ocean iron fertilization by baleen whales and Antarctic krill. *Fish and Fisheries*, 11(2), 203–209. <https://doi.org/10.1111/j.1467-2979.2010.00356.x>
- Nishioka, J., & Takeda, S. (2000). Change in the concentrations of iron in different size fractions during growth of the oceanic diatom *Chaetoceros* sp.: Importance of small colloidal iron. *Marine Biology*, 137(2), 231–238. <https://doi.org/10.1007/s002270000347>
- Nishioka, J., Takeda, S., Wong, C. ., & Johnson, W. . (2001). Size-fractionated iron concentrations in the northeast Pacific Ocean: distribution of soluble and small colloidal iron. *Marine Chemistry*, 74(2–3), 157–179. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(01\)00013-5](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(01)00013-5)
- Nishioka, J., Takeda, S., Kudo, I., Tsumune, D., Yoshimura, T., Kuma, K., & Tsuda, A. (2003). Size-fractionated iron distributions and iron-limitation processes in the subarctic NW Pacific. *Geophysical Research Letters*, 30(14). <https://doi.org/10.1029/2002GL016853>
- Nishioka, J., Takeda, S., De Baar, H. J. W., Croot, P. L., Boye, M., Laan, P., & Timmermans, K. R. (2005). Changes in the concentration of iron in different size fractions during an iron enrichment experiment in the open Southern Ocean. *Marine Chemistry*, 95(1–2), 51–63. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2004.06.040>
- Nishioka, J., Nakatsuka, T., Watanabe, Y. W., Yasuda, I., Kuma, K., Ogawa, H., ... Wakatsuchi, M. (2013). Intensive mixing along an island chain controls oceanic biogeochemical cycles. *Global Biogeochemical Cycles*, 27(3), 920–929. <https://doi.org/10.1002/gbc.20088>
- Noble, A. E., Saito, M. A., Maiti, K., & Benitez-Nelson, C. R. (2008). Cobalt, manganese, and iron near the Hawaiian Islands: A potential concentrating mechanism for cobalt within a cyclonic eddy and implications for the hybrid-type trace metals. *Deep Sea Research*

- Part II: Topical Studies in Oceanography*, 55(10–13), 1473–1490.
<https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2008.02.010>
- Noble, A. E., Lamborg, C. H., Ohnemus, D. C., Lam, P. J., Goepfert, T. J., Measures, C. I., ... Saito, M. A. (2012). Basin-scale inputs of cobalt, iron, and manganese from the Benguela-Angola front to the South Atlantic Ocean. *Limnology and Oceanography*, 57(4), 989–1010. <https://doi.org/10.4319/lo.2012.57.4.0989>
- Nodwell, L. M., & Price, N. M. (2001). Direct use of inorganic colloidal iron by marine mixotrophic phytoplankton. *Limnology and Oceanography*, 46(4), 765–777.
<https://doi.org/10.4319/lo.2001.46.4.0765>
- Nozaki, Y., Hang-Soeb Yang, & Yamada, M. (1987). Scavenging of thorium in the ocean. *Journal of Geophysical Research*, 92(C1), 772–778.
<https://doi.org/10.1029/jc092ic01p00772>
- Oelkers, E. H., Gislason, S. R., Eiriksdottir, E. S., Jones, M., Pearce, C. R., & Jeandel, C. (2011). The role of riverine particulate material on the global cycles of the elements. *Applied Geochemistry*, 26(SUPPL.), S365–S369.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.03.062>
- Ohnemus, D. C., & Lam, P. J. (2015). Cycling of lithogenic marine particles in the US GEOTRACES North Atlantic transect. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 116, 283–302. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2014.11.019>
- Orr, J. C. (1999). On ocean carbon-cycle model comparison. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 51(2), 509–510. <https://doi.org/10.3402/tellusb.v51i2.16334>
- Parekh, P., Follows, M. J., & Boyle, E. (2004). Modeling the global ocean iron cycle. *Global Biogeochemical Cycles*, 18(1). <https://doi.org/10.1029/2003GB002061>
- Perissinotto, R., Laubscher, R., & McQuaid, C. (1992). Marine productivity enhancement around Bouvet and the South Sandwich Islands (Southern Ocean). *Marine Ecology Progress Series*, 88(1), 41–53. <https://doi.org/10.3354/meps088041>
- Person, R., Aumont, O., & Lévy, M. (2018). The Biological Pump and Seasonal Variability of pCO₂ in the Southern Ocean: Exploring the Role of Diatom Adaptation to Low Iron. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 123(5), 3204–3226.
<https://doi.org/10.1029/2018JC013775>
- Planquette, H., Statham, P. J., Fones, G. R., Charette, M. A., Moore, C. M., Salter, I., ... Jickells, T. D. (2007). Dissolved iron in the vicinity of the Crozet Islands, Southern Ocean. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 54(18–20), 1999–2019.
<https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2007.06.019>
- Planquette, H., Sherrell, R. M., Stammerjohn, S., & Field, M. P. (2013). Particulate iron delivery to the water column of the Amundsen Sea, Antarctica. *Marine Chemistry*, 153, 15–30. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2013.04.006>

