



**HAL**  
open science

# Mécanismes de contrôle de l'absorption de CO<sub>2</sub> anthropique et de l'acidification des eaux dans les océans Atlantique Nord et Indien Austral

Coraline Leseurre

► **To cite this version:**

Coraline Leseurre. Mécanismes de contrôle de l'absorption de CO<sub>2</sub> anthropique et de l'acidification des eaux dans les océans Atlantique Nord et Indien Austral. Géochimie. Sorbonne Université, 2022. Français. NNT : 2022SORUS484 . tel-04028410

**HAL Id: tel-04028410**

**<https://theses.hal.science/tel-04028410v1>**

Submitted on 14 Mar 2023

**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.



THÈSE DE DOCTORAT DE SORBONNE UNIVERSITÉ

École doctorale : « 129 - Sciences de l'Environnement d'Île-de-France »

Spécialité : **Biogéochimie Marine**

réalisée au

Laboratoire d'Océanographie et du Climat :

Expérimentations et Approches Numériques

présentée par

**Coraline LESEURRE**

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE SORBONNE UNIVERSITÉ

---

**Mécanismes de contrôle de l'absorption de CO<sub>2</sub>  
anthropique et de l'acidification des eaux dans les  
océans Atlantique Nord et Indien Austral**

---

Thèse soutenue le 15 décembre 2022 devant le jury composé de :

|                       |   |                     |
|-----------------------|---|---------------------|
| M. Damien CARDINAL    | Sorbonne Université, LOCEAN, Paris        | Président du jury   |
| Mme. Rosemary MORROW  | Université Paul Sabatier, LEGOS, Toulouse | Rapporteuse         |
| M. Bruno DELILLE      | Université de Liège, AGO, Liège           | Rapporteur          |
| Mme. Virginie RACAPE  | Pokapok, Plouzané                         | Examinatrice        |
| M. Gilles REVERDIN    | CNRS, LOCEAN, Paris                       | Directeur de thèse  |
| Mme. Claire LO MONACO | Sorbonne Université, LOCEAN, Paris        | Directrice de thèse |
| M. Nicolas METZL      | CNRS, LOCEAN, Paris                       | Invité              |



« En 1838, un physicien français, Claude Pouillet, identifia les deux principaux gaz à l'origine de l'effet de serre : la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone. Il en déduisit dès cette époque que toute variation de la quantité de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère faisait varier le climat. De combien ? Svante Arrhenius, chimiste suédois, a donné un premier ordre de grandeur dès la fin du XIX<sup>e</sup> siècle : passer la concentration atmosphérique de CO<sub>2</sub> de 280 à 560 ppm conduirait la température de surface à s'élever de 4°C. [...] Arrhenius avait, en conséquence, prédit que l'ère des combustibles fossiles allait conduire à un réchauffement climatique. »

*Jean-Marc Jancovici. Climat, crises : Le plan de transformation de l'économie française, The Shift projet, 2022.*





*A mon grand-père, à mon chien  
Alain et Paulo, toujours inséparables*

# Remerciements

Janvier 2023, me voilà fraîchement Docteur. Devant cette page blanche dédiée aux remerciements, comment exprimer le plus simplement mes 7 années passées au LOCEAN ? Ce laboratoire qui m'a vue grandir et devenir la jeune chercheuse que je suis aujourd'hui... L'exercice est difficile. Je me lance.

Un grand merci à mes encadrants de thèse, **Gilles Reverdin**, **Claire Lo Monaco** et **Nicolas Metzl**. Merci d'avoir écrit ce sujet de thèse pour moi et de m'avoir laissé choisir la direction qui me semblait la plus cohérente et ce, depuis mon premier stage. **Claire**, merci de m'avoir prise sous ton aile lorsque je n'étais encore qu'une jeune étudiante de licence. Merci de m'avoir permis d'embarquer à cinq reprises sur ce merveilleux Marion Dufresne où j'ai pu découvrir le plus beau des métiers. **Gilles**, merci de m'avoir fait confiance dès notre première rencontre, merci pour ta disponibilité, ton savoir, ton aide et ta bonne humeur. Te voir au quotidien m'a permis de ne pas lâcher dans les moments les plus difficiles. Tu es devenu au fil des années, mon père scientifique, pour toujours. **Nicolas**, même si tu ne fais pas officiellement parti de la direction de ma thèse, c'est tout comme, et même encore plus. Merci d'être aussi présent malgré la distance et ce depuis mes débuts ici. Ta bonne humeur virtuelle et tes jeux de mots m'ont toujours fait sourire, merci pour ça ! Merci à vous 3 pour tous ces échanges, ces discussions plus que scientifiques. Merci pour tout votre temps, je n'aurais pas pu rêver meilleure équipe.

Je voudrais également remercier les membres de mon jury de thèse, **Rosemary Morrow**, **Bruno Delille**, **Virginie Racapé** et **Damien Cardinal**, pour avoir accepté d'évaluer mon travail et d'y avoir consacré du temps. Merci également pour les discussions très intéressantes qui ont suivi ma soutenance.

Merci aux membres de mon comité de thèse, **Virginie Thierry**, **Julia Uitz** et **Thibaut Wagner**, qui ont suivi l'avancée de mes travaux et ont toujours été de très bons conseils.

Au sein du LOCEAN, je souhaite exprimer un immense merci aux personnes avec qui j'ai eu la chance de pouvoir travailler. Merci à **Claire Waelbroeck** d'avoir été présente dans mon encadrement dès son arrivée au LOCEAN. Merci pour toutes ces heures de discussion autour du  $\delta^{13}\text{C}$ , de tes conseils et de ton soutien de tous les jours. A nos collaborations à venir ! Je remercie également toute l'équipe isotope, **Jérôme Demange**, **Catherine Pierre**, **Aïcha Naamar** et une nouvelle fois **Virginie Racapé**. Merci de m'avoir épaulée et formée dès mon arrivée en stage autour des ces instruments de mesure.

Je voudrais aussi remercier les membres de l'équipe administrative (**Éric**, **Dany**, **Céline**, **Migueline**, **Bilal** et tous les autres) et informatique (**Fred** et **Julien**) du LOCEAN pour votre aide durant ces années. Merci également à la direction du labo (je pense à **Jean-Benoît** et **Jacqueline**) d'être toujours à l'écoute !

Un immense merci aux personnes qui sont à mes côtés depuis mon arrivée au LOCEAN, qui m'ont accompagnée en mer, au labo et dans ma vie de chaque jour. Merci à mes amis du 46-00, **Jonathan Fin, Céline Ridame, Claude Mignon, Damien Cardinal, Catherine Schmechtig et Fanny Kacsmar**. Merci également à **Carla, Diego, Edwin, Valentin, Sarath, Renaud, Ivia et Violaine** pour votre amitié et tous ces moments passés ensemble. Que du love. En parlant de 46-00, je voudrais également remercier toutes les personnes qui ont, un jour, passé du temps dans ce couloir et ont partagé mon quotidien.

Au sein du labo, je voudrais remercier mes amis **Léa, Diego, Marcellin, Luther et Hélène**. Vous avez rendu ces années merveilleusement belles, pleines d'amour et de joie. C'est beau d'avoir une équipe aussi soudée que la nôtre (big love sur vous). J'ai également une pensée pour mon équipe du bureau des shérifs **Margaux et Léa**. J'espère qu'on aura réussi à faire régner l'ordre au labo. Je remercie également toute l'équipe des doctorants du LOCEAN avec qui j'ai vraiment bien rigolé : **Pierre, Antoine, Robin, Clovis, Matthis, Lu**, et tous les autres (je ne peux vraiment pas citer tout le monde, mais vous êtes tous dans mon cœur, pour sûr !). Je repense à notre voyage (ou périple) en train direction Vienne pour notre 1<sup>ère</sup> conférence internationale post COVID, qui nous a vraiment tous unis et a marqué le début d'un printemps/été fabuleux !

Comment écrire 2 pages de remerciements sans avoir une pensée pour toutes les personnes que j'ai pu rencontrer en mer. Au cours de mes 7 années au LOCEAN, j'ai eu l'immense chance de pouvoir participer à 5 campagnes océanographiques où à chaque fois une petite famille s'est créée. Merci à mes amis de la *crèche du love* (2018), à mes *Zoulettes* (2019) et aux *BG de SWINGS* (2021). Beaucoup d'entre vous font encore parti de ma vie aujourd'hui : **Maëlle, Baptiste, Jonathan, Carla, Camille, Léa, Céline, Corentin, Lloyd et Guillaume**. Partir au bout du monde ensemble, vivre isolés sous 15m de creux et découvrir de fabuleux paysages, forge une amitié pour toujours. J'ai également une pensée émue pour tous les membres d'équipage malgache du Marion Dufresne que j'ai pu croiser au cours de ces 5 années à embarquer avec vous. Vivre 2 mois par an sur l'eau change une vie.

Enfin, je souhaite remercier tous mes proches présents le 15 décembre 2022 pour assister à l'accomplissement de ces années de découverte. Merci à mes parents **Cécile et Pascal**, mes oncles **Sylvain et Nicolas**, mon frère et ma sœur **Matthieu et Esther**, ainsi que **Christian et Laurent** pour votre présence. Merci à mes grands-parents et mes tantes pour votre soutien. Merci à mes amis : **Mélina, Sandrine, Garance, Baptiste, Dylan, Anne, Orléna, Jacky, Johanna, Amandine, Antoine et Yassine** de toujours être près de moi.

Et finalement, ma dernière pensée s'envole vers mon papi, *Alain* qui a toujours été fier de moi, jusqu'à lire (plutôt feuilleter, n'exagérons pas) mon tout premier article de thèse. Merci d'avoir contribué à celle que je suis aujourd'hui. A tout jamais.



# Activités scientifiques pendant la thèse

## Publications

---

**Leseurre, C.**, Lo Monaco, C., Reverdin, G., Metzl, N., Fin, J., Olafsdottir, S., and Racapé, V.: Ocean carbonate system variability in the North Atlantic Subpolar surface water (1993–2017), *Biogeosciences*, 17, 2553–2577, <https://doi.org/10.5194/bg-17-2553-2020>, 2020.

**Leseurre, C.**, Lo Monaco, C., Reverdin, G., Metzl, N., Fin, J., Mignon, C., and Benito, L.: Summer trends and drivers of sea surface fCO<sub>2</sub> and pH changes observed in the southern Indian Ocean over the last two decades (1998–2019), *Biogeosciences*, 19, 2599–2625, <https://doi.org/10.5194/bg-19-2599-2022>, 2022.

Metzl, N., Lo Monaco, C., **Leseurre, C.**, Ridame, C., Fin, J., Mignon, C., Gehlen, M., and Chau, T. T.: The impact of the South-East Madagascar Bloom on the oceanic CO<sub>2</sub> sink, *Biogeosciences*, 19, 1451–1468, <https://doi.org/10.5194/bg-19-1451-2022>, 2022.

**DICisotopes-CISE-LOCEAN**: Isotopic composition of dissolved inorganic carbon in sea water analyzed since 1990 at LOCEAN (DICisotopes). SEANO. <https://doi.org/10.17882/82165>, 2022.

## Communications

---

- ICOS France Science Conference, 2019, Roscoff, France (poster)
- 4<sup>th</sup> ICOS International Science Conference, 2020, en ligne (présentation orale)
- EGU General Assembly, 2021, en ligne (présentation orale)
- ICOS France Science Conference, 2021, Reims, France (présentation orale)
- Réunion des doctorants iOcean, 2021, Paris, France (présentation orale)
- CES ODATIS CO<sub>2</sub>/pH marin, 2022, Paris, France (présentation orale)
- EGU General Assembly, 2022, Vienne, Autriche (présentation orale)
- 12<sup>th</sup> GES International Symposium, 2022, Zürich, Suisse (poster)
- 5<sup>th</sup> ICOS International Science Conference, 2022, Utrecht, Pays-Bas (présentation orale)

## Campagnes océanographiques

---

Campagnes océanographiques OISO (Océan Indien Service d’Observations) à bord du RV Marion Dufresne dans l’Océan Indien Sud-Ouest et Austral : Janvier-Février 2020 (5 semaines), Janvier-Février 2021 (8 semaines).

## **Enseignement / Encadrement – Sorbonne Université**

---

Chargée de mission d'enseignement (CME) : Octobre 2019 – Juin 2022 (235h équivalent TD)

- Atelier de Recherche Encadré ARE (L1) : nutriments dans l'eau
- Géosciences 1 (L1) : océan, atmosphère, géologie, changement climatique
- Biogéochimie Océanique (L3) : circulation océanique, puits de CO<sub>2</sub>
- Encadrement de projets (M2) : Impacts des changements globaux sur l'océan Austral
- Orientation et Insertion Professionnelle (L1 et L3)

Co-encadrement de 4 étudiants de M1 et 2 étudiants de M2 durant leur stage de master

## **Formations**

---

- MOOC « L'Océan au cœur de l'Humanité », proposé par l'UVED (6h)
- Cours « Changement climatique et Impacts », proposé par l'ED 129 (21h)

## **Communications grand public**

---

- Fête de la Science 2020 – Expériences pratiques sur l'océan pour des scolaires (2 demi-journées)
- Interview pour le portrait de l'IPSL  
<https://www.ipsl.fr/talents/coraline-leseurre>
- Interview sur France Culture pour le programme « La Méthode Scientifique » (25/05/2022)  
<https://www.radiofrance.fr/franceculture/podcasts/la-methode-scientifique/systeme-terre-extremes-limites-9269494>
- Actualité IPSL (08/2022) – Le programme OISO évalue l'acidification dans l'Océan Indien Austral  
<https://www.ipsl.fr/article/le-programme-oiso-evalue-lacidification-dans-locean-indien-austral/>

## **Vie du Laboratoire**

---

Représentante des doctorants au Conseil du Laboratoire : Mars 2021 – Mars 2022



## Résumé

L'océan joue un rôle essentiel dans le système climatique du fait des importants échanges de gaz carbonique avec l'atmosphère et du déplacement de ces échanges vers un puits océanique lors de l'Anthropocène. Les océans Atlantique Nord et Austral sont reconnus comme étant des acteurs majeurs de cette séquestration du carbone anthropique ( $C_{\text{ant}}$ ). En effet, ~25% du  $C_{\text{ant}}$  pénètre dans les eaux de surface de l'Atlantique Nord et ~40% dans les eaux de surface de l'océan Austral (>35°S). Il est clairement établi que le puits de carbone présente des variations dans le temps mais mal connues, rendant les prévisions climatiques incertaines. Il est donc recommandé de concentrer les efforts d'observations dans les régions où l'absorption de  $\text{CO}_2$  est élevée : les océans Atlantique Nord et Austral. Dans ce contexte, l'étude de la variabilité saisonnière, interannuelle et décennale des paramètres du système des carbonates dans ces deux régions est requise pour appréhender l'impact des changements actuels sur le cycle du carbone océanique. Basée sur des observations acquises dès le milieu des années 1990 et jusqu'en 2021 dans le cadre des programmes français SURATLANT et OISO, ces travaux de thèse visent à décrire l'évolution spatiale et temporelle des paramètres du système des carbonates ( $A_T$ ,  $C_T$ ,  $f\text{CO}_2$ , pH et  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ) dans le gyre subpolaire Nord-Atlantique (NASPG) et le secteur Indien de l'océan Austral. Les processus physiques et biogéochimiques contrôlant l'évolution de la fugacité de  $\text{CO}_2$  ( $f\text{CO}_2$ ), de l'acidification des eaux et de l'effet Suess océanique, ont été étudiés en estimant l'impact de l'accumulation de  $C_{\text{ant}}$ . L'évolution de la  $f\text{CO}_2$  et du pH, sur l'ensemble de la période et dans ces deux régions, est comparable à l'augmentation de  $\text{CO}_2$  atmosphérique et les tendances moyennes pour l'océan global. Toutefois, selon la saison, la zone sélectionnée ou sur de plus courtes périodes, les résultats peuvent être différents. L'augmentation du  $C_{\text{ant}}$  a été identifiée comme le mécanisme principal contrôlant les changements de  $f\text{CO}_2$  et pH observés, mais d'autres processus peuvent moduler ces tendances. Ainsi, le réchauffement (refroidissement) des eaux de surface accélère (limite) l'augmentation de la  $f\text{CO}_2$  et la diminution du pH. De plus, des tendances à l'augmentation de  $A_T$  ont également été observées dans chacune des deux régions, ce qui a ralenti l'acidification des eaux par rapport à l'augmentation du  $C_{\text{ant}}$ . Cependant, les résultats suggèrent une certaine stabilité, voire une inversion de la tendance à l'augmentation de la  $f\text{CO}_2$  et de l'acidification autour de 2010, tant dans le NASPG que dans la zone antarctique de l'océan Indien. D'autre part, les observations de la composition isotopique du carbone inorganique dissous ont permis de mettre en avant un effet Suess différent entre les deux régions. Ce paramètre complémentaire a cependant été moins échantillonné et ne permet pas encore de valider les changements observés autour de 2010. Mon travail met en avant l'importance de maintenir des observations à long terme dans ces régions où l'absorption de  $\text{CO}_2$  atmosphérique est importante, afin de suivre l'évolution du carbone anthropique, de l'effet Suess océanique et de l'acidification des eaux de surface au cours des prochaines décennies.

Mots-clés : gyre subpolaire Nord-Atlantique, océan Indien Austral, système des carbonates océanique, carbone anthropique, acidification des océans, effet Suess océanique, séries-temporelles



# Abstract

The ocean plays an essential role in the climate system due to the large exchange of carbon dioxide with the atmosphere and the recent shift of the exchanges towards a large oceanic sink of CO<sub>2</sub> during the Anthropocene era. The North Atlantic and the Southern oceans are acknowledged to be major repositories of this anthropogenic carbon (C<sub>ant</sub>). Indeed, ~25% of the C<sub>ant</sub> penetrates through the surface waters of the North Atlantic and ~40% through the surface waters of the Southern ocean (>35°S). It has been established that this oceanic carbon sink presents variations on seasonal to multidecadal scales, but that is poorly known, resulting in large uncertainties in long term climate predictions. It has thus been recommended to focus observing efforts in the regions where the absorption of CO<sub>2</sub> is large: the North Atlantic and the Southern oceans. In this context, the study of the seasonal to decadal variability of the oceanic carbonate system is required to better understand the effects of current changes on the oceanic carbon cycle. I use data collected since the mid-1990s until 2021 within the framework of the two French surveys SURATLANT and OISO, in order to describe the spatial and temporal variability of the parameters of the carbonate system (A<sub>T</sub>, C<sub>T</sub>, fCO<sub>2</sub>, pH and δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub>) in the North Atlantic Subpolar gyre (NASPG) as well as in the Indian sector of the Southern Ocean. I studied the physical and biogeochemical processes that control the evolution of the fugacity of CO<sub>2</sub> (fCO<sub>2</sub>), ocean acidification and the oceanic Suess effect, estimating the impact of C<sub>ant</sub> accumulation. The long-term evolution of fCO<sub>2</sub> and pH during the whole period has a similar magnitude as the atmospheric CO<sub>2</sub> increase and the global ocean trends. Nonetheless, results can differ from this average view, depending on the season, the region or shorter periods. The C<sub>ant</sub> increase has been identified as the main driver for the observed changes in fCO<sub>2</sub> and pH, but other processes modulate these trends. For instance, the warming (cooling) of the surface waters accelerated (restrained) the increase in fCO<sub>2</sub> and the decrease in pH. Furthermore, an increase in A<sub>T</sub> has been observed in both regions, which partially limited the increase in ocean acidification induced by the C<sub>ant</sub> increase. Also, the data suggest that changes have been smaller since 2010, with even a reversal in the increase in fCO<sub>2</sub> and ocean acidification, both in the NASPG and in the Antarctic region of the Southern Indian ocean. Furthermore, the isotopic composition of dissolved inorganic carbon allowed to identify a different Suess effect in the two regions. However, this additional parameter has been less sampled and the current data do not allow to clearly identify the change since 2010. My work supports the need to continue the long-term monitoring of CO<sub>2</sub> in these key regions for anthropogenic CO<sub>2</sub> export to the deep ocean, in order to better characterize the changes in anthropogenic carbon, the oceanic Suess effect, and the acidification of surface waters in the next decades.

Key-words: North Atlantic Subpolar gyre, Southern Indian ocean, ocean carbonate system, anthropogenic carbon, ocean acidification, oceanic Suess effect, time series



# Table des matières

---

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Table des figures</b> .....   | <b>19</b> |
| <b>Table des tableaux</b> .....  | <b>23</b> |
| <b>Liste des acronymes</b> .....   | <b>25</b> |
| <b>Introduction Générale</b> .....   | <b>28</b> |
| I.1    Changement climatique global .....  | 29        |
| I.2    Rôle des océans dans le cycle du carbone .....  | 32        |
| I.3    Le puits océanique de CO <sub>2</sub> .....   | 34        |
| I.4    Motivations et problématique de cette thèse .....   | 36        |
| <b>Chapitre 1.    Zones d'études et échantillonnage</b> .....  | <b>38</b> |
| 1.1    Le Gyre Subpolaire Nord-Atlantique .....  | 39        |
| 1.1.1    Circulation superficielle.....  | 39        |
| 1.1.2    Contexte biogéochimique et grandes oscillations climatiques .....                                 | 41        |
| 1.1.3    Données des campagnes SURATLANT.....  | 44        |
| 1.2    L'océan Indien Austral .....  | 46        |
| 1.2.1    Circulation dans l'océan Austral.....   | 46        |
| 1.2.2    Contexte biogéochimique et variabilité climatique .....   | 48        |
| 1.2.3    Données des campagnes OISO .....  | 55        |
| <b>Chapitre 2.    Méthodes</b> .....   | <b>60</b> |
| 2.1    Méthodes analytiques .....  | 61        |
| 2.1.1    Méthodes d'extraction du CO <sub>2</sub> et de mesure du $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ..... | 61        |
| 2.1.2    Contrôle qualité des données de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ .....                          | 69        |
| 2.1.3    Mesures de l'Alcalinité Totale et du Carbone Total.....   | 72        |
| 2.1.4    Mesure de la fugacité de CO <sub>2</sub> .....  | 73        |



---

|                    |  |            |
|--------------------|--|------------|
| 2.1.5              | Autres mesures hydrologiques et biogéochimiques.....   | 74         |
| 2.2                | Méthodes de calculs.....   | 75         |
| 2.2.1              | Résolution du système des carbonates.....  | 75         |
| 2.2.2              | Méthodes de calcul de la concentration de carbone anthropique .....  | 76         |
| 2.2.3              | Méthode de Régression Linéaire Multiple étendue (eMLR) .....   | 79         |
| <b>Chapitre 3.</b> | <b>Le Gyre Subpolaire Nord-Atlantique .....</b>  | <b>82</b>  |
| 3.1                | Avant-propos .....   | 83         |
| 3.2                | Variabilité du système des carbonates dans les eaux de surface du NASPG (1993-2017) .....  | 84         |
| 3.2.1              | Résumé en français .....   | 84         |
| 3.2.2              | Article (publié en 2020).....  | 85         |
| 3.2.3              | Supplément de l'article (publié en 2020).....  | 118        |
| 3.3                | Etude de la variabilité du DIC et du $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ dans les eaux de surface du NASPG (2005-2019) .....  | 121        |
| 3.3.1              | Variabilité saisonnière .....  | 121        |
| 3.3.2              | Evolution décennale.....   | 123        |
| 3.3.3              | Estimation du signal anthropique.....  | 126        |
| <b>Chapitre 4.</b> | <b>L'océan Indien Sud et Austral.....</b>  | <b>132</b> |
| 4.1                | Avant-propos .....   | 133        |
| 4.2                | Tendances estivales et <i>drivers</i> de la $f\text{CO}_2$ et du pH dans les eaux de surface du secteur Indien de l'océan Austral au cours des deux dernières décennies (1998-2019)..... | 134        |
| 4.2.1              | Résumé en français .....   | 134        |
| 4.2.2              | Article (publié en 2022).....  | 135        |
| 4.2.3              | Supplément de l'article (publié en 2022).....  | 170        |
| 4.3                | Etude de la distribution du $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ et évaluation anthropique .....   | 190        |
| 4.3.1              | Variabilité spatiale .....   | 190        |

---

|                      |   |            |
|----------------------|---|------------|
| 4.3.2                | Evolution décennale.....  | 192        |
| 4.3.3                | Estimation du signal anthropique.....   | 195        |
| <b>Chapitre 5.</b>   | <b>Conclusions et perspectives.....</b>   | <b>200</b> |
| 5.1                  | Principaux résultats.....   | 201        |
| 5.2                  | Synthèse.....   | 205        |
| 5.3                  | Perspectives .....  | 208        |
| <b>Bibliographie</b> | <b>.....</b>  | <b>213</b> |
| <b>Annexe 1.</b>     | <b>Protocole de préparation et installation des solutions standards pour la mesure couplée du DIC et du <math>\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}</math> .....</b> | <b>240</b> |
| <b>Annexe 2.</b>     | <b>Le système des carbonates .....</b>  | <b>244</b> |
| <b>Annexe 3.</b>     | <b>Choix des prédicteurs pour la eMLR dans l’océan Indien Austral .....</b>   | <b>248</b> |
| <b>Annexe 4.</b>     | <b>Impact du bloom Sud-Est de Madagascar sur le puits de <math>\text{CO}_2</math> océanique (Metzl et al., 2022).....</b>                                       | <b>250</b> |
| <b>Annexe 5.</b>     | <b>Investigation de l’effet Suess océanique dans l’océan Indien Austral (1998-2021) – Poster GES12 (juillet 2022, Zürich).....</b>                              | <b>268</b> |



## Table des figures

|  |    |
|--|----|
| <b>Figure I.1.</b> Concentration moyenne de CO <sub>2</sub> atmosphérique en surface (ppm) depuis le milieu du XX <sup>ème</sup> siècle.....   | 30 |
| <b>Figure I.2.</b> Schéma de la perturbation globale du cycle du carbone causée par les activités anthropiques, moyennée au niveau global pour la décennie 2011-2020.....  | 31 |
| <b>Figure I.3.</b> Schéma de la régulation naturelle du CO <sub>2</sub> atmosphérique par les trois principales pompes océaniques : la pompe physique de solubilité, la pompe biologique « à tissus mou » et la contre pompe biologique des carbonates .....                       | 33 |
| <b>Figure I.4.</b> Tendances pluriannuelles du puits océanique de CO <sub>2</sub> sur la période 1960-2018 (modèles océaniques) et sur la période 1987-2018 (à partir de produits d’observations).....   | 34 |
| <b>Figure I.5.</b> Accumulation de carbone anthropique (C <sub>ant</sub> ) dans la colonne d’eau de l’océan global entre 1994 et 2007 et sur la période 1800-1994 repris de Sabine et al. (2004) .....   | 35 |
| <b>Figure 1.1.</b> Schéma de la circulation dans le gyre subpolaire Nord-Atlantique .....  | 40 |
| <b>Figure 1.2.</b> Moyennes climatologiques mensuelles de la concentration en chlorophylle <i>a</i> au printemps et en été dans le gyre sybpolaire Nord-Atlantique .....   | 42 |
| <b>Figure 1.3.</b> Indice moyen hivernal de l’oscillation Nord-Atlantique (NAO) .....  | 43 |
| <b>Figure 1.4.</b> Distribution des données régulièrement collectées dans le gyre subpolaire Nord-Atlantique par le programme SURATLANT pour les quatre saisons.....   | 45 |
| <b>Figure 1.5.</b> Trajets des campagnes estivales de OISO 1 à 29 (1998-2019) dans la région de l’océan Indien Sud et Austral.....   | 46 |
| <b>Figure 1.6.</b> Schéma de la circulation méridienne de l’océan Austral .....  | 48 |
| <b>Figure 1.7.</b> Moyenne climatologique de surface de la concentration en acide silicique estivale sur la période 1998-2020 dans l’océan Indien Sud et Austral.....  | 49 |
| <b>Figure 1.8.</b> Concentration estivale de chlorophylle <i>a</i> près de la surface et localisation des fronts ( <i>Subtropical Front</i> , STF ; <i>Subantarctic Front</i> , SAF ; <i>Polar Front</i> , PF ; <i>Southern Antarctic Circumpolar Current Front</i> , SACCF) ..... | 50 |
| <b>Figure 1.9.</b> Evolution estivale de l’Indice de Marshall du mode annulaire Austral (SAM).....   | 53 |
| <b>Figure 1.10.</b> Anomalies de température saisonnières de l’océan de surface du Pacifique Equatorial (Niño 3.4) .....   | 54 |
| <b>Figure 1.11.</b> Carte de la zone d’étude dans l’Océan Indien Sud-Ouest et Austral .....  | 55 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>Figure 2.1.</b> Illustration schématique de la ligne d'extraction sous vide permettant de collecter le CO <sub>2</sub> de l'eau de mer en déplaçant l'équilibre des carbonates .....  | 63  |
| <b>Figure 2.2.</b> Représentation schématique du système de mesure automatique et simultanée de la concentration en DIC et de sa composition isotopique $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ .....   | 64  |
| <b>Figure 2.3.</b> Sortie typique des valeurs de rapport de mélange de CO <sub>2</sub> et de $\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_2$ mesurées par le Picarro CRDS G2131- <i>i</i> au cours de l'analyse d'un échantillon d'eau de mer .....  | 65  |
| <b>Figure 2.4.</b> Mesures de DIC et $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ des CRM Dickson.....   | 67  |
| <b>Figure 2.5.</b> Histogramme représentant le nombre de mesures de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ , des échantillons collectés lors des campagnes OISO, effectuées sur la période 2019/2022.....  | 70  |
| <b>Figure 2.6.</b> Distribution verticale du $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ à la station O11 des données moyennes de campagnes (1985-2021) .....   | 71  |
| <b>Figure 2.7.</b> Distribution du $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ en fonction de la concentration en DIC .....   | 72  |
|  |     |
| <b>Figure 3.1.</b> SURATLANT cruise tracks.....  | 90  |
| <b>Figure 3.2.</b> Mean seasonal cycle of SST, SSS, TA, DIC, fCO <sub>2</sub> , pH and $\Omega(\text{Ar})$ over the period 1993–2017 in boxes B, C, D and E .....  | 97  |
| <b>Figure 3.3.</b> SST and SSS anomalies for winter along the SURATLANT track (north of 50°N) .....  | 102 |
| <b>Figure 3.4.</b> Evolution of SST, SSS, TA, sTA, DIC, sDIC, fCO <sub>2</sub> , $\Delta\text{fCO}_2$ , pH and $\Omega_{\text{Ar}}$ (1993-2017)..  | 104 |
| <b>Figure 3.5.</b> Decomposition of the trends in surface pH, fCO <sub>2</sub> and $\Omega_{\text{Ar}}$ .....  | 107 |
| <b>Figure 3.6.</b> Decomposition of the trends in surface pH according to the effect of the changes in DIC-tot, DIC-nat and C-ant during summer and winter for the long-term period and the three periods. ...   | 111 |
| <b>Figure 3.7.</b> Cycles saisonniers moyens du $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ et de la concentration en DIC observés dans les eaux de surface du NASPG et estimés sur la période 2005-2019.....   | 122 |
| <b>Figure 3.8.</b> Distribution temporelle des valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ dans les eaux de surface du NASPG (50°N-64°N) en été et en hiver, en fonction de la température. Carte des moyennes climatologiques estivales de la SST calculées à partir d'observations satellites sur la période 2007-2022 ..... | 123 |
| <b>Figure 3.9.</b> Tendances de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ , DIC, SST, SSS, PO <sub>4</sub> , NO <sub>3</sub> et SIL, évaluées sur la période 2005-2019 en hiver et en été dans les eaux de surface du NASPG .....   | 125 |
| <b>Figure 3.10.</b> Distributions du $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ et du DIC en fonction des phosphates et de la température, observées dans les eaux de surface du NASPG en été et en hiver sur la période 2005-2019. ....   | 126 |
| <b>Figure 3.11.</b> Distribution du changement anthropique de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ en fonction du changement anthropique de DIC pour les eaux de surface du NASPG en été et en hiver, estimés à partir du modèle de régression eMLR( $\theta$ , PO <sub>4</sub> ) entre 2005 et 2018.....                          | 128 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>Figure 3.S1.</b> Difference of SST and SSS between Suratlant discrete data and data based on the Binned products .....  | 119 |
| <b>Figure 3.S2.</b> Regional SST trends maps from NOAA OI.v2 SST products .....  | 119 |
| <b>Figure 4.1.</b> Map of the Indian sector of the Southern Ocean.....   | 140 |
| <b>Figure 4.2.</b> Tracks of summer cruises in 1998–2019 with sea surface fCO <sub>2</sub> data from SOCAT version v2020.....  | 144 |
| <b>Figure 4.3.</b> Vertical profiles of potential temperature, C <sub>T</sub> and C <sub>ant</sub> for two seasons: during winter (July 2000) and summer (January 2001) at Station O10.....  | 144 |
| <b>Figure 4.4.</b> Trends of temperature, salinity, A <sub>T</sub> , C <sub>T</sub> , fCO <sub>2</sub> and pH evaluated from the fCO <sub>2</sub> surface dataset, the A <sub>T</sub> and C <sub>T</sub> surface dataset, and the A <sub>T</sub> and C <sub>T</sub> data in the mixed layer at each station along the western and eastern tracks ..... | 148 |
| <b>Figure 4.5.</b> C <sub>T</sub> trends in the summer mixed layer and below the summer mixed layer .....  | 151 |
| <b>Figure 4.6.</b> Trends and decomposition of fCO <sub>2</sub> and pH in the summer mixed layer.....  | 153 |
| <b>Figure 4.7.</b> Distribution latitudinale des valeurs moyennes de δ <sup>13</sup> C <sub>DIC</sub> , DIC et salinité des eaux de surface estivales (Dec-Feb) des secteurs sud-ouest et Austral de l’océan Indien .....  | 191 |
| <b>Figure 4.8.</b> Coupe verticale du δ <sup>13</sup> C <sub>DIC</sub> collecté en été (1998-2021) entre La Réunion, Crozet, Kerguelen et 57°S .....   | 192 |
| <b>Figure 4.9.</b> Distribution temporelle des valeurs de δ <sup>13</sup> C <sub>DIC</sub> dans la couche de mélange estivale .....  | 193 |
| <b>Figure 4.10.</b> Tendances de δ <sup>13</sup> C <sub>DIC</sub> et de DIC évaluées à partir des données de surface et des données dans la couche de mélange de chaque station (1998-2021) le long des transects ouest et est.....  | 194 |
| <b>Figure 4.11.</b> Distributions du δ <sup>13</sup> C <sub>DIC</sub> et du DIC en fonction des nitrates et de la température, observées au sud du front subantarctique du secteur Indien de l’océan Austral sur la période 1998-2021 .....  | 195 |
| <b>Figure 4.12.</b> Distribution du changement anthropique de δ <sup>13</sup> C <sub>DIC</sub> en fonction du changement anthropique de DIC pour les eaux de surface, estimés à partir du modèle de régression eMLR(θ, NO <sub>3</sub> ) entre les jeux de données 1999 et 2020 .....  | 197 |
| <b>Figure 4.A1.</b> Monthly (gridded 1° × 1°) fCO <sub>2</sub> and pH in the POOZ in austral winter 2000 (OISO-5) and 2019 (USV) .....   | 168 |

|   |     |
|---|-----|
| <b>Figure 4.S1.</b> 1998 to 2019 evolution of temperature, salinity, $A_T$ , $C_T$ , $fCO_2$ , pH, $\Omega_2(Ca)$ and $\Omega_2(Ar)$ evaluated during summer from the $fCO_2$ surface dataset, the $A_T C_T$ surface dataset and the $A_T C_T$ data in the mixed layer..... | 173 |
| <b>Figure 4.S2.</b> Surface ocean $fCO_2$ monitoring around station A3 in summer 1991 and 2019.....   | 189 |
| <b>Figure 4.S3.</b> Surface $fCO_2$ and $C_T$ recorded in January 2006 between Crozet and Kerguelen .....   | 189 |
| <b>Figure 5.1.</b> Figure synthétique : relation liant l'évolution temporelle du pH et de la $fCO_2$ dans les eaux de surface des océans Atlantique Nord et Indien Austral.....   | 206 |
| <b>Figure 5.2.</b> Figure synthétique : relation liant l'évolution temporelle du $\delta^{13}C_{DIC}$ et du DIC dans les eaux de surface des océans Atlantique Nord et Indien Austral.....  | 207 |
| <b>Figure A1.1.</b> Photos du dispositif d'installation de la solution standard « maison » de carbonate de sodium préparé à partir d'une poudre industrielle pour la calibration de la mesure du DIC.....   | 241 |
| <b>Figure A1.2.</b> Photo du dispositif d'installation des solutions standards « maison » de carbonate de calcium préparées à partir de matériaux naturels pour la calibration de la mesure du $\delta^{13}C_{DIC}$ .....   | 242 |
| <b>Figure A1.3.</b> Evolution temporelle des mesures de 39 séries de solutions standards de $Na_2CO_3$ et de $CaCO_3$ sur la période octobre 2021 – août 2022 .....   | 243 |
| <b>Figure A2.1.</b> Illustration schématique du système des carbonates d'un point de vu isotopique .....  | 245 |
| <b>Figure A2.2.</b> Diagramme de Bjerrum.....   | 246 |

## Table des tableaux

|   |     |
|---|-----|
| <b>Tableau 2.1.</b> Descriptif des matériaux utilisés pour réaliser les standards « maison » de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ .....  | 68  |
| <b>Tableau 2.2.</b> Erreurs probables estimées dans le calcul des paramètres du système des carbonates avec l'utilisation des différents couples de mesures .....   | 75  |
| <b>Tableau 2.3.</b> Liste des prédicteurs océanographiques et leurs caractéristiques en tant que traceur. ....  | 81  |
| <b>Table 3.1.</b> SURATLANT sampling since 1993 for each box .....  | 95  |
| <b>Table 3.2.</b> Trends evaluated from data presented in Fig. 3.4 .....  | 99  |
| <b>Tableau 3.3.</b> Coefficients de chaque régression linéaire multiple déduits des 2 jeux de données estivaux pour la prédiction du $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ et du DIC .....   | 127 |
| <b>Tableau 3.4.</b> Coefficients de chaque régression linéaire multiple déduits des 2 jeux de données hivernaux pour la prédiction du $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ et du DIC .....  | 128 |
| <b>Tableau 3.5.</b> Tendances moyennes de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ et DIC estimées directement à partir des observations en utilisant toutes les années (obs.) et à partir de la méthode eMLR (signal anthropique) entre deux jeux de données pour les eaux de surface du NASPG en été et en hiver. ....                            | 129 |
| <b>Table 3.S1.</b> SST and SSS trends based on Suratlant data and on the Binned products .....  | 120 |
| <b>Table 4.1.</b> Trends of $\text{O}_2$ , $\text{A}_T$ , $\text{C}_T$ , pH and $\text{C}_{\text{ant}}$ evaluated from the $\text{A}_T$ and $\text{C}_T$ data in the summer mixed layer and below the summer mixed layer .....  | 150 |
| <b>Table 4.2.</b> Trends evaluated in the HNLC part of PFZ, from the $\text{fCO}_2$ surface dataset, the $\text{A}_T$ and $\text{C}_T$ surface dataset and the $\text{A}_T$ and $\text{C}_T$ data in the mixed layer at each station (O7–O9) .....  | 152 |
| <b>Table 4.3.</b> Trends evaluated in the HNLC part of the north and the south POOZ, from the $\text{fCO}_2$ surface dataset, the $\text{A}_T$ and $\text{C}_T$ surface dataset, and the $\text{A}_T$ and $\text{C}_T$ data in the mixed layer .....  | 153 |
| <b>Table 4.4.</b> Trends (per year) evaluated in the phytoplanktonic bloom of Crozet in the PFZ and of Kerguelen in the PFZ and POOZ .....  | 154 |
| <b>Table 4.5.</b> Trends of $\Omega$ aragonite and $\Omega$ calcite in the summer mixed layer. ....   | 166 |
| <b>Tableau 4.6.</b> Coefficients de chaque régression linéaire multiple déduits des 2 jeux de données : pour la prédiction du $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ et du DIC .....  | 196 |
| <b>Tableau 4.7.</b> Tendances moyennes de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ et DIC estimées directement à partir des observations en utilisant toutes les années (obs.), à partir de la méthode eMLR (signal anthropique) entre deux jeux de données pour les eaux de surface au sud du front subantarctique de l'océan Indien Austral ..... | 199 |
| <b>Table 4.S1.</b> Published long-term trends of $\text{fCO}_2$ and pH in the Southern Ocean (SO) based on observations .....   | 171 |



**Tableau 5.1.** Récapitulatif des tendances de  $f\text{CO}_2$  et pH estimées dans les eaux de surface du NASPG (en hiver et en été) et de l'océan Indien Austral (en été)..... 204

**Tableau 5.2.** Récapitulatif des tendances de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  ( $\text{‰ an}^{-1}$ ) estimées dans les eaux de surface du NASPG (en hiver et en été) et de l'océan Indien Austral (en été) direction à partir des observations (obs.) ou en utilisant la méthode eMLR ..... 205

**Tableau A1.1.** Synthèse des mesures de  $\delta^{13}\text{C}$  des solutions standards « maison » ( $\delta^{13}\text{C}^{\text{CRDS}}$ ) comparées aux valeurs mesurées par spectromètre de masse ( $\delta^{13}\text{C}^{\text{spectro}}$ )..... 243

## Liste des acronymes

|                     |  |
|---------------------|--|
| AABW                | Antarctic Bottom Water   |
| AAIW                | Antarctic Intermediate Water   |
| ACC                 | Antarctic Circumpolar Current  |
| AMO                 | Atlantic Multidecadal Oscillation  |
| AMOC                | Atlantic Meridional Overturning Circulation  |
| AOU                 | Utilisation Apparente d'Oxygène  |
| $A_T$ (ou $TA$ )    | Alcalinité Totale  |
| $C^0$               | Carbone préformé   |
| $C_{ant}$           | Carbone anthropique  |
| $C_{bio}$           | Carbone biologique   |
| $C_{nat}$           | Carbone naturel  |
| $C_T$               | Carbone total  |
| CDW                 | Circumpolar Deep Water   |
| Chl-a               | Chlorophylle-a   |
| CMIP                | Coupled Model Intercomparison Project  |
| CO <sub>2</sub>     | Dioxyde de carbone   |
| CO <sub>2</sub> SYS | Carbon Dioxide System  |
| CRDS                | Cavity Ring-Down Spectroscopy  |
| CRM                 | Matériel de Référence Certifié   |
| CTD                 | Conductivity-Temperature-Depth   |
| DIC                 | Carbone Inorganique Dissous  |
| EGC                 | East Greenland Current   |
| eMLR                | Régression Linéaire Multiple étendue   |
| ENSO                | El Niño – Southern oscillation   |
| ESMs                | Earth System Models  |
| fCO <sub>2</sub>    | fugacité de CO <sub>2</sub>  |
| GES                 | Gaz à effet de Serre   |
| GIEC                | Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat                         |
| GLODAP              | Global Ocean Data Analysis Project   |
| GOBMs               | Global Ocean Biogeochemical Models   |
| IC                  | Irminger Current   |
| INSU                | Institut National des Sciences de l'Univers  |
| KEOPS               | Kerguelen : Etude comparée de l'Océan et du Plateau en Surface et subsurface           |
| LC                  | Labrador Current   |
| LOCEAN              | Laboratoire d'Océanographie et du Climat :<br>Expérimentations et Approches Numériques |
| NAC                 | North Atlantic Current   |
| NASPG               | North Atlantic Subpolar Gyre   |

## Liste des acronymes

---

|                                    |   |
|------------------------------------|---|
| NCEI                               | National Centers for Environmental Information                          |
| OCADS                              | Ocean Carbon and Acidification Data System                              |
| OISO                               | Océan Indien Service d'Observations                                     |
| PF(Z)                              | Polar Front (Zone)  |
| pH                                 | potentiel Hydrogène   |
| POOZ                               | Permanently Open Ocean Zone   |
| RCP                                | Representative Concentration Pathways                                   |
| rmse                               | racine carré de l'erreur moyenne  |
| SACCF                              | South Antarctic Circumpolar Current Front                               |
| SAF(Z)                             | Subantarctic Front (Zone)   |
| SAM                                | Southern Annular Mode   |
| SAMW                               | Subantarctic Mode Water   |
| SEANOE                             | Sea Scientific Open Data Edition  |
| SNAPO-CO <sub>2</sub>              | Service National d'Analyse des Paramètres Océaniques du CO <sub>2</sub> |
| SOCAT                              | Surface Ocean CO <sub>2</sub> Atlas                                     |
| SOCLIM                             | Southern Ocean and Climate (field studies with innovative tools)        |
| SSP                                | Shared Socioeconomic Pathways   |
| SSS                                | Sea Surface Salinity  |
| SST                                | Sea Surface Temperature   |
| STF(Z)                             | Subtropical Front (Zone)  |
| SURATLANT                          | Surveillance de l'Atlantique  |
| SWINGS                             | South West Indian Geotraces Section                                     |
| TrOCA                              | Traceur combinant Oxygène, Carbone inorganique dissous et Alcalinité    |
| V-PDB                              | Vienna-Pee Dee Belemnite  |
| WGC                                | West Greenland Current  |
| WMO                                | World Meteorological Organization                                       |
| $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ | Composition isotropique du carbone inorganique dissous                  |
| $\Omega$                           | Degré de saturation en carbonate de calcium                             |



# Introduction Générale

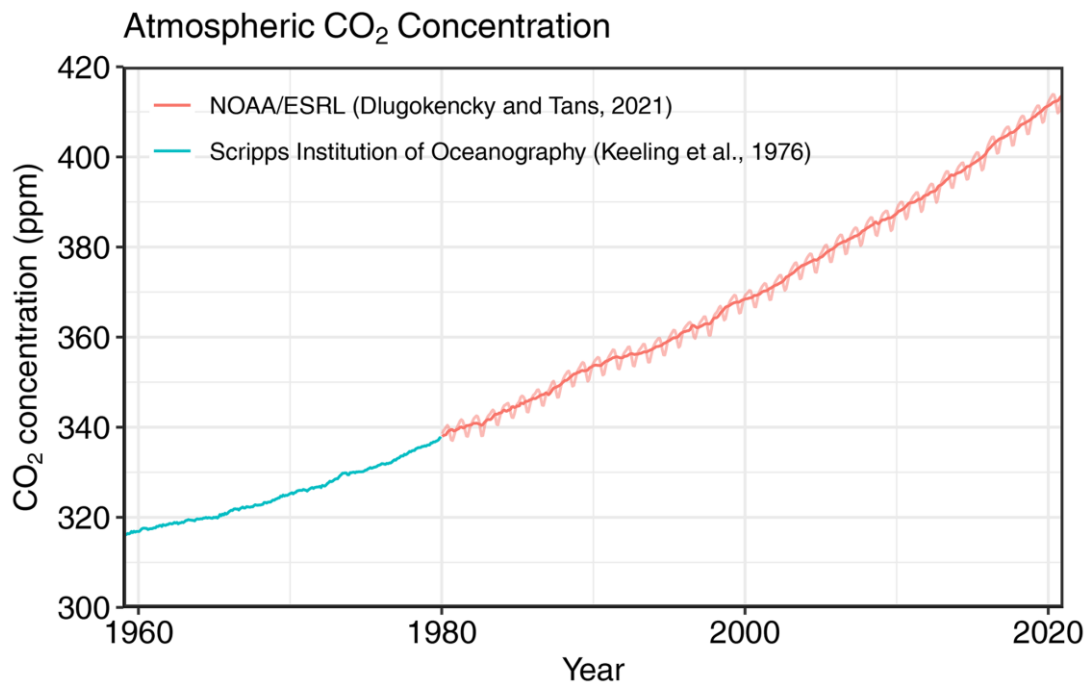
## Sommaire

---

|            |  |           |
|------------|--|-----------|
| <b>I.1</b> | <b>Changement climatique global .....</b>                | <b>29</b> |
| <b>I.2</b> | <b>Rôle des océans dans le cycle du carbone .....</b>    | <b>32</b> |
| <b>I.3</b> | <b>Le puits océanique de CO<sub>2</sub> .....</b>        | <b>34</b> |
| <b>I.4</b> | <b>Motivations et problématique de cette thèse .....</b> | <b>36</b> |

## I.1 Changement climatique global

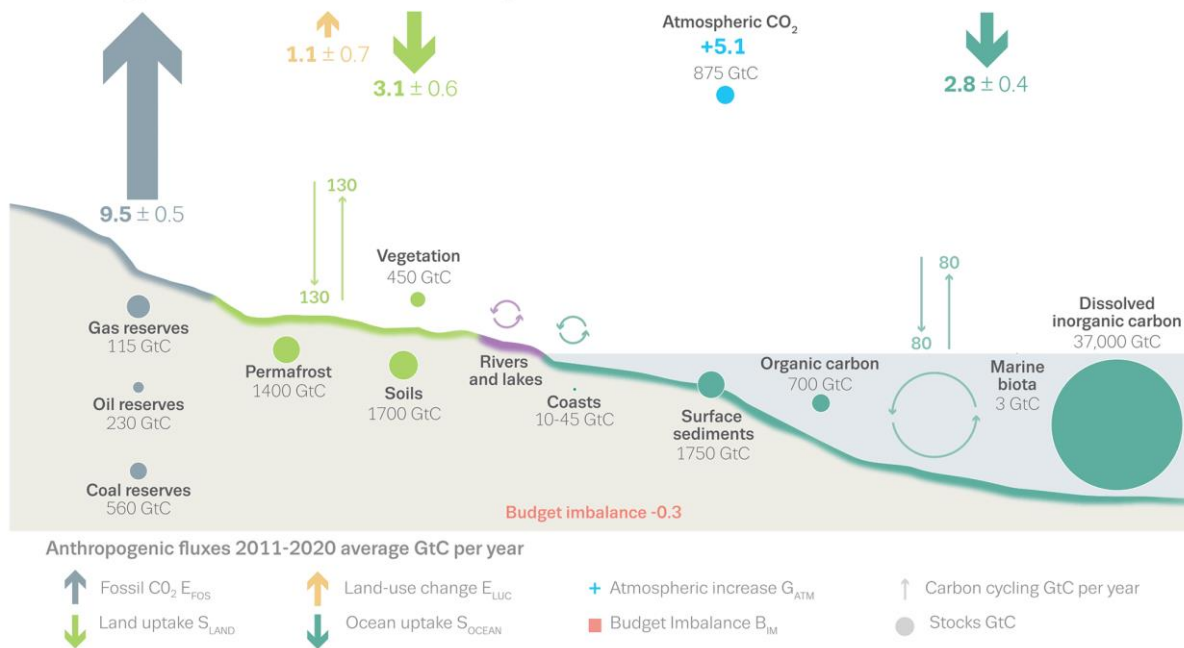
Depuis la révolution industrielle, au milieu du XIX<sup>ème</sup> siècle, avec l'utilisation massive des combustibles fossiles (charbon, pétrole, gaz) et le changement d'utilisation des sols (déforestation massive et évolution des pratiques agricoles), la concentration en dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) atmosphérique a augmenté de 50%, en élevant sa pression partielle de 278 parties par million (ppm) en 1750 à 415 ppm en 2021 (<http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html>, dernier accès : 17 Août 2022). Depuis 1958, la concentration en CO<sub>2</sub> atmosphérique est mesurée aux stations historiques Mauna Loa (Hawaï) et Pôle Sud (Antarctique), permettant ainsi un suivi précis à long-terme et révélant une oscillation saisonnière (Fig. I.1). L'étude de bulles d'air emprisonnées dans la glace de Vostok (Antarctique) a permis de reconstruire les concentrations en CO<sub>2</sub> atmosphérique des 800 000 dernières années et a révélé une fluctuation naturelle de CO<sub>2</sub> atmosphérique lors des successions glaciaires-interglaciaires avec des valeurs oscillant de 180 ppm à 300 ppm (Petit et al., 1999). Mais alors que les plus fortes variations de CO<sub>2</sub> enregistrées dans le passé (~100 ppm) s'effectuaient sur plusieurs milliers d'années, la rapide augmentation de CO<sub>2</sub> atmosphérique actuelle se réalise sur seulement quelques décennies. En 2016, la concentration de CO<sub>2</sub> atmosphérique a franchi le seuil des 400 ppm, jamais atteint au cours des 2.1 derniers millions d'années (Hönisch et al., 2009).



**Figure I.1.** Concentration moyenne de CO<sub>2</sub> atmosphérique en surface (ppm) depuis le milieu du XX<sup>ème</sup> siècle. Depuis 1980, les données mensuelles (en rouge) proviennent du centre NOAA-ESRL (Dlugokencky and Tans, 2021) et sont basées sur une moyenne de mesures directes de CO<sub>2</sub> atmosphérique provenant de multiples stations dans la couche limite marine (Masarie and Tans, 1995). Les données mensuelles sur la période 1958-1979 (en bleu) proviennent de Scripps Institution of Oceanography et sont basées sur une moyenne des mesures directes de CO<sub>2</sub> atmosphérique effectuées aux stations historiques Mauna Loa et Pôle Sud (Keeling et al., 1976a,b). D'après Friedlingstein et al. (2022).

Depuis 2007, le groupe *Global Carbon Project* (Raupach et al., 2007) évalue chaque année le bilan global de carbone, qui est la base de référence du Groupement International sur l'Évolution du Climat (GIEC). La dernière version publiée par Friedlingstein et al. (2022), montre que les émissions de CO<sub>2</sub> anthropique atteignent près de  $10.6 \pm 0.8 \text{ GtC an}^{-1}$  pour les années 2011-2020 (dont  $9.5 \pm 0.5 \text{ GtC an}^{-1}$  libérées par la combustion des énergies fossiles et  $1.1 \pm 0.7 \text{ GtC an}^{-1}$  dues à une modification de l'utilisation des sols), ce qui est 2.3 fois plus important que dans les années 1960. Ce CO<sub>2</sub> émit dans l'atmosphère se répartit ensuite entre les trois réservoirs naturels de carbone : environ la moitié reste dans l'atmosphère, un peu moins d'un tiers est absorbé par la biosphère terrestre et un peu plus d'un quart par l'océan (Fig. I.2).

## The global carbon cycle



**Figure I.2.** Schéma de la perturbation globale du cycle du carbone causée par les activités anthropiques, moyennée au niveau global pour la décennie 2011-2020. La perturbation anthropique se produit par-dessus le cycle naturel du carbone, avec des flux et des stocks issus de Canadell et al. (2022) et Price et Warren (2016). D'après Friedlingstein et al. (2022).

Le CO<sub>2</sub> est un gaz à effet de serre naturellement présent dans l'atmosphère, comme la vapeur d'eau (H<sub>2</sub>O) ou le méthane (CH<sub>4</sub>), participant au maintien d'une température moyenne clémente (~15°C) autour de notre planète en absorbant une partie des radiations infrarouge émises par celle-ci. Selon la communauté scientifique, représentée par les experts du GIEC, les activités humaines, dites anthropiques, sont responsables de l'augmentation accrue de l'émission de gaz à effet de serre, comme le CO<sub>2</sub> et le CH<sub>4</sub>, qui s'accumulent dans l'atmosphère et sont à l'origine du réchauffement global de la surface de la Terre. Selon le dernier rapport du *Working Group I* du GIEC, publié en 2021, la température moyenne au niveau du sol et à la surface des océans a augmenté de +0.6°C sur la période 1951-2010. Selon les modèles climatiques, si les tendances actuelles perdurent, un réchauffement de la planète de +5.7°C serait atteint d'ici 2100 par rapport aux années 1850-1900 (GIEC, 2021).

En plus du réchauffement global de l'atmosphère, des sols et des océans, l'augmentation accrue du CO<sub>2</sub> atmosphérique induit un deuxième phénomène : l'acidification des océans, qui représente une menace pour la biodiversité marine, et pourrait également aggraver le changement climatique. Ce n'est que depuis quelques années, que le pH, par l'acidification des océans (Doney et al., 2009), est reconnu au même titre que les variations de température ou du niveau des mers, comme un véritable témoin du



changement global (*World Meteorological Organization*, WMO, 2018). La baisse du pH océanique induite par la pénétration du carbone anthropique est déjà observée avec une diminution globale du pH de surface des océans de -0.1 depuis l'ère pré-industrielle (Bindoff et al., 2007), qui pourrait atteindre -0.44 d'ici la fin du XXI<sup>ème</sup> siècle (dans le cadre de scénario de fortes émissions SSP5-8.5 ; Kwiatkowski et al., 2020).

L'utilisation croissante des énergies fossiles conduit à l'injection dans l'atmosphère de CO<sub>2</sub> ayant la signature isotopique de la matière organique, puisque le pétrole ou le charbon ont une origine végétale, conduisant à un appauvrissement en <sup>13</sup>C par rapport au <sup>12</sup>C. C'est ce qu'on appelle l'effet Suess du <sup>13</sup>C (Keeling, 1979). Au cours de l'ère industrielle, la composition isotopique du CO<sub>2</sub> atmosphérique a diminué de -6.5 ‰ (à l'époque pré-industrielle, Friedli et al., 1986) à moins de -8.5 ‰ au début des années 2020 (mesuré à Mauna Loa, Hawaii, United States, données disponibles dans la partie *carbon cycle / time series* de l'onglet *data viewer* sur le site <https://gml.noaa.gov/>, dernier accès : 31 Août 2022). La dissolution dans l'eau de mer de ce CO<sub>2</sub> isotopiquement plus léger va donc diminuer la composition isotopique du carbone inorganique dissous ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ). Typiquement, les valeurs de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  de surface sont plus élevées que celles des couches plus profondes. Avec l'accumulation de CO<sub>2</sub> anthropique dans les couches supérieures océaniques, le gradient surface-fond est affaibli (Olsen and Ninnemann, 2010; Eide et al., 2017).

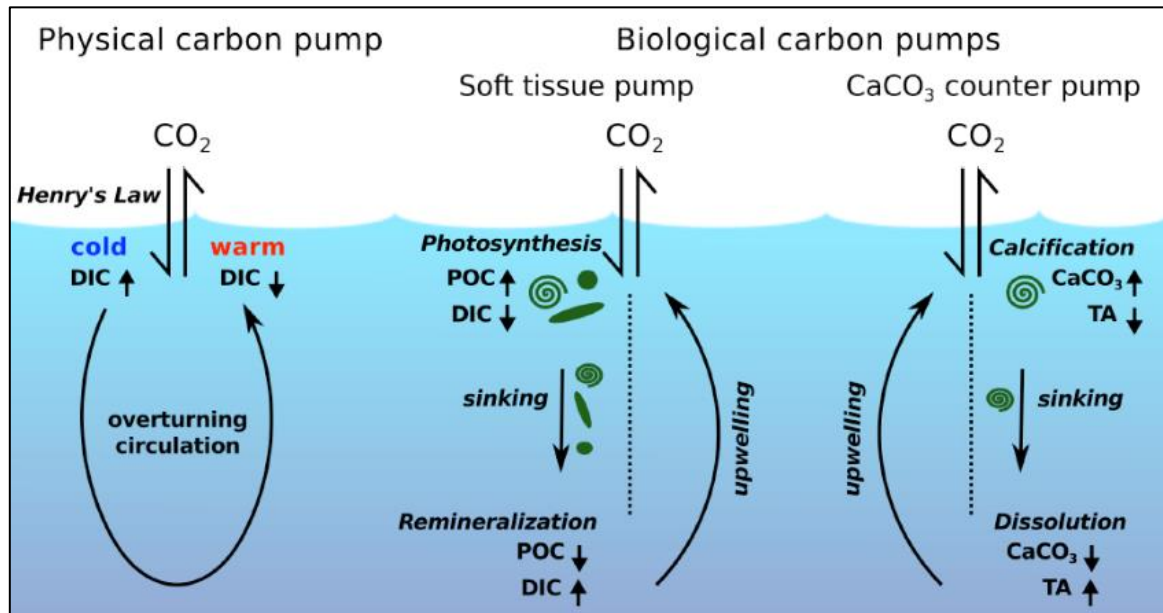
### I.2 Rôle des océans dans le cycle du carbone

L'océan, réservoir majeur de carbone, joue un rôle essentiel dans la régulation du cycle global du carbone. En effet, comme vu précédemment, l'océan absorbe environ un quart du CO<sub>2</sub> anthropique émis dans l'atmosphère chaque année. Depuis le début de l'ère industrielle, 33% de CO<sub>2</sub> anthropique a été absorbé par les océans (Gruber et al., 2019a). Plusieurs processus sont responsables de l'absorption du CO<sub>2</sub> par les océans, que l'on appelle les pompes océaniques de carbone (Fig. I.3).

A l'interface air-mer, la diffusion du CO<sub>2</sub> est régie au premier ordre par la différence de fugacité de CO<sub>2</sub> (fCO<sub>2</sub>) entre le compartiment océan de surface et atmosphère, qui va imposer le sens du flux. L'intensité du flux air-mer est également fonction de la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'océan qui dépend de la température (et la salinité) des eaux. La solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau de mer augmente quand la température diminue. Ainsi, l'absorption de CO<sub>2</sub> atmosphérique est favorisée dans les eaux froides des hautes latitudes, ce à quoi s'ajoutent la formation des eaux profondes au niveau des zones de convection (Keeling and Peng, 1995; Pérez et al., 2013) et la formation des eaux modales et intermédiaires (Sallée et al., 2012) qui contribuent à la pompe physique de solubilité (Fig. I.3).

A cela s'ajoute la transformation dans la couche euphotique du carbone inorganique dissous (DIC) en carbone organique particulaire par la photosynthèse. C'est la pompe biologique. Une partie de ce

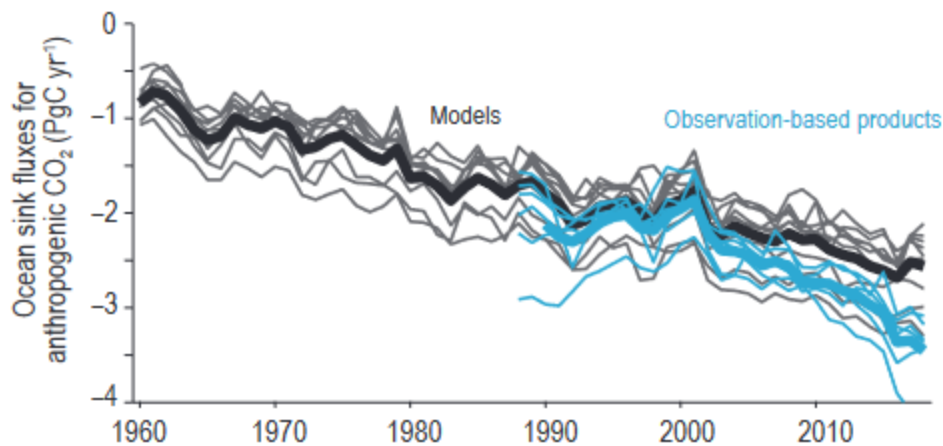
carbone est rapidement isolé du contact avec l'atmosphère à la mort des organismes qui coulent vers les couches profondes de l'océan. Néanmoins la majorité de ce carbone organique est recyclé sous forme de  $\text{CO}_2$  dans la couche de surface après broutage du phytoplancton par le zooplancton et seulement environ 30% s'enfonce dans les eaux profondes et est pour l'essentiel converti en  $\text{CO}_2$  par les bactéries marines (Buesseler and Boyd, 2009). L'efficacité de l'export de carbone dépend principalement de la composition et de la structure de la communauté phytoplanctonique présente en surface, qui influencent la nature des particules et leur vitesse de sédimentation (Villa-Alfageme et al., 2016; Bolaños et al., 2020). Seulement ~1% du carbone organique formé par l'activité biologique atteint le fond des océans et est séquestré à long terme dans les sédiments marins (Feely et al., 2001). Enfin, la contre-pompe des carbonates, qui correspond à la formation du carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ , principalement des coccolithophores et ptéropodes) tempère légèrement la pompe biologique puisqu'elle consomme des ions  $\text{CO}_3^{2-}$  (e.g., DIC), mais diminue l'alcalinité totale,  $A_T$  (réduction de la capacité de l'océan à absorber du  $\text{CO}_2$ ).



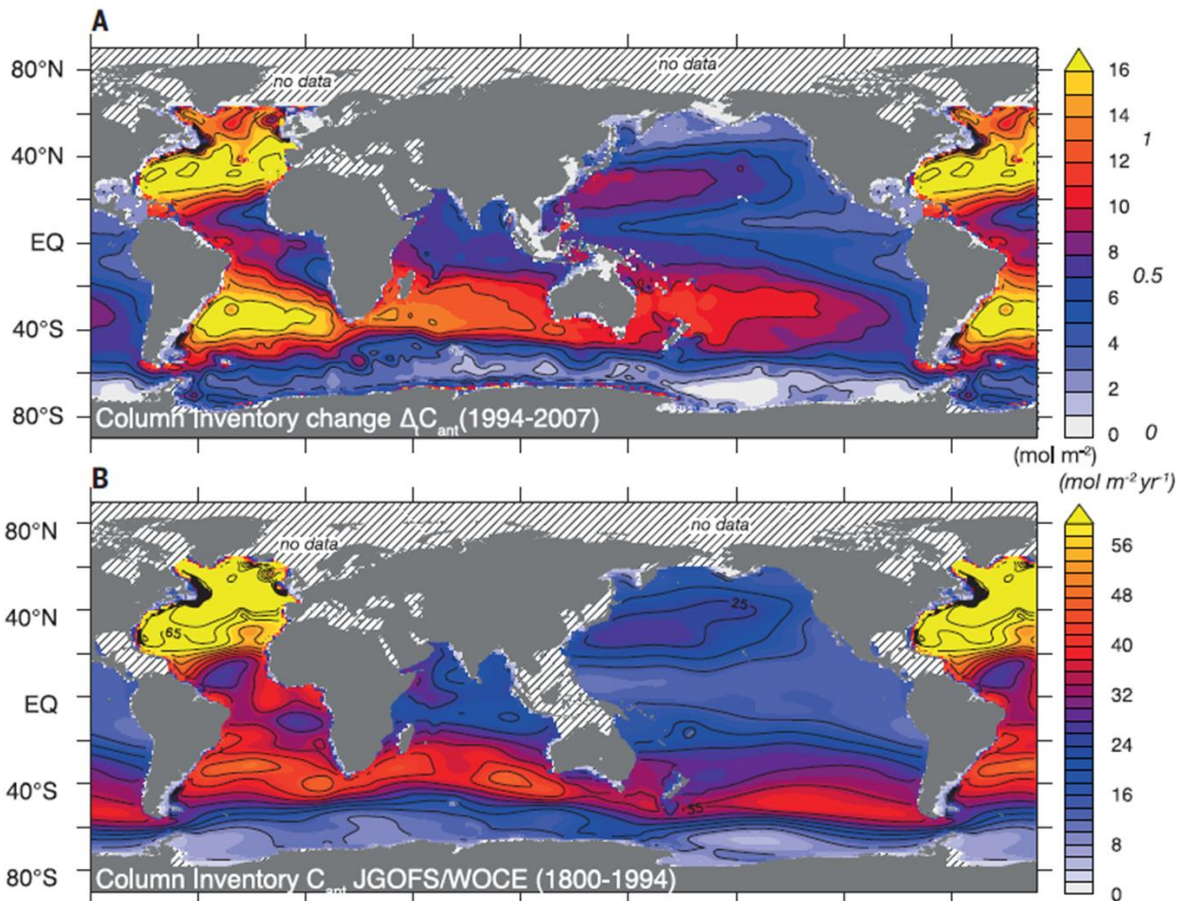
**Figure I.3.** Schéma de la régulation naturelle du  $\text{CO}_2$  atmosphérique par les trois principales pompes océaniques : la pompe physique de solubilité, la pompe biologique « à tissus mou » et la contre pompe biologique des carbonates. D'après Heinze et al. (1991).

### I.3 Le puits océanique de CO<sub>2</sub>

Selon le dernier rapport du GIEC (Chapitre 5 *Global Carbon and Other Biogeochemical Cycles and Feedbacks*, Canadell et al., 2021), 170 ( $\pm 20$ ) Gt de carbone anthropique ( $C_{\text{ant}}$ ) se sont accumulées dans l'océan global sur la période 1750-2019. En réponse à l'augmentation accrue et exponentielle des teneurs en CO<sub>2</sub> atmosphérique, le puits de carbone océanique global a augmenté (Ciais et al., 2013 ; Khatiwala et al., 2013) : le taux d'absorption annuel moyen est passé de +1.1 ( $\pm 0.4$ ) GtC an<sup>-1</sup> pour la décennie 1960 à +2.8 ( $\pm 0.4$ ) GtC an<sup>-1</sup> pour la décennie 2010 (Friedlingstein et al., 2022), bien que l'incertitude relative reste importante (McKinley et al., 2017; Gruber et al., 2019a ; Fig. I.4). Pour réduire cette incertitude, une compréhension plus approfondie à l'échelle régionale est nécessaire (Lovenduski et al., 2016). En effet, ce carbone anthropique n'est pas distribué uniformément dans les océans (Sabine et al., 2004). Il pénètre dans l'océan intérieur préférentiellement dans les régions de convection profonde et de subduction (Sarmiento et al., 1992). En effet, ~25% du  $C_{\text{ant}}$  pénètre dans les eaux de surface de l'Atlantique Nord et ~40% dans les eaux de surface de l'océan Austral au sud de 35°S (Fig. I.5 ; Sabine et al., 2004; Khatiwala et al., 2013; DeVries, 2014; Frölicher et al., 2015; Gruber et al., 2019c).



**Figure I.4.** Tendances pluriannuelles du puits océanique de CO<sub>2</sub> sur la période 1960-2018 (modèles océaniques, en noir) et sur la période 1987-2018 (à partir de produits d'observations, en bleu). D'après Canadell et al. (2021).



**Figure I.5.** Accumulation de carbone anthropique ( $C_{ant}$ ) dans la colonne d'eau de l'océan global (A) entre 1994 et 2007 ( $\Delta C_{ant}$ ), et (B) sur la période 1800-1994 repris de Sabine et al. (2004). D'après Gruber et al. (2019a).

Ces deux régions océaniques ont déjà connu des variations de l'absorption de  $\text{CO}_2$  à l'échelle décennale en réponse à la variabilité naturelle ou induite par le changement climatique. Le pompage de  $\text{CO}_2$  dans l'océan Austral oscille entre  $+0.5$  et  $+1.2 \text{ GtC an}^{-1}$  depuis 1980 (Landschützer et al., 2015). En effet, l'océan Austral a connu un affaiblissement de l'absorption du  $\text{CO}_2$  dans les années 1990 en lien avec l'augmentation des vents (e.g. Le Quéré et al., 2007; Metzl, 2009), suivi d'une inversion de cette tendance jusqu'au début des années 2010 (Landschützer et al., 2015) et depuis 2011, le puits de  $\text{CO}_2$  dans l'Austral est de nouveau moins important (Gruber et al., 2019c; Keppler and Landschützer, 2019). Dans l'Atlantique Nord, le flux moyen de carbone de l'atmosphère vers l'océan a été estimé à  $+0.27 \text{ GtC an}^{-1}$  entre 1979 et 2005 (Takahashi et al., 2009), mais dont l'intensité peut être très variable suivant les années (e.g. Corbière et al., 2007). En effet, Schuster et al. (2013) ont estimé ce pompage à  $+0.21 (\pm 0.06) \text{ Gt C an}^{-1}$  sur la période 1990-2009, ce qui suggère un affaiblissement pour ces deux décennies. Dans cette région, les variations interannuelles à décennales de la formation d'eaux denses sont majoritairement responsables de la variabilité de l'absorption du carbone naturel (DeVries et al., 2017) et anthropique (Levine et al., 2011; Breeden and McKinley, 2016).

## **I.4 Motivations et problématique de cette thèse**

L'océan constitue une partie importante du système climatique, notamment au travers du puits de carbone. Un large éventail de processus physiques et biogéochimiques connus contrôle ce puits de carbone océanique. Mais dans le cadre du changement climatique anthropique, ces processus sont amenés à être modifiés. De plus, il est clairement établi que ce puits de carbone présente des variations substantielles dans le temps (Landschützer et al., 2016) avec de grandes incertitudes, rendant les prévisions difficiles (Wanninkhof et al., 2013; McKinley et al., 2017). Il est donc primordial d'augmenter nos efforts d'observation et de modélisation, pour tenter d'abaisser ces incertitudes et quantifier l'impact de l'Homme sur le puits de carbone océanique. Il est d'ailleurs recommandé de concentrer nos efforts dans les régions où l'absorption de CO<sub>2</sub> est historiquement élevée : les océans Atlantique Nord et Austral (Gooya et al., 2022).

Dans ce but, afin de progresser sur la compréhension de l'évolution du puits océanique de carbone et de l'acidification des eaux, l'objectif de cette thèse est de séparer le signal anthropique des signaux naturels des paramètres du cycle du carbone océanique dans le gyre subpolaire Nord-Atlantique et le secteur Indien de l'océan Austral.

Le **Chapitre 1** est consacré à la description des deux zones d'études : le gyre subpolaire Nord-Atlantique et l'océan Indien Austral. La circulation, puis les caractéristiques biogéochimiques et les oscillations climatiques de ces régions seront décrites. Enfin, les programmes d'observations de ces océans : SURATLANT et OISO, sur lesquels cette thèse se concentre, seront présentés.

Le **Chapitre 2** propose une description des méthodes analytiques et de calculs utilisées au cours de cette thèse. Un important effort de mesure d'échantillons pour la composition isotopique du carbone inorganique dissous a été réalisé au travers de deux méthodes analytiques qui y sont détaillées. A cela s'ajoute la description des dispositifs de mesure de trois paramètres du système des carbonates : l'alcalinité totale, le carbone totale et la fugacité de CO<sub>2</sub>. Enfin, seront présentées les méthodes de calculs pour : la résolution du système des carbonates, les concentrations de carbone anthropique (méthodes de Chen et TrOCA) et l'estimation du changement anthropique du carbone inorganique dissous et de sa composition isotopique (modèle de régression eMLR).

Le **Chapitre 3** est basé sur un article publié dans le journal *Biogeosciences* en 2020, décrivant le système des carbonates dans les eaux de surface du gyre subpolaire Nord-Atlantique. Le cycle saisonnier ainsi que l'évaluation des tendances décennales en hiver et en été, sur plusieurs périodes, sont décrits, à partir de ~25 ans d'acquisition de données dans la région. Les *drivers* y sont présentés, ainsi que l'évaluation des changements anthropiques du CO<sub>2</sub> et du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ , pour chacune des deux saisons.

Le **Chapitre 4**, basé également sur un article publié dans le journal *Biogeosciences* en 2022, est consacré à l'étude des tendances sur une vingtaine d'années de la fugacité de CO<sub>2</sub> et du pH dans les eaux de surface estivales de l'océan Indien Austral. Les *drivers* comme, par exemples, les changements de température ou l'accumulation de carbone anthropique, y sont détaillés. Une deuxième partie porte sur l'évaluation des changements anthropiques du CO<sub>2</sub> et du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ .

# Chapitre 1. Zones d'études et échantillonnage

## Sommaire

---

|            |   |           |
|------------|---|-----------|
| <b>1.1</b> | <b>Le Gyre Subpolaire Nord Atlantique .....</b>                   | <b>39</b> |
| 1.1.1      | Circulation superficielle.....                                    | 39        |
| 1.1.2      | Contexte biogéochimique et grandes oscillations climatiques ..... | 41        |
| 1.1.3      | Données des campagnes SURATLANT .....                             | 44        |
| <b>1.2</b> | <b>L'océan Indien Austral.....</b>                                | <b>46</b> |
| 1.2.1      | Circulation dans l'océan Austral .....                            | 46        |
| 1.2.2      | Contexte biogéochimique et variabilité climatique .....           | 48        |
| 1.2.3      | Données des campagnes OISO .....                                  | 55        |

## 1.1 Le Gyre Subpolaire Nord-Atlantique

L'océan Atlantique Nord s'étend de la région subpolaire à environ 80°N. La circulation océanique de surface de l'Atlantique Nord comprend trois grands courants interconnectés : le Gulf Stream, le courant Nord-Atlantique (*North Atlantic Current*, NAC) et les courants originaires de l'Arctique (Fig. 1.1). Ces courants sont organisés en deux grands gyres : le gyre subtropical et le gyre subpolaire.

L'Atlantique Nord subpolaire est l'une des régions de l'océan mondial les plus importantes sur le plan climatique (Rhein et al., 2011) puisqu'elle se situe au lieu de formation de la branche de retour de la circulation de retournement de l'Atlantique (*Atlantic Meridional Overturning Circulation*, AMOC). Cette région est également cruciale pour la modulation du climat tempéré du nord-ouest de l'Europe. En effet, le Gulf Stream transporte l'eau chaude des régions subtropicales Atlantique vers les marges continentales Européennes et les régions polaires du nord du bassin Atlantique. Enfin, le gyre subpolaire Nord-Atlantique (*North Atlantic Subpolar Gyre*, NASPG) étant la région de formation des eaux profondes Nord-Atlantique, sa dynamique conditionne donc le taux de formation de ces eaux indispensable à la circulation océanique globale (Katsman et al., 2004) et au stockage du carbone anthropique (Khaliwala et al., 2013; Pérez et al., 2013).

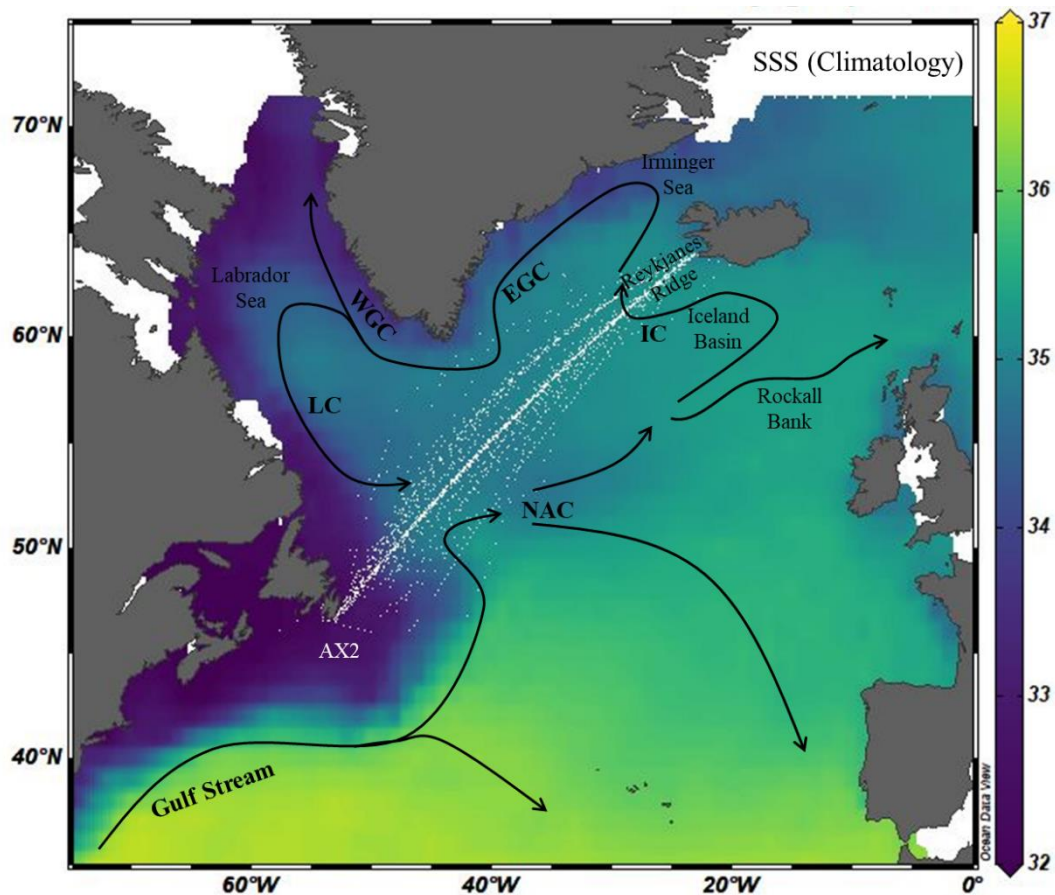
Le NASPG s'étend au nord de 50°N de la côte ouest de l'Europe du Nord (5°W) jusqu'à la côte Est du Canada (65°W). Il se compose des bassins du Labrador, d'Irminger et d'Islande et du plateau de Rockall. C'est un lieu de mélange des eaux de surfaces subtropicales, subpolaires et polaires. Ce gyre cyclonique prend place entre la branche supérieure chaude et la branche inférieure froide de la circulation thermohaline (Stommel, 1955; Wust, 1959).

Centrée sur l'intérieur du NASPG, la première région d'étude de cette thèse est influencée d'une part, par la formation d'eau dense dans la mer du Labrador, qui contribue au stockage du carbone anthropique dans l'Atlantique Nord et d'autre part, par la ride de Reykjanes qui contraint la circulation superficielle et profonde ainsi que la répartition des masses d'eau.

### 1.1.1 Circulation superficielle

La circulation superficielle du NASPG est dominée par deux courants de surface : le NAC, qui représente la branche sud du gyre subpolaire, et le courant Est Groenlandais (*East Greenland Current*, EGC) des mers nordiques, qui compose la partie nord du gyre subpolaire (Fig. 1.1).





**Figure 1.1.** Schéma de la circulation dans le gyre subpolaire Nord-Atlantique. Les trajets des campagnes SURATLANT sont représenté par les points blancs entre l’Islande et Terre-Neuve. Le fond de carte représente la moyenne climatologique de la salinité de surface à la fin de l’hiver (mois de mars) sur la période 1895-2015 (Reverdin et al., 2019). NAC : Courant Nord-Atlantique. IC : Courant d’Irminger. EGC : Courant Est-Groenlandais. WGC : Courant Ouest Groenlandais. LC : Courant du Labrador.

Les eaux d’origine tropicale et subtropicale forment la branche supérieure chaude et salée de l’AMOC. Par le biais du Gulf Stream, du NAC, puis du courant d’Irminger (*Irminger Current, IC*), l’AMOC transporte ces eaux chaudes (8°C à 15°C) et salées (entre 35 et 36) (Haine et al., 2008) vers l’Atlantique Nord Subpolaire (Higginson et al., 2011). Au cours de leur trajet, ces eaux chaudes libèrent d’importantes quantités de chaleur vers l’atmosphère, ce qui entraîne une perte de flottabilité de celles-ci et contribuent à la formation d’eaux denses profondes et intermédiaires dans tout le NASPG et notamment dans la mer du Labrador lors des processus de convection hivernale contribuant à la formation de l’eau profonde Nord-Atlantique (*North Atlantic Deep Water, NADW*) (Rhein et al., 2011).

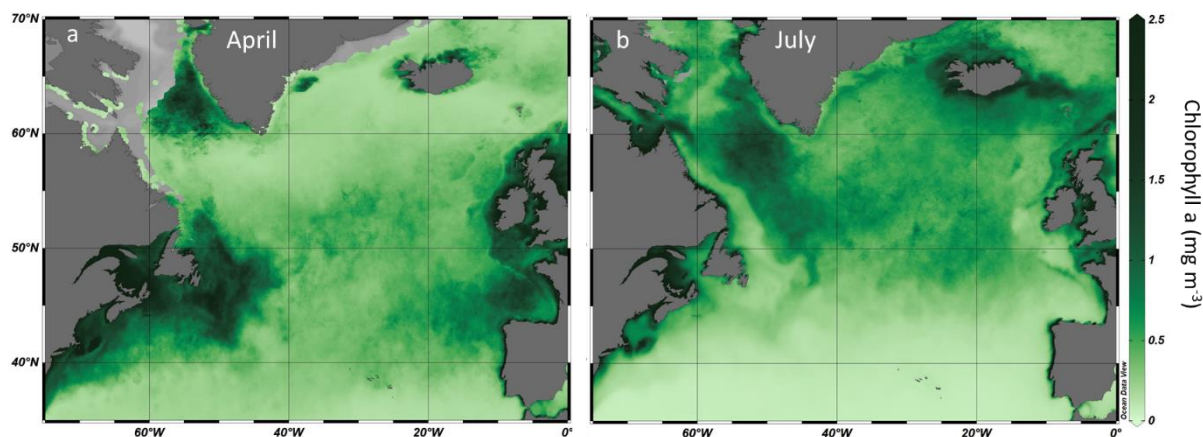
Le courant froid (température inférieure à 4°C) et peu salé (salinité inférieure à 34.6) (Haine et al., 2008) de retour s’écoule vers le sud le long du plateau du Groenland. Il est composé du EGC qui transporte de la glace de mer et des eaux Arctiques à très faible salinité, qui se transforme en courant Ouest

Groenlandais (*West Greenland Current*, WGC) au sud du Groenland, auquel s'ajoute les eaux de ruissellement du Canada et de la calotte glaciaire du Groenland (Dickson et al., 2007). Le courant du Labrador (*Labrador current*, LC) complète cette circulation sur le pourtour ouest du gyre, en transportant des eaux de la mer du Labrador vers le sud le long des talus nord-américain, avant de converger avec le Gulf Stream et le NAC au sud-est de Terre Neuve, fermant ainsi le NASPG.

### 1.1.2 Contexte biogéochimique et grandes oscillations climatiques

Le NASPG est l'un des plus intenses puits de CO<sub>2</sub> atmosphérique naturel (Takahashi et al., 2009) et anthropique (Sabine et al., 2004; Pérez et al., 2008; Khatiwala et al., 2013) grâce à une activité biologique intense durant la période printemps-été, aux fortes pertes de chaleur durant l'hiver et à un transport vers les couches intermédiaires et profondes des eaux de surface hivernales par la circulation océanique et le mélange en quelques régions clé du gyre.

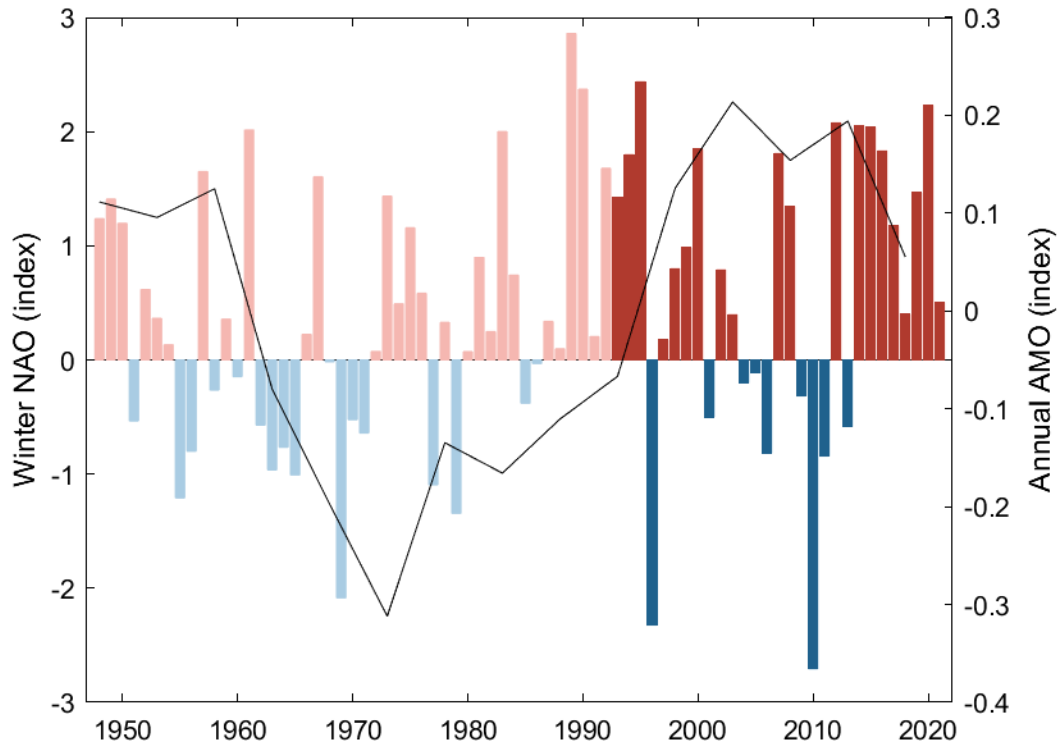
En effet, le NASPG est une région océanique naturellement enrichie en éléments nutritifs majeurs grâce à la remontée vers le nord des eaux de subsurface depuis les secteurs sud et tropical de l'Atlantique. Ces eaux sont mélangées aux eaux de surface du NASPG lors du mélange hivernal. De plus, cette région est soumise aux apports atmosphériques et continentaux de par sa proximité aux côtes et plateaux, assurant un apport continu en fer, indispensable à la fertilisation des eaux de surface. De ce fait, lors de la stratification et de l'augmentation de l'ensoleillement au début du printemps, toutes les conditions sont réunies pour assurer le déclenchement de la production primaire (e.g., Sverdrup, 1953; Henson et al., 2009), faisant du *bloom* phytoplanctonique printanier du NASPG l'un des plus productifs (Mahadevan, 2016; Fig. 1.2). Cependant, le pic de l'efflorescence varie selon la latitude, avec un maximum autour du mois de mars/avril au sud du NASPG et jusqu'au mois de juillet au nord (Cole et al., 2015). Ce contraste nord-sud est bien visible sur la Figure 1.2. Plusieurs espèces de phytoplancton se succèdent lors de ces *blooms*, assurant l'export de carbone dans les couches supérieures par la pompe biologique. Les diatomées sont les taxons dominants lors de la phase la plus intense du *bloom* (Savidge et al., 1995; Rynearson et al., 2013). La région connaît ensuite une efflorescence de coccolithophoridés considérée comme la plus importante de l'océan global (Brown and Yoder, 1994; Raitso et al., 2006), pouvant persister jusqu'à la fin de l'été (Poulton et al., 2010) et devenant de plus en plus fréquente en raison de l'augmentation des températures océaniques. Puis, dans une plus faible proportion apparaissent les dinoflagellés et pico-phytoplanctons (Lochte et al., 1993). Mais l'étude récente de Bolaños et al. (2020) a montré que ce cheminement pouvait être différent selon les zones du NASPG et n'a pas exclu une modification temporelle de la composition phytoplanctonique (e.g., espèce de phytoplancton, taille au sein d'un groupe d'espèce), pouvant affecter la capacité d'export de carbone par la pompe biologique dans la région.



**Figure 1.2.** Moyennes climatologiques mensuelles de la concentration en chlorophylle a au printemps (a : avril) et en été (b : juillet) calculées à partir de données d'observations satellites sur la période 2010-2022. Données issues du produit OCEANCOLOUR\_GLO\_BGC\_L4\_MY\_009\_104 disponible sur <https://resources.marine.copernicus.eu>, dernier accès : 3 octobre 2022).

Les processus reliés à l'export de carbone sont soumis à des variations spatio-temporelles importantes, qui peuvent être liées aux différents modes climatiques de la région tels que l'oscillation Nord-Atlantique (*North Atlantic Oscillation*, NAO) et la variabilité Atlantique multidécennale (*Atlantic Multidecadal Variability*, AMV) aussi appelée oscillation Atlantique multidécennale (*Atlantic Multidecadal Oscillation*, AMO).

La NAO décrit une alternance à grande échelle de la masse atmosphérique entre les hautes pressions de surface subtropicales, centrées sur les Açores, et les basses pressions de surface subpolaire, centrées sur l'Islande. La NAO est considérée en phase positive lors de grandes différences de pression de surface et en phase négative lorsque la différence est plus faible (Fig. 1.3). C'est le système de variabilité atmosphérique le plus important et le plus récurrent aux moyennes et hautes latitudes nord (Hurrell et al., 2003). La NAO détermine la vitesse et la direction des vents d'ouest dans l'Atlantique Nord, ainsi que la température de surface de la mer en hiver, la profondeur de la couche de mélange et les changements de circulation à l'échelle d'un bassin océanique (Visbeck et al., 2003). La variabilité de l'activité biologique a été reliée à la NAO. En effet, dans les régions subpolaires, la floraison printanière du phytoplancton est retardée de 2 à 3 semaines pendant les phases positives de la NAO, en raison du changement dans le mélange dû au vent (Henson et al., 2009). John and Reid (2001) ont également montré une étroite relation entre l'abondance et la nature du phytoplancton, et l'indice de la NAO dans l'Atlantique Nord-Est. Un changement de phase de NAO peut également entraîner des changements de fugacité de CO<sub>2</sub> de surface à l'échelle du sous-bassin, notamment à travers la modulation de l'advection de carbone inorganique dissous par le NAC (Thomas et al., 2008).



**Figure 1.3.** Indice moyen hivernal de l'oscillation Nord-Atlantique (*North Atlantic Oscillation*, NAO) de Hurrell et al. (2003). Les valeurs positives de l'indice NAO sont associées à des vents d'ouest plus forts que la moyenne sur les latitudes moyennes et à des systèmes météorologiques plus intenses sur l'Atlantique Nord. En noir est représenté l'indice de l'oscillation multidécennale observé dans l'Atlantique (*Atlantic Multidecadal Oscillation*, AMO) de A. Kaplan, lissé sur 5ans. L'évolution de l'indice NAO sur la période des campagnes SURATLANT (1993-2022) est représenté en rouge et bleu foncé.

L'AMO se manifeste par des changements pluri-décennaux de température de surface de la mer (SST) dans l'Atlantique Nord (Knight et al., 2005). Comme les échelles de temps impliquées dans l'AMO sont grandes (Fig. 1.3), il faut aussi distinguer les changements sur une plus petite période associés à ce mode et aux signaux anthropiques (e.g. Cogley, 2012). L'analyse de plusieurs scénarios de réchauffements climatique a montré une diminution de l'AMO, ce qui entrainerait une réduction de la variabilité décennale de la SST dans le NASPG (Wu and Liu, 2020). En effet, l'étude récente de Liu et al. (2022) a montré que pour les scénarios de faible réchauffement climatique (RCP 2.6 et RCP 4.5), la variabilité de l'AMO diminuerait alors que pour le scénario le plus fort (RCP 8.5), il existe encore de grandes incertitudes quant aux changements de sa variabilité.

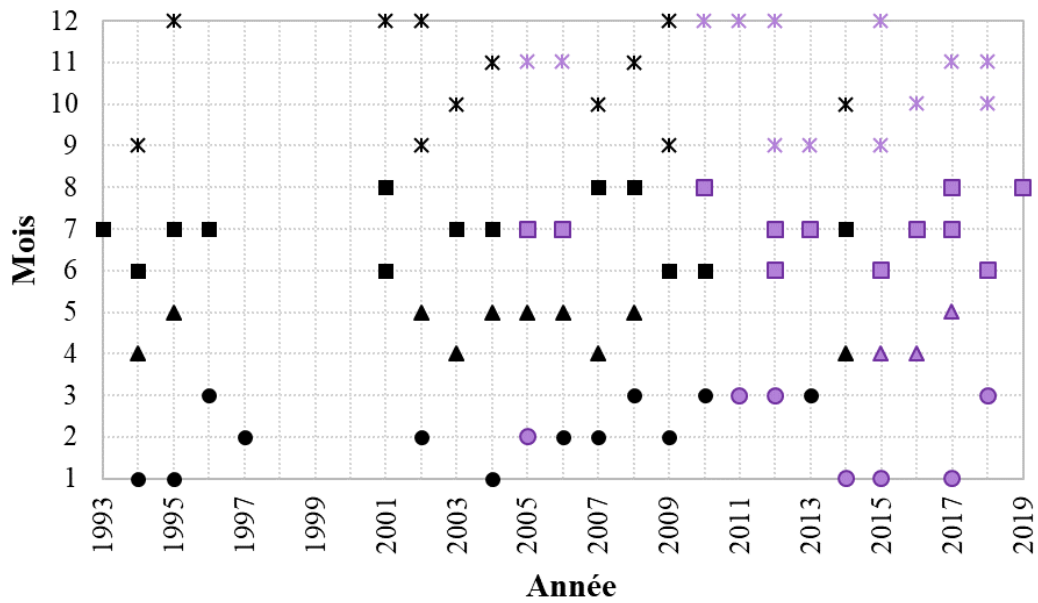
Sur la période d'étude de cette thèse (1993-2022), l'indice de la NAO a connu de grandes variations (Hurrell et al., 2003), avec de fortes valeurs positives au début des années 1990 puis qui a tendu à être plus neutre avec toutefois des anomalies extrêmes (comme l'évènement de 2010) jusqu'à de fortes

anomalies positives depuis le milieu des années 2010 (Fig. 1.3). En effet, le fort indice NAO en 2010 a été mis en relation avec de faibles concentration de carbone inorganique dissous (DIC) dans les eaux de surface du NASPG (données SURATLANT), ce qui peut être en lien avec une anomalie positive de température et de Chl-a. Bien que ces trois dernières décennies soient toujours en AMO positive, on note des variations de son intensité (Fig. 1.3), avec un pic positif au milieu des années 2000, suivi d'une diminution régulière qui tendrait à se stabiliser autour de 2010 (Fig. 1.3 ; Robson et al., 2018). Dans le NASPG, il a été montré que les variations de ces oscillations, par le biais d'un refroidissement ou d'un réchauffement de la SST, ou d'un approfondissement des couches de mélange hivernales, ont un impact direct sur la fugacité de CO<sub>2</sub> de surface de la mer et donc sur le flux air-mer de CO<sub>2</sub> (Corbière et al., 2007; Fröb et al., 2019). Cependant, un lien direct entre la variabilité multidécennale des paramètres du système des carbonates et ces grandes oscillations n'est pas toujours établi (Metzl et al., 2010 ; Leseurre et al., 2020). En effet, pour des échelles de temps supérieures à 15 ans, les observations dans le NASPG ont montré que l'augmentation progressive du CO<sub>2</sub> océanique n'était pas corrélée avec la NAO (Takahashi et al., 2009; McKinley et al., 2011; Fay and McKinley, 2013). A l'échelle décennale, un lien entre l'AMO et la variabilité du CO<sub>2</sub> océanique est plus attendu (Breedon and McKinley, 2016; Landschützer et al., 2019).

### 1.1.3 Données des campagnes SURATLANT

Cette thèse est en partie basée sur les données récoltées par le programme SURATLANT (SURveillance de l'ATLANTique), qui profite de la régularité des navires marchands transitant entre l'Islande et le Canada pour initier l'échantillonnage des propriétés hydrologiques et biogéochimiques des eaux de surface de la région. Le programme a débuté en juillet 1993, a été labélisé Service d'Observation de l'INSU en 2003 et rejoint la même année l'Observatoire de Recherche sur l'Environnement SSS (*Sea Surface Salinity*, Reverdin et al., 1994), qui assure un suivi particulier de la salinité de surface de la mer (SSS) en équipant les navires marchands d'un thermosalinographe, dans le but d'améliorer la compréhension du rôle de la salinité sur la variabilité et la prévisibilité du climat ainsi que du cycle de l'eau. Ce programme contribue également à documenter l'évolution saisonnière à décennale du cycle du carbone dans l'Atlantique tropical et dans le gyre subpolaire de l'Atlantique Nord.