- Pollard, R. ., & Sanders, R. (2006). RRS Discovery Cruises 285/286, 3 Nov – 10 Dec 2004; 13 Dec 2004 – 21 Jan 2005. CROZet circulation, iron fertilization and EXport production experiment (CROZEX). *Southampton Oceanography Centre Cruise Report*, 44(60), 1–260.
- Pollard, R., Sanders, R., Lucas, M., & Statham, P. (2007). The Crozet Natural Iron Bloom and Export Experiment (CROZEX). *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 54(18–20), 1905–1914. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2007.07.023>
- Pollard, R. T., Salter, I., Sanders, R. J., Lucas, M. I., Moore, C. M., Mills, R. A., ... Zubkov, M. V. (2009). Southern Ocean deep-water carbon export enhanced by natural iron fertilization. *Nature*, 457(7229), 577–580. <https://doi.org/10.1038/nature07716>
- Pondaven, P., Fravallo, C., Ruiz-Pino, D., Tréguer, P., Quéguiner, B., & Jeandel, C. (1998). Modelling the silica pump in the Permanently Open Ocean Zone of the Southern Ocean. *Journal of Marine Systems*, 17(1–4), 587–619. [https://doi.org/10.1016/S0924-7963\(98\)00066-9](https://doi.org/10.1016/S0924-7963(98)00066-9)
- Price, N. M. (2005). The elemental stoichiometry and composition of an iron-limited diatom. *Limnology and Oceanography*, 50(4), 1159–1171. <https://doi.org/10.4319/lo.2005.50.4.1159>
- Quéguiner, B. (2013). Iron fertilization and the structure of planktonic communities in high nutrient regions of the Southern Ocean. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 90, 43–54. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2012.07.024>
- Radic, A., Lacan, F., & Murray, J. W. (2011). Iron isotopes in the seawater of the equatorial Pacific Ocean: New constraints for the oceanic iron cycle. *Earth and Planetary Science Letters*, 306(1–2), 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.03.015>
- Raimbault, P., Rodier, M., & Taupier-Letage, I. (1988). Size fraction of phytoplankton in the Ligurian Sea and the Algerian Basin (Mediterranean Sea): size distribution versus total concentration. *Marine Microbial Food Webs*, 3(1), 1–7.
- Raiswell, R., & Anderson, T. F. (2005). Reactive iron enrichment in sediments deposited beneath euxinic bottom waters: constraints on supply by shelf recycling. *Geological Society, London, Special Publications*, 248(1), 179–194. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2005.248.01.10>
- Raiswell, R., & Canfield, D. E. (2012). The iron biogeochemical cycle past and present. *Geochemical Perspectives*, 1(1), 1–232. <https://doi.org/10.7185/geochempersp.1.1>
- Ratnarajah, L., Bowie, A. R., Lannuzel, D., Meiners, K. M., & Nicol, S. (2015). Correction: The Biogeochemical Role of Baleen Whales and Krill in Southern Ocean Nutrient Cycling. *PLOS ONE*, 10(4), e0125134. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0125134>
- Raynaud, S., Orr, J. C., Aumont, O., Rodgers, K. B., & Yiou, P. (2006). Interannual-to-decadal variability of North Atlantic air-sea CO₂ Fluxes. *Ocean Science*, 2(1), 43–60. <https://doi.org/10.5194/os-2-43-2006>

- Resing, J. A., Sedwick, P. N., German, C. R., Jenkins, W. J., Moffett, J. W., Sohst, B. M., & Tagliabue, A. (2015). Basin-scale transport of hydrothermal dissolved metals across the South Pacific Ocean. *Nature*, *523*(7559), 200–203. <https://doi.org/10.1038/nature14577>
- Resplandy, L., Vialard, J., Lévy, M., Aumont, O., & Dandonneau, Y. (2009). Seasonal and intraseasonal biogeochemical variability in the thermocline ridge of the southern tropical Indian Ocean. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, *114*(7). <https://doi.org/10.1029/2008JC005246>
- Revsbech, N. P., Larsen, L. H., Gundersen, J., Dalsgaard, T., Ulloa, O., & Thamdrup, B. (2009). Determination of ultra-low oxygen concentrations in oxygen minimum zones by the STOX sensor. *Limnology and Oceanography: Methods*, *7*(5), 371–381. <https://doi.org/10.4319/lom.2009.7.371>
- Rhein, M., S.R. Rintoul, S. Aoki, E. Campos, D. Chambers, R.A. Feely, S. Gulev, G.C. Johnson, S.A. Josey, A. Kostianoy, C. Mauritzen, D. Roemmich, L. D. T. and F. W. (2013). Observations: Ocean Pages. In Intergovernmental Panel on Climate Change (Ed.), *Climate Change 2013 - The Physical Science Basis* (pp. 255–316). <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.010>
- Rijkenberg, M. J. A., Fischer, A. C., Kroon, J. J., Gerringa, L. J. A., Timmermans, K. R., Wolterbeek, H. T., & De Baar, H. J. W. (2005). The influence of UV irradiation on the photoreduction of iron in the Southern Ocean. *Marine Chemistry*, *93*(2–4), 119–129. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2004.03.021>
- Rijkenberg, M. J. A., Middag, R., Laan, P., Gerringa, L. J. A., van Aken, H. M., Schoemann, V., ... de Baar, H. J. W. (2014). The Distribution of Dissolved Iron in the West Atlantic Ocean. *PLoS ONE*, *9*(6), e101323. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0101323>
- Rivkin, R. B., & Legendre, L. (2001). Biogenic carbon cycling in the upper ocean: Effects of microbial respiration. *Science*, *291*(5512), 2398–2400. <https://doi.org/10.1126/science.291.5512.2398>
- Rodgers, K. B., Aumont, O., Menkes, C., & Gorgues, T. (2008). Decadal variations in equatorial Pacific ecosystems and ferrocline/pycnocline decoupling. *Global Biogeochemical Cycles*. <https://doi.org/10.1029/2006GB002919>
- Rossow, W. B., & Schiffer, R. A. (1999). Advances in Understanding Clouds from ISCCP. *Bulletin of the American Meteorological Society*, *80*(11), 2261–2287. [https://doi.org/10.1175/1520-0477\(1999\)080<2261:AIUCFI>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0477(1999)080<2261:AIUCFI>2.0.CO;2)
- Roy-Barman, M., & Jeandel, C. (2011). La Géochimie Marine. Circulation océanique, cycle de carbone et changement climatique. *Collection « Interaction » Dirigée Par Patrick de Wever. Edition Vuibert/Société Géologique de France.*
- Rudnicki, M. D., & Elderfield, H. (1993). A chemical model of the buoyant and neutrally buoyant plume above the TAG vent field, 26 degrees N, Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *57*(13), 2939–2957. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90285-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90285-5)

- Rue, E. L., & Bruland, K. W. (1995). Complexation of iron(III) by natural organic ligands in the Central North Pacific as determined by a new competitive ligand equilibration/adsorptive cathodic stripping voltammetric method. *Marine Chemistry*, 50(1–4), 117–138. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)00031-L](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00031-L)
- Rue, E. L., & Bruland, K. W. (1997). The role of organic complexation on ambient iron chemistry in the equatorial Pacific Ocean and the response of a mesoscale iron addition experiment. *Limnology and Oceanography*, 42(5), 901–910. <https://doi.org/10.4319/lo.1997.42.5.0901>
- Sabine, C. L., Feely, R. A., Gruber, N., Key, R. M., Lee, K., Bullister, J. L., ... Rios, A. F. (2004). The oceanic sink for anthropogenic CO₂. *Science*, 305(5682), 367–371. <https://doi.org/10.1126/science.1097403>
- Saito, M. A., Noble, A. E., Tagliabue, A., Goepfert, T. J., Lamborg, C. H., & Jenkins, W. J. (2013). Slow-spreading submarine ridges in the South Atlantic as a significant oceanic iron source. *Nature Geoscience*, 6(9), 775–779. <https://doi.org/10.1038/ngeo1893>
- Salmon, T. P., Rose, A. L., Neilan, B. A., & Waite, T. D. (2006). The FeL model of iron acquisition: Nondissociative reduction of ferric complexes in the marine environment. *Limnology and Oceanography*, 51(4), 1744–1754. <https://doi.org/10.4319/lo.2006.51.4.1744>
- Sañudo-Wilhelmy, S. A., Rivera-Duarte, I., & Flegal, A. R. (1996). Distribution of colloidal trace metals in the San Francisco Bay estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(24), 4933–4944. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(96\)00284-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00284-0)
- Sarmiento, J. L., Slater, R. D., Fasham, M. J. R., Ducklow, H. W., Toggweiler, J. R., & Evans, G. T. (1993). A seasonal three-dimensional ecosystem model of nitrogen cycling in the North Atlantic Euphotic Zone. *Global Biogeochemical Cycles*, 7(2), 417–450. <https://doi.org/10.1029/93GB00375>
- Sarmiento, J. L., & Le Quéré, C. (1996). Oceanic Carbon Dioxide Uptake in a Model of Century-Scale Global Warming. *Science*, 274(5291), 1346–1350. <https://doi.org/10.1126/science.274.5291.1346>
- Sarmiento, J. L., & Gruber, N. (2004). *Ocean Biogeochemical Dynamics*. Retrieved from <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.473.9732&rep=rep1&type=pdf>
- Sarthou, G. (2009). *Le cycle biogéochimique du fer en milieu océanique, HDR*. 1–175.
- Sarthou, G., Jeandel, C., Brisset, L., Amouroux, D., Besson, T., & Donard, O. F. X. (1997). Fe and H₂O₂ distributions in the upper water column in the Indian sector of the Southern Ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 147(1–4), 83–92. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(97\)00004-6](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(97)00004-6)
- Sarthou, G., Timmermans, K. R., Blain, S., & Tréguer, P. (2005). Growth physiology and fate of diatoms in the ocean: a review. *Journal of Sea Research*, 53(1–2), 25–42. <https://doi.org/10.1016/j.seares.2004.01.007>