Dans ce contexte, le programme SURATLANT vise jusqu'à 4 campagnes d'échantillonnages d'environ cinq jours (à chacune des quatre saisons, Fig. 1.4) à bord des navires instrumentés et accompagnés d'un(e) scientifique, navigant le long de la radiale commerciale AX2 entre Reykjavik (Islande) et Terre Neuve (Canada) (Fig. 1.1). Les données utilisées dans cette thèse ont été collectées en surface, le long des transits, le plus fréquemment à bord des navires *M.V Skogafoss*, *M.V Godafoss*, *M.V Selfoss* et *M.V Reykjafoss*.



**Figure 1.4.** Distribution des données régulièrement collectées dans le NASPG par le programme SURATLANT pour les quatre saisons (comme défini dans Leseurre et al. (2020) : hiver - rond, printemps - triangle, été - carré, automne - croix). L'échantillonnage correspondant aux données de  $\delta^{13}C_{DIC}$  est représenté en violet.

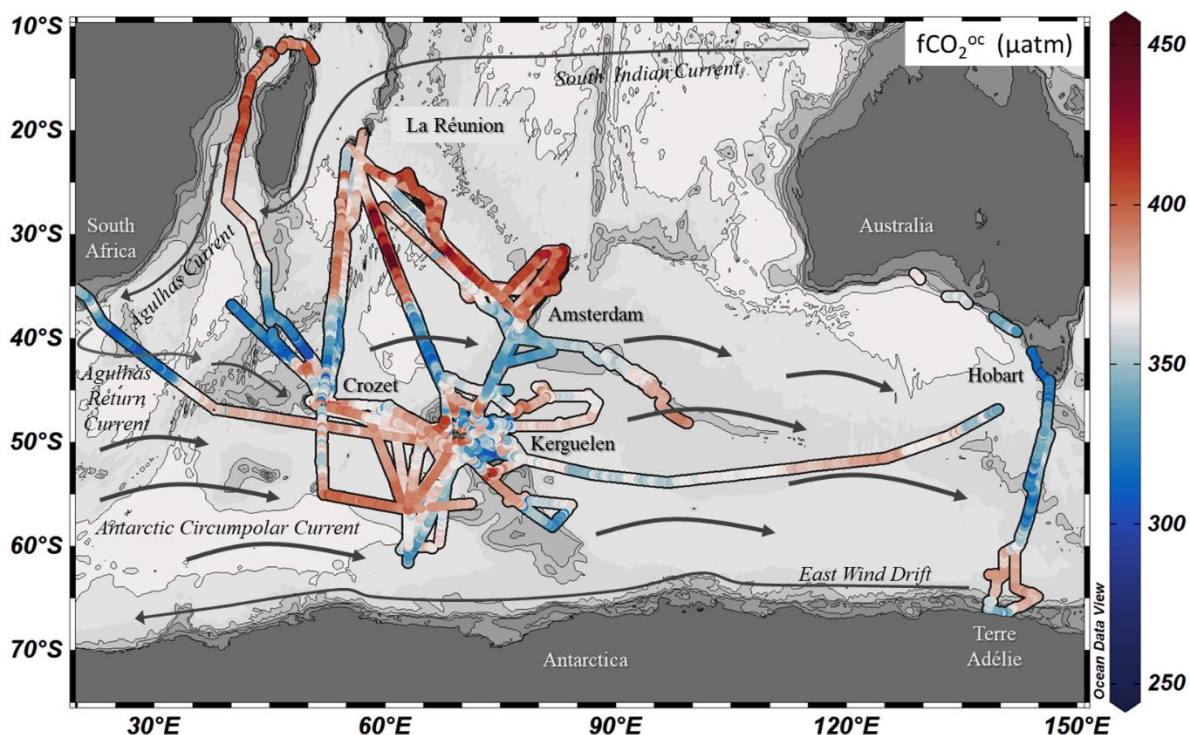
Au cours de chaque transit, l'eau de mer est pompée à une profondeur d'environ 5m (selon les navires), permettant l'acquisition de la SST et de la SSS à partir d'un thermosalinographe Seabird de type SBE 21 avec une précision de 0.2°C et 0.01 respectivement. Des échantillons d'eau de mer sont prélevés toutes les trois-quatre heures pour le contrôle de la mesure de la salinité mais aussi pour la mesure de paramètres biogéochimiques tels que l'alcalinité totale ( $A_T$ ), le carbone inorganique dissous (DIC) et sa composition isotopique ( $\delta^{13}C_{DIC}$ ). Enfin, des prélèvements pour la mesure de la concentration en nutriments (nitrates, phosphates et acide silicique) et du  $\delta^{18}O$  sont aussi réalisés.

Les données SURATLANT, jusqu'en 2019, sont disponibles dans la base SEANOE : <https://www.seanoe.org/data/00434/54517/> (dernier accès : 5 Octobre 2022) (Reverdin et al., 2022).

## 1.2 L'océan Indien Austral

L'océan Indien est un océan qui s'étend sur près de 75 millions de km<sup>2</sup> dont les deux tiers se situent dans l'hémisphère sud (Fig. 1.5). Il est limité par trois continents, l'Afrique, l'Asie et l'Océanie.

L'océan Austral, limité au nord par le front subantarctique des trois principaux bassins océaniques (l'Indien, l'Atlantique et le Pacifique) et au sud par le continent Antarctique, occupe une place centrale dans les connections entre ces différents bassins. C'est ici que se forment les eaux modales et intermédiaire qui connectent l'océan de surface à l'océan plus profond, permettant le transport et la séquestration du carbone d'origine anthropique.



**Figure 1.5.** Trajets des campagnes estivales de OISO 1 à 29 (1998-2019) dans la région de l'océan Indien Sud et Austral. Chaque trajet est illustré par la fugacité de CO<sub>2</sub> (fCO<sub>2</sub>) océanique mesurée (µatm) et disponible sur la base de données SOCAT v2022 (<https://socat.info>, dernier accès 8 Août 2022). Le détail de chaque campagne est détaillé dans le Tableau 1.1. Les courants océanographiques majeurs de surface sont illustrés par les flèches grises.

### 1.2.1 Circulation dans l'océan Austral

Les forts vents d'ouest présents au sud de 40°S génèrent un puissant courant océanique appelé le courant circumpolaire Antarctique (*Antarctic Circumpolar Current, ACC*). L'ACC est animé d'une circulation

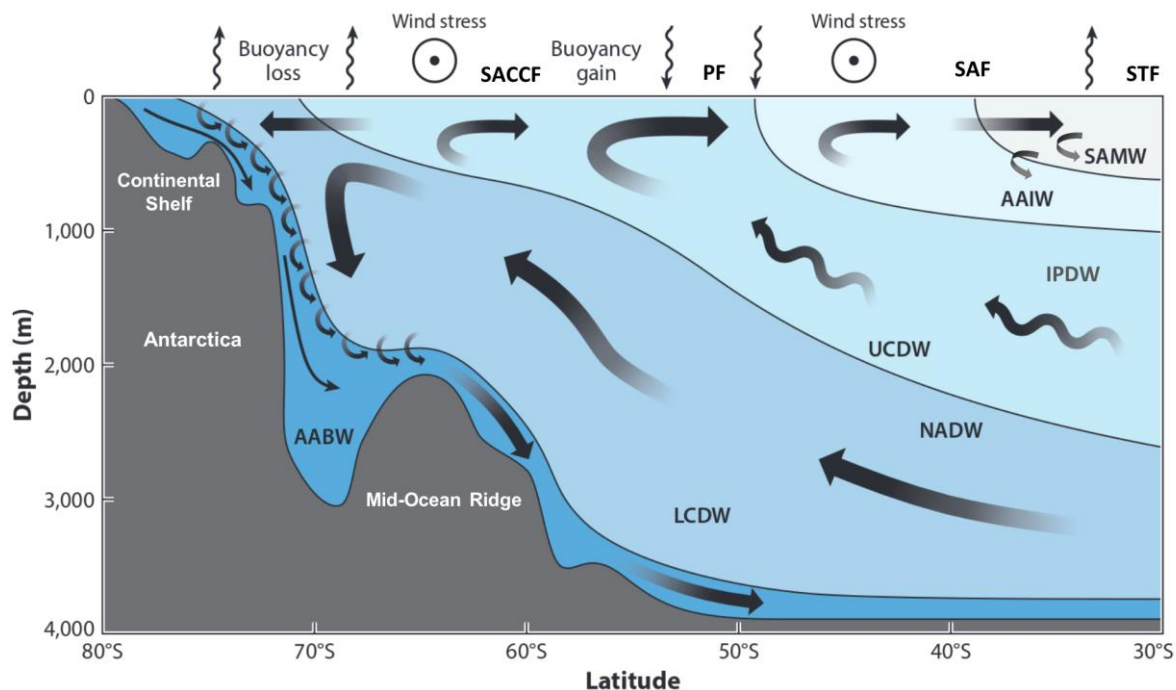
zonale orientée vers l'est. Ce courant, qui fait le tour de l'Antarctique, met en relation les trois grands bassins océaniques : l'Atlantique, le Pacifique et l'Indien, et joue un rôle primordial dans la redistribution de chaleur et des propriétés océaniques. Dans le secteur Indien de l'océan Austral, l'ACC s'étend sur une large bande latitudinale (40-65°S), mais l'essentiel du transport se fait dans les jets situés au niveau des fronts hydrologiques (Orsi et al., 1995; Belkin and Gordon, 1996) : le front subantarctique (*Subantarctic Front*, SAF), le front polaire (*Polar Front*, PF) et le front sud de l'ACC (*Southern Antarctic Circumpolar Current Front*, SACCF). Au nord, se trouve un quatrième front majeur, le front subtropical (*Subtropical Front*, STF) qui marque la frontière entre les eaux du gyre subtropical et les eaux circumpolaires. Cette large zone frontale, siège d'un intense puits de CO<sub>2</sub> (e.g. Metzl et al., 1999) et de formation d'eau modales et intermédiaire, participe à la séquestration et au transport vers le nord du carbone d'origine anthropique (Sabine et al., 1999).

La circulation horizontale de l'océan Austral est associée à une intense circulation verticale qui ventile les masses d'eau en surface et les réinjecte en profondeur où elles seront isolées de l'atmosphère pour des dizaines à des centaines d'années (Fig. 1.6 ; DeVries and Primeau, 2011). Cette circulation est composée de deux cellules océaniques superposées qui circulent dans deux sens opposés (Fig. 1.6).

Les deux cellules sont alimentées par la remontée, sous l'action d'une inversion des vents au sud de l'ACC, des eaux profondes circumpolaires (*Upper et Lower Circumpolar Deep Waters*, UCDW et LCDW) qui proviennent de la modification d'une masse d'eau profonde formée dans le bassin Atlantique Nord (*North Atlantic Deep Water*, NADW) (Fig. 1.6 ; Marshall and Speer, 2012).

Une partie de ces eaux se dirige en surface vers le nord sous l'effet du transport d'Ekman induit par les vents d'ouest, et plonge entre 500 et 1500m de profondeur au niveau du PF et du SAF pour former les l'eau intermédiaire Antarctique (*Antarctic Intermediate Water*, AAIW) et l'eau modale subantarctique (*Subantarctic Mode Water*, SAMW) (Fig. 1.6). Ces eaux sont ensuite entraînées vers l'est par l'ACC et vers le nord sous les eaux du gyre subtropical, constituant ainsi la branche supérieure de la circulation thermohaline (McCartney, 1977; Sloyan and Rintoul, 2001). L'autre partie migre vers le sud sous l'effet du transport d'Ekman créé par les régimes de vents d'est autour du continent Antarctique. En interaction avec la formation de glace de mer et l'atmosphère plus froide, cette eau devient plus dense, plonge le long de la pente continentale et contribue à la formation de l'eau Antarctique de fond (*Antarctic Bottom Water*, AABW) qui alimente la circulation de fond des océans (Fig. 1.2 ; Sloyan and Rintoul, 2001; Orsi et al., 2002) ainsi que la branche supérieure des CDW par diffusion diapycnale des eaux profondes Indienne et Pacifique (*Indian-Pacific Deep Water*, IPDW ; Talley, 2013). Ces eaux profondes présentent une faible variabilité interannuelle et sont encore peu affectées par des changements d'origine anthropique puisqu'elles sont isolées de la surface depuis plusieurs dizaines de décennies, voir plus de cent ans. Ainsi leur étude est primordiale pour la qualification des données entre campagnes, comme cela sera décrit et appliqué dans la Section 2.1.2 (Méthodes et contrôle de qualité des données).



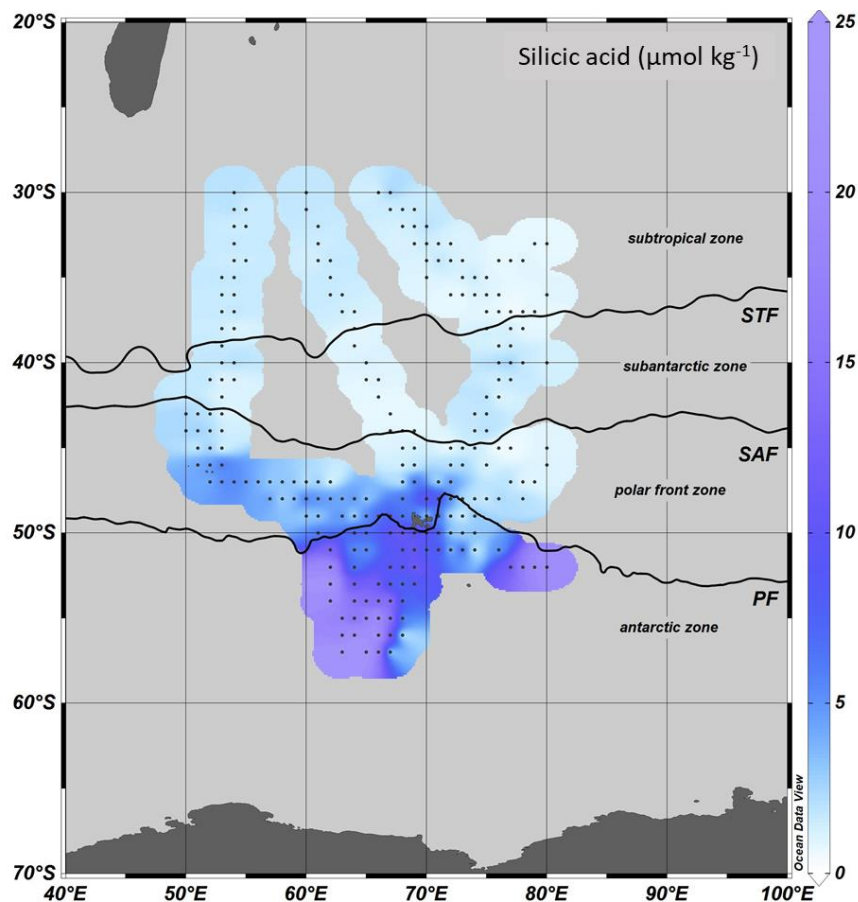


**Figure 1.6.** Schéma de la circulation méridienne de l'océan Austral (d'après Gent (2016), adapté de Speer et al., 2000). Les eaux profondes circumpolaires (*Circumpolar Deep Waters*, CDW), composées de la UCDW (*Upper CDW*) alimentée par l'eau profonde Nord-Atlantique (*North Atlantic Deep Water*, NADW), et de la LCDW (*Lower CDW*) alimentée par les eaux profondes des bassins Indien et Pacifique (*Indian-Pacific Deep Water*, IPDW). Les CDW remontent vers la surface près du continent Antarctique par le pompage d'Ekman où elles sont transformées par des processus thermodynamiques et dynamiques et forment, d'une part l'eau Antarctique intermédiaire (*Antarctic Intermediate Water*, AAIW) et l'eau modale subantarctique (*Subantarctic Mode Water*, SAMW) qui circulent vers le nord, et, d'autre part, l'eau Antarctique de fond (*Antarctic Bottom Water*, AABW), très dense qui plonge le long de la pente continentale et tapisse le fond des océans.

### 1.2.2 Contexte biogéochimique et variabilité climatique

L'océan Austral, au sud du SAF, est l'une des plus vastes régions océaniques dite HNLC (*High Nutrient, Low Chlorophyll*) (Minas and Minas, 1992). En effet, même si la disponibilité en éléments nutritifs majeurs est suffisante (Fig. 1.7) pour assurer la production primaire (développement du phytoplancton), la concentration en chlorophylle *a* moyenne reste assez faible ( $< 0.5 \text{ mg m}^{-3}$ , Moore and Abbott, 2000). Cela est majoritairement dû à la limitation en micronutriments et en particulier le fer (Martin et al., 1990; de Baar et al., 2005), ainsi qu'à d'autres facteurs limitants secondaires : la lumière, la stabilité de la colonne d'eau et la pression de broutage (e.g., Moore and Abbott, 2000). Cependant, certaines zones bien localisées de l'océan Austral offrent un environnement favorable au développement du phytoplancton : les eaux côtières ou marginales peu profondes, les eaux en bordure de glace de mer et

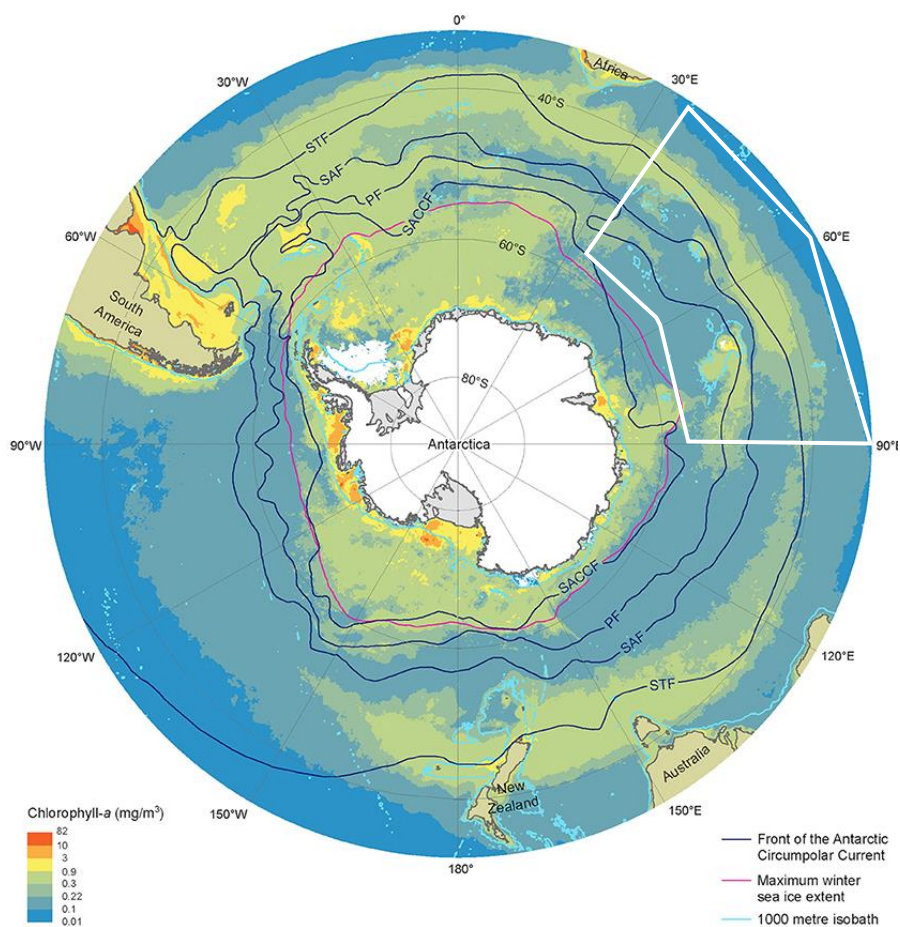
les zones tourbillonnaires de l'océan ouvert (au niveau des fronts hydrologiques), où la chlorophylle est supérieure à  $1 \text{ mg m}^{-3}$  (Fig. 1.8 ; Moore and Abbott, 2000; Deppeler and Davidson, 2017). De plus, les eaux proches des îles et monts sous-marins sont naturellement fertilisées en fer par les plateaux et sont donc plus favorables au développement phytoplanctonique. C'est le cas des îles Crozet et Kerguelen, dans la région de l'océan Indien Austral (e.g. Blain et al., 2007; Pollard et al., 2007). Aussi, une étude récente a montré l'impact significatif des *upwellings* de nutriments associés aux fluides hydrothermaux dans l'océan Austral (Ardyna et al., 2019). Enfin, les dépôts atmosphériques d'aérosols peuvent constituer une source importante de micronutriments (et de silice), permettant de déclencher l'activité photosynthétique, dans les zones de l'océan ouvert sans apport externe en fer (Geisen et al., 2022).



**Figure 1.7.** Moyenne climatologique de surface de la concentration en acide silicique ( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ ) estivale sur la période 1998-2020 dans l'océan Indien Sud et Austral (mesures issues des campagnes OISO). Les fronts sont marqués par les isothermes :  $18^\circ\text{C}$  (*Subtropical Front*, STF),  $12^\circ\text{C}$  (*Subantarctic Front*, SAF) et  $4.5^\circ\text{C}$  (*Polar Front*, PF).

Dans l'océan Austral, la production primaire printanière est essentiellement assurée par les diatomées (phytoplancton siliceux ; Tréguer et al., 2018) qui prolifèrent grâce à la remontée d'eaux profondes riches en nutriments (Blain et al., 2007), mais aussi grâce aux dépôts d'aérosols riches en nutriments

(Geisen et al., 2022). En effet, d'après Rousseaux and Gregg (2014), les diatomées seraient responsables de la quasi-intégralité de la production primaire de l'océan Austral. Ces diatomées, présentes en grande proportion au début des *blooms* de l'océan Austral (Smetacek et al., 2012), consomment majoritairement l'acide silicique pour la construction de leur squelette, qui peut devenir très rapidement limitant. Dans ces *blooms* phytoplanctoniques, l'export de carbone est deux fois plus élevé que dans les zones limitées en fer (Planchon et al., 2015) dominées par du nanoplancton (Uitz et al., 2009). En effet, les diatomées, de par leur frustule dense, permettent l'export de carbone en profondeur au travers de la pompe biologique.



**Figure 1.8.** Concentration estivale de chlorophylle *a* près de la surface et localisation des fronts (*Subtropical Front*, STF ; *Subantarctic Front*, SAF ; *Polar Front*, PF ; *Southern Antarctic Circumpolar Current Front*, SACCF ; délimités en bleu) ainsi que l'étendue maximale de la glace de mer en hiver (délimitée en rose) dans l'océan Austral. L'encadré blanc représente l'océan Indien Austral. D'après Deppeler and Davidson (2017).

Dans l'océan Indien Austral autour des îles subantarctiques françaises, des *blooms* phytoplanctoniques prolifèrent grâce à l'apport en fer des plateaux de Kerguelen et Crozet. Ces *blooms* apparaissent d'octobre à janvier, durant le printemps et le début de l'été austral, faisant l'objet de nombreuses études

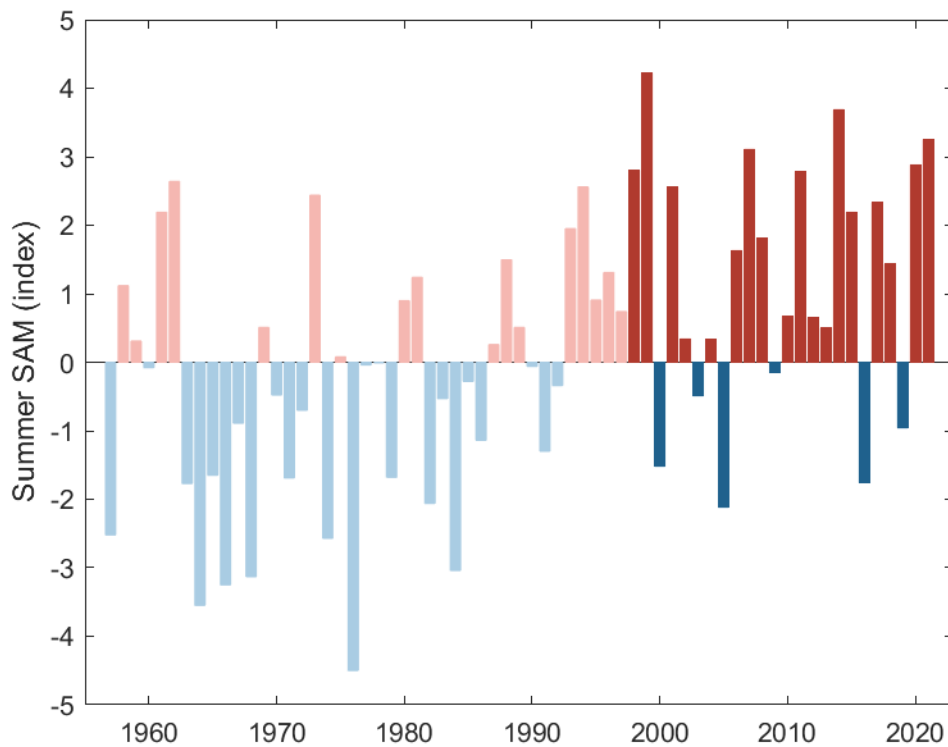
de processus dans le cadre des projets KEOPS, SOCLIM et CROZEX, et d'un suivi des caractéristiques biogéochimiques fondamentales réalisé grâce au service d'observation OISO. Les observations acquises ont notamment permis de montrer l'impact du *bloom* sur l'absorption de CO<sub>2</sub> atmosphérique (e.g. Bakker et al., 2007; Blain et al., 2007; Lo Monaco et al., 2014; Leseurre et al., 2022). Cependant, la variabilité temporelle, interannuelle et spatiale de ces *blooms* reste assez mal connue en raison des observations ponctuelles des campagnes océanographiques. En effet, il est important de pointer que le moment de l'observation n'est pas toujours le même par rapport à la dynamique du *bloom*. Une étude menée lors de cette thèse (à partir de données satellites, dans le cadre d'un stage de master, J. Taugourdeau, 2021) sur le patch sud-est du *bloom* de Kerguelen (station A3, Fig. 1.11) a permis de mettre en évidence que les campagnes OISO arrivent sur ce site toujours sur la fin du *bloom*, mais celui-ci est variable tant en intensité que spatialement d'une année à l'autre (non présenté dans cette thèse). Ainsi, cela met en évidence la difficulté d'étudier les tendances des paramètres du système des carbonates (influencées, entre autres, par la production primaire sur toute la saison de production) dans les régions de *bloom* phytoplanctonique.

L'océan Austral peut être subdivisé en plusieurs régions en fonction des facteurs environnementaux qui influencent les communautés phytoplanctoniques, à la manière de Sullivan et al. (1988) ou de Tréguer et Jacques (1993). Ces différents facteurs, ainsi que la pression de broutage déterminent la composition et l'abondance des communautés phytoplanctoniques et la productivité de ces zones. Selon les prévisions du changement climatique, l'océan Austral devrait connaître un réchauffement accru, une acidification de ses eaux et un renforcement des vents. Cette région devrait ainsi subir une augmentation de la stratification, une augmentation de la lumière disponible dans la couche de mélange et des changements dans la remontée des eaux et dans l'apport en nutriments. Enfin, les modèles climatiques prévoient également une diminution de la glace de mer, une réduction de la salinité et une migration vers le sud des fronts océaniques. Ces changements, induits par les changements anthropiques du climat, pourront aussi bien être bénéfiques ou néfastes aux communautés phytoplanctoniques (Boyd and Brown, 2015; Boyd et al., 2016). En effet, Deppeler and Davidson (2017) ont montré que ces changements provoqueront certainement des altérations dans la productivité du phytoplancton et la composition des communautés. Ils devraient aussi affecter les cycles biogéochimiques de l'océan Austral, l'export de carbone et la nutrition des niveaux trophiques supérieurs. Par exemple, dans le cadre du scénario à fortes émissions (RCP 8.5) dans la région de l'ACC (libre de glace) de l'océan Austral, Krumhardt et al. (2022) ont montré une prolifération croissante des diatomées au détriment du petit phytoplancton. Cela est mis en relation notamment avec le réchauffement des eaux ou l'augmentation de l'apport en fer.

L'océan Austral est également soumis à une variabilité spatio-temporelle naturelle qui peut être liée au principal mode climatique de la région : le mode annulaire Austral (*Southern Annular Mode*, SAM) ou aux événements extrêmes de l'oscillation Australe (*El Niño Southern Oscillation*, ENSO).

Le SAM ou l'oscillation Antarctique, est le mode de variabilité naturelle dominant dans l'hémisphère sud en dehors des tropiques. Il est caractérisé par une intensification des vents d'ouest des latitudes moyennes vers les pôles dans sa phase positive (ou affaiblissement vers l'équateur dans sa phase négative). Ce mode a une influence importante sur les précipitations des pays des hautes latitudes sud (e.g., Hendon et al., 2007), dans la circulation de l'océan Austral, la température des eaux de surface et la concentration de la glace de mer (e.g., Sen Gupta and England, 2006), ainsi que la productivité biologique (Lovenduski and Gruber, 2005). Des études de modélisation suggèrent que les changements interannuels du SAM peuvent expliquer 40% de la variabilité interannuelle du flux de CO<sub>2</sub> dans l'océan Austral (e.g., Lenton et Matear, 2007). En effet, lors d'une phase positive du SAM, l'augmentation des vents entraîne une plus grande remontée du carbone naturel vers la surface, diminuant la capacité de l'océan à absorber du CO<sub>2</sub> atmosphérique (Lenton and Matear, 2007; Xue et al., 2018). Cela a aussi été montré par Borges et al. (2008) et Lovenduski et al. (2015) pour les hautes latitudes de l'océan Austral (au sud du PF) libre de glace. En parallèle, ces auteurs ont suggéré que le puits de CO<sub>2</sub> serait plus important au nord du PF. Gillett et Thompson (2003) ont montré une tendance à long terme vers un état plus positif du SAM durant les dernières décennies du XX<sup>ème</sup> siècle (Fig. 1.9), principalement durant l'été Austral, qui perdure jusqu'à aujourd'hui. Cela a pu être mis en lien avec des facteurs anthropiques tels que l'appauvrissement de l'ozone stratosphérique et l'augmentation des forçages des gaz à effet de serre (e.g., Cai and Cowan, 2007). Les études de Le Quéré et al. (2007) et de Lenton et al. (2009) ont suggéré que les changements de la circulation océanique associés à la tendance positive du SAM ont partiellement compensé l'augmentation du puits de CO<sub>2</sub> de l'océan Austral (liée à l'augmentation des concentrations de CO<sub>2</sub> atmosphérique). De plus, Landschützer et al. (2019) ont montré que ce puits de CO<sub>2</sub> a connu une oscillation décennale à bi-décennale (sur la période 1980-2015), qui serait reliée aux variations de vent induites par la SAM.

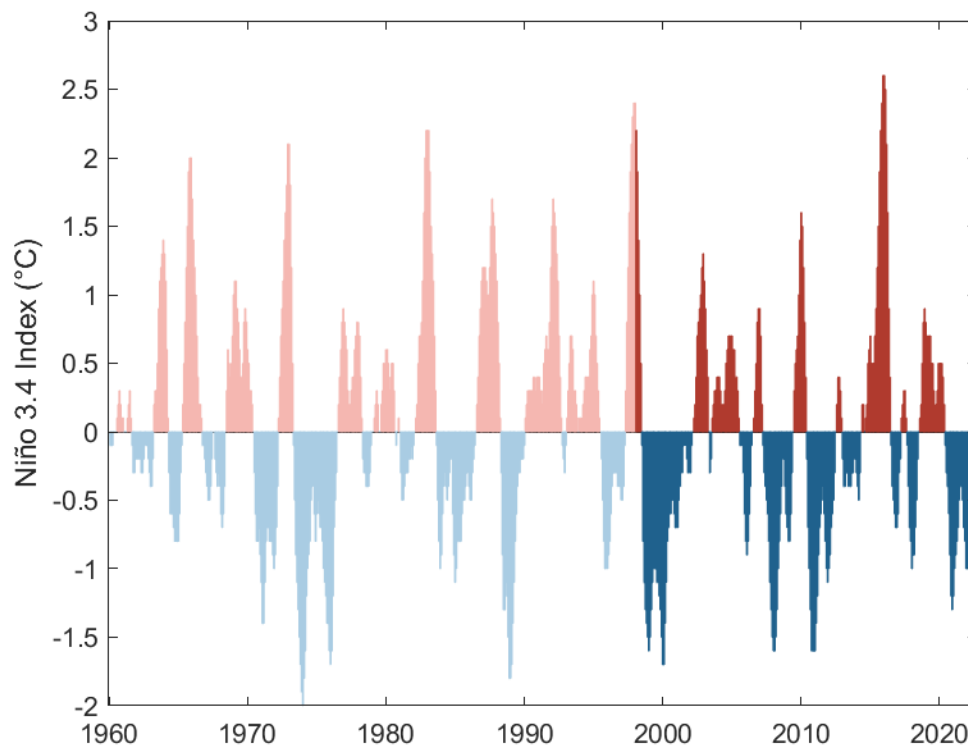
Sur la période 1998-2021, à laquelle je m'intéresse dans le cadre de cette thèse, l'index SAM est très souvent positif avec des maximums plus importants que lors des 40 années précédentes. Les vents d'ouest sont donc plus forts aux hautes latitudes (50°S-70°S) et plus faibles aux moyennes latitudes (30°S-50°S). Cependant, à partir des observations faites sur cette période dans le secteur Indien de l'océan Austral, il ne semble pas y avoir de lien direct entre la SAM et les tendances de fCO<sub>2</sub> ou de pH (Leseurre et al., 2022).



**Figure 1.9.** Evolution estivale de l'Indice de Marshall du mode annulaire Austral (*Southern Annular Mode*, SAM). L'indice SAM est basé sur la différence de pression zonale entre 40°S et 65°S, enregistré depuis 1957 à six stations Antarctiques (~65°S) et six stations subantarctiques (~40°S). Les valeurs positives correspondent à des vents d'ouest plus forts que la moyenne sur les moyennes et hautes latitudes (50°S-70°S) et à des vents d'ouest plus faibles dans les moyennes latitudes (30°S-50°S). L'évolution du SAM sur la période des campagnes OISO (1998-2021) est représenté en rouge et bleu foncé [Marshall, G., and National Center for Atmospheric Research Staff (Eds), 2018].

L'ENSO est un phénomène climatique quasi-périodique (~5 ans) qui se produit dans l'océan Pacifique tropical. Il est caractérisé par des variations de la température de surface de la mer et de pressions atmosphériques, modifiant les régimes de vents et de précipitations. Cet événement océanique a des répercussions sur le climat à l'échelle globale. Pendant des perturbations naturelles de type ENSO, des anomalies positives de SST ont été observées dans les secteurs Indien et Pacifique de l'océan Austral, qui seraient contrôlées par une augmentation du rayonnement solaire et un changement de la couverture nuageuse (Li, 2000). Ces deux secteurs sont donc « en phase » (ce qui n'est pas le cas du secteur Atlantique). Ainsi, un événement ENSO marqué dans le Pacifique tropical aurait des implications plus ou moins importantes dans l'océan Indien et pourrait expliquer certaines variabilités climatiques à court terme dans cette région. Par exemple, le fort El Niño de 1997/1998 (Fig. 1.10) a été mis en relation avec

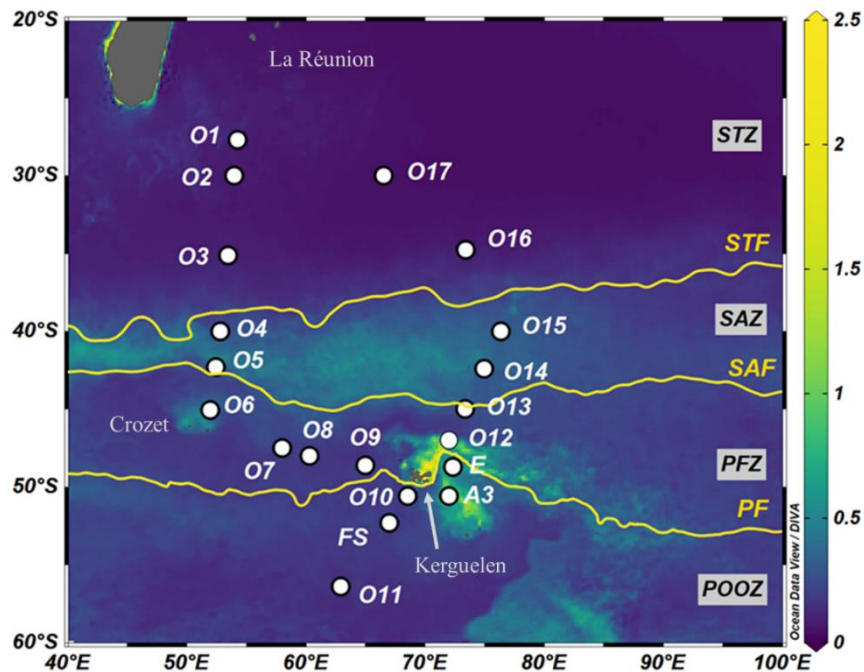
des anomalies considérables des propriétés hydrologiques et biogéochimiques du secteur Indien de l'océan Austral en été 1998 (Jabaud-Jan et al., 2004). Cet évènement pourrait avoir eu un impact sur la couverture nuageuse au-dessus de l'Austral. En effet, une diminution de la couverture nuageuse favorise le développement phytoplanctonique (car plus de lumière) et modifie ainsi les propriétés biogéochimiques telles que la fugacité de CO<sub>2</sub> (diminution ; Leseurre et al., 2022). En effet, les auteurs ont montré que l'océan de surface de la zone Antarctique était plus chaud et que l'acide silicique était épuisé (< 2 μmol kg<sup>-1</sup>) dans les couches de 0 à 100m de profondeur. Cela n'avait jamais été observé et présente une très grande anomalie négative par rapport à la climatologie (Fig. 1.7). De plus, Jabaud-Jan et al. (2004) ont suggéré que cet épuisement en acide silicique pouvait être relié à un *bloom* intense de diatomées. Enfin, l'évènement El Niño le plus important des 60 dernières années est celui de 2015/2016 (Fig. 1.10). Mais celui-ci n'a pas eu d'impact direct sur les propriétés hydrologiques et biogéochimiques du secteur Indien de l'océan Austral (Leseurre et al., 2022).



**Figure 1.10.** Anomalies de température saisonnières (3 mois) de l'océan de surface du Pacifique Equatorial, appelé Niño 3.4. En rouge (ou en bleu) sont représentées les phases de réchauffement (ou de refroidissement) appelées *El Niño* (ou *La Niña*). L'évolution de l'index Niño 3.4 sur la période des campagnes OISO (1998-2022) est représentée en rouge et bleu foncé.

### 1.2.3 Données des campagnes OISO

Cette étude est aussi basée sur des données récoltées dans le cadre du programme d'observation français OISO (Océan Indien Service d'Observations), labélisé Service d'Observation de l'Institut National des Sciences de l'Univers (INSU) depuis 1997. OISO est un réseau de mesures océaniques à long terme, dont le but est de documenter et comprendre la variabilité saisonnière, interannuelle et décennale des paramètres du CO<sub>2</sub> océanique dans les régions Sud-Ouest et Austral de l'Océan Indien. Dans ce contexte, une campagne estivale (janvier, février) annuelle est réalisée à bord du navire Marion Dufresne depuis janvier 1998, entre La Réunion, les îles subantarctiques françaises (Crozet, Kerguelen, Saint-Paul et Amsterdam) et 57°S (Fig. 1.11). Plus ponctuellement, quelques campagnes OISO ont été réalisées en hiver (juillet, août) et au printemps (octobre, novembre). Dans le cadre du cœur de cette étude, seules les campagnes d'été austral ont été étudiées, les campagnes d'hiver et de printemps servant à la discussion. En 2022, 30 campagnes ont été effectuées dans la zone d'étude, dont trois en hiver et trois au printemps (Tableau 1.1).



**Figure 1.11.** Carte de la zone d'étude dans l'Océan Indien Sud-Ouest et Austral. Les stations échantillonnées régulièrement sont identifiées avec les ronds blancs. Les trois fronts hydrologiques majeurs sont présentés avec les lignes orange : le front subtropicale (*Subtropical Front*, STF) défini par l'isotherme moyen de 18°C, le front subantarctique (*Subantarctic Front*, SAF) défini par l'isotherme moyen de 12°C et le front polaire (*Polar Front*, PF) défini par l'isotherme moyen de 4.5°C. Le fond de carte représente la moyenne climatologique de surface de la concentration de chlorophylle-a estivale, donnée en mg m<sup>-3</sup>, pour le mois de Janvier sur la période 2002-2017 et à partir d'une résolution spatiale de 4 km. Les données sont issues du produit satellitaire Aqua Modis (Nasa Ocean Color, <https://oceancolor.gsfc.nasa.gov/>, dernier accès : 15 Juin 2017).



Durant chaque campagne, des échantillons d'eau de mer sont collectés dans la colonne d'eau (pour une vingtaine de station fixes, Fig. 1.11) et en surface (tout le long du trajet du bateau, Fig. 1.5) pour la mesure de propriétés hydrologiques (température, salinité) et biogéochimiques ( $A_T$ ,  $C_T$ ,  $fCO_2$  (uniquement en surface), concentration en oxygène dissous et nutriments, Chl-a,  $\delta^{13}C_{DIC}$  et  $\delta^{18}O$ ). D'autres mesures ont été réalisées de manière plus ponctuelles (comme les pigments, la production primaire, la diazotrophie, etc.)

En surface, l'eau de mer est prélevée sous le bateau (~5m de profondeur) à l'aide d'une pompe permettant un enregistrement continu de la température et de la salinité (à partir d'un thermosalinographe Seabird) et de l'oxygène. Ce dispositif alimente également les instruments de mesures en continu ( $fCO_2$ ,  $A_T$  et  $C_T$ ). Pour compléter ces données acquises en continu, un prélèvement toutes les quatre à huit heures, selon les gradients, permet l'échantillonnage des autres propriétés biogéochimiques. Une vingtaine de stations hydrologiques réparties le long du trajet du bateau permettent un échantillonnage dans la colonne d'eau à différentes profondeurs. Afin d'optimiser le temps en station, les mesures sont effectuées dans la partie supérieure de l'océan (entre la surface et 1200m de profondeur) qui est la plus variable. Trois stations sont échantillonnées jusqu'au fond : la station historique KERFIX au sud de Kerguelen (renommée O10 lors des campagnes OISO ; fond à 1600m), la station la plus au sud O11 et la station la plus au nord O17 (fonds entre 4500 et 5000m). Des données continues sont collectées à partir de capteurs CTD (*conductivity-temperature-depth*, Seabird SBE911+) couplés à un capteur d'oxygène et un fluorimètre. La rosette est équipée de 24 bouteilles Niskin de 12L permettant l'échantillonnage des propriétés biogéochimiques et de la salinité à une vingtaine de profondeurs le long de la colonne d'eau.

**Tableau 1.1.** Périodes et dates des campagnes OISO réalisées entre 1998 et 2022. L'échantillonnage correspondant aux données de  $\delta^{13}C_{DIC}$  en surface (surf) et en station (stn) est indiqué dans la dernière colonne. Généralement, le trajet des campagnes OISO est compris entre La Réunion, Crozet, Kerguelen, 57°S et Amsterdam. Mais selon la disponibilité du bateau et les autres programmes à bord, ce trajet peut être différent. Les campagnes hachurées n'ont pas été étudiées dans cette thèse (car saison ou trajet trop différent des autres campagnes dans la zone Australe). Les cinq campagnes auxquelles j'ai participé, sont indiquées avec une étoile (\*).

| Campagne           | Période        | Date                         | Échantillonnage<br>$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ |
|--------------------|----------------|------------------------------|---|
| OISO 1             | Eté 1998       | 21 Jan - 19 Fév              | stn   |
| OISO 2             | Hiver 1998     | 19 Août - 9 Sept             | surf + stn  |
| OISO 3             | Eté 1998-1999  | 4 Déc - 30 Déc               | surf + stn  |
| OISO 4             | Eté 2000       | 15 Jan - 9 Fév               | stn   |
| OISO 5             | Hiver 2000     | 9 Juil - 19 Août             | stn   |
| OISO 6             | Eté 2001       | 3 Jan - 26 Jan               | surf + stn  |
| OISO 8             | Eté 2002       | 2 Jan - 1 <sup>er</sup> Fév  | surf + stn  |
| OISO 9             | Hiver 2002     | 22 Août - 18 Sept            | surf  |
| OISO 11            | Eté 2004       | 3 Jan - 9 Fév                | surf + stn  |
| OISO 12 / KEOPS 1  | Eté 2005       | 11 Jan - 22 Fév              | surf + stn  |
| OISO 13            | Printemps 2005 | 18 Sept - 29 Oct             | surf  |
| OISO 14            | Eté 2006       | 3 Jan - 23 Jan               |   |
| OISO 15            | Eté 2007       | 2 Jan - 5 Fév                | surf  |
| OISO 16            | Eté 2008       | 2 Jan - 8 Fév                | surf  |
| OISO 17            | Eté 2009       | 3 Jan - 12 Fév               | surf + stn  |
| OISO 18            | Eté 2009-2010  | 19 Déc - 24 Jan              | surf + stn  |
| OISO 19            | Eté 2011       | 14 Jan - 20 Fév              | stn   |
| OISO 20 / KEOPS 2  | Printemps 2011 | 14 Oct - 20 Nov              | surf + stn  |
| OISO 21            | Eté 2012       | 24 Jan - 11 Mars             | surf + stn  |
| OISO 22            | Eté 2013       | 7 Fév - 13 Mars              | stn   |
| OISO 23            | Eté 2014       | 6 Jan - 19 Fév               | surf + stn  |
| OISO 24            | Eté 2015       | 6 Jan - 10 Fév               | surf + stn  |
| OISO 25            | Eté 2016       | 4 Jan - 1 <sup>er</sup> Fév  | surf + stn  |
| OISO 26 / SOCLIM   | Printemps 2016 | 5 Oct - 1 <sup>er</sup> Nov  |   |
| OISO 27 *          | Eté 2017       | 4 Jan - 12 Fév               | surf + stn  |
| OISO 28 *          | Eté 2018       | 4 Jan - 16 Fév               | surf + stn  |
| OISO 29 *          | Eté 2019       | 6 Jan - 15 Fév               | surf + stn  |
| OISO 30 *          | Eté 2020       | 2 Jan - 6 Fév                | surf + stn  |
| OISO 31 / SWINGS * | Eté 2021       | 13 Jan - 8 Mars              | surf + stn  |
| OISO 32            | Eté 2022       | 1 <sup>er</sup> Fév - 5 Mars | surf + stn  |

**Notes.** La campagne OISO 7 (hiver 2001) a été annulée (remplacée par une campagne de valorisation dans l'Atlantique Nord) et la campagne OISO 10 (été 2003) a été réalisée entre la Tasmanie et la Terre Adélie. La campagne OISO 32 (été 2022) ne sera pas utilisée dans cette thèse (car trop récente et pas encore complètement validée).

Les données (et les métadonnées) de  $f\text{CO}_2$ ,  $A_T$  et  $C_T$  de surface sont disponibles dans la base de données NCEI/OCADS : [https://www.ncei.noaa.gov/access/ocean-carbon-acidification-data-system/oceans/VOS\\_Program/OISO.html](https://www.ncei.noaa.gov/access/ocean-carbon-acidification-data-system/oceans/VOS_Program/OISO.html) (dernier accès : 6 Juillet 2022). Les données de  $f\text{CO}_2$  océanique sont aussi disponibles dans la base de données SOCAT (Bakker et al., 2016). Les données de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  sont disponibles dans la base de données SEANOE (*Sea Scientific Open Data Edition*) : <https://www.seanoe.org/data/00710/82165/> (dernier accès : 6 Juillet 2022). Pour les données recueillies dans la colonne d'eau entre 1998 et 2011, des contrôles qualité secondaires ont été effectués dans le cadre des projets CARINA (Carbon Dioxide in the Atlantic Ocean) et GLODAP-v2 (Global Ocean Data Analysis Project version 2) (Lo Monaco et al., 2010; Key et al., 2015; Olsen et al., 2016). Pour les campagnes OISO réalisées depuis 2012, nous avons procédé à un contrôle qualité des données selon le même protocole que pour GLODAP-v2 (comparaison avec les eaux profondes), et nous n'avons trouvé aucun biais systématique pour les propriétés mesurées au cours de ces campagnes (décrit en détail dans Mahieu et al. (2020)). Toutes les données (et les métadonnées) sont ou seront disponibles dans les bases de données OCADS (*Ocean Carbon and Acidification Data System*) NCEI (*National Centers for Environmental Information*), GLODAP-v2-2023 et GLODAP-v3 (à venir).



## Chapitre 2. Méthodes

### Sommaire

---

|            |  |           |
|------------|--|-----------|
| <b>2.1</b> | <b>Méthode analytiques.....</b>  | <b>61</b> |
| 2.1.1      | Méthodes d'extraction du CO <sub>2</sub> et de mesures du $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ..... | 61        |
|            | Extraction manuelle et mesure par spectrométrie de masse .....                                     | 62        |
|            | Extraction automatique et mesure par <i>Cavity Ring-Down Spectrometry</i> (CRDS)<br>.....          | 64        |
| 2.1.2      | Contrôle qualité des données de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ .....                           | 69        |
| 2.1.3      | Mesures de l'Alcalinité Totale et du Carbone Total.....  | 72        |
| 2.1.4      | Mesure de la fugacité de CO <sub>2</sub> .....   | 73        |
| 2.1.5      | Autres mesures hydrologiques et biogéochimiques .....  | 74        |
| <b>2.2</b> | <b>Méthodes de calculs .....</b>   | <b>75</b> |
| 2.2.1      | Résolution du système des carbonates.....  | 75        |
| 2.2.2      | Méthodes de calcul de la concentration de carbone anthropique .....                                | 76        |
|            | Méthode de Chen ( $C^0$ ) .....  | 77        |
|            | Méthode TrOCA .....  | 78        |
| 2.2.3      | Méthode de Régression Linéaire Multiple étendue (eMLR) .....                                       | 79        |
|            | Principe de la méthode.....  | 79        |
|            | Choix des prédicteurs .....  | 80        |

Ce chapitre présente les techniques d'analyse qui ont permis d'acquérir les jeux de données utilisés dans cette thèse, ainsi que les méthodes de calcul que j'ai utilisé. Une première partie détaillera les techniques d'extractions (manuelle et automatique) du CO<sub>2</sub> de l'eau de mer, ainsi que les différentes techniques d'analyses de sa composition isotopique. Ensuite, les instrumentations permettant l'acquisition simultanée de l'alcalinité total et du carbone total, ainsi que de la fugacité de CO<sub>2</sub> seront décrites. Enfin, une deuxième partie présentera les approches d'analyses qui ont permis d'obtenir les données dérivées des mesures : la méthode de calcul des paramètres du systèmes de carbonates (CO<sub>2</sub>SYS), deux méthodes de calcul du carbone anthropique (TrOCA et C<sup>0</sup>), ainsi qu'une méthode d'évaluation du signal anthropique (eMLR).

Dans ce manuscrit de thèse, je parlerai à la fois de carbone total (C<sub>T</sub>) et de carbone inorganique dissous (DIC). S'il s'agit dans les deux cas de la concentration des espèces issues de la dissolution du CO<sub>2</sub> dans l'eau (Section 2.1.3), pour la mesure il est plus juste d'utiliser C<sub>T</sub> du fait de la présence du carbone inorganique particulaire (PIC) qui peut se dissoudre, car les échantillons n'ont pas été filtrés lors du prélèvement (mais dans la majeure partie des cas, la concentration de PIC est inférieure à 1 μmol kg<sup>-1</sup>). La composition isotopique du carbone (Section 2.1.1) quant à elle, se référera plutôt au DIC car l'acidification n'est pas assez importante pour dissoudre les coquilles de PIC.

## 2.1 Méthodes analytiques

### 2.1.1 Méthodes d'extraction du CO<sub>2</sub> et de mesure du δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub>

Au pH caractéristique de l'eau de mer, 8.1 actuellement, le carbone inorganique dissous (DIC) est composé à 90% d'ions bicarbonates (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 9% d'ions carbonates (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) et 1% de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) chimiquement indissociable de l'acide carbonique (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). L'extraction du CO<sub>2</sub> total de l'échantillon nécessite donc un déplacement de l'équilibre des carbonates depuis les formes majeures (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) vers la forme acide (CO<sub>2</sub>) pouvant être dégazée.

Les échantillons d'eau de mer collectés pour la mesure du δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub> ont été mesurés au LOCEAN par spectroscopie de masse jusqu'en 2019. Cette méthode nécessitait une extraction manuelle du CO<sub>2</sub> de l'échantillon (Fig. 2.1). En 2021, le LOCEAN a acquis un spectromètre à cavité optique (*Cavity Ring-Down Spectroscopy*, CRDS) couplé à une interface d'acidification automatique de l'eau de mer permettant la mesure simultanée du DIC et du δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub> (Fig. 2.2).

### Extraction manuelle et mesure par spectrométrie de masse

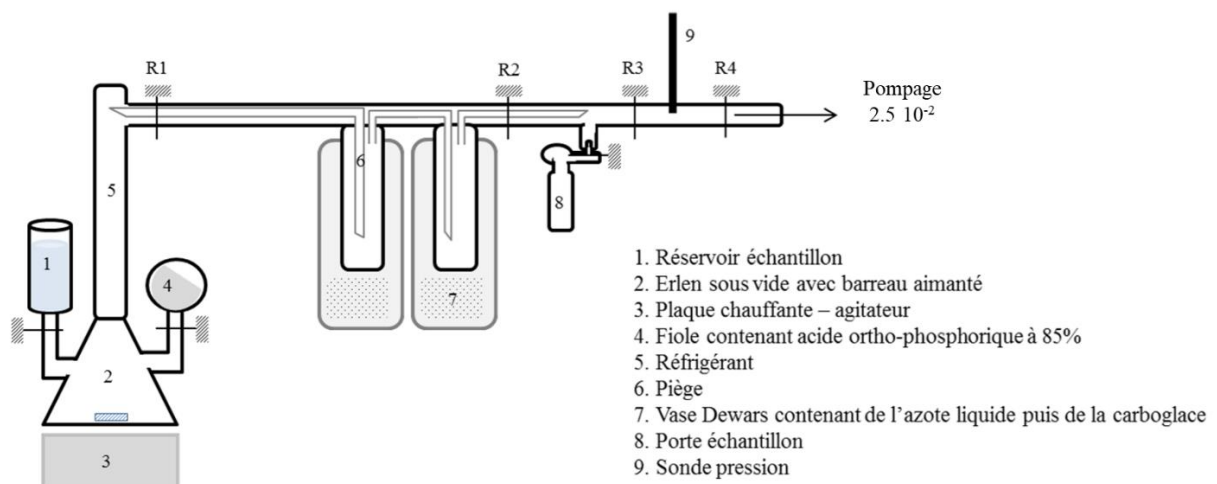
Ce type d'analyse nécessite au préalable une extraction manuelle du CO<sub>2</sub> total de l'échantillon, par ajout d'acide ortho-phosphorique. L'échantillon est ensuite collecté sous forme gazeuse dans un système sous vide (Kroopnick, 1974). Ce système, schématisé sur la Figure 2.1, est composé de quatre lignes d'extraction permettant d'acquérir quatre échantillons en trois heures (comprenant le temps de préparation d'environ une heure).

L'échantillon d'eau de mer (~125 mL), placé dans le premier compartiment du système sous vide (Fig. 2.1), doit subir l'ajout d'acide ortho-phosphorique (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à 85%). Le CO<sub>2</sub> dégaze, puis est transporté dans une ligne d'extraction sur laquelle se succèdent deux types de pièges cryogéniques : l'azote liquide (-196°C) qui condense à la fois le CO<sub>2</sub> gazeux et la vapeur d'eau, et la carboglace (-80°C) qui retient l'eau et libère le CO<sub>2</sub>. A la suite de cette succession de deux pièges, les gaz incondensables non piégés par le froid sont évacués par pompage, garantissant ainsi la pureté de l'échantillon gazeux obtenu. Le CO<sub>2</sub> est ensuite collecté en fin de ligne dans un porte-échantillon et analysé par un spectromètre de masse double introduction de type SIRA9-VG, qui permet en phase gazeuse de séparer et d'identifier des molécules en fonction de leur masse. Le rapport <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C de l'échantillon d'eau de mer est ainsi obtenu et comparé à celui du gaz interne de référence, issu d'un marbre de Carrare, dénommé « Marceau », qui lui-même est référencé au V-PDB (le *Vienna-Pee Dee Belemnite*). La précision analytique associée à cette mesure peut être inférieure à 0.02‰. Le rapport isotopique <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C est exprimé en ‰ V-PDB :

$$\delta^{13}C_{DIC} = \left\{ \frac{\left( \frac{^{13}C}{^{12}C} \right)_{\text{échantillon}}}{\left( \frac{^{13}C}{^{12}C} \right)_{\text{référence}}} - 1 \right\} * 1000 \quad (2.1)$$

Le *Pee Dee Belemnite* (PDB) est une coquille de *Belemnitella americana*, datant du Crétacé supérieur et présente en abondance sur le site fossilifère de Pee Dee en Caroline du Sud (Etats-Unis). Cette calcite a été choisie comme standard de référence, car il s'agit d'un animal marin ayant vécu au Crétacé supérieur, lors d'une époque stable, sans contrastes climatiques marqués. Le PDB fut adopté en 1957 comme référence internationale du  $\delta^{13}C$  mais aussi du  $\delta^{18}O$  des espèces carbonatées. Ce matériau original fût épuisé dès la fin des années 1970 avec le développement des mesures d'isotopes stables en laboratoire. Par conséquent, dès le début des années 1980, le PDB fût remplacé par l'échelle V-PDB, en reconnaissance du rôle et des efforts de l'IAEA (*International Atomic Energy Agency*) de Vienne en Autriche. Cette échelle a été définie par rapport à la composition isotopique du NBS 19, un matériau de calcite de composition isotopique connue et stable (Friedman et al., 1982; Brand et al., 2014).

Le NBS 19 étant le matériau de référence mondial pour la mesure des isotopes stables, il est souvent indisponible et son prix est élevé (150€ pour 0.5g). Le LOCEAN a donc fait le choix, dans les années 1990, d'utiliser un standard de référence interne : le Marceau, un marbre de Carrare (Italie) provenant du lycée Marceau de Chartres. Ce marbre a été broyé, tamisé (à 50 $\mu$ m) et sa composition isotopique a été déterminée par rapport aux références internationales NBS 18 et NBS 19 de l'IAEA. Le CO<sub>2</sub>, extrait de la référence Marceau et dont la composition isotopique est de +2.13 ‰ PDB est obtenu sous vide par attaque complète de la poudre de carbonate de calcium par l'acide phosphorique à 100 %. Ce protocole a été mis en place par V. Racapé durant sa thèse (voir Annexe 2 de V. Racapé, 2013).



**Figure 2. 1.** Illustration schématique de la ligne d'extraction sous vide permettant de collecter le CO<sub>2</sub> de l'eau de mer en déplaçant l'équilibre des carbonates par l'ajout d'acide ortho-phosphorique à 85%. Accélééré par l'augmentation de la température et l'agitation, le CO<sub>2</sub> est dégazé puis transporté sous l'action de pièges cryogéniques et d'un jeu d'ouverture/fermeture des robinets R1, R2 et R3. Figure extraite du manuscrit de thèse de V. Racapé (2013).

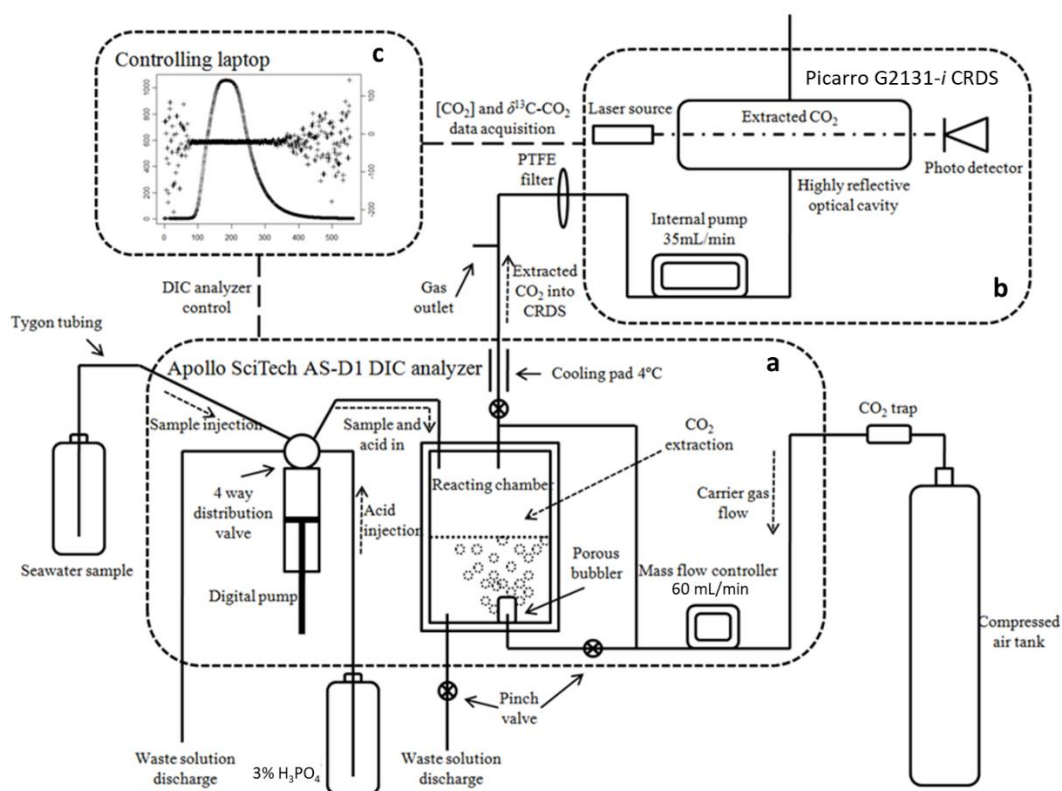
Cette méthode « longue » nécessite une présence en continu durant le processus d'extraction. Lors des dernières années d'utilisation (entre 2018 et 2019) durant lesquelles j'ai effectué mes premières mesures de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ , environ un quart des échantillons ont été perdus, soit durant l'extraction (fuites), soit durant l'analyse au spectromètre de masse (fuites ou problème de standard). Par ailleurs, le spectromètre de masse SIRA ne fonctionnait plus automatiquement et devait être opéré en mode manuel. A cela s'est ajouté un manque de personnel technique disponible au laboratoire et ayant le savoir-faire pour effectuer cette manipulation, provoquant un grand retard dans les analyses. Enfin, les confinements liés à la pandémie de COVID-19 ont encore aggravé ce retard. C'est dans ce contexte qu'il a été décidé d'acquérir une nouvelle instrumentation, permettant l'extraction automatique du CO<sub>2</sub> et sa mesure isotopique quasi simultanée en cellule fermée, sans perte possible du CO<sub>2</sub> extrait de l'échantillon d'eau de mer.



## Extraction automatique et mesure par *Cavity Ring-Down Spectrometry* (CRDS)

### Principe

Ce système est composé d'un extracteur automatique de CO<sub>2</sub> (Apollo SciTech AS-D1) et d'un spectromètre à cavité de résonance (ou *cavity ring down spectrometry*, CRDS) (Picarro G2131-*i*). 0,9 mL d'acide orthophosphorique 3% sont ajoutés à l'échantillon d'eau de mer (3 mL) (via une seringue contrôlée automatiquement). Ce mélange est injecté dans une cellule appelée chambre de réaction où un bullage d'air inerte (air sec sans CO<sub>2</sub>) contrôlé (60 mL min<sup>-1</sup>) permet l'extraction du CO<sub>2</sub>. Le flux de gaz porteur achemine ensuite le CO<sub>2</sub> extrait vers le CRDS pour la mesure de la concentration en CO<sub>2</sub> et du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ . L'analyse est contrôlée par le logiciel ADIC d'Apollo SciTech, qui acquiert également les données de concentration en CO<sub>2</sub> et de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  du CRDS. Un schéma récapitulatif du principe de l'analyse est présenté par la Figure 2.2, ci-dessous.

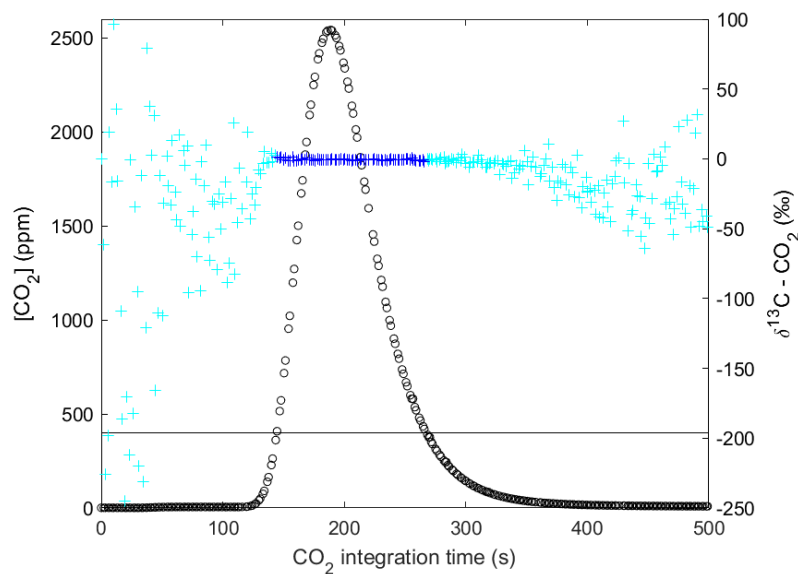


**Figure 2.2.** Représentation schématique du système de mesure automatique et simultanée de la concentration en DIC et de sa composition isotopique  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  (adapté de L. Cheng et al., *draft* 2021). Sont représentés : a) l'interface d'acidification Apollo SciTech pour l'acidification de l'échantillon d'eau de mer, la conversion en gaz et l'extraction du CO<sub>2</sub>, b) le spectromètre CRDS Picarro G2131-*i* pour la détermination des rapports de mélange du CO<sub>2</sub> ([CO<sub>2</sub>]) dans l'air et de sa composition isotopique en carbone stable ( $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ ), et c) l'ordinateur portable qui exécute le logiciel ADIC d'Apollo SciTech, qui est utilisé pour le contrôle de l'interface d'acidification et pour la collecte des données du spectromètre CRDS.

Picarro déclare que le CRDS G2131-*i* a une précision de 0.05% pour le CO<sub>2</sub> et de 0.12‰ pour le δ<sup>13</sup>C-CO<sub>2</sub> quand la concentration de CO<sub>2</sub> est comprise entre 380 et 2000 ppm (l'incertitude de la mesure devient beaucoup plus grande à des concentrations < 380 ppm, Su et al., 2019). Ainsi seules les valeurs de δ<sup>13</sup>C-CO<sub>2</sub> mesurées lorsque la concentration en CO<sub>2</sub> est supérieure à une valeur seuil de 400 ppm (en bleu foncé, Fig. 2.3 ; Eq. 2.3) sont prises en compte dans le calcul du δ<sup>13</sup>C-CO<sub>2</sub> de l'échantillon. En effet, à faible concentration de CO<sub>2</sub> le signal de δ<sup>13</sup>C-CO<sub>2</sub> est distribué de manière aléatoire (bruit, en bleu clair Fig. 2.3).

$$\delta^{13}C_{DIC} = \frac{\sum_{CO_2 > 400ppm} (CO_{2i}^{mes} - CO_{2i}^{base}) \times \Delta t_i \times \delta^{13}C_i}{\sum_{CO_2 > 400ppm} (CO_{2i}^{mes} - CO_{2i}^{base}) \times \Delta t_i} \quad (2.3)$$

où δ<sup>13</sup>C<sub>*i*</sub> correspond à la valeur de δ<sup>13</sup>C-CO<sub>2</sub> au *i*<sup>ème</sup> intervalle de temps.



**Figure 2.3.** Sortie typique des valeurs de rapport de mélange de CO<sub>2</sub> (en noir) et de δ<sup>13</sup>C-CO<sub>2</sub> (en bleu) mesurées par le Picarro CRDS G2131-*i* au cours de l'analyse d'un échantillon d'eau de mer. La teneur en DIC est donnée par l'aire sous la courbe noire sur l'ensemble de l'analyse, alors que le δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub> est donnée par la moyenne des valeurs de δ<sup>13</sup>C-CO<sub>2</sub> mesurées (points en bleu foncé) lorsque la concentration en CO<sub>2</sub> est supérieure à 400 ppm (ligne noire).

### Calibration des mesures de DIC et $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$

Afin de calibrer les mesures de DIC et de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ , trois solutions standards ont été utilisées. Ces solutions « maison », dont le protocole de fabrication est détaillé en Annexe 1, sont renouvelés toutes les semaines.

L'étalonnage de la mesure de DIC est réalisé à partir d'une solution « maison » de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $\text{DIC} \approx 2200 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ) dont trois volumes différents (3.0, 3.5 et 4.0 mL) sont analysés. Ces volumes ont été choisis afin que les valeurs de DIC associées encadrent les valeurs typiques de DIC de l'océan ouvert. Grâce à ces trois passages de la solution standard, une droite de conversion des aires mesurées par l'instrument en concentrations brutes de DIC [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ] est obtenue (Eq. 2.4) :

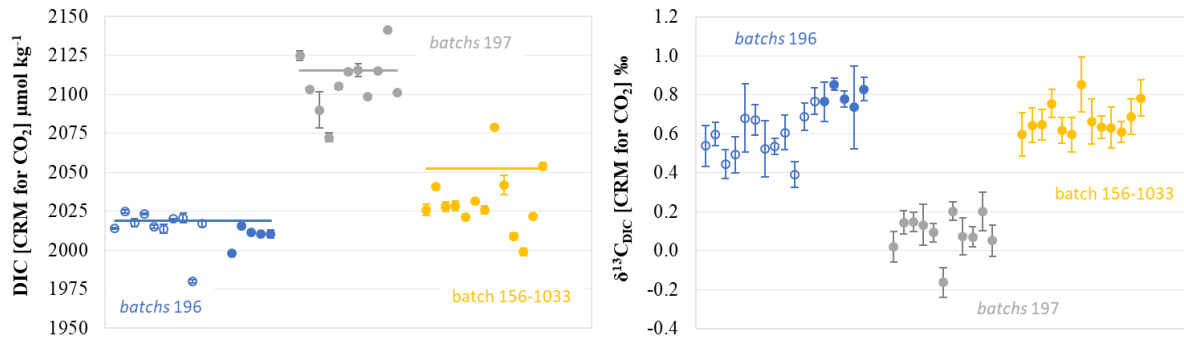
$$[\text{DIC}]_{\text{brut}} = \frac{(a \times \text{Aire nette}) + b}{3} \quad (2.4)$$

où **a** correspond à la valeur de la pente et **b** à l'ordonnée à l'origine de la régression linéaire entre le DIC de la solution de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et l'aire sous la courbe pour les 3 volumes (voir Annexe 1).

Les valeurs brutes de DIC ainsi calculées sont ensuite corrigées (Eq. 2.5) par rapport à une eau de mer de référence certifiée (*Certified Reference Material*, CRM) fournie par le Professeur A. G. Dickson (Scripps Institution of Oceanography, San Diego, USA).

$$[\text{DIC}] = [\text{DIC}]_{\text{brut}} + (\text{DIC}_{\text{CRM-certifié}} - \text{DIC}_{\text{CRM-mesuré}}) \quad (2.5)$$

En raison du peu de solutions CRM Dickson disponibles au LOCEAN depuis 2 ans, et de la priorité donnée au SNAPO- $\text{CO}_2$  (voir Section 2.1.3), seul un échantillon de CRM Dickson peut être analysé par semaine d'analyse. Les résultats des mesures de DIC et de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  des analyses des *batches* 196, 197 et 156 sont présentés sur la Figure 2.4. Bien que le Pr A. G. Dickson ne fournisse pas de valeur de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  (qu'il ne souhaite pas certifier sur une longue durée), nos mesures semblent reproductibles, au vu de l'incertitude associée à la mesure par cette instrumentation mis à part quelques *outliers*, mais ne peuvent pas être utilisées pour la calibration des mesures de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ .



**Figure 2.4.** Mesures de DIC et  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  des CRM Dickson. Les symboles pleins correspondent aux mesures de l'eau de référence de flacons ouverts pour la mesure Apollo Picarro, tandis que les symboles vides correspondent aux mesures de l'eau de référence des flacons ouverts au SNAPO-CO<sub>2</sub> puis utilisés pour la mesure Apollo Picarro. Les concentrations de DIC certifiées par le Pr. Dickson sont représentées par les lignes. Nous pouvons également donner des estimations de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  pour chacun de ces *batches* : 196 (2018.83  $\mu\text{mol kg}^{-1}$ , +0.64 ( $\pm 0.12$ ) ‰) utilisé du 4 octobre 2021 au 14 janvier 2022, 197 (2115.23  $\mu\text{mol kg}^{-1}$ , +0.09 ( $\pm 0.07$ ) ‰) utilisé du 17 janvier 2022 au 15 avril 2022 et 156 (2052.72  $\mu\text{mol kg}^{-1}$ , +0.67 ( $\pm 0.06$ ) ‰) utilisé du 18 avril 2022 au 19 août 2022 (et encore utilisé par la suite). Notons que le flacon 156-1033 de 500 mL a été divisé en une vingtaine de petits flacons de 20mL (en raison de l'épuisement des CRM Dickson au LOCEAN).

Comme il n'existe pas de matériel certifié de référence du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  en phase liquide, plusieurs standards « maison » doivent être réalisés à partir de poudres de carbonates industriels ou naturels. Ces poudres ont été choisies afin d'encadrer les valeurs de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  typiques de l'océan ouvert (entre 0 et +2 ‰). Le Tableau 2.1, ci-dessous, énumère les différents matériaux sélectionnés et testés lors de cette thèse.

**Tableau 2.1.** Descriptif des matériaux utilisés pour réaliser les standards « maison » de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ . Des numéros (N°) similaires correspondent à des standards pouvant être interchangeables lors de la phase de calibration.

| N° | Nom                      | Origine  | $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$<br>(‰ V-PDB) |
|----|--------------------------|--|---|
| 1  | $\text{Na}_2\text{CO}_3$ | Industrielle (VWR)                                   | $-5.12 \pm 0.22$                                |
| 2  | $\text{CaCO}_3$ SHK      | Craie naturelle (Solnhofen, Bavière, Allemagne)      | $-1.33 \pm 0.02$                                |
| 3  | $\text{CaCO}_3$ Douv     | Craie naturelle (Douvrend, Normandie, France)        | $+3.92 \pm 0.03$                                |
| 3  | $\text{CaCO}_3$ Marceau  | Marbre de cheminée (Lycée Marceau, Chartres, France) | $+2.11 \pm 0.01$                                |

**Note.** Au LOCEAN nous disposons de deux matériaux industriels supplémentaires :  $\text{NaHCO}_3$  des marques VWR et Fluka, qui peuvent être interchangeables avec le standard N°1 (même ordre de grandeur des valeurs isotopiques).

La craie SHK a été fournie par Dorothee Wilhelms-Dick, ingénieure chimiste dans l'équipe de Géologie Marine de l'AWI (Bremerhaven, Allemagne), la craie Douv a été fournie par Laurent Emmanuel, maître de conférence dans l'équipe Paléoenvironnements, Paléoclimats, Bassin de l'ISTEP (Sorbonne Université, Paris) et le marbre Marceau a commencé à être utilisé au LOCEAN dans les années 1990.

D. Wilhelms-Dick nous a fourni plusieurs petits blocs de craie SHK (1 bloc a été utilisé sur la période juillet 2021 – août 2022), ce qui nous garantit de pouvoir l'utiliser pendant encore quelques années. La craie Douv déjà broyée dans un petit flacon est presque épuisée (en août 2022), et sera remplacée par le marbre Marceau. Ces deux matériaux possèdent une signature isotopique positive et sont facilement échangeables pour notre gamme de calibration (Table 2.1).

La composition isotopique en carbone de nos poudres ou craies de référence a été mesurée dans plusieurs laboratoires sur spectromètres de masse : à l'ISTEP (Sorbonne Université, Paris – KIEL IV DELTA V), au LSCE (Gif-sur-Yvette – IsoPrime 100), et au PSO (Pôle Spectrométrie Océan, IUEM, Plouzané – MAT 253). La comparaison des résultats nous a contraint à ne pas utiliser de poudre industrielle pour fabriquer nos solutions standards internes. En effet, les différences de valeurs isotopiques obtenues par les différents laboratoires pour les poudres commerciales sont trop importantes, ce qui a soulevé un doute sur l'homogénéité de ces poudres.

Lors de l'installation de ce nouveau système, et des phases de test réalisées entre janvier 2021 et juillet 2021, les contraintes liées à la pandémie de COVID-19 étaient trop nombreuses pour permettre de tester

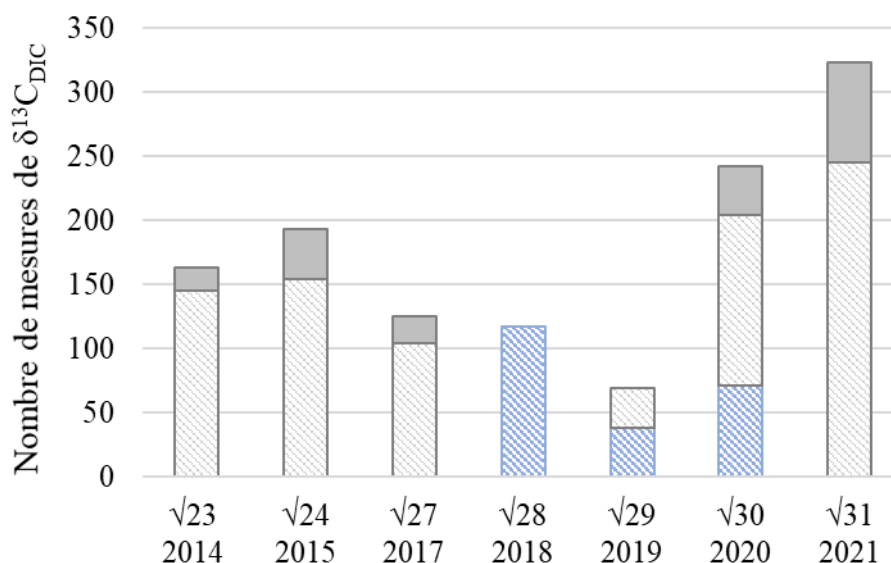
d'autres standards. En effet, d'autres poudres commerciales ayant des valeurs isotopiques différentes et encadrant notre domaine n'étaient disponibles qu'à l'étranger, et les commander et se les faire livrer aurait pris des mois. Par ailleurs, les valeurs isotopiques en carbone de ces poudres ne sont jamais connues à l'achat et il aurait fallu encore plusieurs semaines/mois avant que leurs valeurs aient été mesurées par IRMS, valeurs qui dans certains cas, auraient certainement été hors de la gamme considérée. Pour ces raisons, nous avons décidé de n'utiliser que deux standards (craies naturelles, [2] et [3] dans le Tableau 2.1) pour calibrer nos mesures de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  en ‰ V-PDB (Eq. 2.6).

$$\begin{aligned} \delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} (\text{‰ V-PDB}) &= \delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} \text{ mesuré} \\ &- 0.5 \times \left\{ (\delta^{13}\text{C}_{\text{mesuré}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{théorique}})_{[2]} + (\delta^{13}\text{C}_{\text{mesuré}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{théorique}})_{[3]} \right\} \end{aligned} \quad (2.6)$$

Afin de valider l'utilisation de seulement deux standards pour la calibration de la mesure de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ , une comparaison des valeurs d'échantillons profonds a été réalisée. En effet, dans certaines masses d'eau profondes, le carbone d'origine anthropique n'est pas (ou peu) présent, ainsi l'effet Suess océanique (diminution du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ) n'est pas (ou peu) visible (Eide et al., 2017).

### 2.1.2 Contrôle qualité des données de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$

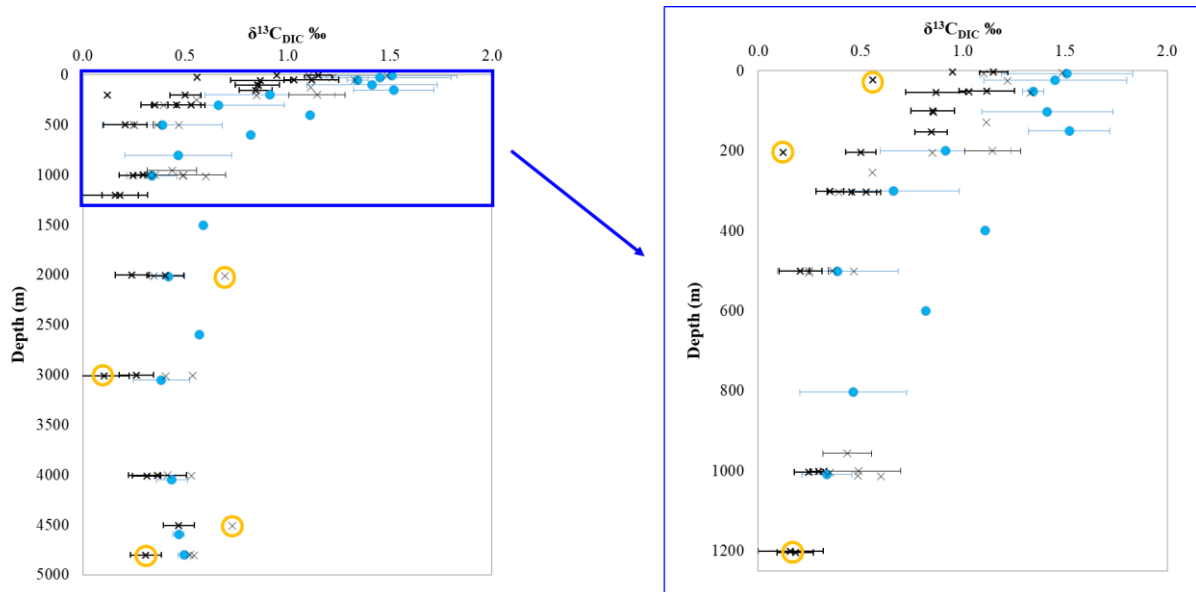
Au cours de ces trois années de thèse, environ 250 échantillons OISO ont pu être analysés à partir du système d'extraction manuel et plus de 1000 échantillons OISO et SURATLANT grâce au système automatique (Fig. 2.5). Ce travail a permis d'augmenter d'environ 45% le jeu de données déjà disponibles des campagnes OISO et de rajouter une campagne SURATLANT. Notons également que c'est au total près de 3000 échantillons qui ont été analysés par la nouvelle méthode sur la période septembre 2021 – septembre 2022.



**Figure 2.5.** Histogramme représentant le nombre de mesures de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ , des échantillons collectés lors des campagnes OISO, effectuées sur la période 2019/2022 à partir du système d'extraction manuel (en bleu) et du système automatique (en gris) pour les données de stations (en hachuré) et de surface (en plein).

Au cours de ma thèse, j'ai effectué un important travail de contrôle de qualité des nouvelles données (issues des campagnes OISO). Premièrement, à partir des données historiques et de campagnes antérieures validées, une moyenne climatologique a été calculée pour chacune des stations ou dans des zones biogéochimiquement homogènes. La comparaison des nouvelles mesures à ces moyennes permet de mettre en avant certaines anomalies (liées à la mesure ou à la variabilité interannuelle). Il faut néanmoins prendre en compte l'effet Suess, qui se manifeste par une diminution du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  dans les couches supérieures de l'océan. Cependant, dans les eaux plus profondes (à partir de 1000-1200m de profondeur), l'effet Suess est bien moins important dans cette région de l'océan Indien sud/Austral (Eide et al., 2017).

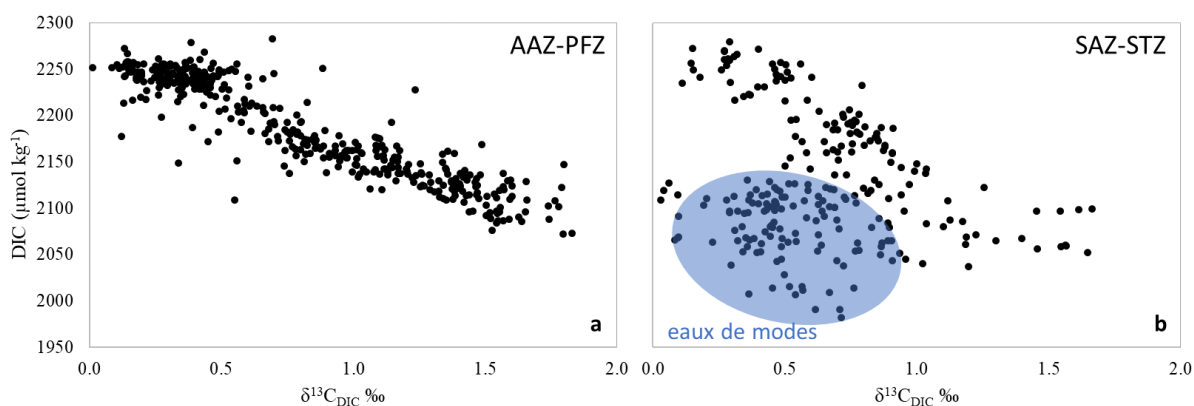
La Figure 2.6, ci-dessous, prend l'exemple de la station O11 localisée à 56.5°S (Fig. 1.7). D'après Eide et al. (2017), à cette latitude du bassin Indien l'effet Suess n'est plus visible entre 1000 m et 4000 m de profondeur. En dessous de ~4000 m, les eaux présentes à cette latitude correspondent aux AABW, qui ont plongé le long du talus Antarctique et ont donc une signature isotopique plus récente et donc un effet Suess visible. Cette comparaison a permis d'identifier plusieurs anomalies (entourées en orange, Fig. 2.6). De plus, selon les masses d'eau, l'effet Suess attendu serait compris entre -0.05 ‰ (sur quelques années) et -0.5 ‰ (sur une vingtaine d'années). Enfin, il existe une variabilité naturelle du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  dans les couches supérieures océaniques, rendant difficile la détection d'anomalies liées à la mesure. Pour cela, la deuxième étape du contrôle qualité des données de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  consiste à les comparer au DIC.



**Figure 2.6.** Distribution verticale du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  (‰) à la station O11, des données moyennes de campagnes antérieures validées : Indigo I (1985) et OISO-1 à OISO-22 (1998-2013) (ronds bleus). Les croix noires représentent les nouvelles données des campagnes présentées dans la Figure 2.5. Les anomalies potentielles sont identifiées par les cercles oranges.

Centrée sur les régions du front polaire et antarctique, la Figure 2.7a affiche une relation linéaire inverse entre le  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  et la concentration du DIC, comme on pouvait s'y attendre. Cette distribution permet d'identifier les *outliers* qui s'en écartent. Les données des régions subantarctique et subtropicale semblent être bien moins organisées (Fig. 2.7b). En effet, plus on remonte vers le nord, moins la relation est linéaire en raison de la présence des eaux modales dont le  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  préformé est différent. On distingue le panache des eaux modales (en bleu) et des eaux profondes (en noir) qui suivent la même distribution linéaire que dans les régions plus au sud. Il est alors plus difficile de statuer sur la qualité des mesures à partir de cette représentation pour les régions du nord de la zone, et notamment dans les couches supérieures (Fig. 2.7b). C'est pour cela que le couplage de ces deux contrôles qualité est important pour la validation des mesures.





**Figure 2.7.** Distribution du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  (‰) en fonction de la concentration en DIC ( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ ). Ces mesures ont été effectuées sur des échantillons de toute la colonne d'eau (a) au sud de  $45^\circ\text{S}$  (zones AAZ et PFZ) et (b) au nord de  $45^\circ\text{S}$  (SAZ et STZ) au cours des campagnes présentées dans la Figure 2.5.

Un troisième contrôle peut être effectué en évaluant les mesures de DIC obtenues simultanément à celles du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ . Même si nous ne pouvons pas utiliser ces valeurs de DIC (qui ne sont pas entièrement calibrées), le profil peut être comparé à celui obtenu par dosage potentiométrique, et si un point s'écarte du profil, un doute porte sur la mesure CRDS de cet échantillon et donc aussi sur la mesure du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  associée.

Ces méthodes de contrôle qualité ont été appliquées à toutes les nouvelles mesures (plus de 1000 données) qui seront disponibles (accompagnées de *quality flag*) dans la base de données SEANOE au printemps 2023.

### 2.1.3 Mesures de l'Alcalinité Totale et du Carbone Total

Le principe de la mesure d' $A_T$  et  $C_T$  repose sur la méthode de dosage potentiométrique proposée par Edmond (1970). Cette méthode consiste à doser l'eau de mer par un acide fort (HCl 0.1 N). Ce dosage, automatisé, est réalisé dans une cellule fermée étanche à l'atmosphère extérieure qui est équipée d'une électrode de mesure et d'une électrode de référence, d'une canule pour l'injection d'acide, d'un piston permettant de compenser l'ajout d'acide dans la cellule, d'un thermomètre et d'un système de remplissage/vidange automatisé. Un circuit d'eau thermostatée par un cryothermostat permet de maintenir l'ensemble du dispositif (cellule de dosage, burette et réserve d'acide) à une température stable (proche de  $20^\circ\text{C}$ ). L'ajout d'acide, par incréments de 0.153 mL, est contrôlé par le système de pilotage développé sous Labview. Après chaque ajout d'acide, le pH diminue (légèrement) ce qui permet la transformation de tous les ions carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) en ions bicarbonates ( $\text{HCO}_3^-$ ), donnant un premier point d'équivalence (Fig. A2.2a). Un deuxième point d'équivalence est obtenu autour de pH 4

permettant la transformation de tous les ions bicarbonates en acide carbonique (Fig. A2.2a). Les concentrations d' $A_T$  et de  $C_T$  sont ensuite calculées en utilisant la méthode non-linéaire de Dickson pour calculer les points équivalent (DOE, 1994), en prenant en compte les autres acides et bases faibles dans l'eau de mer, selon des proportions stœchiométriques à la salinité (en particulier, pour les composés du bore). L'étalonnage et la précision de la mesure sont obtenus en analysant des eaux de mer de références certifiées (CRM Dickson, voir section 2.1.1).

Ce dispositif est déployé à la fois à bord du Marion Dufresne lors des campagnes OISO (mesures discrètes et en continu, depuis 1998) et au SNAPO-CO<sub>2</sub> (Service National d'Analyse des Paramètres Océaniques du CO<sub>2</sub>) basé au LOCEAN. Le SNAPO-CO<sub>2</sub> a été mis en place en 2004 et assure la mesure des concentrations d' $A_T$  et de  $C_T$  d'échantillons d'eau de mer pour la communauté nationale et parfois internationale. Ce service mesure environ 1500 échantillons par an, permettant le maintien de nombreux programmes océanographique à long terme comme SURATLANT.

Jusqu'en 1997, les mesures de  $C_T$  des campagnes SURATLANT étaient réalisées au LDEO (Lamont Doherty Earth Observatory, USA) par une méthode coulométrique décrite dans Chipman et al. (1993). Depuis 2001, les échantillons d' $A_T$  et  $C_T$  sont mesurés simultanément au LOCEAN.

#### 2.1.4 Mesure de la fugacité de CO<sub>2</sub>

Dans la plupart des publications scientifiques sur le CO<sub>2</sub>, les auteurs parlent de pression partielle de CO<sub>2</sub> ( $pCO_2$ ). Or, le CO<sub>2</sub> n'est pas un gaz parfait. Il est donc plus juste et judicieux d'utiliser le terme de fugacité, qui prend en compte le caractère non idéal de la phase gazeuse (Weiss, 1974; DOE, 1994). La  $pCO_2$  dans l'air humide à saturation est définie comme étant le produit de la fraction molaire de CO<sub>2</sub> dans l'air humide par la pression. A une pression égale à 1  $\mu atm$ , la différence entre la fugacité de CO<sub>2</sub> ( $fCO_2$ ) et la  $pCO_2$  est de 0.3 %. Cela montre que, dans les faits, parler de pression partielle ou de fugacité de CO<sub>2</sub> revient presque au même.

Sur le Marion Dufresne est déployé un dispositif permettant la mesure de la  $fCO_2$  océanique de surface (~5m de profondeur) et atmosphérique (~10m au-dessus de l'eau). Cette mesure utilise une technique d'absorption infrarouge décrite par Takahashi (1961) et adaptée au système actuel par Poisson et al. (1993) puis Metzl et al. (1995, 1999). Le système, automatisé, se compose d'une cellule d'équilibration de type « couche mince » thermostatée et d'un analyseur infrarouge non dispersif (NDIR ; Siemens ULTRAMAT 5F ou 6F). La mesure est réalisée sur un flux d'air en circuit fermé, qui s'est équilibré avec l'échantillon d'eau de mer, et qui est séché à l'aide d'un piège à froid (pour éliminer un biais de la mesure pour les molécules d'eau qui absorbent aussi dans l'infrarouge).

Des mesures d'étalons sont réalisées toutes les cinq à sept heures afin de corriger la dérive de la mesure liée au changement de température ambiante et de pression atmosphérique le long du trajet du bateau. Pour cela, un jeu de trois bouteilles de gaz étalon (mélange d'air et de CO<sub>2</sub>) est utilisé. Leurs concentrations en CO<sub>2</sub> (connues avec précision) sont généralement autour de 270 ppm (étalon bas), 350 ppm (étalon intermédiaire) et 480 ppm (étalon haut). Les limites sont choisies afin d'encadrer la gamme de valeur des eaux rencontrées dans l'océan Indien sud et Austral. Ces gaz étalons sont analysés au LSCE (Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement) en début et fin d'utilisation.

Les mesures brutes sont corrigées de la pression de vapeur d'eau dans les pièges (Weiss and Price, 1980) et de la différence de température entre l'équilibrateur et la surface de la mer (utilisation des polynômes de Copin-Montegut (1988, 1989) basée sur les constantes de dissociation de l'acide carbonique dans l'eau de mer).

### **2.1.5 Autres mesures hydrologiques et biogéochimiques**

Cette section regroupe toutes les autres méthodes d'analyse des paramètres physiques et biogéochimiques à l'issue des campagnes OISO et SURATLANT.

Les valeurs de salinité sont contrôlées par des mesures à terre (au MFRI et au LOCEAN), à l'aide d'un salinomètre Guidline AUTOSAL ou PORTASAL dont l'erreur associée à la mesure est de 0.005. Les données d'oxygène (OISO) sont également calibrées à partir des mesures d'échantillons recueillis dans les bouteilles Niskin. Ceux-ci ont été analysés à bord selon la méthode de Winkler (Carpenter, 1965) en utilisant un titrateur METTLER et des étalons certifiés d'iodate fournis par OSIL.

Pour les campagnes OISO, les échantillons destinés à l'analyse des nutriments ont été filtrés (0.2µm) et soit empoisonnés avec du chlorure mercurique (HgCl<sub>2</sub>) et conservés au froid (NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, Si(OH)<sub>4</sub>), soit congelés à -80°C (PO<sub>4</sub>). Les nitrates, nitrites et l'acide silicique ont été analysés à bord du Marion Dufresne ou au LOCEAN par colorimétrie à l'aide d'un auto-analyseur (Bran+Luebbe) selon la méthode de Tréguer and Le Corre (1975) jusqu'en 2009 puis selon la méthode de Coverly et al. (2009). L'incertitude de ces mesures est de l'ordre de 0.1 µmol kg<sup>-1</sup>. Les échantillons de phosphates, prélevés uniquement lors de certaines campagnes, ont été analysés à bord ou au LOCEAN à l'aide d'un spectromètre selon la méthode de Murphy and Riley (1962) révisée par Strickland and Parsons (1972), avec une incertitude de 0.02 µmol kg<sup>-1</sup>. Pour les campagnes SURATLANT, les échantillons pour la mesure des concentrations en sels nutritifs sont congelés à -20°C et mesurés au MFRI à partir de 2001, selon une méthode de colorimétrie décrite par Olafsson et al. (2010) avec une précision de 0.2 µmol L<sup>-1</sup> pour les nitrates et l'acide silicique et de 0.3 µmol L<sup>-1</sup> pour les phosphates.

## 2.2 Méthodes de calculs

### 2.2.1 Résolution du système des carbonates

Les paramètres du système des carbonates (détaillés en Annexe 2) ne sont pas tous mesurés. En revanche, l'utilisation de quatre variables opérationnelles : l'Alcalinité Totale ( $A_T$ ), le Carbone Total ( $C_T$ , aussi appelé carbone inorganique dissous), la fugacité de  $CO_2$  ( $fCO_2$ ) et le potentiel Hydrogène (pH), permet de définir l'état du système des carbonates océaniques. En fait, seulement deux de ces variables suffisent à obtenir une description complète du système, ainsi que l'utilisation de paramètres physiques (température, salinité et pression) et des concentrations en sels nutritifs (phosphates et acide silicique). L'étude de Millero (1995) a montré que selon le couple du système des carbonates utilisé, l'erreur sur les paramètres calculés peut être importante (Tableau 2.2).

**Tableau 2.2.** Erreurs probables estimées dans le calcul des paramètres du système des carbonates avec l'utilisation des différents couples de mesures (d'après Millero, 1995). Ces erreurs supposent que seules les constantes d'équilibre utilisées sont parfaitement connues. Dans cette thèse, j'ai disposé de mesures d' $A_T$ , de  $C_T$  et de  $fCO_2$ .

| Couple        | $\Delta pH$  | $\Delta fCO_2$ | $\Delta C_T$ | $\Delta A_T$ |
|---------------|--------------|----------------|--------------|--------------|
| $A_T / C_T$   | $\pm 0.0062$ | $\pm 5.7$      |              |              |
| $A_T / fCO_2$ | $\pm 0.0026$ |                | $\pm 3.2$    |              |
| $A_T / pH$    |              | $\pm 2.1$      | $\pm 3.8$    |              |
| $C_T / fCO_2$ | $\pm 0.0025$ |                |              | $\pm 3.4$    |
| $C_T / pH$    |              | $\pm 1.8$      |              | $\pm 2.7$    |
| $fCO_2 / pH$  |              |                | $\pm 18$     | $\pm 24$     |

La résolution du système des carbonates nécessite l'utilisation de constantes d'équilibre. De nombreuses valeurs de celles-ci sont disponibles dans la littérature et sont basées sur des mesures de  $K_1$  et  $K_2$  réalisées dans de l'eau de mer naturelle (Mehrbach et al., 1973; Mojica-Prieto and Millero, 2002; Millero et al., 2006) ou artificielle (Hansson, 1973; Goyet and Poisson, 1989; Roy et al., 1993). Mais l'étude de Millero (2007) a montré que ces constantes donnent des résultats variables en raison des différentes gammes de températures et de salinités utilisées. Pour cela, au cours de ce travail de thèse, l'utilisation des constantes de dissociation  $K_1$  et  $K_2$  définies par Mehrbach et al. (1973) et revues par Dickson and Millero (1987)

ont été utilisées afin d'être homogène entre les deux régions d'études. De plus, ce sont les constantes qui ont été le plus employées dans les publications de la communauté scientifique, ce qui permet une meilleure comparaison de nos résultats avec d'autres régions ou d'autres périodes.

Les paramètres du système des carbonates ont pu être calculés à l'aide du programme CO<sub>2</sub>SYS développé par Lewis et al. (1998) et transcrit sous le logiciel de calcul Matlab par van Heuven et al. (2011), qui intègre depuis quelques années la propagation des erreurs de mesure (Orr et al., 2018).

---

Il existe deux types de méthodes permettant de quantifier l'accumulation de carbone anthropique à partir d'observations : les méthodes permettant de calculer la concentration totale (depuis le début de l'ère industrielle) basées sur des mesures de C<sub>T</sub> (e.g. C<sup>0</sup>, C\* ou TrOCA) ou de traceurs transitoires (données non disponibles pour cette thèse, e.g. TTD, Waugh et al., 2006) et une méthode permettant seulement d'évaluer le changement anthropique entre deux périodes d'observation (eMLR, *extended Multi Linear Regression*).

### 2.2.2 Méthodes de calcul de la concentration de carbone anthropique

Avec l'acquisition des données des campagnes GEOSECS à la fin des années 1970, la communauté scientifique a pu disposer de mesures biogéochimiques suffisamment précises pour pouvoir séparer la part anthropique du carbone total. En effet, le carbone anthropique représente moins de 5% du carbone total inorganique des océans.

Le carbone anthropique océanique peut être défini comme le carbone qui a été ajouté dans les océans depuis le début de l'ère industrielle (au milieu du XIX<sup>ème</sup> siècle), sous l'effet des émissions de CO<sub>2</sub> liées aux activités humaines. La plupart des méthodes d'estimation du carbone anthropique font l'hypothèse que les autres paramètres du système (monoxyde d'azote, par exemple...) sont stationnaires et que les actions humaines n'ont pas eu d'impact direct sur celles-ci. Or on sait cette hypothèse fautive, puisque par exemple, pour l'azote il existe des dépôts continentaux d'origines industrielles ou agricoles.

La première méthode, dite de « back-calculation », publiée indépendamment par Brewer (1978) et Chen and Millero (1979) et testée dans différentes régions océaniques (Chen, 1982; Poisson and Chen, 1987), a démontré qu'il était possible de quantifier l'accumulation de carbone anthropique dans l'océan en se basant uniquement sur des données *in-situ* (Chen, 1993). Ce n'est que dans les années 1990, avec l'acquisition d'un nouveau jeu de données global de plus haute précision (programme WOCE) que cette première méthode, appelée méthode de Chen ou du carbone préformé (C<sup>0</sup>) fut utilisée plus largement (e.g. Körtzinger et al., 1998; Hoppema et al., 2001). Parallèlement, une version modifiée de cette première méthode, la méthode de Gruber ou du  $\Delta C^*$  fut publiée (Gruber et al., 1996). Plus récemment,

dans les années 2000, d'autres méthodes directes ont été développées comme par exemple la méthode TrOCA (Touratier and Goyet, 2004a).

Dans cette thèse, la méthode de back-calculation historique : la méthode de Chen, et une deuxième méthode directe : la méthode TrOCA, ont été utilisées pour calculer la part anthropique du carbone total, et les résultats ont été comparés.

### Méthode de Chen ( $C^0$ )

La méthode du carbone préformé, dite de « back-calculation » consiste à évaluer la part de  $C_T$  d'origine naturel (non anthropique,  $C_{nat}$ ) dans les mesures de  $C_T$  de manière à en déduire la part de carbone d'origine anthropique ( $C_{ant} = C_T - C_{nat}$ ). Les concentrations de  $C_T$  mesurées dans l'océan intérieur résultent principalement du transport par la dynamique océanique des eaux de surface en contact avec l'atmosphère qui ont, au moment où elles quittent le contact avec l'atmosphère, une concentration en  $C_T$  appelée carbone préformé ( $C^0$ ), et du carbone inorganique dissous généré *in-situ* par des processus biologiques (contribution biologique,  $C_{bio}$ ). Le carbone préformé est composé d'une partie naturelle (carbone préformé préindustriel,  $C^{0,PI}$ ) et d'une partie anthropique issue de la dissolution du  $CO_2$  atmosphérique ( $C_{ant}$ ). Ainsi, le carbone anthropique dans l'océan intérieur peut être calculé à partir des mesures de  $C_T$  corrigées de leurs composantes naturelles ( $C_{bio}$  et  $C^{0,PI}$ ) selon l'équation (2.7), qui est la formule générale de la technique de « back-calculation ».

$$C_{ant} = C_T - C_{bio} - C^{0,PI} \quad (2.7)$$

En dehors de la couche productive de surface, les variations de  $C_T$  induites par l'activité biologique sont contrôlées par la dissolution des carbonates et la reminéralisation de la matière organique (Eq. 2.8).

$$C_{bio} = C_{carb} + C_{soft} \quad (2.8)$$

Les composantes biologiques (Eq. 2.9 et 2.10) peuvent être déterminées à partir de mesures d'alcalinité totale ( $A_T$ ), d'oxygène dissous ( $O_2$ ) et des rapports molaires  $C/O_2$  et  $N/O_2$  de Körtzinger et al. (2001) afin d'être cohérent avec la méthode TrOCA.

$$C_{carb} = 0.5 \left\{ (A_T - A_T^0) - \left( \frac{N}{O_2} AOU \right) \right\} \quad (2.9)$$

$$C_{soft} = - \frac{C}{O_2} AOU \quad (2.10)$$

Deux autres termes sont introduits : l'alcalinité préformée ( $A_T^0$ ) et l'utilisation apparente d'oxygène (*Apparent Oxygen Utilization*, AOU).

Le terme  $A_T^0$  est déduit d'une relation multiparamétrique observée dans les eaux de surface hivernales (au moment de leur formation). Des études ont montré que l' $A_T$  des eaux de surface varie en relation

avec d'autres traceurs océaniques tels que la température, la salinité et les sels nutritifs (Poisson and Chen, 1987; Körtzinger et al., 1998). Il est alors possible d'estimer  $A_T^0$  en faisant l'hypothèse que la relation liant  $A_T$  aux autres traceurs océaniques ne change pas au cours du temps. Il faut donc considérer que  $A_T$  ne varie pas avec l'invasion du  $CO_2$  anthropique. Or il est connu que l'ajout de  $CO_2$  modifie l'équilibre chimique des carbonates et engendre une acidification des eaux de surface et une modification de  $A_T$ . Néanmoins cet effet est encore négligeable puisque les mesures de celle-ci n'indiquent pas de tendances systématiques au cours des dernières décennies (e.g. Leseurre et al., 2020, 2022).

D'autre part, comme l'échange air-mer d'oxygène est très rapide, les eaux de surface en contact avec l'atmosphère sont généralement proches du niveau de saturation en oxygène et dans ce cas l'oxygène préformé correspond à l'oxygène à saturation (à l'exception des zones couvertes de glace et des zones de convection profonde comme en mer du Labrador). Le terme AOU, représentant la différence entre l'oxygène à saturation (qui dépend de la température des eaux) et l'oxygène mesuré, est ainsi introduit.

Enfin, le terme préindustriel  $C^{0,PI}$  peut être calculé dans une eau formée avant la révolution industrielle qui ne contient donc pas de carbone anthropique (où  $C_T = C_{bio} + C^{0,PI}$ ). Plus de détails sur la paramétrisation des termes  $C^{0,PI}$  et  $A_T^0$  sont disponibles dans Lo Monaco et al. (2005a,b).

### Méthode TrOCA

La méthode développée par Touratier and Goyet (2004b) repose sur le traceur quasi-conservatif TrOCA (Traceur combinant Oxygène, Carbone inorganique dissous et Alcalinité ; Touratier and Goyet (2004a) ; Eq. 2.11). Ce traceur utilise les rapports molaires de Körtzinger et al. (2001), mis en jeu dans les processus de dissolution des carbonates et de reminéralisation de la matière organique. TrOCA est un traceur idéal de la quantification de la pénétration du carbone anthropique dans l'océan car il contient une information spatiale liée à l'origine des masses d'eau et une information temporelle liée à l'invasion du carbone anthropique. Touratier et Goyet (2004a) ont montré qu'il existe une bonne relation entre la distribution de TrOCA dans l'océan et la température potentielle ( $\theta$ ). Ceci les a amenés à proposer une relation pour prédire la valeur préindustrielle de TrOCA, appelée  $TrOCA^0$  (Eq. 2.12), à partir des données de  $A_T$  et  $\theta$  des eaux profondes formées avant la révolution industrielle et donc sans signature anthropique. L'accumulation de carbone anthropique ( $C_{ant}$ , Eq. 2.13) peut être déduite de l'augmentation de TrOCA depuis l'ère préindustrielle. Les coefficients utilisés dans les équations 2.11, 2.12 et 2.13 ont été revus par Touratier et al. (2007) et sont :  $a = 1.279$  ;  $b = 7.511$  ;  $c = -1.087 \cdot 10^{-2}$  ;  $d = -7.81 \cdot 10^5$ .

$$TrOCA = O_2 + a (DIC - 0.5 A_T) \quad (2.11)$$

$$TrOCA^0 = \exp \left\{ b + (c \theta) + \left( \frac{d}{A_T^2} \right) \right\} \quad (2.12)$$

$$C_{ant} = \frac{TrOCA - TrOCA^0}{a} \quad (2.13)$$

### 2.2.3 Méthode de Régression Linéaire Multiple étendue (eMLR)

#### Principe de la méthode

Au milieu des années 1990, Wallace, (1995) introduit une nouvelle méthode de régression multilinéaire (MLR) permettant de comparer un jeu de données récent à un jeu de données plus ancien à partir d'une seule équation prédictive estimée sur l'un des jeux de données puis appliquée sur l'autre. Afin de décrire la variabilité spatiale du paramètre prédit (DIC ou  $\delta^{13}C_{DIC}$ ), cette méthode utilise une sélection de paramètres physiques et biogéochimiques indépendants et représentatifs des processus naturels mis en jeu au sein des masses d'eau étudiées.

Cette méthode suppose que la relation naturelle reliant les paramètres sélectionnés (les prédicteurs, X) aux paramètres prédits (Y) n'évolue pas sur la période d'étude (une vingtaine d'années dans le cadre de cette thèse), ce qui signifie que l'évolution temporelle des prédicteurs doit être négligeable et indépendante des variations anthropiques. Cependant, de telles variations peuvent exister, par exemple pour la température, ce qui peut induire une erreur s'ajoutant aux erreurs susceptibles d'être introduites dans le modèle, dues à l'échantillonnage ou aux incertitudes des mesures.

Pour diminuer la propagation de ces erreurs, une extension de la MLR (eMLR) a été introduite par Sonnerup et al. (2000), puis revue par Friis et al. (2005). Cette méthode est cette fois-ci basée sur l'estimation de deux équations prédictives à partir de deux jeux de données indépendants collectés à plusieurs années d'écart (Eq. 2.14 pour la première période et Eq. 2.15 pour la deuxième période).

$$Y_1 = b_{0,1} + b_{1,1}X_{1,1} + b_{2,1}X_{2,1} + [\dots] + b_{n,1}X_{n,1} \quad (2.14)$$

$$Y_2 = b_{0,2} + b_{1,2}X_{1,2} + b_{2,2}X_{2,2} + [\dots] + b_{n,2}X_{n,2} \quad (2.15)$$

où Y correspond au paramètre prédit,  $b_{0,i}$  est la constante de régression pour la période i (c'est-à-dire l'ordonnée à l'origine) ; n représente le nombre de paramètres prédictifs X, et  $b_{n,i}$  le coefficient de régression associé à chacun de ces paramètres.

La différence des coefficients de régression est ensuite appliquée sur l'un ou l'autre des jeux de données (Eq. 2.16) pour exprimer l'évolution non naturelle du paramètre prédit ( $\Delta Y^{eMLR}$ ).

$$\Delta Y^{eMLR} = (b_{0,2} - b_{0,1}) + (b_{1,2} - b_{1,1})X_{1,i} + (b_{2,2} - b_{2,1})X_{2,i} + [\dots] + (b_{n,2} - b_{n,1})X_{n,i} \quad (Eq. 2.16)$$



Ces modèles de régressions ont été calculé sur Matlab à partir de la fonction *regress* (*Statistic Toolbox*). Pour cette thèse, j'ai adapté à mes données le script fourni par Virginie Racapé (disponible en Annexe 4 de sa thèse, V. Racapé 2013).

### **Choix des prédicteurs**

Le choix des prédicteurs est une étape très importante dans l'estimation du signal anthropique. En effet, ils permettent la meilleure description du système en sélectionnant des paramètres affectés par les processus qui influencent le plus le paramètre prédit dans la région considérée. Selon la région d'étude et les masses d'eaux étudiées, les prédicteurs utilisés ne sont pas nécessairement les mêmes. En effet, les processus majeurs ne sont pas toujours les mêmes, et la disponibilité des paramètres peut varier.

Dans cette thèse, la méthode eMLR est utilisée pour évaluer conjointement l'évolution anthropique du DIC et du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ , qui sont les deux paramètres prédits (Y dans les Equations 2.14, 2.15, 2.16). Friis et al. (2005) ont montré que les processus pouvant modifier la concentration en DIC (et sa composition isotopique) seraient : (1) la thermodynamique du système des carbonates (incluant la solubilité du  $\text{CO}_2$  et l'effet tampon), (2) la stœchiométrie des processus biologiques (Brewer, 1978; Chen and Millero, 1979) comme la reminéralisation et la dissolution des carbonates, et (3) le mélange des masses d'eau. Dans les deux régions d'étude (Atlantique Nord et, Indien Sud et Austral), au vu des données disponibles, les prédicteurs peuvent être choisis parmi deux paramètres physiques (la température potentielle  $\theta$  et la salinité S) et six paramètres biogéochimiques (l'alcalinité  $A_T$ , l'oxygène  $\text{O}_2$ , l'AOU et les concentrations en nitrates  $\text{NO}_3$ , acide silicique  $\text{Si}(\text{OH})_4$  et en phosphates  $\text{PO}_4$ ). Le dernier paramètre biogéochimique,  $\text{PO}_4$ , est seulement disponible dans l'Atlantique Nord. On notera également que  $\text{O}_2$  et AOU ne doivent pas être employés pour les couches de surface en raison de l'échange gazeux air-mer (dynamique différente pour  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  et  $^{13}\text{CO}_2$ ). Les caractéristiques des différents prédicteurs sont données dans le Tableau 2.3. Les différents tests réalisés pour le choix des paramètres prédictifs sont détaillés en Annexe 3 pour le secteur Indien de l'océan Austral.

**Tableau 2.3.** Liste des prédictors océanographiques utilisés et leurs caractéristiques en tant que traceur.

| Prédicteurs                        | Définition                      | Caractéristique  |
|------------------------------------|---------------------------------|--|
| $\theta$                           | Temperature potentielle         | Caractérisent les masses d'eaux et leurs mélanges  |
| S                                  | Salinité                        | Caractérise la pompe organique   |
| $\text{Si(OH)}_4$                  | Acide Silicique                 | → Utilisé par les organismes photosynthétiques siliceux (ex : les diatomées), produit de la dissolution de leurs test  |
| $A_T$                              | Alcalinité Totale               | → Sensible aux mécanismes de formation/dissolution du carbonate de calcium (organismes calcifiants, ex : coccolithophoridés)                                       |
| AOU                                | Utilisation Apparente d'Oxygène | Exprime le déficit en oxygène dissous dans l'océan intérieur (sous la couche de mélange), dû à la reminéralisation (oxydation microbienne de la matière organique) |
| $\text{NO}_3^- / \text{PO}_4^{3-}$ | Nitrate / Phosphate             | → Utilisé par tous les organismes photosynthétiques, produit de la reminéralisation  |
| $\text{O}_2$                       | Oxygène dessous                 | Caractérise la reminéralisation et la ventilation des masses d'eaux  |

## Chapitre 3. Le Gyre Subpolaire Nord-Atlantique

### Sommaire

---

|            |   |            |
|------------|---|------------|
| <b>3.1</b> | <b>Avant-propos.....</b>  | <b>83</b>  |
| <b>3.2</b> | <b>Variabilité du système des carbonates dans les eaux de surface du NASPG (1993-2017) .....</b>  | <b>84</b>  |
| 3.2.1      | Résumé en français .....  | 84         |
| 3.2.2      | Article (publié en 2020).....   | 85         |
| 3.2.3      | Supplément de l'article (publié en 2020).....   | 118        |
| <b>3.3</b> | <b>Etude de la variabilité du DIC et du <math>\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}</math> dans les eaux de surface du NASPG (2005-2019) .....</b> | <b>121</b> |
| 3.3.1      | Variabilité saisonnière .....   | 121        |
| 3.3.2      | Evolution décennale.....  | 123        |
| 3.3.3      | Estimation du signal anthropique .....  | 126        |

### 3.1 Avant-propos

L'océan Atlantique Nord est l'un des plus intenses puits de CO<sub>2</sub> naturel (Takahashi et al., 2009) et anthropique (e.g. Sabine et al., 2004; Khatiwala et al., 2013; Gruber et al., 2019). Bien que de nombreuses études aient été menées dans cette région pour comprendre les variations saisonnières et multi-décennales du puits de CO<sub>2</sub>, des questions sur le contrôle et la variabilité de ce puits à plus fines échelles subsistent encore (e.g., Schuster et al., 2013). Au travers des campagnes d'opportunités SURATLANT, nous apportons notre contribution à ces questions dans la région du NASPG. Les études de Corbière et al. (2007) et Metzl et al. (2010) ont déjà estimé les variations saisonnières, interannuelles et décennales de fCO<sub>2</sub> en été et en hiver jusqu'en 2008. Reverdin et al. (2018) ont ensuite présenté le jeu de données jusqu'en 2017 et établi les premières tendances de fCO<sub>2</sub> et de pH sur 24 ans.

Dans ce contexte, l'objectif de la première partie de ce chapitre est d'estimer les tendances de fCO<sub>2</sub> et de pH dans les eaux de surface du NASPG en été et en hiver sur la période 1993-2017. L'échantillonnage de surface régulier depuis 1993 a permis de décrire l'évolution saisonnière, spatiale et décennale des propriétés physiques (température et salinité) et des paramètres du système des carbonates (alcalinité totale et carbone total), et d'évaluer les mécanismes responsables de l'évolution de la fCO<sub>2</sub> et du pH. Dans une seconde partie, l'évolution temporelle de la composition isotopique du DIC ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ) sera présentée sur la période 2005-2019. Le couplage du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  et du DIC apportera une contrainte supplémentaire pour séparer la variabilité naturelle ou induite par le changement climatique du signal lié à la pénétration du carbone anthropique au travers de l'approche eMLR. En effet, comme le jeu de donnée SURATLANT ne dispose pas de mesures d'oxygène et est un échantillonnage de surface, il ne peut être utilisé pour le calcul de la concentration de carbone anthropique à partir des méthodes de back-calculation (qui s'effectue uniquement sous la couche de surface, en raison des échanges air-mer et de la variabilité des processus biologique en surface).

Les premiers travaux présentés dans ce chapitre (Section 3.2.2) sont publiés dans la revue *Biogeosciences* et écrits en anglais. Les informations supplémentaires associées à cet article sont disponibles dans la Section 3.2.3 de ce chapitre (également publiées dans la revue *Biogeosciences* en anglais). En revanche, la partie sur le couplage du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  et du DIC (Section 3.3) est nouvelle et rédigée en français.

## 3.2 Variabilité du système des carbonates dans les eaux de surface du NASPG (1993-2017)

### 3.2.1 Résumé en français

L'Atlantique Nord est l'un des principaux puits océaniques de CO<sub>2</sub> atmosphérique naturel et anthropique. Compte tenu de la variabilité de la circulation, des processus convectifs ou du réchauffement-refroidissement reconnus dans les hautes latitudes de cette région, une meilleure compréhension de la variabilité temporelle du puits de CO<sub>2</sub> et de l'acidification associée, nécessite un examen attentif des observations saisonnières, interannuelles et multidécennales. Dans cette étude, nous examinons l'évolution de l'absorption de CO<sub>2</sub> et de l'acidification dans le gyre subpolaire de l'Atlantique Nord (50-54°N) en utilisant des observations répétées, recueillies au cours des trois dernières décennies dans le cadre du service d'observation à long terme SURATLANT (SURveillance de l'ATLANTique). Sur l'ensemble de la période (1993-2017), le pH diminue ( $-0.0017 \text{ an}^{-1}$ ) et la fugacité de CO<sub>2</sub> (fCO<sub>2</sub>) augmente ( $+1.70 \mu\text{atm an}^{-1}$ ). La tendance de la fCO<sub>2</sub> dans les eaux de surface est légèrement inférieure au taux atmosphérique ( $+1.96 \mu\text{atm an}^{-1}$ ). Ceci est principalement dû à l'augmentation du carbone inorganique dissous (DIC), qui est associé au signal anthropique. Cependant, sur des périodes plus courtes (4-10 ans) et en fonction de la saison, nous détectons une variabilité significative qui est analysée plus en détail dans cette étude. Les données obtenues entre 1993 et 1997 suggèrent une augmentation rapide de la fCO<sub>2</sub> en été (jusqu'à  $+14 \mu\text{atm an}^{-1}$ ) qui a été entraînée par un réchauffement significatif et une augmentation du DIC pendant cette courte période. Des tendances similaires d'augmentation de la fCO<sub>2</sub> sont observées entre 2001 et 2007, tant en été qu'en hiver, mais, en l'absence de réchauffement significatif, ces tendances s'expliquent principalement par une augmentation du DIC et une diminution de l'alcalinité. Ceci conduit également à une diminution du pH mais avec des tendances plus contrastées selon les régions et les saisons (entre  $-0.006$  et  $-0.013 \text{ an}^{-1}$ ). A l'inverse, les données obtenues au cours de la dernière décennie (2008-2017) en été montrent un refroidissement des eaux de surface et une augmentation de l'alcalinité, conduisant à une forte diminution de la fCO<sub>2</sub> de surface (entre  $-4.4$  et  $-2.3 \mu\text{atm an}^{-1}$ ; c'est-à-dire que le puits de CO<sub>2</sub> océanique augmente). De manière surprenante, pendant l'été, le pH augmente jusqu'à  $+0.0052 \text{ an}^{-1}$  dans le sud du gyre subpolaire. Dans l'ensemble, nos résultats montrent qu'outre l'accumulation de CO<sub>2</sub> anthropique, les changements temporels de l'absorption de CO<sub>2</sub> et de l'acidification des eaux de surface dans le gyre subpolaire de l'Atlantique Nord présentent une variabilité pluriannuelle importante, qui n'est pas clairement directement associée à l'oscillation de l'Atlantique Nord (NAO). Avec une telle variabilité, il est incertain de prévoir l'évolution à court terme des flux de CO<sub>2</sub> air-mer et du pH dans cette région. Il est donc fortement recommandé de maintenir des observations à long terme pour surveiller ces propriétés au cours de la prochaine décennie.

3.2.2 Article (publié en 2020)

---

**Ocean carbonate system variability in the North Atlantic  
Subpolar surface water (1993 – 2017)**

Coraline Leseurre<sup>1</sup>, Claire Lo Monaco<sup>1</sup>, Gilles Reverdin<sup>1</sup>, Nicolas Metzl<sup>1</sup>,  
Jonathan Fin<sup>1</sup>, Solveig Olafsdottir<sup>2</sup> and Virginie Racapé<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire d'Océanographie et du Climat : Expérimentation et Approches Numériques (LOCEAN-IPSL), Sorbonne Université-CNRS-IRD-MNHN, Paris, 75005, France

<sup>2</sup> Marine and Freshwater Research Institute (MFRI), Reykjavik, Iceland

<sup>3</sup> Laboratoire d'Océanographie Physique et Spatiale (LOPS), CNRS-IFREMER-IRD-UBO, Plouzané, 29280, France

---

Publié dans *Biogeosciences* en mai 2020.

**Citation.**

Leseurre, C., Lo Monaco, C., Reverdin, G., Metzl, N., Fin, J., Olafsdottir, S., and Racapé, V.: Ocean carbonate system variability in the North Atlantic Subpolar surface water (1993-2017), *Biogeosciences*, 17, 2553-2577, <https://doi.org/10.5194/bg-17-2553-2020>, 2020.

**Abstract.**

The North Atlantic is one of the major oceans sinks for natural and anthropogenic atmospheric CO<sub>2</sub>. Given the variability of the circulation, convective processes or warming–cooling recognized in the high latitudes in this region, a better understanding of the CO<sub>2</sub> sink temporal variability and associated acidification needs a close inspection of seasonal, interannual to multidecadal observations. In this study, we investigate the evolution of CO<sub>2</sub> uptake and ocean acidification in the North Atlantic Subpolar Gyre (50–64°N) using repeated observations collected over the last 3 decades in the framework of the long-term monitoring program SURATLANT (SURveillance de l'ATLANTique). Over the full period (1993–2017) pH decreases ( $-0.0017 \text{ yr}^{-1}$ ) and fugacity of CO<sub>2</sub> (fCO<sub>2</sub>) increases ( $+1.70 \text{ } \mu\text{atm yr}^{-1}$ ). The trend of fCO<sub>2</sub> in surface water is slightly less than the atmospheric rate ( $+1.96 \text{ } \mu\text{atm yr}^{-1}$ ). This is mainly due to dissolved inorganic carbon (DIC) increase associated with the anthropogenic signal. However, over shorter periods (4–10 years) and depending on the season, we detect significant variability investigated in more detail in this study. Data obtained between 1993 and 1997 suggest a rapid increase in fCO<sub>2</sub> in summer (up to  $+14 \text{ } \mu\text{atm yr}^{-1}$ ) that was driven by a significant warming and an increase in DIC for a short period. Similar fCO<sub>2</sub> trends are observed between 2001 and 2007 during both summer and winter, but, without significant warming detected, these trends are mainly explained by an increase in DIC and a decrease in alkalinity. This also leads to a pH decrease but with contrasting trends depending on the region and season (between  $-0.006$  and  $-0.013 \text{ yr}^{-1}$ ). Conversely, data obtained during the last decade (2008–2017) in summer show a cooling of surface waters and an increase in alkalinity, leading to a strong decrease in surface fCO<sub>2</sub> (between  $-4.4$  and  $-2.3 \text{ } \mu\text{atm yr}^{-1}$ ; i.e., the ocean CO<sub>2</sub> sink increases). Surprisingly, during summer, pH increases up to  $+0.0052 \text{ yr}^{-1}$  in the southern subpolar gyre. Overall, our results show that, in addition to the accumulation of anthropogenic CO<sub>2</sub>, the temporal changes in the uptake of CO<sub>2</sub> and ocean acidification in the North Atlantic Subpolar Gyre present significant multiannual variability, not clearly directly associated with the North Atlantic Oscillation (NAO). With such variability it is uncertain to predict the near-future evolution of air–sea CO<sub>2</sub> fluxes and pH in this region. Thus, it is highly recommended to maintain long-term observations to monitor these properties in the next decade.

## 1 Introduction

The ocean plays an important role in climate regulation by absorbing between one-quarter and one-third of anthropogenic carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) emitted to the atmosphere (Le Quéré et al., 2018; Gruber et al., 2019a). The North Atlantic (NA) is one of the strongest oceans sinks for natural (Takahashi et al., 2009) and anthropogenic atmospheric CO<sub>2</sub> (Sabine et al., 2004; Pérez et al., 2008; Khatiwala et al., 2013). Although many observational studies were conducted in the NA to evaluate how the CO<sub>2</sub> sink varies from seasonal to multi-decadal scales and modeling studies attempted to reproduce the observed changes, there are still open questions regarding the processes that control the contemporary CO<sub>2</sub> sink variability in this region (e.g., Schuster et al., 2013, for a synthesis). The uptake of CO<sub>2</sub> in the NA is mainly due to extensive biological activity during spring–summer and considerable heat loss during winter, both processes being subject to significant spatiotemporal variability related to climate mode such as the North Atlantic Oscillation (NAO) and the Atlantic Multidecadal Variability (AMV), also called the Atlantic Multidecadal Oscillation (AMO). The recent decades have indeed witnessed large variations in the NAO index (Hurrell index, 2013), which displayed strong positive values in the early 1990s, tended to be positive from 1996 to the early 2000, and was then more neutral, albeit with extreme anomalies, such as the negative 2010 event, until again witnessing large positive anomalies in the mid-2010s. The NA has also been at the core of large decadal to multi-decadal variability of the AMV with a positive peak by the mid-2000s and a decrease since then (Robson et al., 2018). In the North Atlantic Subpolar Gyre (NASPG, around 50–60°N) where the oceanic CO<sub>2</sub> sink is particularly strong (e.g., Watson et al., 2009), recent years in the mid-2010s have also witnessed particularly large negative surface temperature anomalies (Josey et al., 2018) and an extreme freshening (Holliday et al., 2020). Associated changes in the ocean circulation and water masses in the NASPG are for example presented in Chafik et al. (2014, 2019), Desbruyères et al. (2015) and Nigam et al. (2018). These physical processes linked to the NAO and/or AMV directly impact the sea surface fCO<sub>2</sub> and air–sea CO<sub>2</sub> fluxes through warming–cooling or deeper convection as this has been observed in the NASPG for specific periods (Corbière et al., 2007; Fröb et al., 2019). However, a direct link of the CO<sub>2</sub> uptake variability with the NAO depends on the period investigated, and this is not always clearly revealed from observations (Metzl et al., 2010; Schuster et al., 2013).

Ocean models and Earth system models (ESMs) can help to understand the link between the NAO and biogeochemical cycles, but results from models in the NA are still controversial (Thomas et al., 2008; Ullman et al., 2009; Keller et al., 2012; Tjiputra et al., 2012). Keller et al. (2012) investigated simulations from six ESMs and found that the interannual variability of the CO<sub>2</sub> sink in the North Atlantic is the largest in the subpolar gyre. They also conclude that for winter (i.e., not the productive season) on-site entrainment in the NASPG (mixing and upwelling) is the main driver of carbon sink variability as opposed to advection (Thomas et al., 2008), but the magnitude and responses of the carbon uptake to the NAO significantly differ between the ESMs (Keller et al., 2012). Thomas et al. (2008) suggest that



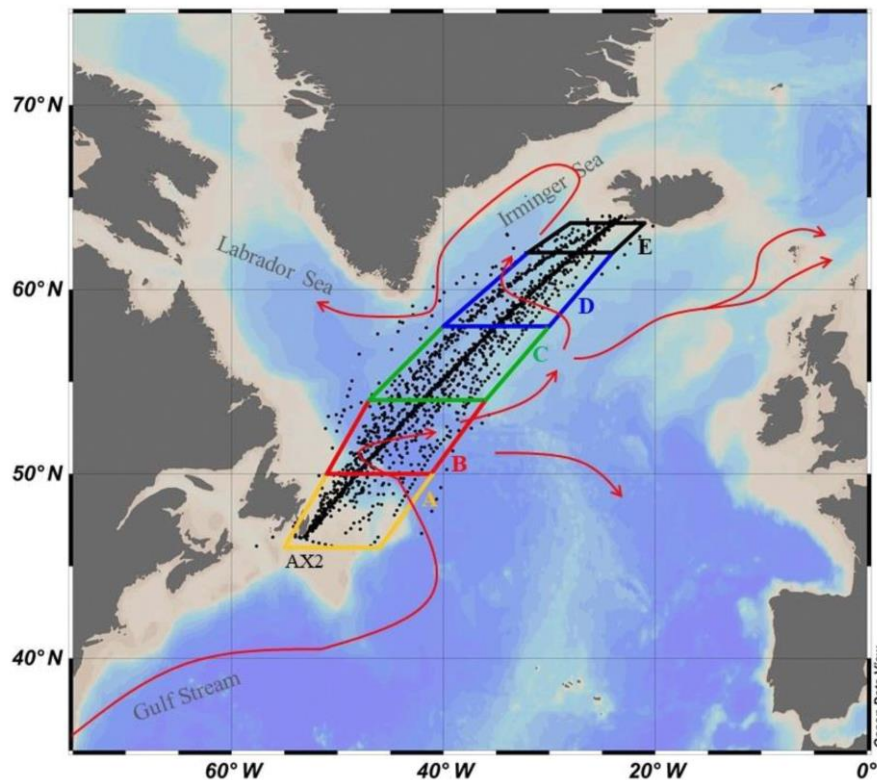
negative or neutral NAO conditions result in a substantial decline of the CO<sub>2</sub> uptake for the years 1997–2004 along the North Atlantic Current (NAC) region and in the eastern subpolar gyre. Conversely, Ullman et al. (2009) conclude that the CO<sub>2</sub> uptake increased over 1992–2006. During the transition of the NAO (from positive to neutral), their model simulates a decline of the convection and vertical DIC supply to the surface in the subpolar region, counteracting the increase in pCO<sub>2</sub> due to warming. This leads to a relatively small pCO<sub>2</sub> increase compared with the atmospheric CO<sub>2</sub> trend and an increasing CO<sub>2</sub> sink, while observations in 1993–2003 suggest a reduced CO<sub>2</sub> sink in the NASPG after the NAO shift in the mid-1990s (Corbière et al., 2007).

For longer timescales, 2 decades or more, observations in the NASPG show a gradual fCO<sub>2</sub> increase slightly smaller or indistinguishable from trends in atmospheric CO<sub>2</sub> and that the long-term oceanic fCO<sub>2</sub> trend is not correlated with the NAO (Takahashi et al., 2009; McKinley et al., 2011; Fay and McKinley, 2013). On a decadal scale the link between the AMO and fCO<sub>2</sub> variability in the NASPG appears more robust (Breedon and McKinley, 2016; Landschützer et al., 2019). When the AMO enters a positive phase, these studies indicate a reduction of DIC in the NASPG due to reduced mixing, a process that dominates the effect of warming on fCO<sub>2</sub> (Breedon and McKinley, 2016). Consequently, since the mid-1990s the fCO<sub>2</sub> long-term trend lagged the one in the atmosphere, and the CO<sub>2</sub> uptake is increasing in this region. Such a signal is not captured by current ESM CMIP5 models (Tjiputra et al., 2014; Lebehot et al., 2019) likely due to inadequate representation of biogeochemical cycles (here DIC and/or TA) and in part to bad representation of mixing leading to pCO<sub>2</sub> seasonality that is opposed to observations (Goris et al., 2018). This leads to uncertainties on the evolution of the oceanic CO<sub>2</sub> uptake in the North Atlantic in the future (Lebehot et al., 2019). A better knowledge of DIC and TA trends (not only fCO<sub>2</sub>) is needed to correct and validate biogeochemical representation in 35 ESMs.

The responses of the marine biological processes to the NAO and AMO are much less studied than their physical counterpart. However, and somehow, as for fCO<sub>2</sub>, the biology link seems to also be better identified with the AMO than with the NAO. Based on the biomass variability detected from SeaWiFS over 1998–2007 in the North Atlantic and supported by biogeochemical simulations, McKinley et al. (2018) conclude that “nowhere is the NAO correlated with biomass variability”. The same is true, i.e., no correlation with the NAO, when analyzing long-term in situ observations of marine species in the NA since the 1960s (Beaugrand et al., 2013; Rivero-Calle et al., 2015). However, these authors detect a significant increase in calcifying species (coccolithophores, foraminifera) associated with the warming in the NA since the mid-1990s and correlated with the AMO. This increase in calcification would impact the DIC and TA concentrations in summer and thus the fCO<sub>2</sub> trend and carbon uptake in the NA. On the other hand, this also suggests that these phytoplanktonic groups are not yet altered by acidification, a phenomenon known as the other CO<sub>2</sub> problem (Doney et al., 2009). Indeed, the accumulation of anthropogenic CO<sub>2</sub> in the ocean has led to a decrease in pH in surface waters by 0.1 unit since the industrial revolution (IPCC, 2013 – Hartmann et al., 2013). It is projected that surface pH would be

reduced by 0.2 to 0.4 units by the end of the century depending on the anthropogenic emission scenario (Orr et al., 2005; Doney et al., 2014; Jiang et al., 2019). This would be associated with a dramatic reduction of the aragonite saturation horizon at high latitudes, from 2000 m at present up to 100 m by 2100 in the North Atlantic (north of 50°N). Indeed, these northern surface waters (north of 50°N) have initially low CaCO<sub>3</sub> saturation because of high natural (preindustrial) DIC concentrations due to low temperatures giving high CO<sub>2</sub> solubility. Such fast lysocline shoaling based on a simulation (Orr et al., 2005) is starting to be observed in this region (e.g., Vázquez-Rodríguez et al., 2012). Due to the potential threat to marine life, the decrease in pH is now recognized as a true indicator of global change, similarly to warming and sea level rise (World Meteorological Organization, 2018). The urgent need to document and understand changes in oceanic pH and its impact on marine life has motivated more studies in recent years. Among them, the data syntheses from Bates et al. (2014) and Lauvset et al. (2015) indicated that pH is decreasing in most of the surface ocean as a result of the increase in oceanic CO<sub>2</sub>. In the North Atlantic they reported a decrease in pH ranging between  $-0.001 \text{ yr}^{-1}$  in the subtropical region and  $-0.0026 \text{ yr}^{-1}$  in the Irminger Sea. These results have been confirmed at a regional scale. Based on 12 cruises conducted in summer between 1991 and 2015 in the Irminger and Iceland basins, García-Ibáñez et al. (2016) identified a pH decrease in all water masses, with the largest change in surface and intermediate waters of between  $-0.0016$  and  $-0.0018 \text{ yr}^{-1}$ . They conclude that it is mainly due to anthropogenic CO<sub>2</sub> and modulated by change in alkalinity. Recently Omar et al. (2019) analyzed regular surface observations during 2004–2015 in the North Sea; when selecting winter data in the North Atlantic surface waters they found significant long-term trends of fCO<sub>2</sub> and pH of  $+2.4 \mu\text{atm yr}^{-1}$  and  $-0.0024 \text{ yr}^{-1}$ , consistent with results obtained in the subpolar North Atlantic (Bates et al., 2014; Lauvset and Gruber, 2014). A driver analysis indicates that fCO<sub>2</sub> and pH trends are almost entirely explained by increasing DIC due to anthropogenic CO<sub>2</sub> uptake (Omar et al., 2019).

As anthropogenic CO<sub>2</sub> accumulates each year in the surface and interior ocean with a direct impact on both air–sea CO<sub>2</sub> exchange and pH, it is important to conduct and maintain regular observations to follow the evolution of the ocean carbonate system properties and interpret how they vary from interannual to multi-decadal scales in relation with physical and biological changes. The aim of this study is to document the recent evolution of the surface CO<sub>2</sub> system parameters in the NASPG and to evaluate the drivers for the evolution of surface fCO<sub>2</sub> and pH for winter and summer. We mostly use total alkalinity (TA) and dissolved inorganic carbon (DIC) discrete observations, while other studies are based on observations of partial pressure of CO<sub>2</sub> (pCO<sub>2</sub>) and TA–salinity relations (Lauvset and Gruber, 2014; Lauvset et al., 2015). The observations were collected in 1993–2017 between Iceland and Newfoundland, and this extends previous analyses based on winter SURATLANT observations in 1993–2008 to both summer and winter (Corbière et al., 2007; Metzl et al., 2010).



**Figure 3.1.** SURATLANT cruise tracks (in black, TA–DIC data over the period 1993–2017) with the five boxes (box A: 46–50°N (in yellow), box B: 50–54°N (in red), box C: 54–58°N (in green), box D: 58–62°N (in blue), box E: 62–64°N (in black)) and surface currents in the North Atlantic Subpolar Gyre (NASPG) circulation resulting from the Gulf Stream and the North Atlantic Current (in red).

The NASPG as defined here extends from the east coast of Canada (65°W) to the west of northern Europe (5°W) mostly north of 45° N (Fig. 3.1). It consists mostly of the Labrador, Irminger and Iceland basins, and the Rockall Plateau and Trough. The NASPG is a region of mixing between subtropical, subpolar and polar surface waters. The inflow of these surface waters is dominated by three surface currents: the North Atlantic Current (NAC), also known in this sector as the North Atlantic Drift, mostly of subtropical origin; the East Greenland Current (EGC); and the Labrador Current (LC), which are the conduits that bring waters from further north and the Arctic (Fig. 3.1). The North Atlantic Drift delimits the NASPG in the south and transports warm (8 °C to 15 °C) and salty (35 to 36) subtropical surface waters to the north. These waters are then cooled as they circulate in the NASPG due to a loss of heat to the atmosphere, while they become less salty due to excess local precipitation and freshwater inputs from the Arctic and the ice sheet. The East Greenland Current (EGC) and Labrador Current (LC) are the western branches of the NASPG and carry cold (<4 °C) and fresh (<34.6) waters of polar origin. The study area is mostly in the central part of the NASPG between Iceland and Newfoundland.

## 2 Materials and method

### 2.1 Data collection and measurements

This study is based on observations collected in the framework of the long-term monitoring program SURATLANT (SURveillance de l'ATLANTique) initiated in 1993. The main objective of this program is to monitor hydrological and biogeochemical properties in surface waters of the NASPG, notably sea surface salinity (SSS), to improve the understanding of the role of salinity in the variability and predictability of climate as well as the water cycle (Reverdin et al., 2018b; Holliday et al., 2020). To this end, two to four cruises per year are conducted between Reykjavík (Iceland) and Newfoundland (Canada) on board merchant ships. Seawater samples are collected every 3 to 4 h from a pumping system (at approximately 5 m deep) in order to measure salinity, as well as alkalinity (measured since 2001), DIC, silicate, nitrate and phosphate concentrations.

Underway measurements of sea surface temperature (SST) are obtained using a Sea-Bird thermosalinograph, with a precision of  $\pm 0.1$  °C. SSS values in this paper are from sample measurements of conductivity using a Guildline AUTOSAL salinometer since 1997 at the Marine and Freshwater Research Institute (MFRI) in Reykjavík (the associated error is estimated at  $\pm 0.005$ ). For TA and DIC, the 500 mL glass bottles are rinsed three times before introducing seawater (avoiding introducing air bubbles) with an overflow in order to remove the water in contact with air during filling. The samples are then poisoned with mercuric chloride and stored in a cool, dark place. Since 2001, these samples are measured within 3 months of collection at the SNAPO-CO<sub>2</sub> (Service National d'Analyse des Paramètres Océaniques du CO<sub>2</sub>) located at the laboratory LOCEAN in Paris. The accuracy is on the order of  $\pm 3$   $\mu\text{mol kg}^{-1}$  for both DIC and TA based on Certified Reference Material (CRM) analysis and occasional intercomparisons as explained by Reverdin et al. (2018a). Samples for the analysis of nutrient concentrations are frozen just after sampling. Spring and summer samples are filtered before analysis. The measurements are carried out by the MFRI team in Reykjavík according to the standard colorimetric method described by Olafsson et al. (2010) with an accuracy of  $\pm 0.2$   $\mu\text{mol L}^{-1}$  for nitrate and silicate and  $\pm 0.03$   $\mu\text{mol L}^{-1}$  for phosphate. Details of the sampling and analyses for all properties are provided in Reverdin et al. (2018a). The SURATLANT dataset is freely available and is accessible at <http://www.seanoe.org/data/00434/54517/> (last access: 11 March 2019). In the SURATLANT data file, each sample and data are associated with a quality flag (based on WOCE flag criteria, i.e., the same as used in GLODAP database; Olsen et al., 2016). In this study we use only data qualified with flag 2 (acceptable data).

## 2.2 Calculations of the carbonate system parameters and contributions

Carbonate system parameters such as pH, the fugacity of CO<sub>2</sub> (fCO<sub>2</sub>) and the saturation states for the calcium carbonate minerals calcite ( $\Omega_{Ca}$ ) and aragonite ( $\Omega_{Ar}$ ) are calculated using SST, SSS, TA, DIC, silicate and phosphate data described by Reverdin et al. (2018a). For the last two, we used monthly climatological values derived from the SURATLANT data over the period 1993–2017 because nutrient interannual variability does not have a significant impact on the carbonate system parameter calculations (and because nutrients were missing for some cruises). The calculation program used is CO2SYS originally developed by Lewis et al. (1998) available in MATLAB (van Heuven et al., 2011) that now includes error propagation (Orr et al., 2018). The constants of the thermodynamic equilibrium of CO<sub>2</sub> in seawater used are K<sub>1</sub> (for the dissociation of carbonic acid) and K<sub>2</sub> (for the bicarbonate ion) defined by Mehrbach et al. (1973), refitted by Dickson and Millero (1987). The total boron value is calculated according to Uppström (1974), and the KHSO<sub>4</sub> dissociation constant is from Dickson (1990). The adopted pH scale is total scale.

When TA was not measured (notably before 2001), it was calculated from salinity data. The correlation between sea surface alkalinity and salinity in the open ocean can be described with an empirical linear relationship (Millero et al., 1998; Friis et al., 2003). For the NASPG, the original TA–SSS relation used to analyze fCO<sub>2</sub> variability and trend in 1993–2007 (e.g., Corbière et al., 2007; Metzl et al., 2010; McKinley et al., 2011) was revisited by Reverdin et al. (2018a) based on SURATLANT data over the period 2001–2016 (Eq. 3.1). This equation was obtained for samples collected north of 50°N with SSS>34.

$$A_T = 45.5337 \times SSS + 713.58 \quad (3.1)$$

To evaluate the air–sea CO<sub>2</sub> difference (delta-fCO<sub>2</sub>) for each sample, we used atmospheric fCO<sub>2</sub> values for the period 1993–2017 calculated from the molar fraction (xCO<sub>2</sub>) data at Mace Head provided by the Cooperative Global Atmospheric Data Integration Project (Dlugokencky et al., 2019). The xCO<sub>2</sub> data are available at <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/dv/iadv/> (last access: 6 March 2019). xCO<sub>2</sub> data were converted to fCO<sub>2</sub> at 100 % humidity following Weiss and Price (1980), with standard atmospheric pressure (i.e., 1013.25 hPa).

The trends in sea surface pH, fCO<sub>2</sub> and  $\Omega$  are driven by changes in SST, SSS, TA and DIC (Keeling et al., 2004; Fröb et al., 2019). For DIC, this includes anthropogenic CO<sub>2</sub> concentration (C<sub>ant</sub>) and the DIC natural component (DIC-nat = DIC - C<sub>ant</sub>). The contribution of each term for a specific period and season

is evaluated by allowing a change in only one parameter according to their observed trend, while setting the other parameters to their climatological seasonal values (Eq. 3.2). The uncertainty on the contributions was evaluated by performing 1000 random perturbations within the range of the standard deviation of the observed trends in SST, SSS, TA and DIC. The same method was applied when separating the effect of DIC-nat and anthropogenic CO<sub>2</sub> (C<sub>ant</sub>).

$$\begin{aligned} \frac{dX}{dt} = & \frac{\partial X}{\partial SST} \frac{dSST}{dt} + \frac{\partial X}{\partial SSS} \frac{dSSS}{dt} + \frac{\partial X}{\partial DIC} \left( \frac{\overline{sDIC}}{\overline{SSS}_0} \frac{dSSS}{dt} + \frac{\overline{SSS}}{\overline{SSS}_0} \frac{dsDIC}{dt} \right) \\ & + \frac{\partial X}{\partial TA} \left( \frac{\overline{sTA}}{\overline{SSS}_0} \frac{dSSS}{dt} + \frac{\overline{SSS}}{\overline{SSS}_0} \frac{dsTA}{dt} \right) \end{aligned} \quad (3.2)$$

Here, X corresponds to pH, fCO<sub>2</sub> and Ω. SSS<sub>0</sub> is the reference salinity, which is set to 35 (Normal Standard Seawater; Millero et al., 2008) and very close to the mean salinity observed in the NASPG (SSS = 34.84). sDIC and sTA were computed by normalizing DIC and TA to a salinity of 35 and assuming a nonzero freshwater end-member DIC and TA concentration (Friis et al., 2003; Reverdin et al., 2018a). The trends (dX/dt) were estimated for each season, each box and each period, and  $\overline{SST}$ ,  $\overline{SSS}$ ,  $\overline{TA}$  and  $\overline{DIC}$  correspond to their climatological values calculated over the same period.

The uncertainties of measured parameters (SST, SSS, DIC and TA; Fig. 3.4a–f) used in random calculations were based on the standard deviation associated with the averaging of the data in each box and month. For the calculated parameters (pH, fCO<sub>2</sub>, Ω<sub>At</sub>; Fig. 3.4d–j), the uncertainties consider the errors associated with each measurement of the calculation parameters (Orr et al., 2018). The uncertainty on the trends is linked to the discrete sampling of spatiotemporal variability within the season that we wish to analyze. The uncertainty on the trends is linked either to the discrete sampling of a spatial–temporal variability within the season analyzed or to the interannual variability (real or linked to insufficient sampling). If the uncertainty associated with the annual averages is low, then the trend uncertainty will be low and will correspond to the first part. On the other hand, in the case where the interannual (real) variability is high, the uncertainty will correspond to the second part, which will decrease the trend significance.

### 2.3 Data selection: regions and seasons

The sampled region was separated into five 4° latitude boxes, from 46 to 64°N (Fig. 3.1) according to Reverdin et al. (2018a). The southern box (box A: 46–50°N) covers the shelf and continental margin of North America and is excluded in the present long-term trend analysis because of insufficient sampling and large interannual variations due to freshwater inputs from continental runoff. Box B (50–54°N) incorporates only samples where SSS is between 34 and 35 (to avoid including continental shelf or NAC waters). Thus, whereas over 470 samples with DIC data are found in box B for 1993–2017, only 399 data in the salinity range 34–35 are considered (we excluded 38 data for  $S < 34$  and 33 data for  $S > 35$ ). For boxes C (54–58°N), D (58–62°N) and E (62–64°N), we used all available data.

The trend analysis and contribution calculations (Eq. 3.2) were first performed for each box but results of trends and drivers for boxes C, D and E were found to be quasi-identical. Therefore, we present and discuss the results by combining the data collected north of 54°N (i.e., boxes C, D and E). The trends in box B are evaluated separately because properties and their trends (SST, SSS, DIC, TA) differ significantly from the other three boxes. We separate seasons, and the trends for winter (January to March) and summer (June to August) are analyzed separately as they correspond to seasonal extrema of surface carbonate properties (described below in Sect. 3.1) and these seasons were more regularly sampled along the SURATLANT line (Table 3.1). Finally, we choose February and July as a reference for winter and summer, respectively. When February or July data were missing for a specific year, the data collected in January or March (for winter) and in June or August (for summer) were used after correcting the observed seasonal anomalies from the climatological cycles described in Sect. 3.1. We tested this reconstruction for February and July data using SST and SSS data based on the binned products from Reverdin et al. (2018b) and averaging the bins in the same boxes (B and CDE) used for discrete sampling (Fig. 3.S1 and Table 3.S1 in the Supplement). As expected, the differences for SST and SSS are most pronounced for summer and box B (Fig. 3.S1a, c) due to higher variability observed during this season, both in time and at the small scale. For winter the reconstruction based on discrete sampling appears more robust when compared to the binned products, especially for box CDE (Fig. 43.S1b, c). To interpret our results, we thus are more confident with the trends based on winter data than summer and for box CDE. No attempt to reconstruct data was made when the SURATLANT line was not sampled for at least 3 months (e.g., winter 2016 and 2017 not included in this analysis and trends limited to 1993–2015 for this season).

**Table 3.1.** SURATLANT sampling since 1993 for each box in Fig. 1.

|      | Jan              | Feb              | Mar              | Apr              | May              | Jun              | Jul              | Aug              | Sep              | Oct              | Nov              | Dec              |
|------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 1993 |                  |                  |                  |                  |                  |                  | A, B,<br>C, D, E |                  |                  |                  |                  |                  |
| 1994 | A, B,<br>C, D, E |                  |                  | A, B,<br>C, D, E |                  | A, B,<br>C, D, E |                  |                  | A, B,<br>C, D, E |                  |                  |                  |
| 1995 | A, B,<br>C, D, E |                  |                  |                  | A, B,<br>C, D, E |                  | A, B,<br>C, D, E |                  |                  |                  |                  | A, B, C          |
| 1996 | C, D, E          |                  | A, B,<br>C, D, E |                  |                  |                  | A, B,<br>C, D, E |                  |                  |                  |                  |                  |
| 1997 |                  | A, B,<br>C, D, E |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |
| 2001 |                  |                  |                  |                  |                  | A, B,<br>C, D, E |                  | A, B,<br>C, D, E |                  |                  |                  | A, B,<br>C, D, E |
| 2002 |                  | A, B,<br>C, D, E |                  |                  | A, B,<br>C, D, E |                  |                  |                  | A, B,<br>C, D, E |                  |                  | A, B,<br>C, D    |
| 2003 |                  |                  |                  | A, B,<br>C, D, E |                  |                  | A, B,<br>C, D, E |                  |                  | B, C,<br>D, E    |                  |                  |
| 2004 | B, C,<br>D, E    |                  |                  |                  | B, C,<br>D, E    |                  | A, B,<br>C, D, E |                  |                  |                  | B, C,<br>D, E    |                  |
| 2005 |                  |                  |                  |                  | A, B,<br>C, D, E | A                | A, B,<br>C, D, E |                  |                  |                  | B, C,<br>D, E    |                  |
| 2006 |                  | B, C,<br>D, E    |                  |                  | A, B,<br>C, D, E |                  | A, B, C          |                  |                  |                  | A, B,<br>C, D, E |                  |
| 2007 |                  | B, C,<br>D, E    |                  |                  |                  |                  |                  | A, B,<br>C, D, E |                  | A, B,<br>C, D, E |                  |                  |
| 2008 |                  |                  | A, B,<br>C, D, E |                  | B, C,<br>D, E    |                  | B                | C, D, E          |                  |                  | A, B,<br>C, D, E |                  |
| 2009 | A, B,<br>C, D, E |                  |                  |                  |                  | A, B,<br>C, D, E |                  |                  | B, C,<br>D, E    |                  |                  | A, B,<br>C, D, E |
| 2010 |                  |                  | B, C,<br>D, E    |                  |                  | A, B,<br>C, D, E |                  | A, B,<br>C, D, E |                  |                  |                  | A, B,<br>C, D, E |
| 2011 |                  |                  | B, C,<br>D, E    |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | B, C,<br>D, E    |
| 2012 |                  |                  | A, B,<br>C, D, E |                  |                  | E                | A, B,<br>C, D, E |                  | A, B,<br>C, D, E |                  |                  | A, B,<br>C, D    |
| 2013 |                  |                  | B, C,<br>D, E    |                  |                  |                  | A, B,<br>C, D, E |                  | B, C,<br>D, E    | A                |                  |                  |
| 2014 | A, B,<br>C, D, E |                  |                  | A, B,<br>C, D, E |                  |                  | A, B,<br>C, D, E |                  |                  | A, B,<br>C, D, E |                  |                  |
| 2015 | A, B,<br>C, D, E |                  |                  |                  |                  | A, B,<br>C, D, E |                  |                  | A, B,<br>C, D, E |                  |                  | A, B,<br>C, D, E |
| 2016 |                  |                  |                  | A, B,<br>C, D, E |                  |                  | A, B,<br>C, D, E |                  |                  | B, C,<br>D, E    |                  |                  |
| 2017 |                  |                  |                  |                  |                  |                  | B, C,<br>D, E    | C, D             |                  |                  |                  |                  |



### 3 Results

#### 3.1 Seasonal cycle

As mentioned above, the SURATLANT sampling is not available each year for the reference months of February and July selected for the summer and winter trend analysis (Table 3.1). When no data are available in February or July, we adjust the representative winter and summer data based on the deviations from the seasonal cycle observed in January or March (for winter) and June or August (for summer) according to Eq. (3.3).

$$SST_{month(A)}^{year} = SST_{month(A)}^{clim} + (SST_{month(B)}^{year} - SST_{month(B)}^{clim}) \quad (3.3)$$

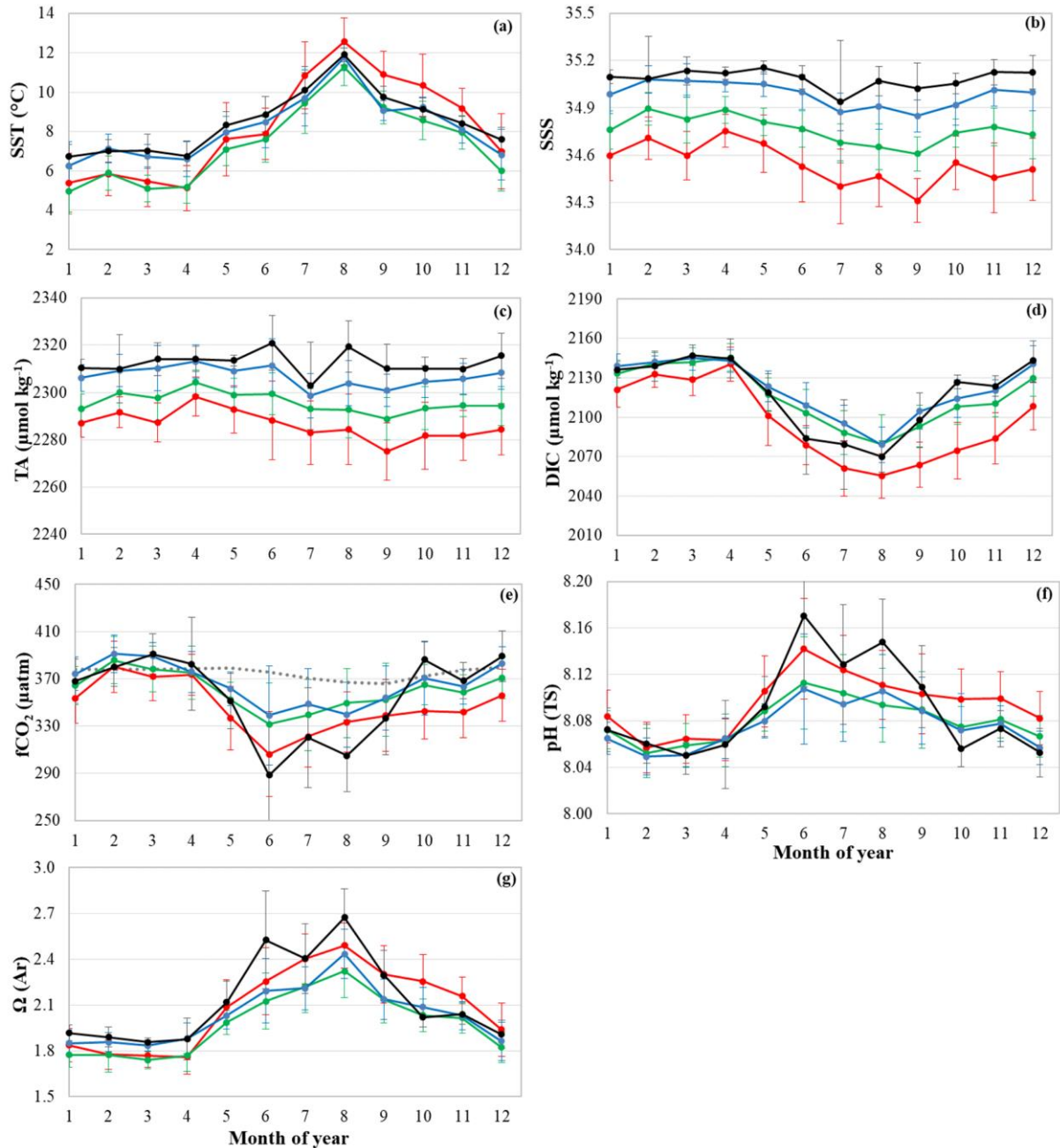
Here, month(A) corresponds to February or July, month(B) to January or March (for winter) and June or August (for summer), and clim to climatology.

The mean seasonal cycles constructed from data collected over the period 1993–2017 (only 2001–2017 for TA) are portrayed in Fig. 3.2. For nutrients (not shown here) the seasonal cycle was described by Reverdin et al. (2018a). The seasonal cycles deduced here from the SURATLANT data represent classical variability observed in the North Atlantic north of 50°N and are coherent with other climatology of the oceanic carbonate system constructed from different data and methods (Lee et al., 2006; Takahashi et al., 2009, 2014; Becker et al., 2018). Except for salinity and TA, all properties show a marked seasonality in all regions with maxima and minima identified at the same period for boxes B, C, D and E. For the northern box E (62–64°N, black lines in Fig. 3.2), we note some short time variability during summer for salinity and TA (minimum in July) that impacts the fCO<sub>2</sub>, pH and Ω cycles in this region.

The mean monthly DIC concentration (Fig. 3.2d) is at a maximum in winter due to deep vertical mixing, presents a steep decline from April to May when phytoplankton blooms start to occur and shows a minimum at the end of summer. The mean DIC concentrations are very similar each month north of 54°N (boxes C, D, E) and significantly lower in the southern region (box B, red line in Fig. 3.2) because salinity is also lower and the temperature is higher from June to November in the south. The seasonal DIC amplitude of around 70–80 μmol kg<sup>-1</sup> in the north is slightly more pronounced in the south at around 90 μmol kg<sup>-1</sup>. Given the variability from year to year, the mean seasonal cycles of fCO<sub>2</sub>, pH and Ω<sub>Ar</sub> (Fig. 3.2e, f, g) show fairly similar variations in all boxes. As the alkalinity seasonality is low, the seasonal changes in fCO<sub>2</sub> and pH are anticorrelated and the seasonal variability of Ω is relatively similar to that of pH.

Although the temperature is +3 to +6 °C warmer in summer compared to winter (Fig. 3.2a), the seasonal fCO<sub>2</sub> variability is mainly driven by DIC, i.e., the biological production in spring–summer dominates the effect of warming and deep mixing in winter dominates the cooling effect. The seasonal amplitude

of  $f\text{CO}_2$  that varies between 50 and 70  $\mu\text{atm}$  (Fig. 3.4e) is much larger than in the atmosphere (around 14  $\mu\text{atm}$  at these latitudes). Consequently, for climatology, the NASPG is near equilibrium in winter and a strong  $\text{CO}_2$  sink in summer. How and why this  $\text{CO}_2$  sink changes over 1993–2017 will be investigated in the next sections.



**Figure 3.2.** Mean seasonal cycle of (a) SST, (b) SSS, (c) TA, (d) DIC, (e)  $f\text{CO}_2$ , (f) pH and (g)  $\Omega(\text{Ar})$  over the period 1993–2017 in boxes B, C, D and E identified with corresponding colors in Fig. 3.1. Mean seasonal cycle of atmospheric  $f\text{CO}_2$  from Mace Head station is represented by grey dots in (e). Errors bars result from both interannual and spatial variability within a box.

### 3.2 Long-term trend and anthropogenic CO<sub>2</sub>

When describing the SURATLANT dataset for 1993–2017, Reverdin et al. (2018a) evaluated the long-term trend of properties over a broad region (50–63°N). Using data over 24 years (and all seasons) they estimate an increase in DIC of  $+0.77 (\pm 0.11) \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$ , a fCO<sub>2</sub> trend of  $+1.95 (\pm 0.12) \mu\text{atm yr}^{-1}$  and a pH decrease of  $-0.0021 (\pm 0.0001) \text{yr}^{-1}$ . Here we re-evaluate these trends in each box (B, CDE merged) and only for summer (July) or winter (February) using observations and reconstructed data as described in Sect. 2.3. The trends for 1993–2017 in each box and season are listed in Table 3.2 (first lines). The DIC increasing rate ranges between  $+0.5$  and  $+0.9 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$  depending on the season and region. For fCO<sub>2</sub> we evaluate trends ranging between  $+1.5$  and  $+1.7 \mu\text{atm yr}^{-1}$  and for pH between  $-0.0016$  and  $-0.0019 \text{yr}^{-1}$ . Not surprisingly, because the same original data are used, the summer and winter trends for each box (B, CDE) are consistent with preliminary results from Reverdin et al. (2018a). From 1993 to 2017, we also observed a warming, most pronounced in summer (up to  $+0.05 \text{°C yr}^{-1}$ , Table 3.2), but the fCO<sub>2</sub> increase and pH decrease are mainly explained by DIC increase. The long-term fCO<sub>2</sub> and pH changes are thus mainly attributed to anthropogenic CO<sub>2</sub> uptake. This is also supported by a decrease in  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  (Suess effect) along the SURATLANT track but for a shorter period, 2005–2017 (Reverdin et al., 2018a), a signal observed at depth in the Irminger Basin between 1981 and 2006 and linked to anthropogenic CO<sub>2</sub> (Racapé et al., 2013).

To gain insight into the DIC trends and separate natural versus anthropogenic contributions to the fCO<sub>2</sub> and pH trends, we evaluate the anthropogenic DIC (hereafter denoted C-ant) in the NASPG region. Here we use the TrOCA method (Tracer Combining Oxygen, Inorganic Carbon and Total Alkalinity; Touratier et al. (2007) applied to data available in the GLODAPv2 database (Key et al., 2015; Olsen et al., 2016). In the NASPG, repeated observations since 1997 were mostly conducted during summer (13 cruises in June–September). Because indirect methods such as TrOCA are not suitable to evaluate C-ant concentrations in surface waters (due to biological activity and gas exchange), we calculate C-ant in the layer 150–200 m only. For the period 1997–2010, we estimate a C-ant trend of  $+0.6 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$  in the NASPG. The anthropogenic signal would explain 65 % of the DIC trend of  $+0.9 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$  observed in GLODAPv2 subsurface data for the same period in the region 54–64°N, 40–20°W. Note that we obtain similar results when selecting different periods (C-ant =  $+0.53 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$  for 1997–2007 whereas it is  $+0.58 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$  when restricted to 2001–2007).

**Table 3.2.** Trends (per year) evaluated from data presented in Fig. 3.4. In bold are represented the significant trends (Student test).

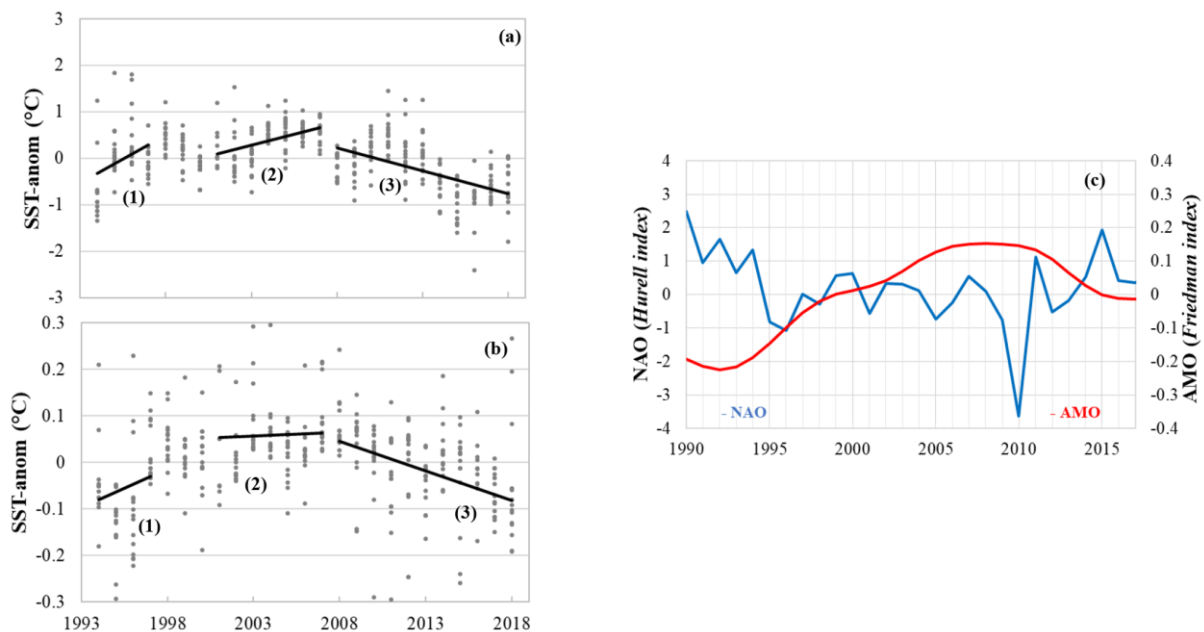
| Period    | Season | Box     | SST<br>(°C yr <sup>-1</sup> ) | SSS<br>(yr <sup>-1</sup> ) | TA<br>(μmol kg yr <sup>-1</sup> ) | sTA<br>(μmol kg yr <sup>-1</sup> ) | DIC<br>(μmol kg yr <sup>-1</sup> ) | sDIC<br>(μmol kg yr <sup>-1</sup> ) | pH<br>(yr <sup>-1</sup> ) | fCO <sub>2</sub><br>(μmol kg yr <sup>-1</sup> ) | ΔAr<br>(yr <sup>-1</sup> ) | ΔCa<br>(yr <sup>-1</sup> ) |
|-----------|--------|---------|-------------------------------|----------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------|---|----------------------------|----------------------------|
| 1993-2017 | summer | B       | <b>0.05 ± 0</b>               | <b>-0.003 ± 0</b>          | 0.1 ± 0.1                         | 0.3 ± 0                            | <b>0.5 ± 0</b>                     | <b>0.7 ± 0</b>                      | <b>-0.0017 ± 0.0001</b>   | <b>1.5 ± 0.1</b>                                | <b>-0.003 ± 0</b>          | <b>-0.005 ± 0.001</b>      |
|           |        | C, D, E | 0.03 ± 0                      | 0.003 ± 0                  | <b>0.4 ± 0</b>                    | 0.2 ± 0                            | 0.9 ± 0                            | 0.8 ± 0                             | <b>-0.0019 ± 0.0001</b>   | 1.7 ± 0.1                                       | <b>-0.005 ± 0</b>          | <b>-0.008 ± 0</b>          |
|           | winter | B       | 0.02 ± 0                      | 0.003 ± 0                  | 0.1 ± 0.1                         | 0.0 ± 0.1                          | <b>0.6 ± 0.1</b>                   | <b>0.5 ± 0.1</b>                    | <b>-0.0016 ± 0.0002</b>   | <b>1.6 ± 0.2</b>                                | <b>-0.004 ± 0.001</b>      | <b>-0.006 ± 0.001</b>      |
|           |        | C, D, E | 0.01 ± 0                      | 0.005 ± 0                  | 0.1 ± 0.1                         | -0.1 ± 0                           | 0.7 ± 0                            | 0.4 ± 0                             | <b>-0.0016 ± 0.0001</b>   | 1.7 ± 0.1                                       | <b>-0.005 ± 0</b>          | <b>-0.007 ± 0.001</b>      |
| 1993-1997 | summer | B       | <b>-0.09 ± 0.02</b>           | <b>0.042 ± 0.001</b>       | 1.9 ± 1.2                         | 0.0 ± 0.5                          | <b>9.2 ± 0.5</b>                   | <b>7.4 ± 0.5</b>                    | <b>-0.0146 ± 0.0015</b>   | <b>12.2 ± 1</b>                                 | <b>-0.070 ± 0.006</b>      | <b>-0.110 ± 0.009</b>      |
|           |        | C, D, E | 0.60 ± 0.01                   | 0.004 ± 0.001              | 0.8 ± 0.9                         | 0.6 ± 0.3                          | 4.0 ± 0.3                          | 4.0 ± 0.3                           | <b>-0.0166 ± 0.001</b>    | 14.1 ± 0.8                                      | <b>-0.024 ± 0.004</b>      | <b>-0.042 ± 0.007</b>      |
|           | winter | B       | <b>-0.19 ± 0.02</b>           | <b>0.045 ± 0.001</b>       | 2.2 ± 1.7                         | 0.2 ± 0.6                          | 0.1 ± 0.6                          | -2.0 ± 0.6                          | 0.0076 ± 0.0024           | -7.4 ± 2  | 0.017 ± 0.008              | 0.028 ± 0.013              |
|           |        | C, D, E | 0.00 ± 0.01                   | <b>-0.018 ± 0.001</b>      | -0.9 ± 0.9                        | -0.1 ± 0.3                         | -1.0 ± 0.3                         | -0.2 ± 0.3                          | 0.0006 ± 0.0012           | -0.7 ± 1  | 0.001 ± 0.004              | 0.002 ± 0.006              |
| 2001-2007 | summer | B       | <b>0.04 ± 0.01</b>            | <b>-0.027 ± 0</b>          | -3.9 ± 0.2                        | -2.7 ± 0.2                         | <b>1.3 ± 0.2</b>                   | <b>2.6 ± 0.2</b>                    | <b>-0.0105 ± 0.0008</b>   | <b>8.4 ± 0.6</b>                                | <b>-0.050 ± 0.003</b>      | <b>-0.079 ± 0.005</b>      |
|           |        | C, D, E | -0.01 ± 0                     | 0.013 ± 0                  | -1.3 ± 0.1                        | -1.9 ± 0.1                         | 5.0 ± 0.1                          | 4.5 ± 0.1                           | <b>-0.0133 ± 0.0005</b>   | <b>11.8 ± 0.4</b>                               | <b>-0.060 ± 0.002</b>      | <b>-0.095 ± 0.003</b>      |
|           | winter | B       | 0.04 ± 0.01                   | <b>-0.019 ± 0.001</b>      | -0.2 ± 0.5                        | 0.7 ± 0.5                          | 2.1 ± 0.5                          | 3.0 ± 0.5                           | -0.0061 ± 0.0018          | 6.2 ± 1.5                                       | -0.019 ± 0.006             | -0.031 ± 0.01              |
|           |        | C, D, E | <b>-0.05 ± 0.01</b>           | -0.002 ± 0                 | -1.9 ± 0.2                        | -1.8 ± 0.2                         | <b>1.7 ± 0.2</b>                   | <b>1.8 ± 0.2</b>                    | <b>-0.0076 ± 0.0007</b>   | <b>7.2 ± 0.7</b>                                | <b>-0.033 ± 0.003</b>      | <b>-0.052 ± 0.004</b>      |
| 2008-2017 | summer | B       | <b>-0.09 ± 0</b>              | <b>-0.013 ± 0</b>          | 1.4 ± 0.1                         | 2.0 ± 0.1                          | <b>-0.4 ± 0.1</b>                  | 0.1 ± 0.1                           | <b>0.0052 ± 0.0004</b>    | <b>-4.4 ± 0.3</b>                               | <b>0.017 ± 0.002</b>       | <b>0.028 ± 0.003</b>       |
|           |        | C, D, E | -0.11 ± 0                     | -0.013 ± 0                 | 1.7 ± 0.1                         | 2.3 ± 0.1                          | 1.2 ± 0.1                          | 1.8 ± 0.1                           | <b>0.0026 ± 0.0003</b>    | <b>-2.3 ± 0.2</b>                               | <b>0.005 ± 0.001</b>       | <b>0.008 ± 0.002</b>       |
|           | winter | B       | 0.02 ± 0.01                   | -0.004 ± 0                 | 0.4 ± 0.2                         | 0.6 ± 0.2                          | 1.3 ± 0.2                          | 1.5 ± 0.2                           | <b>-0.0024 ± 0.0008</b>   | <b>2.5 ± 0.7</b>                                | -0.007 ± 0.002             | -0.011 ± 0.004             |
|           |        | C, D, E | <b>-0.05 ± 0</b>              | <b>-0.006 ± 0</b>          | 0.3 ± 0.1                         | 0.6 ± 0.1                          | 1.0 ± 0.1                          | 1.3 ± 0.1                           | -0.0009 ± 0.0004          | 0.9 ± 0.3                                       | <b>-0.006 ± 0.001</b>      | <b>-0.010 ± 0.002</b>      |

Recently, a new data-based method, eMLR(C\*), developed by Clement and Gruber (2018) was used to evaluate the accumulation of C-ant from 1994 to 2007 in the global ocean (Gruber et al., 2019a). To compare with our estimates based on TrOCA, we explore the C-ant concentrations from eMLR(C\*) in the NASPG (data extracted Gruber et al., 2019b). Along the SURATLANT line, the accumulated C-ant between 1994 and 2007 is  $+8.5 (\pm 1.7) \mu\text{mol kg}^{-1}$  in the layer 150–200 m. This would correspond to a C-ant trend of  $+0.65 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$  close to our C-ant estimate based on GLODAPv2 and the TrOCA method in the same layer. This is not surprising as Gruber et al. (2019a, b) used GLODAPv2 data as well. In the surface layer, the eMLR(C\*) method leads to a C-ant accumulation in the layer 0–50 m along the SURATLANT line (55–64°N) of  $+10.1 (\pm 0.8) \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$  between 1994 and 2007, i.e., about  $+0.8 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$ . Again, this is in the range of the long-term (1993–2017) DIC surface trends that we report (Table 3.2) between  $+0.7$  and  $+0.9 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$  in boxes CDE (depending on the season). Interestingly, in the region 55–64°N winter DIC from SURATLANT averaged  $2134.1 (\pm 2.8) \mu\text{mol kg}^{-1}$  in 1994 and  $2145.1 (\pm 2.1) \mu\text{mol kg}^{-1}$  in 2007, i.e., an increase of  $+11 \mu\text{mol kg}^{-1}$  almost equal to the C-ant accumulation deduced from eMLR(C\*) over the same period. These independent estimates confirm that in the NASPG the observed long-term DIC trend and derived trends for fCO<sub>2</sub> and pH in surface waters (Table 3.2, 1993–2017) are mostly linked with anthropogenic CO<sub>2</sub> uptake. The same conclusion was drawn for the subpolar mode waters found in subsurface layers in the NASPG (Vázquez-Rodríguez et al., 2012; García-Ibáñez et al., 2016; Fröb et al., 2018). For example, based on data collected in 1981–2008, Vázquez-Rodríguez et al. (2012) estimated that 75 % of the observed pH decrease ( $-0.0019 \text{yr}^{-1}$ ) in the subarctic intermediate waters (SAIW) in the Irminger Basin is due to anthropogenic DIC. García-Ibáñez et al. (2016), incorporating four additional cruises (2010–2015), estimated a pH decrease of around  $-0.0018 \text{yr}^{-1}$  over 1991–2015 in the subpolar mode waters (SPMW) found at around 200–300 m in the Irminger Basin. They also conclude that in the SPMW the pH decrease is dominated by DIC increase ( $+0.82 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$ ) through anthropogenic CO<sub>2</sub> (C-ant trend of  $+0.9 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$ ) but this is modulated by a pH increase over time due to an increase in alkalinity (about  $+0.11 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$ ). From the SURATLANT time series (1993–2017) we also observe a small increase in TA during winter ( $+0.1 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$ , Table 3.2) coherent with the TA signal observed in the SPMW layer from data collected in summer (García-Ibáñez et al., 2016). The TA increase in the SPMW layer in the Irminger Basin is directly linked with salinity increase (García-Ibáñez et al., 2016) attributed to advection of higher salinity of subtropical origin and also associated with the contraction of the subpolar gyre since the mid-1990s (Häkkinen and Rhines, 2004). However, we observed a much stronger TA increase in surface water during summer, up to  $+0.4 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$  in the northern region (Table 3.2, box CDE). Such a TA increase would lead to a pH change of around  $+0.0009 \text{yr}^{-1}$ , counteracting the impact of DIC increase. In addition, when TA is normalized in salinity, we evaluate summer sTA trends of  $+0.2 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$  in the north and  $+0.3 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$  in the south (Table 3.2), suggesting that the TA changes are not solely linked to salinity and advective process.

At high latitudes in the open ocean, such a long-term positive TA trend was only observed (to our knowledge) in the Pacific Western Subarctic Gyre (Wakita et al., 2013, 2017). There, in the winter mixed layer, Wakita et al. (2017) estimate positive TA and sTA trends of  $+0.4$  and  $+0.34 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$  over 1999–2015. This leads to a long-term pH decrease in this region ( $-0.0008 \text{yr}^{-1}$ ) much slower than observed in other open-ocean times series stations (Bates et al., 2014) and in the NASPG for 1993–2017 (Table 3.2). The TA increase also leads to slow  $f\text{CO}_2$  increase  $+0.9 \mu\text{atm yr}^{-1}$  (Wakita et al., 2017). Wakita et al. (2017) suggested the TA increase might be due to weakened calcification (but this process was not quantified). Therefore, in addition to advection or convective processes, biological process such as calcification cannot be ruled out to explain TA and sTA long-term positive trends observed during summer in the NASPG (Table 3.2). At the high latitudes of the North Atlantic, blooms of coccolithophorid (*Emiliana huxleyi*) are well captured from space (Brown and Yoder, 1994), and there is indication that these blooms were more pronounced in the 1990s compared to the last 2 decades, 2000–2017 (Loveday and Smyth, 2018). Thus, in addition to DIC and anthropogenic  $\text{CO}_2$ , a better knowledge of temporal TA dynamics is relevant for an understanding of  $f\text{CO}_2$  and pH changes. It is worth noting that ocean biogeochemical models (OBGMs) used to quantify the carbon cycle at a large scale are not able to fully capture TA variability when calcifying phytoplankton is not explicitly included (Ullman et al., 2009, who used 1993–2005 SURATLANT data for model comparison). When multiple phytoplankton functional groups including coccolithophores are explicitly parameterized in ecosystem carbon models, the seasonal cycle of both DIC and TA are better represented in the NASPG (Signorini et al., 2012). The same is likely true to interpret interannual to decadal TA variability and explain the drivers of observed  $f\text{CO}_2$  and pH trends along the SURATLANT line.

Because interannual variability is more pronounced in summer than in winter because of the added influence of biological activity, most studies focused on winter to analyze and interpret the decadal trends of the carbonate system in surface waters (Olafsson et al., 2009; Metzl et al., 2010; Fröb et al., 2019; Omar et al., 2019). Only a few observational studies conducted at high latitudes (Olafsson et al., 2009; Munro et al., 2015; Wakita et al., 2017) showed that the trends of DIC,  $f\text{CO}_2$  and pH are seasonally different and thus driven by different processes not yet fully explained. In a global context, taking into account a seasonal view for the trend analysis is also relevant to better understand the strengthening of  $f\text{CO}_2$  seasonality observed over the last 3 decades (Landschützer et al., 2018) and how this would change the degree of acidification in the future (Kwiatkowski and Orr, 2018). Note that the observed trend of  $f\text{CO}_2$  seasonality (winter minus summer) in the North Atlantic appears less pronounced than in other regions with significant sub-decadal variability (see Figs. 1b and 4a in Landschützer et al., 2018). In this context we now investigate the observed trends for winter and summer in more detail and over specific periods to quantify the effect of temperature, salinity, DIC and TA that drive the  $f\text{CO}_2$  and pH variations in the NASPG.

The periods 1993–1997, 2001–2007 and 2008–2017 are selected for several reasons. First, as the trends and quantification of drivers are sensitive to the data selection, we only select periods when time series for carbonate data were available (e.g., no DIC and TA data available in 1998–2000; see Table 3.1). This is in contrast with previous work where trends based on SURATLANT data were evaluated over 1993–2003 (Corbière et al., 2007; Metzl et al., 2010). Second, we use new binned products based on more regular SST and SSS observations (Reverdin et al., 2018b) to separate periods that present significant interannual variability and different trends in temperature and salinity (Fig. 3.3a, b). The three selected periods also present contrasting SST trends well identified at a regional scale in the North Atlantic, at monthly or seasonal scales (Fig. 3.S2). Finally, in the NASPG it is well recognized that decadal and multi-decadal variability in temperature, salinity, winter convection and large-scale gyre circulation is associated with the phase of the NAO or AMO (Fig. 3.3c).



**Figure 3.3.** SST (a) and SSS (b) anomalies for winter (January–February) along the SURATLANT track (north of 50°N), based on the binned products constructed by Reverdin et al. (2018b) and updated data to 2018, available at <https://doi.org/10.6096/SSS-BIN-NASG> (last access: 25 March 2020). The mean trends for each period selected for the carbonate data analysis (when available) are represented as black lines (1: 1993–1997; 2: 2001–2007; 3: 2008–2017). The NAO index (in blue, Hurrell data available at <https://climatedataguide.ucar.edu/climate-data/hurrell-north-atlantic-oscillation-nao-index-station-based>, last access: 30 September 2019) and AMO index (in red, Friedman ERSST V5 data available at <https://www.ncdc.noaa.gov/data-access/marineocean-data/extended-reconstructed-sea-surface-temperature-ersst-v5>, last access: 20 November 2019) are represented (c).

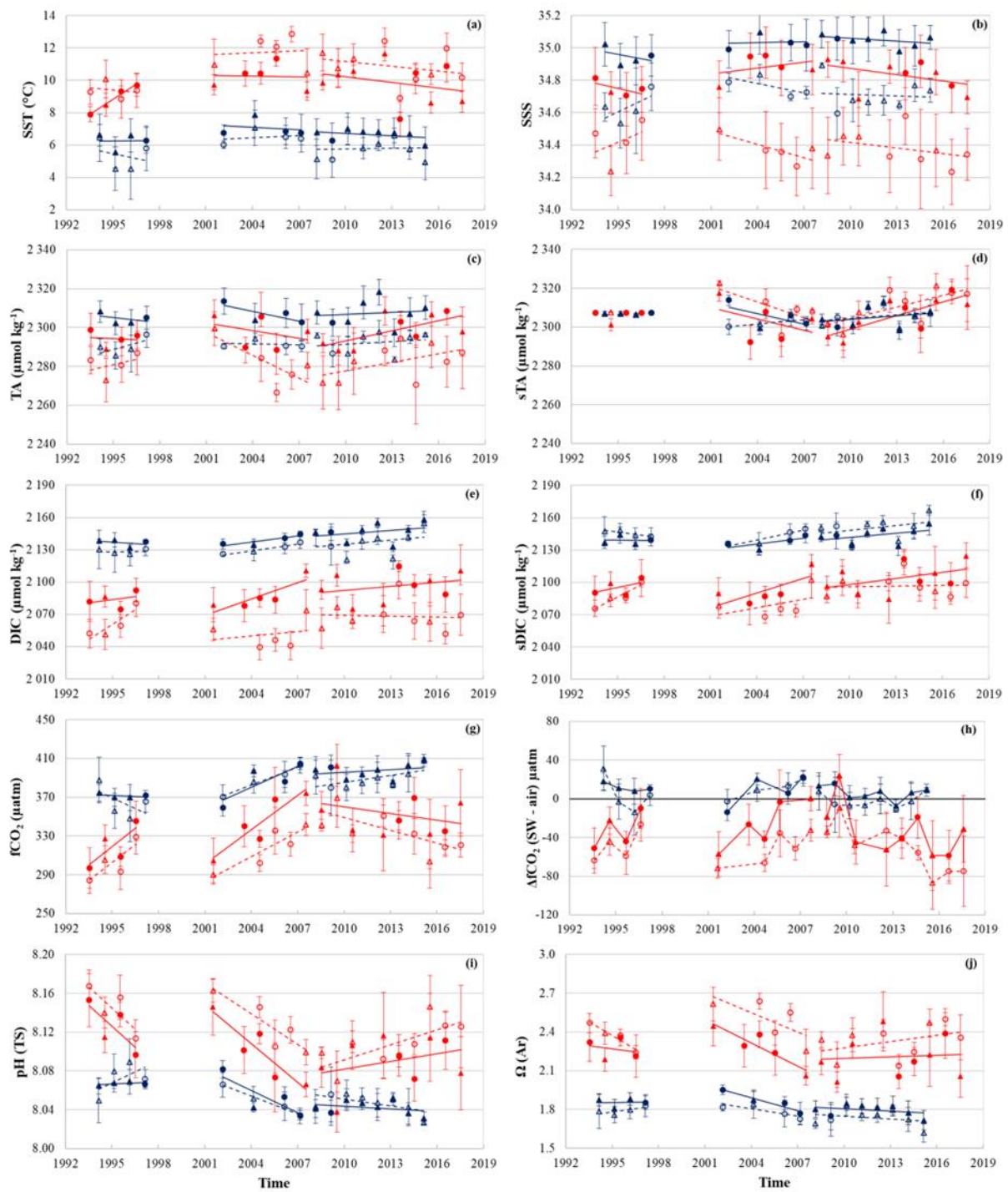
During the first observational period 1993–1997 (rather short), the NAO shifted from a positive to negative phase while the AMO was in a transitional stage and regularly increased during the 1990s (Fig. 3.3c). During the positive NAO in the early 1990s, the NASPG experienced a deep convection regime in the western subpolar gyre (Pickart et al., 2003). During the second period 2001–2007, the NAO was negative or neutral and the AMO reached a high index. The convection in the western NASPG was relatively shallow during this period and the ocean surface warmed (Fig. 3.3a). In the last decade, 2008–2017, the NAO was highly variable compared to previous periods, with the lowest phase in 2010 and highest phase in 2015 (Fig. 3.3c). Conversely, the AMO has strongly decreased since the late 2000s. During this period, both SST and SSS anomalies present clear negative trends: the NASPG becomes colder and fresher (Fig. 3.3a, b) during this period, also associated with several deep convection events occurring in the western subpolar gyre during the winters 2008, 2012 and 2015 (Våge et al., 2008; de Jong and de Steur, 2016; Fröb et al., 2016; Piron et al., 2017).

### 3.3 Winter trends for different periods

The trends and drivers in winter are identified as blue symbols in Figs. 3.4 and 3.5. During the first period, 1993–1997, the results are contrasted between the southern and northern regions. The strongest change occurs in the south (box B), where we observe a rapid cooling over 4 years ( $-0.19\text{ °C yr}^{-1}$ ), an increase in salinity ( $+0.045\text{ yr}^{-1}$ ) and an increase in TA ( $+2\text{ }\mu\text{mol kg}^{-1}\text{ yr}^{-1}$ ) that is directly linked to salinity (recall that for 1993–1997 TA was not measured and the TA values are based on salinity, Eq. 3.1). Over this short period, this leads to a strong decrease in  $\text{fCO}_2$  ( $-7\text{ }\mu\text{atm yr}^{-1}$ ) and an increase in pH, both attributed to the cooling and TA changes (Fig. 3.5a, d), the effect of DIC being minor. In the north (boxes CDE), we do not observe any significant trend of winter properties in 1993–1997 for SST, sTA, sDIC, pH and  $\text{fCO}_2$ . As a result, in the NASPG (all region), the oceanic  $\text{fCO}_2$  trend does not follow the atmospheric  $\text{CO}_2$  increase, and the air–sea disequilibrium increases; i.e., the region was a  $\text{CO}_2$  source in winter 1994 and reached near equilibrium afterwards (Fig. 3.4h).

As opposed to the 1990s, data collected in winter during the second period (2002–2007) show a gradual DIC increase in the two regions ( $+1.7$  and  $+2.1\text{ }\mu\text{mol kg}^{-1}\text{ yr}^{-1}$ , Table 3.2) higher than expected from the anthropogenic  $\text{CO}_2$  increase. A decrease in TA is also observed in the northern region but not directly related to salinity. This leads to a significant pH decrease ( $-0.006$  to  $-0.008\text{ yr}^{-1}$ ) and fast  $\text{fCO}_2$  increase ( $+6$  to  $+7\text{ }\mu\text{atm yr}^{-1}$ ). For this period, the DIC increase explains the temporal changes in pH and  $\text{fCO}_2$  in box B, whereas both DIC and TA drive these changes in box CDE (Fig. 3.5b, e). In contrast to 1993–1997, the winter oceanic  $\text{CO}_2$  source increases during 2002–2007. It is near equilibrium in 2002 and a source in 2004–2007 (Fig. 3.4h), a result previously confirmed with independent sea surface  $\text{fCO}_2$  observations (Metzl et al., 2010). At the end of this period, in winter 2007, oceanic  $\text{fCO}_2$  was higher than  $400\text{ }\mu\text{atm}$  and pH was low, near 8.04.



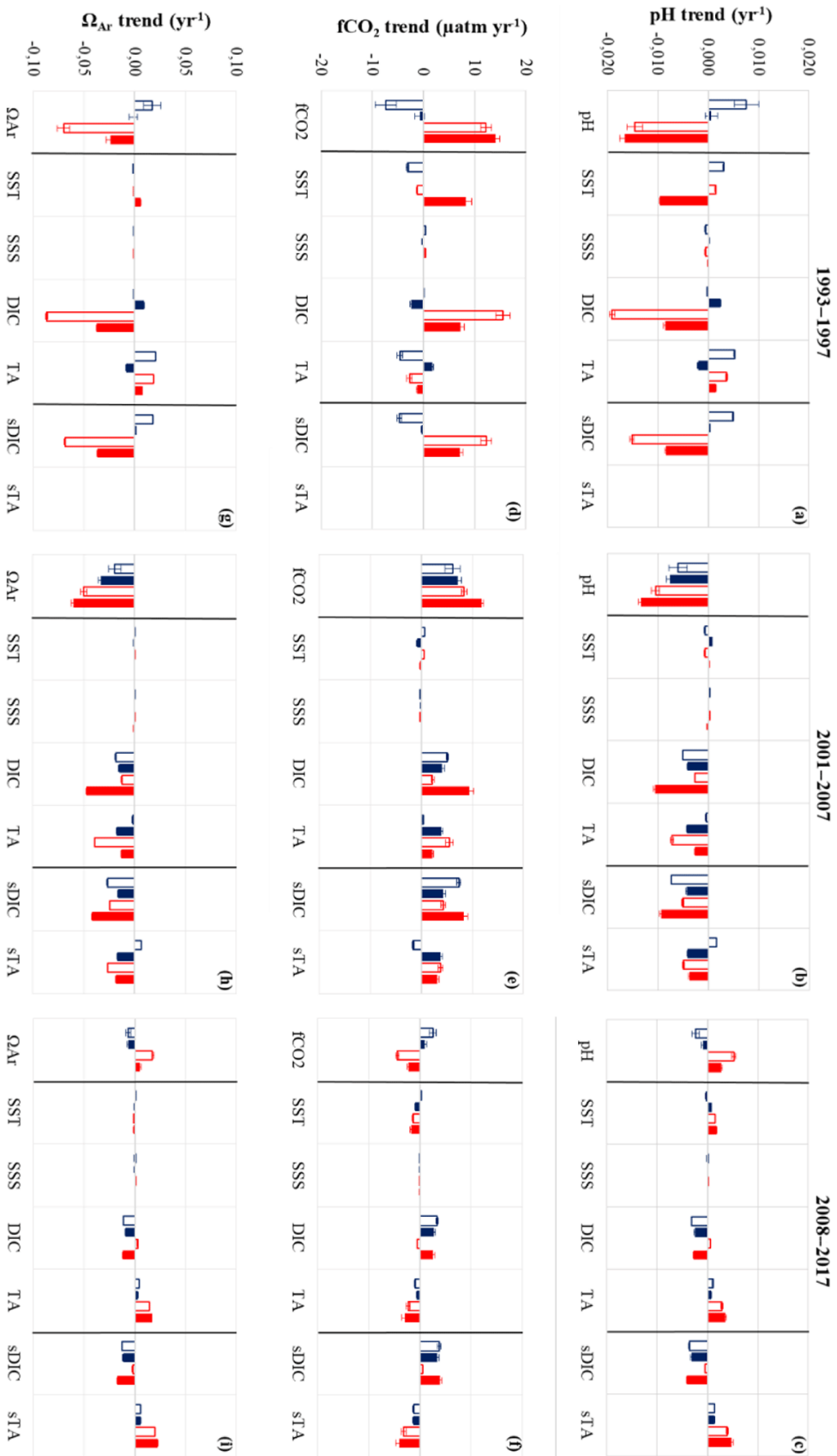


**Figure 3.4.** Evolution of (a) SST, (b) SSS, (c) TA, (d) sTA, (e) DIC, (f) sDIC, (g)  $f\text{CO}_2$ , (h)  $\Delta f\text{CO}_2$ , (i) pH and (j)  $\Omega_{\text{Ar}}$  between 1993 and 2017 is obtained in box B (open symbols) and by combining all data in boxes C, D and E (filled symbols) during summer (in red) and winter (in blue). Data from February and July are indicated with circles, and the reconstructed data are depicted with triangles.

The last period, 2008–2015, was not investigated in previous studies (Corbière et al., 2007; Metzl et al., 2010). During 2008–2015, the DIC concentrations in winter continue to rise (+1.0 to +1.3  $\mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$ , Table 3.2) but at a slower pace compared to previous years and still higher than the anthropogenic DIC trend. Contrary to 2001–2007, we do not observe large changes in TA. In the northern region (box CDE) the sea surface cools ( $-0.05 \text{ }^\circ\text{C yr}^{-1}$ ), which is not found in the southern region, inducing different  $f\text{CO}_2$  and pH trends in the southern and northern sectors. In the north, the low  $f\text{CO}_2$  and pH trends are due to a DIC increase compensated for by cooling and a small TA increase, whereas in the south the  $f\text{CO}_2$  trend (+2.5  $\mu\text{atm yr}^{-1}$ ) and pH trend ( $-0.0024 \text{ yr}^{-1}$ ) are mainly driven by DIC increase (Fig. 3.5c, f). These trends deviate from the ones in 2001–2007 with different processes possibly related to the NAO presenting much more variability during the last period (Fig. 3.3c). At the end of our time series and in both regions  $f\text{CO}_2$  in winter 2015 reaches the highest value (410  $\mu\text{atm}$ ) recorded since 1993 and the lowest pH values (8.03), with the same for  $\Omega_{\text{Ar}}$  (1.7). This is mainly explained by DIC concentrations approaching 2160  $\mu\text{mol kg}^{-1}$  in February 2015 (Fig. 3.4e). These high DIC concentrations observed in winter 2015 correspond to a high positive NAO phase (Fig. 3.3c) and to negative SST anomalies (Fig. 3.3a). It was also associated with strengthening of fresh water coming from the western NASPG (Holliday et al., 2020) and likely resulted in increased vertical mixing over the Reykjanes Ridge (De Boisséson et al., 2012). The high DIC and sDIC concentrations observed in winter 2015 are not unique to the Irminger Sea. Recently, based on sea surface  $f\text{CO}_2$  measurements conducted in winter 2004–2017 and DIC calculated from  $f\text{CO}_2$  data and reconstructed TA (using an adapted TA–SSS relation), Fröb et al. (2019) report average winter sDIC concentrations of around 2160  $\mu\text{mol kg}^{-1}$  in 2012 and 2014. These authors also observed high sDIC concentrations in winter 2017, above 2165  $\mu\text{mol kg}^{-1}$ . Unfortunately, we cannot compare these values as we have no winter data after 2015 along the SURATLANT line (Table 3.1). Although the periods are not exactly the same and methods to evaluate trends are different, the sDIC trends reported by Fröb et al. (2019) are in the same range as here: between +1.3 and +1.75  $\mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$  for the period 2004–2017, when we find (i.e., boxes CDE including the eastern Irminger Sea) a sDIC trend of +1.8  $\mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$  for 2001–2007 and +1.3  $\mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$  for 2008–2015 (Table 3.2). Both results show a clear increase in sDIC in the NASPG or Irminger Sea since 2001 (or 2004), and the differences in trends might also be modulated by interannual variability.