- Schlitzer, R. (2014). eGEOTRACES—Electronic Atlas of GEOTRACES Sections and Animated 3D Scenes. Retrieved October 27, 2014, from www.egeotraces.org
- Schlösser, C., & Croot, P. L. (2009). Controls on seawater Fe(III) solubility in the Mauritanian upwelling zone. *Geophysical Research Letters*, *36*(18), L18606. <https://doi.org/10.1029/2009GL038963>
- Schlösser, C., De La Rocha, C. L., Streu, P., & Croot, P. L. (2012). Solubility of iron in the Southern Ocean. *Limnology and Oceanography*, *57*(3), 684–697. <https://doi.org/10.4319/lo.2012.57.3.0684>
- Schmidt, K., Atkinson, A., Steigenberger, S., Fielding, S., Lindsay, M. C. M., Pond, D. W., ... Achterberg, E. P. (2011). Seabed foraging by Antarctic krill: Implications for stock assessment, benthic-pelagic coupling, and the vertical transfer of iron. *Limnology and Oceanography*, *56*(4), 1411–1428. <https://doi.org/10.4319/lo.2011.56.4.1411>
- Schoemann, V., Becquevort, S., Stefels, J., Rousseau, V., & Lancelot, C. (2005). Phaeocystis blooms in the global ocean and their controlling mechanisms: a review. *Journal of Sea Research*, *53*(1–2), 43–66. <https://doi.org/10.1016/j.seares.2004.01.008>
- Sedwick, P. N., Edwards, P. R., Mackey, D. J., Griffiths, F. B., & Parslow, J. S. (1997). Iron and manganese in surface waters of the Australian subantarctic region. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, *44*(7), 1239–1253. [https://doi.org/10.1016/S0967-0637\(97\)00021-6](https://doi.org/10.1016/S0967-0637(97)00021-6)
- Sedwick, P. N., Church, T. M., Bowie, A. R., Marsay, C. M., Ussher, S. J., Achilles, K. M., ... McGillicuddy, D. J. (2005). Iron in the Sargasso Sea (Bermuda Atlantic Time-series Study region) during summer: Eolian imprint, spatiotemporal variability, and ecological implications. *Global Biogeochemical Cycles*, *19*(4). <https://doi.org/10.1029/2004GB002445>
- Sedwick, P. N., Sholkovitz, E. R., & Church, T. M. (2007). Impact of anthropogenic combustion emissions on the fractional solubility of aerosol iron: Evidence from the Sargasso Sea. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, *8*(10). <https://doi.org/10.1029/2007GC001586>
- Severmann, S., McManus, J., Berelson, W. M., & Hammond, D. E. (2010). The continental shelf benthic iron flux and its isotope composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *74*(14), 3984–4004. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.04.022>
- Shaked, Y., Kustka, A. B., & Morel, F. M. M. (2005). A general kinetic model for iron acquisition by eukaryotic phytoplankton. *Limnology and Oceanography*, *50*(3), 872–882. <https://doi.org/10.4319/lo.2005.50.3.0872>
- Sholkovitz, E. R. (1976). Flocculation of dissolved organic and inorganic matter during the mixing of river water and seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *40*(7), 831–845. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(76\)90035-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(76)90035-1)
- Sholkovitz, E. R. (1978). The flocculation of dissolved Fe, Mn, Al, Cu, Ni, Co and Cd during estuarine mixing. *Earth and Planetary Science Letters*, *41*(1), 77–86. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(78\)90043-2](https://doi.org/10.1016/0012-821X(78)90043-2)