During 2008–2015, we also observe significant interannual variability in winter, with marked DIC minima in 2010 and 2013 also found in sDIC concentrations as well as in TA and sTA (Fig. 3.4c–f). Interestingly, Fröb et al. (2019) also report lower sDIC concentrations in 2010 and 2013 in the Irminger Sea. In 2010, the NAO shifted to a negative phase (Fig. 3.3c) supporting relatively shallow convection in the NASPG and inducing positive SST anomalies (Fig. 3.3a); the absence of deep mixed layers during these years would explain the relatively low DIC and TA concentrations observed in winter (i.e., less input of high DIC and TA from subsurface layers). In 2013, although the NAO was neutral, we also observed lower DIC and TA in winter. It is suggested that mixing was relatively shallow in the Irminger Sea and near the Reykjanes Ridge in 2013, which could drive less renewal of the surface layers by the enriched sDIC deeper waters and thus negative winter DIC and TA anomalies for this particular year. However, as both DIC and TA decrease,  $f\text{CO}_2$  and pH do not strongly change for these particular years (2010 and 2013), and associated air–sea  $\text{CO}_2$  disequilibrium remains stable (Fig. 3.4h). The strong negative DIC anomalies observed in 2010 and 2013 nonetheless influence the DIC trend for the period 2008–2015: not including those 2 years increases the trend in boxes CDE from  $+1.0$  to  $+1.3 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$ . However, this is still lower compared to 2002–2007 ( $+1.7 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$ ), and thus a much slower trend for  $f\text{CO}_2$  and pH is estimated in recent years. As a result, in 2008–2015 we interpret the  $f\text{CO}_2$  and pH winter changes equally due to the contribution of anthropogenic  $\text{CO}_2$  (C-ant) and the natural component (DIC-nat), whereas in 2001–2007 the natural component dominates due to the dynamics in the NASPG (Fig. 3.6c, d).

**Figure 3.5.** Decomposition of the trends in surface pH (a–c),  $f\text{CO}_2$  (d–f) and  $\Omega_{\text{Ar}}$  (g–i) according to Eq. (3.2). The effect of the changes in SSS, SST, DIC, TA and the normalized part (SDIC and sTA) is shown for the three periods: 1993–1997 (left column), 2001–2007 (middle column) and 2008–2017 (right column) whereas sDIC (or sTA) is the part of the DIC (or TA) driver not related to salinity (see explanations for Eq. 3.2).



### 3.4 Summer trends for different periods

We examine the trends and drivers in summer over the same periods selected for winter (except for the last period, with 2001–2017 in summer and 2002–2015 in winter). Results for summer are identified by the red symbols in Figs. 3.4 and 3.5. As mentioned earlier, a trend analysis in summer was not performed in previous work based on SURATLANT data (Metzl et al., 2010). Here we attempt for the first time to detect trends and processes occurring during this season and how they impact  $f\text{CO}_2$ , air–sea  $\text{CO}_2$  equilibrium and pH changes. Not surprisingly, the temporal variability of the carbonate properties is much more pronounced during summer when biological processes generally starting in spring imprint large DIC variations at the seasonal scale (Fig. 3.2). The biological bloom and its timing may also lead to significant interannual variability, but, as we use July as a reference for summer, we expect to record the low DIC concentrations each year due to accumulated carbon uptake though production occurring in spring–summer.

During the first period, 1993–1996, the most remarkable feature is a very rapid increase in DIC in the northern and southern sectors ( $+4$  and  $+9 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$ ). This contrasts with the DIC trends in winter over 1994–1997 (Table 3.2). Because the northern box (CDE) also experienced a sharp warming of  $+0.6 \text{ }^\circ\text{C yr}^{-1}$ , there the  $f\text{CO}_2$  increase ( $+12$  to  $+14 \mu\text{atm yr}^{-1}$ ) and pH decrease ( $-0.015$  to  $-0.017 \text{ yr}^{-1}$ ) are particularly fast. However, the period is too short to clearly interpret which are the main processes at play and derive any conclusion on the trends. We notice that in 1993–1996, the NAO changed from a positive to negative phase and the AMO progressively increased in the 1990s (Fig. 3.3c), but no particular anomalies were revealed in the winter observations. Thus, we have no direct explanation for the fast DIC,  $f\text{CO}_2$  and pH changes observed during the summer in 1993–1996, except that relatively higher DIC in 1996 might have resulted from a decrease in primary production compared with previous years. This is rather speculative as we have no other information on nutrients or on the biological activity (e.g., no nutrient data for summer 1996 and no remote sensing data at the beginning of the 1990s). However, using continuous plankton recorder (CPR) data over 1960–2010 in both the western and eastern NASPG regions, Martinez et al. (2016) identified negative anomalies of Chl *a* around 1996–1997 after a sharp increase in Chl *a* during 1986–1995. The  $f\text{CO}_2$  data show that the region was a large  $\text{CO}_2$  sink in summer in 1993–1995 but abruptly increased to near-equilibrium values in 1996 (Fig. 3.4h). In the northern region (box CDE), the mean delta- $f\text{CO}_2$  value in summer 1996 was close to  $0 \mu\text{atm}$ , i.e., about the same as observed during the winter in 1996–1997.

The SURATLANT regular sampling for DIC, TA and nutrients was restarted in June 2001 (Table 3.1). During 2001–2007, and as in summer in 1993–1996, we observe a rapid increase in  $f\text{CO}_2$  ( $+8$  to  $+12 \mu\text{atm yr}^{-1}$ ) and pH decrease ( $-0.010$  to  $-0.013 \text{ yr}^{-1}$ ). Despite having reconstructed July from the data obtained in August (for boxes B and CDE) for both the starting (2001) and ending (2007) years, this result is fairly robust. Indeed, if we do not normalize summer to July, but directly include the June–

July–August data, we also observe a rapid increase in  $f\text{CO}_2$  of  $+6.2 \mu\text{atm yr}^{-1}$ . The summer DIC and TA trends in the northern and southern areas have the same sign (similar to during winter), positive for DIC and negative for TA but not directly related to salinity (Table 3.2). However, the DIC increasing and TA decreasing rates are regionally significantly different. The DIC increase is most pronounced in the north ( $+5 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$ ), and the TA decrease is more pronounced in the south ( $-3.9 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$ ). Although the  $f\text{CO}_2$  and pH trends are similar in the two areas, this suggests different drivers for boxes B and CDE (Fig. 3.5b, e). In the north, DIC explains most of the  $f\text{CO}_2$  and pH change, whereas in the south the TA contribution dominates. In both regions, as in winter, temperature and salinity changes have a small effect for this period (Fig. 3.5b, e). The rapid oceanic  $f\text{CO}_2$  increase strongly impacts the variations in air–sea  $\text{CO}_2$  disequilibrium (Fig. 3.4h). In the north, the region was a sink in 2001–2004 but reaches equilibrium in 2005 and 2007 (no data in July 2006 in the north). In July 2007, temperature was relatively low (around  $10^\circ\text{C}$ ) and the high  $f\text{CO}_2$  at that period was mainly due to high DIC concentrations linked to low productivity that year.

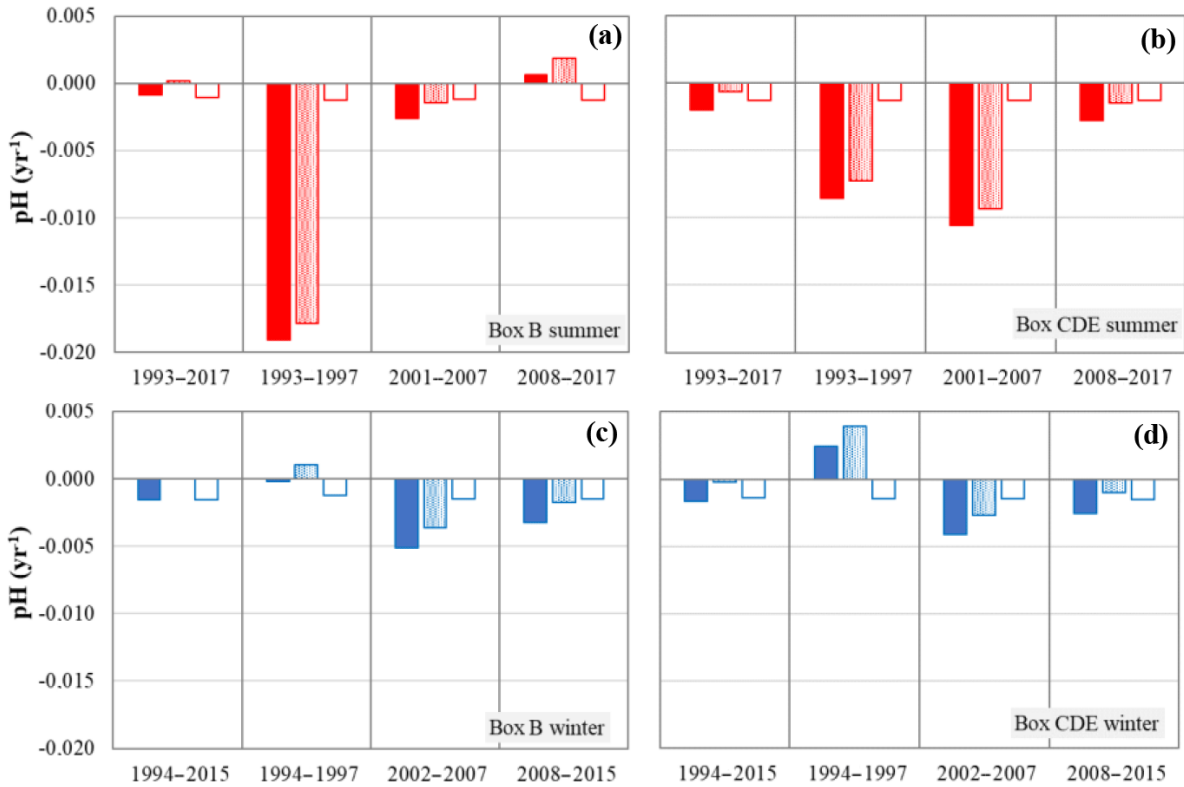
For the last period, 2008–2017, results in summer are very different compared with previous decades as we now observe a decrease in  $f\text{CO}_2$  and an increase in pH in both regions (Fig. 3.4g, i; Table 3.2). This also contrasts with the winter trends in 2008–2015. The variation in  $f\text{CO}_2$  leads to a strong ocean  $\text{CO}_2$  sink with low  $\Delta f\text{CO}_2$  in 2010–2017 ( $-40$  to  $-80 \mu\text{atm}$ , Fig. 3.4h). During the summer in 2008–2017 sea surface properties are very variable and this might be related to the NAO variability in this period (Fig. 3.3c) but also to changes in the ship's route in some years or to productivity occurring at the mesoscale. This was the case in July 2013 where the sampling took place further northwest (Fig. 3.1), impacting SST (colder, Fig. 3.4a) and DIC (stronger, Fig. 3.4e, f). However, these anomalies are less noticeable for  $f\text{CO}_2$  and pH (Fig. 3.4g, i) because the effects of SST and DIC partially compensate. Thus, we chose to not consider July 2013 for calculating trends and drivers.

Although the interannual variability is large in summer, the trends are evaluated over the period 2008–2017 using all available data (except July 2013). For this period all terms (SST, DIC and TA) contribute to the  $f\text{CO}_2$  and pH changes (Fig. 3.5c, f). The DIC increase is only revealed in the north (box CDE,  $+1.2 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$ ); this is slightly higher than in winter ( $+1.0 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$ ) and thus higher than anthropogenic signal (around  $+0.6 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$ ). However, as the surface ocean cools ( $-0.11^\circ\text{C yr}^{-1}$ ) and TA increases ( $+1.7 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$ ), the net effect is a decrease in  $f\text{CO}_2$  ( $-2.3 \mu\text{atm yr}^{-1}$ ) and increase in pH ( $+0.0026 \text{yr}^{-1}$ ). During 2008–2017, the progressive cooling in the NASPG, found here in both winter and summer data (Fig. 3.4a) is a large-scale signal (Fig. 3.3a, Robson et al., 2016; Reverdin et al., 2018b). An intriguing signal in 2008–2017 is the increase in TA (Fig. 3.4c) opposed to the decrease in salinity (Fig. 3.3e, Fig. 3.4b); this leads to a positive  $s\text{TA}$  trend opposite to summer in 2001–2007. Therefore, we cannot interpret the observed TA increase directly linked to salinity. The shift of the  $s\text{TA}$  trend, negative in 2001–2007 and positive in 2008–2017, is an important signal that drives opposite trends for  $f\text{CO}_2$  and pH between the two periods (Fig. 3.5b, c, e, f).

This contrasting TA signal in summer cannot be attributed to error or drift in laboratory analyses as the measurements were performed using the same methods for the whole time series (Reverdin et al., 2018a), and no such signal is identified for winter cruises in 2008–2015. In addition, during OVIDE cruises conducted in summer in 2006–2014 in the North Atlantic (e.g., García-Ibáñez et al., 2016), we performed regular TA and DIC intercomparisons with the ICM/CSIC group in Vigo (F. Pérez) and certified our results to within around  $\pm 4 \mu\text{mol kg}^{-1}$  for both TA and DIC. Results based on the surface TA samples measured at LOCEAN for the OVIDE cruises in summer in 2006–2018 (data in Metzl et al., 2018) also suggest that sTA increases in the NASPG at a rate of around  $+1.5 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$ .

To support these results, we have evaluated sTA trends in the NASPG from independent data available in the most recent GLODAPv2.2019 version (Olsen et al., 2019). For this we selected the data in the layer 0–20 m for all cruises conducted in June–August in 1997–2014. We found a significant difference of sTA trends during this period:  $-0.52 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$  in 1997–2006 against  $+0.54 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$  in 2006–2014. Although the periods are not exactly the same and sTA trends from GLODAPv2.2019 are smaller than those deduced from the SURATLANT time series, the changing sTA trends from negative to positive in recent years are also features in that dataset. We are thus confident with TA data over time and need to find a process that explains why the sTA trend was negative in summer in 2001–2007 ( $-1.9 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$ ) and positive in summer in 2008–2017 ( $+2.3 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$ ).

The variability of calcification through the production of calcifying species (e.g., coccolithophores, foraminifera) is a possible mechanism that would impact TA trends as suggested by Wakita et al. (2017) in the Pacific Western Subarctic Gyre. In the northeast Atlantic, long-term in situ continuous plankton recorder (CPR) observations showed a significant increase in the calcifying species starting in the mid-1990s (Beaugrand et al., 2013). These authors suggest that the temperature (a warming) was the main driver of the positive trend of calcifying plankton. In addition, they show that no correlation was identified between the NAO and species variability but that a positive trend of the calcifying species was correlated with the AMO, a result also confirmed by Rivero-Calle et al. (2015). The TA decrease in summer we observe during the period 2001–2007 after the AMO moved to its positive state (Fig. 3.3c) might be explained by the increase in calcifying species as identified from in situ CPR observations in the North Atlantic (Beaugrand et al., 2013; Rivero-Calle et al., 2015). Unfortunately, we do not yet have direct in situ observational evidence of a reduced calcifying species after 2010. However, if one follows the proposed scenario for 2001–2017, the TA increase in summer in 2008–2017 during the cooling phase in the NASPG could be linked to a weakening of calcification. In this region, this seems supported by the absence of coccolithophore blooms in recent years (2010–2017) as identified from remote-sensing reflectance records (Loveday and Smyth, 2018).



**Figure 3.6.** Decomposition of the trends in surface pH according to the effect of the changes in DIC-tot (filled), DIC-nat (dotted) and C-ant (open) during summer (a, b) and winter (c, d) for the long-term period and the three periods.

#### 4 Discussion

Our observations collected over the last 3 decades show an abrupt change in the evolution of hydrological and biogeochemical properties in the NASPG around the year 2007 (Fig. 3.4) when the AMO reached a maximum and the NAO was around neutral (Fig. 3.3c). Following a warming since the mid-1990s, the region experienced a large cooling and freshening after 2005 (Fig 3.3a, b; Robson et al., 2016; Holliday et al., 2020). This change is associated with an increase in the size of the gyre and increased currents along the gyre's southern rim (Chafik et al., 2014, 2019; Desbruyères et al., 2015), as well as by a very large heat loss during positive NAO years, particularly in 2015 (Fig. 3.3c, Josey et al., 2018). Indeed, the NAO was previously recognized as a possible cause of the rapid  $f\text{CO}_2$  increase when the NAO shifted from the positive to negative phase in 1995–1996 (Fig. 3.3c; Corbière et al., 2007). However, this was not confirmed for the period 2001–2007 when the NAO did not vary so much around a neutral value (Fig. 3.3c; Metzl et al., 2010). For the whole NA, Schuster et al. (2009) synthesized  $f\text{CO}_2$  observations over 1990–2006, i.e., before 2007 when we observe abrupt changes in property trends. North of 45°N, Schuster et al. (2009) evaluate a trend of  $f\text{CO}_2$  exceeding  $+3 \mu\text{atm yr}^{-1}$  and a significant decrease in the  $\text{CO}_2$  sink in the NA by over 50 % between 1990 and 2006. They also predict an increasing



sink in the subpolar regions following the increasing NAO index in 2007. Although the impact of the climatic modes (NAO and/or AMO) on the oceanic physical properties and circulation has been well established, their effects, if any, on the  $f\text{CO}_2$  and pH trends need to be clarified.

Whatever the NAO variability, the long-term  $f\text{CO}_2$  and pH trends we evaluate over 1993–2017 in the NASPG for summer or winter are mainly explained by the increase in DIC associated with the uptake of anthropogenic  $\text{CO}_2$  (Fig. 3.6); that is, the DIC or  $s\text{DIC}$  trends (Table 3.2) are not significantly different from the anthropogenic DIC trend estimated between 1994 and 2007 in this region (Gruber et al., 2019a). For  $f\text{CO}_2$ , here calculated from DIC–TA pairs, the long-term trends between  $+1.5$  and  $+1.7 \mu\text{atm yr}^{-1}$  in the NASPG (Table 3.2) are slightly higher than the mean trend of  $+1.47 (\pm 0.06) \mu\text{atm yr}^{-1}$  evaluated for 1992–2014 in the whole NA (Lebehot et al., 2019) based on monthly reconstructed  $f\text{CO}_2$  using a multiple linear regression (MLR) approach and SOCAT v4  $f\text{CO}_2$  data (Bakker et al., 2016). Lebehot et al. (2019) show that the  $f\text{CO}_2$  trends based on observations are much lower than those derived from 19 ESM CMIP5 models,  $+1.90 (\pm 0.09) \mu\text{atm yr}^{-1}$ . By performing several sensitivity test analyses on the ocean ESMs, Lebehot et al. (2019) conclude that the discrepancy between observed and simulated  $f\text{CO}_2$  trends originates mainly in the model's biogeochemistry, e.g., biases in simulated TA and also related to the way ESMs do or do not represent winter mixing (Goris et al., 2018). This might be especially relevant for the NA subpolar region where some ESMs project faster change in ocean  $f\text{CO}_2$  in the future (2061–2100) with 60 % due to the DIC increase and up to 29 % due to the TA changes (Tjiputra et al., 2014). We also suspect that ESMs used to predict future change of the oceanic  $\text{CO}_2$  sink and ocean acidification would produce faster pH trends than what we observed.

If the long-term  $f\text{CO}_2$  and pH trends could be mainly explained by anthropogenic  $\text{CO}_2$  uptake in the NASPG, at shorter timescales (4–10 years) the trends are very different (Table 3.2). Indeed, the gradual changes in  $f\text{CO}_2$  and pH caused each year by the uptake of anthropogenic  $\text{CO}_2$  can be significantly masked by the natural variability of DIC (DIC-nat), temperature and/or TA. To better identify when and why the DIC-nat dominates, we separately compute the impact of anthropogenic  $\text{CO}_2$  (C-ant) and DIC-nat on pH and  $f\text{CO}_2$  trends for each season and period. The results for pH are presented in Fig. 3.6. The same results are obtained for  $f\text{CO}_2$  (not shown), with an opposite sign for each bar plotted in Fig. 3.6. For C-ant we adopt a value of  $+0.6 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$  as described in Sect. 3.2.

For all sub-periods and both seasons, the effect of DIC-nat on pH trend is significant and with similar or higher magnitude than the effect of C-ant (Fig. 3.6). Occasionally it opposes C-ant, i.e., DIC-nat decreases with a positive effect on pH trend (box B, 2008–2017 in summer, Fig. 3.6a, and box CDE, 1994–1997 in winter, Fig. 3.6d). Over 1993–1997 the DIC-nat effect on pH trends for this short period is opposed in summer and winter, suggesting that this is not linked to changes in regional circulation, e.g., less or more input of DIC from different water masses. For 1993–1997 when the largest DIC-nat effect is observed in summer (in the northern and southern boxes), one might suggest that it is linked to

primary productivity; unfortunately, prior to SeaWiFS in 1998, we have no direct or indirect information on biological changes to explain why DIC-nat increased in summer in 1993–1997. However, the length of the period is short and trend results are very sensitive to interannual anomalies, especially in the first and last years.

Apart from the first short period (1993–1997), the largest effect of DIC-nat is observed in summer in 2001–2007 in the northern region (Fig. 3.6b). This period includes a decade (1995–2005) where the strength of the subpolar gyre circulation decreased (Häkkinen and Rhines, 2004, 2009; Häkkinen et al., 2011, 2013), suggesting that more water of subtropical origin penetrates the NASPG. This would have decreased the DIC surface concentrations (and increase TA as well), but for 2001–2007 we observed the opposite, including in winter (Table 3.2). We thus eliminate the effect of advection to interpret the DIC-nat increase in the NASPG that impacts pH trend significantly. As mixed-layer depths are not deeper than 30–40 m in summer and present no significant interannual changes (according to the dataset *Armor* which presents the same variations as the data of the product GLOBAL-REANALYSIS-PHY-001 030 distributed on <http://marine.copernicus.eu/>, last access: 28 October 2019), the variation in the vertical mixing during this season is not a likely candidate to explain the changes in DIC-nat. A possible explanation for the large contribution of DIC-nat to pH (and  $f\text{CO}_2$ ) in 2001–2007 could be a decline in biomass identified in SeaWiFS data in the eastern subpolar region for the years 1998–2007, although the trends for net primary productivity (NPP) appear to not be statistically significant over 10 years (McKinley et al., 2018). For the NPP subject to high-frequency variability, the evaluation of trends over nearly 10 years is challenging. Annual biomass anomalies (based on SeaWiFS and MODIS sensors) changed from positive values in 1998–2004 to negative ones in 2005–2009 (McKinley et al., 2018). To explain the biomass decline, McKinley et al. (2018) used a coupled physical–biogeochemical ocean model (OBGM) to reproduce these changes and found that nutrient concentrations decline significantly in the region north of 50°N due to reduced physical supply through horizontal and vertical fluxes; their model suggests that enhanced phosphate and silicate limitation over time dominates the light limitation in this region.

Due to limited sampling months and the high variability of nutrients in spring–summer, we have not been able to detect such a mechanism from the SURATLANT nutrient data. However, the reduced productivity due to nutrient limitations (McKinley et al., 2018) is supported by independent observations of silicate concentrations in the subpolar NA over 25 years (McKinley et al., 2018). They showed a decline in pre-bloom silicate concentrations in the winter mixed layer since the 1990s until 2010 and attributed it to the decrease in winter convection depth and the weakening of the NASPG. This decline of silicates observed over 25 years would negatively impact diatom blooms in spring and favor coccolithophore blooms occurring in summer. Such a scenario is coherent with the increase in calcifying species since the mid-1990s as observed from the CPR data in the NA during a warm period associated with the AMO (Beaugrand et al., 2013; Rivero-Calle et al., 2015). The shift of phytoplankton species

and local or regional intensified calcification might also explain the low sTA concentrations occasionally observed in 2003 and 2005, i.e., lower than for summer 2001 and also for winter (Fig. 3.4d). The interannual variability of TA of around  $\pm 8 \mu\text{mol kg}^{-1}$  in 2001–2007 is twice the TA change of  $\pm 4 \mu\text{mol kg}^{-1}$  due to coccolithophores in a biological model applied at  $60^\circ\text{N}$ – $30^\circ\text{W}$  (Signorini et al., 2012). The TA and sTA negative trends observed in 2001–2007 (Table 3.2) contribute less to pH and fCO<sub>2</sub> trends than with DIC (Fig. 3.5b, e) but nearly the same magnitude compared to the contribution of C-ant. This is not the case after 2007.

During the last decade, 2008–2017, observations were obtained during a strong negative NAO in 2010 and a positive NAO phase in 2015 (Fig. 3.3c). The NAO presents large interannual variation compared to 1995–2007 (Fig. 3.3c) and a decline in AMO index after 2010 (Fig. 3.3c). The 2010 event was associated with a warming and freshening (Fig. 3.4a, b) found in both SURATLANT discrete sampling (in August 2010) and monthly reconstructed binned products (Reverdin et al., 2018b). In August 2010 the DIC concentrations were very low in the north ( $< 2070 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ) compared with other years since 1993 (Fig. 3.4e). This was not associated with particular signals in TA but with high  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  as reported in Racapé et al. (2014) and also with higher Chl *a* concentration identified from MODIS data (McKinley et al., 2018). Indeed, Henson et al. (2013) showed that the physical forcing caused by the very negative NAO recorded in winter 2009–2010 stimulated spring blooms and not the eruption of the volcano Eyjafjallajökull in Iceland, which erupted in spring 2010, depositing large amounts of iron in the North Atlantic Subpolar region. The effect of the higher productivity in summer 2010 is due to lower fCO<sub>2</sub> and increased pH compared to previous summers. Thus, there was a rapid drop in delta-fCO<sub>2</sub> in 2009–2010, such that summer 2010 was a strong CO<sub>2</sub> sink. In 2015, when the NAO was in a positive phase, the SST anomaly was on the order of  $-1^\circ\text{C}$  (Fig. 3.3a): for that year, DIC was high in winter, close to the maximum observed in winter in our time series (Fig. 3.4e, f). As the temperature also lowers fCO<sub>2</sub>, the fCO<sub>2</sub> values (and pH) were not so different from other winters, illustrating the competing effects of cooling and deeper vertical mixing on fCO<sub>2</sub>. Although significant changes are observed for DIC variability during NAO events in 2010 and 2015, they seem to have a small impact on the trends. After 2007 the positive DIC trends are less important than in 2001–2007 (Table 3.2) and the contributions of the natural and anthropogenic parts of DIC have a similar magnitude in summer and winter (Fig. 3.6). This result alone does not explain the decrease in fCO<sub>2</sub> and the increase in pH observed during the last period in summer. Indeed, there is also a significant impact of cooling and, as opposed to 2001–2007, an intriguing increase in TA, both leading to decreasing fCO<sub>2</sub> and increasing pH trends (Figs. 3.4, 3.5).

## 5 Conclusion and perspectives

Based on sea surface observations of DIC and TA collected in the NASPG over 1993–2017, we have analyzed the variability and trends of the carbonate system properties including fCO<sub>2</sub>, pH,  $\Omega_{\text{Ar}}$  and  $\Omega_{\text{Ca}}$

calculated from the DIC–TA pairs. This study extends to summer, and for pH and  $\Omega_{Ar}$  there is previous work based on winter data (Corbière et al., 2007; Metzl et al., 2010). It also extends the analysis for the last decade, 2008–2017, after the AMO reached a maximum and then decline and when the NAO was highly variable.

In the last decade we observed a continuous surface DIC increase in winter in the northern and southern NASPG. In February 2015 when the NAO was in a positive state, DIC reached a maximum concentration ( $\text{DIC} > 2150 \mu\text{mol kg}^{-1}$ , i.e., more than  $+20 \mu\text{mol kg}^{-1}$  higher than in the 1990s). In 2015 pH was at a minimum (8.03), and  $f\text{CO}_2$  exceeded  $400 \mu\text{atm}$  and was close to the atmospheric  $f\text{CO}_2$ . Such high  $f\text{CO}_2$  was also observed in the NASPG in January–February 2015 from direct underway measurements (range  $405\text{--}415 \mu\text{atm}$  for cruises AGFO20150115 and AGFO20150212 (measured by Wanninkhof NOAA/AOML on the MV Skogafoss) in SOCAT v5; Bakker et al., 2016). As opposed to the wintertime DIC continuous increase observed since the 1990s, the TA decadal variability is not uniform. In 2001–2007 the decreasing TA, added to the DIC changes, reinforced a rapid  $f\text{CO}_2$  increase of up to  $+7 \mu\text{atm yr}^{-1}$  and a strong pH decline of around  $-0.007 \text{ yr}^{-1}$  confirming previous studies (Metzl et al., 2010). Conversely, in 2008–2015 the increasing TA and the cooling in the northern NASPG compensated for the effect of DIC increase, leading to much smaller winter trends for  $f\text{CO}_2$  and pH, on the order of  $+1 \mu\text{atm yr}^{-1}$  and  $-0.001 \text{ yr}^{-1}$ , respectively.

During summer, the interannual variability of all properties is much more pronounced due to active primary productivity in the NASPG in spring–summer and shallow mixed layers. Consequently, the decadal trends of the carbonate system properties in summer are more difficult to detect compared with winter or other oceanic regions such as the subtropics (Bates et al., 2014; Ono et al., 2019). In addition, primary production often occurs at small spatiotemporal scales, and the DIC–TA heterogeneous sampling may have occasionally missed planktonic blooms. In 2001–2007 the summer trends of SST, DIC and TA have the same sign as in winter. This confirms the fast increase in  $f\text{CO}_2$  and the strong decline of pH observed during this period. The natural variability of DIC dominates the effect of the anthropogenic uptake on  $f\text{CO}_2$  and pH trends, especially in the northern region (Fig. 3.6). The DIC increase in summer is likely due to a reduced productivity during this period (Tilstone et al., 2014; McKinley et al., 2018). After 2007, the  $f\text{CO}_2$  and pH trends for summer are drastically different from the previous decade. In both southern and northern parts of the transect, the  $f\text{CO}_2$  trend becomes negative while the pH trend is positive (up to  $+0.0052 \text{ yr}^{-1}$  in the south). This is driven by a complex interplay of cooling ( $-0.1 \text{ }^\circ\text{C yr}^{-1}$ ), DIC increase and significant increase in TA more pronounced in summer than in winter.

Before 2007, we evaluate a rapid  $f\text{CO}_2$  increase faster than in the atmosphere. As a result, the ocean  $\text{CO}_2$  uptake decreased in the NASPG from 1993 to 2007, in agreement with other studies (Schuster et al., 2009; Landschützer et al., 2013). However, at larger scale, here for the NA-SPSS regional biome (Fay

and McKinley, 2014), the decreasing CO<sub>2</sub> sink in the NASPG for this period is not always resolved from fCO<sub>2</sub> data-based methods that evaluate an increasing CO<sub>2</sub> sink in the North Atlantic Subpolar region (Rödenbeck et al., 2015; Denvil-Sommer et al., 2019). This disagreement might be in part due to missing fCO<sub>2</sub> data for the period 1994–2003 in the NASPG (Bakker et al., 2016) and need to be investigated in further studies. After 2007, our results show that winter fCO<sub>2</sub> increased at a lower rate than in the atmosphere, whereas in summer we observe a decrease in fCO<sub>2</sub>. Thus, the ocean CO<sub>2</sub> sink increases over 2008–2017 (Fig. 3.4h). For this period this is coherent with the results derived from data-based methods in the NA-SPSS biome but only for 2007–2013. Indeed after 2013 the indirect methods produce either an increasing CO<sub>2</sub> sink or a decreasing CO<sub>2</sub> sink and with a very high variability noticeable in 2015 when the NAO was positive (four indirect methods present in Fig. S5h in Denvil-Sommer et al., 2019).

The observed change in all sea surface properties around 2007 in the NASPG, as well as a decreasing CO<sub>2</sub> sink before 2007 and an increasing CO<sub>2</sub> sink after 2008 (Fig. 3.4h), seems linked to the AMO rather than directly to the NAO (Fig. 3.3c) as also suggested by data-based reconstructed fCO<sub>2</sub> fields in the North Atlantic (Landschützer et al., 2019).

The temporal change in fCO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> uptake around 2007 that we deduce from SST, DIC and TA is also clearly observed in pH variability. In summer, the rapid pH declines in 2001–2007 is followed by a significant pH increase in 2008–2017. This is due to a changing trend in TA that was negative before 2007 and positive after 2008, a signal observed in both seasons. This unexpected decadal change in TA, also observed in the northwestern subpolar Pacific, might be linked to changes in calcification processes (Wakita et al., 2017). Indeed, it has been recognized that calcifying species in the North Atlantic present significant variations since the mid-1990s (Beaugrand et al., 2013). Quantification of how this process impacts fCO<sub>2</sub> and pH variability deserves further studies to investigate the coupling of chemical measurements with species observations such as those obtained from CPR in the NASPG.

Although we identified significant interannual to decadal variability in surface carbonate system properties over the full time series (1993–2017), the long-term trends of fCO<sub>2</sub> and pH in winter and summer are almost entirely explained by the DIC increase and anthropogenic CO<sub>2</sub> uptake (Fig. 3.6). The long-term trend of fCO<sub>2</sub> in the NASPG (between +1.5 and +1.7  $\mu\text{atm yr}^{-1}$ ) is slightly higher than the mean trend for 1992–2014 (+1.47  $\mu\text{atm yr}^{-1}$ ) evaluated at a large scale in the NA (Lebehot et al., 2019). Our results now extended to 2017 confirm the fCO<sub>2</sub> trends evaluated by McKinley et al. (2011) for the period 1981–2009, and our new estimate for 1993–2017 in summer (+1.7  $\mu\text{atm yr}^{-1}$ ) is not significantly different from the trend of +1.8  $\mu\text{atm yr}^{-1}$  estimated for 1981–2002 based on a few observations in August (Corbière et al., 2007). However, it is worth noting that in other NA sectors and periods, such a fCO<sub>2</sub> increase is not always observed. In a recent study focused on the midlatitude NA (40–50°N), Macovei et al. (2019) showed that fCO<sub>2</sub> is highly variable with a small trend of +0.37 ( $\pm 0.22$ )  $\mu\text{atm yr}^{-1}$

in 2002–2016, implying a significant increase in the CO<sub>2</sub> uptake in this region, especially after 2010 when we also observed a sudden drop of fCO<sub>2</sub> in summer in the NASPG (Fig. 3.4g, h). Our results added to those from Macovei et al. (2019) suggest the ocean CO<sub>2</sub> sink increased in the North Atlantic (north of 40°N) at least since 2007 and until 2017, contributing to the increase in the global ocean CO<sub>2</sub> sink (Friedlingstein et al., 2019). At the NA basin scale this is consistent with results deduced from fCO<sub>2</sub> reconstructed data-based methods (Denvil-Sommer et al., 2019; Gregor et al., 2019) but opposed to the ocean CO<sub>2</sub> sink variability generated by current ESMs, suggesting uncertainties for predicting the evolution of the NA CO<sub>2</sub> sink in the future (Lebehot et al., 2019).

For pH the long-term trend in the NASPG of  $-0.0017 \text{ yr}^{-1}$  is in the range of what is observed in other oceanic regions but we note some differences. This trend is equal to the trend estimated at BATS station but is lower than in the Irminger Sea and higher than in the Iceland Sea (Bates et al., 2014). It is also lower than the pH trend of  $-0.0020 \text{ yr}^{-1}$  estimated in the North Atlantic Subpolar region in 1991–2011 (Lauvset et al., 2015) and  $-0.0024 \text{ yr}^{-1}$  recently observed in the NA waters in the North Sea in 2004–2015 (Omar et al., 2019).

Given the large differences of fCO<sub>2</sub> and pH trends at the regional scale listed above, our results among many others highlight the need for acquiring sustained time series of the ocean carbonate system in different regions as was strongly recommended at the recent Ocean-Obs19 conference (Tilbrook et al., 2019; Wanninkhof et al., 2019).

An understanding of these differences also calls for a comprehensive analysis including a synthesis of all DIC and TA sea surface observations collected in different regions. This should be achieved at an international level as is done for sea surface fCO<sub>2</sub> in the frame of SOCAT (Bakker et al., 2016) or for CLIVAR GO-SHIP cruises assembled in GLODAP (Olsen et al., 2019). In addition to ship-based observations, the analysis of data from BGC Argo floats equipped with pH sensors (together with temperature and salinity sensors, from which TA, DIC and fCO<sub>2</sub> can be estimated (e.g., Williams et al., 2017) will help to better constrain spatial, seasonal and interannual variability. Such data synthesis would also help to validate ocean and Earth system models that at present do not correctly represent the temporal change in marine biogeochemistry as demonstrated by Lebehot et al. (2019) for the North Atlantic.

**3.2.3 Supplément de l'article (publié en 2020)**

---

*Supplement of*

**Ocean carbonate system variability in the North Atlantic Subpolar surface water (1993 – 2017)**

Coraline Leseurre<sup>1</sup>, Claire Lo Monaco<sup>1</sup>, Gilles Reverdin<sup>1</sup>, Nicolas Metzl<sup>1</sup>,

Jonathan Fin<sup>1</sup>, Solveig Olafsdottir<sup>2</sup> and Virginie Racapé<sup>3</sup>

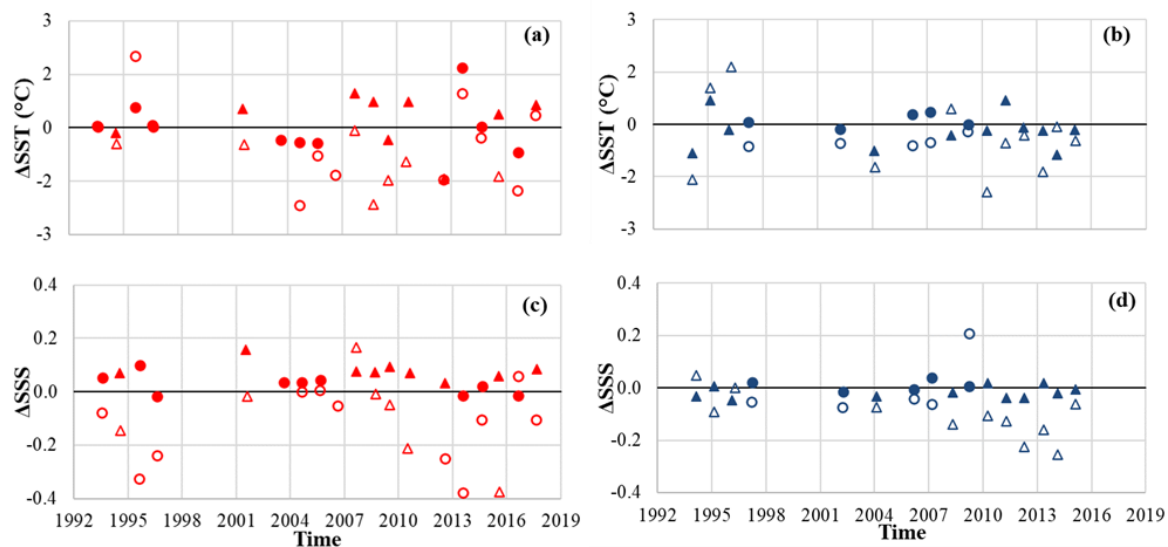
<sup>1</sup> Laboratoire d'Océanographie et du Climat : Expérimentation et Approches Numériques (LOCEAN-IPSL), Sorbonne Université-CNRS-IRD-MNHN, Paris, 75005, France

<sup>2</sup> Marine and Freshwater Research Institute (MFRI), Reykjavik, Iceland

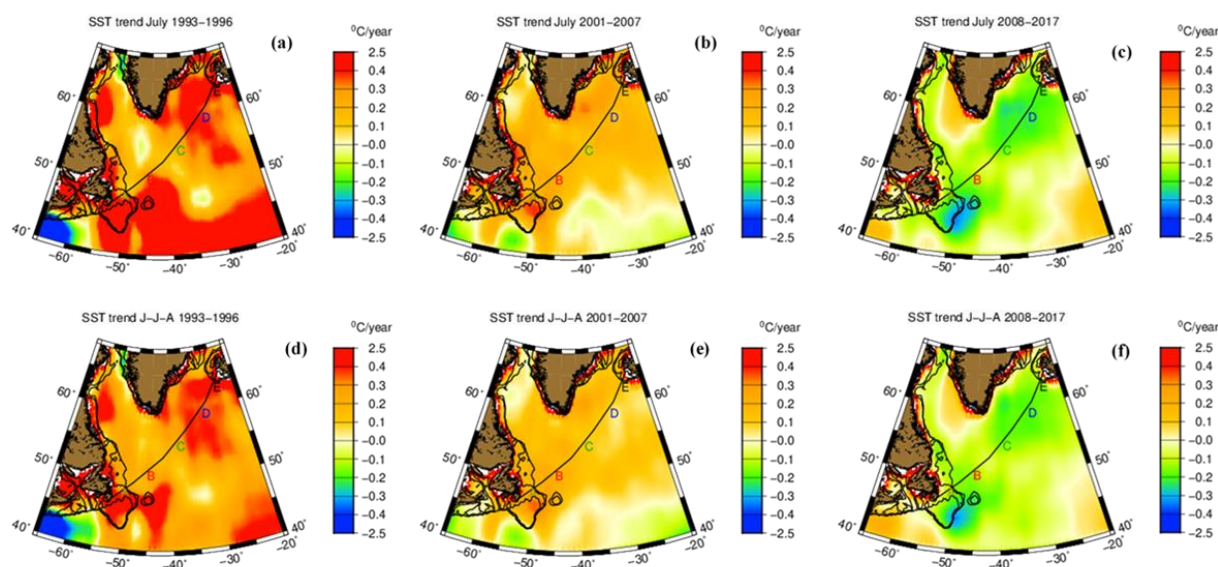
<sup>3</sup> Laboratoire d'Océanographie Physique et Spatiale (LOPS), CNRS-IFREMER-IRD-UBO, Plouzané, 29280, France

---

Publié dans *Biogeosciences* en mai 2020.

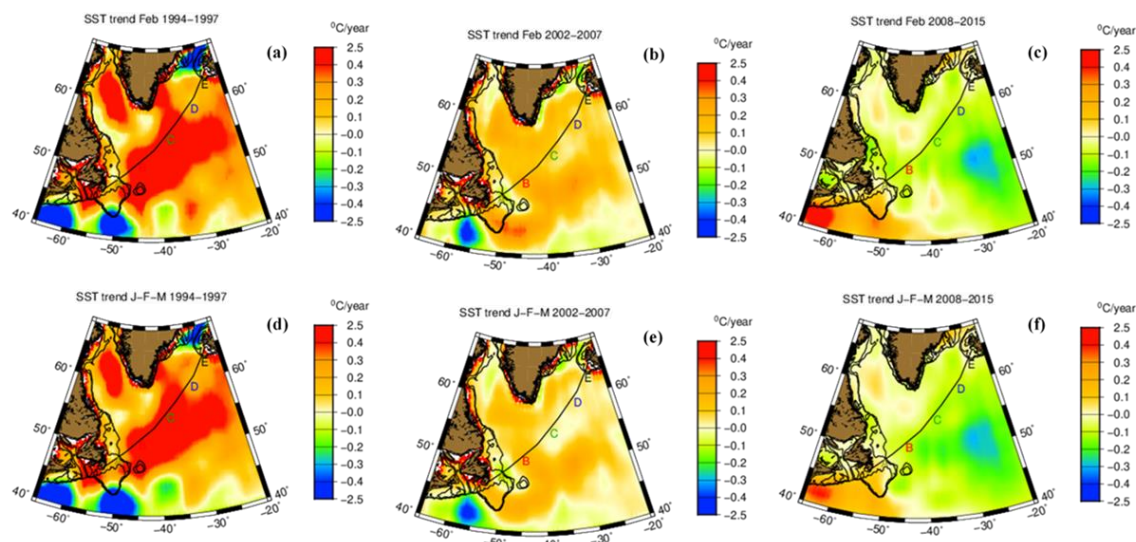


**Figure 3.S1.** Difference of SST (a,b) and SSS (c,d) between Suratlant discrete data and data based on the Binned products constructed by Reverdin et al. (2018b) and updated data available at <https://doi.org/10.6096/SSS-BIN-NASG>, last access 25/03/2020. Data obtained between 1993 and 2017 during summer (in red, a-c) and 1994 and 2015 during winter (in blue, b-d) in box B (open symbols) and by combining all data in boxes C, D, E (filled symbols). Data from February and July are indicated with circles and the reconstructed data are depicted with triangles.



**Figure 3.S2-1.** Regional SST trends maps from NOAA OI.v2 SST products available in ASCII at <http://rda.ucar.edu/datasets/ds277.0/>, last access 6/03/2020; for the three periods during summer, corresponding to July for a), b), c) and mean of June, July, August for d), e), f).





**Figure 3.S2-2.** Regional SST trends maps from NOAA OI.v2 SST products available in ASCII at <http://rda.ucar.edu/datasets/ds277.0/>, last access 6/03/2020; for the three periods during winter, corresponding to February for a), b), c) and mean of January, February, March for d), e), f).

**Table 3.S1.** SST and SSS trends based on Suratlant data (Table 3.2) and on the Binned products constructed by Reverdin et al. (2018b) available at <https://doi.org/10.6096/SSS-BIN-NASG>, last access 25/03/2020. In bold are represented the significant trends (Student test).

| period    | season | box     | SST °C (yr <sup>-1</sup> ) |                    | SSS (yr <sup>-1</sup> ) |                       |
|-----------|--------|---------|----------------------------|--------------------|-------------------------|-----------------------|
|           |        |         | Suratlant                  | Binned             | Suratlant               | Binned                |
| 1993-2017 | summer | B       | <b>0.05 ± 0.00</b>         | 0.01 ± 0.02        | <b>-0.003 ± 0.000</b>   | -0.003 ± 0.005        |
|           |        | C.D.E   | <b>0.03 ± 0.00</b>         | 0.04 ± 0.02        | <b>0.003 ± 0.000</b>    | 0.001 ± 0.003         |
|           | winter | B       | <b>0.02 ± 0.00</b>         | -0.02 ± 0.02       | <b>0.003 ± 0.000</b>    | -0.003 ± 0.005        |
|           |        | C.D.E   | <b>0.01 ± 0.00</b>         | 0.01 ± 0.02        | <b>0.005 ± 0.000</b>    | <b>0.005 ± 0.002</b>  |
| 1993-1997 | summer | B       | <b>-0.09 ± 0.02</b>        | 0.16 ± 0.36        | <b>0.042 ± 0.001</b>    | -0.025 ± 0.083        |
|           |        | C.D.E   | <b>0.60 ± 0.01</b>         | <b>0.77 ± 0.19</b> | <b>0.004 ± 0.001</b>    | -0.012 ± 0.012        |
|           | winter | B       | <b>-0.19 ± 0.02</b>        | 0.15 ± 0.29        | <b>0.045 ± 0.001</b>    | 0.024 ± 0.063         |
|           |        | C.D.E   | 0.00 ± 0.01                | 0.24 ± 0.09        | <b>-0.018 ± 0.001</b>   | 0.001 ± 0.040         |
| 2001-2007 | summer | B       | <b>0.04 ± 0.01</b>         | 0.04 ± 0.07        | <b>-0.027 ± 0.000</b>   | -0.017 ± 0.013        |
|           |        | C. D. E | -0.01 ± 0.00               | 0.07 ± 0.08        | <b>0.013 ± 0.000</b>    | 0.005 ± 0.013         |
|           | winter | B       | 0.04 ± 0.01                | 0.10 ± 0.05        | <b>-0.019 ± 0.001</b>   | -0.013 ± 0.022        |
|           |        | C. D. E | <b>-0.05 ± 0.01</b>        | 0.10 ± 0.07        | -0.002 ± 0.000          | 0.013 ± 0.008         |
| 2008-2017 | summer | B       | <b>-0.09 ± 0.00</b>        | 0.01 ± 0.06        | <b>-0.013 ± 0.000</b>   | -0.001 ± 0.018        |
|           |        | C. D. E | <b>-0.11 ± 0.00</b>        | -0.11 ± 0.06       | <b>-0.013 ± 0.000</b>   | <b>-0.018 ± 0.008</b> |
|           | winter | B       | 0.02 ± 0.01                | -0.03 ± 0.07       | <b>-0.004 ± 0.000</b>   | -0.028 ± 0.018        |
|           |        | C. D. E | <b>-0.05 ± 0.00</b>        | -0.11 ± 0.05       | <b>-0.006 ± 0.000</b>   | -0.007 ± 0.005        |

### 3.3 Étude de la variabilité du DIC et du $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ dans les eaux de surface du NASPG (2005-2019)

Le but de cette partie est d'apporter des informations sur la distribution du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  de surface à l'échelle saisonnière et décennale, et d'isoler l'effet Suess océanique de la variabilité naturelle ou induite par le changement climatique dans le NASPG. Les composantes anthropiques du DIC et du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  seront estimées conjointement à partir du modèle de régression eMLR.

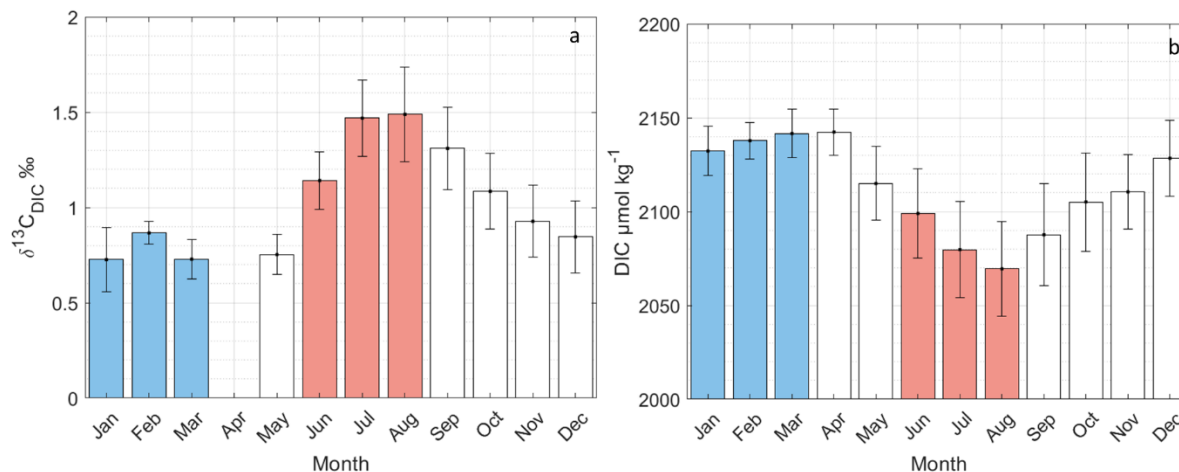
L'échantillonnage d'opportunité à bord de navires marchands transitant régulièrement entre Reykjavík et Terre Neuve a permis d'acquérir un jeu de données suffisant pour décrire la variabilité du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  de surface. La suite de ce chapitre est basée sur 11 années de prélèvements de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  sur les quatre saisons entre 2005 et 2019 entre 50°N et 64°N. Par rapport à l'étude précédente (Leseurre et al., 2020), la continuité du projet a permis de recueillir des données sur 4 transects en 2018 et un en 2019. On note également que l'échantillonnage du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  a été mené sur moins de transects que pour les autres paramètres dans l'étude précédente (voir Fig. 1.11). Cette analyse fait suite aux premiers travaux portant sur le cycle saisonnier du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  à partir des observations SURATLANT entre 2005 et 2012 (Racapé et al., 2014). Ici, l'analyse sera étendue aux nouvelles données (jusqu'en 2019), permettant d'appliquer la eMLR sur une plus longue période. Les données au sud de 50°N (couvrant le plateau et la marge continentale de l'Amérique du Nord) sont exclues des analyses temporelles présentées ici, car l'échantillonnage est insuffisant et les variations interannuelles dues aux apports d'eaux douces provenant du ruissellement continental et des apports de l'Arctique sont trop importantes (Leseurre et al., 2020).

#### 3.3.1 Variabilité saisonnière

Dans le but d'évaluer les tendances décennales du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  et du DIC en été et en hiver, le cycle saisonnier de ces paramètres a été construit sur la période 2005-2019 (Fig. 3.7). Les moyennes mensuelles ont été produites à partir des moyennes par 1° de latitude pour chaque année. Les cycles saisonniers ainsi composés permettront de définir les saisons (en s'appuyant sur leurs définitions dans Leseurre et al., 2020) et serviront à ajuster les données pour évaluer les tendances en été et en hiver (Eq. 3.4).

Le cycle saisonnier du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ , dont les valeurs moyennes maximales sont observées en été (entre +1.14  $\pm$  0.15 ‰ en juin et +1.49  $\pm$  0.25 ‰ août) et les valeurs minimales en hiver (entre +0.73  $\pm$  0.17 ‰ en janvier et mars et +0.87  $\pm$  0.06 ‰ en février), varie en opposition de phase avec celui du DIC (Fig. 3.7). Notons cependant, que les valeurs de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  du mois de juin sont plus faibles que celles observées en septembre ; mais afin d'être cohérent sur la définition saisonnière de l'étude précédente (Leseurre et al., 2020), le mois de septembre n'est pas considéré comme un mois d'été. Lors des mécanismes de production primaire, les organismes photosynthétiques absorbent du  $\text{CO}_2$  dissous et fixent

préférentiellement du carbone léger ( $^{12}\text{C}$ ) ce qui conduit à une diminution du DIC et à une augmentation du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  au printemps et en été (Fig. 3.7). Tandis que le mécanisme de reminéralisation de la matière organique sous la couche de mélange augmente la quantité de DIC et diminue le  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  au cours du mélange hivernale (Fig. 3.7).



**Figure 3.7.** Cycles saisonniers moyens du a)  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  (‰) et b) de la concentration en DIC ( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ ) observés dans les eaux de surface du NASPG (50°N-64°N, boîtes BCDE Fig. 3.1) et estimés sur la période 2005-2019. En bleu sont représentés les mois d’hiver et en rouge les mois d’été (définis à la manière de Leseurre et al., 2020).

L’amplitude de la variation saisonnière du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  est de l’ordre de 0.4 ‰ au début de l’été puis augmente jusqu’à 0.8 ‰ en juillet et en août. En effet, le  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  varie fortement de juin à juillet/août. Une dynamique similaire est observée pour le DIC, dont la concentration diminue au cours de l’été, provoquant une amplitude saisonnière de plus en plus importante (entre 40 et 70  $\mu\text{mol kg}^{-1}$ ). A l’inverse, les trois mois d’hiver sont assez homogènes tant en  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  qu’en DIC. Ce cycle saisonnier observé dans l’Atlantique Nord au nord de 50°N est cohérent avec les études précédentes de Corbière et al., (2007) et Racapé et al. (2014), et avec d’autres climatologies construites à partir de différentes méthodes et données (e.g., Becker et al., 2018 au sud du NASPG) ou à partir de modèles (e.g., Tagliabue and Bopp, 2008).

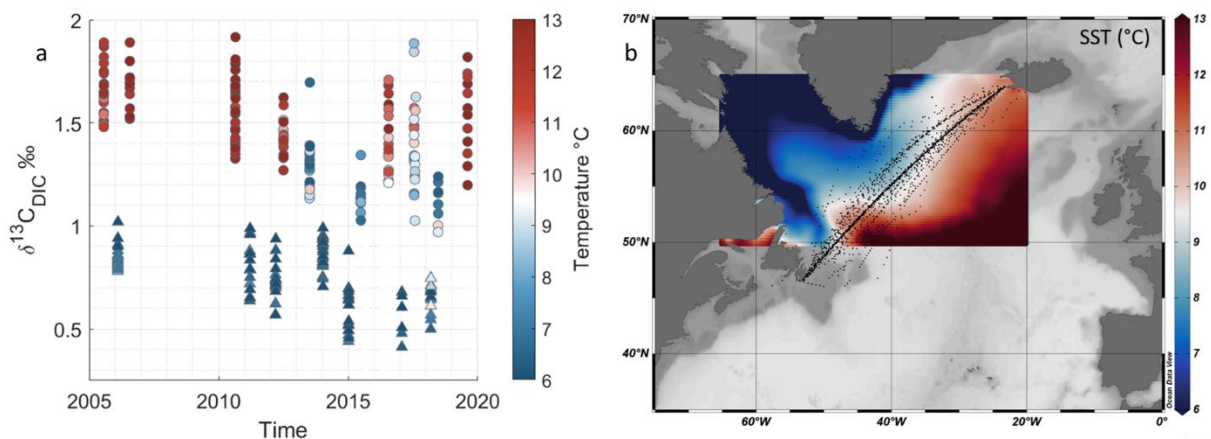
Afin de ne pas introduire de biais dans l’étude des tendances estivales du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  et du DIC (du fait d’un échantillonnage non homogène), les données des mois de juin et août sont ajustées vis-à-vis de la moyenne climatologique des paramètres au mois de juillet selon l’Equation (3.4) :

$$X_{\text{mois(A)}}^{\text{année}} = X_{\text{mois(A)}}^{\text{clim}} + (X_{\text{mois(B)}}^{\text{année}} - X_{\text{mois(B)}}^{\text{clim}}) \quad (3.4)$$

Où **X** correspond au paramètre ajusté, le **mois(A)** au mois de juillet, le **mois(B)** aux mois qui doivent être ajustés (juin ou août) et **clim** à la moyenne climatologique de X (au mois de juin, juillet ou août).

### 3.3.2 Evolution décennale

A partir des données récoltées lors des campagnes SURATLANT, une première estimation du changement hivernal du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  a été réalisée dans le NASPG (53°N-62°N) sur la période 2006-2012 et révélait une diminution de  $-0.04 \text{ ‰ an}^{-1}$  associée à une augmentation du DIC de  $+1.7 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1} \text{ an}^{-1}$  (Racapé et al., 2014). Plus récemment, Reverdin et al. (2018a) ont montré un changement hivernal du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  de  $-0.014 \pm 0.003 \text{ ‰ an}^{-1}$  beaucoup plus faible qu'en été ( $-0.042 \pm 0.003 \text{ ‰ an}^{-1}$ ) pour l'entièreté des données SURATLANT (46°N-64°N) sur la période 2005-2017. Ces auteurs ont également montré un changement de DIC similaire en été et en hiver de l'ordre de  $+0.8 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ . Par ces deux exemples, on remarque que l'évolution du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  peut être très différente suivant la zone, la période et la saison sélectionnée ; ce qui est aussi visible sur la Fig. 3.8a (notons également l'absence de données entre 2006 et 2011). Afin de poursuivre l'étude menée dans Leseurre et al. (2020) et de prendre en compte la variabilité saisonnière ; les tendances de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ , DIC et des paramètres utilisés dans le modèle de régression eMLR (Section 3.3.3) sont estimées en été et en hiver dans des boîtes de surface de  $1^\circ$  de latitude entre 50°N et 64°N (Fig. 3.9).

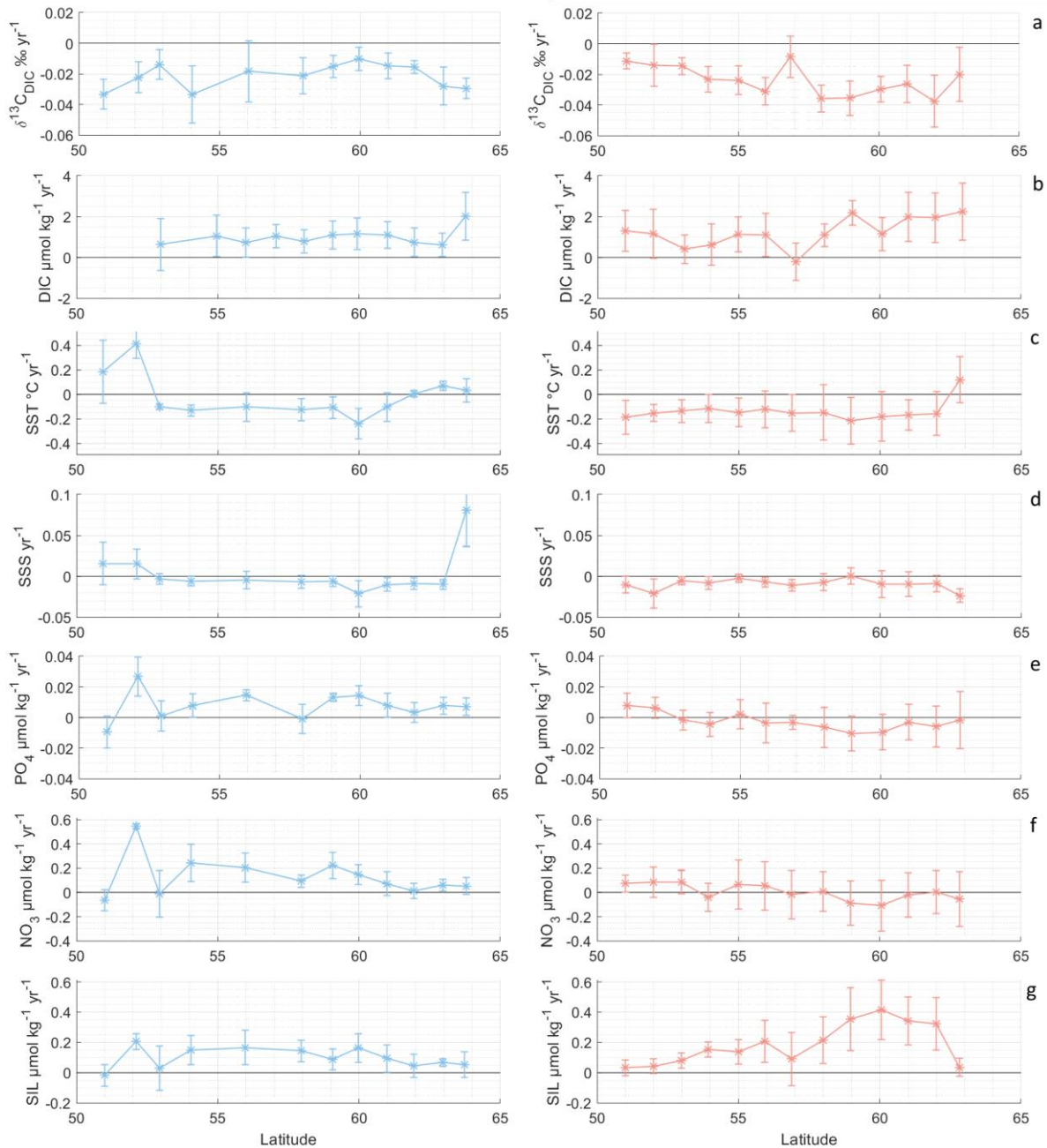


**Figure 3.8.** (a) Distribution temporelle des valeurs de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  dans les eaux de surface du NASPG (50°N-64°N) en été (ronds) et en hiver (triangles), en fonction de la température. (b) Carte des moyennes climatologiques estivales de la SST calculées à partir d'observations satellites sur la période 2007-2022. Données issues du produit de réanalyse SST\_GLO\_SST\_L4\_NRT\_OBSERVATIONS\_010\_001, disponible sur *Marine Copernicus* <https://doi.org/10.48670/moi-00165> (dernier accès : 8 octobre 2022) L'échantillonnage SURATLANT est représenté sur la carte par les points noirs.

Globalement le  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  diminue de  $-0.021 \pm 0.008 \text{ ‰ an}^{-1}$  en hiver et de  $-0.024 \pm 0.010 \text{ ‰ an}^{-1}$  en été entre 50°N et 64°N (Fig. 3.9a). Ces tendances sont légèrement inférieures à celle de l'effet Suess atmosphérique ( $-0.027 \text{ ‰ an}^{-1}$  sur la période 2005-2019 ; estimée à partir des données atmosphériques

collectées à la station Mauna Loa, Hawaï). Le DIC augmente en moyenne de  $+1.0 \pm 0.4 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{ yr}^{-1}$  à  $+1.3 \pm 0.8 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{ yr}^{-1}$  respectivement en hiver et en été (Fig. 3.9b), ce qui est cohérent avec les tendances estimées entre 2008 et 2017 mais très différent de celles estimées sur la période 2001-2007 (augmentation du DIC plus rapide en raison d'une possible diminution de la biomasse sur cette période ; Leseurre et al., 2020). Sans surprise, les changements de DIC et de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  en été sont plus variables (erreurs sur les tendances globales plus grandes) en raison de la variabilité spatio-temporelle liée à l'activité biologique qui a débuté au printemps. De plus, une anomalie est observée en été à  $57^\circ\text{N}$  tant sur la tendance de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  que de DIC (Fig. 3.9a,b), qui est aussi retrouvée sur la salinité (Fig. 3.9d) et la concentration d'acide silicique (Fig. 3.9g). Pour autant, aucune conclusion ne peut être faite sur cette anomalie liée à la récurrence plus faible de l'échantillonnage autour de  $57^\circ\text{N}$ . Enfin, au nord de  $57^\circ\text{N}$  en été, les tendances de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ , DIC et d'acide silicique semblent être plus importantes qu'au sud de  $57^\circ\text{N}$ . En revanche, en hiver ce contraste n'est pas visible. On constate également que seules les concentrations en acide silicique augmentent en été, mettant en évidence une possible modification des blooms de diatomées dans la région. Cependant ce résultat peut être contraint par les fortes concentrations d'acide silicique observées en 2017 et 2019. Cela montre qu'il existe une sensibilité des tendances suivant la période sélectionnée (déjà mentionné dans Leseurre et al., 2020). Cette augmentation n'est pas en accord avec l'étude de Hátún et al. (2017) qui montrait une diminution de la concentration en acide silicique sur la période 1990-2015 de  $-0.07 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{ an}^{-1}$  au nord de la mer d'Irvinger et dans la mer du Labrador dans les couches de surface (0-200m).

Les eaux de surface du NASPG se refroidissent sur la période 2005-2019 (autour de  $-0.1^\circ\text{C an}^{-1}$  en hiver et  $-0.2^\circ\text{C an}^{-1}$  en été (Fig. 3.9c) également en accord avec Leseurre et al., 2020), à l'exception de la région proche du plateau nord-américain (en hiver) et du nord de la ride de Reykjanes (en hiver et en été). La salinité a aussi tendance à diminuer (autour de  $-0.005 \text{ an}^{-1}$  en hiver et en été ; Fig. 3.9d), mais des fortes anomalies sont également observées près des plateaux en hiver. Enfin, une plus forte augmentation pour les trois mesures de sels nutritifs est visible autour de  $52^\circ\text{N}$  en hiver (Fig. 3.9e-f), qui peut être reliée à un réchauffement important dans cette zone (Fig. 3.9c).

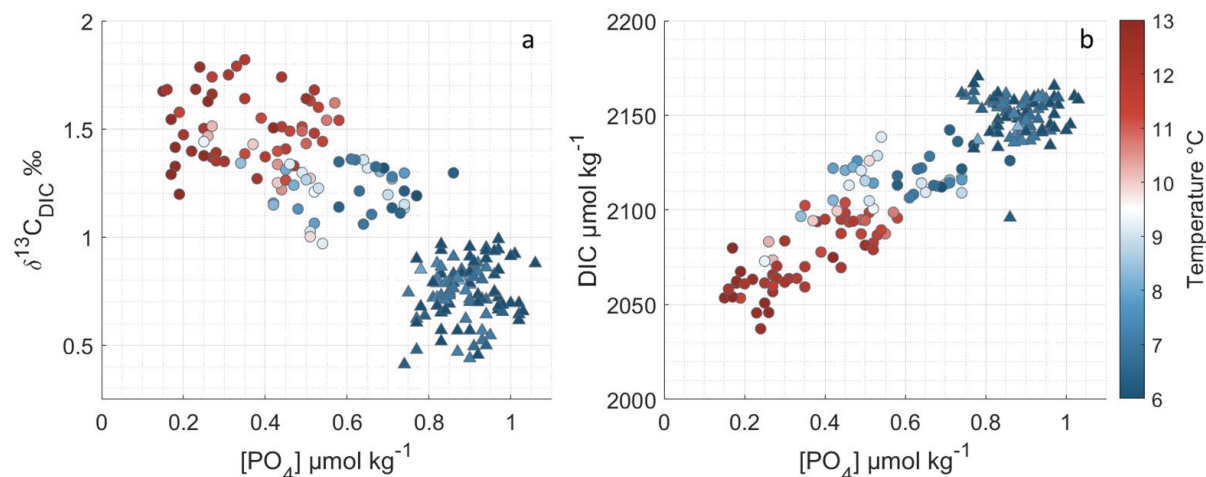


**Figure 3.9.** Tendances de a)  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  ( $\text{‰ an}^{-1}$ ), b) DIC ( $\mu\text{mol kg}^{-1} \text{an}^{-1}$ ), c) SST ( $^{\circ}\text{C an}^{-1}$ ), d) SSS ( $\text{an}^{-1}$ ), e) phosphates  $\text{PO}_4$  ( $\mu\text{mol kg}^{-1} \text{an}^{-1}$ ), f) nitrates  $\text{NO}_3$  ( $\mu\text{mol kg}^{-1} \text{an}^{-1}$ ) et acide silicique SIL ( $\mu\text{mol kg}^{-1} \text{an}^{-1}$ ), évaluées sur la période 2005-2019 en hiver (bleu) et en été (rouge) dans les eaux de surface du NASPG ( $50^{\circ}\text{N}$ - $64^{\circ}\text{N}$ , boîtes BCDE Fig. 3.1).

### 3.3.3 Estimation du signal anthropique

Nous avons vu dans la section précédente que la variabilité de la région sud ( $<54^{\circ}\text{N}$ ) était différente des eaux plus au nord (liée à la proximité du plateau et du courant nord-américain). Dans ce contexte, l'effet Suess océanique et l'accumulation de  $C_{\text{ant}}$  sont estimés dans les eaux de surface du NASGP au nord de  $54^{\circ}\text{N}$ , à partir du modèle de régression eMLR.

Pour chacune des deux saisons étudiées, deux jeux de données ( $t_1$  et  $t_2$ ) sont utilisés afin d'effectuer deux MLR. En hiver, les deux jeux de données sont construits à partir des prélèvements effectués en 2006 ( $t_1$ ) et en 2018 ( $t_2$ ). En été, pour prendre en compte une plus forte variabilité interannuelle,  $t_2$  regroupe les années 2017, 2018 et 2019 et  $t_1$  correspond à l'année 2005.



**Figure 3.10.** Distributions du (a)  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  et du (b) DIC en fonction des phosphates et de la température, observées dans les eaux de surface du NASPG ( $54^{\circ}\text{N}$ - $64^{\circ}\text{N}$ ) en été (ronds) et en hiver (triangles) sur la période 2005-2019.

Les paramètres prédictifs présentant le meilleur compromis entre la validation des conditions statistiques et l'estimation du changement anthropique pour la région du NASPG ( $54^{\circ}\text{N}$ - $64^{\circ}\text{N}$ ) en été et en hiver sont la température et la concentration en phosphates. Avec ces deux paramètres, le modèle devrait expliquer une grande part de la variabilité naturelle de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  et du DIC, ce qui nous permettra d'en extraire la contribution anthropique. En effet, la température permet de caractériser les masses d'eaux, tandis que les phosphates représentent la pompe biologique de carbone (associée à leurs consommations). De plus, il existe une relation quasi linéaire entre ces paramètres prédictifs et les paramètres prédits en été (Fig. 3.10). En hiver, cette relation est moins marquée en raison de la faible variation des paramètres prédictifs dans la région (Fig. 3.10). Cependant, les prédicteurs peuvent être impactés par l'activité anthropique (en particulier la température), ce qui peut apporter une déviation du

modèle (eMLR) et un biais des changements anthropiques de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  et DIC. Notons qu'il existe bien une tendance significative au refroidissement des eaux de surface du NASPG en été et en hiver sur la période 2005-2019 (Fig. 3.9e, confirmé dans Leseurre et al., 2020), mais on ne peut pas affirmer qu'il existe une tendance de la concentration en phosphates dans la région au vu des barres d'erreurs (Fig. 3.9e). Les coefficients des MLR, déduits des différents jeux de données ainsi que les erreurs associées sont listées dans les Tableaux 3.3 et 3.4.

**Tableau 3.3.** Coefficients de chaque régression linéaire multiple déduits des 2 jeux de données estivaux :  $t_1$  (=2005)  $t_2$  (=2018) pour la prédiction du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  et du DIC. Les prédicteurs utilisés sont la température potentielle ( $\theta$  en  $^{\circ}\text{C}$ ) et la concentration en phosphates ( $\text{PO}_4$  en  $\mu\text{mol kg}^{-1}$ ). Le coefficient de régression  $r^2$ , l'erreur de la MLR (*rmse*, *root mean square error*) ainsi que le nombre de données utilisées ( $n$ ) sont indiqués pour chacune des MLR.

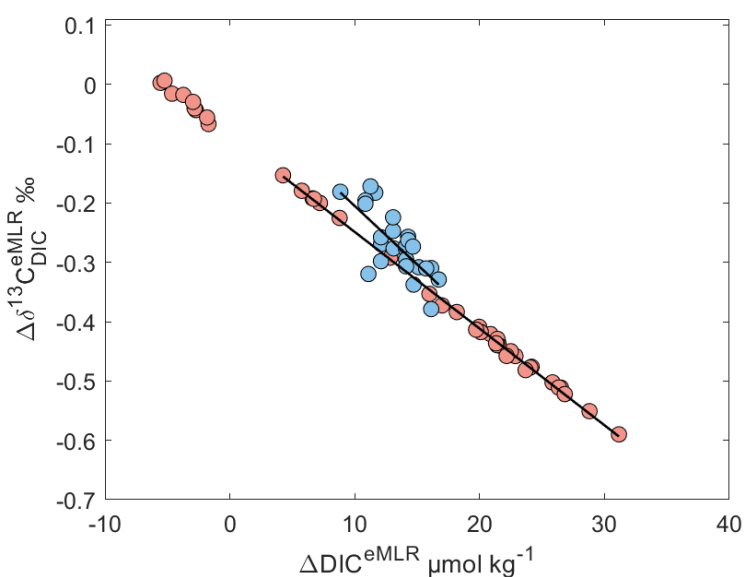
|   |  | $\theta$ |        | $\text{PO}_4$ |        |       |      |    |
|---|--|----------|--------|---------------|--------|-------|------|----|
|   |  | t        | $b_0$  | $b_1$         | $b_2$  | $r^2$ | rmse | n  |
| $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$<br>(‰) |  | 2005     | 0.788  | 0.090         | -0.472 | 0.41  | 0.08 | 19 |
|   |  | 2018     | 1.990  | -0.031        | -1.059 | 0.41  | 0.13 | 21 |
|   |  |          |        |               |        |       |      |    |
|   |  | t        | $b_0$  | $b_1$         | $b_2$  | $r^2$ | rmse | n  |
| DIC<br>( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ )        |  | 2005     | 2142.6 | -8.96         | 94.98  | 0.70  | 6.69 | 19 |
|   |  | 2018     | 2062.0 | -1.51         | 133.8  | 0.79  | 11.3 | 21 |
|   |  |          |        |               |        |       |      |    |

Les résultats du modèle eMLR en été montrent une forte relation entre l'accumulation de carbone anthropique et l'effet Suess océanique (points rouges, Fig. 3.11), qui semble moins robuste en hiver (points bleus, Fig. 3.11). Ce résultat en hiver n'est pas surprenant en raison du faible nombre de données utilisées pour contraindre le modèle (Table 3.4). En été, le modèle montre également ses limitations, avec la présence d'anomalies qui montrent une diminution du DIC anthropique généralement localisée autour de  $55^{\circ}\text{N}$  en 2017. Ce biais résulte d'une variabilité non expliquée par l'approche eMLR suggérant que le modèle n'a pas eu toute la variabilité naturelle en entrée, en raison du faible nombre de données pour chacune des MLR, et de l'utilisation de seulement 2 paramètres prédictifs. Cependant, nous n'avons pas plus d'explications sur ces anomalies.



**Tableau 3.4.** Coefficients de chaque régression linéaire multiple déduits des 2 jeux de données hivernaux :  $t_1$  (=2005) et  $t_2$  (=2018) pour la prédiction du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  et du DIC. Les prédicteurs utilisés sont la température potentielle ( $\theta$  en  $^{\circ}\text{C}$ ) et la concentration en phosphates ( $\text{PO}_4$  en  $\mu\text{mol kg}^{-1}$ ). Le coefficient de régression  $r^2$ , l'erreur de la MLR (*rmse*, *root mean square error*) ainsi que le nombre de données utilisées ( $n$ ) sont indiqués pour chacune des MLR.

|   |      | $\theta$ |        | $\text{PO}_4$ |       |       |      |   |
|---|------|----------|--------|---------------|-------|-------|------|---|
|   |      | t        | $b_0$  | $b_1$         | $b_2$ | $r^2$ | rmse | n |
| $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$<br>(‰) | 2005 | 1.17     | -0.029 | -0.140        | 0.33  | 0.04  | 17   |   |
|   | 2018 | 0.55     | -0.055 | 0.435         | 0.62  | 0.04  | 10   |   |
|   |      | t        | $b_0$  | $b_1$         | $b_2$ | $r^2$ | rmse | n |
| DIC<br>( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ )        | 2005 | 2103.1   | 0.31   | 41.31         | 0.17  | 4.13  | 17   |   |
|   | 2018 | 2103.1   | 2.32   | 41.35         | 0.40  | 2.24  | 10   |   |



**Figure 3.11.** Distribution du changement anthropique de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  en fonction du changement anthropique de DIC pour les eaux de surface du NASPG ( $54^{\circ}\text{N}$ - $64^{\circ}\text{N}$ ) en été (rouge) et en hiver (bleu), estimés à partir du modèle de régression eMLR( $\theta$ ,  $\text{PO}_4$ ) entre 2005 et 2018. Notons que plus le  $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  est négatif, plus le signal anthropique est important.

En mettant de côté ces anomalies, sur une période de 13 ans l'accumulation de carbone anthropique est estimée entre 5 et 30  $\mu\text{mol kg}^{-1}$  pour un effet Suess océanique évoluant de -0.1 à -0.6 ‰. La régression linéaire obtenue entre ces deux tendances en été est de  $-0.016 \text{ ‰} (\mu\text{mol kg}^{-1})^{-1}$ , ce qui est similaire à l'estimation de ce rapport à l'échelle globale par le modèle de Heimann and Maier-Reimer (1996) pour une période antérieure. En faisant la moyenne des estimations estivales de la Figure 3.11, les changements anthropiques dans les eaux de surface du NASPG sur la période 2005-2019 sont estimés à  $+1.5 \pm 0.6 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{ an}^{-1}$  pour le DIC et à  $-0.031 \pm 0.009 \text{ ‰} \text{ an}^{-1}$  pour le  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  ce qui est légèrement plus rapide que les tendances déduites directement des mesures en utilisant toutes les années ( $+1.3 \pm 0.8 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{ an}^{-1}$  et  $-0.0027 \pm 0.009 \text{ ‰} \text{ an}^{-1}$ ; Table 3.5). Cela suggère un impact de la variabilité naturelle ou induite par le changement climatique sur le DIC et sa composition isotopique en été à l'échelle décennale dans cette région, ce qui n'est pas surprenant en raison de l'importante production primaire dans le NASPG au printemps et en été. Ces changements sont plus rapides que ceux observés par Quay et al. (2007), qui montraient un effet Suess océanique de  $-0.017 \pm 0.005 \text{ ‰} \text{ an}^{-1}$  dans le secteur subpolaire de l'Atlantique Nord entre des campagnes estivales en 1993 et 2003 (méthode isoMLR). Cela traduirait donc d'un accroissement du signal anthropique en été.

En hiver, les changements anthropiques du DIC et du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  estimés à partir de l'approche eMLR sont de  $+1.1 \pm 0.2 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{ an}^{-1}$  et  $-0.0023 \pm 0.004 \text{ ‰} \text{ an}^{-1}$ , respectivement. Ce résultat est très cohérent avec l'évaluation des tendances déduites directement des mesures en utilisant toutes les années, ce qui suggère que l'évolution du DIC et du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  en hiver serait uniquement impactée par la pénétration du carbone anthropique dans cette région.

Enfin, Gruber et al. (1999) ont estimé une diminution du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  de  $-0.024 \pm 0.002 \text{ ‰} \text{ an}^{-1}$  à partir des mesures de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  mensuelles de la station BATS (31.5°N 64.3°W) sur la période 1984-1996, ce qui se rapproche plus de nos observations hivernales (Table 3.5).

**Tableau 3.5.** Tendances moyennes de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  (‰  $\text{an}^{-1}$ ) et DIC ( $\mu\text{mol kg}^{-1} \text{ an}^{-1}$ ) estimées directement à partir des observations en utilisant toutes les années (obs.) ou en utilisant la méthode eMLR (signal anthropique) entre deux jeux de données pour les eaux de surface du NASPG en été et en hiver.

| période   | saison | zone (°N) | méthode | $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (‰ $\text{an}^{-1}$ ) | $\Delta\text{DIC}$ ( $\mu\text{mol kg}^{-1} \text{ an}^{-1}$ ) |
|-----------|--------|-----------|---------|--|--|
| 2005-2019 | été    | 50-64     | obs.    | $-0.024 \pm 0.010$   | $+1.3 \pm 0.8$   |
| 2005-2019 | été    | 54-64     | obs.    | $-0.027 \pm 0.009$   | $+1.3 \pm 0.8$   |
| 2005/2018 | été    | 54-64     | eMLR    | $-0.031 \pm 0.009$   | $+1.5 \pm 0.6$   |
| 2006-2018 | hiver  | 50-64     | obs.    | $-0.021 \pm 0.008$   | $+1.0 \pm 0.4$   |
| 2006-2018 | hiver  | 54-64     | obs.    | $-0.021 \pm 0.008$   | $+1.0 \pm 0.4$   |
| 2006/2018 | hiver  | 54-64     | eMLR    | $-0.023 \pm 0.004$   | $+1.1 \pm 0.2$   |

En conclusion, nos résultats suggèrent qu'en hiver, les tendances de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  et DIC dans cette région sont principalement expliquées par l'accumulation de  $\text{CO}_2$  anthropique, alors qu'en été un processus naturel ou induit par le changement climatique pourrait aussi contribuer à diminuer le DIC (d'environ  $0.2 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{an}^{-1}$ , ce qui reste faible), comme par exemple plus de production primaire ou moins de reminéralisation dans la couche de mélange. Les tendances estivales de phosphates suggèrent une légère diminution au nord de  $55^\circ\text{N}$ , mais cela reste une hypothèse à confirmer. Enfin, sur la période 2005-2019 aucun lien entre les grandes oscillations climatiques (NAO et AMO) et les tendances de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  et DIC n'a été observé.

Dans la section précédente (Leseurre et al. 2020), la tendance de carbone anthropique en subsurface (150-200m) dans le NASPG avait été évaluée à environ  $+0.6 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{an}^{-1}$  sur la période 1993-2010 en utilisant les données de GLODAPv2 (Olsen et al., 2016), ce qui représentait environ 65% du signal du DIC en surface. Avec l'apport de nouvelles données dans la base GLODAP (version v2.2022, Lauvset et al., 2022), la tendance de  $\text{C}_{\text{ant}}$  sur la période 2005-2016 s'est accéléré à  $+0.84 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{an}^{-1}$ , ce qui expliquerait entre 65% et 84% du signal de DIC en surface (respectivement en été et en hiver ; Table 3.5). Cela est en accord avec l'évolution de l'effet Suess en surface, passant de  $-0.017 \text{‰ an}^{-1}$  entre 1993 et 2003 (méthode isoMLR, Quay et al., 2007) à  $-0.023 \text{‰ an}^{-1}$  en hiver jusqu'à  $-0.031 \text{‰ an}^{-1}$  en été entre 2005 et 2018 (méthode eMLR, Table 3.5). L'estimation de  $\text{C}_{\text{ant}}$  dans le NASPG est pour l'instant limitée à l'année 2016 et est plus faible que nos estimations sur la période 2005-2018. Une réévaluation jusqu'en 2019 permettrait de compléter cette comparaison (base GLODAPv2.2023 à venir).

Pour aller plus loin, il serait intéressant de regarder des produits satellitaires biologiques (e.g., chlorophylle *a*, production primaire, types et taille de phytoplancton) pour tenter d'expliquer la diminution des phosphates et l'augmentation des silicates en été. Enfin, d'autres données de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  et de DIC disponibles dans la région pourront être intégrées afin d'estimer le signal anthropique en subsurface (e.g. campagnes OVIDE -  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  également mesuré au LOCEAN).



## Chapitre 4. L’océan Indien Sud et Austral

### Sommaire

---

|            |   |            |
|------------|---|------------|
| <b>4.1</b> | <b>Avant-propos.....</b>  | <b>133</b> |
| <b>4.2</b> | <b>Tendances estivales et <i>drivers</i> de la fCO<sub>2</sub> et du pH dans les eaux de surface du secteur Indien de l’océan Austral au cours des deux dernières décennies (1998-2018) .....</b> | <b>134</b> |
| 4.2.1      | Résumé en français .....  | 134        |
| 4.2.2      | Article (publié en 2022).....   | 135        |
| 4.2.3      | Supplément de l’article (publié en 2022).....   | 170        |
| <b>4.3</b> | <b>Etude de la distribution du <math>\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}</math> et évaluation anthropique.....</b>   | <b>190</b> |
| 4.3.1      | Variabilité spatiale .....  | 190        |
| 4.3.2      | Evolution décennale.....  | 192        |
| 4.3.3      | Estimation du signal anthropique .....  | 195        |

## 4.1 Avant-propos

De nombreuses études portent sur l'évolution temporelle du CO<sub>2</sub> et du pH dans les couches de surface de l'océan Austral à partir de mesures *in-situ* : e.g. Midorikawa et al. (2012) dans le secteur Pacifique, Takahashi et al. (2014); Munro et al. (2015) au niveau du passage de Drake, Xue et al. (2015, 2018) et Brandon et al. (2022) dans le secteur Indien-est et Lauvset et al. (2015) pour la région subpolaire saisonnièrement stratifiée. Les études de Metzl (2009) ainsi que de Lourantou and Metzl (2011) ont déjà estimé les tendances de fCO<sub>2</sub> dans le secteur Indien-ouest, à partir du jeu de donnée OISO jusqu'au début des années 2010. Cependant, il n'existait pas d'information sur les tendances de pH dans cette région.

Dans ce contexte, une étude des tendances de fCO<sub>2</sub> et de pH a été conduite sur la période 1998-2019 à partir des données OISO dans les eaux de surface du secteur Indien-ouest de l'océan Austral. L'échantillonnage régulier dans cette région depuis plus de vingt ans permet de bien documenter les variations temporelles et spatiales des propriétés physiques et biogéochimiques des eaux de surface en lien avec l'évolution de la fCO<sub>2</sub> et du pH (température, salinité, alcalinité totale et carbone total). Plus spécifiquement, une étude des *drivers* (facteurs responsables des tendances observées) a été réalisée pour distinguer les mécanismes liés au changement climatique, comme le réchauffement des eaux et l'accumulation de carbone anthropique dans l'océan. Cette étude, publiée dans la revue *Biogeosciences* en mai 2022, fait l'objet de la première partie de ce chapitre. Dans une seconde partie, l'évolution spatiale et temporelle de la composition isotopique du DIC ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ) sera présentée sur la période 1998-2021. Le couplage du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  avec le DIC apportera une contrainte supplémentaire pour séparer la variabilité naturelle ou induite par le changement climatique du signal lié à la pénétration du carbone anthropique en estimant l'effet Suess océanique.

## 4.2 Tendances estivales et *drivers* de la $f\text{CO}_2$ et du pH dans les eaux de surface du secteur Indien de l'océan Austral au cours des deux dernières décennies (1998-2019)

### 4.2.1 Résumé en français

Les changements décennaux de la fugacité de  $\text{CO}_2$  ( $f\text{CO}_2$ ) et du pH dans les eaux de surface de l'océan Indien Austral (45-57°S) sont étudiés en utilisant des observations estivales répétées, incluant des mesures de  $f\text{CO}_2$ , d'alcalinité totale ( $A_T$ ) et de carbone total ( $C_T$ ) collectées entre 1998 et 2019 dans le cadre du service d'observation français OISO (Océan Indien Service d'Observations). Nous avons utilisé trois jeux de données ( $f\text{CO}_2$  de surface,  $A_T$ - $C_T$  de surface et  $A_T$ - $C_T$  en station) pour évaluer les tendances de  $f\text{CO}_2$  et du pH ainsi que leurs *drivers*, notamment l'accumulation de  $\text{CO}_2$  anthropique ( $C_{\text{ant}}$ ). La région étudiée est séparée en six domaines basés sur la répartition des fronts et les caractéristiques biogéochimiques des eaux de surface : (i) les eaux riches en nutriments et pauvres en chlorophylle (HNLC) dans la zone du front polaire (PFZ) ainsi que (ii) la partie nord et (iii) la partie sud des eaux HNLC au sud du front polaire (PF), les zones très productives dans les eaux fertilisées (iv) près des îles Crozet et (v) au nord et (vi) au sud des îles Kerguelen. Presque partout, nous avons obtenu des tendances similaires pour la  $f\text{CO}_2$  et le pH de surface en utilisant les jeux de données  $f\text{CO}_2$  ou  $A_T$ - $C_T$ . Sur la période 1998-2019, nous avons observé une augmentation de la  $f\text{CO}_2$  de surface et une diminution du pH allant de +1.0 à +4.0  $\mu\text{atm an}^{-1}$  et de -0.0015 à -0.0043  $\text{an}^{-1}$ , respectivement. Au sud du PF, la tendance de la  $f\text{CO}_2$  est proche de l'augmentation du  $\text{CO}_2$  atmosphérique (+2.0  $\mu\text{atm an}^{-1}$ ), et la diminution du pH est de l'ordre de la tendance moyenne pour l'océan global (environ -0.0020  $\text{an}^{-1}$ ). Ces tendances sont induites par le réchauffement des eaux de surface (jusqu'à +0.04  $^\circ\text{C an}^{-1}$ ) et l'augmentation du  $C_T$  qui est majoritairement due à l'accumulation de  $C_{\text{ant}}$  (environ +0.6  $\mu\text{mol kg}^{-1} \text{an}^{-1}$ ). Dans la PFZ, nos données montrent des tendances plus lentes de la  $f\text{CO}_2$  et du pH (environ +1.3  $\mu\text{atm an}^{-1}$  et -0.0013  $\text{an}^{-1}$ , respectivement) associées à une augmentation de l' $A_T$  (environ +0.4  $\mu\text{mol kg}^{-1} \text{an}^{-1}$ ) qui a limité l'impact d'une accumulation plus rapide de  $C_{\text{ant}}$  au nord du PF (jusqu'à +1.1  $\mu\text{mol kg}^{-1} \text{an}^{-1}$ ). Dans les eaux fertilisées près des îles Crozet et Kerguelen, la  $f\text{CO}_2$  a augmenté (et le pH a diminué) plus rapidement que dans les autres domaines, entre +2.2 et +4.0  $\mu\text{atm an}^{-1}$  (et entre -0.0023 et -0.0043  $\text{an}^{-1}$ ). Les tendances les plus rapides de la  $f\text{CO}_2$  et du pH se trouvent autour des îles Kerguelen, au nord et au sud du PF. Ces tendances résultent à la fois d'un réchauffement significatif (jusqu'à +0.07  $^\circ\text{C an}^{-1}$ ) et d'une augmentation rapide de  $C_T$  (jusqu'à +1.4  $\mu\text{mol kg}^{-1} \text{an}^{-1}$ ) expliquée principalement par l'absorption du  $C_{\text{ant}}$ . Nos données montrent également des changements rapides sur de courtes périodes et une stabilité relative à la fois de la  $f\text{CO}_2$  et du pH au cours des dernières années, à plusieurs endroits au nord et au sud du PF, ce qui laisse de nombreuses questions ouvertes, notamment sur le point de basculement de l'état de saturation des minéraux carbonatés qui reste très incertain. Cela souligne la nécessité de maintenir des observations à long terme, afin d'explorer comment le système des carbonates évoluera dans cette région au cours des prochaines décennies.

4.2.2 Article (publié en 2022)

---

**Summer trends and drivers of sea surface fCO<sub>2</sub> and pH changes  
observed in the southern Indian Ocean over the last two decades  
(1998 – 2019)**

Coraline Leseurre, Claire Lo Monaco, Gilles Reverdin, Nicolas Metzl,

Jonathan Fin, Claude Mignon and Léa Benito

Laboratoire d'Océanographie et du Climat : Expérimentation et Approches Numériques  
(LOCEAN-IPSL), Sorbonne Université-CNRS-IRD-MNHN, Paris, 75005, France

---

Publié dans *Biogeosciences* en mai 2022.

**Citation.**

Leseurre, C., Lo Monaco, C., Reverdin, G., Metzl, N., Fin, J., Mignon, C., and Benito, L. : Summer trends and drivers of sea surface fCO<sub>2</sub> and pH changes observed in the southern Indian Ocean over the last two decades (1998-2019), *Biogeosciences*, 19, 2599-2625, <https://doi.org/10.5194/bg-19-2599-2022>, 2022



**Abstract.**

The decadal changes in the fugacity of CO<sub>2</sub> (fCO<sub>2</sub>) and pH in surface waters are investigated in the southern Indian Ocean (45–57°S) using repeated summer observations, including measurements of fCO<sub>2</sub>, total alkalinity (A<sub>T</sub>) and total carbon (C<sub>T</sub>) collected over the period 1998–2019 in the frame of the French monitoring programme OISO (Océan Indien Service d'Observation). We used three datasets (underway fCO<sub>2</sub>, underway A<sub>T</sub>–C<sub>T</sub> and station A<sub>T</sub>–C<sub>T</sub>) to evaluate the trends of fCO<sub>2</sub> and pH and their drivers, including the accumulation of anthropogenic CO<sub>2</sub> (C<sub>ant</sub>). The study region is separated into six domains based on the frontal system and biogeochemical characteristics: (i) high-nutrient low-chlorophyll (HNLC) waters in the polar front zone (PFZ) and (ii) north part and (iii) south part of HNLC waters south of the polar front (PF), as well as the highly productive zones in fertilised waters near (iv) Crozet Island and (v) north and (vi) south of Kerguelen Island. Almost everywhere, we obtained similar trends in surface fCO<sub>2</sub> and pH using the fCO<sub>2</sub> or A<sub>T</sub>–C<sub>T</sub> datasets. Over the period 1998–2019, we observed an increase in surface fCO<sub>2</sub> and a decrease in pH ranging from +1.0 to +4.0 μatm yr<sup>-1</sup> and from -0.0015 to -0.0043 yr<sup>-1</sup>, respectively. South of the PF, the fCO<sub>2</sub> trend is close to the atmospheric CO<sub>2</sub> rise (+2.0 μatm yr<sup>-1</sup>), and the decrease in pH is in the range of the mean trend for the global ocean (around -0.0020 yr<sup>-1</sup>); these trends are driven by the warming of surface waters (up to +0.04 °C yr<sup>-1</sup>) and the increase in C<sub>T</sub> mainly due to the accumulation of C<sub>ant</sub> (around +0.6 μmol kg<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup>). In the PFZ, our data show slower fCO<sub>2</sub> and pH trends (around +1.3 μatm yr<sup>-1</sup> and -0.0013 yr<sup>-1</sup>, respectively) associated with an increase in A<sub>T</sub> (around +0.4 μmol kg<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup>) that limited the impact of a more rapid accumulation of C<sub>ant</sub> north of the PF (up to +1.1 μmol kg<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup>). In the fertilised waters near Crozet and Kerguelen islands, fCO<sub>2</sub> increased and pH decreased faster than in the other domains, between +2.2 and +4.0 μatm yr<sup>-1</sup> and between -0.0023 and -0.0043 yr<sup>-1</sup>. The fastest trends of fCO<sub>2</sub> and pH are found around Kerguelen Island north and south of the PF. These trends result from both a significant warming (up to +0.07 °C yr<sup>-1</sup>) and a rapid increase in C<sub>T</sub> (up to +1.4 μmol kg<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup>) mainly explained by the uptake of C<sub>ant</sub>. Our data also show rapid changes in short periods and a relative stability of both fCO<sub>2</sub> and pH in recent years at several locations both north and south of the PF, which leaves many open questions, notably the tipping point for the saturation state of carbonate minerals that remains highly uncertain. This highlights the need to maintain observations in the long-term in order to explore how the carbonate system will evolve in this region in the next decades.

## 1 Introduction

Carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) emissions into the atmosphere have been steadily increasing since the beginning of the industrial age (Friedlingstein et al., 2020) mainly due to the burning of fossil fuel, land use change and cement production (Hartmann et al., 2013). Between a quarter and a third of this anthropogenic  $\text{CO}_2$  is absorbed by the ocean (Takahashi et al., 2009; Friedlingstein et al., 2020) and isolated from the atmosphere with the sinking of dense water masses (Sabine et al., 2004; Khatiwala et al., 2009; Gruber et al., 2019a; Canadell et al., 2021). However, the uptake of  $\text{CO}_2$  by the ocean is not spatially uniform and varies according to different processes such as solubility, photosynthesis and ocean circulation. About half of the  $\text{CO}_2$  uptake occurs in the Southern Ocean (south of  $35^\circ\text{S}$ ; Landschützer et al., 2015; Long et al., 2021), and this region accounts for  $\sim 40\%$  of the storage of anthropogenic  $\text{CO}_2$  in the ocean interior (Sabine et al., 2004; Khatiwala et al., 2009) due to the formation of dense waters that transport anthropogenic  $\text{CO}_2$  below the surface mixed layer (e.g. Lo Monaco et al., 2005a; Gruber et al., 2019a). It is now well recognised that the Southern Ocean experienced changes in the carbon uptake at decadal scale in response to natural or climate-induced variability (notably the southern annual mode): a weakening of  $\text{CO}_2$  uptake in the 1990s in connection with increasing winds (e.g. Le Quéré et al., 2007; Lenton et al., 2009; Metzl, 2009), followed by a reversal of this trend until the early 2010s (Landschützer et al., 2015), and since 2011 a decrease in the  $\text{CO}_2$  sink has been detected (Keppler and Landschützer, 2019). As atmospheric  $\text{CO}_2$  concentration increased uniformly in the Southern Hemisphere, the multi-decadal variation in the ocean  $\text{CO}_2$  sink in the Southern Ocean is mainly linked to the temporal variability in the fugacity of  $\text{CO}_2$  ( $f\text{CO}_2$ ) in surface waters controlled by external and internal processes such as cooling/warming, freshening, mixing, convection or upwelling, while the role of biological activity is mostly recognised at the interannual scale (Gregor et al., 2018).

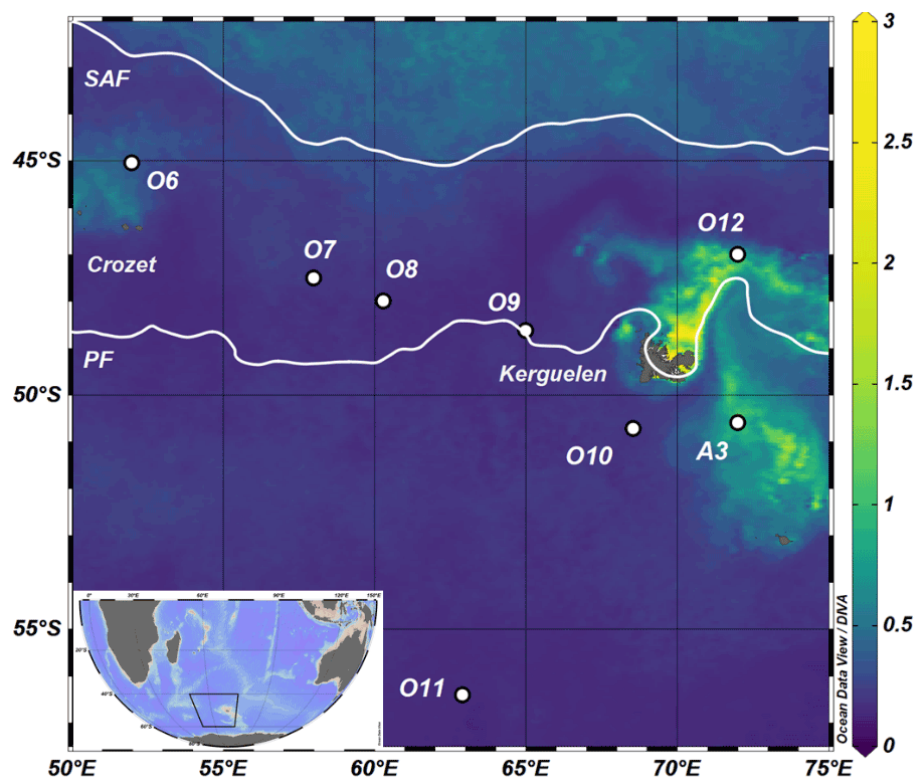
The accumulation of anthropogenic  $\text{CO}_2$  in the ocean changed the state of  $\text{CO}_2$  chemistry in seawater and has led to a pH decrease by approximately 0.1 units in surface waters since the beginning of the 19<sup>th</sup> century (Canadell et al., 2021), a phenomenon commonly known as ocean acidification (Doney et al., 2009). This process alters the biogeochemical carbon cycles as it reduces the availability of carbonate ions, thus lowering the calcium carbonate saturation state and threatening calcifying organisms (e.g. plankton, corals; Doney et al., 2009). Ocean acidification is now recognised, along with warming and sea level rise, as one of the seven “ocean indicators” for global change (WMO/GCOS, 2018). As carbonate ion concentration is naturally low at high latitudes (Takahashi et al., 2014), the accumulation of anthropogenic  $\text{CO}_2$  in the Southern Ocean raises particular concerns as surface waters could become undersaturated with respect to carbonate before the end of the 21<sup>st</sup> century (Orr et al., 2005; McNeil and Matear, 2008; Munro et al., 2015). This, however, depends on both the anthropogenic  $\text{CO}_2$  emission scenario (Bopp et al., 2013; Sasse et al., 2015; Jiang et al., 2019; Kwiatkowski et al., 2020) and the model-specific/dependent evolution of the Southern Ocean carbon sink.

Global ocean biogeochemical models (GOBMs) have attempted to reproduce the ocean CO<sub>2</sub> sink over several decades since the 1960s, and in the future, they are generally consistent with data-based methods at global scale, but at regional scale, discrepancies are pronounced especially in the Southern Ocean (Hauck et al., 2020). The comparison of fCO<sub>2</sub> (and air–sea fluxes) in the Southern Ocean between models and observations also shows discrepancies at seasonal scale due to incorrect or missing biophysical processes in models (e.g. Lenton et al., 2013; Kessler and Tjiputra, 2016; Mongwe et al., 2018) leading to large biases in timing and amplitude of the C<sub>T</sub> and/or SST (sea surface temperature) cycles (a value of simulated annual ocean CO<sub>2</sub> sink might be correct but for the wrong reasons). This is a problem when using current earth system models (ESMs) to project future changes in the ocean CO<sub>2</sub> sink (Kessler and Tjiputra, 2016) or ocean acidification in the Southern Ocean (Sasse et al., 2015). For these reasons, it is important to continue the investigation of the carbon cycle from observations as a benchmark to the models.

The long-term decrease in sea surface pH has been revealed from direct observations at regional scale (notably at time-series stations, e.g. Bates et al., 2014) or at global scale using reconstructed pH fields (e.g. Lauvset et al., 2015; Jiang et al., 2019; Chau et al., 2020; Gregor and Gruber, 2021; Iida et al., 2021). In the Southern Ocean the spatio-temporal variability in CO<sub>2</sub> and thus pH can be large in summer due to biological processes (e.g. Ishii et al., 1998; Jabaud-Jan et al., 2004; Bakker et al., 2007; Laurantou and Metzl, 2011; Jones et al., 2012); therefore, the fCO<sub>2</sub> and pH trends estimated from summer data have larger uncertainties than the winter trends (Lenton et al., 2012; Hauri et al., 2016). To reduce these uncertainties, one needs long-term (20 years or more) sea surface observations of oceanic carbon parameters, as obtained for example in the North Atlantic (e.g. Leseurre et al., 2020; Pérez et al., 2021) or in the western North Pacific (e.g. Midorikawa et al., 2010). To date, such long-term times-series observations in the Southern Ocean have been only obtained in the Atlantic sector (Drake Passage) or in the western Antarctic Peninsula (Takahashi et al., 2014; Munro et al., 2015; Hauri et al., 2016; Fay et al., 2018; Brown et al., 2019). Such observations have been also conducted in the Indian–Pacific sector, albeit not regularly (seven summer cruises over 1969–2010; Midorikawa et al., 2012). In other regions of the Southern Ocean, the trends of fCO<sub>2</sub> were evaluated from the synthesis of fCO<sub>2</sub> data and vary between +0.9 and +4.2 μatm yr<sup>-1</sup> (Metzl, 2009; Takahashi et al., 2009, 2012; Laurantou and Metzl, 2011; Lenton et al., 2012; Fay and McKinley, 2014; Tjiputra et al., 2014; Lauvset et al., 2015). This range corresponds to different regions and periods, but most values in the open ocean are close to the increase in the atmosphere (around +2.0 μatm yr<sup>-1</sup>). A few results present negative fCO<sub>2</sub> trends in summer, but these are not significant, for example -0.8 (± 1.0) μatm yr<sup>-1</sup> in the western Antarctic Peninsula over 1993–2017 (Brown et al., 2019) or -0.9 (± 2.5) μatm yr<sup>-1</sup> in the Atlantic sector over 2001–2008 (Lenton et al., 2012), highlighting the difficulty to evaluate the trends in summer when only using a few years of data.

Similar to fCO<sub>2</sub>, the pH trends previously estimated in the Southern Ocean present a large range (Table 4.S1 in the Supplement). This is not surprising as the observed pH trends in this region were generally deduced from fCO<sub>2</sub> data, i.e. not from direct pH measurements. The fCO<sub>2</sub> data syntheses such as the LDEO (Lamont–Doherty Earth Observatory) database (Takahashi et al., 2009) or the SOCAT (Surface Ocean CO<sub>2</sub> Atlas) database (Bakker et al., 2016), were associated with total alkalinity (A<sub>T</sub>) reconstructed from salinity (e.g. Lee et al., 2006) to calculate pH or total carbon (C<sub>T</sub>) trends and evaluate their drivers (Lenton et al., 2012; Lauvset et al., 2015; Iida et al., 2021). For pH, the trends estimated in surface waters of the Southern Ocean range between  $-0.0023$  and  $-0.0015$  yr<sup>-1</sup>. However, similar to fCO<sub>2</sub>, the observations in the western Antarctic Peninsula present a different pH trend, i.e. positive of  $+0.0020$  ( $\pm 0.0002$ ) yr<sup>-1</sup>, explained by a decrease in C<sub>T</sub> ranging between  $-0.2$  and  $-0.8$   $\mu\text{mol kg}^{-1}$  yr<sup>-1</sup> (Hauri et al., 2016; Brown et al., 2019). In the Drake Passage, observations present contrasting pH trends depending on the season and location, ranging between  $-0.0021$  ( $\pm 0.0006$ ) yr<sup>-1</sup> in the northern part in summer and  $-0.0008$  ( $\pm 0.0004$ ) yr<sup>-1</sup> in the southern part in winter (Munro et al., 2015).

Given the large range of fCO<sub>2</sub> and pH trends depending on the regions, season and periods considered, it is important to document and understand these trends in the various sectors of the Southern Ocean. In this paper, we investigate the surface fCO<sub>2</sub> and pH trends and their drivers in the Indian sector of the Southern Ocean using high-quality direct measurements of C<sub>T</sub>, A<sub>T</sub> and fCO<sub>2</sub> from repeated cruises conducted since 1998. Our dataset enables us to compare the pH trends deduced either from fCO<sub>2</sub> observations and A<sub>T</sub> reconstructed from salinity (e.g. method used by Lauvset et al., 2015) or pH calculated using sea surface A<sub>T</sub> and C<sub>T</sub> observations (e.g. method used by Leseurre et al., 2020). It also enables us to evaluate the drivers of the observed trends, including the accumulation of anthropogenic CO<sub>2</sub> (C<sub>ant</sub>) estimated just below the summer mixed layer.



**Figure 4.1.** Map of the Indian sector of the Southern Ocean. The eight stations reoccupied are identified by white circles. The two major fronts are represented by white lines: the sub-Antarctic (SAF, 12°C isotherm) and the polar (PF, 5.2°C isotherm) fronts. The background corresponds to the summer climatological surface waters chlorophyll a concentration ( $\text{mg m}^{-3}$ ) (Aqua Modis data generated by Nasa's Ocean Color: <https://oceancolor.gsfc.nasa.gov/> (last access: 15 June 2017); January 2002–2017 composite with a spatial resolution of 4 km). Figure produced with ODV (Schlitzer, 2021).

## 2 Material and methods

### 2.1 Study area

The region investigated here presents two major hydrological fronts (Fig. 4.1): the sub-Antarctic front (SAF) defined here as the isotherm 12 °C and the polar front (PF) defined by the isotherm 5.2 °C (the mean position of the fronts in January is deduced from temperature and salinity observations in surface and subsurface waters). South of the SAF, one finds generally HNLC conditions (high-nutrient low-chlorophyll; Minas and Minas, 1992) mainly due to iron limitation (Martin et al., 1990; de Baar et al., 2005). However, localised areas in the Southern Ocean offer a favourable environment for phytoplankton development notably due to the island mass effect that supplies micronutrients (iron) to the surface waters (e.g. Moore and Abbott, 2000; Tyrrell et al., 2005; Jones et al., 2012; Borrione and Schlitzer, 2013). In the Indian sector, such favourable environments are found near Crozet and Kerguelen archipelagos where recurrent phytoplankton blooms lead to large  $C_T$  and  $f\text{CO}_2$  drawdown in

spring–summer (Bakker et al., 2007; Blain et al., 2007, 2008; Jouandet et al., 2008; Lourantou and Metzl, 2011; Lo Monaco et al., 2014). These blooms are well characterised from satellite observations (Fig. 4.1) and present large interannual variability (both in extension and chlorophyll a concentrations). The contrasted biogeochemical regimes in our study region (HNLC versus fertilised regions) lead to large difference in the CO<sub>2</sub> uptake during austral summer, with a strong CO<sub>2</sub> sink observed in Crozet and Kerguelen blooms and a relatively small CO<sub>2</sub> sink in HNLC waters (Metzl et al., 2006; Lo Monaco et al., 2014).

To investigate the decadal fCO<sub>2</sub> and pH trends we thus separate the domain in six main sectors (Fig. 2): (i) HNLC waters in the polar front zone (PFZ) between the SAF and the PF and (ii) north and (iii) south parts of HNLC waters south of the PF in the permanent open-ocean zone (POOZ), as well as the phytoplanktonic bloom regions associated with (iv) the Crozet shelf and (v) the north and (vi) the south of Kerguelen shelf.

The HNLC waters in the POOZ have been divided into northern and southern parts because the two stations in this region are very distant (O10: 50.6°S; O11: 56.6°S; Fig. 4.1). Station O10 is at the edge of the continental shelf of Kerguelen (bottom depth 1650 m) and was occupied more often than Station O11 in the open ocean (bottom depth 4850 m).

## 2.2 Data collection and measurements

This study is based on observations collected in the framework of the French long-term monitoring programme OISO (Océan Indien Service d'Observation) initiated in 1998. During these OISO cruises, both sea surface underway and water-column measurements are collected. Data in the water column were collected using a CTD sensor (conductivity–temperature–depth) coupled to an oxygen (O<sub>2</sub>) sensor and a fluorimeter and equipped with twenty-four 12 L Niskin bottles to sample for A<sub>T</sub>, C<sub>T</sub>, O<sub>2</sub>, nutrients and chlorophyll a (chl a). In addition, surface samples were collected every 4 to 8 h for salinity, nutrients and chl a. Analytical methods for these cruises followed the protocols used since 1998 described previously (e.g. Metzl et al., 2006; Metzl, 2009; Mahieu et al., 2020; Lo Monaco et al., 2021).

Temperature and salinity were measured using a SeaBird thermosalinograph (SBE 45) for surface data and a SeaBird CTD (SBE911+) for water-column profiles. A control of the CTD data, and in some cases an adjustment, is done using the discrete salinity samples analysed at LOCEAN (Laboratoire d'Océanographie et du Climat: Expérimentation et Approches Numériques) using a Guildline Autosal or Portasal salinometer and using IAPSO standards provided by Ocean Scientific International Ltd (OSIL). Accuracies of temperature and salinity are, respectively, 0.005°C and 0.01. The O<sub>2</sub> sensor data were also checked against measurements of samples collected from the Niskin bottles and analysed on

board following the Winkler method (Carpenter, 1965) using a METTLER titrator and iodate standards provided by OSIL.

$A_T$  and  $C_T$  were semi-continuously (3 to 4 samples per hour) measured in surface waters using a potentiometric titration method (Edmond, 1970) in a closed cell. The same method is used (on board) to analyse the samples collected in the water column. The repeatability for  $A_T$  and  $C_T$  based on the analysis of duplicates (in surface waters and around 1000 m or in bottom waters) varies from 1.0 to 3.5  $\mu\text{mol kg}^{-1}$ . The accuracy of  $A_T$  and  $C_T$  measurements (always better than  $\pm 3.0 \mu\text{mol kg}^{-1}$  for all cruises since 1998) was ensured by daily analyses of certified reference materials (CRMs) provided by the A. G. Dickson laboratory (Scripps Institute of Oceanography).

For  $f\text{CO}_2$  measurements, sea surface water was continuously equilibrated with a “thin-film-type” equilibrator thermostated with surface seawater (Poisson et al., 1993). The  $\text{CO}_2$  in the dried gas was measured with a non-dispersive infrared analyser (NDIR; Siemens ULTRAMAT 5F or 6F). Standard gases for calibration (around 270, 350 and 480 ppm and certified at LSCE, Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement) were measured every 5 to 7 h. To correct the  $\text{CO}_2$  molar fraction ( $x\text{CO}_2$ ) dry measurements to  $f\text{CO}_2$  in situ data, we used polynomials given by Weiss and Price (1980) for vapour pressure and by Copin-Montegut (1988, 1989) for temperature.

For nutrients (nitrite, nitrate, silicate and, for some years, phosphate), samples were filtered (at 0.2  $\mu\text{m}$ ) and either poisoned with  $\text{HgCl}_2$  and kept cold (for nitrite, nitrate and silicate) or frozen at  $-80^\circ\text{C}$  (for phosphate). Nitrite, nitrate and silicate were analysed on board or at LOCEAN by colorimetry using an auto-analyser (Bran + Luebbe) according to the method of Tréguer and Le Corre (1975) until 2009, then following the method of Coverly et al. (2009). The uncertainty of these measurements is on the order of  $\pm 0.1 \mu\text{mol kg}^{-1}$ . Phosphate samples (for some cruises) were analysed using a spectrometer according to the method of Murphy and Riley (1962) and revised by Strickland and Parsons (1972), with an uncertainty of  $\pm 0.02 \mu\text{mol kg}^{-1}$ .

For the water-column data obtained between 1998 and 2011 secondary quality controls were performed in the frame of the CARINA (Carbon Dioxide in the Atlantic Ocean) and GLODAP-v2 (Global Ocean Data Analysis Project version 2) projects (Lo Monaco et al., 2010; Key et al., 2015; Olsen et al., 2016). For OISO cruises conducted since 2012 (not yet included in GLODAP-v2) we proceeded to a data quality control following the same protocol as for GLODAP-v2 (comparison with deep waters), and we found no systematic bias for the properties measured during these cruises as described in detail by Mahieu et al. (2020). All the data (and metadata) will be delivered to OCADS (Ocean Carbon and Acidification Data System) NCEI (National Centers for Environmental Information) database and to GLODAP-v2-2023.

The surface underway  $f\text{CO}_2$ ,  $A_T$  and  $C_T$  data (and metadata) are available at the NCEI/OCADS database ([http://www.ncei.noaa.gov/access/ocean-carbon-data-system/oceans/VOS\\_Program/OISO.html](http://www.ncei.noaa.gov/access/ocean-carbon-data-system/oceans/VOS_Program/OISO.html), last

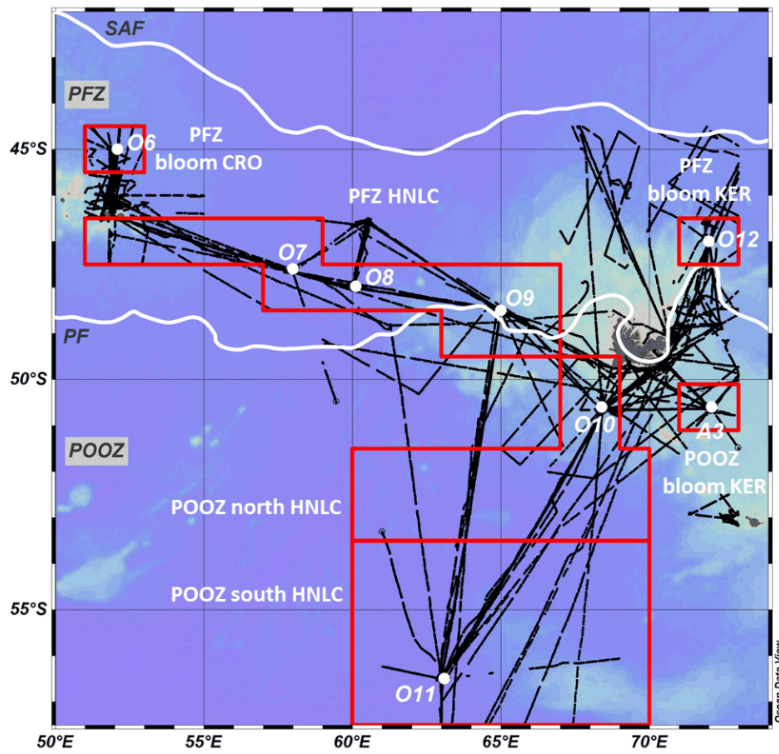
access: 30 April 2020). The oceanic fCO<sub>2</sub> data are also available in the SOCAT data product (Bakker et al., 2016). Note that all the data used come from fCO<sub>2</sub> measurements from OISO cruises, except one in 2004/2005 near Crozet Island (expocode 74E320041213 in SOCAT). Note also that when added to SOCAT, original fCO<sub>2</sub> data are recomputed (Pfeil et al., 2013) using the temperature correction from Takahashi et al. (1993). Given the small difference between sea surface temperature (SST) and equilibrium temperature, the fCO<sub>2</sub> data from our cruises are identical (within 1.0 µatm) in SOCAT and NCEI/OCADS. Here we used fCO<sub>2</sub> values as provided by SOCAT.

### 2.3 Data selection

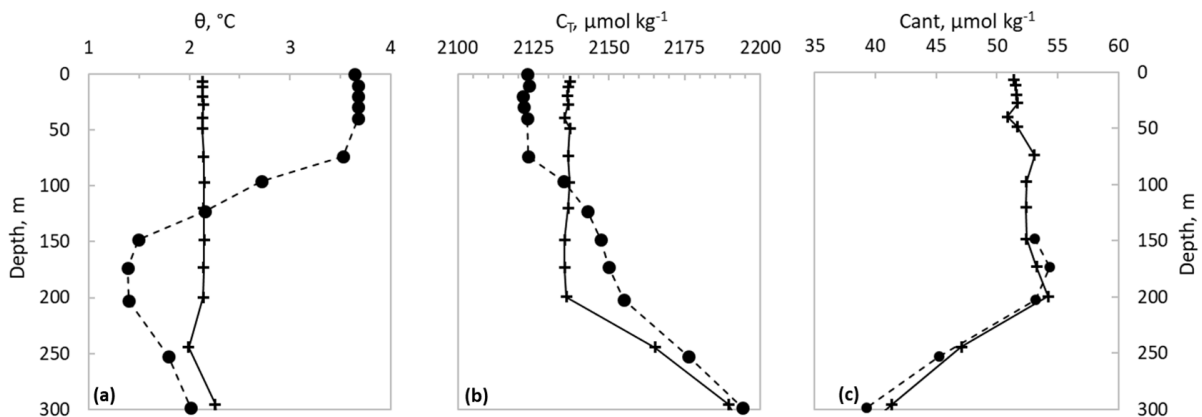
To investigate the fCO<sub>2</sub> and pH trends and their drivers over the period 1998–2019 we used the observations regularly conducted during summer cruises (one summer cruise per year, between December and beginning of March). The sea surface fCO<sub>2</sub> and pH trends were evaluated using three datasets: (i) underway temperature, salinity and fCO<sub>2</sub> data, (ii) underway temperature, salinity, A<sub>T</sub> and C<sub>T</sub> data, and (iii) temperature, salinity, A<sub>T</sub> and C<sub>T</sub> data averaged in the summer mixed layer at each station representative of each domain (Figs. 4.1 and 4.2).

In order to estimate the trends from underway datasets, gridded values for each cruise were averaged in boxes of 1° of latitude and 2° of longitude. Some boxes were enlarged if the surrounding boxes were homogeneous for both physical and biogeochemical parameters. Then, trends were estimated provided some conditions were fulfilled (as on Fig. 4.4): the box must contain at least eight cruises (years) and must have been visited at the beginning of the period in at least one of the years of 1998, 1999 and 2000, as well at the end of the period, in at least one of the years of 2017, 2018 and 2019. Finally, the boxes were grouped into six large regions (Fig. 4.2). As we are interested in separating the anthropogenic signal from natural variability for both fCO<sub>2</sub> and pH trends, and because anthropogenic CO<sub>2</sub> concentrations are not well evaluated in surface waters, we also estimated the trends at each station selecting the data just below the summer mixed layer (a layer referred to as BML). South of the PF, this subsurface layer corresponds to the winter water clearly identified by a subsurface temperature minimum observed in summer at 150–200 m (Fig. 4.3; Metzl et al., 2006; Mackay and Watson, 2021).





**Figure 4.2.** Tracks of summer cruises in 1998–2019 with sea surface  $f\text{CO}_2$  data (black dots) from SOCAT version v2020 (Bakker et al., 2020). The six areas identified in Tables 4.2–4.4 are represented with red square boxes. SAF and PF are indicated in white as in Fig. 4.1. PFZ stands for polar front zone and POOZ for permanent open-ocean zone (i.e. north of the winter ice edge). Bathymetry is plotted as background based on GEBCO-2019 (figure produced with ODV; Schlitzer, 2021).



**Figure 4.3.** Vertical profiles of (a) potential temperature, (b)  $C_T$  and (c)  $C_{\text{ant}}$  (TroCA method) for two seasons: during winter (July 2000, cross) and summer (January 2001, circle) at Station O10. The  $C_{\text{ant}}$  concentrations for each year were estimated just below the summer mixed layer. Note that  $C_{\text{ant}}$  during summer in the upper layer is uncertain (results not shown) but below 125 m  $C_{\text{ant}}$  in summer should correspond to  $C_{\text{ant}}$  in winter.

From the station dataset, the mixed layer was defined for each station and each year. To evaluate the depth of the mixed layer, we carefully looked at profiles for each station and each period and identified the layer where properties are homogeneous (including O<sub>2</sub>, nutrients, A<sub>T</sub> and C<sub>T</sub>). On average the summer mixed layer depth over the period 1998–2019 is between 50 and 75 m for the PFZ region (stations O6–O9 and O12) and between 75 and 100 m for the POOZ region (stations A3, O10 and O11). Results for each station in the mixed layer will then be compared to those obtained in the corresponding boxes and regions.

## 2.4 Calculations of the carbonate system parameters and contributions

Any parameter of the carbonate system can be computed from two other carbonate system parameters, together with temperature, salinity, silicate and phosphate data. In this study, we compared the measured fCO<sub>2</sub> to fCO<sub>2</sub> calculated from A<sub>T</sub> and C<sub>T</sub>, as well as pH calculated either from A<sub>T</sub> and C<sub>T</sub> or from fCO<sub>2</sub> and A<sub>T</sub> (reconstructed from salinity, see below). When nutrient data were missing (notably phosphate that was not measured during all cruises), we used monthly climatological values derived from the OISO data available over the period 1998–2019. Because nutrient interannual variability is low, this choice does not impact the carbonate system parameter calculations. The calculation programme used is CO2SYS originally developed by Lewis et al. (1998). We used the MATLAB version (van Heuven et al., 2011) that now includes error propagation (Orr et al., 2018). The constants of thermodynamic equilibrium of CO<sub>2</sub> in seawater used are K<sub>1</sub> (for the dissociation of carbonic acid) and K<sub>2</sub> (for the bicarbonate ion) defined by Mehrbach et al. (1973) and refitted by Dickson and Millero (1987). The total boron value is calculated according to Uppström (1974), and the KHSO<sub>4</sub> dissociation constant is from Dickson (1990). The adopted pH scale is total scale. When A<sub>T</sub> data were not available, it was estimated from salinity. The correlation between sea surface A<sub>T</sub> and salinity in the open ocean is modelled with an empirical linear relationship (Millero et al., 1998; Friis et al., 2003). Here we used the A<sub>T</sub>–S relationship estimated from the OISO data (underway A<sub>T</sub> and C<sub>T</sub> dataset) over the period 1998–2019 (summer cruises; Eq. 4.1).

$$A_T = 64.341 \times S + 106.764 \quad (4.1)$$

(RMSE = 7.485 μmol kg<sup>-1</sup>, r<sup>2</sup> = 0.41, n = 4775)

In order to quantify the accumulation of anthropogenic carbon (C<sub>ant</sub>) below the mixed layer, two methods were used: the TrOCA method (Traceur combinant Oxygène, Carbone et Alcalinité), developed by Touratier and Goyet (2004a) and refitted by Touratier et al. (2007), and the preformed carbon method (C<sup>0</sup>), independently developed by Brewer (1978) and, Chen and Millero (1979), using the parameterisations from Lo Monaco et al. (2005a) for the Indian sector of the Southern Ocean.

The method of Touratier and Goyet (2004a) is based on the quasi-conservative tracer TrOCA defined according to Eq. (4.2). The tracer TrOCA contains information on both the origin of water masses and the invasion of anthropogenic carbon. Touratier and Goyet (2004a) showed that for a given year, there is a relationship between the distribution of TrOCA in the ocean and potential temperature ( $\theta$ ). Touratier et al. (2007) improved the relationship by adding  $A_T$  in the formulation. Using data collected in old deep water (free from anthropogenic carbon), they proposed an empirical relationship to predict the pre-industrial value of TrOCA ( $TrOCA^0$  in Eq. 4.3). The accumulation of  $C_{ant}$  (Eq. 4.4) can be inferred from the increase in TrOCA since the pre-industrial era. The coefficients used in Eqs. (4.2) – (4.4) are as follows:  $a = 1.279$ ;  $b = 7.511$ ;  $c = -1.087 \times 10^{-2}$ ;  $d = -7.81 \times 10^5$  (Touratier et al., 2007).

$$TrOCA = O_2 + a (DIC - 0.5 A_T) \quad (4.2)$$

$$TrOCA^0 = \exp \left\{ b + (c \theta) + \left( \frac{d}{A_T^2} \right) \right\} \quad (4.3)$$

$$C_{ant} = \frac{TrOCA - TrOCA^0}{a} \quad (4.4)$$

The  $C^0$  method is a back-calculation technique that evaluates the preformed carbon concentration (concentration at the surface at the time of water mass formation,  $C^{0,t}$ ) and its pre-industrial component. Indeed,  $C^{0,t}$  (that can be estimated by removing the inorganic carbon generated in situ by biological processes,  $C_{bio}$ ) is composed of a pre-industrial part ( $C^{0,PI}$ ) and an anthropogenic part ( $C_{ant}$ ) resulting from the uptake of anthropogenic  $CO_2$  from the atmosphere. Thus, anthropogenic carbon in the ocean interior can be calculated from  $C_T$  measurements by correcting for its natural components ( $C_{bio}$  and  $C^{0,PI}$ ) according to Eq. (4.5). The pre-industrial component will not be discussed here because, as a time constant, it does not contribute to the evolution of  $C_{ant}$  (refer to the study by Lo Monaco et al., 2005a). The biological contribution is the carbon added by carbonate dissolution ( $C_{carb}$ ) and the remineralisation of the soft tissue ( $C_{soft}$ ). It can be determined from measurements of  $A_T$ ,  $O_2$ , and the molar ratios  $C/O_2$  and  $N/O_2$  (here we used the ratio determined by Körtzinger et al. (2001), according to Eqs. (4.6) – (4.8).

$$C_{ant} = C_T - C_{bio} - C^{0,PI} \quad (4.5)$$

$$C_{bio} = C_{carb} + C_{soft} \quad (4.6)$$

$$C_{carb} = 0.5 \left\{ (A_T - A_T^0) - \left( \frac{N}{O_2} AOU \right) \right\} \quad (4.7)$$

$$C_{soft} = - \frac{C}{O_2} AOU \quad (4.8)$$

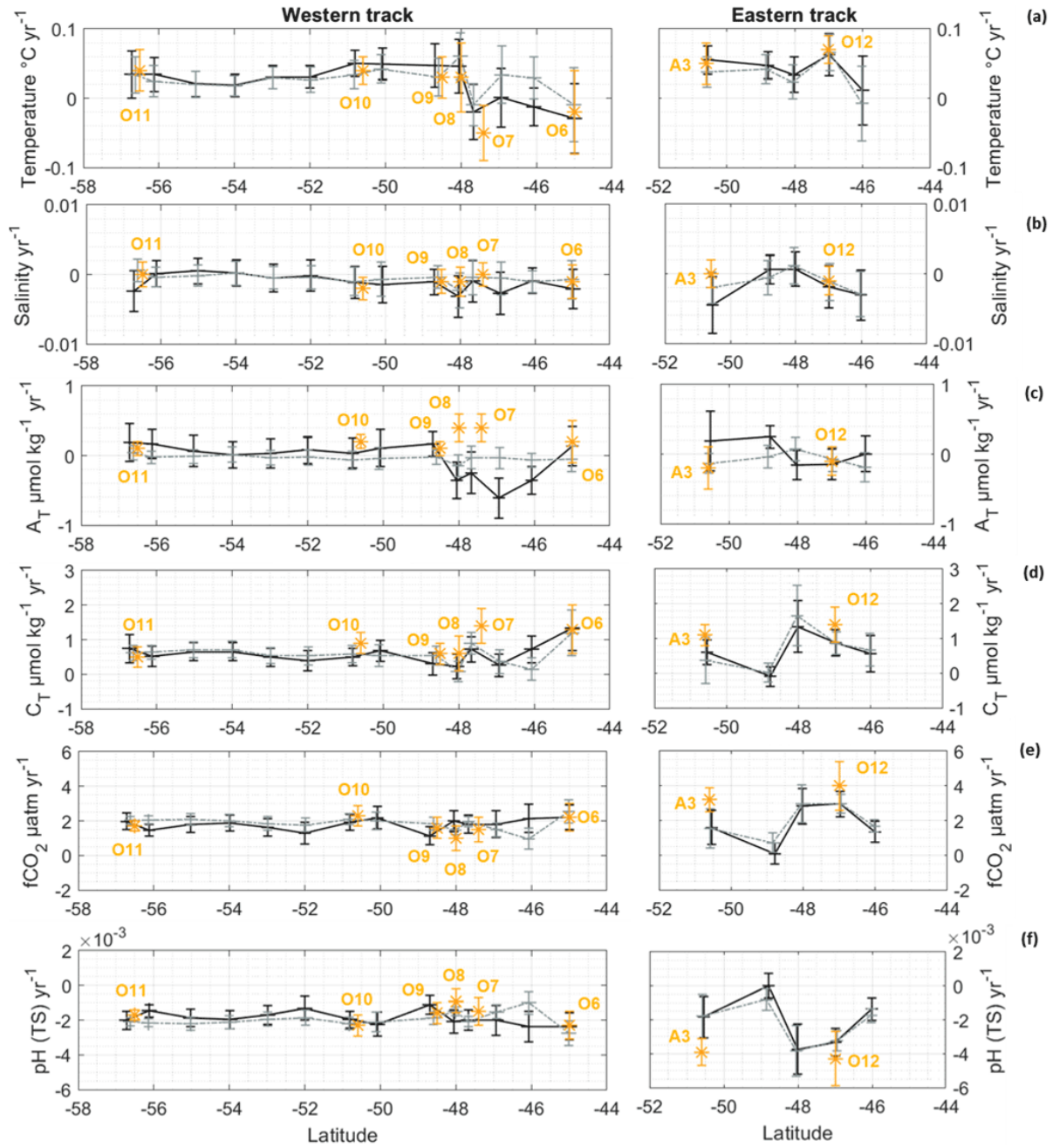
Two other terms are introduced into Eqs. (4.7) and (4.8): preformed A<sub>T</sub> (A<sub>T</sub><sup>0</sup>) and apparent oxygen utilisation (AOU). A<sub>T</sub><sup>0</sup> is derived from a multiparametric relationship observed in surface water in winter (at the time of water mass formation). Studies have shown that A<sub>T</sub> in surface waters varies in relation to oceanic tracers such as temperature, salinity and nutrients (Poisson and Chen, 1987; Körtzinger et al., 1998). It is possible to estimate by assuming that the relationship between A<sub>T</sub> and other oceanic tracers has remained the same since the pre-industrial era. This assumption is supported by observations (see “Results” section). Furthermore, since the air–sea exchange of oxygen is rapid and winter mixed layers are not too deep, winter O<sub>2</sub> concentrations in surface waters are close to equilibrium with the atmosphere (except in areas covered with sea ice). We thus assume that the preformed oxygen corresponds to oxygen saturation (O<sub>2</sub><sup>sat</sup>). The term AOU is thus introduced and defined as the difference between oxygen saturation (which depends on the temperature of the water; Benson and Krause, 1980) and the measured oxygen (AOU = O<sub>2</sub><sup>sat</sup> – O<sub>2</sub>).

The trends in fCO<sub>2</sub> and pH can be driven by changes in temperature, salinity, A<sub>T</sub> and/or C<sub>T</sub> (e.g. Keeling et al., 2004; Munro et al., 2015; Leseurre et al., 2020). For C<sub>T</sub>, this includes the contribution of C<sub>ant</sub> and the natural component (C<sub>T</sub> = C<sub>ant</sub> + C<sub>nat</sub>). The contribution of each driver is evaluated by allowing a change in only one parameter according to their observed trend while setting the other parameters to their mean values (Eq. 4.9). The uncertainty of the contribution was evaluated by performing 1000 random perturbations within the range of the standard deviation of the observed trends in temperature, salinity, A<sub>T</sub> and C<sub>T</sub>.

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\partial X}{\partial T} \frac{dT}{dt} + \frac{\partial X}{\partial S} \frac{dS}{dt} + \frac{\partial X}{\partial A_T} \frac{dA_T}{dt} + \frac{\partial X}{\partial C_T} \frac{dC_T}{dt} \quad (4.9)$$

where X corresponds to fCO<sub>2</sub> or pH.

We tested the impact of fresh water fluxes on A<sub>T</sub> and C<sub>T</sub> by normalising to a salinity of 34 (following the method of Munro et al. (2015) in the Drake Passage of the Southern Ocean). The contribution of A<sub>T</sub> and C<sub>T</sub> being very close to the ones of normalised A<sub>T</sub> and C<sub>T</sub>, we chose not to discuss these last ones in this paper.



**Figure 4.4.** Trends (per year) of temperature (a), salinity (b),  $A_T$  (c),  $C_T$  (d),  $fCO_2$  (e) and pH (f) evaluated from the  $fCO_2$  surface dataset (in grey), the  $A_T$  and  $C_T$  surface dataset (in black), and the  $A_T$  and  $C_T$  data in the mixed layer at each station (in orange) along the western and eastern tracks (see Fig. 4.S4 in the Supplement). The computation method is explained in the Sect. 2.3.

### 3 Results

#### 3.1 Decadal trends in surface waters

The trends in surface waters estimated using the three datasets are presented in Fig. 4.4 and listed in Tables 4.2–4.4. For clarity we separated the western and eastern tracks (west and east of 70°E). As expected in the context of global warming, we observe a warming in surface waters south of 48°S (+0.05 °C yr<sup>-1</sup> on average; Fig. 4.4a, Tables 4.2–4.4); however, there is no significant change in salinity (Fig. 4.4b). Thus, A<sub>T</sub> calculated from salinity (Eq. 4.1) does not present a decadal change, which is confirmed by A<sub>T</sub> measurements (underway and station data) with the exception of a small area in the PFZ near 47–48°S on the western track (Fig. 4.4c). In this area, underway A<sub>T</sub> measurements suggest a slight decrease, whereas the mixed layer data (stations O7 and O8) suggest an increase in A<sub>T</sub> of +0.4 μmol kg<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup> (Fig. 4.4c, Table 4.2). Note that at Station O7 we also observed an anomaly in the temperature trend (cooling; Fig. 4.4a) that may reflect small-scale variability (due to the intermittent presence of eddies or meanders).

The trends in C<sub>T</sub> obtained from measured values (underway or station data) or calculated values (from fCO<sub>2</sub> observations) show a good agreement. Surface C<sub>T</sub> concentrations increased in all regions (Fig. 4.4d) by +0.4 to +1.4 μmol kg<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup> (Tables 4.2–4.4). The C<sub>T</sub> trends are rather homogeneous in the south (around +0.6 μmol kg<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup>) and present more variability in the eastern region (near Kerguelen Island). As expected, the trend in fCO<sub>2</sub> is positive in all regions (from +1.0 to +4.0 μatm yr<sup>-1</sup>; Fig. 4.4e, Tables 4.2–4.4), and it is generally very similar when using underway fCO<sub>2</sub> measurements or fCO<sub>2</sub> calculated with A<sub>T</sub>–C<sub>T</sub> pairs from both underway and mixed layer data. The same is true for the pH trend calculated from the three datasets: it is always negative (from –0.0014 to –0.0043 yr<sup>-1</sup>; Fig. 4.4f, Tables 4.2–4.4) and generally in good agreement. As for temperature and C<sub>T</sub>, the fCO<sub>2</sub> and pH trends are rather homogeneous south of 50°S and more variable in the vicinity of Kerguelen Plateau (eastern track) where the variations in pH mirror those of fCO<sub>2</sub> and C<sub>T</sub>.

The three datasets generally show similar changes, which indicates that the trends evaluated locally (in the mixed layer) are representative of the trends observed in wider areas (underway data). This does not hold in the Kerguelen bloom because stations O12 and A3 are generally in high production areas, while the underway data averaged in the boxes also include lower production areas (Fig. 4.1). In the next sections we will focus on the results from the mixed layer (stations) data that we grouped in three domains (PFZ HNLC, POOZ HNLC and bloom regions). We choose this dataset because it can be completed by subsurface data, allowing for the calculation of anthropogenic CO<sub>2</sub> (C<sub>ant</sub>).

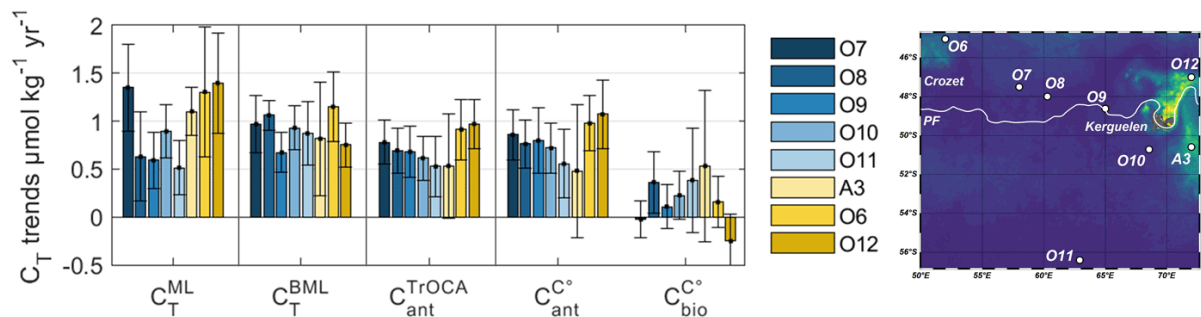
**Table 4.1.** Trends (per year) of  $O_2$ ,  $A_T$ ,  $C_T$ , pH (total scale, TS) and  $C_{ant}$  (TrOCA and  $C^0$  methods) evaluated from the  $A_T$  and  $C_T$  data in the summer mixed layer (ML) and below the summer mixed layer (BML) at each station between (a) 1998 and 2019, (b) 1998 and 2017, (c) 1999 and 2019, (d) 2000 and 2019, and (e) 2005 and 2019.  $C_{ant}$  is only estimated below the mixed layer (see Fig. 4.3). The significant trends (Student's t test) are represented in bold (at 95 %) or with a star (at 90 %).

| Region                  | Station | $O_2$<br>$\mu\text{mol kg}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ | $A_T$<br>$\mu\text{mol kg}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ | $C_T$<br>$\mu\text{mol kg}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ | pH<br>(TS) per year                    | $C_{ant}^{TrOCA}$<br>$\mu\text{mol kg}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ | $C_{ant}^0$<br>$\mu\text{mol kg}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ |           |
|-------------------------|---------|--|--|--|--|--|--|-----------|
| PFZ HNLC                | O7      | <b><math>0.5 \pm 0.2</math></b>                  | <b><math>0.4 \pm 0.2</math></b>                  | <b><math>1.4 \pm 0.5</math></b>                  | <b><math>-0.0015 \pm 0.0008</math></b> | <b><math>0.8 \pm 0.2</math></b>                              | <b><math>0.9 \pm 0.3</math></b>                        | ML<br>BML |
|                         |         | $-0.4 \pm 0.5$                                   | $0.2 \pm 0.3$                                    | <b><math>1.1 \pm 0.2</math></b>                  | <b><math>-0.0024 \pm 0.0007</math></b> | <b><math>0.7 \pm 0.2</math></b>                              | <b><math>0.8 \pm 0.3</math></b>                        | ML<br>BML |
| PFZ HNLC                | O9      | $-0.1 \pm 0.2$                                   | $0.1 \pm 0.1$                                    | <b><math>0.6 \pm 0.3</math></b>                  | <b><math>-0.0016 \pm 0.0006</math></b> | <b><math>0.7 \pm 0.3</math></b>                              | <b><math>0.8 \pm 0.3</math></b>                        | ML<br>BML |
|                         |         | $-0.1 \pm 0.2$                                   | $0.1 \pm 0.2$                                    | <b><math>0.7 \pm 0.2</math></b>                  | <b><math>-0.0018 \pm 0.0005</math></b> | <b><math>0.7 \pm 0.3</math></b>                              | <b><math>0.8 \pm 0.3</math></b>                        | ML<br>BML |
| POOZ north<br>HNLC      | O10     | $-0.1 \pm 0.3$                                   | $0.2 \pm 0.1^*$                                  | <b><math>0.9 \pm 0.3</math></b>                  | <b><math>-0.0023 \pm 0.0006</math></b> | <b><math>0.6 \pm 0.2</math></b>                              | <b><math>0.7 \pm 0.3</math></b>                        | ML<br>BML |
|                         |         | $-0.1 \pm 0.3$                                   | $0.3 \pm 0.2$                                    | <b><math>0.9 \pm 0.2</math></b>                  | <b><math>-0.0019 \pm 0.0004</math></b> | <b><math>0.6 \pm 0.2</math></b>                              | <b><math>0.7 \pm 0.3</math></b>                        | ML<br>BML |
| POOZ south<br>HNLC      | O11     | $-0.5 \pm 0.8$                                   | $0.1 \pm 0.1$                                    | <b><math>0.5 \pm 0.3</math></b>                  | <b><math>-0.0017 \pm 0.0003</math></b> | $0.5 \pm 0.3^*$  | $0.6 \pm 0.4^*$  | ML<br>BML |
|                         |         | $-0.5 \pm 0.8$                                   | $0.1 \pm 0.1$                                    | <b><math>0.9 \pm 0.3</math></b>                  | <b><math>-0.0024 \pm 0.0008</math></b> | $0.5 \pm 0.3^*$  | $0.6 \pm 0.4^*$  | ML<br>BML |
| POOZ bloom<br>Kerguelen | A3      | $-0.6 \pm 1.1$                                   | $-0.2 \pm 0.3$                                   | <b><math>1.1 \pm 0.3</math></b>                  | <b><math>-0.0039 \pm 0.0008</math></b> | $0.5 \pm 0.5$  | $0.5 \pm 0.7$  | ML<br>BML |
|                         |         | $-0.6 \pm 1.1$                                   | $0.4 \pm 0.4$                                    | $0.8 \pm 0.6$                                    | $-0.0018 \pm 0.0016$                   | $0.5 \pm 0.5$  | $0.5 \pm 0.7$  | ML<br>BML |
| PFZ bloom<br>Crozet     | O6      | $0.1 \pm 0.3$                                    | $0.2 \pm 0.3$                                    | <b><math>1.3 \pm 0.7</math></b>                  | <b><math>-0.0023 \pm 0.0008</math></b> | <b><math>0.9 \pm 0.3</math></b>                              | <b><math>1.0 \pm 0.3</math></b>                        | ML<br>BML |
|                         |         | $0.1 \pm 0.3$                                    | $0.4 \pm 0.3$                                    | <b><math>1.2 \pm 0.4</math></b>                  | $-0.0020 \pm 0.0011^*$                 | <b><math>0.9 \pm 0.3</math></b>                              | <b><math>1.0 \pm 0.3</math></b>                        | ML<br>BML |
| PFZ bloom<br>Kerguelen  | O12     | $0.3 \pm 0.3$                                    | $-0.1 \pm 0.2$                                   | <b><math>1.4 \pm 0.5</math></b>                  | <b><math>-0.0043 \pm 0.0016</math></b> | $1.0 \pm 0.1$  | <b><math>1.1 \pm 0.1</math></b>                        | ML<br>BML |
|                         |         | $0.3 \pm 0.3$                                    | $0.2 \pm 0.1^*$                                  | <b><math>0.8 \pm 0.1</math></b>                  | <b><math>-0.0016 \pm 0.0002</math></b> | <b><math>1.0 \pm 0.1</math></b>                              | <b><math>1.1 \pm 0.1</math></b>                        | ML<br>BML |

### 3.2 Drivers of surface fCO<sub>2</sub> and pH trends

#### 3.2.1 Accumulation of anthropogenic CO<sub>2</sub>

To gain insight into the  $C_T$ , fCO<sub>2</sub> and pH trends, we separated the natural versus anthropogenic CO<sub>2</sub> contributions in subsurface water masses by selecting the data below the summer mixed layer (BML in Table 4.1). As described in Sect. 2, we used two methods to estimate  $C_{ant}$ . In the investigated domain south of the SAF we obtained  $C_{ant}$  concentrations ranging from 40 to 75  $\mu\text{mol kg}^{-1}$  for the TrOCA method and from 35 to 80  $\mu\text{mol kg}^{-1}$  for the  $C^0$  method. The difference in  $C_{ant}$  concentrations can be explained by uncertainties in the pre-industrial terms (TrOCA<sup>0</sup>, Eq. 4.3;  $C^{0,PI}$ , Eq. 4.5; e.g. Pardo et al., 2014). Since the pre-industrial terms should remain steady for a given water mass, the errors cancel out when estimating a change in  $C_{ant}$ , and therefore the two methods give very similar trends ranging from +0.5 to +1.1  $\mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$  depending on the region (Table 4.1). In most regions, the  $C_{ant}$  trend is relatively close to the  $C_T$  trend calculated below the mixed layer (BML in Table 4.1, Fig. 4.5). Some small differences can be attributed to natural processes (e.g. change in biological activity or mixing) that need to be considered when interpreting the fCO<sub>2</sub> and pH trends. Our results also show a north–south gradient of  $C_{ant}$  trends (Table 4.1), with higher values at the two northernmost sites (+0.9 to +1.1  $\mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$ , stations O6 and O12), medium values farther south in the PFZ (+0.7 to +0.9  $\mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$ , stations O7–O9) and lower trends south of the PF (+0.5 to +0.7  $\mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$ , stations A3, O10 and O11).



**Figure 4.5.**  $C_T$  trends in the summer mixed layer (ML) and below the summer mixed layer (BML). Decomposition of  $C_T^{\text{BML}}$  in  $C_{ant}$  (TrOCA and  $C^0$  methods) and  $C_{bio}$  from  $C^0$  method. The three phytoplanktonic bloom stations are reported in yellow (last three) and are separated from the HNLC stations (first five, shown in blue). To help the interpretation, a map with the localisation of these station is included (same map as Fig. 4.1).

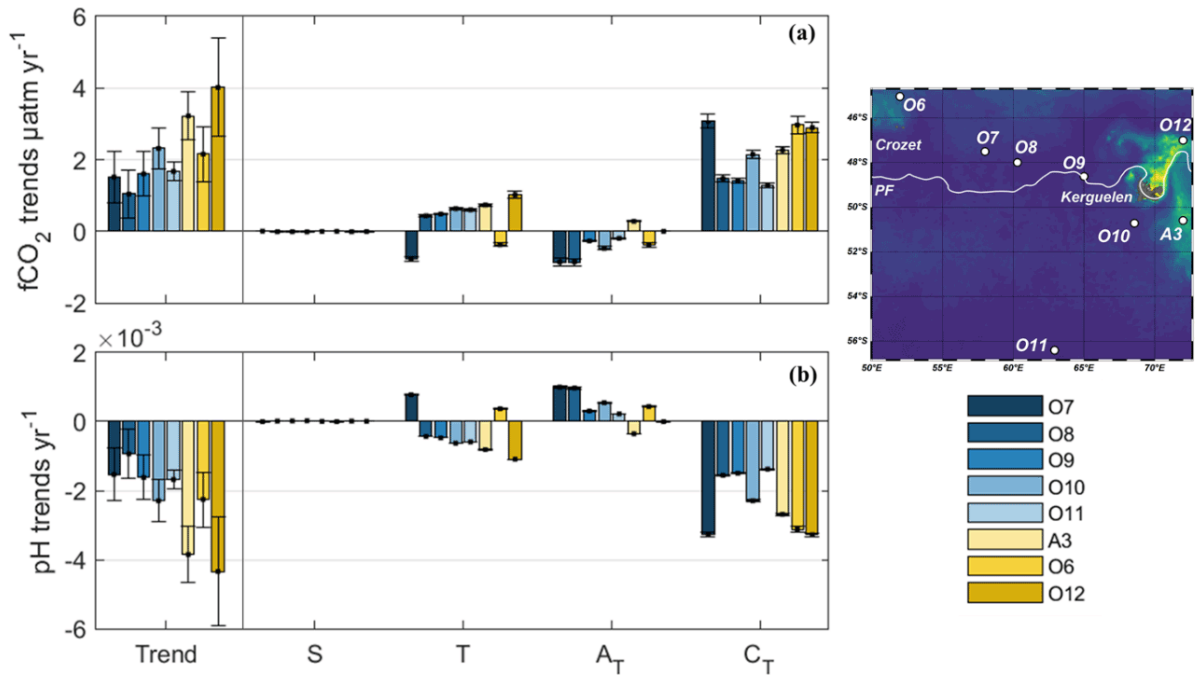


### 3.2.2 The polar front zone

**Table 4.2.** Trends (per year) evaluated in the HNLC part of PFZ, from the  $f\text{CO}_2$  surface dataset, the  $A_T$  and  $C_T$  surface dataset and the  $A_T$  and  $C_T$  data in the mixed layer at each station (O7–O9), estimated between (a) 1998 and 2019 or (b) 1998 and 2017. The significant trends (Student's t test) are represented in bold (at 95 %) or with a star (at 90 %).

|                        | Temperature<br>$^{\circ}\text{C yr}^{-1}$ | Salinity<br>$\text{yr}^{-1}$ | $A_T$<br>$\mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$ | $C_T$<br>$\mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$ | $f\text{CO}_2$<br>$\mu\text{atm yr}^{-1}$ | pH<br>(TS) per year                    |   |
|------------------------|---|------------------------------|---|---|---|--|---|
| $f\text{CO}_2$ dataset | $0.02 \pm 0.03$                           | $0.000 \pm 0.002$            | $0.0 \pm 0.1$                                   | <b><math>0.6 \pm 0.2</math></b>                 | <b><math>1.8 \pm 0.2</math></b>           | <b><math>-0.0018 \pm 0.0002</math></b> | a |
| $A_T$ $C_T$ dataset    | $0.02 \pm 0.02$                           | $-0.002 \pm 0.002$           | $-0.1 \pm 0.2$                                  | <b><math>0.4 \pm 0.2</math></b>                 | <b><math>1.3 \pm 0.5</math></b>           | <b><math>-0.0014 \pm 0.0005</math></b> | a |
| O7                     | $-0.05 \pm 0.04$                          | $0.000 \pm 0.002$            | <b><math>0.4 \pm 0.2</math></b>                 | <b><math>1.4 \pm 0.5</math></b>                 | <b><math>1.5 \pm 0.7</math></b>           | <b><math>-0.0015 \pm 0.0008</math></b> | b |
| O8                     | $0.03 \pm 0.05$                           | $-0.001 \pm 0.002$           | <b><math>0.4 \pm 0.2</math></b>                 | $0.6 \pm 0.5$                                   | $1.0 \pm 0.7^*$                           | $-0.0009 \pm 0.0007$                   | b |
| O9                     | $0.03 \pm 0.03$                           | $-0.001 \pm 0.002$           | $0.1 \pm 0.1$                                   | <b><math>0.6 \pm 0.3</math></b>                 | <b><math>1.6 \pm 0.6</math></b>           | <b><math>-0.0016 \pm 0.0006</math></b> | a |

Data collected in the PFZ between Crozet and Kerguelen islands (stations O7–O9) show a surface  $f\text{CO}_2$  increase between  $+1.0$  and  $+1.6 \mu\text{atm yr}^{-1}$  and a pH decrease between  $-0.0009$  and  $-0.0016 \text{ yr}^{-1}$  (Table 4.2). At stations O7 and O9 the  $f\text{CO}_2$  and pH trends in the mixed layer are similar (around  $+1.5 \mu\text{atm yr}^{-1}$  and  $-0.0015 \text{ yr}^{-1}$ ) and coherent with those derived from underway  $f\text{CO}_2$  or  $A_T$ – $C_T$  observations averaged in the PFZ HNLC domain. However, the processes that explain these trends are different. At Station O7, the rapid increase in  $C_T$  ( $+1.4 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$ ) is countered by an increase in  $A_T$  ( $+0.4 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$ ) and the cooling of surface waters (Fig. 3.6a and b). A very similar increase in  $A_T$  is observed below the mixed layer, while the  $C_T$  trend is slightly lower and mainly explained by the accumulation of  $C_{\text{ant}}$  (Table 4.1). The small difference between the surface and subsurface  $C_T$  trends of  $+0.4 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$  at Station O7 could be due to a larger accumulation of  $C_{\text{ant}}$  or higher natural variability at the surface. In contrast, at Station O9 the  $C_T$  trends are the same in surface and subsurface waters and identical to the  $C_{\text{ant}}$  trend below the mixed layer (all around  $+0.7 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$ ). At this station we did not observe a significant trend in temperature or  $A_T$ , and thus surface  $f\text{CO}_2$  and pH trends are solely attributed to the accumulation of  $C_{\text{ant}}$  (Figs. 4.5 and 4.6). Finally, Station O8 shows a mixed scenario: the surface  $C_T$  trend is as low as for Station O9 (around  $+0.6 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$ ) and could be mainly explained by the accumulation of  $C_{\text{ant}}$ , but the trends in surface  $f\text{CO}_2$  and pH are also affected by an increase in  $A_T$  (like for Station O7). Note that at Station O8 the  $C_T$  trend observed below the mixed layer could result from both anthropogenic and natural processes, as suggested by the decrease in oxygen (although not significant, not shown) that could reflect an increase in organic matter remineralisation (significant contribution of  $C_{\text{bio}}$  in Fig. 4.5).



**Figure 4.6.** Trends and decomposition of fCO<sub>2</sub> (a) and pH (b) in the summer mixed layer, according to Eq. (4.9). The effect of change in salinity (S), temperature (T), A<sub>T</sub> and C<sub>T</sub> is shown. The three phytoplanktonic bloom stations are reported in yellow (last three) and are separated from the HNLC stations (first five, shown in blue). To help the interpretation, a map with the localisation of these station is included (same map as Fig. 4.1).

### 3.2.3 The POOZ HNLC

**Table 4.3.** Trends (per year) evaluated in the HNLC part of (1) the north and (2) the south POOZ, from the fCO<sub>2</sub> surface dataset, the A<sub>T</sub> and C<sub>T</sub> surface dataset, and the A<sub>T</sub> and C<sub>T</sub> data in the mixed layer at each station (O10 and O11), estimated between (a) 1998 and 2019. The significant trends (Student's t test) are represented in bold (at 95 %) or with a star (at 90 %).

|                                       | Temperature<br>°C yr <sup>-1</sup> | Salinity<br>yr <sup>-1</sup> | A <sub>T</sub><br>μmol kg <sup>-1</sup> yr <sup>-1</sup> | C <sub>T</sub><br>μmol kg <sup>-1</sup> yr <sup>-1</sup> | fCO <sub>2</sub><br>μatm yr <sup>-1</sup> | pH<br>(TS) per year     |   |
|---------------------------------------|------------------------------------|------------------------------|--|--|---|-------------------------|---|
| (1) fCO <sub>2</sub> dataset          | <b>0.03 ± 0.02</b>                 | -0.001 ± 0.002               | -0.1 ± 0.1   | <b>0.5 ± 0.2</b>   | <b>1.9 ± 0.3</b>                          | <b>-0.0019 ± 0.0004</b> | a |
| A <sub>T</sub> C <sub>T</sub> dataset | <b>0.04 ± 0.02</b>                 | -0.001 ± 0.002               | 0.1 ± 0.2  | <b>0.5 ± 0.3</b>   | <b>1.7 ± 0.4</b>                          | <b>-0.0018 ± 0.0005</b> | a |
| O10                                   | <b>0.04 ± 0.02</b>                 | -0.002 ± 0.002               | 0.2 ± 0.1*   | <b>0.9 ± 0.3</b>   | <b>2.3 ± 0.6</b>                          | <b>-0.0023 ± 0.0006</b> | a |
| (2) fCO <sub>2</sub> dataset          | 0.02 ± 0.02                        | 0.000 ± 0.002                | 0.0 ± 0.1  | <b>0.7 ± 0.2</b>   | <b>2.1 ± 0.3</b>                          | <b>-0.0022 ± 0.0003</b> | a |
| A <sub>T</sub> C <sub>T</sub> dataset | 0.02 ± 0.02                        | 0.000 ± 0.002                | 0.1 ± 0.2  | <b>0.6 ± 0.3</b>   | <b>1.7 ± 0.4</b>                          | <b>-0.0018 ± 0.0004</b> | a |
| O11                                   | 0.04 ± 0.03                        | 0.000 ± 0.002                | 0.1 ± 0.1  | <b>0.5 ± 0.3</b>   | <b>1.7 ± 0.3</b>                          | <b>-0.0017 ± 0.0003</b> | a |

South of the polar front in the POOZ HNLC waters we found similar results at the northern station (O10 around 50°S) and southern station (O11 at 56°S) (Figs. 4.5 and 4.6). In this large domain, the surface  $f\text{CO}_2$  increase (between +1.7 and +2.3  $\mu\text{atm yr}^{-1}$ ) and pH decrease (between  $-0.0017$  and  $-0.0023 \text{ yr}^{-1}$ ) are mainly explained by the  $C_T$  increase (between +0.5 and +0.9  $\mu\text{mol kg}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ ) and, to a lesser extent, by the sea surface warming (up to +0.04  $^\circ\text{C yr}^{-1}$ ) (Table 4.3, Fig. 4.6). In this region we detect only a small increase in  $A_T$  at Station O10 (+0.2  $\mu\text{mol kg}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ ; Table 4.3). Results obtained below the mixed layer at both stations suggest that the  $C_T$  change (+0.9  $\mu\text{mol kg}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ ) can be mainly explained by the accumulation of  $C_{\text{ant}}$  (between +0.5 and +0.7  $\mu\text{mol kg}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ ; Table 4.1), but other processes (or residuals of about 30 %) also contribute to the trend (Fig. 4.5).

### 3.2.4 Phytoplanktonic blooms near Crozet and Kerguelen islands

**Table 4.4.** Trends (per year) evaluated in the phytoplanktonic bloom of (1) Crozet in the PFZ and of Kerguelen in the (2) PFZ and (3) POOZ, from the  $f\text{CO}_2$  surface dataset, the  $A_T$  and  $C_T$  surface dataset, and the  $A_T$  and  $C_T$  data in the mixed layer at each station (O6, O12 and A3), estimated between (c) 1999 and 2019, (d) 2000 and 2019, and (e) 2005 and 2019. The significant trends (Student's t test) are represented in bold (at 95 %) or with a star (at 90 %).

|                            | Temperature<br>$^\circ\text{C yr}^{-1}$ | Salinity<br>$\text{yr}^{-1}$ | $A_T$<br>$\mu\text{mol kg}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ | $C_T$<br>$\mu\text{mol kg}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ | $f\text{CO}_2$<br>$\mu\text{atm yr}^{-1}$ | pH<br>(TS) per year                    |   |
|----------------------------|---|------------------------------|--|--|---|--|---|
| (1) $f\text{CO}_2$ dataset | $-0.01 \pm 0.05$                        | $-0.001 \pm 0.003$           | $0.0 \pm 0.2$                                    | <b><math>1.2 \pm 0.7</math></b>                  | <b><math>2.6 \pm 0.7</math></b>           | <b><math>-0.0028 \pm 0.0007</math></b> | d |
| $A_T$ $C_T$ dataset        | $-0.03 \pm 0.05$                        | $-0.002 \pm 0.003$           | $0.1 \pm 0.3$                                    | <b><math>1.3 \pm 0.7</math></b>                  | <b><math>2.2 \pm 0.7</math></b>           | <b><math>-0.0024 \pm 0.0008</math></b> | d |
| O6                         | $-0.02 \pm 0.06$                        | $-0.001 \pm 0.003$           | $0.2 \pm 0.3$                                    | <b><math>1.3 \pm 0.7</math></b>                  | <b><math>2.2 \pm 0.8</math></b>           | <b><math>-0.0023 \pm 0.0008</math></b> | d |
| (2) $f\text{CO}_2$ dataset | <b><math>0.07 \pm 0.03</math></b>       | $-0.001 \pm 0.003$           | $-0.1 \pm 0.2$                                   | <b><math>0.9 \pm 0.3</math></b>                  | <b><math>3.0 \pm 0.6</math></b>           | <b><math>-0.0032 \pm 0.0006</math></b> | c |
| $A_T$ $C_T$ dataset        | <b><math>0.06 \pm 0.03</math></b>       | $-0.002 \pm 0.003$           | $-0.1 \pm 0.2$                                   | <b><math>0.9 \pm 0.4</math></b>                  | <b><math>3.0 \pm 0.7</math></b>           | <b><math>-0.0033 \pm 0.0008</math></b> | c |
| O12                        | <b><math>0.07 \pm 0.03</math></b>       | $-0.001 \pm 0.002$           | $-0.1 \pm 0.2$                                   | <b><math>1.4 \pm 0.5</math></b>                  | <b><math>4.0 \pm 1.4</math></b>           | <b><math>-0.0043 \pm 0.0016</math></b> | c |
| (3) $f\text{CO}_2$ dataset | $0.04 \pm 0.02^*$                       | $-0.002 \pm 0.002$           | $-0.1 \pm 0.1$                                   | $0.4 \pm 0.7$                                    | $1.5 \pm 1.1^*$                           | $-0.0018 \pm 0.0013^*$                 | e |
| $A_T$ $C_T$ dataset        | $0.05 \pm 0.02^*$                       | $-0.005 \pm 0.004$           | $0.2 \pm 0.4$                                    | $0.6 \pm 0.4$                                    | $1.6 \pm 1.0^*$                           | $-0.0018 \pm 0.0012^*$                 | e |
| A3                         | $0.05 \pm 0.03^*$                       | $0.000 \pm 0.002$            | $-0.2 \pm 0.3$                                   | <b><math>1.1 \pm 0.3</math></b>                  | <b><math>3.2 \pm 0.7</math></b>           | <b><math>-0.0039 \pm 0.0008</math></b> | e |

In the phytoplanktonic bloom regions near Crozet and Kerguelen islands,  $f\text{CO}_2$  increased and pH decreased faster than in the corresponding HNLC waters (PFZ or POOZ; Table 4.4, Fig. 4.4e and f). North of Crozet Island (Station O6, in the PFZ), the increase in  $f\text{CO}_2$  ( $+2.2 \pm 0.8 \mu\text{atm yr}^{-1}$ ) and decrease in pH ( $-0.0023 \pm 0.0008 \text{ yr}^{-1}$ ) are mainly driven by a rapid increase in  $C_T$  ( $+1.3 \pm 0.7 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ ; Table 4.4, Fig. 4.6). A similar  $C_T$  trend is found below the mixed layer (Table 4.1) and is mainly explained by the increase in  $C_{\text{ant}}$  (around +0.9 or +1.0  $\mu\text{mol kg}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ ; Table 4.1, Fig. 4.5). The fastest trends of  $f\text{CO}_2$  and pH are found around Kerguelen Island at Station O12 in the PFZ ( $+4.0 \pm 1.4 \mu\text{atm yr}^{-1}$  and  $-0.0043 \pm 0.0016 \text{ yr}^{-1}$ ) and Station A3 in the POOZ ( $+3.2 \pm 0.7 \mu\text{atm yr}^{-1}$  and  $-0.0039 \pm 0.0008 \text{ yr}^{-1}$ ; Table 4.4). These trends result from both a significant warming (up to

+0.07 ± 0.03 °C yr<sup>-1</sup>) and a rapid increase in CT (up to +1.4 ± 0.5 μmol kg<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup>; Table 4.4, Fig. 4.6). The CT trend is slightly lower below the mixed layer at Station O12 (+0.8 ± 0.1 μmol kg<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup>; Table 1) and is mainly explained by the accumulation of C<sub>ant</sub> (Table 4.1, Fig. 4.5). Our data also show an increase in oxygen below the mixed layer at Station O12 (not shown) suggesting a decrease in organic matter remineralisation that could be partly compensated for by an increase in carbonate dissolution (increase in A<sub>T</sub>; Table 4.1), leading to a small negative contribution of C<sub>bio</sub> (Fig. 4.5). Note that at Station A3, repeated sampling started in 2005, and the trends were thus estimated for a shorter period (2005–2019) with fewer data collected in the water column than underway. This probably explains why the C<sub>T</sub>, C<sub>ant</sub> and pH trends are not significant below the mixed layer (Table 4.1, large uncertainty in C<sub>ant</sub> compared to the other stations).

## 4 Discussion

### 4.1 Accumulation of anthropogenic CO<sub>2</sub>

Our C<sub>ant</sub> calculations based on subsurface data and two different methods show an increase between +0.5 and +1.1 μmol kg<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup>, which suggests that most of the trends in surface C<sub>T</sub>, fCO<sub>2</sub> and pH could be explained by the uptake of anthropogenic CO<sub>2</sub> by the ocean. In the region 40–60°S, the C<sub>T</sub> increase expected from equilibration with rising atmospheric CO<sub>2</sub> (+2.1 μatm yr<sup>-1</sup>) would range from +0.8 to +1.2 μmol kg<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup> (theoretical C<sub>T</sub> trend calculated at constant A<sub>T</sub>, temperature and salinity). This range is due to the north–south variation in the C<sub>T</sub>/A<sub>T</sub> ratio (or Revelle factor) from 0.88 at 45°S to 0.94 at 60°S (from 10 to 15 for the Revelle factor) based on our A<sub>T</sub>–C<sub>T</sub> observations. We thus expect to observe lower C<sub>ant</sub> trends to the south (where the C<sub>T</sub>/A<sub>T</sub> ratio is higher), which is in very good agreement with our results (Table 4.1). Such contrasting C<sub>ant</sub> trends in the upper ocean north and south of the PF seem to be a permanent feature in the Southern Ocean (e.g. (McNeil et al., 2001; Sabine et al., 2008; Tanhua et al., 2017; Gruber et al., 2019a,c). This latitudinal contrast is coherent with the C<sub>ant</sub> change in the upper layer, estimated at the global scale by Gruber et al. (2019a) between 1994 and 2007. In the southern Indian sector, they estimated a mean C<sub>ant</sub> accumulation of +10.7 (± 1.0) μmol kg<sup>-1</sup> in the band 45–50°S and +6.0 (± 1.1) μmol kg<sup>-1</sup> in the band 50–55°S south of the PF. This corresponds to a trend of +0.8 μmol kg<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup> in the north and of +0.5 μmol kg<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup> in the south, in good agreement with our results in the PFZ and POOZ (Table 4.1). Notice that this is an independent comparison as Gruber et al. (2019a, c) did not use the data presented here because their diagnostic approach requires phosphate data in the water column that were not measured during our cruises in 1998–2007. Our results also suggest higher C<sub>ant</sub> trends in the PFZ at the two northernmost stations (+0.9 to +1.1 μmol kg<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup>). Tanhua et al. (2017) also evaluated pronounced C<sub>T</sub> changes (up to +1.2 μmol kg<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup>) in subsurface waters of the PFZ from observations conducted in the South Atlantic (at about 0–10°E) between 1990 and 2012. Note that the increase in C<sub>ant</sub> in the POOZ is expected to become slower and slower as the Revelle factor

increases slightly over time (by about  $+0.025 \text{ yr}^{-1}$  from 1998 to 2019 in the POOZ), which would reduce the  $\text{CO}_2$  uptake by the ocean. However, the upwelling of  $\text{C}_T$ -rich but  $\text{C}_{\text{ant}}$ -poor deep waters is also an important process to consider as it controls both the relatively low  $\text{C}_{\text{ant}}$  concentrations estimated below the mixed layer south of the PF (e.g. Lo Monaco et al., 2005; Pardo et al., 2014) and the uptake of  $\text{CO}_2$  from the atmosphere (e.g. Le Quéré et al., 2007; Metzl, 2009).

## 4.2 Trends and drivers in the POOZ

Although the  $\text{C}_{\text{ant}}$  trends are smaller in the POOZ, the  $\text{fCO}_2$  and pH trends in surface waters are slightly higher there than those observed in HNLC waters of the PFZ. This is because in the POOZ the  $\text{fCO}_2$  and pH trends are driven by both  $\text{C}_{\text{ant}}$  (accounting for about 75 %) and the warming in surface waters (25 %). The warming in the POOZ over 1998–2019 deduced from our summer data both at the surface and in the mixed layer (between  $+0.02$  and  $+0.05 \text{ }^\circ\text{C yr}^{-1}$ ) agrees with SST decadal trends derived at large scale in the Southern Ocean (e.g. Freeman and Lovenduski (2015), for summer over 1998–2014; Auger et al., 2021, for summer over 1993–2017). In agreement with Auger et al. (2021), our data also indicate a pronounced sea surface warming around Kerguelen Island (between  $+0.04$  and  $+0.07 \text{ }^\circ\text{C yr}^{-1}$ ).

Our data also suggest that in the POOZ HNLC region biological processes did not contribute to the decadal trend of oceanic  $\text{fCO}_2$  and  $\text{C}_T$ . This is supported by low trends of surface chl *a* concentrations derived from remote sensing data over 1998–2012 (Gregg and Rousseaux, 2014) and confirmed after 2012 (result not shown). We note, however, that biological processes can have a large impact on  $\text{fCO}_2$  and  $\text{C}_T$  at the interannual scale, which may bias the decadal trends.

### 4.2.1 Comparisons for the HNLC waters of the POOZ

Decadal  $\text{fCO}_2$  trends (10 years or more) south of the PF deduced from (more or less) regular observations have been previously investigated in the Indian Ocean sector (Metzl, 2009; Xue et al., 2015), in the Atlantic Ocean sector at Drake Passage (Munro et al., 2015) and at large scale in the Southern Ocean (Takahashi et al., 2009; Lauvset et al., 2015; Table 4.S1). Our results in the western Indian POOZ for the period 1998–2019 in summer ( $+2.1 \pm 0.3 \text{ } \mu\text{atm yr}^{-1}$ ) are close to the  $\text{fCO}_2$  trend deduced from winter data selected in the band 50–60°S for the years 1986–2007 ( $+2.1 \pm 0.6 \text{ } \mu\text{atm yr}^{-1}$ ; Takahashi et al., 2009), whereas Lauvset et al. (2015) estimated a lower  $\text{fCO}_2$  trend in the Southern Ocean subpolar seasonally stratified (SO-SPSS) biome ( $+1.5 \pm 0.1 \text{ } \mu\text{atm yr}^{-1}$  for 1991–2011). Xue et al. (2015) also estimated a much lower  $\text{fCO}_2$  rate of  $+1.3 (\pm 0.4) \text{ } \mu\text{atm yr}^{-1}$  over 1993–2011 using summer observations in the eastern Indian sector, but these authors also noticed very contrasting trends when evaluated on shorter periods:  $+4.5 (\pm 1.0) \text{ } \mu\text{atm yr}^{-1}$  over 1993–1999 and  $+0.9 (\pm 0.5) \text{ } \mu\text{atm yr}^{-1}$  over 2000–2011. They attributed this change in the trend to the variation in the Southern Annular Mode (SAM) index happening

around the year 2000, a direct link that we did not clearly detect in our observations. Our results in the Indian POOZ for summer are also higher than those observed in the Atlantic sector at Drake Passage over 2002–2015 (Munro et al., 2015) where the summer trend estimated south of the PF is  $+1.3 (\pm 0.9) \mu\text{atm yr}^{-1}$ . During winter, the fCO<sub>2</sub> trend of  $+0.7 (\pm 0.4) \mu\text{atm yr}^{-1}$  south of the PF at Drake Passage over 2002–2015 (Munro et al., 2015) is more than 2 times lower than our estimate in the Indian POOZ when comparing data collected in August 2000 and June–July 2019 ( $+1.9 \mu\text{atm yr}^{-1}$ ; Appendix A). Those fCO<sub>2</sub> trends in the Drake Passage have been revisited for the years 2002–2016 and extended to the SO-SPSS biome (Fay et al., 2018). In winter Fay et al. (2018) found a fCO<sub>2</sub> trend in the SO-SPSS of  $+1.8 (\pm 0.3) \mu\text{atm yr}^{-1}$ , close to our winter estimate, whereas in summer they found a fCO<sub>2</sub> trend of  $+1.2 (\pm 0.2) \mu\text{atm yr}^{-1}$  much lower than in the atmosphere, suggesting that the carbon sink has been growing over 2002–2016 in the subpolar Southern Ocean (Fay et al., 2018). At first hand, this difference with our result is surprising as Fay et al. (2018) used the fCO<sub>2</sub> data from SOCAT version v5 that included the fCO<sub>2</sub> data from the OISO cruises in the southern Indian sector for the period 2002–2016. Interestingly, when selecting the same period as in Fay et al. (2018), we estimated a trend of  $+0.9 (\pm 0.2) \mu\text{atm yr}^{-1}$  over 2002–2016 in the Indian POOZ, supporting the slow rates derived in the SO-SPSS biome for this period (Fay et al., 2018), as well as the rate observed over 2000–2011 in summer south of the PF in the eastern Indian sector (Xue et al., 2015). This highlights the sensitivity of the fCO<sub>2</sub> (or pH) trends to the period selected (and the start/end year pair), especially during summer (Fay and McKinley, 2013; Xue et al., 2015; Leseurre et al., 2020).

The averaged fCO<sub>2</sub> trend that we estimated over 1998–2019 in the POOZ ( $+2.1 \pm 0.3 \mu\text{atm yr}^{-1}$ ) is close to the trend in the atmosphere, suggesting that there is no significant deviation in CO<sub>2</sub> uptake for equilibration with the atmosphere in summer. This is opposite to a first analysis also based on fCO<sub>2</sub> data in the Indian POOZ but limited to the period 1991–2007 (Metzl, 2009), when the fCO<sub>2</sub> trend for summer was  $+2.4 (\pm 0.2) \mu\text{atm yr}^{-1}$ , leading to a reduction in the CO<sub>2</sub> sink. However, we found that in recent years oceanic fCO<sub>2</sub> increased at a much smaller rate ( $+0.3 \pm 0.2 \mu\text{atm yr}^{-1}$  over 2007–2019) compared to 1991–2007 (Metzl, 2009). In addition, when selecting the period 1998–2007, we estimated a much more rapid trend of  $+5.3 (\pm 0.4) \mu\text{atm yr}^{-1}$  (Fig. 4.S1 Station O11 in the Supplement), comparable to the trend observed in the eastern Indian sector in summer over 1993–1999 (Xue et al., 2015). This sensitivity of the fCO<sub>2</sub> trends to the period clearly visible in our data and previously reported in other sectors of the Southern Ocean (Xue et al., 2015; Fay et al., 2018) implies significant interannual to pluri-annual variations in the air–sea CO<sub>2</sub> fluxes in the Southern Ocean (e.g. Landschützer et al., 2015, 2016; Keppler and Landschützer, 2019).

The rapid fCO<sub>2</sub> increase in the Southern Ocean observed in the 1990s that implied a reduction of the carbon sink was interpreted as resulting from the intensification of the westerlies associated with a positive SAM index (probably driven by accelerating greenhouse gas emissions and stratospheric ozone depletion), which would have enhanced the upwelling of C<sub>T</sub>-rich deep waters (e.g. Le Quéré et al., 2007;

Lenton et al., 2009). Although ocean or coupled climate–carbon models suggest a close large-scale connection between the SAM and the carbon uptake in the Southern Ocean in the 1990s (Lenton and Matear, 2007; Le Quéré et al., 2007; Lovenduski et al., 2007; Lenton et al., 2009; Hauck et al., 2013; Gruber et al., 2019c), this does not hold for recent decades. Over 1990–2019, the mean annual SAM index remained mostly positive (except in 1996, 2002 and 2019), whereas the carbon sink in the Southern Ocean increased in the 2000s as opposed to the 1990s (Landschützer et al., 2015; Fay et al., 2018; Keppler and Landschützer, 2019). The link between the SAM and the  $f\text{CO}_2$  trends (and air–sea  $\text{CO}_2$  fluxes) at high latitudes based on regional observations over the last two or three decades is still an open question (Lenton et al., 2012; Ritter et al., 2017; Gregor et al., 2018; Keppler and Landschützer, 2019). The same holds for the pH trends that are closely linked to the  $f\text{CO}_2$  trends. As opposed to observations in the eastern Indian sector (Xue et al., 2015, 2018), we did not identify in the POOZ a clear link between  $f\text{CO}_2$  or pH variability and the SAM index for the period 1998–2019, a conclusion also deduced from the time-series data for the Drake Passage over 2002–2015 (Munro et al., 2015).

For pH our results in the HNLC POOZ over 1998–2019 in summer indicate a decrease ranging from  $-0.0017$  to  $-0.0023 \text{ yr}^{-1}$ . This is in the range of that deduced in the SO-SPSS biome over 1991–2011 ( $-0.0021 \text{ yr}^{-1}$ ; Lauvset et al., 2015), in the eastern Indian sector of the Southern Ocean for the period 1969–2003 ( $-0.0020 \text{ yr}^{-1}$ ; Midorikawa et al., 2012) and close to the trends observed over a shorter period of time in the southern Drake Passage in summer over 2002–2015 ( $-0.0017 \text{ yr}^{-1}$ ; Munro et al., 2015) or in the eastern Indian sector for the period 2001–2011 ( $-0.0016 \text{ yr}^{-1}$ ; Xue et al., (2018); Table 4.S1). Once again, one should keep in mind that the trends are very sensitive to the period considered. Indeed, our time series in the southern POOZ highlights a rapid pH decrease over 1998–2005 (around  $-0.0050 \pm 0.0016 \text{ yr}^{-1}$ ) and relatively stable pH values over 2010–2019 (Fig. 4.S1 O11). This decadal change in the pH trend is directly linked to  $C_T$  and  $f\text{CO}_2$  that also showed reduced trends in recent years in the POOZ. From our data we did not identify specific changes in the trends of other properties (e.g. temperature, salinity,  $A_T$ , oxygen or nutrients), and at that stage we had no clear explanation of the origin of the slowdown of the  $C_T$ ,  $f\text{CO}_2$  and pH trends in surface waters (e.g. change in circulation, mixing, biological processes).

Our results in HNLC waters of the Indian POOZ show significant pluri-annual variations in the  $\text{CO}_2$  sink during summer that support previous studies conducted at the scale of the whole Southern Ocean (e.g. Landschützer et al., 2016), but our results only characterise the summer period, and one may wonder whether they also hold for the winter period. This issue was investigated using alternative data collected in our study region by a Saildrone USV (uncrewed surface vehicle) in June–July 2019 (Sutton et al., 2021) compared to OISO data collected in August 2000 (Appendix A).

#### 4.2.2 Trends above Kerguelen Plateau south of the PF (Station A3)

Station A3 is located just south of the polar front above Kerguelen Plateau (Fig. 4.1) in a spring–summer bloom that occurs each year in this iron-fertilised area (Blain et al., 2007; Jouandet et al., 2008). An interesting result at this station is the fast trends derived in the mixed layer for C<sub>T</sub> (+1.1 μmol kg<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup>), fCO<sub>2</sub> (+3.2 μatm yr<sup>-1</sup>) and pH (−0.0039 yr<sup>-1</sup>) that are much higher than those obtained in HNLC waters (for example at Station O10 south-west of Kerguelen). It is worth remembering that fewer re-occupations were conducted at Station A3 since it was first sampled in 2005 (Fig. 4.S1 A3), and, as this region presents high C<sub>T</sub>, fCO<sub>2</sub> and pH variability in summer (both spatial and temporal) linked to the level and phasing of the phytoplankton bloom, the trends have larger uncertainties. For example, in late January 2014 and 2019 we observed relatively lower fCO<sub>2</sub> and C<sub>T</sub> concentrations compared to the preceding years (Fig. 4.S1 A3) that were linked to a more pronounced bloom during these periods. At that location, results from a multi-sensor mooring deployed from October 2016 to April 2017 showed high fCO<sub>2</sub> and C<sub>T</sub> temporal variability in the surface layer (within 300–400 μatm and 2120–2160 μmol kg<sup>-1</sup> at 40 m; Pellichero et al., 2020). The underway surface fCO<sub>2</sub> data collected in this region in summer also presented very large spatial variability each year with gradients up to 100 μatm between data within and outside the bloom, as was first observed in January 1991 in this region (Poisson et al., 1993). Large spatial variability was also found in the underway C<sub>T</sub> data in which differences of C<sub>T</sub> within and out of the bloom can reach 30 μmol kg<sup>-1</sup> (Jouandet et al., 2008). At Station A3, the fCO<sub>2</sub>, pH and C<sub>T</sub> trends derived from the A<sub>T</sub>–C<sub>T</sub> data in the mixed layer are much stronger than those derived from surface underway data (Table 4.4). This is because we averaged the surface underway data in a grid square of 1° × 1° (the red box around Station A3 in Fig. 4.2), which somehow smooths the high spatial variability in most properties, whereas the mixed layer (station) data were all collected at the same position (but at different periods from mid-January to late-February). As an extreme case we compared the fCO<sub>2</sub> data in January 1991 (Poisson et al., 1993) with those obtained in January 2019 in the same region. Surprisingly, we observed almost the same fCO<sub>2</sub> values (Fig. 4.S2 in the Supplement), although one would expect an increase of about +50 μatm over 28 years due to anthropogenic CO<sub>2</sub> uptake, not considering the warming of +0.7 °C between 1991 and 2019. Thus, in January 2019 the region was a strong carbon sink reaching −100 μatm, whereas it was about −40 μatm in 1991. Again, this highlights the large interannual variations that are observed in summer in this bloom region and that limit the detection of the decadal trends in this region.

At Station A3, the data collected below the mixed layer (in the winter water) could partially reflect the properties of the surface layer during the preceding winter. Thus, our data may suggest lower trends in surface C<sub>T</sub> and pH in winter than the rapid trends observed in summer in the surface mixed layer. However, this result is highly uncertain given the error associated with the trends derived below the mixed layer (Table 4.1). We have no direct observations in winter, but Station A3 was sampled in October 2005, 2011 and 2016 (pre-bloom periods before the summer stratification; e.g. Pellichero et al.,



2020). Based on these three cruises we estimated an increase in  $f\text{CO}_2$  of  $+2.2 (\pm 0.5) \mu\text{atm yr}^{-1}$  (or  $+1.8 \mu\text{atm yr}^{-1}$  when correcting for the observed warming of  $+0.05 \text{ }^\circ\text{C yr}^{-1}$ ) close to the atmospheric  $\text{CO}_2$  increase. Using the  $A_T$ - $S$  relationship (Eq. 4.1) and  $f\text{CO}_2$  data in October 2005, 2011 and 2016, we estimated a  $C_T$  increase of  $+0.50 (\pm 0.15) \mu\text{mol kg}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ , which is 2 times smaller than the trend obtained in summer from the mixed layer data but close to that deduced from the underway data (Table 4.4) and equal to the  $C_{\text{ant}}$  trend calculated below the mixed layer (Table 4.1). Results for pH calculated with  $f\text{CO}_2$  data for October 2005, 2011 and 2016 lead to a decrease in pH with a rate of  $-0.0021 \text{ yr}^{-1} (\pm 0.0006)$ , in better agreement with the values obtained in summer using underway data than using the station data (Table 4.4).

In conclusion, although there are large uncertainties about the  $f\text{CO}_2$  and pH trends at Station A3 above the Kerguelen Plateau due to the variability in summer and the short time series (2005–2019), we believe that the rapid trends derived in the surface layer from the station data (in summer) are somehow real, but they result from a rapid increase in  $f\text{CO}_2$  (decrease in pH) between 2007 and 2008 (detected in the station and underway datasets; Fig. 4.S1 A3) that was followed by the stagnation of  $f\text{CO}_2$  and pH values in recent years (according to the station dataset) or a reversal of the trends (according to the underway datasets). The reasons for such changes are still unknown, but this result highlights the need for pursuing this time series in order to properly predict the evolution of the carbonate system and the impact of ocean acidification in this region known as a biological hotspot.

### 4.3 Trends and drivers in the PFZ

For the PFZ lying between the SAF and the PF (Fig. 4.1), we separated the trend analysis in three domains: the HNLC zone between Crozet and Kerguelen islands (stations O7, O8 and O9) and the two northernmost stations located in fertilised waters north of Crozet (Station O6) and north of Kerguelen (Station O12).

#### 4.3.1 Trends in the PFZ between Crozet and Kerguelen (stations O7–O9)

To estimate the trends of the properties at a regional scale in the PFZ HNLC waters we averaged the data along the repeated track between Crozet and Kerguelen islands (Fig. 4.2). In this domain, the  $f\text{CO}_2$  and pH trends deduced from the underway and mixed layer (station) datasets appeared slightly lower than at higher latitudes (Fig. 4.4, Table 4.2). Because the  $C_{\text{ant}}$  trends are higher in the PFZ than in the POOZ, one would expect to observe higher  $f\text{CO}_2$  and pH trends in the PFZ, but this is the opposite.

This region is influenced by the southern branch of the strong SAF current (observed in the band 43–47°S) with a part deflected southward downstream of Crozet Island (Park et al., 1993). This circulation imprints zonal variability in surface properties and is most pronounced in the western part of the track around 55–58°E where a signal of warmer water and lower  $f\text{CO}_2$  was regularly observed in all seasons

(Poisson et al., 1993). An example is shown for the OISO-14 cruise in January 2006 (Fig. 4.S3 in the Supplement) showing low  $f\text{CO}_2$  and  $C_T$  around 56–59°E and higher concentrations east of 60°E (this is also seen for nutrients, not shown). Such a zonal distribution motivated the repeated occupations of stations O7 and O8 located, respectively, at 58 and 60°E: Station O7 was initially selected to reoccupy a historical station visited in 1978 and 1985 (GEOSECS and INDIGO-1 cruises) and to sample the intrusion of the warmer water from the north, while Station O8 aimed at sampling water in the PFZ less influenced by the southern branch of the SAF current. Station O9 is located on the western side of the Kerguelen archipelago and north of the Skiff Bank centred around 50°S, 65°E that rises up to 200 m below the surface (Fig. 4.2). This topographic feature controls the position of the PF that experiences seasonal and interannual variability in this region (Pauthenet et al., 2018). As opposed to stations O7 and O8, a temperature minimum (between 1.7 and 2.3°C) was observed almost each year around 200 m at Station O9 characterising the winter water and indicating that this location was very close to the PF at the boundary between the PFZ and the POOZ. Data from Station O9 were thus successfully selected to mimic  $C_T$  and  $f\text{CO}_2$  distribution for austral winter in the Southern Ocean (Mackay and Watson, 2021).

The variability in the frontal system and currents in the PFZ between Crozet and Kerguelen islands imprints interannual changes in surface properties, which are more pronounced than in the POOZ. Note that for some years, not all three stations were visited (see Fig. 4.S1 stations O7–O9), and the trends might be sensitive to the sampled years. For these reasons (frontal zone and sampling), we expected to observe some differences in the decadal change in surface properties, as well as in the drivers of  $f\text{CO}_2$  and pH trends (Fig. 4.6). Indeed, at Station O7 we observed a cooling in surface waters not identified at stations O8 and O9 (Fig. 4.4a, Table 4.2) that actually occurred over a short period (2010–2017; see Fig. 4.S1 O7). Over this short period, we also observed a rapid increase in  $C_T$ , which explains that the  $C_T$  trend in surface waters was also much higher at Station O7 than at stations O8 and O9 (Fig. 4.4d, Table 4.2). The surface underway data recorded near Station O7 (within the red box in Fig. 4.1) also showed a small cooling and higher  $C_T$  trend (Fig. 4.S1 O7), supporting this signal. As cooling is also seen at depth at Station O7 (down to 300 m) we do not attribute this cooling to a change in air–sea heat fluxes. Instead, this is probably linked to the variability in the frontal system or of the meandering structure of the currents downstream of Crozet Island.

An intriguing result for stations O7 and O8 is the positive  $A_T$  trend observed in the mixed layer and below the mixed layer but not identified from underway  $A_T$  data and not observed at Station O9 (Tables 4.1 and 4.2). This  $A_T$  signal is not seen when reconstructing  $A_T$  from salinity, suggesting that it is biologically driven (e.g. presence of calcifying organisms; Balch et al., 2016) and that the  $A_T$ – $S$  relationship is not always suitable to mimic the  $A_T$  distribution in this region. The impact of the  $A_T$  increase in the mixed layer is to decrease (increase)  $f\text{CO}_2$  (pH), which opposes the effect of anthropogenic  $\text{CO}_2$  uptake (Fig. 4.6a and b).

### 4.3.2 The phytoplanktonic bloom regions in the PFZ (stations O6 and O12)

Over the full period 1998–2019, the fastest  $f\text{CO}_2$  and pH trends were observed at stations O6 and O12 located in the vicinity of Crozet and Kerguelen islands in phytoplanktonic bloom regions north of the PF (in the PFZ). As noted above, the Cant trends at these northernmost stations are the highest (related to the  $C_T/A_T$  ratio and possibly less mixing in winter with the  $C_{\text{ant}}$ -poor deep waters).

#### The Crozet bloom (Station O6)

Station O6 is located at 45°S north of Crozet Island and south of the SAF and is close to or within the iron-fertilised phytoplankton bloom that occurs annually from September to January in this region (Planquette et al., 2007; Pollard et al., 2007; Venables et al., 2007; Sanial et al., 2014; Fig. 4.1). This bloom usually peaks in October, and therefore the biogeochemical data used in this study are the result of the biological processes that occurred a few months preceding the cruises. Thus, we could expect that the trends that we observed at this location are less sensitive to the cruise period (between December and February) than those observed at Station A3 (described above) where the bloom generally peaks in December.

Previous analyses showed that this region experienced high spatial variability in  $f\text{CO}_2$  (up to 100  $\mu\text{atm}$  over a few miles) depending on the location of the frontal system and the bloom (Poisson et al., 1993; Metzl et al., 2006; Bakker et al., 2007). During several summer cruises we locally observed very low  $f\text{CO}_2$  ( $< 280 \mu\text{atm}$ ) and low  $C_T$  (near or  $< 2060 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ) in the region 44–46°S. However, such local signals were smoothed when averaging the data in the  $1^\circ \times 1^\circ$  grid box, so they will not strongly impact the observed decadal trends derived from the underway datasets. Occasionally, we also observed low  $A_T$  concentrations probably linked to intermittent coccolithophorid blooms occurring in this region (Balch et al., 2016; Terrats et al., 2020). These  $A_T$  variations that drive higher  $f\text{CO}_2$  were rather local and had no impact on the decadal  $A_T$  trend that could result from a progressive increase or decline in calcifying species production in this region over 20 years as was suggested in other Southern Ocean sectors (e.g. Freeman and Lovenduski, 2015).

The Crozet bloom presents interannual variations (in location, extent and duration) that imprints variability in  $C_T$  and  $f\text{CO}_2$  and could lead to uncertainty in the decadal trends. In addition, the station location at 45°S being close to the frontal system and meandering structure north of Crozet Island (Park et al., 1993; Pollard et al., 2007), it also experienced significant variations clearly identified in both temperature and salinity (Fig. 4.S1 O6). This suggests that different water masses were sampled in different years. This, together with the bloom intensity, explains that the uncertainties in the trends for all properties are larger at Station O6 than at most other stations (Table 4.4). For example, sea surface was 3°C warmer in 2001 than the year before (Fig. 4.S1 O6), and  $C_T$  concentration was lower by

40  $\mu\text{mol kg}^{-1}$ . Consequently, fCO<sub>2</sub> was lower in 2001 than in 2000 by about 40  $\mu\text{atm}$  despite higher SST. In 2001, the C<sub>T</sub> concentration was the lowest of the time series. This C<sub>T</sub> anomaly in 2001 is not associated with much higher chl *a* compared to 2000 (not shown), so we conclude that it is due to different water mass characteristics rather than local biological processes (i.e. warmer water from the north in 2001). The same conclusion applies at the end of the time series (in 2018–2019) when C<sub>T</sub> was low compared to previous years and reversed the trend caused by the accumulation of anthropogenic CO<sub>2</sub>. However, satellite data suggest that the bloom was relatively weak in 2014–2016, which probably adds to the accumulation of C<sub>ant</sub> and led to high C<sub>T</sub> and fCO<sub>2</sub> values for 3 consecutive years. Despite spatial variations around Station O6 caused by the bloom or water mass transport, the C<sub>T</sub>, fCO<sub>2</sub> and pH trends evaluated for 2000–2019 around Station O6 are almost the same for the three different datasets (Table 4.4, Fig. 4.4), confirming the rapid fCO<sub>2</sub> increase (+2.6  $\mu\text{atm yr}^{-1}$ ) and pH decrease (−0.0028  $\text{yr}^{-1}$ ). As temperature, salinity and A<sub>T</sub> did not change significantly over 20 years, the fast fCO<sub>2</sub> and pH trends in this region are directly linked to the rapid increase in C<sub>T</sub> in surface waters (+1.3  $\mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$ ; Figs. 4.5 and 4.6).

The large interannual variations observed in surface waters were not detected below the mixed layer, and thus the trends in C<sub>T</sub> and C<sub>ant</sub> below the mixed layer present lower uncertainties compared to those estimated in surface waters (Table 4.1). Note that at this station C<sub>ant</sub> concentrations were calculated between 75 and 125 m (below the summer mixed layer), which is below the deep chlorophyll maximum occasionally observed at this station (around 50–75 m). The C<sub>ant</sub> trend calculated here (around +0.9 or +1.0  $\mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$  depending on the method) is in very good agreement with the theoretical trend of +0.9  $\mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$  calculated at 45°S assuming that the ocean is in equilibrium with the atmosphere (using an atmospheric fCO<sub>2</sub> increase of +2.1  $\mu\text{atm yr}^{-1}$  and constant A<sub>T</sub>).

To conclude, our observations in this fertilised oceanic domain north of Crozet Island showed a fast increase in fCO<sub>2</sub> and a fast decrease in pH that are mainly driven by the accumulation of anthropogenic CO<sub>2</sub>. The relative stability of the biological processes over the last two decades is confirmed by nutrient data (here silicate and nitrate) that did not present any significant trend over 1998–2019. The same is true for surface chl *a* derived from SeaWiFS and MODIS at that location (45°S, 52°E) or when averaged over the bloom region (e.g. Gregg and Rousseaux, 2014). Processes such as mixing or advection also appear secondary to explain the observed decadal fCO<sub>2</sub> and pH changes in this region, although we observed occasionally different water masses at the station location. Finally, we note that our data suggest a small cooling around Station O6 (although not significant) that agrees with the analysis by Auger et al. (2021) and would lower the fCO<sub>2</sub> and pH trends (as opposed to the warming observed around Kerguelen and in the POOZ).