- Six, K. D., & Maier-Reimer, E. (1996). Effects of plankton dynamics on seasonal carbon fluxes in an ocean general circulation model. *Global Biogeochemical Cycles*, 10(4), 559–583. <https://doi.org/10.1029/96GB02561>
- Slemons, L., Gorgues, T., Aumont, O., Menkes, C., & Murray, J. W. (2009). Biogeochemical impact of a model western iron source in the Pacific Equatorial Undercurrent. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 56(12), 2115–2128. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2009.08.005>
- Slemons, L. O., Murray, J. W., Resing, J., Paul, B., & Dutrieux, P. (2010). Western Pacific coastal sources of iron, manganese, and aluminum to the Equatorial Undercurrent. *Global Biogeochemical Cycles*, 24(3). <https://doi.org/10.1029/2009GB003693>
- Slemons, L., Paul, B., Resing, J., & Murray, J. W. (2012). Particulate iron, aluminum, and manganese in the Pacific equatorial undercurrent and low latitude western boundary current sources. *Marine Chemistry*, 142–144, 54–67. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2012.08.003>
- Smetacek, V. S. (1985). Role of sinking in diatom life-history cycles: ecological, evolutionary and geological significance. *Marine Biology*, 84(3), 239–251. <https://doi.org/10.1007/BF00392493>
- Smith, B., Ashburner, M., Rosse, C., Bard, J., Bug, W., Ceusters, W., ... Lewis, S. (2007). The OBO Foundry: coordinated evolution of ontologies to support biomedical data integration. *Nature Biotechnology*, 25(11), 1251–1255. <https://doi.org/10.1038/nbt1346>
- Smith, R. C., & Baker, K. S. (1982). Oceanic chlorophyll concentrations as determined by satellite (Nimbus-7 Coastal Zone Color Scanner). *Marine Biology*, 66(3), 269–279. <https://doi.org/10.1007/BF00397032>
- Spokes, L. J., Jickells, T. D., & Lim, B. (1994). Solubilisation of aerosol trace metals by cloud processing: A laboratory study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(15), 3281–3287. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90056-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90056-6)
- Spokes, L. J., & Jickells, T. D. (1996). Factors controlling the solubility of aerosol trace metals in the atmosphere and on mixing into seawater. *Aquatic Geochemistry*, 1(4), 355–374. <https://doi.org/10.1007/BF00702739>
- Stemann, L., Jackson, G. A., & Ianson, D. (2004). A vertical model of particle size distributions and fluxes in the midwater column that includes biological and physical processes—Part I: model formulation. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 51(7), 865–884. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2004.03.001>
- Stramma, L., Johnson, G. C., Sprintall, J., & Mohrholz, V. (2008). Expanding Oxygen-Minimum Zones in the Tropical Oceans. *Science*, 320(5876), 655–658. <https://doi.org/10.1126/science.1153847>
- Stramski, D., Reynolds, R. A., Kahru, M., & Mitchell, B. G. (1999). Estimation of particulate organic carbon in the ocean from satellite remote sensing. *Science*, 285(5425), 239–242. <https://doi.org/10.1126/science.285.5425.239>

- Sulzberger, B., & Laubscher, H. (1995). Reactivity of various types of iron(III) (hydr)oxides towards light-induced dissolution. *Marine Chemistry*, 50(1–4), 103–115. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)00030-U](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00030-U)
- Sunda, W. G., & Huntsman, S. A. (1995). Iron uptake and growth limitation in oceanic and coastal phytoplankton. *Marine Chemistry*, 50(1–4), 189–206. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)00035-P](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00035-P)
- Sunda, W. G., & Huntsman, S. A. (1997). Interrelated influence of iron, light and cell size on marine phytoplankton growth. *Nature*, 390(6658), 389–392. <https://doi.org/10.1038/37093>
- Tagliabue, A., Bopp, L., Aumont, O., & Arrigo, K. R. (2009). Influence of light and temperature on the marine iron cycle: From theoretical to global modeling. *Global Biogeochemical Cycles*, 23(2). <https://doi.org/10.1029/2008GB003214>
- Tagliabue, A., Bopp, L., Dutay, J.-C., Bowie, A. R., Chever, F., Jean-Baptiste, P., ... Jeandel, C. (2010). Hydrothermal contribution to the oceanic dissolved iron inventory. *Nature Geoscience*, 3(4), 252–256. <https://doi.org/10.1038/ngeo818>
- Tagliabue, A., & Völker, C. (2011). Towards accounting for dissolved iron speciation in global ocean models. *Biogeosciences*, 8(10), 3025–3039. <https://doi.org/10.5194/bg-8-3025-2011>
- Tagliabue, A. (2014). More to hydrothermal iron input than meets the eye. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 111(47), 16641–16642. <https://doi.org/10.1073/pnas.1419829111>
- Tagliabue, A., Aumont, O., & Bopp, L. (2014b). The impact of different external sources of iron on the global carbon cycle. *Geophysical Research Letters*, 41(3), 920–926. <https://doi.org/10.1002/2013GL059059>
- Tagliabue, A., Aumont, O., DeAth, R., Dunne, J. P., Dutkiewicz, S., Galbraith, E., ... Yool, A. (2016). How well do global ocean biogeochemistry models simulate dissolved iron distributions? *Global Biogeochemical Cycles*, 30(2), 149–174. <https://doi.org/10.1002/2015GB005289>
- Tagliabue, A., & Resing, J. (2016). Impact of hydrothermalism on the ocean iron cycle. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 374(2081), 20150291. <https://doi.org/10.1098/rsta.2015.0291>
- Tagliabue, A., Bowie, A. R., Boyd, P. W., Buck, K. N., Johnson, K. S., & Saito, M. A. (2017). The integral role of iron in ocean biogeochemistry. *Nature*, 543(7643), 51–59. <https://doi.org/10.1038/nature21058>
- Takahashi, T., Broecker, W. S., & Langer, S. (1985). Redfield ratio based on chemical data from isopycnal surfaces. *Journal of Geophysical Research*, 90(C4), 6907–6924. <https://doi.org/10.1029/JC090iC04p06907>
- Takeda, S. (1998). Influence of iron availability on nutrient consumption ratio of diatoms in oceanic waters. *Nature*, 393(6687), 774–777. <https://doi.org/10.1038/31674>