### The Kerguelen bloom (Station O12)

Station O12 is located north of Kerguelen Island between the PF and the SAF, and like for Station O6 described above, it experienced strong phytoplankton blooms in spring–summer (Fig. 4.1). This station is situated near the bottom of the slope of Kerguelen Plateau just south of a very strong dynamic eastward jet (sometimes up to  $1.5 \text{ m s}^{-1}$  based on acoustic Doppler current profiler, ADCP, data), associated with the southern branch of the SAF (around  $45\text{--}47^\circ\text{S}$ ) and regularly observed in this region (Park et al., 1993; Lourantou and Metzl, 2011). This strong eastward current can transport the bloom triggered in the fertilised waters above or close to Kerguelen Plateau (around  $70^\circ\text{E}$ ) as far as  $100^\circ\text{E}$ . This bloom generally starts in November and presents high interannual variability. For example, a very strong bloom occurred in austral summer 1997–1998. In the beginning of February 1998, we observed very high chl *a* concentrations at Station O12 (up to  $17 \mu\text{g L}^{-1}$  in the layer 0–30 m). The surface  $f\text{CO}_2$  was very low, around  $215 \mu\text{atm}$  at Station O12 (with minima below  $200 \mu\text{atm}$  to the south), as well as  $C_T$  concentrations (around  $2030 \mu\text{mol kg}^{-1}$  at Station O12; Fig. 4.S1 O12). The 1998 bloom was also marked by very high  $\text{O}_2$  concentrations (up to  $357 \mu\text{mol kg}^{-1}$  never observed previously in the PFZ circumpolar waters) that caused low AOU values (around  $60 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ) and low nitrate concentrations (around  $10.5 \mu\text{mol kg}^{-1}$ , while it is usually around  $20 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ). It is worth noting that the  $C_T$  concentrations in February 1998 in the mixed layer were much lower compared to those observed at the same location more than 10 years before, in March 1985 ( $C_T = 2090 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ) or in February 1987 ( $C_T = 2050 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ) during the INDIGO cruises, indicating that the impact of the bloom in 1998 dominated the effect of  $C_T$  increase due to anthropogenic  $\text{CO}_2$  uptake over 10 years. Therefore, the data obtained in February 1998 could create suspicious  $f\text{CO}_2$ ,  $C_T$  or pH trends calculated over 1998–2019. For this reason, the trends presented in this paper were calculated after removing this large anomaly (i.e. trends evaluated over the period 1999–2019). Another interesting signal in this time series was observed in late January 2015 with low surface  $f\text{CO}_2$  and  $C_T$  concentrations ( $f\text{CO}_2$  was about the same range as observed at the beginning of the time series 16 years before; Fig. 4.S1 O12). The 2015 anomaly in  $f\text{CO}_2$  and  $C_T$  was probably the result of a prolonged bloom that occurred in this region from October 2014 to January 2015.

Although the region around Station O12 presents very high spatial variability in  $f\text{CO}_2$  and  $C_T$  in summer linked to biological processes ( $f\text{CO}_2$  variations up to  $200 \mu\text{atm}$  in a few miles were commonly observed during the cruises), the results from the  $f\text{CO}_2$  and  $A_T\text{--}C_T$  surface underway data averaged in the  $1^\circ \times 1^\circ$  box or in the mixed layer at Station O12 all indicate fast trends with  $f\text{CO}_2$  trends between  $+3.0$  to  $+4.0 \mu\text{atm yr}^{-1}$  and pH trends between  $-0.0032$  and  $-0.0043 \text{ yr}^{-1}$ . For  $f\text{CO}_2$ , the data collected in the last decade confirm a previous result obtained in the same region over the period 1998–2011 ( $f\text{CO}_2$  trend of  $+4.2 \mu\text{atm yr}^{-1}$ ; Lourantou and Metzl, 2011), indicating that the system moved in a relatively steady state over 1998–2019 with a rate of  $f\text{CO}_2$  always higher than in the atmosphere. This suggests a decline in the carbon sink in summer for more than two decades at that location.

As opposed to Station O6, both surface temperature and salinity appear relatively stable from one year to the other, but a warming around  $+0.07\text{ °C yr}^{-1}$  is detected from the three datasets, in agreement with the analysis by Auger et al. (2021). Our driver analysis shows that the fast fCO<sub>2</sub> and pH trends around Station O12 are explained by both the warming of the surface layer and a fast increase in  $C_T$  ( $+1.4\text{ }\mu\text{mol kg}^{-1}\text{ yr}^{-1}$ ). These rapid trends are no longer found below the mixed layer (representing winter conditions), where the increase in  $C_T$  is directly related to the increase in  $C_{\text{ant}}$ . The fast  $C_T$  increase observed in surface waters could be related to a change in biological processes (e.g. decrease in primary production or community change, but this was not detected in the OISO data for the moment). Lourantou and Metzl (2011) also concluded that the fast fCO<sub>2</sub> trend in this region was probably linked to a change in primary productivity and suggested that a decrease in wind speed in this region may have reduced the mixed layer depth, implying less input of nutrients (including iron) to the surface layer. However, the long-term change in chl a is not clearly revealed in this region of high spatial variability (Gregg and Rousseaux, 2014), and nutrient data from the OISO cruises do not reveal a specific change over 1999–2019.

#### 4.4 Saturation state of carbonate minerals

The accumulation of anthropogenic CO<sub>2</sub> in the ocean leads to acidification and decreases the saturation state of carbonate minerals in seawater (aragonite,  $\Omega_{\text{Ar}}$ , and calcite,  $\Omega_{\text{Ca}}$ ). To date, surface waters are still super-saturated with respect to both aragonite and calcite ( $\Omega > 1$ ), but as  $\Omega$  is minimum in the cold waters at high latitudes, the undersaturation state could be reached there by 2030–2050, depending on future CO<sub>2</sub> emission levels (Orr et al., 2005; McNeil and Matear, 2008), which raises particular concerns for calcifying species such as pteropods, planktonic foraminifera and coccolithophorids. As the year 2030 is approaching we should now see if these projections based on ocean biogeochemical models and different emission scenarios are real. Our observations clearly show a decrease in  $\Omega_{\text{Ar}}$  and  $\Omega_{\text{Ca}}$  over all of the study region (Table 4.5, Fig. 4.S1). The lowest  $\Omega$  values are found at the southernmost station (56.5°S) and are around 1.5 for aragonite and 2.4 for calcite in January 2019. Note that according to the climatology by Takahashi et al. (2014), we expect lower values in September by about 0.2 to 0.3 for aragonite and 0.3 to 0.4 for calcite, indicating that undersaturation is not yet reached in surface waters in the southern Indian Ocean. The tipping point when the Southern Ocean will become saturated with respect to aragonite or calcite ( $\Omega = 1$ ) depends on the present value of  $\Omega_{\text{Ar}}$  and  $\Omega_{\text{Ca}}$ , their seasonality (Sasse et al., 2015), and their future trends.

**Table 4.5.** Trends (per year) of  $\Omega$  aragonite and  $\Omega$  calcite, evaluated from the  $A_T$  and  $C_T$  dataset in the summer mixed layer at each station between (a) 1998 and 2019, (b) 1998 and 2017, (c) 1999 and 2019, (d) 2000 and 2019, and (e) 2005 and 2019. The significant trends (Student's t test) are represented in bold (at 95 %). Years of transition to  $\Omega = 1$  are also estimated when the trends are significant.

|                      |     | $\Omega$ aragonite                   |                             | $\Omega$ calcite                     |                             |   |
|----------------------|-----|--------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|---|
|                      |     | Trend ( $\text{yr}^{-1}$ )           | Estimated year $\Omega = 1$ | Trend ( $\text{yr}^{-1}$ )           | Estimated year $\Omega = 1$ |   |
| PFZ HNLC             | O7  | <b><math>-0.008 \pm 0.004</math></b> | 2210                        | <b><math>-0.013 \pm 0.006</math></b> | 2160                        | b |
|                      | O8  | $-0.001 \pm 0.004$                   |                             | $-0.002 \pm 0.006$                   |                             | b |
|                      | O9  | $-0.004 \pm 0.003$                   |                             | $-0.006 \pm 0.004$                   |                             | a |
| POOZ north HNLC      | O10 | <b><math>-0.005 \pm 0.002</math></b> | 2160                        | <b><math>-0.008 \pm 0.004</math></b> | 2230                        | a |
| POOZ south HNLC      | O11 | $-0.003 \pm 0.002$                   |                             | $-0.005 \pm 0.003$                   |                             | a |
| POOZ bloom Kerguelen | A3  | <b><math>-0.011 \pm 0.004</math></b> | 2090                        | <b><math>-0.018 \pm 0.006</math></b> | 2080                        | e |
| PFZ bloom Crozet     | O6  | <b><math>-0.010 \pm 0.008</math></b> | 2130                        | <b><math>-0.016 \pm 0.008</math></b> | 2120                        | d |
| PFZ bloom Kerguelen  | O12 | <b><math>-0.012 \pm 0.006</math></b> | 2070                        | <b><math>-0.019 \pm 0.009</math></b> | 2120                        | c |

To have a taste of when the tipping point might happen, we projected the trends of  $\Omega_{Ar}$  and  $\Omega_{Ca}$  estimated from our observations into the future. We estimated that undersaturation in January might not be reached before 2070 for aragonite and 2080 for calcite in regions where the pH trends are the fastest (Table 4.5, stations O12, A3 and O6). Based on the seasonal amplitude in  $\Omega_{Ar}$  and  $\Omega_{Ca}$  given by Takahashi et al. (2014), it might be reached in September between 15 and 25 years earlier. In the other regions it might not be reached within the next 100 years for aragonite in January (or within the next 40 years in September) and 150 years for calcite in January (100 years in September). Such calculations, however, remain highly uncertain as we have found large temporal variations in pH (hence  $\Omega$ ) trends, and we did not take into account  $\text{CO}_2$  emission scenarios. In addition, the trends in  $\Omega$  may not be uniform in the Southern Ocean. It can be noted that our fastest trends ( $-0.012 \text{ yr}^{-1}$  for aragonite and  $-0.019 \text{ yr}^{-1}$  for calcite; Table 4.5) correspond to the mean trends reported in the Drake Passage for summer ( $-0.013 \text{ yr}^{-1}$  for aragonite and  $-0.020 \text{ yr}^{-1}$  for calcite; Munro et al., 2015) or to the trend observed for aragonite in the eastern Indian sector over 1991–2000 ( $-0.018 \text{ yr}^{-1}$ , whereas it was  $-0.007 \text{ yr}^{-1}$  over 2000–2011; Xue et al., 2018). Again, this highlights the sensitivity of the trends to the periods and regions and the need for more studies based on observations not only in surface waters but also in the water column to evaluate the rate of shoaling of  $\Omega$  as previously shown in the eastern Indian southern sector (Pardo et al., 2017).

## 5 Concluding comments and perspectives

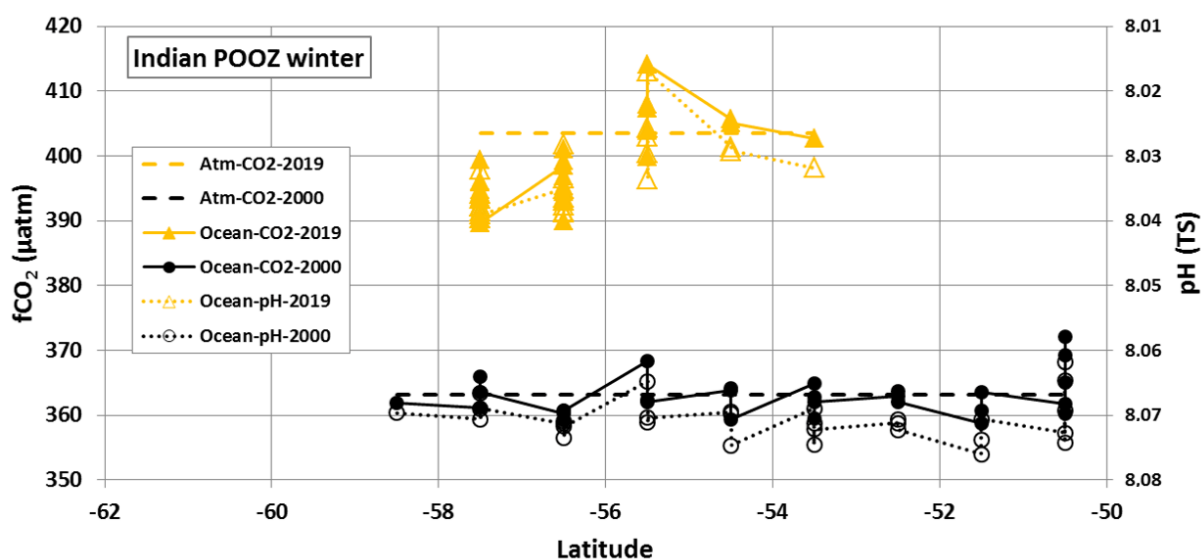
Given the importance of the Southern Ocean in climate (past, present and future) it is crucial to document and understand the changes occurring in this remote region. In this study, we investigated the evolution of  $\text{CO}_2$  and pH in the surface layer of the Indian sector during summer using measurements of  $f\text{CO}_2$ ,  $A_T$  and  $C_T$  obtained almost every year since 1998. This new analysis extends in time and for pH the previous work of Metzl (2009) and, Lourantou and Metzl (2011), who estimated  $f\text{CO}_2$  changes over 1991–2011 in the same region. It also extends their analyses using additional datasets ( $A_T$ – $C_T$ ) to quantify the drivers of the  $f\text{CO}_2$  and pH trends including the contributions of  $C_{\text{ant}}$  evaluated here in subsurface waters. To our knowledge such a regular biogeochemical monitoring in the Southern Ocean is only conducted in the Drake Passage (since 2002; Munro et al., 2015). These time series are key to support the changes detected at the scale of the Southern Ocean or regional studies based on a limited number of reoccupations.  $A_T$  and  $C_T$  measurements are also essential as a complement to  $f\text{CO}_2$  or pH as these are key properties, with temperature, that govern the variability in oceanic  $\text{CO}_2$  sinks and sources and ocean acidification, but these data are still sparse in the Southern Ocean. In addition, there is a need to better evaluate models, not only from  $f\text{CO}_2$  data or reconstructed  $f\text{CO}_2$  products (Hauck et al., 2020) but also using  $C_T$  and  $A_T$ .

This study offers new  $f\text{CO}_2$ ,  $C_T$  and  $A_T$  data at the surface and in the water column to validate GOBMs or ESMs (Kessler and Tjiputra, 2016) used to simulate the ocean  $\text{CO}_2$  sink in the recent past or to predict the coupling between climate change and the ocean carbon cycle in the future. This would help to reduce the uncertainties and be confident in the projections of acidification in the Southern Ocean to better evaluate its impact on marine ecosystems, especially in marine protected areas such as around Crozet and Kerguelen islands (French Austral Lands and Seas nature reserves, UNESCO Heritage, <https://whc.unesco.org/en/list/1603/>, last access: 10 January 2022). Overall, this new analysis shows the importance of maintaining long-term observations. It is worth noting that the  $f\text{CO}_2$  and pH trends were only evaluated for the summer season; complementing the ship observations with BGC-ARGO (Biogeochemical Argo) floats or drones such as at Drake Passage (Fay et al., 2018) and/or Saildrone USV (Sutton et al., 2021) is a challenge for the future studies at basin scale in the Southern Ocean in order to detect the trends in all seasons.



### Appendix A: An evaluation of $f\text{CO}_2$ and pH trends in winter in the POOZ

In the Indian Ocean HNLC POOZ region, the modest  $\text{CO}_2$  sink in summer is balanced by a  $\text{CO}_2$  source in winter linked to upwelling and vertical mixing that bring  $C_T$ -rich deep waters to the surface (Metzl et al., 2006). When winter  $p\text{CO}_2$  data were included in the air–sea  $\text{CO}_2$  fluxes climatology (Takahashi et al., 2009), this led to an annual  $\text{CO}_2$  source in the Indian POOZ of around  $+0.5 \text{ mol C m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ . The  $\text{CO}_2$  source is stronger in the Indian sector of the POOZ due to higher winds and gas exchange coefficient in this region especially during winter (Takahashi et al., 2009; Wanninkhof and Triñanes, 2017). The stronger  $\text{CO}_2$  source in the Indian POOZ is also confirmed by recent methods based on SOCAT  $f\text{CO}_2$  observations (e.g. Chau et al., 2022), as well as when complementing the SOCAT  $f\text{CO}_2$  data with GLODAP  $C_T$  data (Olsen et al., 2019) below the summer mixed layer to mimic the winter  $f\text{CO}_2$  in surface waters (Mackay and Watson, 2021).



**Figure 4.A1.** Monthly (gridded  $1^\circ \times 1^\circ$ )  $f\text{CO}_2$  and pH in the POOZ in austral winter 2000 (OISO-5, in black) and 2019 (USV, in yellow). Dotted lines represent the atmospheric  $f\text{CO}_2$  in 2000 and 2019. The mean difference in  $f\text{CO}_2$  is  $+35.8 \mu\text{atm}$  in 19 years, i.e.  $+1.9 \mu\text{atm yr}^{-1}$ . The mean difference in pH is  $-0.0368$  in 19 years, i.e.  $-0.0019 \text{ yr}^{-1}$ . Note that pH scale is reversed for easier reading.

The winter  $\text{CO}_2$  source south of the PF was also recently observed with autonomous probes on BGC-ARGO floats over 2014–2017 (SOCCOM project; Gray et al., 2018; Bushinsky et al., 2019), as well as in 2019 on a USV (Sutton et al., 2021). Interestingly, in June 2019, the USV sailed close to Station O11 and recorded high  $f\text{CO}_2$  in the Indian POOZ at that period (maximum  $\Delta f\text{CO}_2$  of  $+25 \mu\text{atm}$  and mean  $\Delta f\text{CO}_2$  of  $+8.7 \pm 7.4 \mu\text{atm}$  in this region). The  $f\text{CO}_2$  recorded by the USV in June 2019 (mean  $f\text{CO}_2 = 398.7 \pm 6.3 \mu\text{atm}$ ) was much higher than our observations in January 2019 in the same region ( $f\text{CO}_2 = 376.4 \pm 4.3 \mu\text{atm}$ ). This is coherent with the  $f\text{CO}_2$  seasonal cycle previously observed in this

region (Metzl et al., 2006). There, the local hourly CO<sub>2</sub> source in June 2019 based on USV data was as high as +5 and +0.7 g C m<sup>-2</sup> per month when averaged in June–July 2019 in the Indian POOZ (Sutton et al., 2021). This is remarkably close to the climatological flux in June–July in the same region (+0.69 ± 0.62 g C m<sup>-2</sup> per month; Takahashi et al., 2009).

Although there are very few fCO<sub>2</sub> observations in austral winter in this region, we attempted to use the winter data available in the Indian POOZ to compare with the trends we evaluated for summer. Here we used the data collected in August 2000 in the POOZ in the band 50–56°S (Metzl et al., 2006) and compared them with the fCO<sub>2</sub> data from the USV in June 2019 in the same region (Sutton et al., 2021). Averaged monthly fCO<sub>2</sub> values were 362.9 (± 3.1) µatm in August 2000 and 398.7 (± 6.3) µatm in June 2019, indicating a clear fCO<sub>2</sub> increase of +35.8 µatm over 19 years (Fig. 4.A1). This translates into a rate of +1.9 µatm yr<sup>-1</sup>, which is close to that observed in the atmosphere (+2.1 µatm yr<sup>-1</sup> for 2000–2019) and in the range of the trend we deduced from our time series in summer 1998–2019 around Station O11 (+1.7 to +2.1 µatm yr<sup>-1</sup> depending on the datasets; Table 4.3). Below, we further investigate these data to evaluate whether the fCO<sub>2</sub> increase from winter 2000 to winter 2019 can also be mainly attributed to the accumulation of anthropogenic CO<sub>2</sub>.

Based on the USV data (Sutton et al., 2021) available in SOCAT-v2021 (Bakker et al., 2021) we calculated the C<sub>T</sub> concentrations from SST, fCO<sub>2</sub> and A<sub>T</sub> (using a similar approach to that of Eq. 4.1); in June 2019 we estimated surface C<sub>T</sub> concentrations between 2160 and 2185 µmol kg<sup>-1</sup> in the Indian POOZ from the USV data. This is higher than our observations in January 2019 (C<sub>T</sub> = 2153.7 ± 0.6 µmol kg<sup>-1</sup> in the mixed layer at Station O11) and coherent with what we know about the C<sub>T</sub> seasonality of around 15–20 µmol kg<sup>-1</sup> in this region (Metzl et al., 2006; Takahashi et al., 2014; Broullón et al., 2020; see also Fig. 4.3). At Station O11 in January 2019, the C<sub>T</sub> concentration in the winter water (at 150 m) was 2175 µmol kg<sup>-1</sup>. Correcting for organic matter remineralisation (AOU = 14 µmol kg<sup>-1</sup> at 150 m) the surface C<sub>T</sub> concentration in winter would be 2164 µmol kg<sup>-1</sup>. This is very close to the mean C<sub>T</sub> deduced from the USV data (C<sub>T</sub> = 2163.6 ± 5.0 µmol kg<sup>-1</sup>) and, not surprisingly, higher than C<sub>T</sub> concentrations calculated with fCO<sub>2</sub> data for August 2000 (C<sub>T</sub> = 2151.4 ± 5.5 µmol kg<sup>-1</sup>). The difference in C<sub>T</sub> in winter over 19 years is +12.2 µmol kg<sup>-1</sup>, leading to a trend of +0.64 µmol kg<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup> in the range of the decadal C<sub>T</sub> trend we estimated in summer at Station O11 (+0.5 to +0.7 µmol kg<sup>-1</sup>; Table 4.3) and close to the C<sub>ant</sub> trend estimated below the mixed layer (+0.5 to +0.6 µmol kg<sup>-1</sup>; Table 4.1). In addition, the pH calculated with fCO<sub>2</sub> data and A<sub>T</sub>–S was 8.0706 (± 0.0032) in August 2000 and 8.0338 (± 0.0054) in June 2019 (Fig. 4.A1), leading to a trend of –0.0019 yr<sup>-1</sup> in the same range as deduced from summer observations (Table 4.3). Although the derived trends for the winter season are only deduced from two periods (2019 versus 2000), these results support our conclusion based on repeated summer data that most of the fCO<sub>2</sub> and pH changes over 1998–2019 in the POOZ are driven by continuous anthropogenic carbon uptake (modulated by a small warming during summer).

**4.2.3 Supplément de l'article (publié en 2022)**

---

*Supplement of*

**Summer trends and drivers of sea surface fCO<sub>2</sub> and pH changes observed in the southern Indian Ocean over the last two decades (1998 – 2019)**

Coraline Leseurre, Claire Lo Monaco, Gilles Reverdin, Nicolas Metzl,

Jonathan Fin, Claude Mignon and Léa Benito

Laboratoire d'Océanographie et du Climat : Expérimentation et Approches Numériques (LOCEAN-IPSL), Sorbonne Université-CNRS-IRD-MNHN, Paris, 75005, France

---

Publié dans *Biogeosciences* en mai 2022.

**Table 4.S1.** Published long-term trends of fCO<sub>2</sub> and pH in the Southern Ocean (SO) based on observations. IO: Indian Ocean sector. PO: Pacific Ocean sector. AO: Atlantic Ocean sector. SO-SPSS: Southern Ocean SubPolar Seasonally Stratified biome. PZ: Polar Zone. PFZ: Polar Frontal Zone. NR: Not Reported.

| Period    | Season | Zone (a)       | Trend fCO <sub>2</sub><br>[µatm yr <sup>-1</sup> ] | Trend pH<br>[yr <sup>-1</sup> ] | Reference                            |
|-----------|--------|----------------|--|---------------------------------|--------------------------------------|
| 1986-2007 | Winter | 0.8-6.5 °C     | +2.10 (0.60)                                       | NR                              | Takahashi et al. (2009) <sup>1</sup> |
| 1986-2007 | Winter | SO 50-60°S     | +2.13 (0.64)                                       | NR                              | Takahashi et al. (2009) <sup>2</sup> |
| 1991-2007 | Summer | IO 50-55°S     | +2.39 (0.16)                                       | NR                              | Metzl (2009)                         |
| 1991-2001 | Winter | IO 50-52°S     | +2.10 (0.26)                                       | NR                              | Metzl (2009)                         |
| 1998-2011 | Summer | IO 47°S-72°E   | +4.2 (NR)  | NR                              | Lourantou and Metzl (2011)           |
| 1991-2000 | Winter | IO 47°S-72°E   | +2.0 (NR)  | NR                              | Lourantou and Metzl (2011)           |
| 1993-1999 | Summer | IO PZ 55-60°S  | +4.48 (1.04)                                       | NR                              | Xue et al. (2015)                    |
| 1993-1999 | Summer | IO PFZ 50-55°S | +5.20 (2.55)                                       | NR                              | Xue et al. (2015)                    |
| 2000-2011 | Summer | IO PZ 55-60°S  | +0.92 (0.51)                                       | NR                              | Xue et al. (2015)                    |
| 2000-2011 | Summer | IO PFZ 50-55°S | +0.72 (0.82)                                       | NR                              | Xue et al. (2015)                    |
| 1991-2000 | Summer | IO PZ 55-60°S  | +2.93  | -0.0035                         | Xue et al. (2018) <sup>4</sup>       |
| 1991-2000 | Summer | IO PFZ 50-55°S | +2.21  | -0.0024                         | Xue et al. (2018) <sup>4</sup>       |
| 2001-2011 | Summer | IO PZ 55-60°S  | +1.41  | -0.0016                         | Xue et al. (2018) <sup>4</sup>       |
| 2001-2011 | Summer | IO PFZ 50-55°S | +1.61  | -0.0016                         | Xue et al. (2018) <sup>4</sup>       |
| 1969-2003 | Summer | PO 45-52°S     | +1.0 (0.2)   | -0.0011 (0.0004)                | Midorikawa et al. (2012)             |
| 1969-2003 | Summer | PO 52-55°S     | +1.1 (0.2)   | -0.0013 (0.0003)                | Midorikawa et al. (2012)             |
| 1969-2003 | Summer | PO 55-62°S     | +1.7 (0.2)   | -0.0020 (0.0003)                | Midorikawa et al. (2012)             |
| 1986-2010 | Winter | 0.8°C - 5.5°C  | +2.14 (0.42)                                       | NR                              | Takahashi et al. (2012) <sup>3</sup> |
| 1986-2010 | Winter | 1.5°C - 4.5°C  | +2.44 (0.33)                                       | NR                              | Takahashi et al. (2012) <sup>3</sup> |
| 1995-2008 | Summer | IO PO 45-62°S  | +2.1 (0.3)   | NR                              | Lenton et al. (2012)                 |
| 1995-2008 | Winter | IO PO 45-62°S  | +2.3 (0.3)   | NR                              | Lenton et al. (2012)                 |
| 2001-2008 | Summer | AO 45-62°S     | -0.9 (2.5)   | NR                              | Lenton et al. (2012)                 |
| 2001-2008 | Winter | AO 45-62°S     | +2.2 (1.1)   | NR                              | Lenton et al. (2012)                 |
| 1986-2010 | Winter | SO SPSS        | +1.27 (0.26)                                       | NR                              | Fay et al. (2014)                    |
| 1970-2011 | Annual | SO >45°S       | < +0.9   | NR                              | Tjiputra et al. (2014) <sup>5</sup>  |
| 1970-2011 | Annual | SO >45°S       | +1.45 (0.05)                                       | NR                              | Tjiputra et al. (2014) <sup>6</sup>  |

Continuation of Table 4.S1. →

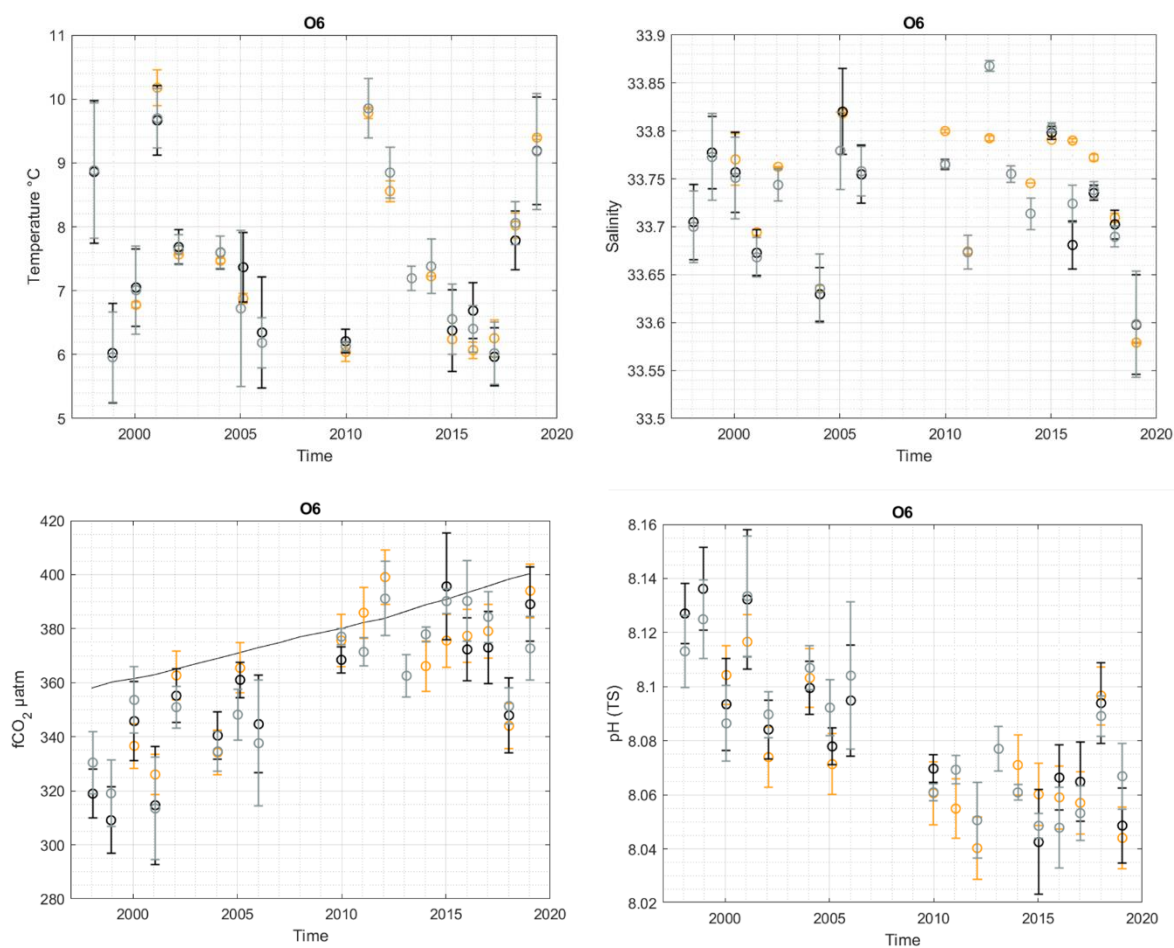
**Table 4.S1.** [continuation]

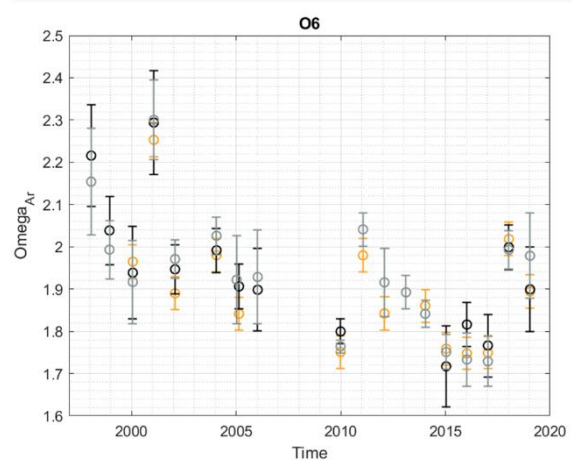
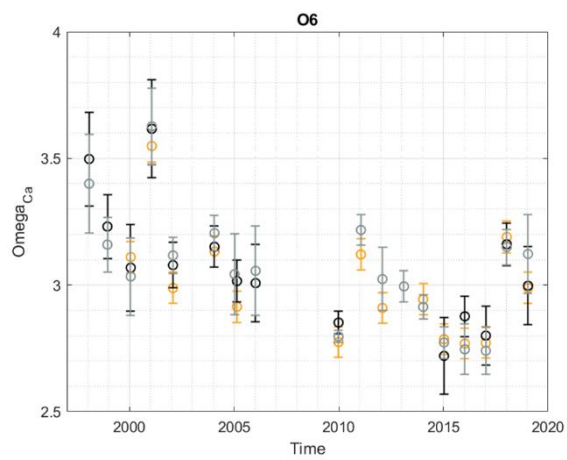
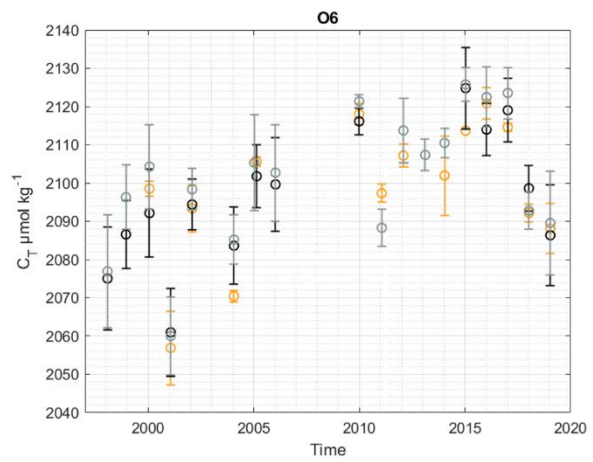
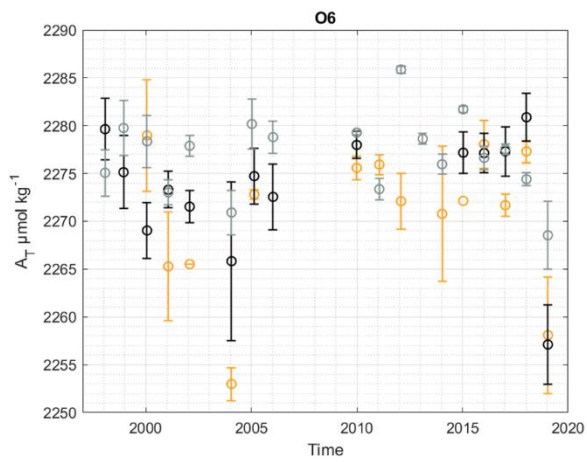
| Period    | Season | Zone (a)    | Trend fCO <sub>2</sub><br>[µatm yr <sup>-1</sup> ] | Trend pH<br>[yr <sup>-1</sup> ] | Reference             |
|-----------|--------|-------------|--|---------------------------------|-----------------------|
| 2002-2015 | Summer | Drake North | +1.95 (0.55)                                       | -0.0021 (0.0006)                | Munro et al. (2015)   |
| 2002-2015 | Winter | Drake North | +1.92 (0.24)                                       | -0.0018 (0.0003)                | Munro et al. (2015)   |
| 2002-2015 | Summer | Drake South | +1.30 (0.85)                                       | -0.0017 (0.0010)                | Munro et al. (2015)   |
| 2002-2015 | Winter | Drake South | +0.67 (0.39)                                       | -0.0008 (0.0004)                | Munro et al. (2015)   |
| 2002-2015 | Annual | Drake North | +1.74 (0.15)                                       | -0.0019 (0.0002)                | Munro et al. (2015)   |
| 2002-2015 | Annual | Drake South | +1.16 (0.27)                                       | -0.0015 (0.0003)                | Munro et al. (2015)   |
| 1981-2011 | Annual | SO-SPSS     | +1.44 (0.10)                                       | -0.0020 (0.0002)                | Lauvset et al. (2015) |
| 1991-2011 | Annual | SO-SPSS     | +1.46 (0.11)                                       | -0.0021 (0.0002)                | Lauvset et al. (2015) |
| 2002-2016 | Annual | SO-SPSS     | +1.44 (0.12)                                       | NR                              | Fay et al. (2018)     |
| 2002-2016 | Summer | SO-SPSS     | +1.23 (0.22)                                       | NR                              | Fay et al. (2018)     |
| 2002-2016 | Winter | SO-SPSS     | +1.80 (0.26)                                       | NR                              | Fay et al. (2018)     |

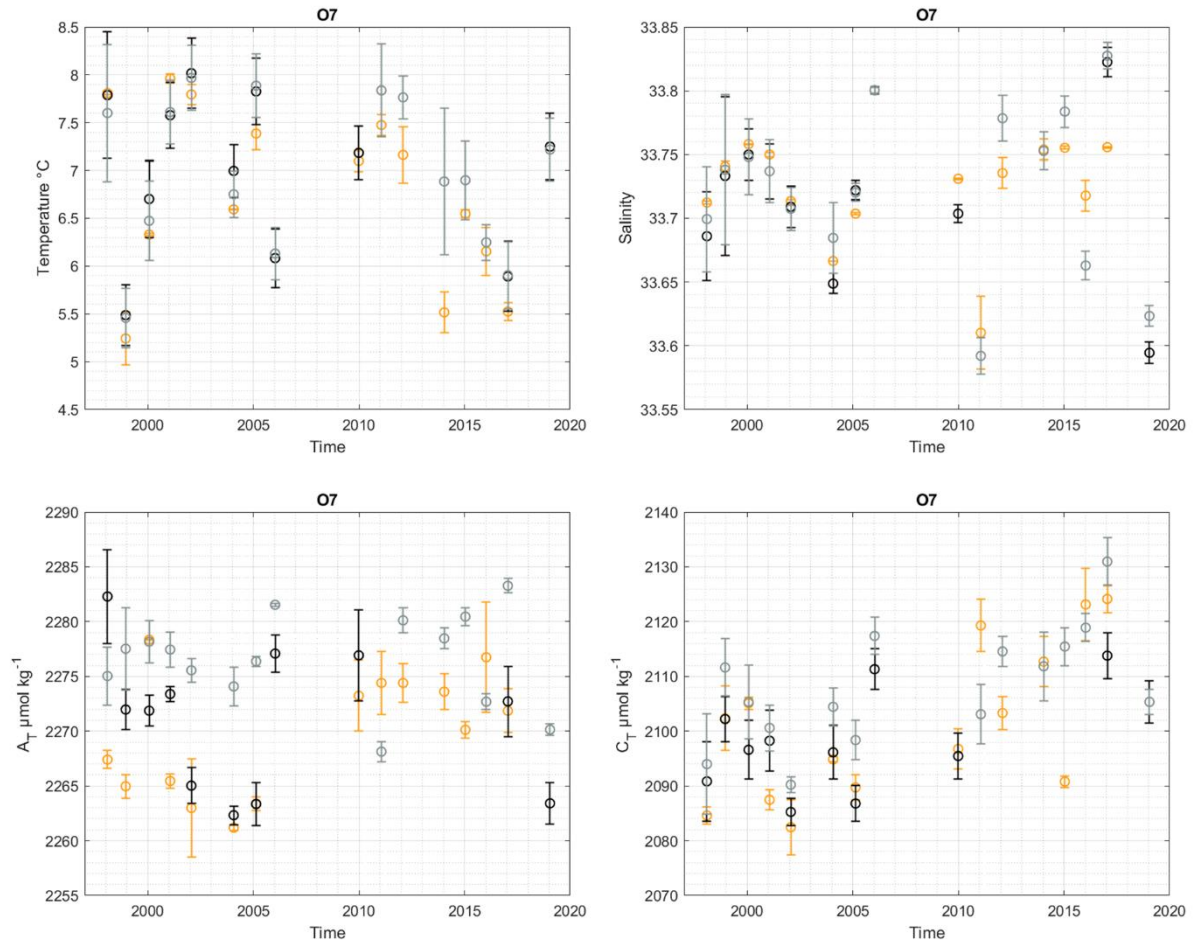
Notes: (a) Latitudinal band or SST range depending on the study. <sup>1</sup>Mean trend for SST range 0.8-6.5 °C (Table 4 in Takahashi et al. (2009)); <sup>2</sup>Mean trend for the band 50-60°S (Table 5 in Takahashi et al. (2009)); <sup>3</sup>Same as Takahashi et al. (2009) revisited for the period 1986-2010; <sup>4</sup>same as Xue et al. (2015) but using slightly different periods. <sup>5</sup>Based on observations or <sup>6</sup>multi-model mean from five models.

**Figure 4.S1.** 1998 to 2019 evolution of temperature, salinity,  $A_T$ ,  $C_T$ ,  $fCO_2$ , pH, Omega(Ca) and Omega(Ar) evaluated during summer from the  $fCO_2$  surface dataset (in grey), the  $A_T$   $C_T$  surface dataset (in black) and the  $A_T$   $C_T$  data in the mixed layer (in orange). Atmospheric  $fCO_2$  evolution is identified in black solid line (in situ atmospheric measurements from Crozet Island, available on <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/dv/iadv/>).

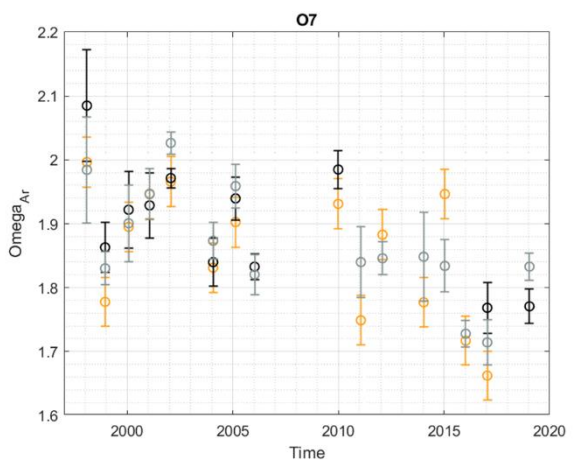
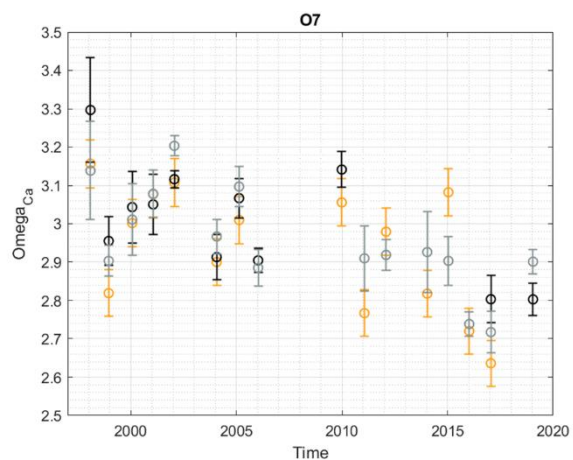
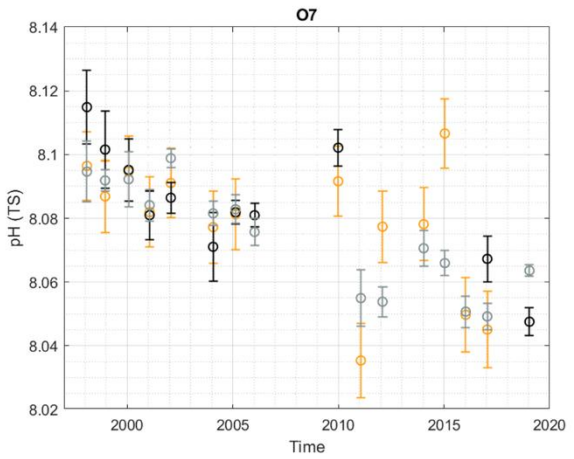
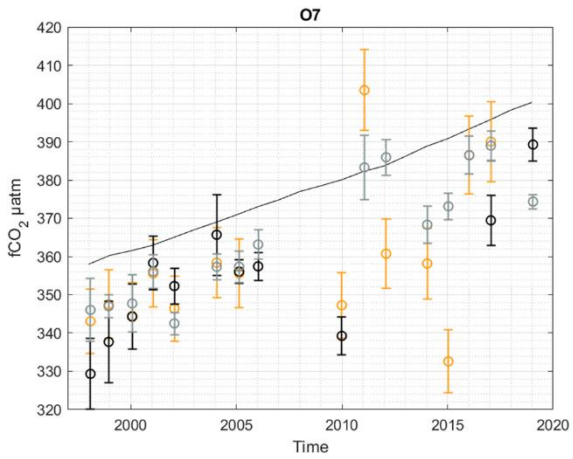
[Pages: 173 to 188]

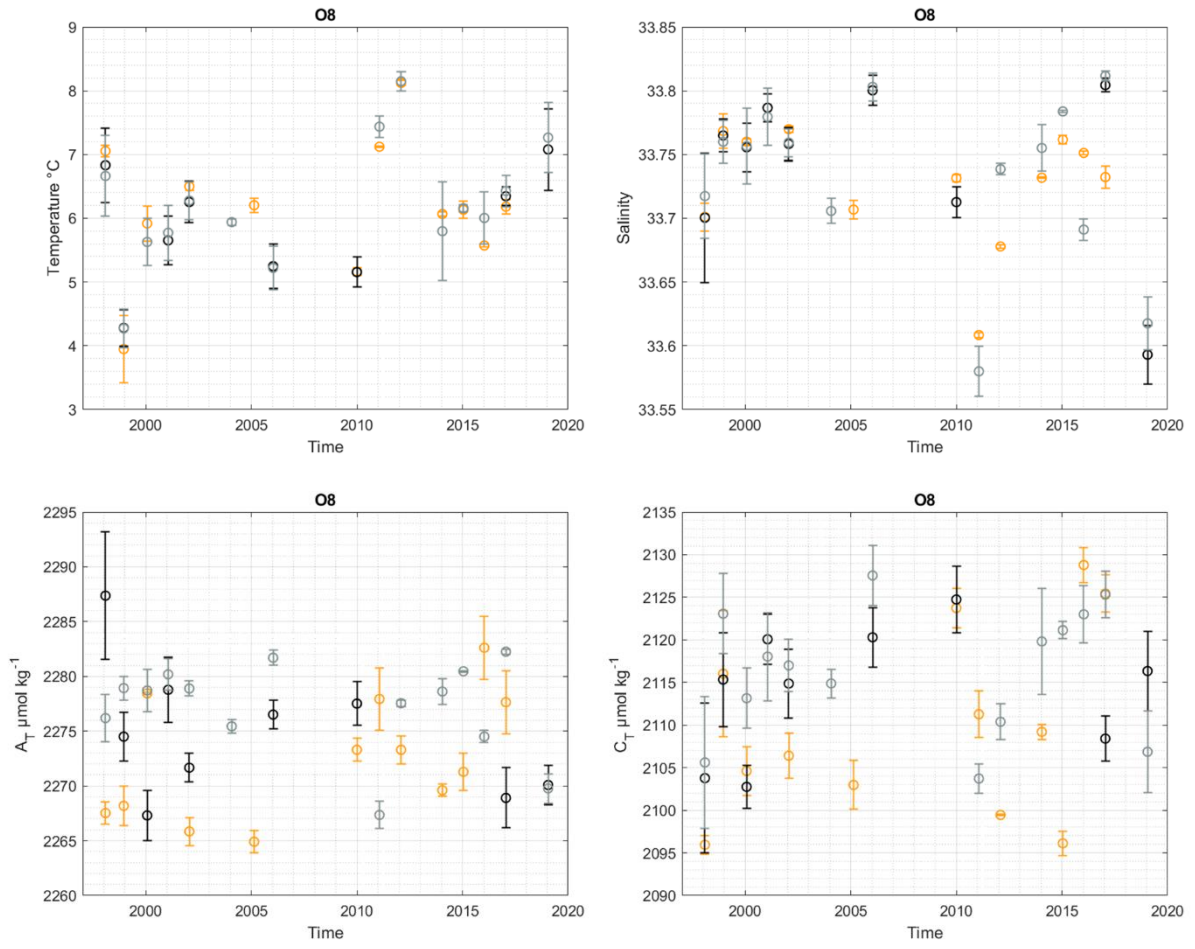


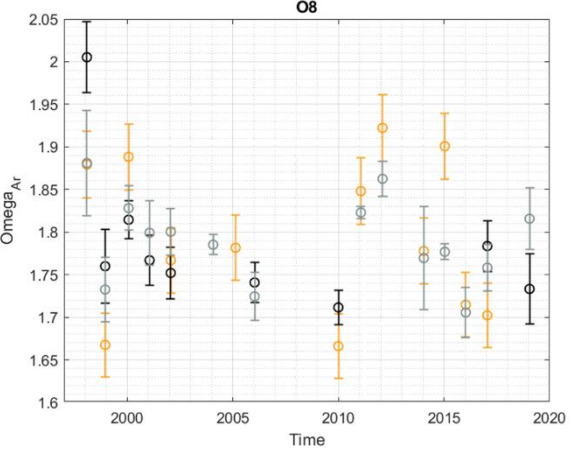
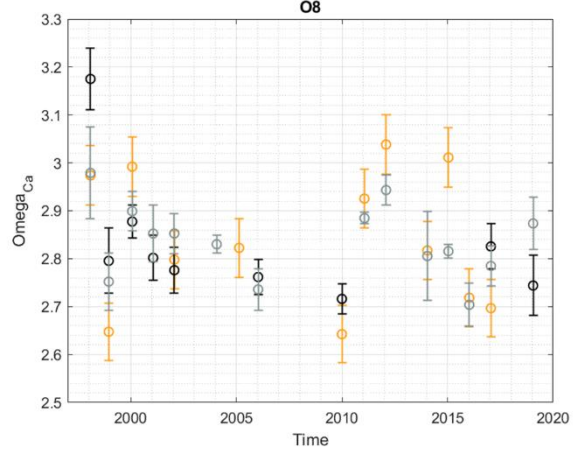
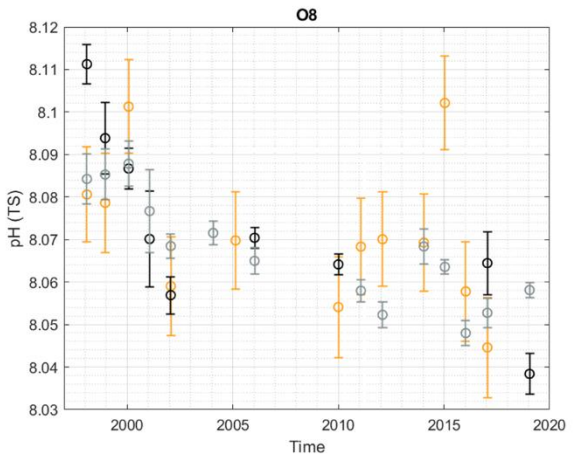
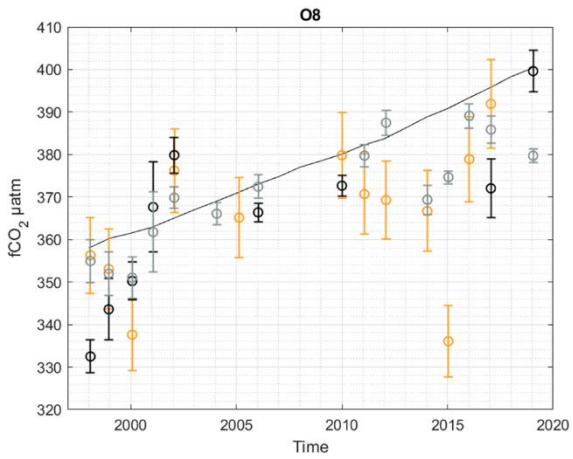


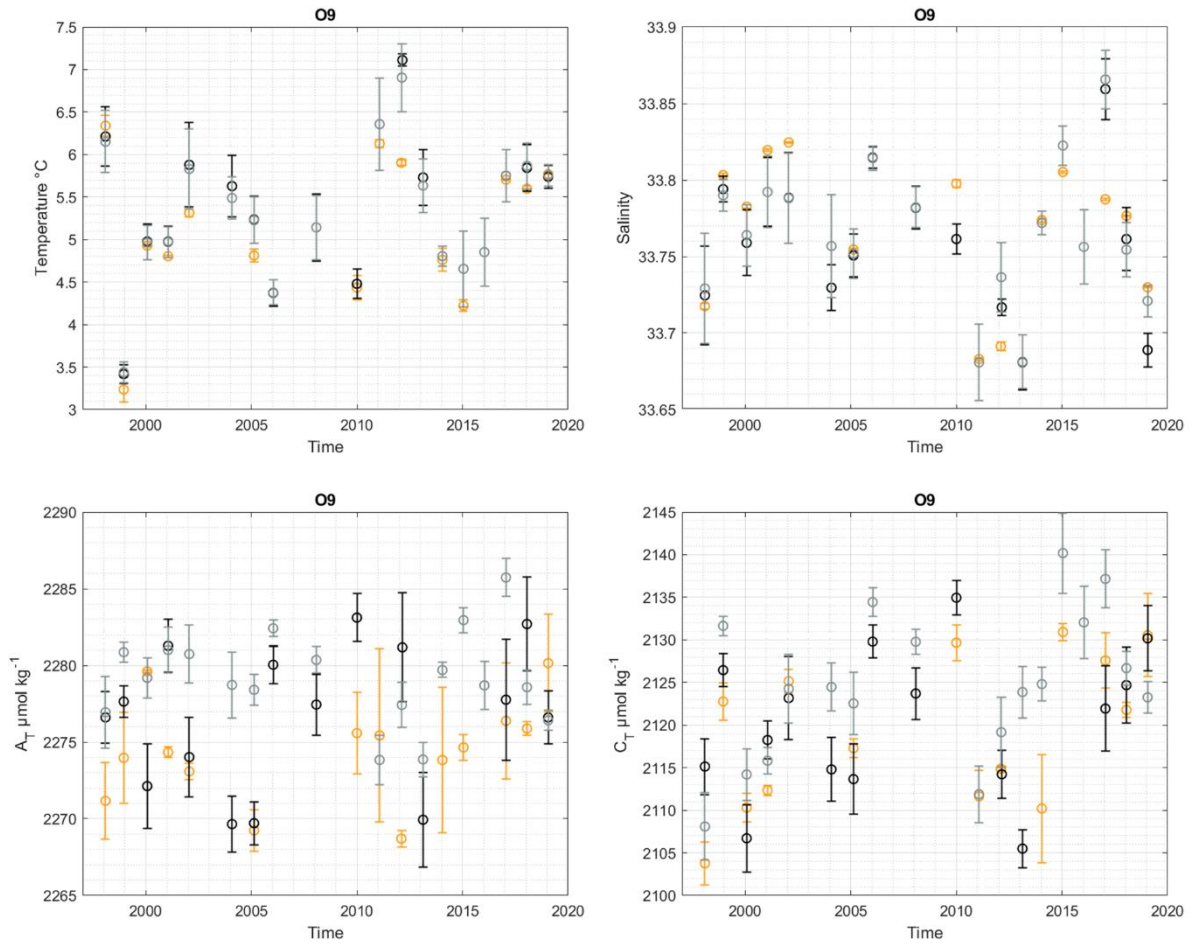


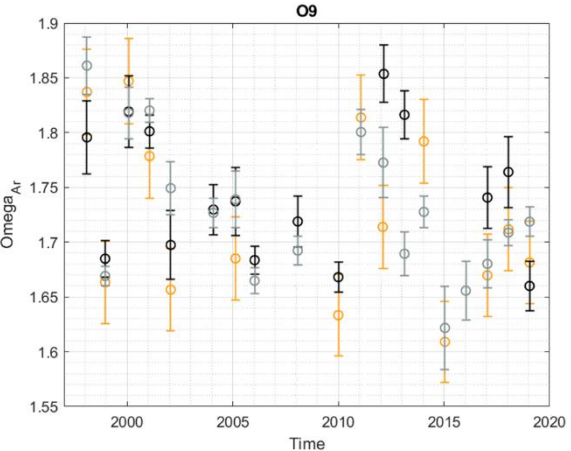
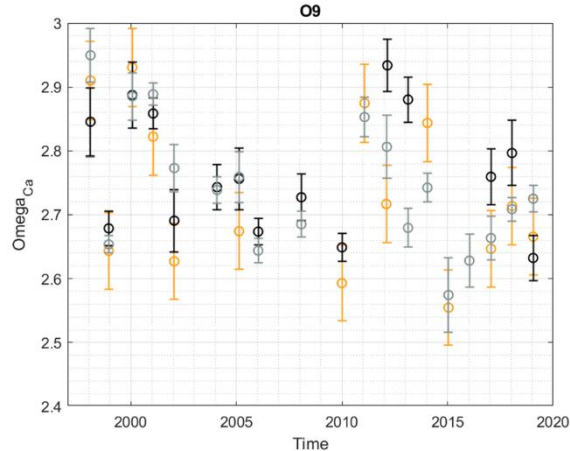
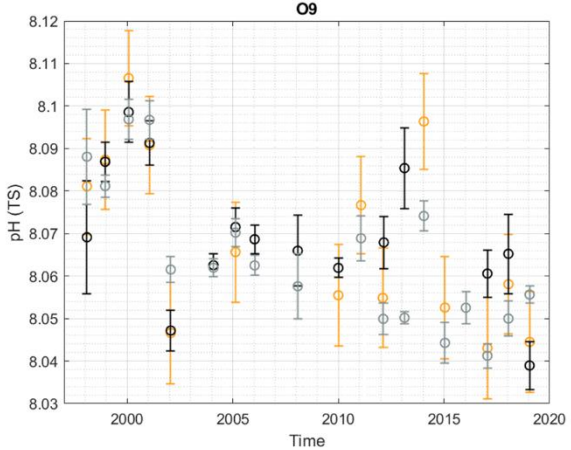
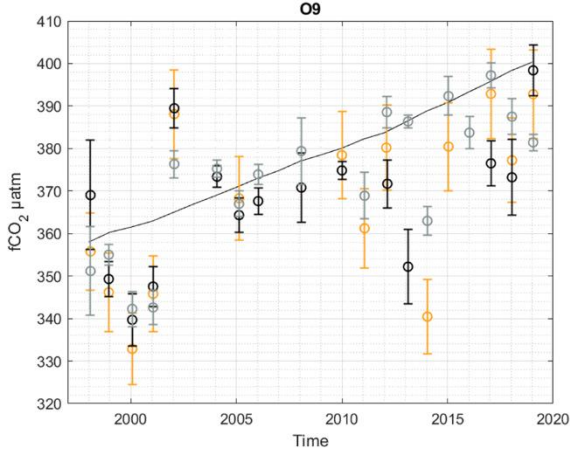


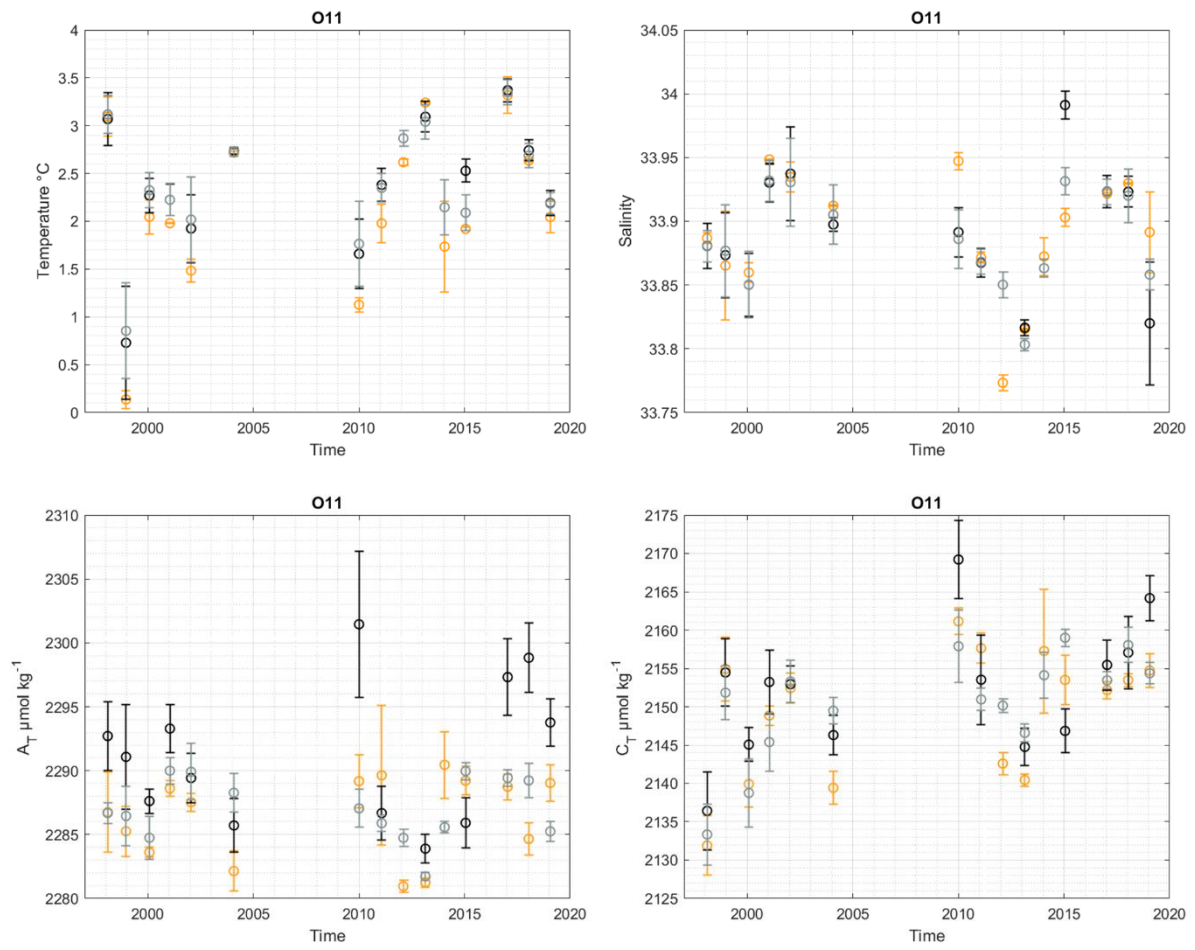


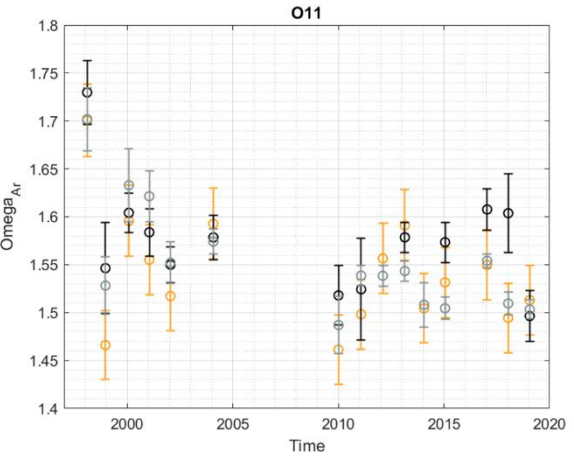
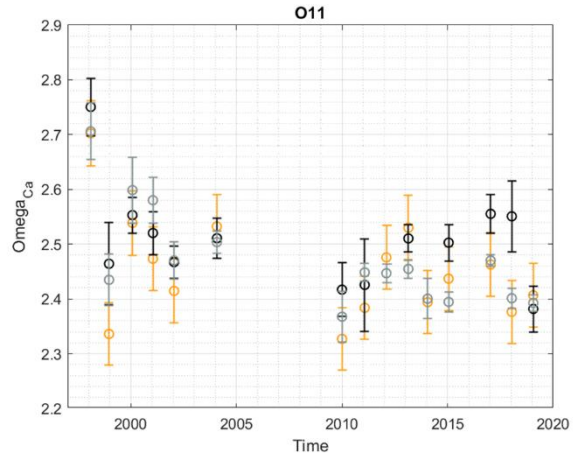
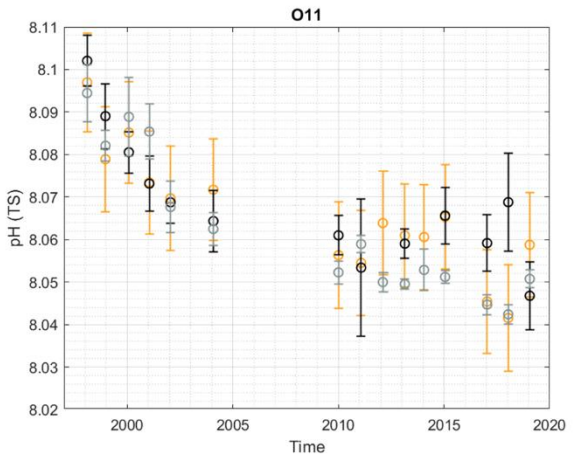
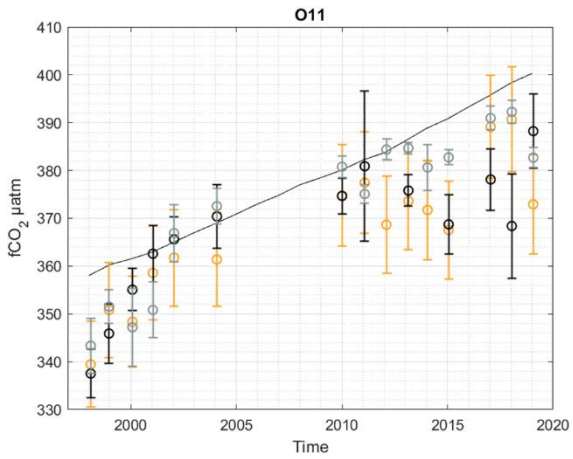


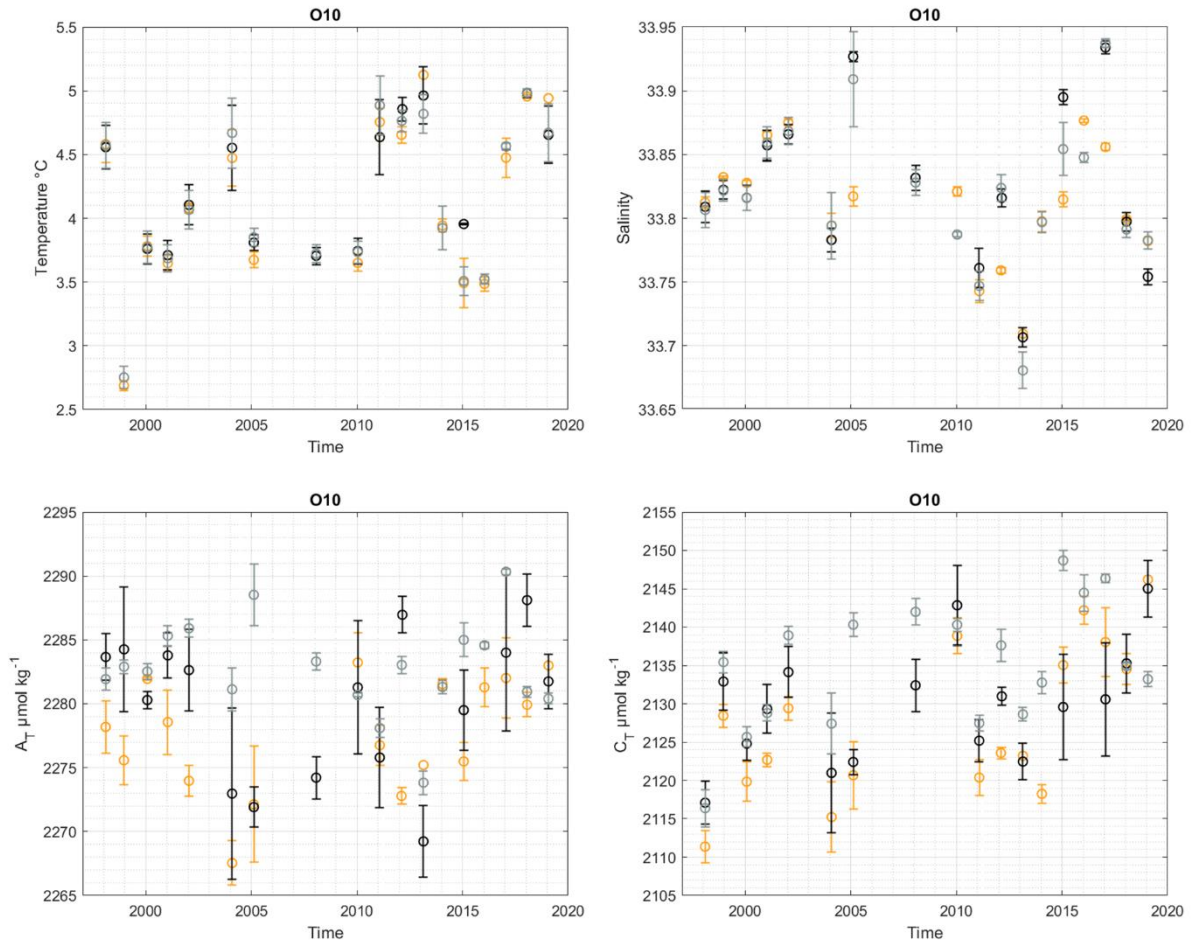




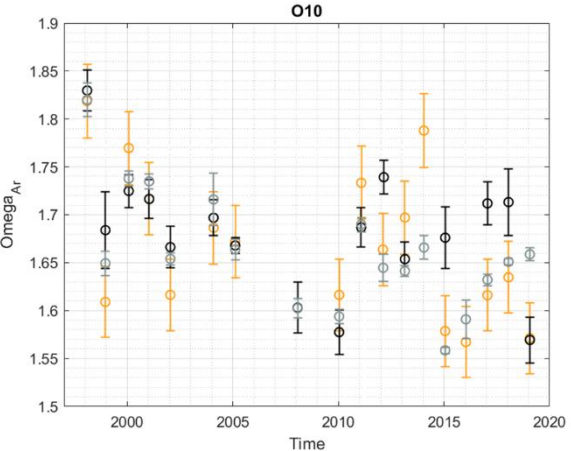
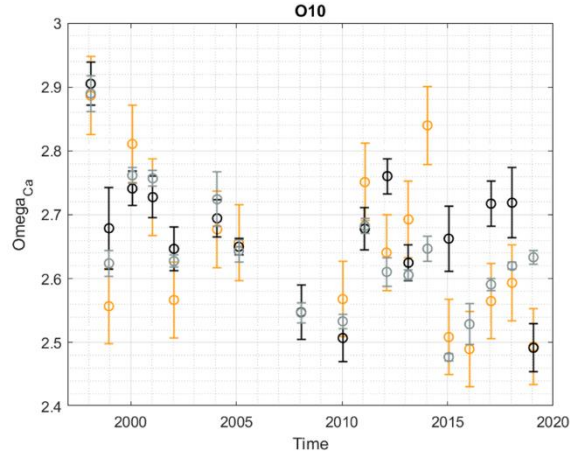
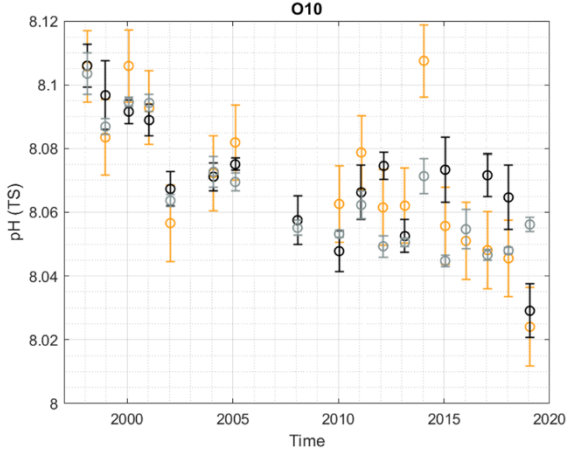
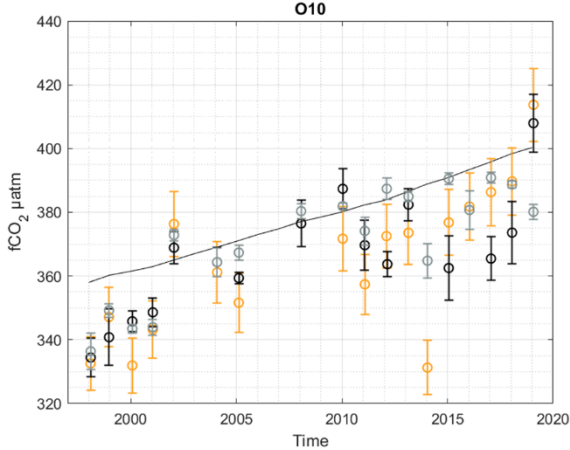


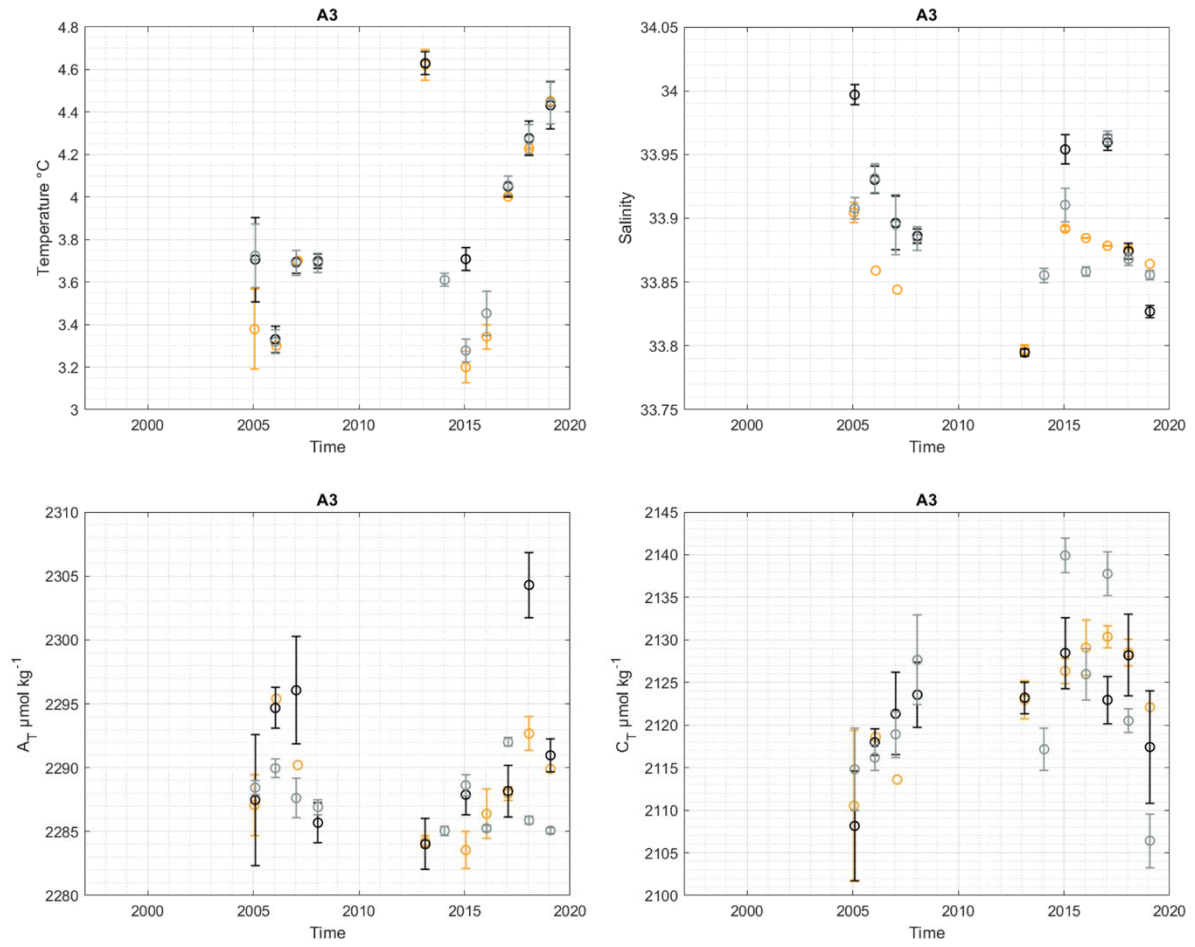


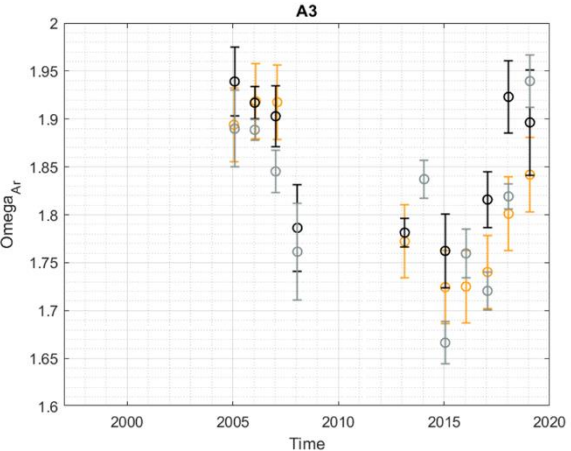
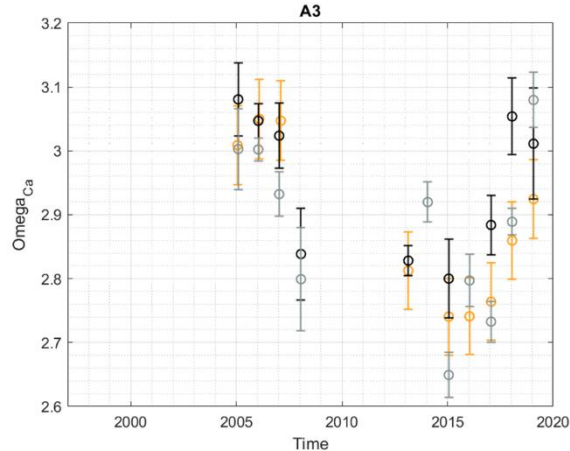
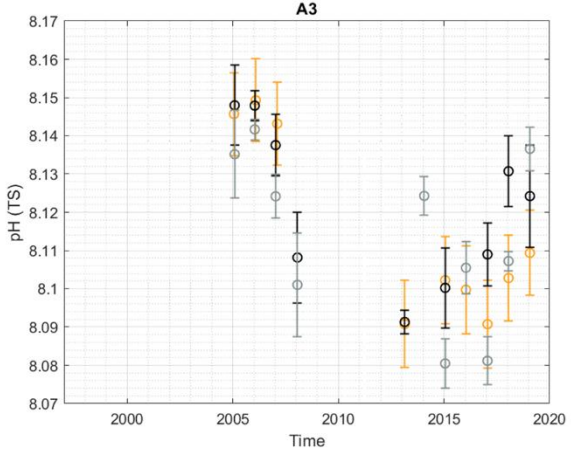
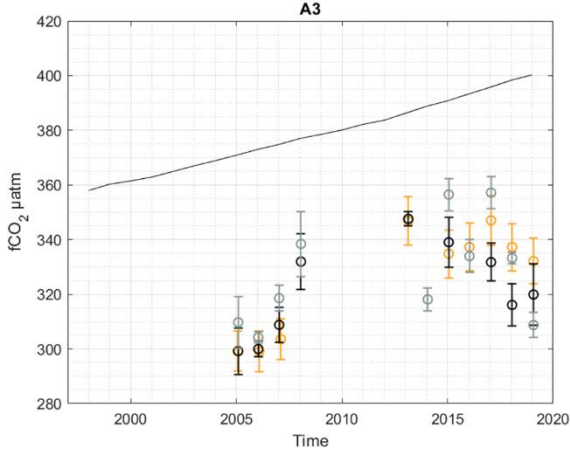


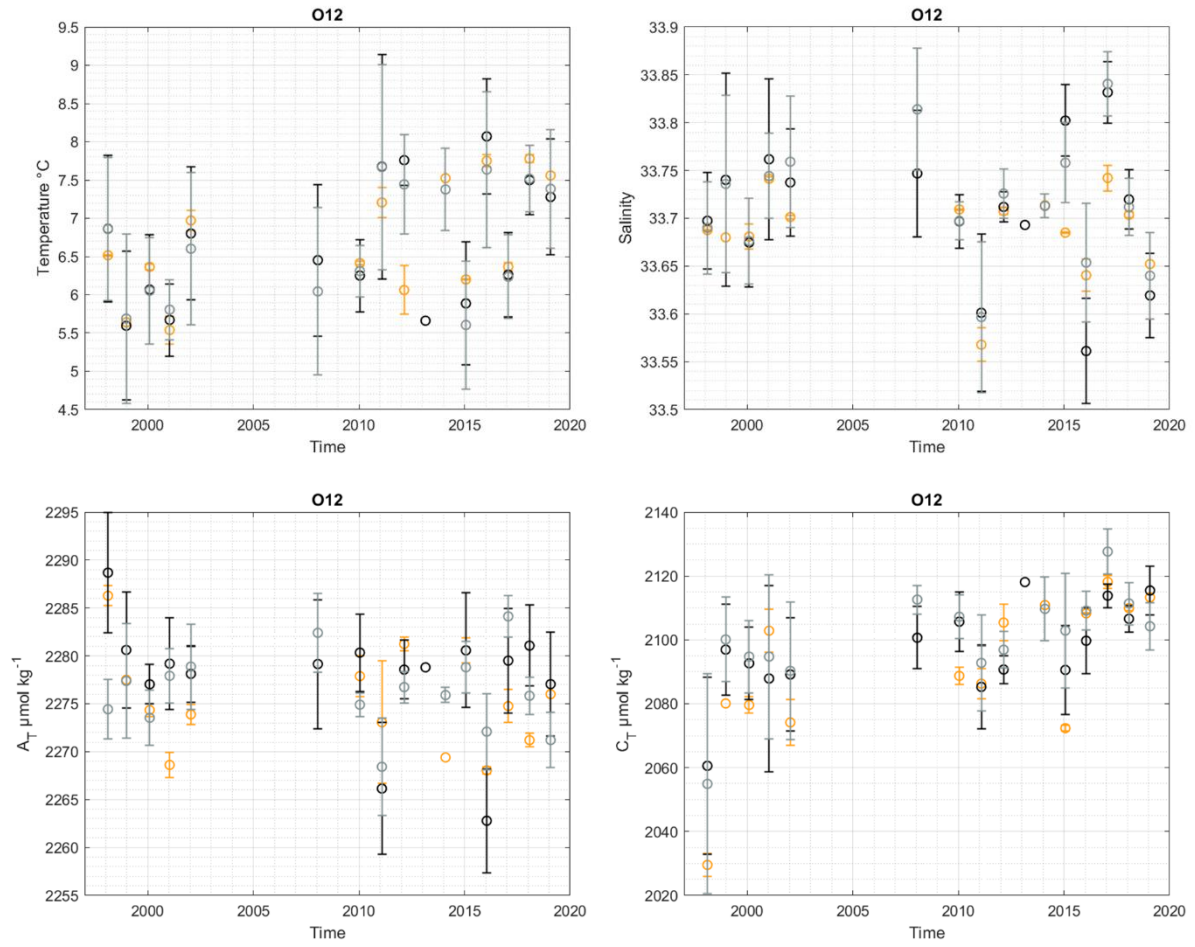


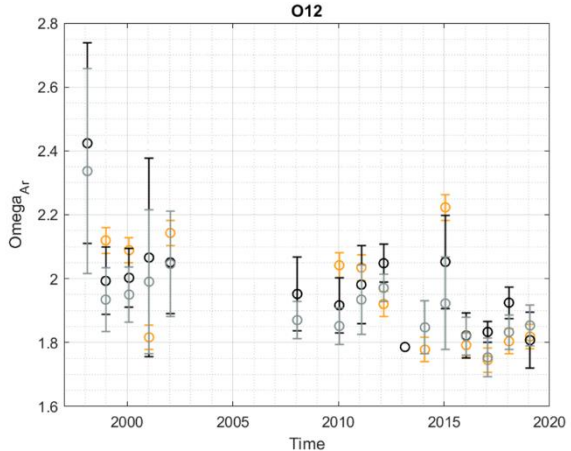
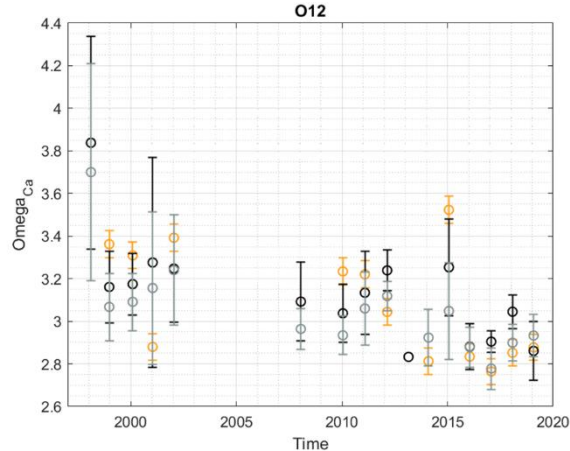
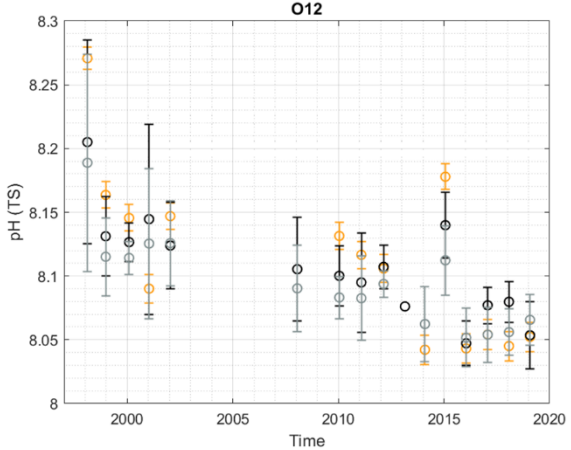
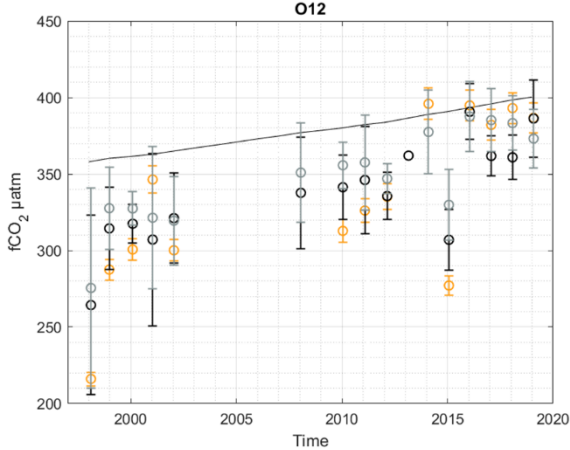


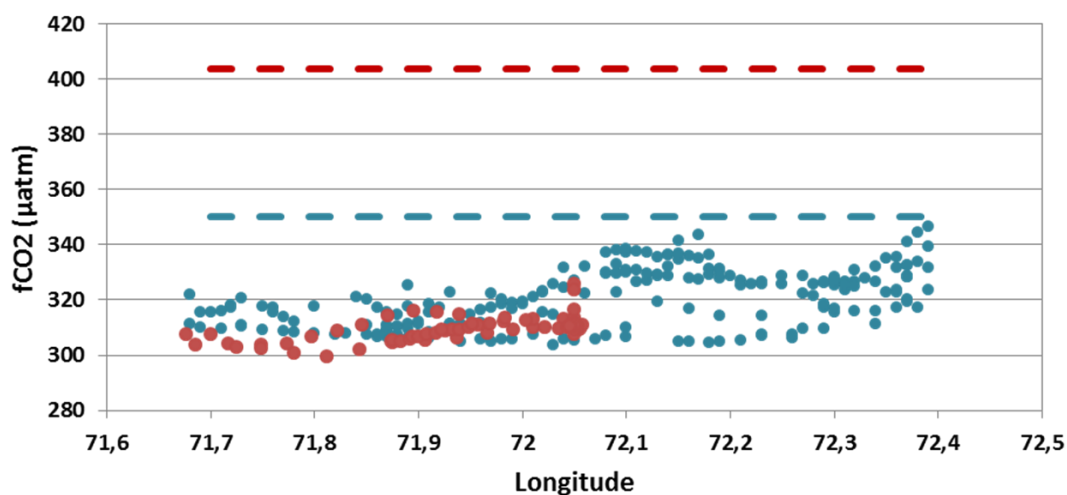




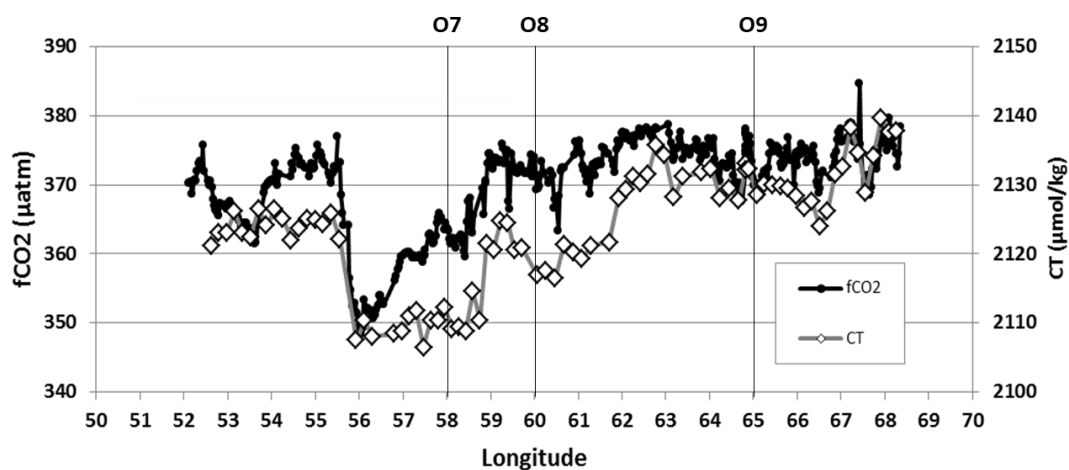








**Figure 4.S2.** Surface ocean  $f\text{CO}_2$  monitoring around station A3 in summer 1991 (blue dot) and summer 2019 (red dot). The atmospheric average  $f\text{CO}_2$  is represented by the dotted line for summer 1991 (blue) and summer 2019 (red).



**Figure 4.S3.** Surface  $f\text{CO}_2$  and  $C_T$  recorded in January 2006 (OISO-14) between Crozet and Kerguelen. The low  $f\text{CO}_2$  and  $C_T$  around  $56\text{--}59^\circ\text{E}$  (around station O7) were regularly observed in 1998-2019.

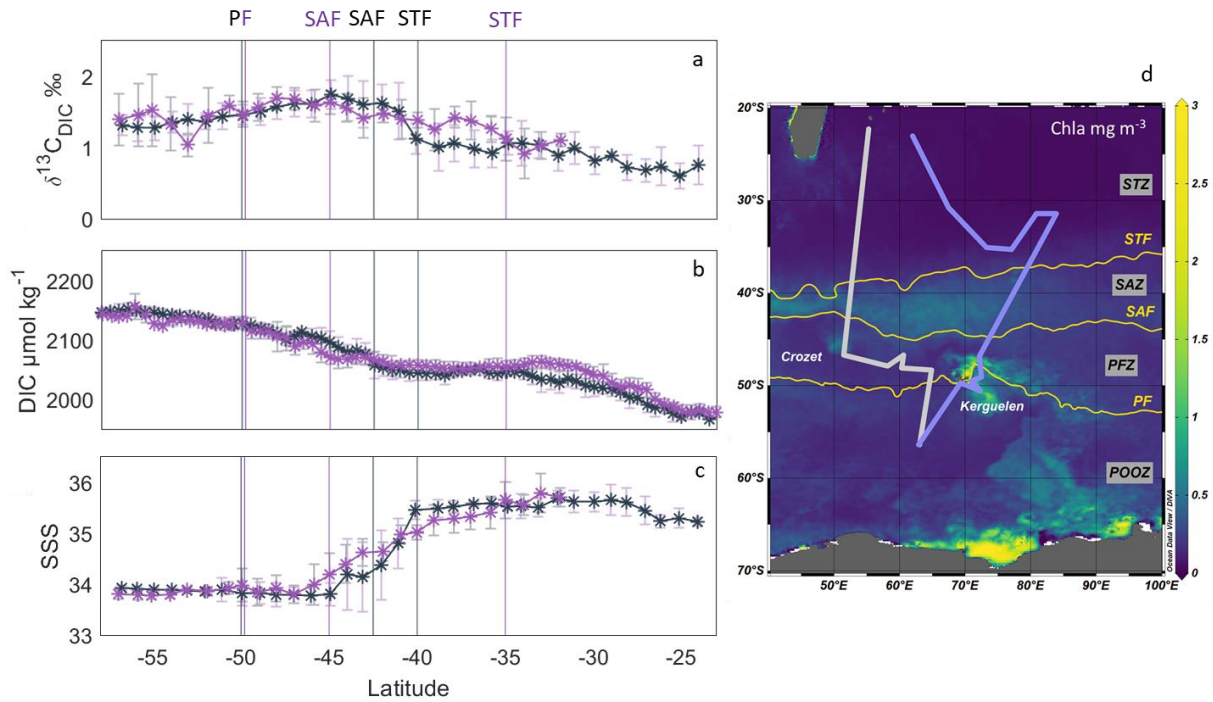
### **4.3 Étude de la distribution du $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ et évaluation anthropique**

Le but de cette partie est d'apporter des informations sur la distribution spatiale et temporelle du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  à l'échelle décennale et d'isoler le signal anthropique (effet Suess océanique) à l'aide d'un modèle de régression (eMLR). Les résultats seront discutés conjointement aux estimations de carbone anthropique présentées dans Leseurre et al. (2022) (tendances déduites des concentrations de  $C_{\text{ant}}$ , calculées suivant deux méthodes et évaluées en station sous la couche de mélange pour la période 1998-2019).

L'évolution du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  a déjà été estimées à partir de séries temporelles (e.g., stations BATS, Atlantique Nord et HOT, Pacifique Tropical ; Gruber et al., 1999), permettant ainsi d'estimer l'effet Suess océanique. Cependant, dans l'océan Austral il n'existe que deux séries d'observations régulières et à long terme : dans le passage de Drake (2002-2015) et dans le secteur Indien (OISO, 1998-2021). Les nouvelles données acquises dans le cadre de cette thèse, permettent ainsi d'évaluer pour la première fois les tendances de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  sur plus de deux décennies, dans l'océan Austral.

#### **4.3.1 Variabilité spatiale**

En utilisant les données récoltées en surface en été austral sur la période 1998-2021 dans le secteur sud-ouest et Austral de l'océan Indien (voir échantillonnage Table 1.1), la Figure 4.7 représente la distribution latitudinale moyenne du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ , du DIC et de la salinité le long des 2 transects menés entre La Réunion, les îles subantarctiques françaises (Crozet, Kerguelen, Amsterdam) et 57°S.

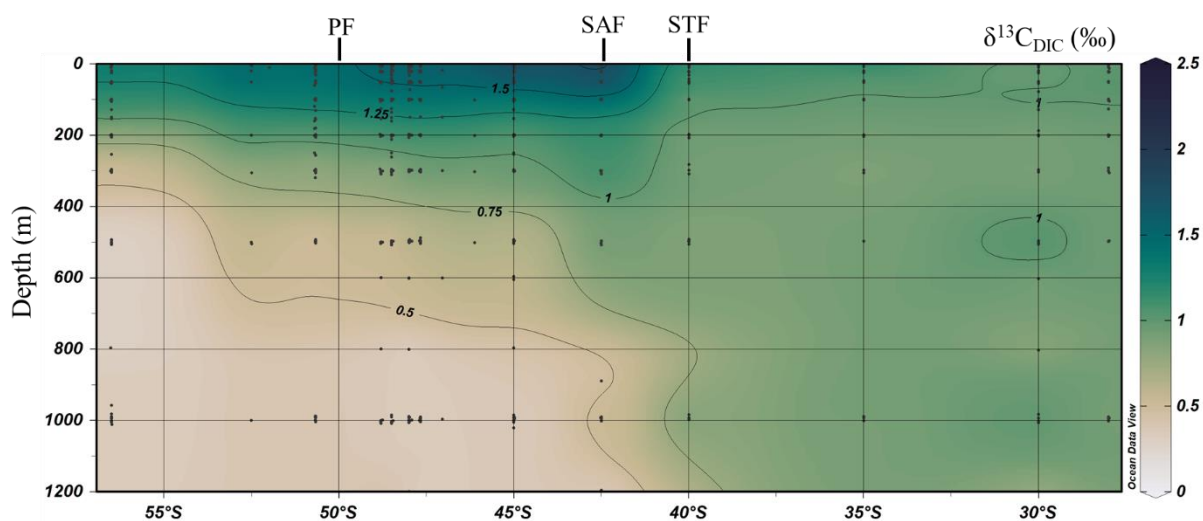


**Figure 4.7.** Distribution latitudinale des valeurs moyennes de (a)  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ , (b) DIC et (c) salinité des eaux de surface estivales (Dec-Feb) des secteurs sud-ouest et Austral de l'océan Indien. Ces moyennes sont estimées dans une grille de  $1^\circ$  pour le  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  et la salinité (1998-2021) et dans une grille de  $0.5^\circ$  pour le DIC (1998-2018). Deux transects sont distingués : le transect ouest ( $40^\circ\text{E}$ - $70^\circ\text{E}$ ) en gris et le transect est ( $70^\circ\text{E}$ - $90^\circ\text{E}$ ) en violet, représentés sur la carte (à droite). Le fond de carte montre la moyenne climatologique de surface de la concentration de chlorophylle-a estivale, donné en  $\text{mg m}^{-3}$ , pour le mois de Janvier sur la période 2002-2017 et à partir d'une résolution spatiale de 4 km. Les données sont issues du produit satellitaire Aqua Modis (Nasa Ocean Color, <https://oceancolor.gsfc.nasa.gov/>, dernier accès : 15 Juin 2017). Pour chacun des transects, le front subtropical (STF), le front subantarctique (SAF) et le front polaire (PF) sont identifiés.

D'une manière générale, les valeurs moyennes de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  de surface sont comprises entre  $+0.6$  et  $+1.7$  ‰ avec une large variabilité spatiale (Fig. 4.7a). Les valeurs maximales sont observées au niveau du SAF ( $42^\circ\text{S}$ - $45^\circ\text{S}$ ) et des plateaux de Crozet et Kerguelen (voir aussi Racapé et al., 2010) du fait d'une activité phytoplanctonique plus intense. En effet, lors des mécanismes de photosynthèse, le phytoplancton incorpore préférentiellement du  $^{12}\text{C}$ , augmentant ainsi le rapport  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  du DIC des eaux de surface. Les valeurs minimales de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ , associées aux plus faibles concentrations de DIC (Fig. 4.7b) sont observées au nord de  $40^\circ\text{S}$ , dans la STZ oligotrophe et plus chaude. Au sud de  $50^\circ\text{S}$ , les eaux de surface de la POOZ se caractérisent par des valeurs intermédiaires de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  comprises entre  $+1.3$  et  $+1.6$  ‰. C'est aussi dans cette région que sont retrouvées les plus fortes concentrations de DIC, en



raison de l'upwelling des eaux profondes qui explique aussi la diminution des valeurs de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  au sud du SAF (Fig. 4.8 ; signature en  $\delta^{13}\text{C}$  plus faible en profondeur du fait de la reminéralisation de la matière organique).



**Figure 4.8.** Coupe verticale du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  (‰) collecté en été (1998-2021) entre La Réunion, Crozet, Kerguelen et 57°S. Les positions des fronts subtropical (STF), subantarctique (SAF) et polaire (PF) sont représentés.

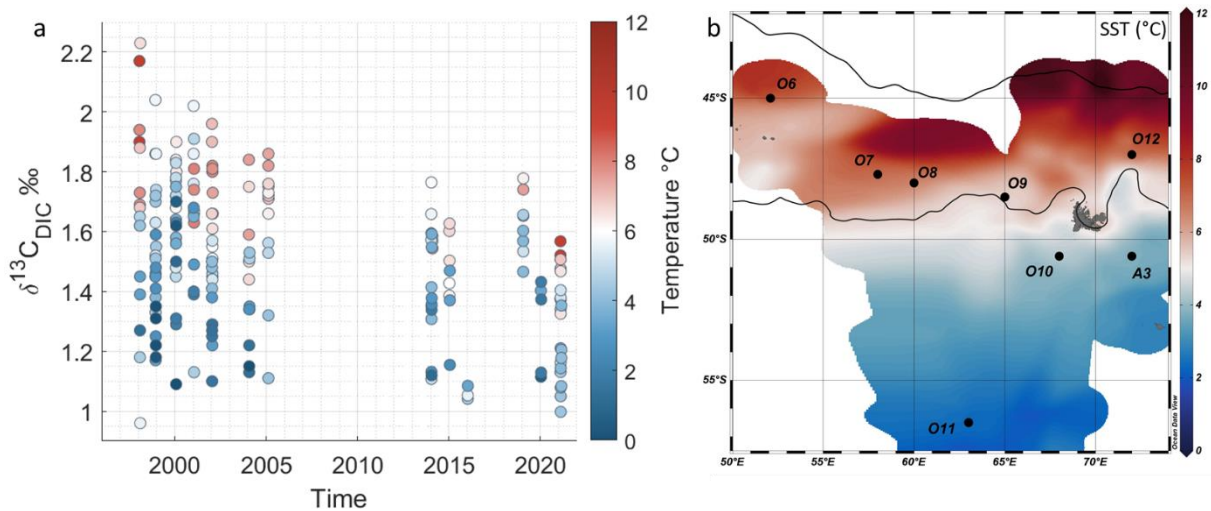
Cependant, selon le transect la distribution du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  diffère, notamment entre 35°S et 45°S en lien avec la position des fronts. A l'ouest, le STF est situé plus au sud et se rapproche du SAF (Fig. 4.7d) ce qui se traduit par des valeurs de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  plus faibles que sur le transect est entre 35°S et 40°S et d'une augmentation rapide au sud du SAF associée à une diminution rapide de la salinité (Fig. 4.7a,c, en gris). A l'est les fronts sont plus éloignés (Fig. 4.7d) ce qui est associé à une augmentation du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  vers le sud plus progressive (Fig. 4.7a,c, en violet).

### 4.3.2 Evolution décennale

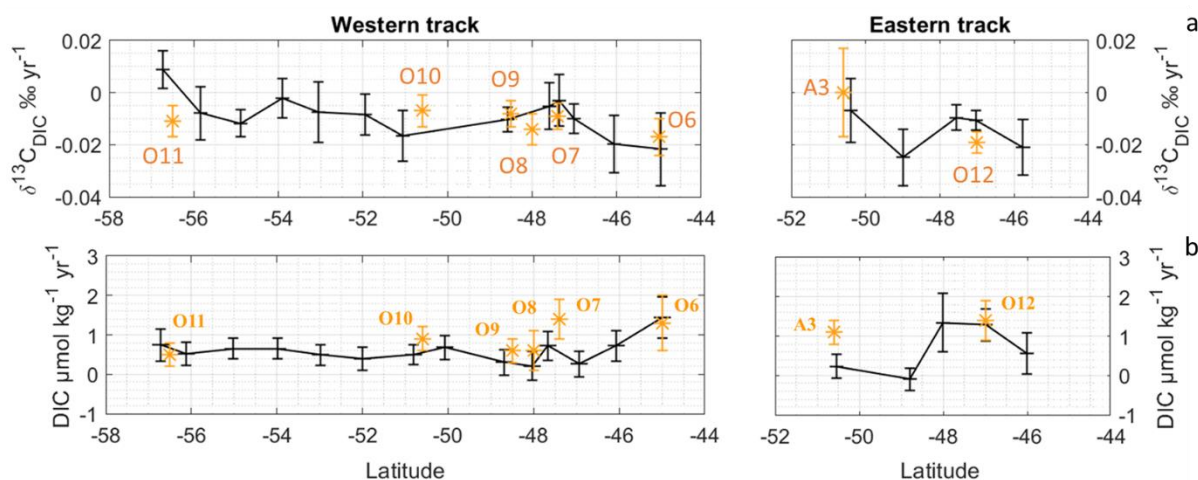
A partir de toutes les données de surface récoltées lors des campagnes OISO, une première estimation du changement estival du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  a été réalisée dans la région sur la période 1998-2005 et révélait une diminution de  $-0.017 \pm 0.009 \text{ ‰ an}^{-1}$  (Racapé et al., 2010). Cependant, Sonnerup et al. (2000) ont montré des tendances différentes, selon la zone du secteur Indien de l'océan Austral, de  $-0.018 \text{ ‰ an}^{-1}$  dans la zone subtropicale à  $-0.010 \text{ ‰ an}^{-1}$  dans la zone antarctique. En effet, comme l'évolution du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  est impactée par le flux air-mer de  $\text{CO}_2$  et que celui-ci n'est pas homogène spatialement (Metzl et al., 2006; Metzl, 2009), on s'attend à ce que l'évolution temporelle du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  varie d'une région à l'autre. Il est

donc intéressant d'évaluer le changement décennal du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  plus localement en poursuivant l'étude de Leseurre et al. (2022).

Pour cela je me suis concentrée sur les régions au sud du front subantarctique (PFZ et POOZ), à partir des données recueillies entre 1998 et 2021. Deux jeux de données ont été utilisés : les données de surface récoltées le long du trajet et les données recueillies dans la couche de mélange à 8 stations fixes (Fig. 4.9b). Un premier regard (Fig. 4.9a) indique une évolution du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ , au sein de cette région, variable dans l'espace et dans le temps (notons pour les stations, l'absence de données sur la période 2006-2013). Afin de prendre en compte cette variabilité régionale, les tendances de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  sont estimées pour chacune des stations et, pour les mesures de surface en continu dans des boîtes de  $1^\circ$  de latitude (Fig. 4.10).



**Figure 4.9.** Distribution temporelle des valeurs de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  (a) dans la couche de mélange estivale des huit stations présentées sur la carte (b). Le fond de carte ainsi que la couleur des points de la figure représentent la température. Sur la carte, sont identifiés : le front subantarctique (SAF) et le front polaire (PF).



**Figure 4.10.** Tendances de a)  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  ( $\% \text{ an}^{-1}$ ) et de b) DIC ( $\mu\text{mol kg}^{-1} \text{ an}^{-1}$ ) évaluées à partir des données de surface (en noir) et des données dans la couche de mélange de chaque station, sur la période 1998-2021 (jusqu'en 2019 pour le DIC) le long des transects ouest et est.

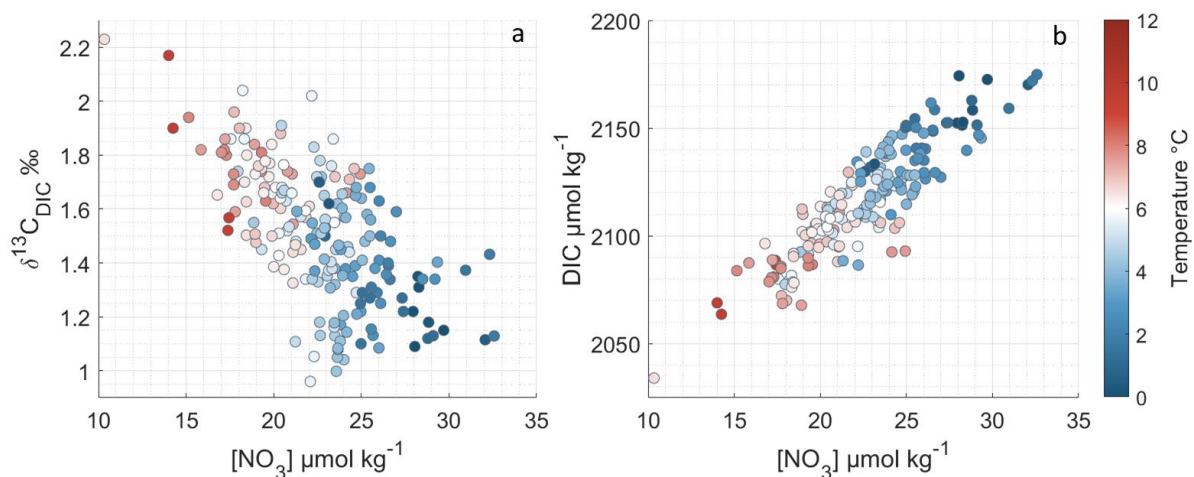
Les tendances de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  issus des deux jeux de données sont globalement en bon accord, et montrent une diminution moyenne de  $-0.011 \pm 0.006 \% \text{ an}^{-1}$  (estimée à partir des résultats en station). Cette tendance est deux fois plus lente que celle observée dans de l'atmosphère à  $-0.024 \% \text{ yr}^{-1}$  (données atmosphériques collectées à la station Mauna Loa, Hawaï). Ce résultat suggère que l'océan de surface n'a pas eu le temps de s'équilibrer avec l'atmosphère en termes de composition isotopique. En effet, le temps de résidence des eaux de surface est d'environ 1 an dans cette région australe, alors que le temps nécessaire au  $\text{CO}_2$  océanique pour atteindre l'équilibre isotopique avec l'atmosphère est estimé à environ 10 ans (Broecker and Peng, 1974; Lynch-Stieglitz et al., 1995).

La Figure 4.10a montre que les tendances de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  et de DIC de surface ne sont pas homogènes spatialement. La diminution de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  semble être plus rapide, de l'ordre de  $-0.018 \% \text{ yr}^{-1}$  dans la partie nord de la région, près des stations O6 et O12 (aussi retrouvé dans la répartition spatiale du DIC, Fig. 4.10b ; Leseurre et al., 2022). Cela suggère que le temps de résidence des eaux de surface dans la partie nord de la zone d'étude est plus long, et donc que ces eaux ont eu plus le temps de s'équilibrer avec l'atmosphère. Ce gradient nord-sud dans l'océan Austral a aussi été observé au niveau du passage de Drake, avec une diminution du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  de  $-0.019 \% \text{ yr}^{-1}$  au sud du front polaire ( $60\text{-}63^\circ\text{S}$ ) et de  $-0.030 \% \text{ yr}^{-1}$  dans la zone du front polaire ( $57\text{-}60^\circ\text{S}$ ) pour la période 2005-2014 (Quay et al., 2017).

### 4.3.3 Estimation du signal anthropique

Séparer la variabilité naturelle ou induite par le changement climatique de celle liée à la pénétration du carbone anthropique est primordial pour mieux appréhender l'évolution des stocks de carbone océanique dans le contexte du changement climatique. Coupler les observations de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  et de DIC apporte une information supplémentaire pour mieux différencier ces deux composantes. Dans ce contexte, l'effet Suess océanique et l'accumulation de  $\text{C}_{\text{ant}}$  ont été estimés dans les eaux de surface au sud du front subantarctique, en s'appuyant sur une approche basée sur le modèle de régression linéaire multiple étendue (eMLR).

Pour cela, à partir de l'échantillonnage des stations, deux jeux de données caractérisant une période  $t_1$  et une période  $t_2$  sont utilisés afin d'effectuer deux régressions linéaires multiples (MLR). Comme le nombre de données en station disponible lors d'une seule campagne dans cette région n'est pas assez conséquent pour effectuer une MLR, trois campagnes successives sont regroupées. Nous faisons donc l'hypothèse qu'il n'y a pas de variations significatives du modèle de MLR au sein de ces groupements de trois campagnes. Le premier jeu de données, appelé 1999 ( $t_1$ ), est construit à partir des données des campagnes OISO-1 (été 1998), OISO-3 (été 1998-1999) et OISO-4 (été 2000). Le deuxième, appelé 2020 ( $t_2$ ), est constitué des campagnes OISO-29 (été 2019), OISO-30 (été 2020) et OISO-31 (été 2021).



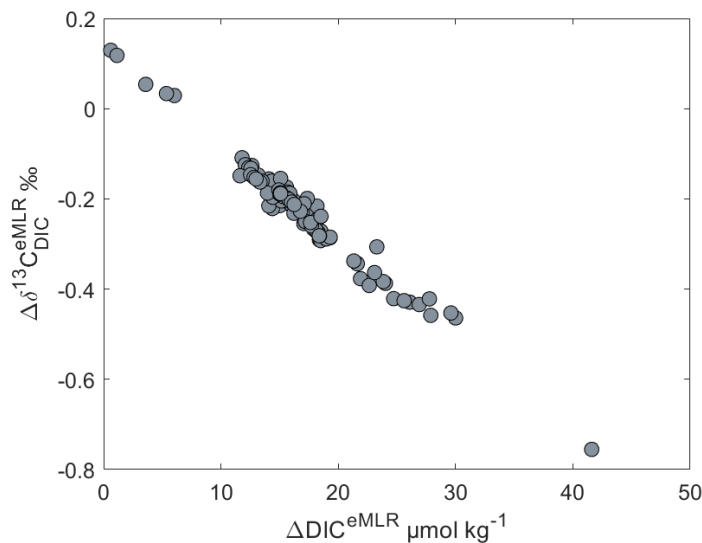
**Figure 4.11.** Distributions du (a)  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  et du (b) DIC en fonction des nitrates et de la température, observées au sud du front subantarctique du secteur Indien de l'océan Austral sur la période 1998-2021 (données des 8 stations, Fig. 4.9).

L'approche eMLR repose sur des prédicteurs, paramètres choisis en fonction de la région d'étude. Dans le cas des eaux de surface du secteur Indien de l'océan Austral, les prédicteurs présentant le meilleur compromis entre la validation des conditions statistiques et l'estimation du changement anthropique sont la température potentielle et la concentration en nitrates. Avec ces deux paramètres, le modèle devrait expliquer une grande part de la variabilité naturelle de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  et du DIC, ce qui nous permettra d'en extraire la contribution anthropique. En effet, la température permet de caractériser les masses d'eaux, tandis que les nitrates représentent la pompe biologique de carbone (associé à leurs consommations). De plus, il existe une relation quasi linéaire entre ces paramètres prédictifs et les paramètres prédits (Fig. 4.11). Notons cependant que les prédicteurs peuvent, eux-mêmes être impactés par l'activité anthropique sans que cela n'impacte directement les paramètres prédits (par exemple le réchauffement des eaux), ce qui a un impact sur le modèle et donc sur les estimations que l'on en fait. Ainsi, nous devons aussi tester l'hypothèse que ces propriétés n'ont pas évolué sur la période 1998-2021. Notons alors qu'aucune tendance significative n'a été trouvée dans cette région pour les nitrates, ce qui n'est pas le cas de la température (Leseurre et al., 2022). Les coefficients des MLR, déduits des jeux de données  $t_1$  et  $t_2$ , ainsi que les erreurs associées, sont listés dans le Tableau 4.6. Des informations complémentaires sur le choix des prédicteurs sont disponibles en Annexe 3.

**Tableau 4.6.** Coefficients de chaque régression linéaire multiple déduits des 2 jeux de données : OISO-1,3,4 ( $t_1=1999$ ) et OISO-29,30,31 ( $t_2=2020$ ) pour la prédiction du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  et du DIC. Les prédicteurs utilisés sont la température potentielle ( $\theta$  en  $^{\circ}\text{C}$ ) et la concentration en nitrates ( $\text{NO}_3$  en  $\mu\text{mol kg}^{-1}$ ). Le coefficient de régression  $r^2$ , l'erreur de la MLR (rmse, *root mean square error*) ainsi que le nombre de données utilisées (n) sont indiqués pour chacune des MLR.

|   |      | $\theta$ |       | $\text{NO}_3$ | $r^2$ | rmse | n  |
|---|------|----------|-------|---------------|-------|------|----|
|   |      | t        | $b_0$ | $b_1$         |       |      |    |
| $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$<br>(‰) | 1999 | 2.526    | 0.009 | -0.044        | 0.56  | 0.17 | 66 |
|   | 2020 | 0.839    | 0.069 | 0.008         | 0.25  | 0.18 | 35 |
| DIC<br>( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ )        | 1999 | 2017.3   | -2.88 | 4.82          | 0.92  | 7.23 | 66 |
|   | 2020 | 2107.2   | -6.23 | 2.27          | 0.92  | 6.05 | 35 |

Les résultats du modèle eMLR montrent une forte relation entre l'accumulation de  $\text{CO}_2$  anthropique et l'effet Suess océanique (Fig. 4.12). Cependant, les résultats montrent aussi la présence de quelques anomalies qui n'ont pas été corrigées par la méthode eMLR, ce qui montre ses limitations (en particulier quand elle est appliquée aux eaux de surface très variables). Un premier décalage identifié correspond au fort changement autour de  $40 \mu\text{mol kg}^{-1}$  et de  $-0.8 \text{‰}$ , qui peut directement être relié à une production primaire très importante dans les eaux de surface au nord-est de Kerguelen à l'été 1998 (avec des concentrations de chlorophylle-a à la station O12 autour de  $12 \mu\text{g L}^{-1}$ ; Leseurre et al., 2022), et qui aurait été mal expliquée par les variations observées des nitrates (une hypothèse pourrait être le développement d'organismes diazotrophes). Le deuxième écart, plus surprenant, est associé aux valeurs avec un changement de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  positif, qui sont reliées aux données issues de la campagne OISO-30 (été 2020). A ce jour, nous n'avons pas d'explication particulière sur ces anomalies. Cela met en avant le fait que ce modèle n'a peut-être pas eu toute la variabilité naturelle régionale en entrée, en raison de l'utilisation de seulement 2 paramètres prédictifs, ou d'anomalies dans les prédicteurs (en particulier la température) correspondant à ces mesures.



**Figure 4.12.** Distribution du changement anthropique de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  en fonction du changement anthropique de DIC pour les eaux de surface, estimés à partir du modèle de régression eMLR( $\theta$ ,  $\text{NO}_3$ ) entre les jeux de données 1999 et 2020. Notons que plus le  $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  est négatif, plus le signal anthropique est important.

En mettant de côté ces anomalies, sur une période de 21 ans, le signal anthropique correspond à un changement du DIC d'environ 10 à 30  $\mu\text{mol kg}^{-1}$  pour un effet Suess océanique variant entre -0.1 et -0.5 ‰. La régression linéaire obtenue entre ces deux signaux anthropiques est de -0.020 ‰ ( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ )<sup>-1</sup>, ce qui est plus faible que l'estimation du signal anthropique de -0.016 ‰ ( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ )<sup>-1</sup> obtenue à l'échelle globale par le modèle de Heimann and Maier-Reimer (1996). Une telle différence n'est pas surprenante, car ce rapport doit varier à l'échelle régionale et en fonction des masses d'eaux étudiées. L'étude de Eide et al. (2017) à l'échelle globale a montré que pour l'océan Indien ce rapport pouvait varier de -0.008 ( $\pm 0.003$ ) ‰ ( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ )<sup>-1</sup> à -0.024 ( $\pm 0.004$ ) ‰ ( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ )<sup>-1</sup> selon les masses d'eaux et dépendant de la ventilation de celles-ci, avec une moyenne pour tout le bassin de -0.014 ( $\pm 0.009$ ) ‰ ( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ )<sup>-1</sup>. Cela montre qu'il est important de distinguer les masses d'eaux dans les estimations du signal anthropique et qu'il est donc tout à fait logique de trouver des différences entre études si les masses d'eaux utilisées ne sont pas les mêmes.

En faisant la moyenne de toutes les estimations de la Figure 4.12 (sans les deux anomalies), les changements anthropiques dans les eaux de surface sont estimés à  $+0.8 \pm 0.2 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{ an}^{-1}$  pour le DIC et à  $-0.012 \pm 0.004 \text{ ‰ an}^{-1}$  pour le  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  (Table 4.7). Ces changements sont en accord avec l'étude antérieure de McNeil et al. (2001) dans le secteur Austral de l'océan Indien-est dans les eaux sous la couche de mélange (100-200m) entre 1978 et 1998. Ces auteurs trouvaient un effet Suess de  $-0.015 \pm 0.003 \text{ ‰ an}^{-1}$  dans la SAZ et  $-0.005 \pm 0.003 \text{ ‰ an}^{-1}$  dans la zone Antarctique. Plus au nord, l'étude de Williams et al. (2021) qui se concentre sur le secteur sud-est de l'océan Indien, montre par contre un changement surprenant de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  de  $-0.053 \pm 0.005 \text{ ‰ an}^{-1}$  dans la couche 0-150m sur la période 2008-2018.

L'augmentation de  $C_{\text{ant}}$  estimée dans les eaux de surface à partir de la eMLR est en accord avec les résultats observés dans les eaux sous la couche de mélange ( $+0.7 \pm 0.4 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ; Table 4.7, Leseurre et al., 2022). De plus, les tendances anthropiques du DIC et du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  déduites de la méthode eMLR entre 2 périodes sont similaires aux tendances estimées directement à partir des mesures de DIC et  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  (respectivement  $+1.0 \pm 0.4 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{ an}^{-1}$  et  $-0.011 \pm 0.006 \text{ ‰ an}^{-1}$ ; Table 4.7). Ces similitudes montrent donc un faible impact de la variabilité naturelle ou induite par le changement climatique à l'échelle décennale dans cette région.

**Tableau 4.7.** Tendances moyennes de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  ( $\text{‰ an}^{-1}$ ) et DIC ( $\mu\text{mol kg}^{-1} \text{an}^{-1}$ ) estimées directement à partir des observations en utilisant toutes les années (obs.), ou en utilisant la méthode eMLR (signal anthropique) entre deux jeux de données pour les eaux de surface au sud du front subantarctique de l’océan Indien Austral. Le  $\Delta\text{DIC}$  est aussi comparé au  $\Delta\text{C}_{\text{ant}}$  estimé sous la couche de mélange à partir de la méthode TrOCA (voir Leseurre et al., 2022).

| période   | méthode                                | $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ( $\text{‰ an}^{-1}$ ) | $\Delta\text{DIC}$ ( $\mu\text{mol kg}^{-1} \text{an}^{-1}$ ) |
|-----------|--|---|---|
| 1998-2019 | obs.                                   |   | $+1.0 \pm 0.4$  |
| 1998-2021 | obs.                                   | $-0.011 \pm 0.006$  |   |
| 1999/2020 | eMLR                                   | $-0.012 \pm 0.004$  | $+0.8 \pm 0.2$  |
| 1998-2019 | $\text{C}_{\text{ant}}^{\text{TrOCA}}$ |   | $+0.7 \pm 0.4$  |

En conclusion, l’étude du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  océanique a permis de mettre en avant un effet Suess 2 fois plus faible que dans l’atmosphère. L’évolution du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  couplé au DIC ont confirmé que l’augmentation du carbone océanique dans la région est majoritairement reliée au changement anthropique. Autrement dit, ces résultats ont montré que la variabilité naturelle ou induite par le changement climatique n’était qu’un mécanisme secondaire dans l’évolution du système des carbonates dans l’océan Indien Austral au cours des deux dernières décennies.

Pour aller plus loin, il serait intéressant de poursuivre cette analyse au nord du front subantarctique (zones subantarctique et subtropicale), afin d’avoir plus d’informations sur la variabilité temporelle et spatiale du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  dans tout le secteur couvert par les campagnes OISO. De plus, le changement très rapide de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  observé par Williams et al. (2021) dans le secteur nord, qui s’appuyait en partie sur des données peut-être non-ajustées et non-validées, mériterait d’être revu à partir de l’entièreté des données OISO. Enfin, il faudrait appliquer le modèle eMLR dans la colonne d’eau, notamment sous la couche de mélange afin de comparer les résultats avec ceux obtenus en surface et ceux déduits de la méthode TrOCA appliquée en subsurface.



## **Chapitre 5. Conclusions et perspectives**

### Sommaire

---

|            |                                  |            |
|------------|----------------------------------|------------|
| <b>5.1</b> | <b>Principaux résultats.....</b> | <b>201</b> |
| <b>5.2</b> | <b>Synthèse .....</b>            | <b>205</b> |
| <b>5.3</b> | <b>Perspectives .....</b>        | <b>208</b> |

L'objectif de cette thèse consistait à mieux appréhender l'évolution du puits océanique de carbone, de l'acidification des eaux et de l'effet Suess océanique dans le gyre subpolaire Nord-Atlantique et le secteur Indien de l'océan Austral, en identifiant séparément la signature anthropique et la variabilité naturelle des paramètres du cycle du carbone. Pour cela, deux jeux de données des paramètres du système des carbonates ont été utilisés, acquis grâce aux programmes d'observations à long terme français : SURATLANT et OISO.

## 5.1 Principaux résultats

Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

### Dans le gyre subpolaire Nord-Atlantique

- La série SURATLANT a permis de composer les cycles saisonniers de  $A_T$ , DIC,  $fCO_2$ , pH,  $\Omega_{Ar/Ca}$  et  $\delta^{13}C_{DIC}$  servant à l'estimation des tendances décennales.
- Une diminution du pH ( $-0.0017 \text{ an}^{-1}$ ) et une augmentation de la  $fCO_2$  ( $+1.7 \mu\text{atm an}^{-1}$ ) ont été observées dans les eaux de surface du NASPG sur la période 1993-2017, principalement dus à l'augmentation du DIC associée à l'accumulation de carbone anthropique.
- Une variabilité significative de ces tendances sur des périodes plus courtes (4 à 10 ans) et en fonction de la saison a été mise en avant.
- Sur la courte période 1993-1997, une augmentation très rapide de  $fCO_2$  (jusqu'à  $+14 \mu\text{atm an}^{-1}$ ) a été observée en été, et entraînée par le réchauffement et l'augmentation du DIC dans les eaux de surface.
- Sur la période 2001-2007, des tendances similaires de  $fCO_2$  ont été retrouvées en été et en hiver. Cependant, aucune variation de la température n'a été observée. Ainsi, les *drivers* identifiés dans les changements de  $fCO_2$  sont l'augmentation du DIC et la diminution de  $A_T$ .
- Sur ces deux périodes, la diminution du pH est plus ou moins rapide selon les périodes et la saison considérée (de  $-0.0076$  à  $-0.0166 \text{ an}^{-1}$ ).
- En été, sur la période 2008-2017, les résultats sont différents. Le refroidissement des eaux de surface et l'augmentation de  $A_T$  conduisent à une diminution de la  $fCO_2$  (entre  $-2.3$  et  $-4.4 \mu\text{atm an}^{-1}$ ), ce qui suggère que le puits océanique de  $CO_2$  tend à augmenter sur cette période. Cela conduit également à une surprenante augmentation du pH (jusqu'à  $+0.0052 \text{ an}^{-1}$ ).
- Sur la période 2005-2019, les tendances de  $\delta^{13}C_{DIC}$  observées dans les eaux de surface semblent être plus rapides en été qu'en hiver (respectivement  $-0.027 \text{ ‰ an}^{-1}$  et  $-0.021 \text{ ‰ an}^{-1}$ ). Ces dernières sont associées à une augmentation du DIC également plus marquée en été.
- Les changements anthropiques estimés à partir de la méthode eMLR dans les eaux de surface du NASPG ont montré des signaux plus rapides en été pour l'effet Suess ( $-0.031 \text{ ‰ an}^{-1}$ ) que

d'accumulation du  $C_{\text{ant}}$  ( $+1.5 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{an}^{-1}$ ). Néanmoins, ces changements se rapprochent des tendances estimées à partir des observations en hiver.

- Ainsi, en hiver, les tendances de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  et de DIC sont principalement expliquées par l'accumulation de  $\text{CO}_2$  anthropique, alors qu'en été un autre processus naturel ou induit par le changement climatique pourrait aussi contribuer aux changements observés.
- Nos résultats suggèrent également que la tendance de  $C_{\text{ant}}$  estimées en subsurface (150-200m à partir des données GLODAPv2-2022) aurait accéléré sur la période 2005-2016 ( $+0.84 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{an}^{-1}$ ) par rapport à la précédente estimation ( $+0.6 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{an}^{-1}$ , 1993-2010, Leseurre et al., 2020).
- Enfin, en plus de l'accumulation de  $\text{CO}_2$  anthropique, l'évolution de l'absorption de  $\text{CO}_2$ , l'acidification des eaux de surface et l'effet Suess océanique présentent des variations pluriannuelles importantes qui ne sont pas clairement associées aux oscillations climatiques (NAO et AMO).

#### Dans le secteur Indien de l'océan Austral

- Les tendances de  $f\text{CO}_2$  et du pH dans les eaux de surface estimées en utilisant les couples de mesures  $f\text{CO}_2/A_{\text{T-S}}$  ou  $A_{\text{T}}/C_{\text{T}}$ , en continu ou en station, ont montré des résultats similaires.
- Sur la période estivale de 1998 à 2019, l'augmentation de  $f\text{CO}_2$  et la diminution du pH sont spatialement hétérogènes (allant de  $+1.0$  à  $+4.0 \mu\text{atm an}^{-1}$  et de  $-0.0015$  et  $-0.0043 \text{an}^{-1}$  respectivement).
- Au sud du front polaire dans les eaux HNLC, la tendance de  $f\text{CO}_2$  est proche de l'augmentation du  $\text{CO}_2$  atmosphérique ( $+2.0 \mu\text{atm an}^{-1}$ ) et la diminution du pH est en accord avec les tendances moyennes pour l'océan global (environ  $-0.0020 \text{an}^{-1}$ ). Ces tendances sont induites par un réchauffement des eaux de surface (jusqu'à  $+0.04^\circ\text{C an}^{-1}$ ) et l'accumulation de  $C_{\text{ant}}$  (de l'ordre de  $+0.6 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{an}^{-1}$ ).
- Dans la zone du front polaire HNLC, les tendances sont plus lentes ( $+1.3 \mu\text{atm an}^{-1}$  pour la  $f\text{CO}_2$  et  $-0.0013 \text{an}^{-1}$  pour le pH). En effet, l'augmentation de  $A_{\text{T}}$  ( $+0.4 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{an}^{-1}$ ) aurait limité l'impact de l'accumulation de  $C_{\text{ant}}$  pourtant plus importante qu'au sud du front Polaire (jusqu'à  $+1.1 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{an}^{-1}$ ).
- Dans les zones de *blooms* phytoplanctoniques autour des plateaux de Crozet et Kerguelen, les tendances de  $f\text{CO}_2$  et pH en été sont plus fortes que dans les zones HNLC sur cette période (entre  $+2.2$  et  $+4.0 \mu\text{atm an}^{-1}$ , et entre  $-0.0023$  et  $-0.0043 \text{an}^{-1}$  respectivement).
- Les tendances les plus fortes retrouvées au nord et au sud du front polaire dans les eaux fertilisées autour de Kerguelen, résultent d'un réchauffement significatif (jusqu'à  $+0.07^\circ\text{C an}^{-1}$ )

---

ainsi que de l'augmentation rapide de  $C_T$  qui n'est pas totalement expliquée par l'accumulation de  $C_{ant}$ .

- Sur la période 1998-2021, la tendance moyenne de  $\delta^{13}C_{DIC}$  observée dans les eaux de surface en été est de  $-0.011 \text{ ‰ an}^{-1}$  et est très proche de l'effet Suess océanique estimé à partir de la méthode eMLR ( $-0.012 \text{ ‰ an}^{-1}$ ), et qui est deux fois plus faible que la tendance observée dans le gaz carbonique atmosphérique.
- Le changement anthropique du DIC estimé à partir de la méthode eMLR en surface ( $+0.8 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1} \text{ an}^{-1}$ ) est en accord avec les tendances de  $C_{ant}$  estimées sous la couche de mélange estivale (en moyenne de  $+0.7 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1} \text{ an}^{-1}$ , Leseurre et al., 2022).
- Ainsi, ces résultats ont montré que la variabilité naturelle ou induite par le changement climatique n'était encore qu'un mécanisme très secondaire dans l'évolution décennale du système des carbonates dans cette région, au moins jusqu'en 2010. Après 2010, les données montrent une certaine stabilité de la  $fCO_2$  et du pH dans la POOZ, un signal qu'il faudra suivre et interpréter dans les prochaines années.

Les Tableaux 5.1 et 5.2 récapitulent les tendances observées de  $fCO_2$ , pH et  $\delta^{13}C_{DIC}$  ainsi que leurs *drivers*.

**Tableau 5.1.** Récapitulatif des tendances de  $fCO_2$  ( $\mu atm an^{-1}$ ) et pH ( $an^{-1}$ ) estimées dans les eaux de surface du NASPG (en hiver et en été) et de l’océan Indien Austral (en été) à partir d’observations. Les *drivers*, identifiés dans la dernière colonne, sont suivis d’un (+) s’ils vont dans le sens d’une accélération de la tendance ou d’un (-) s’ils ralentissent celle-ci.

| Saison         | Région      | Période   | Tendances                     |                  | Drivers  |
|----------------|-------------|-----------|-------------------------------|------------------|--|
|                |             |           | $fCO_2$ [ $\mu atm an^{-1}$ ] | pH [ $an^{-1}$ ] |  |
| NASPG          | [50-63°N]   | 1993-2017 | +1.6 ± 0.2                    | -0.0016 ± 0.0002 | $\nearrow DIC^+$                               |
|                |             | 2008-2017 | +2.5 ± 0.7                    | -0.0024 ± 0.0008 | $\nearrow DIC^+$                               |
|                | [54-63°N]   | 2001-2007 | +7.2 ± 0.7                    | -0.0076 ± 0.0007 | $\nearrow DIC^+ \searrow A_T^+$                |
|                |             | 2008-2017 | +0.9 ± 0.3                    | -0.0009 ± 0.0004 | $\nearrow DIC^+ \searrow SST^- \nearrow A_T^-$ |
| NASPG          | [50-54°N]   | 1993-2017 | +1.6 ± 0.1                    | -0.0018 ± 0.0001 | $\nearrow DIC^+ \nearrow SST^+ \nearrow A_T^-$ |
|                |             | 1993-1997 | +12.2 ± 1.0                   | -0.0146 ± 0.0015 | $\nearrow DIC^+$                               |
|                | [54-63°N]   | 2001-2007 | +8.4 ± 0.6                    | -0.0166 ± 0.0010 | $\nearrow DIC^+ \searrow A_T^+$                |
|                |             | 2008-2017 | -4.4 ± 0.3                    | +0.0052 ± 0.0004 | $\searrow DIC^- \searrow SST^- \nearrow A_T^-$ |
| Indien Austral | [PFZ HNLC]  | 1993-1997 | +14.1 ± 0.8                   | -0.0166 ± 0.0010 | $\nearrow DIC^+ \nearrow SST^+$                |
|                |             | 2001-2007 | +11.8 ± 0.4                   | -0.0133 ± 0.0005 | $\nearrow DIC^+ \searrow A_T^+$                |
|                | [POOZ HNLC] | 2008-2017 | -2.3 ± 0.2                    | +0.0026 ± 0.0003 | $\nearrow DIC^+ \searrow SST^- \nearrow A_T^-$ |
|                |             | 1998-2019 | +1.8 ± 0.2                    | -0.0018 ± 0.0002 | $\nearrow DIC^+ \nearrow A_T^-$                |
| Indien Austral | [bloom O6]  | 1998-2019 | +2.0 ± 0.3                    | -0.0020 ± 0.0004 | $\nearrow DIC^+ \nearrow SST^+$                |
|                |             | 1999-2019 | +2.2 ± 0.8                    | -0.0023 ± 0.0008 | $\nearrow DIC^+$                               |
|                | [bloom A3]  | 2005-2019 | +3.2 ± 0.7                    | -0.0039 ± 0.0008 | $\nearrow DIC^+ \nearrow SST^+$                |
|                | [bloom O12] | 2000-2019 | +4.0 ± 1.4                    | -0.0043 ± 0.0016 | $\nearrow DIC^+ \nearrow SST^+$                |

**Tableau 5.2.** Récapitulatif des tendances de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  ( $\text{‰ an}^{-1}$ ) estimées dans les eaux de surface du NASPG (en hiver et en été) et de l’océan Indien Austral (en été) direction à partir des observations (obs.) ou en utilisant la méthode eMLR. Les *drivers*, identifiés dans la dernière colonne, sont suivis d’un (+) s’ils vont dans le sens d’une accélération de la tendance ou d’un (–) s’ils ralentissent celle-ci.

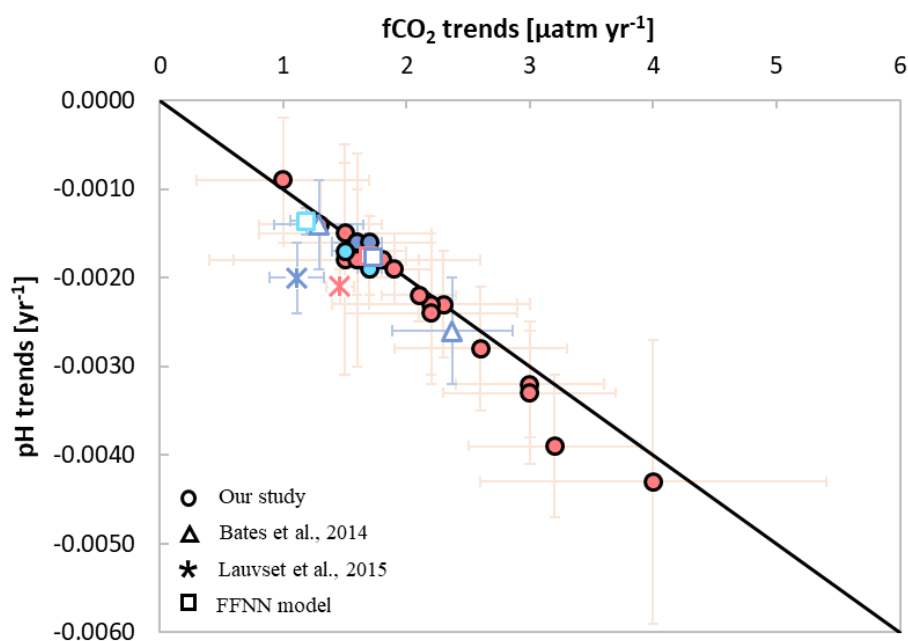
|                   | Saison         | Région    | Méthode | Période   | $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ [ $\text{‰ an}^{-1}$ ] | <i>Drivers</i>                           |
|-------------------|----------------|-----------|---------|-----------|---|--|
| NASPG             | Hiver Boréal   | [50-63°N] | obs.    | 2006-2018 | $-0.021 \pm 0.004$  |  |
|                   |                | [54-63°N] | obs.    | 2006-2018 | $-0.021 \pm 0.008$  | $\nearrow \text{C}_{\text{ant}}^+$       |
|                   |                |           | eMLR    | 2006/2018 | $-0.023 \pm 0.004$  |  |
| NASPG             | Été Boréal     | [50-63°N] | obs.    | 2005-2019 | $-0.024 \pm 0.010$  |  |
|                   |                | [54-63°N] | obs.    | 2005-2019 | $-0.027 \pm 0.009$  | $\nearrow \text{C}_{\text{ant}}^+ + [?]$ |
|                   |                |           | eMLR    | 2005/2018 | $-0.031 \pm 0.009$  |  |
| Indien<br>Austral | Été<br>Austral | [sud SAF] | obs.    | 1998-2021 | $-0.011 \pm 0.006$  | $\nearrow \text{C}_{\text{ant}}^+$       |
|                   |                |           | eMLR    | 1999/2020 | $-0.012 \pm 0.004$  |  |

## 5.2 Synthèse

Les océans Atlantique Nord et Austral sont deux régions importantes pour l’évolution du climat de la Terre. En effet, la majorité du carbone anthropique pénètre dans les eaux de surface de l’Atlantique Nord (~25%) et dans les eaux de surface de l’océan Austral (~40%) (Sabine et al., 2004; Khatiwala et al., 2013; DeVries, 2014; Frölicher et al., 2015; Gruber et al., 2019c). Cependant, il a été clairement établi que ces puits de carbone présentent des variations substantielles dans le temps (Landschützer et al., 2016) résultant en d’importantes incertitudes sur leurs estimations (Wanninkhof et al., 2013; McKinley et al., 2017). Le NASPG est caractérisé par l’un des *blooms* phytoplanctoniques les plus productifs de l’océan global. En revanche, l’océan Austral est la plus vaste région HNLC où le développement phytoplanctonique est limité, si ce n’est aux abords des îles subantarctiques où la fertilisation naturelle en fer alimente les *blooms* phytoplanctoniques (e.g., Kerguelen et Crozet dans le secteur Indien).

Mon étude de ces deux régions contrastées a montré une augmentation de la  $f\text{CO}_2$  et une diminution du pH (1993-2017 dans le NASPG et 1998-2019 dans l’Indien Austral). Toutefois selon la saison ou sur de plus courtes périodes, les résultats peuvent être différents (Table 5.1).

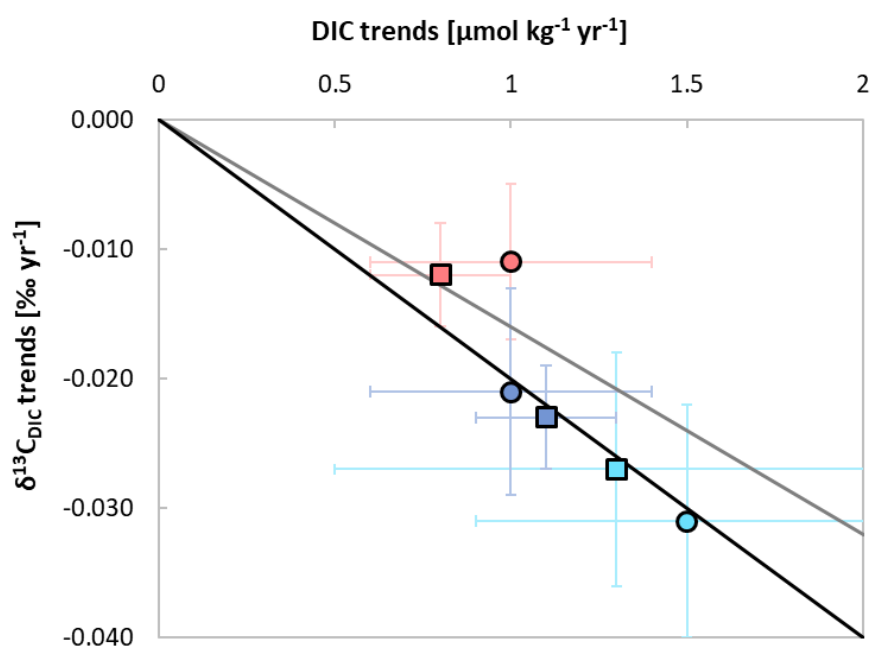
En hiver, les tendances à long terme sont proches de celle de l'océan global (Fig. 5.1) et sont majoritairement expliquées par l'accumulation de  $C_{\text{ant}}$  (eaux de surface hivernale du NASPG ou dans les Eaux d'Hiver de l'Indien Austral). Mais récemment (2008-2017) dans le NASPG, l'influence du refroidissement des eaux de surface a provoqué un ralentissement des tendances de  $f\text{CO}_2$  et pH, ce qui n'est pas visible pour les Eaux d'Hiver (présentent sous la couche de mélange estivale) de l'Indien Austral.



**Figure 5.1.** Relation liant l'évolution temporelle du pH ( $\text{an}^{-1}$ ) et de la  $f\text{CO}_2$  ( $\mu\text{atm an}^{-1}$ ) dans les eaux de surface des océans Atlantique Nord (NA, en bleu) et Indien Austral (IA, en rose). Les tendances issues de cette étude sont représentées par des ronds rose (IA, en été), bleu clair (NA, en été) et bleu foncé (NA, en hiver). Les triangles correspondent aux tendances de trois stations de séries temporelles de mesures de  $\text{CO}_2$  dans l'Atlantique Nord (Irminger Sea (1982-2005), BATS (1984-2012) et Iceland Sea (1985-2010) ; Bates et al., 2014). Les croix représentent les tendances des deux vastes régions subpolaires océaniques saisonnièrement stratifiées de l'Atlantique Nord (1993-2011) et de l'Austral (1984-2011 ; Lauvset et al., 2015). Les carrés correspondent aux tendances issues du modèle de reconstruction FFNN (Chau et al., 2022). La droite noire représente la relation moyenne entre les tendances de pH et de  $f\text{CO}_2$  des eaux de surface de l'océan global ( $-0.002 \text{ an}^{-1}$  et  $+2.0 \mu\text{atm an}^{-1}$ ).

En été, dans les régions productives (dans le NASPG, ainsi qu'au voisinage des îles Crozet et Kerguelen) qui stimulent la pompe biologique de carbone, les tendances à long terme sont plus contrastées (Fig. 5.1). En effet dans le NASPG, l'augmentation de la  $f\text{CO}_2$  et la diminution du pH sont proches de ce qui est observé dans les eaux HNLC de l'Indien Austral. Dans les deux cas, les *drivers* sont similaires (e.g.,

augmentation du  $C_{\text{ant}}$ , réchauffement des eaux de surface). En revanche, pour des périodes plus courtes dans le NASPG (1993-1997, 2001-2007), les tendances sont bien plus rapides qu'aux abords des plateaux de Crozet et Kerguelen. Cela m'a permis de mettre en évidence une difficulté à estimer des tendances en été en raison de la variabilité temporelle et spatiale de la productivité (e.g., notamment liée à la structure des communautés phytoplanctonique ou à la dynamique des *blooms* par rapport à l'échantillonnage). Enfin, nos résultats ont également montré une diminution de la  $f\text{CO}_2$  et une augmentation du pH au cours des années plus récentes (2008-2017) dans le NASPG et une certaine stabilité des paramètres dans le secteur Indien Austral (2010-2019). Alors que dans le NASPG, ce changement est relié à la fois à un refroidissement des eaux et à une augmentation rapide de  $A_T$ , dans le secteur Indien Austral aucune explication claire n'a pour l'instant été trouvée.



**Figure 5.2.** Relation liant l'évolution temporelle du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  ( $\text{‰ an}^{-1}$ ) et du DIC ( $\mu\text{mol kg}^{-1} \text{an}^{-1}$ ) dans les eaux de surface des océans Atlantique Nord (en été - bleu clair ; en hiver - bleu foncé) et Indien Austral (en été - rose). Les tendances issues des séries d'observations sont représentées par des ronds et les changements anthropiques correspondants à l'effet Suess océanique et à l'augmentation de DIC anthropique sont représentés par les carrés. La droite noire représente la relation moyenne entre les tendances de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  et du DIC dans les eaux de surface de l'océan global ( $-0.02 \text{‰ an}^{-1}$  et  $+1.0 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{an}^{-1}$ ). La droite grise correspond au ratio  $-0.016 \text{‰} (\mu\text{mol kg}^{-1})^{-1}$  de Heimann and Maier-Reimer (1996).

L'effet Suess océanique et le changement anthropique du DIC dans les eaux de surface ont été évalués dans le NASPG et l'Indien Austral (Fig. 5.2). Ces signaux ont été estimés à partir d'un modèle de



régression linéaire multiple étendue déduit de la comparaison entre les mesures de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  ou de DIC sur deux périodes espacées d'environ 20 ans. Utiliser la eMLR dans les eaux de surface est peu commun, car le domaine d'application des paramètres biogéochimiques comme prédicteurs est réduit (impossibilité d'utiliser l'oxygène ou l'AOU en raison des échanges air-mer, par exemple). Finalement, dans les deux régions, j'ai obtenu les meilleurs résultats en utilisant deux paramètres prédictifs (température et phosphates ou température et nitrates). Cette étude a alors montré que les tendances de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  observées sont seulement expliquées par l'effet Suess en hiver dans le NASPG et en été dans l'Indien Austral. En revanche, en été dans le NASPG un mécanisme naturel ou induit par le changement climatique pourrait également contribuer (Table 5.2). D'autre part, la relation entre l'effet Suess océanique et l'accumulation de carbone anthropique en été est proche dans ces deux régions ( $-0.016\text{‰}$  ( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ )<sup>-1</sup> dans le NASPG entre 2005 et 2018, et  $-0.020\text{‰}$  ( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ )<sup>-1</sup> dans l'Indien Austral entre 1999 et 2020).

Pour résumer, cette thèse a permis de mettre en avant une évolution à long terme des paramètres du système des carbonates contrôlée majoritairement par l'augmentation du  $C_{\text{ant}}$ . Des tendances à l'augmentation de  $A_{\text{T}}$  ont également été observées dans chacune des deux régions d'étude. Cela limite en partie l'acidification des eaux par rapport à ce que prévoit l'augmentation de  $C_{\text{T}}$  (ou de  $C_{\text{ant}}$ ). À l'inverse, des tendances à la diminution de  $A_{\text{T}}$  sont également observées dans l'Atlantique Nord et sont responsables des tendances de  $f\text{CO}_2$  et pH plus rapides observées sur de courtes périodes (1993-1997 et 2001-2007). Des périodes de réchauffement et de refroidissement ont aussi modulé les tendances de  $f\text{CO}_2$  et pH dans l'Atlantique Nord, ainsi qu'une tendance au réchauffement observée dans certaines zones de l'Indien Austral.

### 5.3 Perspectives

#### Valider les modèles de prédiction climatique

Les séries d'observations SURATLANT et OISO permettent d'apporter des informations sur les cycles saisonniers et les tendances des paramètres du système des carbonates (e.g.,  $A_{\text{T}}$ , DIC,  $f\text{CO}_2$ , pH,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ). Ces données servent à la quantification des flux air-mer de  $\text{CO}_2$  à l'échelle globale à partir d'apprentissage de *machine learning* (e.g., Bennington et al., 2022; Zeng et al., 2022) ou encore de comparaison avec des modèles qui étudient l'interaction entre le cycle du carbone et le changement climatique (e.g., CMIP6, Jing et al. (2022) pour l'Atlantique Nord). L'étude de Fu et al. (2022) a mis en avant une sous-estimation de l'accumulation de  $\text{CO}_2$  anthropique dans les modèles CMIP5 et CMIP6, ce qui montre également l'importance du couplage données *in-situ* / modèles pour estimer l'évolution future du stockage de  $\text{CO}_2$  dans l'océan. D'autres études estiment les flux air-mer de  $\text{CO}_2$  à partir de reconstructions basées sur l'ensemble des données de  $f\text{CO}_2$  (SOCAT, e.g., Chau et al., 2022). Gregor

and Gruber (2020, 2021) ont créé un ensemble de données de pH destiné à l'étude des variations saisonnières et décennales de l'acidification des océans à partir de l'ensemble OceanSODA-ETHZ, qui extrapole dans le temps et dans l'espace les données de  $f\text{CO}_2$  (SOCAT) et d' $A_T$  (GLODAP). Enfin, l'important effort de mesure de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  réalisé durant cette thèse, permettra de valider la nouvelle génération de modèle  $^{13}\text{C}$  océanique (e.g., Claret et al., 2021).

Estimer l'évolution du puits de carbone océanique et réduire les incertitudes des modèles de prévision climatique représente un challenge pour la communauté scientifique. Travailler en étroite collaboration entre observateurs et modélisateurs est devenu indispensable. Pour cela il est important de maintenir les observations à long terme dans les régions où l'absorption océanique du  $\text{CO}_2$  atmosphérique (e.g., les océans Atlantique Nord et Austral) est importante afin de surveiller les propriétés du système des carbonates au cours des prochaines décennies. Cela permettra d'affiner l'évolution de l'acidification future et de quantifier son impact sur la biodiversité marines. En effet, l'acidification des océans détruit les espèces calcaires, comme les récifs coralliens, qui constituent un habitat pour de nombreuses espèces marines.

### Etendre les mesures

Dans une prochaine étude, nos observations dans le NASPG pourront être complétées par les observations OVIDE présentant un échantillonnage dans la colonne d'eau. Cela permettra de poursuivre les premières études réalisées sur le  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  (e.g. thèse de V. Racapé, 2013 ; stage de S. Deglaire, 2022).

Les données des campagnes OISO pourront également être complétées par les mesures de la bouée dérivante CARIOCA qui est passée au sud de Kerguelen en septembre 2022. Cette bouée a été larguée en mer de Weddell en janvier 2022 et mesure les paramètres suivants : la température, la salinité, la  $f\text{CO}_2$ , la fluorescence et la concentration en  $\text{O}_2$ . Au LOCEAN, une étudiante en thèse, Kirtana Naëck, sous la direction de Jacqueline Boutin, a déjà commencé à étudier les données de flux air-mer de  $\text{CO}_2$  à partir de la bouée CARIOCA (stage K. Naëck, 2022). Il serait intéressant de poursuivre le largage de bouées autonomes qui mesure la  $f\text{CO}_2$  dans le secteur Indien de l'océan Austral, notamment au niveau des stations OISO (e.g., O10 au sud du plateau de Kerguelen et O11 à  $56.5^\circ\text{S}$ ), pour compléter les mesures des flotteurs BGC-Argo (voir paragraphe suivant) déjà présent dans la région.

Il serait intéressant de coupler et comparer nos résultats avec les sorties des réseaux de neurones qui reproduisent l' $A_T$ , le DIC, le pH et la  $f\text{CO}_2$  à partir de données de température, salinité, concentration en oxygène et la géolocalisation. Le réseau de neurones CANYON-B couplé à CONTENT (Bittig et al., 2018) entraîné à partir de GLODAPv2 (Key et al., 2015; Olsen et al., 2016), combine et affine les quatre variables du système des carbonates (CONTENT) pour qu'elles soient les plus cohérentes avec la chimie des carbonates ainsi que les macronutriments (CANYON-B) en prenant en compte les liens qui peuvent

exister entre ces différents paramètres. La méthode la plus récente, ESPER, développé par Carter et al. (2021) permet la prédiction des paramètres du système des carbonates et des macronutriments en considérant que tous les paramètres sont indépendants les uns des autres. ESPER est entraîné avec GLODAPv2.2020 (Olsen et al., 2020), qui contient les campagnes plus récentes. Avec la version récente de GLODAPv2.2022 (Lauvset et al., 2022), il est probable qu'une mise à jour sera produite. Notons que l'évolution à long terme des propriétés n'est pas forcément prise en compte dans ces différents produits issus de réseaux neuronaux.

Cette approche pourrait se baser sur les mesures des flotteurs profileurs Biogéochimique-Argo (BGC-Argo). En effet, dans les années 2000 ont été ajoutés des capteurs d'oxygène dissous (Körtzinger et al., 2004; Riser and Johnson, 2008) et bio-optiques (Johnson et al., 2009; Claustre et al., 2010) sur les flotteurs Argo. Depuis 2016, le programme BGC-Argo (Johnson and Claustre, 2016) a aussi permis de mesurer, en plus de la température et la salinité, la concentration en chlorophylle a, les particules en suspension, l'éclairement descendant, les nitrates, l'oxygène dissous et le pH (Roemmich et al., 2019). Ces mesures, couplées aux réseaux de neurones, permettront d'étendre notre compréhension de mécanismes jusqu'alors inaccessibles à partir des seules mesures réalisées à bord de campagnes océanographiques ponctuelles (Claustre et al., 2020). Notons que le nombre de flotteurs BGC-Argo équipés de capteur d'oxygène disponibles dans le secteur Indien de l'océan Austral est bien plus faible que dans l'Atlantique Nord. Les flotteurs équipés de capteur pH sont encore peu nombreux (5 encore actifs près de Crozet et Kerguelen et une dizaine dans le NASPG ; <https://fleetmonitoring.euro-argo.eu/dashboard>, consulté le 17 octobre 2022). Notons qu'il existe cependant un doute sur la qualité des données pH en surface issus des flotteurs. Des comparaisons ont été effectuées dans le passage de Drake suggérant qu'il existe une différence systématique entre la reconstruction de la  $f\text{CO}_2$  à partir des mesures pH des flotteurs et les observations *in situ* de  $f\text{CO}_2$  (~11  $\mu\text{atm}$ ). Dans l'océan Austral depuis 2004, le programme MEOP (*Marine Mammals Exploring the Oceans Pole to Pole*) a équipé les éléphants de mer de capteurs de température, salinité, fluorescence, permettant d'acquérir ces données sur la colonne d'eau, lors de leurs voyages en mer notamment autour de Kerguelen (<https://www.meop.net/database/>, consulté le 15 octobre 2022). Ces données pourront compléter celles des flotteurs BGC-Argo dans la région.

### Limitations

Il est important de souligner que ce qui est appelé NASPG dans cette thèse, ne couvre qu'une partie du gyre subpolaire Nord-Atlantique. La localisation des observations SURATLANT caractérise plutôt la partie centrale-ouest du gyre. La structure spatiale du gyre subpolaire et ses connections avec le gyre subtropicale ont été variables dans le temps. En effet, la période de fort contact du gyre subpolaire avec le gyre subtropical dans les années 2000 contraste avec un refroidissement des eaux après 2010. Cela se

caractérise par un moindre renouvellement des eaux dans l'intérieur du gyre subpolaire par le gyre subtropicale. En 2015-2016, une plus forte extension vers l'est du gyre subpolaire a été observée, pouvant être associée à une entrée d'eau du courant du Labrador dans le sud du gyre (Holliday et al., 2020). Ces deux événements étaient associés à une diminution de la salinité de surface visible à l'est de la ride de Reykjanes à partir de 2017 (Biló et al., 2022 ; qui ont mis en évidence la *Great Salinity Anomaly of the 2010s*).

Les analyses réalisées durant cette thèse ont utilisé le plus de données qualifiées disponibles sur les deux séries d'observations depuis 1993 ou 1998. Le jeu de données SURATLANT présente une couverture spatiale limitée et n'a pas d'observations au-delà de la surface, couvrant ainsi qu'une partie du NASPG. Cependant, il existe une bonne résolution saisonnière permettant d'avoir des informations sur l'évolution des paramètres du système des carbonates en été et en hiver (Leseurre et al., 2020). Notons qu'il existe des mesures de  $f\text{CO}_2$  (NOAA AOML), souvent effectuées sur les mêmes navires mais avec une couverture temporelle moindre. Il serait tout de même intéressant de les utiliser dans une prochaine étude, couplés à nos calculs de  $f\text{CO}_2$ . Le jeu de données OISO possède une bonne couverture spatiale, des observations en subsurface, mais finalement le nombre d'observations est assez restreint en particulier pour le  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  (qui ne présente pas une bonne couverture temporelle en subsurface, ni une bonne résolution verticale). De plus, les observations OISO sont essentiellement réalisées en été (à quelques exceptions). Ainsi, sans pouvoir avoir une vision annuelle complète dans la région, les flux annuels ne peuvent pas être estimés, rendant difficile l'identification d'un potentiel lien avec des variabilités climatiques telles que la SAM.

Ces deux séries d'observations possèdent des mesures d' $A_T$  qui ont montrées des changements significatifs. Ce résultat, assez original, est difficile à interpréter en raison du manque d'informations sur les organismes calcifiants et les variations de production primaire ou de reminéralisation associées à ces derniers. Néanmoins, une première étude réalisée lors de mon stage de master 1 dans le secteur Indien de l'océan Austral (stage de C. Leseurre, 2017) a révélé une diminution de la concentration en carbone inorganique particulaire (données satellites, période 1998-2017). Cela pourrait mettre en évidence une diminution de la calcification dans la région, qui nécessiterait une étude plus approfondie. Ces informations, importantes, permettront d'ajouter une contrainte dans les modèles de reconstruction (par exemple de la  $f\text{CO}_2$  à partir des données BGC-Argo) utilisant le plus souvent des relations  $A_T/S$  qui ne prennent pas forcément en compte la variabilité induite par l'activité biologique.



## Bibliographie

- Ardyna, M., Lacour, L., Sergi, S., d'Ovidio, F., Sallée, J.-B., Rembauville, M., et al. (2019). Hydrothermal vents trigger massive phytoplankton blooms in the Southern Ocean. *Nat. Commun.* 10, 2451. doi: 10.1038/s41467-019-09973-6.
- Auger, M., Morrow, R., Kestenare, E., Sallée, J.-B., and Cowley, R. (2021). Southern Ocean in-situ temperature trends over 25 years emerge from interannual variability. *Nat. Commun.* 12, 514. doi: 10.1038/s41467-020-20781-1.
- Bakker, D. C. E., Nielsdóttir, M. C., Morris, P. J., Venables, H. J., and Watson, A. J. (2007). The island mass effect and biological carbon uptake for the subantarctic Crozet Archipelago. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 54, 2174–2190. doi: 10.1016/j.dsr2.2007.06.009.
- Bakker, D. C. E., Pfeil, B., Landa, C. S., Metzl, N., O'Brien, K. M., Olsen, A., et al. (2016). A multi-decade record of high-quality fCO<sub>2</sub> data in version 3 of the Surface Ocean CO<sub>2</sub> Atlas (SOCAT). *Earth Syst. Sci. Data* 8, 383–413. doi: <https://doi.org/10.5194/essd-8-383-2016>.
- Bakker, D. C. E. et al.: Surface Ocean CO<sub>2</sub> Atlas Database Version 2020 (SOCATv2020) (NCEI Accession 0210711). NOAA National Centers for Environmental Information. Dataset. <https://doi.org/10.25921/4xkx.ss49>, 2020. [Last Access 23/09/2020].
- Bakker, D. C. E. et al.: Surface Ocean CO<sub>2</sub> Atlas Database Version 2021 (SOCATv2021) (NCEI Accession 0235360). NOAA National Centers for Environmental Information. Dataset. <https://www.ncei.noaa.gov/archive/accession/0235360>. [Last Access 14/12/2021].
- Balch, W. M., Bates, N. R., Lam, P. J., Twining, B. S., Rosengard, S. Z., Bowler, B. C., et al. (2016). Factors regulating the Great Calcite Belt in the Southern Ocean and its biogeochemical significance. *Glob. Biogeochem. Cycles* 30, 1124–1144. doi: 10.1002/2016GB005414.
- Bates, N., Astor, Y., Church, M., Currie, K., Dore, J., Gonaález-Dávila, M., et al. (2014). A Time-Series View of Changing Ocean Chemistry Due to Ocean Uptake of Anthropogenic CO<sub>2</sub> and Ocean Acidification. *Oceanography* 27, 126–141. doi: 10.5670/oceanog.2014.16.
- Beaugrand, G., McQuatters-Gollop, A., Edwards, M., and Goberville, E. (2013). Long-term responses of North Atlantic calcifying plankton to climate change. *Nat. Clim. Change* 3, 263–267. doi: 10.1038/nclimate1753.
- Becker, M., Steinhoff, T., and Körtzinger, A. (2018). A Detailed View on the Seasonality of Stable Carbon Isotopes Across the North Atlantic. *Glob. Biogeochem. Cycles* 32, 1406–1419. doi: 10.1029/2018GB005905.
- Belkin, I. M., and Gordon, A. L. (1996). Southern Ocean fronts from the Greenwich meridian to Tasmania. *J. Geophys. Res. Oceans* 101, 3675–3696. doi: 10.1029/95JC02750.
- Bennington, V., Galjanic, T., and McKinley, G. A. (2022). Explicit Physical Knowledge in Machine Learning for Ocean Carbon Flux Reconstruction: The pCO<sub>2</sub>-Residual Method. *J. Adv. Model. Earth Syst.* 14, e2021MS002960. doi: 10.1029/2021MS002960.
- Benson, B. B., and Krause, D. (1980). The concentration and isotopic fractionation of gases dissolved in freshwater in equilibrium with the atmosphere. 1. Oxygen. *Limnol. Oceanogr.* 25, 662–671. doi: 10.4319/lo.1980.25.4.0662.

- Biló, T. C., Straneo, F., Holte, J., and Le Bras, I. a.-A. (2022). Arrival of New Great Salinity Anomaly Weakens Convection in the Irminger Sea. *Geophys. Res. Lett.* 49, e2022GL098857. doi: 10.1029/2022GL098857.
- Bindoff, N., Willebrand, J., Artale, V., Cazenave, A., Gregory, J., Gulev, S., et al. (2007). Observations: oceanic climate and sea level. *Clim. Change 2007 Phys. Sci. Basis*, 385–432.
- Bittig, H. C., Steinhoff, T., Claustre, H., Fiedler, B., Williams, N. L., Sauzède, R., et al. (2018). An Alternative to Static Climatologies: Robust Estimation of Open Ocean CO<sub>2</sub> Variables and Nutrient Concentrations From T, S, and O<sub>2</sub> Data Using Bayesian Neural Networks. *Front. Mar. Sci.* 5. Available at: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmars.2018.00328> [Accessed October 15, 2022].
- Blain, S., Quéguiner, B., Armand, L., Belviso, S., Bombled, B., Bopp, L., et al. (2007). Effect of natural iron fertilization on carbon sequestration in the Southern Ocean. *Nature* 446, 1070–1074. doi: 10.1038/nature05700.
- Blain, S., Quéguiner, B., and Trull, T. (2008). The natural iron fertilization experiment KEOPS (KErguelen Ocean and Plateau compared Study): An overview. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 55, 559–565. doi: 10.1016/j.dsr.2008.01.002.
- Bolaños, L. M., Karp-Boss, L., Choi, C. J., Worden, A. Z., Graff, J. R., Haëntjens, N., et al. (2020). Small phytoplankton dominate western North Atlantic biomass. *ISME J.* 14, 1663–1674. doi: 10.1038/s41396-020-0636-0.
- Bopp, L., Resplandy, L., Orr, J. C., Doney, S. C., Dunne, J. P., Gehlen, M., et al. (2013). Multiple stressors of ocean ecosystems in the 21st century: projections with CMIP5 models. *Biogeosciences* 10, 6225–6245. doi: 10.5194/bg-10-6225-2013.
- Borges, A. V., Tilbrook, B., Metzl, N., Lenton, A., and Delille, B. (2008). Inter-annual variability of the carbon dioxide oceanic sink south of Tasmania. *Biogeosciences* 5, 141–155. doi: 10.5194/bg-5-141-2008.
- Borrione, I., and Schlitzer, R. (2013). Distribution and recurrence of phytoplankton blooms around South Georgia, Southern Ocean. *Biogeosciences* 10, 217–231. doi: 10.5194/bg-10-217-2013.
- Boyd, P. W., and Brown, C. J. (2015). Modes of interactions between environmental drivers and marine biota. *Front. Mar. Sci.* 2. Available at: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmars.2015.00009> [Accessed August 10, 2022].
- Boyd, P. W., Dillingham, P. W., McGraw, C. M., Armstrong, E. A., Cornwall, C. E., Feng, Y. -y, et al. (2016). Physiological responses of a Southern Ocean diatom to complex future ocean conditions. *Nat. Clim. Change* 6, 207–213. doi: 10.1038/nclimate2811.
- Brand, W. A., Coplen, T. B., Vogl, J., Rosner, M., and Prohaska, T. (2014). Assessment of international reference materials for isotope-ratio analysis (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 86, 425–467. doi: 10.1515/pac-2013-1023.
- Brandon, M., Goyet, C., Touratier, F., Lefèvre, N., Kestenare, E., and Morrow, R. (2022). Spatial and temporal variability of the physical, carbonate and CO<sub>2</sub> properties in the Southern Ocean surface waters during austral summer (2005-2019). *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.* 187, 103836. doi: 10.1016/j.dsr.2022.103836.
- Breeden, M. L., and McKinley, G. A. (2016). Climate impacts on multidecadal pCO<sub>2</sub> variability in the North Atlantic: 1948–2009. *Biogeosciences* 13, 3387–3396. doi: 10.5194/bg-13-3387-2016.

- Brewer, P. G. (1978). Direct observation of the oceanic CO<sub>2</sub> increase. *Geophys. Res. Lett.* 5, 997–1000. doi: 10.1029/GL005i012p00997.
- Broecker, W. S., and Peng, T.-H. (1974). Gas exchange rates between air and sea. *Tellus* 26, 21–35. doi: 10.3402/tellusa.v26i1-2.9733.
- Broullón, D., Pérez, F. F., Velo, A., Hoppema, M., Olsen, A., Takahashi, T., et al. (2020). A global monthly climatology of oceanic total dissolved inorganic carbon: a neural network approach. *Earth Syst. Sci. Data* 12, 1725–1743. doi: 10.5194/essd-12-1725-2020.
- Brown, C. W., and Yoder, J. A. (1994). Distribution pattern of coccolithophorid blooms in the western North Atlantic Ocean. *Cont. Shelf Res.* 14, 175–197. doi: 10.1016/0278-4343(94)90012-4.
- Brown, M. S., Munro, D. R., Feehan, C. J., Sweeney, C., Ducklow, H. W., and Schofield, O. M. (2019). Enhanced oceanic CO<sub>2</sub> uptake along the rapidly changing West Antarctic Peninsula. *Nat. Clim. Change* 9, 678–683. doi: 10.1038/s41558-019-0552-3.
- Buesseler, K. O., and Boyd, P. W. (2009). Shedding light on processes that control particle export and flux attenuation in the twilight zone of the open ocean. *Limnol. Oceanogr.* 54, 1210–1232. doi: 10.4319/lo.2009.54.4.1210.
- Bushinsky, S. M., Landschützer, P., Rödenbeck, C., Gray, A. R., Baker, D., Mazloff, M. R., et al. (2019). Reassessing Southern Ocean Air-Sea CO<sub>2</sub> Flux Estimates With the Addition of Biogeochemical Float Observations. *Glob. Biogeochem. Cycles* 33, 1370–1388. doi: 10.1029/2019GB006176.
- Cai, W., and Cowan, T. (2007). Trends in Southern Hemisphere Circulation in IPCC AR4 Models over 1950–99: Ozone Depletion versus Greenhouse Forcing. *J. Clim.* 20, 681–693. doi: 10.1175/JCLI4028.1.
- Canadell, J. G., P. M. S. Monteiro, M. H. Costa, L. Cotrim da Cunha, P. M. Cox, A. V. Eliseev, S. Henson, M. Ishii, S. Jaccard, C. Koven, A. Lohila, P. K. Patra, S. Piao, J. Rogelj, S. Syampungani, S. Zaehle, K. Zickfeld, (2021). Global Carbon and other Biogeochemical Cycles and Feedbacks Supplementary Material. In: *Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Masson-Delmotte, V., P. Zhai, A. Pirani, S. L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, L. Goldfarb, M. I. Gomis, M. Huang, K. Leitzell, E. Lonnoy, J.B.R. Matthews, T. K. Maycock, T. Waterfield, O. Yelekçi, R. Yu and B. Zhou (eds.)]. Available from <https://ipcc.ch/static/ar6/wg1.9>.
- Carpenter, J. H. (1965). The Accuracy of the Winkler Method for Dissolved Oxygen Analysis. *Limnol. Oceanogr.* 10, 135–140. doi: 10.4319/lo.1965.10.1.0135.
- Carter, B. R., Bittig, H. C., Fassbender, A. J., Sharp, J. D., Takeshita, Y., Xu, Y.-Y., et al. (2021). New and updated global empirical seawater property estimation routines. *Limnol. Oceanogr. Methods* 19, 785–809. doi: 10.1002/lom3.10461.
- Chafik, L., Nilsen, J. E. Ø., Dangendorf, S., Reverdin, G., and Frederikse, T. (2019). North Atlantic Ocean Circulation and Decadal Sea Level Change During the Altimetry Era. *Sci. Rep.* 9, 1–9. doi: 10.1038/s41598-018-37603-6.
- Chafik, L., Rossby, T., and Schrum, C. (2014). On the spatial structure and temporal variability of poleward transport between Scotland and Greenland. *J. Geophys. Res. Oceans* 119, 824–841. doi: 10.1002/2013JC009287.



- Chau, T. T. T., Gehlen, M., and Chevallier, F. (2020). QUALITY INFORMATION DOCUMENT for Global Ocean Surface Carbon Product MULTIOBS\_GLO\_BIO\_CARBON\_SURFACE\_REP\_015\_008. Le Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement Available at: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-02957656> [Accessed October 17, 2022].
- Chau, T. T. T., Gehlen, M., and Chevallier, F. (2022). A seamless ensemble-based reconstruction of surface ocean pCO<sub>2</sub> and air–sea CO<sub>2</sub> fluxes over the global coastal and open oceans. *Biogeosciences* 19, 1087–1109. doi: 10.5194/bg-19-1087-2022.
- Chen, C.-T. A. (1982). On the distribution of anthropogenic CO<sub>2</sub> in the Atlantic and Southern oceans. *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.* 29, 563–580. doi: 10.1016/0198-0149(82)90076-0.
- Chen, C.-T. A. (1993). The oceanic anthropogenic CO<sub>2</sub> sink. *Chemosphere* 27, 1041–1064. doi: 10.1016/0045-6535(93)90067-F.
- Chen, G.-T., and Millero, F. J. (1979). Gradual increase of oceanic CO<sub>2</sub>. *Nature* 277, 205. doi: 10.1038/277205a0.
- Cheng, L., Normandeau, C., Cai, W. J., Wallace, D. W. R. (2021). Shipboard measurement of DIC and δ<sup>13</sup>C-DIC on discrete seawater samples using Cavity Ring-Down Spectroscopy: system testing and performance during three research cruises in the North Atlantic. *Draft*.
- Chipman, D. W., Marra, J., and Takahashi, T. (1993). Primary production at 47°N and 20°W in the North Atlantic Ocean: a comparison between the 14C incubation method and the mixed layer carbon budget. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 40, 151–169. doi: 10.1016/0967-0645(93)90011-B.
- Ciais, P., C. Sabine, G. Bala, L. Bopp, V. Brovkin, J. Canadell, A. Chhabra, R. DeFries, J. Galloway, M. Heimann, C. Jones, C. Le Quéré, R.B. Myneni, S. Piao and P. Thornton, (2013). Carbon and Other Biogeochemical Cycles. In: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Claret, M., Sonnerup, R. E., and Quay, P. D. (2021). A Next Generation Ocean Carbon Isotope Model for Climate Studies I: Steady State Controls on Ocean 13C. *Glob. Biogeochem. Cycles* 35, e2020GB006757. doi: 10.1029/2020GB006757.
- Claustre, H., Claustre, H., Claustre, H., Claustre, H., Claustre, H., Claustre, H., et al. (2010). Bio-Optical Profiling Floats as New Observational Tools for Biogeochemical and Ecosystem Studies: Potential Synergies with Ocean Color Remote Sensing. in *Proceedings of OceanObs'09: Sustained Ocean Observations and Information for Society* (European Space Agency), 177–183. doi: 10.5270/OceanObs09.cwp.17.
- Claustre, H., Johnson, K. S., and Takeshita, Y. (2020). Observing the Global Ocean with Biogeochemical-Argo. *Annu. Rev. Mar. Sci.* 12, 23–48. doi: 10.1146/annurev-marine-010419-010956.
- Clement, D., and Gruber, N. (2018). The eMLR(C\*) Method to Determine Decadal Changes in the Global Ocean Storage of Anthropogenic CO<sub>2</sub>. *Glob. Biogeochem. Cycles* 32, 654–679. doi: 10.1002/2017GB005819.

- Cogley, G. (2012). “Chapter 8 - The Future of the World’s Glaciers,” in *The Future of the World’s Climate (Second Edition)*, eds. A. Henderson-Sellers and K. McGuffie (Boston: Elsevier), 197–222. doi: 10.1016/B978-0-12-386917-3.00008-7.
- Cole, H. S., Henson, S., Martin, A. P., and Yool, A. (2015). Basin-wide mechanisms for spring bloom initiation: how typical is the North Atlantic? *ICES J. Mar. Sci.* 72, 2029–2040. doi: 10.1093/icesjms/fsu239.
- Copin-Montegut, C. (1988). A new formula for the effect of temperature on the partial pressure of CO<sub>2</sub> in seawater. *Mar. Chem.* 25, 29–37. doi: 10.1016/0304-4203(88)90012-6.
- Copin-Montegut, C. (1989). A new formula for the effect of temperature on the partial pressure of CO<sub>2</sub> in seawater, Corrigendum. *Mar. Chem.* 27, 143–144. doi: 10.1016/0304-4203(89)90034-0.
- Corbière, A., Metzl, N., Reverdin, G., Brunet, C., and Takahashi, T. (2007). Interannual and decadal variability of the oceanic carbon sink in the North Atlantic subpolar gyre. *Tellus B* 59, 168–178. doi: 10.1111/j.1600-0889.2006.00232.x.
- Coverly, S. C., Aminot, A., and Kérouel, R. (2009). “Nutrients in Seawater Using Segmented Flow Analysis,” in *Practical Guidelines for the Analysis of Seawater* (CRC Press), 143–178. Available at: doi.org/10.1201/9781420073072.
- de Baar, H. J. W., Boyd, P. W., Coale, K. H., Landry, M. R., Tsuda, A., Assmy, P., et al. (2005). Synthesis of iron fertilization experiments: From the Iron Age in the Age of Enlightenment. *J. Geophys. Res. Oceans* 110. doi: 10.1029/2004JC002601.
- De Boiss eson, E., Thierry, V., Mercier, H., Caniaux, G., and Desbruyères, D. (2012). Origin, formation and variability of the Subpolar Mode Water located over the Reykjanes Ridge. *J. Geophys. Res. Oceans* 117. doi: 10.1029/2011JC007519.
- Deglaire, S. (2022). Variabilité du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  dans le gyre subpolaire de l’Atlantique Nord (NASPG), mémoire de stage de master 2, LOCEAN-Aix Marseille Université.
- de Jong, M. F., and de Steur, L. (2016). Strong winter cooling over the Irminger Sea in winter 2014–2015, exceptional deep convection, and the emergence of anomalously low SST. *Geophys. Res. Lett.* 43, 7106–7113. doi: 10.1002/2016GL069596.
- Denvil-Sommer, A., Gehlen, M., Vrac, M., and Mejia, C. (2019). LSCE-FFNN-v1: a two-step neural network model for the reconstruction of surface ocean pCO<sub>2</sub> over the global ocean. *Geosci. Model Dev.* 12, 2091–2105. doi: https://doi.org/10.5194/gmd-12-2091-2019.
- Deppeler, S. L., and Davidson, A. T. (2017). Southern Ocean Phytoplankton in a Changing Climate. *Front. Mar. Sci.* 4. Available at: https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmars.2017.00040 [Accessed August 10, 2022].
- Desbruyères, D., Mercier, H., and Thierry, V. (2015). On the mechanisms behind decadal heat content changes in the eastern subpolar gyre. *Prog. Oceanogr.* 132, 262–272. doi: 10.1016/j.pocean.2014.02.005.
- DeVries, T., Holzer, M., and Primeau, F. (2017). Recent increase in oceanic carbon uptake driven by weaker upper-ocean overturning. *Nature* 542, 215–218. doi: 10.1038/nature21068.
- DeVries, T. (2014). The oceanic anthropogenic CO<sub>2</sub> sink: Storage, air-sea fluxes, and transports over the industrial era. *Global Biogeochem. Cycles*, 28, 631–647, doi: 10.1002/2013GB004739.

- DeVries, T., and Primeau, F. (2011). Dynamically and Observationally Constrained Estimates of Water-Mass Distributions and Ages in the Global Ocean. *J. Phys. Oceanogr.* 41, 2381–2401. doi: 10.1175/JPO-D-10-05011.1.
- Dickson, A. G. (1981). An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data. *Deep-Sea Research I*, 28, 609–623.
- Dickson, A. G. (1990). Thermodynamics of the dissociation of boric acid in synthetic seawater from 273.15 to 318.15 K. *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.* 37, 755–766. doi: 10.1016/0198-0149(90)90004-F.
- Dickson, A. G. (1993). The measurement of seawater pH. *Marine Chemistry*, 44 (2–4), 131–142.
- Dickson, A. G., and Millero, F. J. (1987). A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media. *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.* 34, 1733–1743. doi: 10.1016/0198-0149(87)90021-5.
- Dickson, R., Rudels, B., Dye, S., Karcher, M., Meincke, J., and Yashayaev, I. (2007). Current estimates of freshwater flux through Arctic and subarctic seas. *Prog. Oceanogr.* 73, 210–230. doi: 10.1016/j.pocean.2006.12.003.
- Dlugokencky, E. J., Lang, P. M., Mund, J. W., Crotwell, M. J., and Thoning, K. W. (2019). Atmospheric Carbon Dioxide Dry Air Mole Fractions from the NOAA ESRL Carbon Cycle Cooperative Global Air Sampling Network, 1968-2017, Version: 2018-07-31, available at: <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/dv/iadv/>, last access: 6 March 2019.
- Dlugokencky, E. and Tans, P.: Trends in atmospheric carbon dioxide, National Oceanic and Atmospheric Administration (2021). Earth System Research Laboratory (NOAA/ESRL), <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html>, last access: 11 March 2022.
- DOE (1994). Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water, version 2, edited by A. G. Dickson and C. Goyet. Oak Ridge National Lab., TN (United States) doi: 10.2172/10107773.
- Doney, S., Bopp, L., and Long, M. (2014). Historical and Future Trends in Ocean Climate and Biogeochemistry. *Oceanography* 27, 108–119. doi: 10.5670/oceanog.2014.14.
- Doney, S. C., Fabry, V. J., Feely, R. A., and Kleypas, J. A. (2009). Ocean Acidification: The Other CO<sub>2</sub> Problem. *Annu. Rev. Mar. Sci.* 1, 169–192. doi: 10.1146/annurev.marine.010908.163834.
- Edmond, J. M. (1970). High precision determination of titration alkalinity and total carbon dioxide content of sea water by potentiometric titration. *Deep Sea Res. Oceanogr. Abstr.* 17, 737–750. doi: 10.1016/0011-7471(70)90038-0.
- Eide, M., Olsen, A., Ninnemann, U. S., and Eldevik, T. (2017). A global estimate of the full oceanic <sup>13</sup>C Suess effect since the preindustrial. *Glob. Biogeochem. Cycles* 31, 492–514. doi: 10.1002/2016GB005472.
- Fay, A. R., Lovenduski, N. S., McKinley, G. A., Munro, D. R., Sweeney, C., Gray, A. R., et al. (2018). Utilizing the Drake Passage Time-series to understand variability and change in subpolar Southern Ocean CO<sub>2</sub>. *Biogeosciences* 15, 3841–3855. doi: 10.5194/bg-15-3841-2018.
- Fay, A. R., and McKinley, G. A. (2013). Global trends in surface ocean pCO<sub>2</sub> from in situ data. *Glob. Biogeochem. Cycles* 27, 541–557. doi: 10.1002/gbc.20051.

- Fay, A. R., and McKinley, G. A. (2014). Global open-ocean biomes: mean and temporal variability. *Earth Syst. Sci. Data* 6, 273–284. doi: <https://doi.org/10.5194/essd-6-273-2014>.
- Fay, A. R., McKinley, G. A., and Lovenduski, N. S. (2014). Southern Ocean carbon trends: Sensitivity to methods. *Geophys. Res. Lett.* 41, 6833–6840. doi: 10.1002/2014GL061324.
- Feely, R. A., Sabine, C. L., Takahashi, T., and Wanninkhof, R. (2001). Uptake and Storage of Carbon Dioxide in the Ocean: The Global CO<sub>2</sub> Survey. *Oceanography* 14, 18–32.
- Freeman, N. M., and Lovenduski, N. S. (2015). Decreased calcification in the Southern Ocean over the satellite record. *Geophys. Res. Lett.* 42, 1834–1840. doi: 10.1002/2014GL062769.
- Friedli, H., Löttscher, H., Oeschger, H., Siegenthaler, U., and Stauffer, B. (1986). Ice core record of the <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C ratio of atmospheric CO<sub>2</sub> in the past two centuries. *Nature* 324, 237–238. doi: 10.1038/324237a0.
- Friedlingstein, P., Jones, M. W., O’Sullivan, M., Andrew, R. M., Bakker, D. C. E., Hauck, J., et al. (2022). Global Carbon Budget 2021. *Earth Syst. Sci. Data* 14, 1917–2005. doi: 10.5194/essd-14-1917-2022.
- Friedlingstein, P., Jones, M. W., O’Sullivan, M., Andrew, R. M., Hauck, J., Peters, G. P., et al. (2019). Global Carbon Budget 2019. *Earth Syst. Sci. Data* 11, 1783–1838. doi: <https://doi.org/10.5194/essd-11-1783-2019>.
- Friedlingstein, P., O’Sullivan, M., Jones, M. W., Andrew, R. M., Hauck, J., Olsen, A., et al. (2020). Global Carbon Budget 2020. *Earth Syst. Sci. Data* 12, 3269–3340. doi: 10.5194/essd-12-3269-2020.
- Friedman, I., O’neil, J., and Cebula, G. (1982). Two New Carbonate Stable-Isotope Standards. *Geostand. Newsl.* 6, 11–12. doi: 10.1111/j.1751-908X.1982.tb00340.x.
- Friis, K., Körtzinger, A., Pätsch, J., and Wallace, D. W. R. (2005). On the temporal increase of anthropogenic CO<sub>2</sub> in the subpolar North Atlantic. *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.* 52, 681–698. doi: 10.1016/j.dsr.2004.11.017.
- Friis, K., Körtzinger, A., and Wallace, D. W. R. (2003). The salinity normalization of marine inorganic carbon chemistry data. *Geophys. Res. Lett.* 30. doi: 10.1029/2002GL015898.
- Fröb, F., Olsen, A., Becker, M., Chafik, L., Johannessen, T., Reverdin, G., et al. (2019). Wintertime fCO<sub>2</sub> Variability in the Subpolar North Atlantic Since 2004. *Geophys. Res. Lett.* 46, 1580–1590. doi: 10.1029/2018GL080554.
- Fröb, F., Olsen, A., Pérez, F. F., García-Ibáñez, M. I., Jeansson, E., Omar, A., et al. (2018). Inorganic carbon and water masses in the Irminger Sea since 1991. *Biogeosciences* 15, 51–72. doi: <https://doi.org/10.5194/bg-15-51-2018>.
- Fröb, F., Olsen, A., Våge, K., Moore, G. W. K., Yashayaev, I., Jeansson, E., et al. (2016). Irminger Sea deep convection injects oxygen and anthropogenic carbon to the ocean interior. *Nat. Commun.* 7, 1–8. doi: 10.1038/ncomms13244.
- Frölicher, T. L., Sarmiento, J. L., Paynter, D. J., Dunne, J. P., Krasting, J. P., and Winton, M. (2015). Dominance of the Southern Ocean in Anthropogenic Carbon and Heat Uptake in CMIP5 Models. *J. Clim.* 28, 862–886. doi: 10.1175/JCLI-D-14-00117.1.

- Fu, W., Moore, J. K., Primeau, F., Collier, N., Ogunro, O. O., Hoffman, F. M., et al. (2022). Evaluation of Ocean Biogeochemistry and Carbon Cycling in CMIP Earth System Models With the International Ocean Model Benchmarking (IOMB) Software System. *J. Geophys. Res. Oceans* 127, e2022JC018965. doi: 10.1029/2022JC018965.
- García-Ibáñez, M. I., Zunino, P., Fröb, F., Carracedo, L. I., Ríos, A. F., Mercier, H., et al. (2016). Ocean acidification in the subpolar North Atlantic: rates and mechanisms controlling pH changes. *Biogeosciences* 13, 3701–3715. doi: <https://doi.org/10.5194/bg-13-3701-2016>.
- Geisen, C., Ridame, C., Journet, E., Delmelle, P., Marie, D., Lo Monaco, C., et al. (2022). Phytoplanktonic response to simulated volcanic and desert dust deposition events in the South Indian and Southern Oceans. *Limnol. Oceanogr.* 67, 1537–1553. doi: 10.1002/lno.12100.
- Gent, P. R. (2016). Effects of Southern Hemisphere Wind Changes on the Meridional Overturning Circulation in Ocean Models. *Annu. Rev. Mar. Sci.* 8, 79–94. doi: 10.1146/annurev-marine-122414-033929.
- GIEC. (2021). Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Masson-Delmotte, V., P. Zhai, A. Pirani, S. L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, L. Goldfarb, M. I. Gomis, M. Huang, K. Leitzell, E. Lonnoy, J. B. R. Matthews, T. K. Maycock, T. Waterfield, O. Yelekçi, R. Yu and B. Zhou (eds.)] *Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA*.
- Gillett, N. P., and Thompson, D. W. J. (2003). Simulation of Recent Southern Hemisphere Climate Change. *Science* 302, 273–275. doi: 10.1126/science.1087440.
- Gooya, P., Swart, N. C., and Hamme, R. C. (2022). Time varying changes and uncertainties in the CMIP6 ocean carbon sink from global to regional to local scale. *Earth Syst. Dyn. Discuss.*, 1–25. doi: 10.5194/esd-2022-19.
- Goris, N., Tjiputra, J. F., Olsen, A., Schwinger, J., Lauvset, S. K., and Jeansson, E. (2018). Constraining Projection-Based Estimates of the Future North Atlantic Carbon Uptake. *J. Clim.* 31, 3959–3978. doi: 10.1175/JCLI-D-17-0564.1.
- Goyet, C., and Poisson, A. (1989). New determination of carbonic acid dissociation constants in seawater as a function of temperature and salinity. *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.* 36, 1635–1654. doi: 10.1016/0198-0149(89)90064-2.
- Gray, A. R., Johnson, K. S., Bushinsky, S. M., Riser, S. C., Russell, J. L., Talley, L. D., et al. (2018). Autonomous Biogeochemical Floats Detect Significant Carbon Dioxide Outgassing in the High-Latitude Southern Ocean. *Geophys. Res. Lett.* 45, 9049–9057. doi: 10.1029/2018GL078013.
- Gregg, W. W., and Rousseaux, C. S. (2014). Decadal trends in global pelagic ocean chlorophyll: A new assessment integrating multiple satellites, in situ data, and models. *J. Geophys. Res. Oceans* 119, 5921–5933. doi: 10.1002/2014JC010158.
- Gregor, L., and Gruber, N. (2020). OceanSODA-ETHZ: A global gridded data set of the surface ocean carbonate system for seasonal to decadal studies of ocean acidification (NCEI accession 0220059), Tech. Rep., NOAA Centers for Environmental Information. Available at: <https://doi.org/10.25921/m5wx-ja34>.

- Gregor, L., and Gruber, N. (2021). OceanSODA-ETHZ: a global gridded data set of the surface ocean carbonate system for seasonal to decadal studies of ocean acidification. *Earth Syst. Sci. Data* 13, 777–808. doi: 10.5194/essd-13-777-2021.
- Gregor, L., Kok, S., and Monteiro, P. M. S. (2018). Interannual drivers of the seasonal cycle of CO<sub>2</sub> in the Southern Ocean. *Biogeosciences* 15, 2361–2378. doi: 10.5194/bg-15-2361-2018.
- Gregor, L., Lebehot, A. D., Kok, S., Monteiro, S., and M, P. (2019). A comparative assessment of the uncertainties of global surface ocean CO<sub>2</sub> estimates using a machine-learning ensemble (CSIR-ML6 version 2019a) – have we hit the wall? *Geosci. Model Dev.* 12, 5113–5136. doi: <https://doi.org/10.5194/gmd-12-5113-2019>.
- Gruber, N., Clement, D., Carter, B. R., Feely, R. A., Heuven, S. van, Hoppema, M., et al. (2019a). The oceanic sink for anthropogenic CO<sub>2</sub> from 1994 to 2007. *Science* 363, 1193–1199. doi: 10.1126/science.aau5153.
- Gruber, N., Clement, D., Carter, B. R., Feely, R. A., Heuven, S. van, Hoppema, M., et al. (2019b). The oceanic sink for anthropogenic CO<sub>2</sub> from 1994 to 2007 - the data (NCEI Accession 0186034). NOAA National Centers for Environmental Information. Dataset. doi: <https://doi.org/10.25921/wdn2-pt10>.
- Gruber, N., Keeling, C. D., Bacastow, R. B., Guenther, P. R., Lueker, T. J., Wahlen, M., et al. (1999). Spatiotemporal patterns of carbon-13 in the global surface oceans and the oceanic suess effect. *Glob. Biogeochem. Cycles* 13, 307–335. doi: 10.1029/1999GB900019.
- Gruber, N., Landschützer, P., and Lovenduski, N. S. (2019c). The Variable Southern Ocean Carbon Sink. *Annu. Rev. Mar. Sci.* 11, 159–186. doi: 10.1146/annurev-marine-121916-063407.
- Gruber, N., Sarmiento, J. L., and Stocker, T. F. (1996). An improved method for detecting anthropogenic CO<sub>2</sub> in the oceans. *Glob. Biogeochem. Cycles* 10, 809–837. doi: 10.1029/96GB01608.
- Haine, T., Böning, C., Brandt, P., Fischer, J., Funk, A., Kieke, D., et al. (2008). “North Atlantic Deep Water Formation in the Labrador Sea, Recirculation Through the Subpolar Gyre, and Discharge to the Subtropics,” in *Arctic–Subarctic Ocean Fluxes: Defining the Role of the Northern Seas in Climate*, eds. R. R. Dickson, J. Meincke, and P. Rhines (Dordrecht: Springer Netherlands), 653–701. doi: 10.1007/978-1-4020-6774-7\_28.
- Häkkinen, S., and Rhines, P. B. (2004). Decline of Subpolar North Atlantic Circulation During the 1990s. *Science* 304, 555–559. doi: 10.1126/science.1094917.
- Häkkinen, S., and Rhines, P. B. (2009). Shifting surface currents in the northern North Atlantic Ocean. *J. Geophys. Res. Oceans* 114. doi: 10.1029/2008JC004883.
- Häkkinen, S., Rhines, P. B., and Worthen, D. L. (2011). Atmospheric Blocking and Atlantic Multidecadal Ocean Variability. *Science* 334, 655–659. doi: 10.1126/science.1205683.
- Häkkinen, S., Rhines, P. B., and Worthen, D. L. (2013). Northern North Atlantic sea surface height and ocean heat content variability. *J. Geophys. Res. Oceans* 118, 3670–3678. doi: 10.1002/jgrc.20268.

- Hartmann, D. L., Klein Tank, A. M. G., Rusticucci, M., Alexander, L. V., Brönnimann, S., Charabi, Y., Dentener, F. J., Dlugokencky, E. J., Easterling, D. R., Kaplan, A., Soden, B. J., Thorne, P. W., Wild, M., and Zhai, P. M. (2013). Observations: Atmosphere and Surface. In: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis, Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, edited by: Stocker, T. F., Qin, D., Plattner, G.-K., Tignor, M., Allen, S. K., Boschung, J., Nauels, A., Xia, Y., Bex, V., and Midgley, P. M., Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 159–254, <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.008>.
- Hansson, I. (1973). A new set of acidity constants for carbonic acid and boric acid in sea water. *Deep Sea Res. Oceanogr. Abstr.* 20, 461–478. doi: 10.1016/0011-7471(73)90100-9.
- Hátún, H., Azetsu-Scott, K., Somavilla, R., Rey, F., Johnson, C., Mathis, M., et al. (2017). The subpolar gyre regulates silicate concentrations in the North Atlantic. *Sci. Rep.* 7, 14576. doi: 10.1038/s41598-017-14837-4.
- Hauck, J., Völker, C., Wang, T., Hoppema, M., Losch, M., and Wolf-Gladrow, D. A. (2013). Seasonally different carbon flux changes in the Southern Ocean in response to the southern annular mode. *Glob. Biogeochem. Cycles* 27, 1236–1245. doi: 10.1002/2013GB004600.
- Hauck, J., Zeising, M., Le Quéré, C., Gruber, N., Bakker, D. C. E., Bopp, L., et al. (2020). Consistency and Challenges in the Ocean Carbon Sink Estimate for the Global Carbon Budget. *Front. Mar. Sci.* 7, 852. doi: 10.3389/fmars.2020.571720.
- Hauri, C., Friedrich, T., and Timmermann, A. (2016). Abrupt onset and prolongation of aragonite undersaturation events in the Southern Ocean. *Nat. Clim. Change* 6, 172–176. doi: 10.1038/nclimate2844.
- Heimann, M., and Maier-Reimer, E. (1996). On the relations between the oceanic uptake of CO<sub>2</sub> and its carbon isotopes. *Glob. Biogeochem. Cycles* 10, 89–110. doi: 10.1029/95GB03191.
- Heinze, C., Maier-Reimer, E., and Winn, K. (1991). Glacial pCO<sub>2</sub> Reduction by the World Ocean: Experiments With the Hamburg Carbon Cycle Model. *Paleoceanography* 6, 395–430. doi: 10.1029/91PA00489.
- Hendon, H. H., Thompson, D. W. J., and Wheeler, M. C. (2007). Australian Rainfall and Surface Temperature Variations Associated with the Southern Hemisphere Annular Mode. *J. Clim.* 20, 2452–2467. doi: 10.1175/JCLI4134.1.
- Henson, S. A., Dunne, J. P., and Sarmiento, J. L. (2009). Decadal variability in North Atlantic phytoplankton blooms. *J. Geophys. Res. Oceans* 114. doi: 10.1029/2008JC005139.
- Henson, S. A., Painter, S. C., Holliday, N. P., Stinchcombe, M. C., and Giering, S. L. C. (2013). Unusual subpolar North Atlantic phytoplankton bloom in 2010: Volcanic fertilization or North Atlantic Oscillation? *J. Geophys. Res. Oceans* 118, 4771–4780. doi: 10.1002/jgrc.20363.
- Higginson, S., Thompson, K. R., Huang, J., Véronneau, M., and Wright, D. G. (2011). The mean surface circulation of the North Atlantic subpolar gyre: A comparison of estimates derived from new gravity and oceanographic measurements. *J. Geophys. Res. Oceans* 116. doi: 10.1029/2010JC006877.
- Holliday, N. P., Bersch, M., Berx, B., Chafik, L., Cunningham, S., Florindo-López, C., et al. (2020). Ocean circulation causes the largest freshening event for 120 years in eastern subpolar North Atlantic. *Nat. Commun.* 11, 585. doi: 10.1038/s41467-020-14474-y.