- Takeda, S., Kamatani, A., & Kawanobe, K. (1995). Effects of nitrogen and iron enrichments on phytoplankton communities in the northwestern Indian Ocean. *Marine Chemistry*, 50(1–4), 229–241. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/030442039500038S>
- Tani, H., Nishioka, J., Kuma, K., Takata, H., Yamashita, Y., Tanoue, E., & Midorikawa, T. (2003). Iron(III) hydroxide solubility and humic-type fluorescent organic matter in the deep water column of the Okhotsk Sea and the northwestern North Pacific Ocean. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 50(9), 1063–1078. [https://doi.org/10.1016/S0967-0637\(03\)00098-0](https://doi.org/10.1016/S0967-0637(03)00098-0)
- Timmermann, R., Goosse, H., Madec, G., Fichefet, T., Ethe, C., & Dulière, V. (2005). On the representation of high latitude processes in the ORCA-LIM global coupled sea ice–ocean model. *Ocean Modelling*, 8(1–2), 175–201. <https://doi.org/10.1016/j.ocemod.2003.12.009>
- Toner, B. M., Fakra, S. C., Manganini, S. J., Santelli, C. M., Marcus, M. A., Moffett, J. W., ... Edwards, K. J. (2009). Preservation of iron(II) by carbon-rich matrices in a hydrothermal plume. *Nature Geoscience*, 2(3), 197–201. <https://doi.org/10.1038/ngeo433>
- Tovar-Sanchez, A., Duarte, C. M., Hernández-León, S., & Sañudo-Wilhelmy, S. A. (2007). Krill as a central node for iron cycling in the Southern Ocean. *Geophysical Research Letters*, 32(11), L11601. <https://doi.org/10.1029/2006GL029096>
- Trenberth, K. E., Olson, J. G., & Large, W. G. (1989). A Global Ocean Wind Stress Climatology Based on Ecmwf Analyses. *NCAR Technical Note*, (August). <https://doi.org/10.5065/D6ST7MR9>
- Trick, C. G., Andersen, R. J., Price, N. M., Gillam, A., & Harrison, P. J. (1983). Examination of hydroxamate-siderophore production by neritic eukaryotic marine phytoplankton. *Marine Biology*, 75(1), 9–17. <https://doi.org/10.1007/BF00392625>
- U.S. DOE. (2008). Carbon Cycling and Biosequestration: Report from the March 2008 Workshop. In *Doe/Sc-108*.
- Ussher, S. J., Achterberg, E. P., & Worsfold, P. J. (2004). Marine biogeochemistry of iron. *Environmental Chemistry*, 1(2), 67–80. <https://doi.org/10.1071/EN04053>
- Ussher, S. J., Achterberg, E. P., Sarthou, G., Laan, P., de Baar, H. J. W., & Worsfold, P. J. (2010). Distribution of size fractionated dissolved iron in the Canary Basin. *Marine Environmental Research*, 70(1), 46–55. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2010.03.001>
- van den Berg, C. M. G. (1995). Evidence for organic complexation of iron in seawater. *Marine Chemistry*, 50(1–4), 139–157. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)00032-M](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00032-M)
- van der Merwe, P., Bowie, A. R., Quéroúé, F., Armand, L., Blain, S., Chever, F., ... Trull, T. W. (2015). Sourcing the iron in the naturally fertilised bloom around the Kerguelen Plateau: particulate trace metal dynamics. *Biogeosciences*, 12(3), 739–755. <https://doi.org/10.5194/bg-12-739-2015>

- Veldhuis, M. J. W., Timmermans, K. R., Croot, P., & van der Wagt, B. (2005). Picophytoplankton; a comparative study of their biochemical composition and photosynthetic properties. *Journal of Sea Research*, 53(1–2), 7–24. <https://doi.org/10.1016/j.seares.2004.01.006>
- Von Damm, K. ., Edmond, J. ., Grant, B., Measures, C. ., Walden, B., & Weiss, R. . (1985). Chemistry of submarine hydrothermal solutions at 21 °N, East Pacific Rise. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(11), 2197–2220. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(85\)90222-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90222-4)
- Wagener, T., Guieu, C., Losno, R., Bonnet, S., & Mahowald, N. (2008). Revisiting atmospheric dust export to the Southern Hemisphere ocean: Biogeochemical implications. *Global Biogeochemical Cycles*, 22(2). <https://doi.org/10.1029/2007GB002984>
- Wagener, T., Guieu, C., & Leblond, N. (2010). Effects of dust deposition on iron cycle in the surface Mediterranean Sea: results from a mesocosm seeding experiment. *Biogeosciences*, 7(11), 3769–3781. <https://doi.org/10.5194/bg-7-3769-2010>
- Walte, T. D., & Morel, F. M. M. (1984). Photoreductive Dissolution of Colloidal Iron Oxides in Natural Waters. *Environmental Science and Technology*, 18(11), 860–868. <https://doi.org/10.1021/es00129a010>
- Watson, A. J., Bakker, D. C. E., Ridgwell, A. J., Boyd, P. W., & Law, C. S. (2000). Effect of iron supply on Southern Ocean CO₂ uptake and implications for glacial atmospheric CO₂. *Nature*, 407(6805), 730–733. <https://doi.org/10.1038/35037561>
- Wells, M. ., & Mayer, L. . (1991). Variations in the chemical lability of iron in estuarine, coastal and shelf waters and its implications for phytoplankton. *Marine Chemistry*, 32(2–4), 195–210. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(91\)90038-X](https://doi.org/10.1016/0304-4203(91)90038-X)
- Wells, M. L., Price, N. M., & Bruland, K. W. (1995). Iron chemistry in seawater and its relationship to phytoplankton: a workshop report. *Marine Chemistry*, 48(2), 157–182. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(94\)00055-I](https://doi.org/10.1016/0304-4203(94)00055-I)
- Wells, M. L., Smith, G. J., & Bruland, K. W. (2000). The distribution of colloidal and particulate bioactive metals in Narragansett Bay, RI. *Marine Chemistry*, 71(1–2), 143–163. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(00\)00046-3](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(00)00046-3)
- Wetz, M. S., Hales, B., Chase, Z., Wheeler, P. A., & Whitney, M. M. (2006). Riverine input of macronutrients, iron, and organic matter to the coastal ocean off Oregon, U.S.A., during the winter. *Limnology and Oceanography*, 51(5), 2221–2231. <https://doi.org/10.4319/lo.2006.51.5.2221>
- Whitfield, M. (2001). Interactions between phytoplankton and trace metals in the ocean. In *Advances in Marine Biology* (Vol. 41, pp. 1–128). [https://doi.org/10.1016/S0065-2881\(01\)41002-9](https://doi.org/10.1016/S0065-2881(01)41002-9)
- Witter, A. E., & Luther, G. W. (1998). Variation in Fe-organic complexation with depth in the Northwestern Atlantic Ocean as determined using a kinetic approach. *Marine Chemistry*, 62(3–4), 241–258. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(98\)00044-9](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(98)00044-9)

- Witter, A. E., Lewis, B. L., & Luther III, G. W. (2000a). Iron speciation in the Arabian Sea. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 47(7–8), 1517–1539. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(99\)00152-6](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(99)00152-6)
- Witter, A. E., Hutchins, D. A., Butler, A., & Luther, G. W. (2000b). Determination of conditional stability constants and kinetic constants for strong model Fe-binding ligands in seawater. *Marine Chemistry*, 69(1–2), 1–17. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(99\)00087-0](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(99)00087-0)
- Wu, J., Boyle, E., Sunda, W., & Wen, L. S. (2001). Soluble and colloidal iron in the oligotrophic North Atlantic and North Pacific. *Science*, 293(5531), 847–849. <https://doi.org/10.1126/science.1059251>
- Wu, J., Wells, M. L., & Rember, R. (2011). Dissolved iron anomaly in the deep tropical–subtropical Pacific: Evidence for long-range transport of hydrothermal iron. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(2), 460–468. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.10.024>
- Xie, P., & Arkin, P. A. (1997). Global Precipitation: A 17-Year Monthly Analysis Based on Gauge Observations, Satellite Estimates, and Numerical Model Outputs. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 78(11), 2539–2558. [https://doi.org/10.1175/1520-0477\(1997\)078<2539:GPAYMA>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0477(1997)078<2539:GPAYMA>2.0.CO;2)
- Ye, Y., & Völker, C. (2017). On the Role of Dust-Deposited Lithogenic Particles for Iron Cycling in the Tropical and Subtropical Atlantic. *Global Biogeochemical Cycles*, 31(10), 1543–1558. <https://doi.org/10.1002/2017GB005663>
- Ye, Y., Wagener, T., Völker, C., Guieu, C., & Wolf-Gladrow, D. A. (2011). Dust deposition: iron source or sink? A case study. *Biogeosciences*, 8(8), 2107–2124. <https://doi.org/10.5194/bg-8-2107-2011>
- Yoshioka, T., & Saijo, Y. (1984). Photoinhibition and recovery of NH₄⁺-oxidizing bacteria and NO₂-oxidizing bacteria. *The Journal of General and Applied Microbiology*, 30(3), 151–166. <https://doi.org/10.2323/jgam.30.151>
- Yücel, M., Gartman, A., Chan, C. S., & Luther, G. W. (2011). Hydrothermal vents as a kinetically stable source of iron-sulphide-bearing nanoparticles to the ocean. *Nature Geoscience*, 4(6), 367–371. <https://doi.org/10.1038/ngeo1148>
- Zeebe, R. E., & Archer, D. (2005). Feasibility of ocean fertilization and its impact on future atmospheric CO₂ levels. *Geophysical Research Letters*, 32(9), L09703. <https://doi.org/10.1029/2005GL022449>
- Zhuang, G., & Duce, R. A. (1993). The adsorption of dissolved iron on marine aerosol particles in surface waters of the open ocean. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 40(7), 1413–1429. [https://doi.org/10.1016/0967-0637\(93\)90120-R](https://doi.org/10.1016/0967-0637(93)90120-R)

Titre : Modélisation de l'impact du Fer particulaire d'origine sédimentaire sur les cycles biogéochimiques marins

Mots clés : Biogéochimie, Fer particulaire inorganique, Modélisation globale, Limitation, Production biologique

Résumé : Il existe encore des incertitudes importantes concernant le cycle biogéochimique du fer, sa nature et la quantification de ses sources. Ce fer dissous (dFe) est considéré comme étant la forme la plus biodisponible ce qui a induit la sous-évaluation du rôle du fer particulaire (pFe) comme une source potentielle de dFe. Pourtant, la remise en suspension des sédiments libère davantage de pFe que de dFe. Dans ce contexte, ma thèse remet en question la vision traditionnelle du rôle du fer particulaire inorganique sédimentaire (pFe_{inorg}) et propose la première modélisation de ce dernier comme source externe de dFe. Le modèle numérique PISCES a donc été adapté pour tenir compte d'un flux supplémentaire de fer en s'appuyant sur une climatologie de la dynamique à partir de la configuration NEMO-PISCES globale à 2 degrés de résolution. Les simulations mettent en exergue la sensibilité de la biomasse phytoplanctonique à la forme de fer provenant des sédiments ; les limitations en macronutriments et celles

en fer sont considérablement modifiées, ainsi que les gradients côte-large de chlorophylle. Le transport plus efficace du fer en tant que pFe_{inorg} permet d'atteindre des régions éloignées de sa source. Son accumulation et sa dissolution dans les zones de convergences induisent *via downwelling* l'enrichissement de la subsurface ; à ceci s'ajoute le processus de chute de la particule. Cependant, ces processus demeurent peu étudiés. Les tests de sensibilité ont montré que le gain (absence de chute) ou la perte (chute rapide) en fer dans l'océan, ou encore la prépondérance du pFe sur le dFe seraient modulés par le taux de dissolution. En revanche, la distribution de la chlorophylle est mieux représentée dans la mesure où les processus qui régissent la distribution du pFe_{inorg} et du dFe qui en dérive sont, de concert, pris en compte. Une manière de mieux représenter les répercussions du fer sur les cycles biogéochimiques marins, serait de mieux contraindre les processus liés au pFe_{inorg} .

Title : Modelling the impact of particulate iron from sedimentary origin on marine biogeochemical cycles

Keywords : Biogeochemistry, Inorganic particulate iron, Global modelling, Limitation, Biological production

Abstract : There are still substantial uncertainties in the iron biogeochemical cycle, including those related to the nature and magnitude of its external sources. Dissolved iron (dFe) is considered to be the most bioavailable form, which led to the underestimation of the role of particulate iron (pFe) as a potential source of dFe. Yet sediment resuspension releases more pFe than dFe. In this context, my thesis challenge the traditional view of the role of sedimentary inorganic particulate iron (pFe_{inorg}) and proposes the first modeling of pFe_{inorg} as a new external source of dFe. For this purpose, the PISCES numerical model has been adapted to take into account an additional iron flux based on a climatology of dynamics from the global NEMO-PISCES configuration at 2 degrees of resolution. Simulations highlight the sensitivity of phytoplankton biomass to the sediment-derived form of iron ; macronutrient limitations and iron limitations are considerably modified, as are coastal – open ocean chlorophyll gradients.

The iron is more efficiently transported as a pFe_{inorg} , allowing it to reach regions far from its source. Its accumulation and dissolution in the zones convergence zones would allow via downwelling to enrich the subsurface; in addition to this, the process of particle sinking. However, few studies have been conducted on these processes. Sensitivity tests have shown that the gain (no sinking velocity) or loss (relatively fast sinking velocity) of iron in the ocean or the preponderance of particulate iron over dissolved iron would be modulated by the dissolution rate. However the distribution of chlorophyll is better represented to the extent that the processes governing the distribution of pFe_{inorg} and the dFe derived from it are jointly taken into account. One way to better represent the impact of iron on marine biogeochemical cycles would be to better constrain the processes associated with pFe_{inorg} .