- Hönisch, B., Hemming, N. G., Archer, D., Siddall, M., and McManus, J. F. (2009). Atmospheric Carbon Dioxide Concentration Across the Mid-Pleistocene Transition. *Science* 324, 1551–1554. doi: 10.1126/science.1171477.
- Hoppema, M., Roether, W., Bellerby, R. G. J., and de Baar, H. J. W. (2001). Direct measurements reveal insignificant storage of anthropogenic CO<sub>2</sub> in the Abyssal Weddell Sea. *Geophys. Res. Lett.* 28, 1747–1750. doi: 10.1029/2000GL012443.
- Hurrell, J. W., Kushnir, Y., Ottersen, G., and Visbeck, M. (2003). “An Overview of the North Atlantic Oscillation,” in *The North Atlantic Oscillation: Climatic Significance and Environmental Impact* (American Geophysical Union (AGU)), 1–35. doi: 10.1029/134GM01.
- Iida, Y., Takatani, Y., Kojima, A., and Ishii, M. (2021). Global trends of ocean CO<sub>2</sub> sink and ocean acidification: an observation-based reconstruction of surface ocean inorganic carbon variables. *J. Oceanogr.* 77, 323–358. doi: 10.1007/s10872-020-00571-5.
- Ishii, M., Inoue, H. Y., Matsueda, H., and Tanoue, E. (1998). Close coupling between seasonal biological production and dynamics of dissolved inorganic carbon in the Indian Ocean sector and the western Pacific Ocean sector of the Antarctic Ocean. *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.* 45, 1187–1209. doi: 10.1016/S0967-0637(98)00010-7.
- Jabaud-Jan, A., Metzl, N., Brunet, C., Poisson, A., and Schauer, B. (2004). Interannual variability of the carbon dioxide system in the southern Indian Ocean (20°S–60°S): The impact of a warm anomaly in austral summer 1998. *Glob. Biogeochem. Cycles* 18. doi: 10.1029/2002GB002017.
- Jiang, L.-Q., Carter, B. R., Feely, R. A., Lauvset, S. K., and Olsen, A. (2019). Surface ocean pH and buffer capacity: past, present and future. *Sci. Rep.* 9, 1–11. doi: 10.1038/s41598-019-55039-4.
- Jing, Y., Li, Y., and Xu, Y. (2022). An assessment of the North Atlantic (25–75°N) air-sea CO<sub>2</sub> flux in 12 CMIP6 models. *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.* 180, 103682. doi: 10.1016/j.dsr.2021.103682.
- John, A., and Reid, P. C. (2001). Continuous plankton recorders. *Encycl. Ocean Sci. Vol. 1*, 502–512.
- Johnson, K., Berelson, W., Boss, E., Chase, Z., Claustre, H., Emerson, S., et al. (2009). Observing Biogeochemical Cycles at Global Scales with Profiling Floats and Gliders: Prospects for a Global Array. *Oceanography* 22, 216–225. doi: <https://doi.org/10.5670/oceanog.2009.81>.
- Johnson, K. S., and Claustre, H. (2016). Bringing Biogeochemistry into the Argo Age. *Eos*. Available at: <https://doi.org/10.1029/2016eo062427>.
- Jones, E. M., Bakker, D. C. E., Venables, H. J., and Watson, A. J. (2012). Dynamic seasonal cycling of inorganic carbon downstream of South Georgia, Southern Ocean. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 59–60, 25–35. doi: 10.1016/j.dsr2.2011.08.001.
- Josey, S. A., Hirschi, J. J.-M., Sinha, B., Ducez, A., Grist, J. P., and Marsh, R. (2018). The Recent Atlantic Cold Anomaly: Causes, Consequences, and Related Phenomena. *Annu. Rev. Mar. Sci.* 10, 475–501. doi: 10.1146/annurev-marine-121916-063102.
- Jouandet, M. P., Blain, S., Metzl, N., Brunet, C., Trull, T. W., and Obernosterer, I. (2008). A seasonal carbon budget for a naturally iron-fertilized bloom over the Kerguelen Plateau in the Southern Ocean. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 55, 856–867. doi: 10.1016/j.dsr2.2007.12.037.



- Katsman, C. A., Spall, M. A., and Pickart, R. S. (2004). Boundary Current Eddies and Their Role in the Restratification of the Labrador Sea. *J. Phys. Oceanogr.* 34, 1967–1983. doi: 10.1175/1520-0485(2004)034<1967:BCEATR>2.0.CO;2.
- Keeling, C. D. (1979). The Suess effect: 13Carbon-14Carbon interrelations. *Environ. Int.* 2, 229–300. doi: 10.1016/0160-4120(79)90005-9.
- Keeling, C. D., Adams Jr., J. A., Ekdahl Jr., C. A., and Guenther, P. R. (1976a). Atmospheric carbon dioxide variations at the South Pole. *Tellus* 28, 552–564. doi: 10.1111/j.2153-3490.1976.tb00702.x.
- Keeling, C. D., Bacastow, R. B., Bainbridge, A. E., Ekdahl Jr., C. A., Guenther, P. R., Waterman, L. S., et al. (1976b). Atmospheric carbon dioxide variations at Mauna Loa Observatory, Hawaii. *Tellus* 28, 538–551. doi: 10.1111/j.2153-3490.1976.tb00701.x.
- Keeling, C. D., Brix, H., and Gruber, N. (2004). Seasonal and long-term dynamics of the upper ocean carbon cycle at Station ALOHA near Hawaii. *Glob. Biogeochem. Cycles* 18. doi: 10.1029/2004GB002227.
- Keeling, R. F., and Peng, T. (1995). Transport of heat, CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> by the Atlantic's thermohaline circulation. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B. Biol. Sci.* 348, 133–142. doi: 10.1098/rstb.1995.0055.
- Keller, D. P., Oschlies, A., and Eby, M. (2012). A new marine ecosystem model for the University of Victoria Earth System Climate Model. *Geosci. Model Dev.* 5, 1195–1220. doi: <https://doi.org/10.5194/gmd-5-1195-2012>.
- Keppler, L., and Landschützer, P. (2019). Regional Wind Variability Modulates the Southern Ocean Carbon Sink. *Sci. Rep.* 9, 7384. doi: 10.1038/s41598-019-43826-y.
- Kessler, A., and Tjiputra, J. (2016). The Southern Ocean as a constraint to reduce uncertainty in future ocean carbon sinks. *Earth Syst. Dyn.* 7, 295–312. doi: 10.5194/esd-7-295-2016.
- Key, R. M., Olsen, A., van Heuven, S., Lauvset, S. K., Velo, A., Schirnick, C., et al. (2015). Global Ocean Data Analysis Project, Version 2 (GLODAPv2), ORNL/CDIAC-162, ND-P093. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, US Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee. 14.
- Khatiwala, S., Primeau, F., and Hall, T. (2009). Reconstruction of the history of anthropogenic CO<sub>2</sub> concentrations in the ocean. *Nature* 462, 346–349. doi: 10.1038/nature08526.
- Khatiwala, S., Tanhua, T., Mikaloff Fletcher, S., Gerber, M., Doney, S. C., Graven, H. D., et al. (2013). Global ocean storage of anthropogenic carbon. *Biogeosciences* 10, 2169–2191. doi: <https://doi.org/10.5194/bg-10-2169-2013>.
- Knight, J. R., Allan, R. J., Folland, C. K., Vellinga, M., and Mann, M. E. (2005). A signature of persistent natural thermohaline circulation cycles in observed climate. *Geophys. Res. Lett.* 32. doi: 10.1029/2005GL024233.
- Körtzinger, A., Hedges, J. I., and Quay, P. D. (2001). Redfield ratios revisited: Removing the biasing effect of anthropogenic CO<sub>2</sub>. *Limnol. Oceanogr.* 46, 964–970. doi: 10.4319/lo.2001.46.4.0964.
- Körtzinger, A., Mintrop, L., and Duinker, J. C. (1998). On the penetration of anthropogenic CO<sub>2</sub> into the North Atlantic Ocean. *J. Geophys. Res. Oceans* 103, 18681–18689. doi: 10.1029/98JC01737.

- Körtzinger, A., Schimanski, J., Send, U., and Wallace, D. (2004). The Ocean Takes a Deep Breath. *Science* 306, 1337–1337. doi: 10.1126/science.1102557.
- Kroopnick, P. (1974). Correlations between  $^{13}\text{C}$  and  $\Sigma\text{CO}_2$  in surface waters and atmospheric  $\text{CO}_2$ . *Earth Planet. Sci. Lett.* 22, 397–403. doi: 10.1016/0012-821X(74)90150-2.
- Krumhardt, K. M., Long, M. C., Sylvester, Z. T., and Petrik, C. M. (2022). Climate drivers of Southern Ocean phytoplankton community composition and potential impacts on higher trophic levels. *Front. Mar. Sci.* 9. Available at: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmars.2022.916140> [Accessed September 20, 2022].
- Kwiatkowski, L., and Orr, J. C. (2018). Diverging seasonal extremes for ocean acidification during the twenty-first century. *Nat. Clim. Change* 8, 141–145. doi: 10.1038/s41558-017-0054-0.
- Kwiatkowski, L., Torres, O., Bopp, L., Aumont, O., Chamberlain, M., Christian, J. R., et al. (2020). Twenty-first century ocean warming, acidification, deoxygenation, and upper-ocean nutrient and primary production decline from CMIP6 model projections. *Biogeosciences* 17, 3439–3470. doi: 10.5194/bg-17-3439-2020.
- Landschützer, P., Gruber, N., and Bakker, D. C. E. (2016). Decadal variations and trends of the global ocean carbon sink. *Glob. Biogeochem. Cycles* 30, 1396–1417. doi: 10.1002/2015GB005359.
- Landschützer, P., Gruber, N., Bakker, D. C. E., Schuster, U., Nakaoka, S., Payne, M. R., et al. (2013). A neural network-based estimate of the seasonal to inter-annual variability of the Atlantic Ocean carbon sink. *Biogeosciences* 10, 7793–7815. doi: 10.5194/bg-10-7793-2013.
- Landschützer, P., Gruber, N., Bakker, D. C. E., Stemmler, I., and Six, K. D. (2018). Strengthening seasonal marine  $\text{CO}_2$  variations due to increasing atmospheric  $\text{CO}_2$ . *Nat. Clim. Change* 8, 146–150. doi: 10.1038/s41558-017-0057-x.
- Landschützer, P., Gruber, N., Haumann, F. A., Rödenbeck, C., Bakker, D. C. E., Heuven, S. van, et al. (2015). The reinvigoration of the Southern Ocean carbon sink. *Science* 349, 1221–1224. doi: 10.1126/science.aab2620.
- Landschützer, P., Ilyina, T., and Lovenduski, N. S. (2019). Detecting Regional Modes of Variability in Observation-Based Surface Ocean  $\text{pCO}_2$ . *Geophys. Res. Lett.* 0. doi: 10.1029/2018GL081756.
- Lauvset, S. K., and Gruber, N. (2014). Long-term trends in surface ocean pH in the North Atlantic. *0304-4203*. doi: 10.1016/j.marchem.2014.03.009.
- Lauvset, S. K., Gruber, N., Landschützer, P., Olsen, A., and Tjiputra, J. (2015). Trends and drivers in global surface ocean pH over the past 3 decades. *Biogeosciences* 12, 1285–1298. doi: 10.5194/bg-12-1285-2015.
- Lauvset, S. K., Lange, N., Tanhua, T., Bittig, H. C., Olsen, A., Kozyr, A., et al. (2022). GLODAPv2.2022: the latest version of the global interior ocean biogeochemical data product. *Earth Syst. Sci. Data Discuss.*, 1–37. doi: 10.5194/essd-2022-293.
- Le Quéré, C., Andrew, R. M., Friedlingstein, P., Sitch, S., Hauck, J., Pongratz, J., et al. (2018). Global Carbon Budget 2018. *Earth Syst. Sci. Data* 10, 2141–2194. doi: <https://doi.org/10.5194/essd-10-2141-2018>.
- Le Quéré, C., Rödenbeck, C., Buitenhuis, E. T., Conway, T. J., Langenfelds, R., Gomez, A., et al. (2007). Saturation of the Southern Ocean  $\text{CO}_2$  Sink Due to Recent Climate Change. *Science* 316, 1735–1738. doi: 10.1126/science.1136188.

- Lebehot, A. D., Halloran, P. R., Watson, A. J., McNeill, D., Ford, D. A., Landschützer, P., et al. (2019). Reconciling Observation and Model Trends in North Atlantic Surface CO<sub>2</sub>. *Glob. Biogeochem. Cycles* 0. doi: 10.1029/2019GB006186.
- Lee, K., Tong, L. T., Millero, F. J., Sabine, C. L., Dickson, A. G., Goyet, C., et al. (2006). Global relationships of total alkalinity with salinity and temperature in surface waters of the world's oceans. *Geophys. Res. Lett.* 33. doi: 10.1029/2006GL027207.
- Lenton, A., Codron, F., Bopp, L., Metzl, N., Cadule, P., Tagliabue, A., et al. (2009). Stratospheric ozone depletion reduces ocean carbon uptake and enhances ocean acidification. *Geophys. Res. Lett.* 36, L12606. doi: 10.1029/2009GL038227.
- Lenton, A., and Matear, R. J. (2007). Role of the Southern Annular Mode (SAM) in Southern Ocean CO<sub>2</sub> uptake. *Glob. Biogeochem. Cycles* 21, n/a-n/a. doi: 10.1029/2006GB002714.
- Lenton, A., Metzl, N., Takahashi, T., Kuchinke, M., Matear, R. J., Roy, T., et al. (2012). The observed evolution of oceanic pCO<sub>2</sub> and its drivers over the last two decades. *Glob. Biogeochem. Cycles* 26, n/a-n/a. doi: 10.1029/2011GB004095.
- Lenton, A., Tilbrook, B., Law, R. M., Bakker, D., Doney, S. C., Gruber, N., et al. (2013). Sea–air CO<sub>2</sub> fluxes in the Southern Ocean for the period 1990–2009. *Biogeosciences* 10, 4037–4054. doi: 10.5194/bg-10-4037-2013.
- Leseurre, C., Lo Monaco, C., Reverdin, G., Metzl, N., Fin, J., Mignon, C., et al. (2022). Summer trends and drivers of sea surface fCO<sub>2</sub> and pH changes observed in the southern Indian Ocean over the last two decades (1998–2019). *Biogeosciences* 19, 2599–2625. doi: 10.5194/bg-19-2599-2022.
- Leseurre, C., Lo Monaco, C., Reverdin, G., Metzl, N., Fin, J., Olafsdottir, S., et al. (2020). Ocean carbonate system variability in the North Atlantic Subpolar surface water (1993–2017). *Biogeosciences* 17, 2553–2577. doi: 10.5194/bg-17-2553-2020.
- Leseurre, C. (2017). Variabilité spatiale et temporelle du carbone inorganique particulaire dans l'océan Indien sud et Austral, mémoire de stage de master 1, LOCEAN-IUEM-UBO.
- Levine, N. M., Doney, S. C., Lima, I., Wanninkhof, R., Bates, N. R., and Feely, R. A. (2011). The impact of the North Atlantic Oscillation on the uptake and accumulation of anthropogenic CO<sub>2</sub> by North Atlantic Ocean mode waters. *Glob. Biogeochem. Cycles* 25. doi: 10.1029/2010GB003892.
- Lewis, E., Wallace, D., and Allison, L. J. (1998). Program developed for CO<sub>2</sub> system calculations. Brookhaven National Lab., Dept. of Applied Science, Upton, NY (United States); Oak Ridge National Lab., Carbon Dioxide Information Analysis Center, TN (United States) doi: 10.2172/639712.
- Li, Z. X. (2000). Influence of tropical Pacific El Niño on the SST of the Southern Ocean Through Atmospheric Bridge. *Geophys. Res. Lett.* 27, 3505–3508. doi: 10.1029/1999GL011182.
- Liu, P., Xia, S., Jiang, Z., Cheng, J., and Song, H. (2022). Evaluation and projection of the AMO and PDO variabilities in the CMIP5 models under different warming scenarios part2: Projection. *Dyn. Atmospheres Oceans* 99, 101312. doi: 10.1016/j.dynatmoce.2022.101312.

- Lo Monaco, C., Álvarez, M., Key, R. M., Lin, X., Tanhua, T., Tilbrook, B., et al. (2010). Assessing the internal consistency of the CARINA database in the Indian sector of the Southern Ocean. *Earth Syst. Sci. Data* 2, 51–70. doi: 10.5194/essd-2-51-2010.
- Lo Monaco, C., Goyet, C., Metzl, N., Poisson, A., and Touratier, F. (2005a). Distribution and inventory of anthropogenic CO<sub>2</sub> in the Southern Ocean: Comparison of three data-based methods. *J. Geophys. Res. Oceans* 110. doi: 10.1029/2004JC002571.
- Lo Monaco, C., Metzl, N., D'Ovidio, F., Llort, J., and Ridame, C. (2014). Rapid establishment of the CO<sub>2</sub> sink associated with Kerguelen's bloom observed during the KEOPS2/OISO20 cruise. *Biogeosciences Discuss.* 11, 17543–17578. doi: 10.5194/bgd-11-17543-2014.
- Lo Monaco, C., Metzl, N., Fin, J., Mignon, C., Cuet, P., Douville, E., et al. (2021). Distribution and long-term change of the sea surface carbonate system in the Mozambique Channel (1963–2019). *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 186–188, 104936. doi: 10.1016/j.dsr2.2021.104936.
- Lo Monaco, C., Metzl, N., Poisson, A., Brunet, C., and Schauer, B. (2005b). Anthropogenic CO<sub>2</sub> in the Southern Ocean: Distribution and inventory at the Indian-Atlantic boundary (World Ocean Circulation Experiment line I6). *J. Geophys. Res.-Oceans* 110, 1–18. doi: 10.1029/2004JC002643.
- Lochte, K., Ducklow, H. W., Fasham, M. J. R., and Stienen, C. (1993). Plankton succession and carbon cycling at 47°N 20°W during the JGOFS North Atlantic Bloom Experiment. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 40, 91–114. doi: 10.1016/0967-0645(93)90008-B.
- Long, M. C., Stephens, B. B., McKain, K., Sweeney, C., Keeling, R. F., Kort, E. A., et al. (2021). Strong Southern Ocean carbon uptake evident in airborne observations. *Science* 374, 1275–1280. doi: 10.1126/science.abi4355.
- Lourantou, A., and Metzl, N. (2011). Decadal evolution of carbon sink within a strong bloom area in the subantarctic zone. *Geophys. Res. Lett.* 38. doi: 10.1029/2011GL049614.
- Loveday, B. R., and Smyth, T. (2018). A 40-year global data set of visible-channel remote-sensing reflectances and coccolithophore bloom occurrence derived from the Advanced Very High Resolution Radiometer catalogue. *Earth Syst. Sci. Data* 10, 2043–2054. doi: <https://doi.org/10.5194/essd-10-2043-2018>.
- Lovenduski, N. S., Fay, A. R., and McKinley, G. A. (2015). Observing multidecadal trends in Southern Ocean CO<sub>2</sub> uptake: What can we learn from an ocean model? *Glob. Biogeochem. Cycles* 29, 416–426. doi: 10.1002/2014GB004933.
- Lovenduski, N. S., and Gruber, N. (2005). Impact of the Southern Annular Mode on Southern Ocean circulation and biology. *Geophys. Res. Lett.* 32. doi: 10.1029/2005GL022727.
- Lovenduski, N. S., Gruber, N., Doney, S. C., and Lima, I. D. (2007). Enhanced CO<sub>2</sub> outgassing in the Southern Ocean from a positive phase of the Southern Annular Mode. *Glob. Biogeochem. Cycles* 21. doi: 10.1029/2006GB002900.
- Lovenduski, N. S., McKinley, G. A., Fay, A. R., Lindsay, K., and Long, M. C. (2016). Partitioning uncertainty in ocean carbon uptake projections: Internal variability, emission scenario, and model structure. *Glob. Biogeochem. Cycles* 30, 1276–1287. doi: 10.1002/2016GB005426.
- Lynch-Stieglitz, J., Stocker, T. F., Broecker, W. S., and Fairbanks, R. G. (1995). The influence of air-sea exchange on the isotopic composition of oceanic carbon: Observations and modeling. *Glob. Biogeochem. Cycles* 9, 653–665. doi: 10.1029/95GB02574.

- Mackay, N., and Watson, A. (2021). Winter Air-Sea CO<sub>2</sub> Fluxes Constructed From Summer Observations of the Polar Southern Ocean Suggest Weak Outgassing. *J. Geophys. Res. Oceans* 126, e2020JC016600. doi: 10.1029/2020JC016600.
- Macovei, V. A., Hartman, S. E., Schuster, U., Torres-Valdés, S., Moore, C. M., and Sanders, R. J. (2019). Impact of physical and biological processes on temporal variations of the ocean carbon sink in the mid-latitude North Atlantic (2002-2016). *Prog. Oceanogr.*, 102223. doi: 10.1016/j.pocean.2019.102223.
- Mahadevan, A. (2016). The Impact of Submesoscale Physics on Primary Productivity of Plankton. *Annu. Rev. Mar. Sci.* 8, 161–184. doi: 10.1146/annurev-marine-010814-015912.
- Mahieu, L., Lo Monaco, C., Metzl, N., Fin, J., and Mignon, C. (2020). Variability and stability of anthropogenic CO<sub>2</sub> in Antarctic Bottom Water observed in the Indian sector of the Southern Ocean, 1978–2018. *Ocean Sci.* 16, 1559–1576. doi: 10.5194/os-16-1559-2020.
- Marshall, J., and Speer, K. (2012). Closure of the meridional overturning circulation through Southern Ocean upwelling. *Nat. Geosci.* 5, 171–180. doi: 10.1038/ngeo1391.
- Martin, J. H., Fitzwater, S. E., and Gordon, R. M. (1990). Iron deficiency limits phytoplankton growth in Antarctic waters. *Glob. Biogeochem. Cycles* 4, 5–12. doi: 10.1029/GB004i001p00005.
- Martinez, E., Raitos, D. E., and Antoine, D. (2016). Warmer, deeper, and greener mixed layers in the North Atlantic subpolar gyre over the last 50 years. *Glob. Change Biol.* 22, 604–612. doi: 10.1111/gcb.13100.
- Masarie, K. A., and Tans, P. P. (1995). Extension and integration of atmospheric carbon dioxide data into a globally consistent measurement record. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 100, 11593–11610. doi: 10.1029/95JD00859.
- McCartney, M. (1977). Subantarctic Mode Water. *Pergamon Press*.
- McKinley, G. A., Fay, A. R., Lovenduski, N. S., and Pilcher, D. J. (2017). Natural Variability and Anthropogenic Trends in the Ocean Carbon Sink. *Annu. Rev. Mar. Sci.* 9, 125–150. doi: 10.1146/annurev-marine-010816-060529.
- McKinley, G. A., Fay, A. R., Takahashi, T., and Metzl, N. (2011). Convergence of atmospheric and North Atlantic carbon dioxide trends on multidecadal timescales. *Nat. Geosci.* 4, 606–610. doi: 10.1038/ngeo1193.
- McKinley, G. A., Ritzer, A. L., and Lovenduski, N. S. (2018). Mechanisms of northern North Atlantic biomass variability. *Biogeosciences* 15, 6049–6066. doi: <https://doi.org/10.5194/bg-15-6049-2018>.
- McNeil, B. I., and Matear, R. J. (2008). Southern Ocean acidification: A tipping point at 450-ppm atmospheric CO<sub>2</sub>. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 105, 18860–18864. doi: 10.1073/pnas.0806318105.
- McNeil, B. I., Tilbrook, B., and Matear, R. J. (2001). Accumulation and uptake of anthropogenic CO<sub>2</sub> in the Southern Ocean, south of Australia between 1968 and 1996. *J. Geophys. Res. Oceans* 106, 31431–31445. doi: 10.1029/2000JC000331.
- Mehrbach, C., Culberson, C. H., Hawley, J. E., and Pytkowicz, R. M. (1973). Measurement of the Apparent Dissociation Constants of Carbonic Acid in Seawater at Atmospheric Pressure. *Limnol. Oceanogr.* 18, 897–907. doi: 10.4319/lo.1973.18.6.0897.

- Metzl, N. (2009). Decadal increase of oceanic carbon dioxide in Southern Indian Ocean surface waters (1991–2007). *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 56, 607–619. doi: 10.1016/j.dsr2.2008.12.007.
- Metzl, N., Brunet, C., Jabaud-Jan, A., Poisson, A., and Schauer, B. (2006). Summer and winter air–sea CO<sub>2</sub> fluxes in the Southern Ocean. *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.* 53, 1548–1563. doi: 10.1016/j.dsr.2006.07.006.
- Metzl, N., Corbière, A., Reverdin, G., Lenton, A., Takahashi, T., Olsen, A., et al. (2010). Recent acceleration of the sea surface fCO<sub>2</sub> growth rate in the North Atlantic subpolar gyre (1993–2008) revealed by winter observations. *Glob. Biogeochem. Cycles* 24. doi: 10.1029/2009GB003658.
- Metzl, N., Ferron, B., Lherminier, P., Sarthou, G., and Thierry, V. (2018). Discrete profile measurements of dissolved inorganic carbon (DIC), total alkalinity (TALK), temperature and salinity during the multiple ships Observatoire de la variabilité interannuelle et décennale en Atlantique Nord (OVIDE) project, OVIDE-2006, OVIDE-2008, OVIDE-2010, OVIDE-2012, OVIDE-2014 cruises in the North Atlantic Ocean from 2006-05-23 to 2014-06-30 (NCEI Accession 0177219), Version 1.1, NOAA National Venters for Environmental Information, Dataset. Available at: <https://doi.org/10.25921/v0qt-ms48> [Accessed October 12, 2022].
- Metzl, N., Poisson, A., Louanchi, F., Brunet, C., Schauer, B., and Bres, B. (1995). Spatio-temporal distributions of air-sea fluxes of CO<sub>2</sub> in the Indian and Antarctic oceans. *Tellus B* 47, 56–69. doi: 10.1034/j.1600-0889.47.issue1.7.x.
- Metzl, N., Tilbrook, B., and Poisson, A. (1999). The annual fCO<sub>2</sub> cycle and the air–sea CO<sub>2</sub> flux in the sub-Antarctic Ocean. *Tellus B Chem. Phys. Meteorol.* 51, 849–861. doi: 10.3402/tellusb.v51i4.16495.
- Midorikawa, T., Inoue, H. Y., Ishii, M., Sasano, D., Kosugi, N., Hashida, G., et al. (2012). Decreasing pH trend estimated from 35-year time series of carbonate parameters in the Pacific sector of the Southern Ocean in summer. *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.* 61, 131–139. doi: 10.1016/j.dsr.2011.12.003.
- Midorikawa, T., Ishii, M., Saito, S., Sasano, D., Kosugi, N., Motoi, T., et al. (2010). Decreasing pH trend estimated from 25-yr time series of carbonate parameters in the western North Pacific. *Tellus B* 62, 649–659. doi: 10.1111/j.1600-0889.2010.00474.x.
- Millero, F. J. (1995). Thermodynamics of the carbon dioxide system in the oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 661–677. doi: 10.1016/0016-7037(94)00354-O.
- Millero, F. J. (2007). The Marine Inorganic Carbon Cycle. *Chem. Rev.* 107, 308–341. doi: 10.1021/cr0503557.
- Millero, F. J., Graham, T. B., Huang, F., Bustos-Serrano, H., and Pierrot, D. (2006). Dissociation constants of carbonic acid in seawater as a function of salinity and temperature. *Mar. Chem.* 100, 80–94. doi: 10.1016/j.marchem.2005.12.001.
- Millero, F. J., Lee, K., and Roche, M. (1998). Distribution of alkalinity in the surface waters of the major oceans. *Mar. Chem.* 60, 111–130. doi: 10.1016/S0304-4203(97)00084-4.
- Millero, F. J., Mirzaliyev, A., Safarov, J., Huang, F., Chanson, M., Shahverdiyev, A., et al. (2008). The Equation of State for Caspian Sea Waters. *Aquat. Geochem.* 14, 289–299. doi: 10.1007/s10498-008-9037-0.

- Minas, H., and Minas, M. (1992). Net community production in high nutrient-low chlorophyll waters of the tropical and antarctic oceans - grazing vs iron hypothesis. *Oceanol. Acta* 15, 145–162.
- Mojica-Prieto, F. J., and Millero, F. J. (2002). The values of pK1 + pK2 for the dissociation of carbonic acid in seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 2529–2540. doi: 10.1016/S0016-7037(02)00855-4.
- Mongwe, N. P., Vichi, M., and Monteiro, P. M. S. (2018). The seasonal cycle of CO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> fluxes in the Southern Ocean: diagnosing anomalies in CMIP5 Earth system models. *Biogeosciences* 15, 2851–2872. doi: 10.5194/bg-15-2851-2018.
- Moore, J. K., and Abbott, M. R. (2000). Phytoplankton chlorophyll distributions and primary production in the Southern Ocean. *J. Geophys. Res. Oceans* 105, 28709–28722. doi: 10.1029/1999JC000043.
- Munro, D. R., Lovenduski, N. S., Takahashi, T., Stephens, B. B., Newberger, T., and Sweeney, C. (2015). Recent evidence for a strengthening CO<sub>2</sub> sink in the Southern Ocean from carbonate system measurements in the Drake Passage (2002–2015). *Geophys. Res. Lett.* 42, 7623–7630. doi: 10.1002/2015GL065194.
- Murphy, J., and Riley, J. P. (1962). A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta* 27, 31–36. doi: 10.1016/S0003-2670(00)88444-5.
- Naëck, K. (2022). Flux air-mer de CO<sub>2</sub> dans l'océan Sud : bouée dérivante CARIOCA, Mémoire de stage de master 2, LOCEAN-Université de Toulon.
- Nigam, S., Ruiz-Barradas, A., and Chafik, L. (2018). Gulf Stream Excursions and Sectional Detachments Generate the Decadal Pulses in the Atlantic Multidecadal Oscillation. *J. Clim.* 31, 2853–2870. doi: 10.1175/JCLI-D-17-0010.1.
- Olafsson, J., Olafsdottir, S. R., Benoit-Cattin, A., Danielsen, M., and Takahashi, T. (2009). North Atlantic Ocean acidification from time series measurements. *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 6, 462005. doi: 10.1088/1755-1307/6/46/462005.
- Olafsson, J., Olafsdottir, S. R., Benoit-Cattin, A., and Takahashi, T. (2010). The Irminger Sea and the Iceland Sea time series measurements of sea water carbon and nutrient chemistry 1983–2008. *Earth Syst. Sci. Data* 2, 99–104. doi: 10.5194/essd-2-99-2010.
- Olsen, A., Key, R. M., Heuven, S. van, Lauvset, S. K., Velo, A., Lin, X., et al. (2016). The Global Ocean Data Analysis Project version 2 (GLODAPv2) – an internally consistent data product for the world ocean. *Earth Syst. Sci. Data* 8, 297–323. doi: <https://doi.org/10.5194/essd-8-297-2016>.
- Olsen, A., Lange, N., Key, R. M., Tanhua, T., Álvarez, M., Becker, S., et al. (2019). GLODAPv2.2019 – an update of GLODAPv2. *Earth Syst. Sci. Data* 11, 1437–1461. doi: 10.5194/essd-11-1437-2019.
- Olsen, A., Lange, N., Key, R. M., Tanhua, T., Bittig, H. C., Kozyr, A., et al. (2020). An updated version of the global interior ocean biogeochemical data product, GLODAPv2.2020. *Earth Syst. Sci. Data* 12, 3653–3678. doi: 10.5194/essd-12-3653-2020.
- Olsen, A., and Ninnemann, U. (2010). Large delta<sup>13</sup>C gradients in the preindustrial North Atlantic revealed. *Science* 330, 658–659. doi: 10.1126/science.1193769.

- Omar, A. M., Thomas, H., Olsen, A., Becker, M., Skjelvan, I., and Reverdin, G. (2019). Trends of Ocean Acidification and pCO<sub>2</sub> in the Northern North Sea, 2003–2015. *J. Geophys. Res. Biogeosciences* 124, 3088–3103. doi: 10.1029/2018JG004992.
- Ono, H., Kosugi, N., Toyama, K., Tsujino, H., Kojima, A., Enyo, K., et al. (2019). Acceleration of Ocean Acidification in the Western North Pacific. *Geophys. Res. Lett.* doi: 10.1029/2019GL085121.
- Orr, J. C., Epitalon, J.-M., Dickson, A. G., and Gattuso, J.-P. (2018). Routine uncertainty propagation for the marine carbon dioxide system. *Mar. Chem.* 207, 84–107. doi: 10.1016/j.marchem.2018.10.006.
- Orr, J. C., Fabry, V. J., Aumont, O., Bopp, L., Doney, S. C., Feely, R. A., et al. (2005). Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms. *Nature* 437, 681–686. doi: 10.1038/nature04095.
- Orsi, A. H., Smethie Jr., W. M., and Bullister, J. L. (2002). On the total input of Antarctic waters to the deep ocean: A preliminary estimate from chlorofluorocarbon measurements. *J. Geophys. Res. Oceans* 107, 31-1-31–14. doi: 10.1029/2001JC000976.
- Orsi, A. H., Whitworth, T., and Nowlin, W. D. (1995). On the meridional extent and fronts of the Antarctic Circumpolar Current. *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.* 42, 641–673. doi: 10.1016/0967-0637(95)00021-W.
- Ostrom, C.W. Jr. (1990). *Time Series Analysis, Regression Techniques, Second Edition: Quantitative Applications in the Social Sciences*, v. 07-009: Newbury Park, Sage Publications.
- Pardo, P. C., Pérez, F. F., Khatiwala, S., and Ríos, A. F. (2014). Anthropogenic CO<sub>2</sub> estimates in the Southern Ocean: Storage partitioning in the different water masses. *Prog. Oceanogr.* 120, 230–242. doi: 10.1016/j.pocean.2013.09.005.
- Pardo, P. C., Tilbrook, B., Langlais, C., Trull, T. W., and Rintoul, S. R. (2017). Carbon uptake and biogeochemical change in the Southern Ocean, south of Tasmania. *Biogeosciences* 14, 5217–5237. doi: 10.5194/bg-14-5217-2017.
- Park, Y.-H., Gamberoni, L., and Charriaud, E. (1993). Frontal structure, water masses, and circulation in the Crozet Basin. *J. Geophys. Res. Oceans* 98, 12361–12385. doi: 10.1029/93JC00938.
- Pauthenet, E., Roquet, F., Madec, G., Guinet, C., Hindell, M., McMahon, C. R., et al. (2018). Seasonal Meandering of the Polar Front Upstream of the Kerguelen Plateau. *Geophys. Res. Lett.* 45, 9774–9781. doi: 10.1029/2018GL079614.
- Pellichero, V., Boutin, J., Claustre, H., Merlivat, L., Sallée, J.-B., and Blain, S. (2020). Relaxation of Wind Stress Drives the Abrupt Onset of Biological Carbon Uptake in the Kerguelen Bloom: A Multisensor Approach. *Geophys. Res. Lett.* 47, e2019GL085992. doi: 10.1029/2019GL085992.
- Pérez, F. F., Mercier, H., Vázquez-Rodríguez, M., Lherminier, P., Velo, A., Pardo, P. C., et al. (2013). Atlantic Ocean CO<sub>2</sub> uptake reduced by weakening of the meridional overturning circulation. *Nat. Geosci.* 6, 146–152. doi: 10.1038/ngeo1680.
- Pérez, F. F., Olafsson, J., Ólafsdóttir, S. R., Fontela, M., and Takahashi, T. (2021). Contrasting drivers and trends of ocean acidification in the subarctic Atlantic. *Sci. Rep.* 11, 13991. doi: 10.1038/s41598-021-93324-3.



- Pérez, F. F., Vázquez-Rodríguez, M., Louarn, E., Padín, X. A., Mercier, H., and Ríos, A. F. (2008). Temporal variability of the anthropogenic CO<sub>2</sub> storage in the Irminger Sea. *Biogeosciences* 5, 1669–1679. doi: 10.5194/bg-5-1669-2008.
- Petit, J. R., Jouzel, J., Raynaud, D., Barkov, N. I., Barnola, J.-M., Basile, I., et al. (1999). Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. *Nature* 399, 429–436. doi: 10.1038/20859.
- Pfeil, B., Olsen, A., Bakker, D. C. E., Hankin, S., Koyuk, H., Kozyr, A., et al. (2013). A uniform, quality controlled Surface Ocean CO<sub>2</sub> Atlas (SOCAT). *Earth Syst. Sci. Data* 5, 125–143. doi: 10.5194/essd-5-125-2013.
- Pickart, R. S., Spall, M. A., Ribergaard, M. H., Moore, G. W. K., and Milliff, R. F. (2003). Deep convection in the Irminger Sea forced by the Greenland tip jet. *Nature* 424, 152–156. doi: 10.1038/nature01729.
- Piron, A., Thierry, V., Mercier, H., and Caniaux, G. (2017). Gyre-scale deep convection in the subpolar North Atlantic Ocean during winter 2014–2015. *Geophys. Res. Lett.* 44, 1439–1447. doi: 10.1002/2016GL071895.
- Planchon, F., Ballas, D., Cavagna, A.-J., Bowie, A. R., Davies, D., Trull, T., et al. (2015). Carbon export in the naturally iron-fertilized Kerguelen area of the Southern Ocean based on the 234Th approach. *Biogeosciences* 12, 3831–3848. doi: <https://doi.org/10.5194/bg-12-3831-2015>.
- 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 Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 54, 1999–2019. doi: 10.1016/j.dsr2.2007.06.019.
- Poisson, A., and Chen, C.-T. A. (1987). Why is there little anthropogenic CO<sub>2</sub> in the Antarctic bottom water? *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.* 34, 1255–1275. doi: 10.1016/0198-0149(87)90075-6.
- Poisson, A., Metzl, N., Brunet, C., Schauer, B., Bres, B., Ruiz-Pino, D., et al. (1993). Variability of sources and sinks of CO<sub>2</sub> in the western Indian and southern oceans during the year 1991. *J. Geophys. Res. Oceans* 98, 22759–22778. doi: 10.1029/93JC02501.
- Pollard, R., Sanders, R., Lucas, M., and Statham, P. (2007). The Crozet Natural Iron Bloom and Export Experiment (CROZEX). *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 54, 1905–1914. doi: 10.1016/j.dsr2.2007.07.023.
- Poulton, A. J., Charalampopoulou, A., Young, J. R., Tarran, G. A., Lucas, M. I., and Quartly, G. D. (2010). Coccolithophore dynamics in non-bloom conditions during late summer in the central Iceland Basin (July–August 2007). *Limnol. Oceanogr.* 55, 1601–1613. doi: 10.4319/lo.2010.55.4.1601.
- Price, J. T. and Warren, R. (2016). Literature Review of the Potential of “Blue Carbon” Activities to Reduce Emissions, <https://avoid-net-uk.cc.ic.ac.uk/wp-content/uploads/delightfuldownloads/2016/03/Literature-review-of-the-potential-of-bluecarbon-activities-to-reduce-emissions-AVOID2-WPE2.pdf> (last access: 11 March 2022).
- Quay, P., Sonnerup, R., Munro, D., and Sweeney, C. (2017). Anthropogenic CO<sub>2</sub> accumulation and uptake rates in the Pacific Ocean based on changes in the <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C of dissolved inorganic carbon. *Glob. Biogeochem. Cycles* 31, 59–80. doi: 10.1002/2016GB005460.

- Quay, P., Sonnerup, R., Stutsman, J., Maurer, J., Körtzinger, A., Padin, X. A., et al. (2007). Anthropogenic CO<sub>2</sub> accumulation rates in the North Atlantic Ocean from changes in the <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C of dissolved inorganic carbon. *Glob. Biogeochem. Cycles* 21. doi: 10.1029/2006GB002761.
- Racapé, V. (2013). Étude de la distribution du  $\delta^{13}\text{CDIC}$  dans l'océan et évaluation de la composante anthropique du CO<sub>2</sub>. Available at: <https://www.theses.fr/2013PA066791> [Accessed October 12, 2022].
- Racapé, V., Metzl, N., Pierre, C., Reverdin, G., Quay, P. D., and Olafsdottir, S. R. (2014). The seasonal cycle of delta <sup>13</sup>C DIC in the North Atlantic subpolar gyre. *Biogeosciences* 11, 1683–1692. doi: 10.5194/bg-11-1683-2014.
- Racapé, V., Lo Monaco, C., Metzl, N., and Pierre, C. (2010). Summer and winter distribution of  $\delta^{13}\text{CDIC}$  in surface waters of the South Indian Ocean [20°S–60°S]. *Tellus B Chem. Phys. Meteorol.* 62, 660–673. doi: 10.1111/j.1600-0889.2010.00504.x.
- Racapé, V., Pierre, C., Metzl, N., Lo Monaco, C., Reverdin, G., Olsen, A., et al. (2013). Anthropogenic carbon changes in the Irminger Basin (1981–2006): Coupling  $\delta^{13}\text{CDIC}$  and DIC observations. *J. Mar. Syst.* 126, 24–32. doi: 10.1016/j.jmarsys.2012.12.005.
- Raitsos, D. E., Lavender, S. J., Pradhan, Y., Tyrrell, T., Reid, P. C., and Edwards, M. (2006). Coccolithophore bloom size variation in response to the regional environment of the subarctic North Atlantic. *Limnol. Oceanogr.* 51, 2122–2130. doi: 10.4319/lo.2006.51.5.2122.
- Raupach, M. R., Marland, G., Ciais, P., Le Quéré, C., Canadell, J. G., Klepper, G., et al. (2007). Global and regional drivers of accelerating CO<sub>2</sub> emissions. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 104, 10288–10293. doi: 10.1073/pnas.0700609104.
- Reverdin, G., Cayan, D., Dooley, H. D., Ellett, D. J., Levitus, S., du Penhoat, Y., et al. (1994). Surface salinity of the North Atlantic: Can we reconstruct its fluctuations over the last one hundred years? *Prog. Oceanogr.* 33, 303–346. doi: 10.1016/0079-6611(94)90021-3.
- Reverdin, G., Friedman, A. R., Chafik, L., Holliday, N. P., Szekely, T., Valdimarsson, H., et al. (2019). North Atlantic extratropical and subpolar gyre variability during the last 120 years: a gridded dataset of surface temperature, salinity, and density. Part 1: dataset validation and RMS variability. *Ocean Dyn.* 69, 385–403. doi: 10.1007/s10236-018-1240-y.
- Reverdin, G., Metzl, N., Olafsdottir, S., Racapé, V., Takahashi, T., Benetti, M., et al. (2018a). SURATLANT: a 1993–2017 surface sampling in the central part of the North Atlantic subpolar gyre. *Earth Syst. Sci. Data* 10, 1901–1924. doi: 10.5194/essd-10-1901-2018.
- Reverdin, G., Metzl, N., Olafsdottir, S., Racapé, V., Takahashi, T., Benetti, M., et al. (2022). SURATLANT: a surface dataset in the central part of the North Atlantic subpolar gyre. doi: 10.17882/54517.
- Reverdin, G., Valdimarsson, H., Alory, G., Diverres, D., Bringas, F., Goni, G., et al. (2018b). North Atlantic subpolar gyre along predetermined ship tracks since 1993: a monthly data set of surface temperature, salinity, and density. *Earth Syst. Sci. Data* 10, 1403–1415. doi: <https://doi.org/10.5194/essd-10-1403-2018>.
- Rhein, M., Kieke, D., Hüttl-Kabus, S., Roessler, A., Mertens, C., Meissner, R., et al. (2011). Deep water formation, the subpolar gyre, and the meridional overturning circulation in the subpolar North Atlantic. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 58, 1819–1832. doi: 10.1016/j.dsr2.2010.10.061.

- Riser, S. C., and Johnson, K. S. (2008). Net production of oxygen in the subtropical ocean. *Nature* 451, 323–325. doi: 10.1038/nature06441.
- Ritter, R., Landschützer, P., Gruber, N., Fay, A. R., Iida, Y., Jones, S., et al. (2017). Observation-Based Trends of the Southern Ocean Carbon Sink. *Geophys. Res. Lett.* 44, 12,339–12,348. doi: 10.1002/2017GL074837.
- Rivero-Calle, S., Gnanadesikan, A., Del Castillo, C. E., Balch, W. M., and Guikema, S. D. (2015). Multidecadal increase in North Atlantic coccolithophores and the potential role of rising CO<sub>2</sub>. *Science* 350, 1533–1537. doi: 10.1126/science.aaa8026.
- Robson, J., Ortega, P., and Sutton, R. (2016). A reversal of climatic trends in the North Atlantic since 2005. *Nat. Geosci.* 9, 513–517. doi: 10.1038/ngeo2727.
- Robson, J., Polo, I., Hodson, D. L. R., Stevens, D. P., and Shaffrey, L. C. (2018). Decadal prediction of the North Atlantic subpolar gyre in the HiGEM high-resolution climate model. *Clim. Dyn.* 50, 921–937. doi: 10.1007/s00382-017-3649-2.
- Rödenbeck, C., Bakker, D. C. E., Gruber, N., Iida, Y., Jacobson, A. R., Jones, S., et al. (2015). Data-based estimates of the ocean carbon sink variability – first results of the Surface Ocean pCO<sub>2</sub> Mapping intercomparison (SOCOM). *Biogeosciences* 12, 7251–7278. doi: <https://doi.org/10.5194/bg-12-7251-2015>.
- Roemmich, D., Alford, M. H., Claustre, H., Johnson, K., King, B., Moum, J., et al. (2019). On the Future of Argo: A Global, Full-Depth, Multi-Disciplinary Array. *Front. Mar. Sci.* 6. Available at: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmars.2019.00439> [Accessed October 19, 2022].
- Rousseaux, C. S., and Gregg, W. W. (2014). Interannual Variation in Phytoplankton Primary Production at A Global Scale. *Remote Sens.* 6, 1–19. doi: 10.3390/rs6010001.
- Roy, R. N., Roy, L. N., Vogel, K. M., Porter-Moore, C., Pearson, T., Good, C. E., et al. (1993). The dissociation constants of carbonic acid in seawater at salinities 5 to 45 and temperatures 0 to 45°C. *Mar. Chem.* 44, 249–267. doi: 10.1016/0304-4203(93)90207-5.
- Rynearson, T. A., Richardson, K., Lampitt, R. S., Sieracki, M. E., Poulton, A. J., Lyngsgaard, M. M., et al. (2013). Major contribution of diatom resting spores to vertical flux in the sub-polar North Atlantic. *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.* 82, 60–71. doi: 10.1016/j.dsr.2013.07.013.
- Sabine, C. L., Feely, R. A., Gruber, N., Key, R. M., Lee, K., Bullister, J. L., et al. (2004). The Oceanic Sink for Anthropogenic CO<sub>2</sub>. *Science* 305, 367–371. doi: 10.1126/science.1097403.
- Sabine, C. L., Feely, R. A., Millero, F. J., Dickson, A. G., Langdon, C., Mecking, S., et al. (2008). Decadal changes in Pacific carbon. *J. Geophys. Res. Oceans* 113. doi: 10.1029/2007JC004577.
- Sabine, C. L., Key, R. M., Johnson, K. M., Millero, F. J., Poisson, A., Sarmiento, J. L., et al. (1999). Anthropogenic CO<sub>2</sub> inventory of the Indian Ocean. *Glob. Biogeochem. Cycles* 13, 179–198. doi: 10.1029/1998GB900022.
- Sallée, J.-B., Matear, R. J., Rintoul, S. R., and Lenton, A. (2012). Localized subduction of anthropogenic carbon dioxide in the Southern Hemisphere oceans. *Nat. Geosci.* 5, 579–584. doi: 10.1038/ngeo1523.
- Sanial, V., van Beek, P., Lansard, B., d’Ovidio, F., Kestenare, E., Souhaut, M., et al. (2014). Study of the phytoplankton plume dynamics off the Crozet Islands (Southern Ocean): A geochemical-physical coupled approach. *J. Geophys. Res. Oceans* 119, 2227–2237. doi: 10.1002/2013JC009305.

- Sarmiento, J. L., Orr, J. C., and Siegenthaler, U. (1992). A perturbation simulation of CO<sub>2</sub> uptake in an ocean general circulation model. *J. Geophys. Res. Oceans* 97, 3621–3645. doi: 10.1029/91JC02849.
- Sasse, T. P., McNeil, B. I., Matear, R. J., and Lenton, A. (2015). Quantifying the influence of CO<sub>2</sub> seasonality on future aragonite undersaturation onset. *Biogeosciences* 12, 6017–6031. doi: 10.5194/bg-12-6017-2015.
- Savidge, G., Boyd, P., Pomroy, A., Harbour, D., and Joint, I. (1995). Phytoplankton production and biomass estimates in the northeast Atlantic Ocean, May–June 1990. *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.* 42, 599–617. doi: 10.1016/0967-0637(95)00016-Y.
- Schlitzer, R. (2021). Ocean Data View, available at: <http://odv.awi.de>.
- Schuster, U., McKinley, G. A., Bates, N., Chevallier, F., Doney, S. C., Fay, A. R., et al. (2013). An assessment of the Atlantic and Arctic sea–air CO<sub>2</sub> fluxes, 1990–2009. *Biogeosciences* 10, 607–627. doi: 10.5194/bg-10-607-2013.
- Schuster, U., Watson, A. J., Bates, N. R., Corbiere, A., Gonzalez-Davila, M., Metzl, N., et al. (2009). Trends in North Atlantic sea-surface fCO<sub>2</sub> from 1990 to 2006. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 56, 620–629. doi: 10.1016/j.dsr2.2008.12.011.
- Sen Gupta, A., and England, M. H. (2006). Coupled Ocean–Atmosphere–Ice Response to Variations in the Southern Annular Mode. *J. Clim.* 19, 4457–4486. doi: 10.1175/JCL13843.1.
- Signorini, S. R., Häkkinen, S., Gudmundsson, K., Olsen, A., Omar, A. M., Olafsson, J., et al. (2012). The role of phytoplankton dynamics in the seasonal and interannual variability of carbon in the subpolar North Atlantic – a modeling study. *Geosci. Model Dev.* 5, 683–707. doi: <https://doi.org/10.5194/gmd-5-683-2012>.
- Sloyan, B. M., and Rintoul, S. R. (2001). Circulation, Renewal, and Modification of Antarctic Mode and Intermediate Water. *J. Phys. Oceanogr.* 31, 1005–1030. doi: 10.1175/1520-0485(2001)031<1005:CRAMOA>2.0.CO;2.
- 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, 313–319. doi: 10.1038/nature11229.
- Sonnerup, R. E., Quay, P. D., and McNichol, A. P. (2000). The Indian Ocean 13C Suess Effect. *Glob. Biogeochem. Cycles* 14, 903–916. doi: 10.1029/1999GB001244.
- Speer, K., Rintoul, S. R., and Sloyan, B. (2000). The Diabatic Deacon Cell. *J. Phys. Oceanogr.* 30, 3212–3222.
- Stommel, H. (1955). Lateral eddy viscosity in the Gulf stream system. *Deep Sea Res.* 1953 3, 88–90. doi: 10.1016/0146-6313(55)90039-3.
- Strickland, J. D. H., and Parsons, T. R. (1972). *A Practical Hand Book of Seawater Analysis. Fisheries Research Board of Canada Bulletin*. 2nd Edition.
- Su, J., Cai, W.-J., Hussain, N., Brodeur, J., Chen, B., and Huang, K. (2019). Simultaneous determination of dissolved inorganic carbon (DIC) concentration and stable isotope ( $\delta^{13}\text{C}$ -DIC) by Cavity Ring-Down Spectroscopy: Application to study carbonate dynamics in the Chesapeake Bay. *Mar. Chem.* 215, 103689. doi: 10.1016/j.marchem.2019.103689.

- Sullivan, C. W., McClain, C. R., Comiso, J. C., and Smith Jr., W. O. (1988). Phytoplankton standing crops within an Antarctic ice edge assessed by satellite remote sensing. *J. Geophys. Res. Oceans* 93, 12487–12498. doi: 10.1029/JC093iC10p12487.
- Sutton, A. J., Williams, N. L., and Tilbrook, B. (2021). Constraining Southern Ocean CO<sub>2</sub> Flux Uncertainty Using Uncrewed Surface Vehicle Observations. *Geophys. Res. Lett.* 48, e2020GL091748. doi: 10.1029/2020GL091748.
- Sverdrup, H. U. (1953). On Conditions for the Vernal Blooming of Phytoplankton. *ICES J. Mar. Sci.* 18, 287–295. doi: 10.1093/icesjms/18.3.287.
- Tagliabue, A., and Bopp, L. (2008). Towards understanding global variability in ocean carbon-13. *Glob. Biogeochem. Cycles* 22. doi: 10.1029/2007GB003037.
- Takahashi, T. (1961). Carbon dioxide in the atmosphere and in Atlantic Ocean water. *J. Geophys. Res.* 1896–1977 66, 477–494. doi: 10.1029/JZ066i002p00477.
- Takahashi, T., Olafsson, J., Goddard, J. G., Chipman, D. W., and Sutherland, S. C. (1993). Seasonal variation of CO<sub>2</sub> and nutrients in the high-latitude surface oceans: A comparative study. *Glob. Biogeochem. Cycles* 7, 843–878. doi: 10.1029/93GB02263.
- Takahashi, T., Sutherland, S. C., Chipman, D. W., Goddard, J. G., Ho, C., Newberger, T., et al. (2014). Climatological distributions of pH, pCO<sub>2</sub>, total CO<sub>2</sub>, alkalinity, and CaCO<sub>3</sub> saturation in the global surface ocean, and temporal changes at selected locations. *Mar. Chem.* 164, 95–125. doi: 10.1016/j.marchem.2014.06.004.
- Takahashi, T., Sutherland, S. C., Wanninkhof, R., Sweeney, C., Feely, R. A., Chipman, D. W., et al. (2009). Climatological mean and decadal change in surface ocean pCO<sub>2</sub>, and net sea–air CO<sub>2</sub> flux over the global oceans. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 56, 554–577. doi: 10.1016/j.dsr2.2008.12.009.
- Takahashi, T., Sweeney, C., Hales, B., Chipman, D., Newberger, T., Goddard, J., et al. (2012). The Changing Carbon Cycle in the Southern Ocean. *Oceanography* 25, 26–37. doi: 10.5670/oceanog.2012.71.
- Talley, L. D. (2013). Closure of the Global Overturning Circulation Through the Indian, Pacific, and Southern Oceans: Schematics and Transports. *Oceanography* 26, 80–97.
- Tanhua, T., Hoppema, M., Jones, E. M., Stöven, T., Hauck, J., Dávila, M. G., et al. (2017). Temporal changes in ventilation and the carbonate system in the Atlantic sector of the Southern Ocean. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 138, 26–38. doi: 10.1016/j.dsr2.2016.10.004.
- Terrats, L., Claustre, H., Cornec, M., Mangin, A., and Neukermans, G. (2020). Detection of Coccolithophore Blooms With BioGeoChemical-Argo Floats. *Geophys. Res. Lett.* 47, e2020GL090559. doi: 10.1029/2020GL090559.
- Taugourdeau, J. (2021). Variabilité de la chlorophylle-a dans les eaux fertilisées par le plateau de Kerguelen, Mémoire de stage de master 1, LOCEAN-Sorbonne Université.
- Thomas, H., Prowe, A. E. F., Lima, I. D., Doney, S. C., Wanninkhof, R., Greatbatch, R. J., et al. (2008). Changes in the North Atlantic Oscillation influence CO<sub>2</sub> uptake in the North Atlantic over the past 2 decades. *Glob. Biogeochem. Cycles* 22. doi: 10.1029/2007GB003167.

- Tilbrook, B., Jewett, E. B., DeGrandpre, M. D., Hernandez-Ayon, J. M., Feely, R. A., Gledhill, D. K., et al. (2019). An Enhanced Ocean Acidification Observing Network: From People to Technology to Data Synthesis and Information Exchange. *Front. Mar. Sci.* 6. doi: 10.3389/fmars.2019.00337.
- Tilstone, G. H., Miller, P. I., Brewin, R. J. W., and Priede, I. G. (2014). Enhancement of primary production in the North Atlantic outside of the spring bloom, identified by remote sensing of ocean colour and temperature. *Remote Sens. Environ.* 146, 77–86. doi: 10.1016/j.rse.2013.04.021.
- Tjiputra, J. F., Olsen, A., Assmann, K., Pfeil, B., and Heinze, C. (2012). A model study of the seasonal and long-term North Atlantic surface CO<sub>2</sub> variability. *Biogeosciences* 9, 907–923. doi: <https://doi.org/10.5194/bg-9-907-2012>.
- Tjiputra, J. F., Olsen, A., Bopp, L., Lenton, A., Pfeil, B., Roy, T., et al. (2014). Long-term surface pCO<sub>2</sub> trends from observations and models. *Tellus B Chem. Phys. Meteorol.* 66, 23083. doi: 10.3402/tellusb.v66.23083.
- Touratier, F., Azouzi, L., and Goyet, C. (2007). CFC-11,  $\Delta 14\text{C}$  and 3H tracers as a means to assess anthropogenic CO<sub>2</sub> concentrations in the ocean. *Tellus B* 59, 318–325. doi: 10.1111/j.1600-0889.2006.00247.x.
- Touratier, F., and Goyet, C. (2004a). Applying the new TrOCA approach to assess the distribution of anthropogenic CO<sub>2</sub> in the Atlantic Ocean. *J. Mar. Syst.* 46, 181–197. doi: 10.1016/j.jmarsys.2003.11.020.
- Touratier, F., and Goyet, C. (2004b). Definition, properties, and Atlantic Ocean distribution of the new tracer TrOCA. *J. Mar. Syst.* 46, 169–179. doi: 10.1016/j.jmarsys.2003.11.016.
- Tréguer, P., Bowler, C., Moriceau, B., Dutkiewicz, S., Gehlen, M., Aumont, O., et al. (2018). Influence of diatom diversity on the ocean biological carbon pump. *Nat. Geosci.* 11, 27–37. doi: 10.1038/s41561-017-0028-x.
- Tréguer, P., and Jacques, G. (1993). Review Dynamics of nutrients and phytoplankton, and fluxes of carbon, nitrogen and silicon in the Antarctic Ocean. in *Weddell Sea Ecology*, ed. G. Hempel (Berlin, Heidelberg: Springer), 149–162. doi: 10.1007/978-3-642-77595-6\_17.
- Tréguer, P., and Le Corre, P. (1975). *Manuel d'analyse des sels nutritifs dans l'eau de mer (utilisation de l'autoanalyser II Technicon R)*. Brest, France: UBO.
- Tyrrell, T., Merico, A., Waniek, J. J., Wong, C. S., Metzl, N., and Whitney, F. (2005). Effect of seafloor depth on phytoplankton blooms in high-nitrate, low-chlorophyll (HNLC) regions. *J. Geophys. Res. Biogeosciences* 110. doi: 10.1029/2005JG000041.
- Uitz, J., Claustre, H., Griffiths, F. B., Ras, J., Garcia, N., and Sandroni, V. (2009). A phytoplankton class-specific primary production model applied to the Kerguelen Islands region (Southern Ocean). *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.* 56, 541–560. doi: 10.1016/j.dsr.2008.11.006.
- Ullman, D. J., McKinley, G. A., Bennington, V., and Dutkiewicz, S. (2009). Trends in the North Atlantic carbon sink: 1992–2006. *Glob. Biogeochem. Cycles* 23. doi: 10.1029/2008GB003383.
- Uppström, L. R. (1974). The boron/chlorinity ratio of deep-sea water from the Pacific Ocean. *Deep Sea Res. Oceanogr. Abstr.* 21, 161–162. doi: 10.1016/0011-7471(74)90074-6.

- Våge, K., Pickart, R. S., Moore, G. W. K., and Ribergaard, M. H. (2008). Winter Mixed Layer Development in the Central Irminger Sea: The Effect of Strong, Intermittent Wind Events. *J. Phys. Oceanogr.* 38, 541–565. doi: 10.1175/2007JPO3678.1.
- van Heuven, S., Pierrot, D., Rae, J. W. B., Lewis, E., and Wallace, D. W. R. (2011). MATLAB Program Developed for CO<sub>2</sub> System Calculations. ORNL/CDIAC-105b, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee. doi: [https://doi.org/10.3334/cdiac/otg.co2sys\\_matlab\\_v1.1](https://doi.org/10.3334/cdiac/otg.co2sys_matlab_v1.1).
- Vázquez-Rodríguez, M., Padin, X. A., Pardo, P. C., Ríos, A. F., and Pérez, F. F. (2012). The subsurface layer reference to calculate preformed alkalinity and air–sea CO<sub>2</sub> disequilibrium in the Atlantic Ocean. *J. Mar. Syst.* 94, 52–63. doi: 10.1016/j.jmarsys.2011.10.008.
- Venables, H. J., Pollard, R. T., and Popova, E. E. (2007). Physical conditions controlling the development of a regular phytoplankton bloom north of the Crozet Plateau, Southern Ocean. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 54, 1949–1965. doi: 10.1016/j.dsr2.2007.06.014.
- Villa-Alfageme, M., de Soto, F. C., Ceballos, E., Giering, S. L. C., Le Moigne, F. a. C., Henson, S., et al. (2016). Geographical, seasonal, and depth variation in sinking particle speeds in the North Atlantic. *Geophys. Res. Lett.* 43, 8609–8616. doi: 10.1002/2016GL069233.
- Visbeck, M., Chassignet, E. P., Curry, R. G., Delworth, T. L., Dickson, R. R., and Krahnmann, G. (2003). “The Ocean’s Response to North Atlantic Oscillation Variability,” in *The North Atlantic Oscillation: Climatic Significance and Environmental Impact* (American Geophysical Union (AGU)), 113–145. doi: 10.1029/134GM06.
- Wakita, M., Nagano, A., Fujiki, T., and Watanabe, S. (2017). Slow acidification of the winter mixed layer in the subarctic western North Pacific. *J. Geophys. Res. Oceans* 122, 6923–6935. doi: 10.1002/2017JC013002.
- Wakita, M., Watanabe, S., Honda, M., Nagano, A., Kimoto, K., Matsumoto, K., et al. (2013). Ocean acidification from 1997 to 2011 in the subarctic western North Pacific Ocean. *Biogeosciences* 10, 7817–7827. doi: <https://doi.org/10.5194/bg-10-7817-2013>.
- Wallace, D. W. R. (1995). *Monitoring Global Ocean Carbon Inventories*. Texas A&M University, College Station, Texas, USA: OOSDP Background Report No. 5.
- Wanninkhof, R., Park, G.-H., Takahashi, T., Sweeney, C., Feely, R., Nojiri, Y., et al. (2013). Global ocean carbon uptake: magnitude, variability and trends. *Biogeosciences* 10, 1983–2000. doi: 10.5194/bg-10-1983-2013.
- Wanninkhof, R., Pickers, P. A., Omar, A. M., Sutton, A., Murata, A., Olsen, A., et al. (2019). A Surface Ocean CO<sub>2</sub> Reference Network, SOCONET and Associated Marine Boundary Layer CO<sub>2</sub> Measurements. *Front. Mar. Sci.* 6. doi: 10.3389/fmars.2019.00400.
- Wanninkhof, R., and Triñanes, J. (2017). The impact of changing wind speeds on gas transfer and its effect on global air–sea CO<sub>2</sub> fluxes. *Glob. Biogeochem. Cycles* 31, 961–974. doi: 10.1002/2016GB005592.
- Watson, A. J., Schuster, U., Bakker, D. C. E., Bates, N. R., Corbière, A., González-Dávila, M., et al. (2009). Tracking the Variable North Atlantic Sink for Atmospheric CO<sub>2</sub>. *Science* 326, 1391–1393. doi: 10.1126/science.1177394.
- Waugh, D. W., Hall, T. M., Mcneil, B. I., Key, R., and Matear, R. J. (2006). Anthropogenic CO<sub>2</sub> in the oceans estimated using transit time distributions. *Tellus B Chem. Phys. Meteorol.* 58, 376–389. doi: 10.1111/j.1600-0889.2006.00222.x.

- Weiss, R. F. (1974). Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas. *Mar. Chem.* 2, 203–215. doi: 10.1016/0304-4203(74)90015-2.
- Weiss, R. F., and Price, B. A. (1980). Nitrous oxide solubility in water and seawater. *Mar. Chem.* 8, 347–359. doi: 10.1016/0304-4203(80)90024-9.
- Williams, N. L., Juranek, L. W., Feely, R. A., Johnson, K. S., Sarmiento, J. L., Talley, L. D., et al. (2017). Calculating surface ocean pCO<sub>2</sub> from biogeochemical Argo floats equipped with pH: An uncertainty analysis. *Glob. Biogeochem. Cycles* 31, 591–604. doi: 10.1002/2016GB005541.
- Williams, T. J., Wagner, A. J., Sikes, E. L., and Martin, E. E. (2021). Evolution of the Oceanic 13C Suess Effect in the Southeastern Indian Ocean Between 1994 and 2018. *Geochem. Geophys. Geosystems* 22, e2020GC009402. doi: 10.1029/2020GC009402.
- Wu, S., and Liu, Z.-Y. (2020). Decadal Variability in the North Pacific and North Atlantic under Global Warming: The Weakening Response and Its Mechanism. *J. Clim.* 33, 9181–9193. doi: 10.1175/JCLI-D-19-1012.1.
- Wust, G. (1959). New general study on oceanography. *Petermanns Geogr. Mitteilungen* 103, 276–277.
- Xue, L., Cai, W.-J., Takahashi, T., Gao, L., Wanninkhof, R., Wei, M., et al. (2018). Climatic modulation of surface acidification rates through summertime wind forcing in the Southern Ocean. *Nat. Commun.* 9, 3240. doi: 10.1038/s41467-018-05443-7.
- Xue, L., Gao, L., Cai, W.-J., Yu, W., and Wei, M. (2015). Response of sea surface fugacity of CO<sub>2</sub> to the SAM shift south of Tasmania: Regional differences. *Geophys. Res. Lett.* 42, 3973–3979. doi: 10.1002/2015GL063926.
- Zeebe, R. E. & Wolf-Gladrow, D. (2001). *CO<sub>2</sub> in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes*. Elsevier Oceanography Series, 65, Amsterdam, 346 pp.
- Zeng, J., Iida, Y., Matsunaga, T., and Shirai, T. (2022). Surface ocean CO<sub>2</sub> concentration and air-sea flux estimate by machine learning with modelled variable trends. *Front. Mar. Sci.* 9. doi: <https://doi.org/10.3389/fmars.2022.989233>.



# Annexe 1. Protocole de préparation et installation des solutions standards pour la mesure couplée du DIC et du $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$

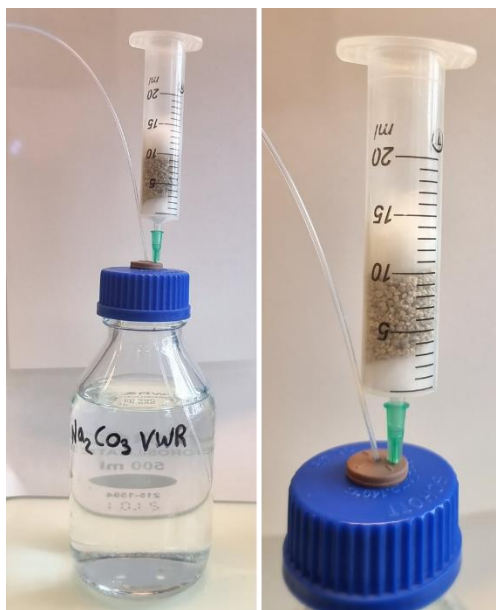
Le protocole mis en place pour la préparation des solutions standards est différent suivant le matériau utilisé. On distinguera donc un protocole de dissolution pour les poudres industrielles de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (ou  $\text{NaHCO}_3$ ) et un protocole de dissolution pour les craies et le marbre de  $\text{CaCO}_3$ . Dans chaque cas, de l'eau Milli Q, dépourvue de  $\text{CO}_2$  sera le diluant principal.

## 1. Solution standard préparée à partir de matériaux industriels de carbonate de sodium

Cette solution standard sert à la calibration de la mesure du DIC et du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ . En effet, la poudre industrielle de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  étant très pure, on connaît sa masse molaire, ce qui permet de calculer avec précision la concentration de la solution préparée. Afin d'être près de la concentration en DIC des eaux de l'océan ouvert ( $\sim 2200 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ), environ 0.116 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sont pesés avec précision (au millième de g près) et dissous dans 500 mL d'eau Milli Q introduits dans un flacon en verre borosilicaté. Au contact de l'eau, le carbonate de sodium se dissout selon l'équation (A1.1).



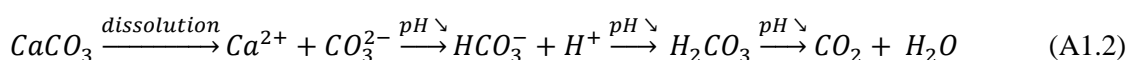
Le flacon contenant la solution de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  est ensuite fermé hermétiquement et relié au système Apollo à l'aide d'une seringue contenant de l'Ascarite(II), absorbant de  $\text{CO}_2$ , qui est montée sur le bouchon de type septum (Fig. A1.1). Ce système permet d'ajouter de l'air sans  $\text{CO}_2$  lors du prélèvement de la solution et d'ainsi éviter une dépression dans le flacon.



**Figure A1.1.** Photos du dispositif d'installation de la solution standard « maison » de carbonate de sodium préparé à partir d'une poudre industrielle pour la calibration de la mesure du DIC (et du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ).

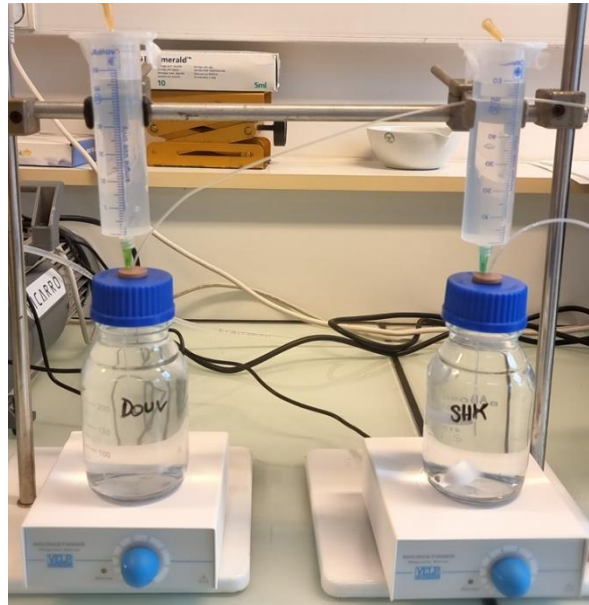
## 2. Solutions standards préparées à partir de matériaux naturels de carbonate de calcium

Ces solutions standards servent uniquement à la calibration du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ . Comme ces solutions sont fabriquées à partir de matériaux naturels, il est difficile de connaître avec exactitude la composition des espèces secondaires, et donc difficile d'estimer la concentration DIC avec précision. Si le matériau nous est fourni sous forme de bloc, une étape de broyage est nécessaire afin d'obtenir une poudre de granulométrie homogène. Comme le carbonate de calcium n'est pas soluble dans l'eau Milli Q (pH 7.0), une solution plus acide doit être utilisée. Lors de la dissolution du carbonate de calcium en milieu très acide, les ions carbonates sont transformés en  $\text{CO}_2$  (Eq. A1.2). Nous pouvons faire l'hypothèse que tout le carbone se trouve sous forme de  $\text{CO}_2$ , cette étape est donc sans impact sur sa valeur isotopique.



Pour cela, une solution d'acide orthophosphorique 0.33% (pH ~ 1.5) est préparée dans une fiole jaugée : 3.88 mL d' $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 85% complété à 1L avec de l'eau milliQ. Environ 0.9 g de  $\text{CaCO}_3$  sont pesés avec précision (au centième de g près) et transférés dans un flacon en verre borosilicaté de 250 mL propre et sec. La solution d' $\text{H}_2\text{PO}_4$  0.33% est ensuite introduite rapidement (pour limiter les pertes de  $\text{CO}_2$ ), jusqu'en haut du flacon et celui-ci est immédiatement fermé hermétiquement. Le volume total de solution est 300 mL.

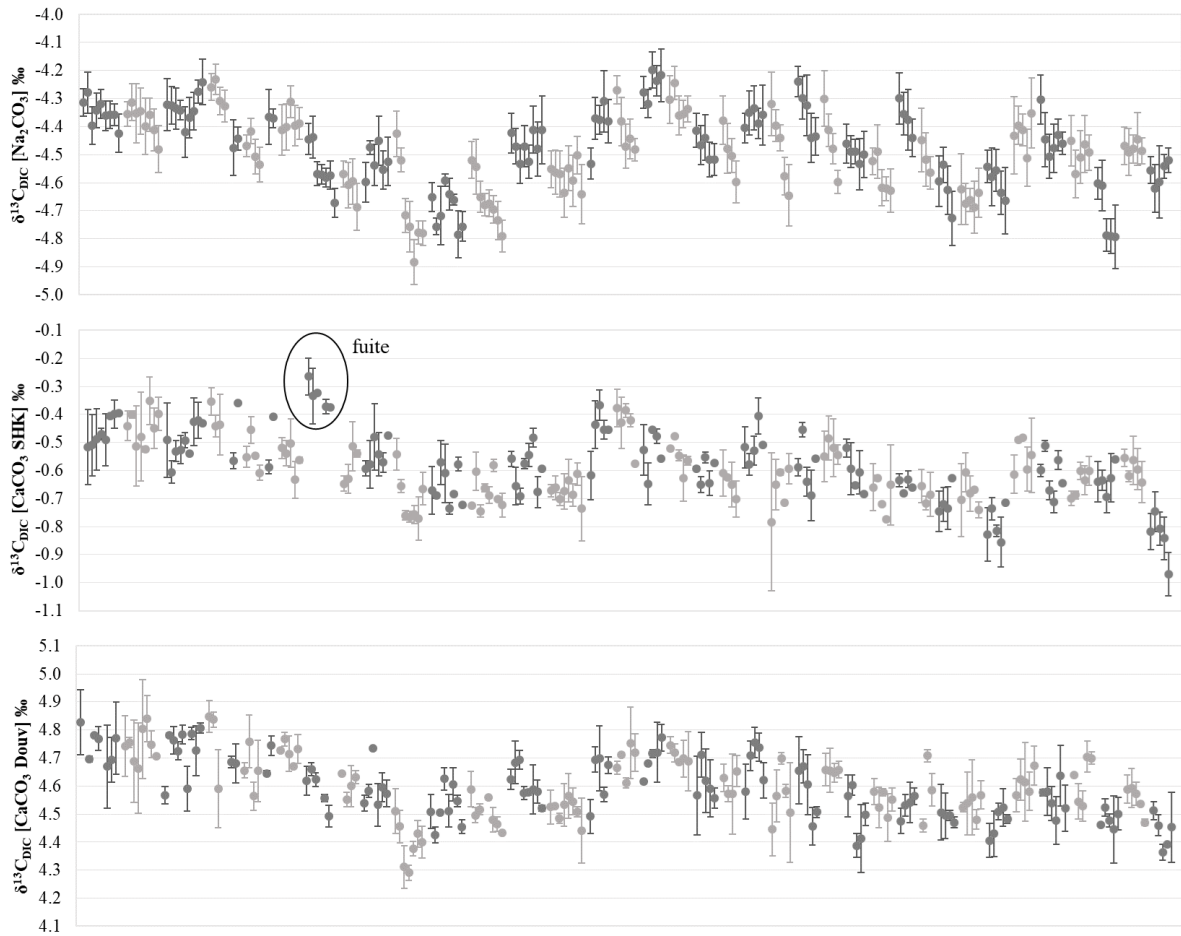
L'installation sur le système Apollo diffère de celle de la solution standard industrielle. Cette fois-ci, pour combler le manque de solution prélevée pour l'analyse, une seringue contenant de l'acide  $H_3PO_4$  0.33% est montée sur le bouchon (Fig. A1.2). Ainsi, les étalons sont progressivement dilués au cours de la semaine d'analyse et la concentration en DIC devient plus faible. Il est donc important de partir d'une concentration dans la gamme haute de celle de nos mesures, pour toujours être proche de la concentration en DIC moyenne de l'océan ouvert.



**Figure A1.2.** Photo du dispositif d'installation des solutions standards « maison » de carbonate de calcium préparées à partir de matériaux naturels pour la calibration de la mesure du  $\delta^{13}C_{DIC}$ .

### 3. Variabilité temporelle de l'instrumentation pour la mesure du $\delta^{13}C_{DIC}$

La Figure A1.3, ci-dessous, présente les mesures journalières des 3 solutions standards entre octobre 2021 et août 2022. Sur cette période, 39 séries d'analyses d'environ 5 jours ont été réalisées. Donc 39 solutions de chacun des standards ont été préparées pour calibrer les mesures. Bien que le standard  $Na_2CO_3$  ne soit finalement pas utilisé pour la conversion des valeurs de  $\delta^{13}C_{DIC}$  mesurées en ‰V-PDB, l'examen de l'évolution au cours du temps de sa valeur en  $\delta^{13}C_{DIC}$  ainsi que celle des standards de  $CaCO_3$  permet de se faire une idée de la variabilité au cours du temps des standards et de l'instrument Apollo-Picarro. En moyenne les mesures CRDS sont décalées d'environ +0.70 ‰ des valeurs théoriques (Tableau A1.1).



**Figure A1.3.** Evolution temporelle des mesures de 39 séries de solutions standards de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et de  $\text{CaCO}_3$  sur la période octobre 2021 – août 2022. Le changement de nuance de gris correspond à une nouvelle série.

**Tableau A1.1.** Synthèse des mesures de  $\delta^{13}\text{C}$  des solutions standards « maison » ( $\delta^{13}\text{C}^{\text{CRDS}}$ ) comparées aux valeurs mesurées par spectromètre de masse ( $\delta^{13}\text{C}^{\text{spectro}}$ ).

|                          | $\delta^{13}\text{C}^{\text{spectro}}$ (‰) | $\delta^{13}\text{C}^{\text{CRDS}}$ moyen (‰) | Ecart moyen (‰)  |
|--------------------------|--|---|------------------|
| $\text{Na}_2\text{CO}_3$ | $-5.12 \pm 0.22$                           | $-4.48 \pm 0.14$                              | $+0.64 \pm 0.26$ |
| $\text{CaCO}_3$ SHK      | $-1.33 \pm 0.02$                           | $-0.59 \pm 0.12$                              | $+0.74 \pm 0.12$ |
| $\text{CaCO}_3$ Douv     | $+3.92 \pm 0.03$                           | $+4.60 \pm 0.11$                              | $+0.68 \pm 0.11$ |

## Annexe 2. Le système des carbonates

Le dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) est un gaz atmosphérique qui se dissout naturellement dans l'océan.



Une fois dans l'eau de mer, le  $CO_2$  réagit avec les molécules d'eau ( $H_2O$ ) pour former l'acide carbonique ( $H_2CO_3$ ). Cependant, comme la concentration de l'acide carbonique est très faible ( $< 0.3\%$ ), celle-ci est indissociable du  $CO_2$ . Ainsi on parlera plutôt de leur somme, notée sous le terme  $CO_2^*$ .



On considère alors que la dissolution à l'interface air – mer du  $CO_2$  atmosphérique, qui obéit à la loi de Henry, est représenté par l'équilibre simplifié suivant :



Cet équilibre de solubilité est défini par le coefficient de solubilité apparent du  $CO_2$  :  $K_0$ , qui dépend de la température et de la salinité (Weiss, 1974).

$$K_0 = \frac{[CO_2^*]}{pCO_2} \quad (A2.4)$$

où  $pCO_2$  représente la pression partielle de  $CO_2$  gazeux exercée sur le liquide.

Le  $CO_2^*$  va ensuite se dissocier successivement en ions bicarbonate ( $HCO_3^-$ ) et carbonate ( $CO_3^{2-}$ ).



Ces déplacements chimiques, qui dépendent de la température et la salinité, sont caractérisés respectivement par les constantes de dissociations  $K_1$  et  $K_2$ .

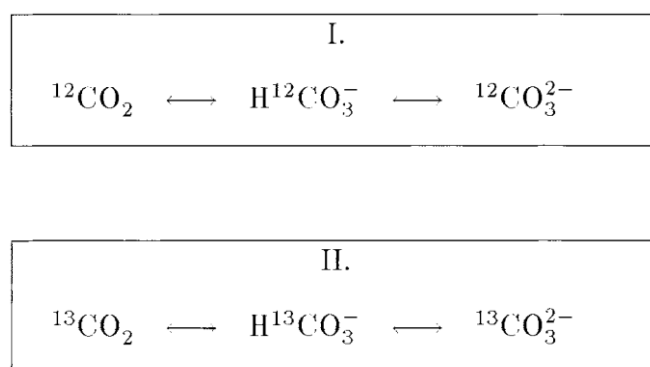
$$K_1 = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[CO_2^*]} \quad (A2.7)$$

$$K_2 = \frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{[HCO_3^-]} \quad (A2.8)$$

Dans l'océan, plus de 95% du carbone se trouve sous forme de carbone inorganique dissous (DIC). Il se présente comme la somme des concentrations des espèces mentionnées ci-dessus, qui sont en équilibre permanent dans l'eau de mer :

$$\text{DIC} = [\text{CO}_2^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (\text{A2.9})$$

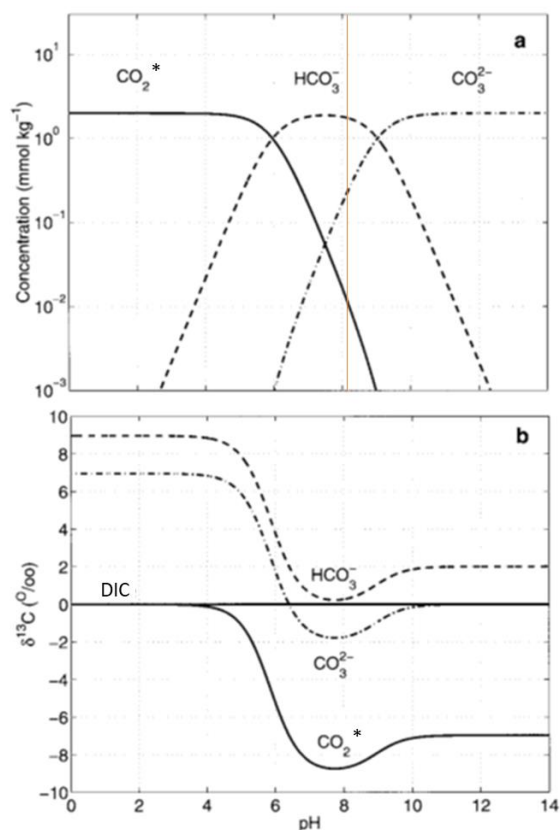
Ces concentrations représentent la somme des concentrations en isotopes stables du carbone  $^{12}\text{C}$  et  $^{13}\text{C}$ . Afin de décrire ce système chimique, en incluant ces isotopes stables, six espèces carbonatées doivent être considérées, que l'on peut répartir en deux compartiments (Fig. A2.1). Il n'y a pas de réactions directes entre les deux compartiments car chaque isotope est conservé durant la réaction.



**Figure A2.1.** Illustration schématique du système des carbonates d'un point de vue isotopique. Notons qu'il existe deux systèmes indépendants en ce qui concerne les isotopes stables du carbone. D'après Zeebe et Wolf-Gadrow (2001).

La composition isotopique du DIC se définit donc par la somme de tous les isotopes stables du carbone contenus à l'intérieur des espèces chimiques de celui-ci. La répartition de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  étant fonction du pH, la composition isotopique du carbone ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ) de ces espèces varie aussi selon le pH de l'eau (Fig. A2.2).

Dans les conditions de l'océan actuel, le pH moyen de l'eau de mer est de l'ordre de 8.1. Le partage des espèces dissoutes de carbone est donc :  $[\text{CO}_2^*] \approx 0.5\%$ ,  $[\text{HCO}_3^-] \approx 86.5\%$  et  $[\text{CO}_3^{2-}] \approx 13\%$  (Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001). Ainsi comme DIC est majoritairement composé d'ions bicarbonates, le  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  est très voisin de celui du  $\text{HCO}_3^-$ . En effet, les valeurs isotopiques mesurées dans cette thèse, sont bien comprises entre 0 et 2 ‰ et correspondent bien aux valeurs issues du diagramme de Bjerrum (Fig. A2.2b). L'ajout d'acide au cours de l'extraction de  $\text{CO}_2$  de l'eau de mer, diminue le pH de la solution et déplace l'équilibre chimique et isotopique des carbonates vers la forme  $\text{CO}_2^*$ .



**Figure A2.2.** Diagramme de Bjerrum. Proportion relative **a)** des espèces carbonatées dominantes à  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $S = 35$  et  $\text{DIC} = 2000 \mu\text{mol kg}^{-1}$  et **b)** de leur composition isotopique, référencée à 0 ‰ pour le DIC, en fonction du pH de l'eau de mer. Modifié de Zeebe et Wol-Gadrow (2001).

### Le pH

Le pH, potentiel hydrogène, mesure l'activité des protons en solution. Dans l'eau de mer, où il existe de nombreuses interactions ioniques, une partie significative des ions  $\text{H}^+$  peut se trouver capturée par les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  ou  $\text{F}^-$ . Afin de palier à cela, plusieurs échelles de pH ont été mises en place pour la mesure du pH dans l'eau de mer : les échelles *Free*, *Total* et *Seawater*. Dans cette thèse, comme recommandé par Dickson et al. (2007), l'échelle Totale est utilisée.

L'échelle des protons totaux (*Total scale*, Dickson 1993) considère les protons libres et les protons associés aux sulfates tel que :

$$pH_T = -\log[H^+]_T = -\log([H^+]_F + [HSO_4^-]) \quad (\text{A2.10})$$

L'alcalinité totale

L'alcalinité totale ( $A_T$ ) a été définie par Dickson (1981) comme le nombre de moles d'ions  $H^+$  équivalent à l'excès d'accepteurs de protons dans un échantillon d'eau d'un kilogramme. Dans l'eau de mer,  $A_T$  correspond donc à :

$$\begin{aligned}
 A_T = & [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] \\
 & + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] + [\text{NH}_3] + [\text{HS}^-] + [\dots] \\
 & - [\text{H}^+]_F - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}] - [\text{H}_3\text{PO}_4] - [\dots]
 \end{aligned}
 \tag{A2.11}$$

L'alcalinité totale mesure la capacité d'une solution à capter les protons et est à 98% régie par les ions carbonates et bicarbonates dans l'eau de mer. L'équation simplifiée de l' $A_T$  est représentée par les quantités en noir dans l'équation A2.11.

Etat de saturation

Le carbonate de calcium peut précipiter sous différentes formes : la calcite (la plus courante) et l'aragonite. La stabilité de  $\text{CaCO}_3$  dépend de la valeur du produit de  $[\text{Ca}^{2+}]$  et  $[\text{CO}_3^{2-}]$  par rapport à la valeur du produit de solubilité  $K_S$  (dépendant de la température, de la salinité et de la pression). La concentration de  $\text{Ca}^{2+}$  étant assez constante dans l'océan, ce sont les variations de  $\text{CO}_3^{2-}$  qui déterminent la stabilité des carbonates. L'état de saturation  $\Omega$  rend état du taux de saturation du minéral considéré dans l'océan.

$$\Omega = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{K_S}
 \tag{A2.12}$$

A l'échelle globale, l'océan de surface est sursaturé vis-à-vis des deux formes de carbonate de calcium ( $\Omega > 1$ ). Cependant, en raison du changement climatique, une baisse de cet état de saturation est prévisible, ce qui aurait pour conséquence d'induire une diminution des taux de calcification.



## Annexe 3. Choix des prédicteurs pour la eMLR dans l’océan Indien Austral

Cette annexe résume les résultats obtenus pour chaque ensemble de prédicteurs testé dans la eMLR permettant d’évaluer le signal anthropique du DIC et du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  entre les périodes estivales de 1998-2000 (notée 1999), 2004-2005 (notée 2005), 2014-2016 (notée 2015) et 2019-2021 (notée 2020). Notons cependant que les tests réalisés entre 1999 et 2015 ne seront pas présentés car trop incohérents. Cela est probablement lié à des anomalies non corrigées dans les données en 2014-2016, tant en DIC qu’en  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ .

La zone sélectionnée est située au sud de 45°S (au sud du front subantarctique) pour la couche de mélange (entre 75m et 150m de profondeur).

Les 5 combinaisons de prédicteurs testées sont détaillées dans les Tableaux A3.1 et A3.2.

**Tableau A3.1.** Combinaison des différents prédicteurs pour les 5 tests effectuées.

| N° | Température | Nitrate | Acide Silicique | Salinité | Alcalinité |
|----|-------------|---------|-----------------|----------|------------|
| 1  |             |         |                 |          |            |
| 2  |             |         |                 |          |            |
| 3  |             |         |                 |          |            |
| 4  |             |         |                 |          |            |
| 5  |             |         |                 |          |            |

La eMLR doit valider 3 conditions pour être retenues : les statistiques d’Ostrom (1990) (non présentés ici), le calcul « backward-forward » (noté BW-FW), et la relation entre  $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}^{\text{eMLR}}$  et  $\Delta\text{DIC}^{\text{eMLR}}$ .

Le calcul BW-FW signifie que le résultat,  $\Delta Y^{\text{eMLR}}$  (Eq. 2.16), obtenu à partir de l’un ou l’autre des jeux de données doit être le même (en phase). Aucun déphasage ne doit être observé (voir Tableau A3.2).

**Tableau A3.2.** Test évaluant les prédicteurs entre 1999-2005 et 1999-2020 dans la couche de mélange.

| N° | Période   | BW-FW                            | Relation<br>$\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}^{\text{eMLR}} - \Delta\text{DIC}^{\text{eMLR}}$          | rmse                                  |
|----|-----------|----------------------------------|--|---------------------------------------|
| 1  | 1999-2005 | Déphasé                          | Dispersée  | 5.9 $\mu\text{mol kg}^{-1}$<br>0.11 ‰ |
|    | 1999-2020 | En phase<br>+ quelques anomalies | Dispersée<br>Fort changement de $\Delta\text{DIC}$ par<br>rapport à $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ | 6.0 $\mu\text{mol kg}^{-1}$<br>0.18 ‰ |
| 2  | 1999-2005 | Déphasé                          | Dispersée<br>Fort changement de $\Delta\text{DIC}$ par<br>rapport à $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ | 4.6 $\mu\text{mol kg}^{-1}$<br>0.10 ‰ |
|    | 1999-2020 | En phase                         | Linéaire<br>Fort changement de $\Delta\text{DIC}$ par<br>rapport à $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  | 5.2 $\mu\text{mol kg}^{-1}$<br>0.16 ‰ |
| 3  | 1999-2005 | Dispersé                         | Cohérente  | 6.5 $\mu\text{mol kg}^{-1}$<br>0.11 ‰ |
|    | 1999-2020 | En phase<br>+ quelques anomalies | Dispersée<br>Fort changement de $\Delta\text{DIC}$ par<br>rapport à $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ | 6.0 $\mu\text{mol kg}^{-1}$<br>0.18 ‰ |
| 4  | 1999-2005 | En phase                         | Cohérente  | 7.0 $\mu\text{mol kg}^{-1}$<br>0.11 ‰ |
|    | 1999-2020 | En phase<br>+ quelques anomalies | Linéaire<br>Fort changement de $\Delta\text{DIC}$ par<br>rapport à $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  | 6.0 $\mu\text{mol kg}^{-1}$<br>0.18 ‰ |
| 5  | 1999-2005 | En phase                         | ~ Cohérente  | 7.7 $\mu\text{mol kg}^{-1}$<br>0.12 ‰ |
|    | 1999-2020 | En phase                         | Linéaire inverse<br>$\Delta\text{DIC}$ et $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} \nearrow$                  | 6.8 $\mu\text{mol kg}^{-1}$<br>0.18 ‰ |

L'utilisation de la salinité (test n°1) ou de  $A_T$  (test n°2) en complément de la température et des nutriments (nitrates et acide silicique) montre trop de dispersion et d'anomalies dans la relation liant  $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}^{\text{eMLR}}$  et  $\Delta\text{DIC}^{\text{eMLR}}$ . Cependant, utiliser seulement ces 3 prédicteurs (températures et nutriments ; test n°3) ne présente pas plus de cohérence. Les deux derniers tests avec seulement 2 prédicteurs (test n°4 : température et nitrate, test n°5 : température et silicate) montrent plus de linéarité et de cohérence entre  $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}^{\text{eMLR}}$  et  $\Delta\text{DIC}^{\text{eMLR}}$ . Mais, la relation liant  $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}^{\text{eMLR}}$  et  $\Delta\text{DIC}^{\text{eMLR}}$  pour le test n°5 n'est pas cohérente avec l'accumulation de  $C_{\text{ant}}$  (augmentation DIC) et l'effet Suess océanique (diminution  $\delta^{13}\text{C}$ ) ( $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}^{\text{eMLR}}$  augmente quand  $\Delta\text{DIC}^{\text{eMLR}}$  augmente). Cela n'est pas surprenant, car dans la couche de mélange, la relation entre acide silicique et le DIC (ou  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ) n'est pas linéaire (non présentée ici), ce qui fait de l'acide silicique un mauvais prédicteur.

En conclusion, le test n°4 eMLR{ $\theta$ ,  $\text{NO}_3$ } présente les meilleurs compromis entre la validation des conditions statistiques et l'estimation du changement anthropique pour ces les deux périodes. Je pense, cependant, que l'utilisation des phosphates comme prédicteur aurait donné des résultats plus robustes (e.g., eMLR dans le NASPG, Section 3.3.3). Malheureusement, nous ne disposons pas de mesures de phosphates lors de toutes les campagnes OISO.

# Annexe 4. Impact du bloom Sud-Est de Madagascar sur le puits de CO<sub>2</sub> océanique (Metzl et al., 2022)

Contribution à cet article : participation à la campagne OISO-30 (janvier-février 2020) où les mesures de  $f\text{CO}_2$ ,  $A_T$  et  $C_T$  ont été effectuées. J'ai ensuite analysé les concentrations en nutriments (nitrates et acide silicique) au LOCEAN et également participé à la discussion puis la relecture de l'article initialisé par Nicolas Metzl.

Biogeosciences, 19, 1451–1468, 2022  
https://doi.org/10.5194/bg-19-1451-2022  
© Author(s) 2022. This work is distributed under  
the Creative Commons Attribution 4.0 License.



Biogeosciences  Open Access

Research article

## The impact of the South-East Madagascar Bloom on the oceanic CO<sub>2</sub> sink

Nicolas Metzl<sup>1</sup>, Claire Lo Monaco<sup>1</sup>, Coraline Leseurre<sup>1</sup>, Céline Ridame<sup>1</sup>, Jonathan Fin<sup>1</sup>, Claude Mignon<sup>1</sup>, Marion Gehlen<sup>2</sup>, and Thi Tuyet Trang Chau<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire LOCEAN (IPSL), Sorbonne Université, CNRS–IRD–MNHN, Paris, 75005, France

<sup>2</sup>Laboratoire LSCE (IPSL), Université Paris-Saclay, CEA–CNRS–UVSQ, Gif-sur-Yvette, 91191, France

**Correspondence:** Nicolas Metzl (nicolas.metzl@locean.ipsl.fr)

Received: 22 October 2021 – Discussion started: 3 November 2021

Revised: 29 January 2022 – Accepted: 8 February 2022 – Published: 10 March 2022

**Abstract.** We described new sea surface CO<sub>2</sub> observations in the south-western Indian Ocean obtained in January 2020 when a strong bloom event occurred south-east of Madagascar and extended eastward in the oligotrophic Indian Ocean subtropical domain. Compared to previous years (1991–2019) we observed very low  $f\text{CO}_2$  and dissolved inorganic carbon concentrations ( $C_T$ ) in austral summer 2020, indicative of a biologically driven process. In the bloom, the anomaly of  $f\text{CO}_2$  and  $C_T$  reached respectively  $-33 \mu\text{atm}$  and  $-42 \mu\text{mol kg}^{-1}$ , whereas no change is observed for alkalinity ( $A_T$ ). In January 2020 we estimated a local maximum of air–sea CO<sub>2</sub> flux at 27° S of  $-6.9 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  (ocean sink) and  $-4.3 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  when averaging the flux in the band 26–30° S. In the domain 25–30° S, 50–60° E we estimated that the bloom led to a regional carbon uptake of about  $-1 \text{ TgC}$  per month in January 2020, whereas this region was previously recognized as an ocean CO<sub>2</sub> source or near equilibrium during this season. Using a neural network approach that reconstructs the monthly  $f\text{CO}_2$  fields, we estimated that when the bloom was at peak in December 2019 the CO<sub>2</sub> sink reached  $-3.1 (\pm 1.0) \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  in the band 25–30° S; i.e. the model captured the impact of the bloom. Integrated in the domain restricted to 25–30° S, 50–60° E, the region was a CO<sub>2</sub> sink in December 2019 of  $-0.8 \text{ TgC}$  per month compared to a CO<sub>2</sub> source of  $+0.12 (\pm 0.10) \text{ TgC}$  per month in December when averaged over the period 1996–2018. Consequently in 2019 this region was a stronger CO<sub>2</sub> annual sink of  $-8.8 \text{ TgC yr}^{-1}$  compared to  $-7.0 (\pm 0.5) \text{ TgC yr}^{-1}$  averaged over 1996–2018. In austral summer 2019–2020, the bloom was likely controlled by a relatively deep mixed-layer depth during the preceding winter (July–September 2019)

that would supply macro- and/or micro-nutrients such as iron to the surface layer to promote the bloom that started in November 2019 in two large rings in the Madagascar Basin. Based on measurements in January 2020, we observed relatively high N<sub>2</sub> fixation rates (up to  $18 \text{ nmol NL}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ), suggesting that diazotrophs could play a role in the bloom in the nutrient-depleted waters. The bloom event in austral summer 2020, along with the new carbonate system observations, represents a benchmark case for complex biogeochemical model sensitivity studies (including the N<sub>2</sub> fixation process and iron supplies) for a better understanding of the origin and termination of this still “mysterious” sporadic bloom and its impact on ocean carbon uptake in the future.

### 1 Introduction

In the south-western subtropical Indian Ocean a phytoplankton bloom, called the South-East Madagascar Bloom (SEMB), occurs sporadically during austral summer (December–March, Fig. 1). Based on the first years of SeaWiFS (Sea-Viewing Wide Field-of-View Sensor) satellite chlorophyll *a* (Chl *a*) observations in 1997–2001, the SEMB was first recognized by Longhurst (2001) as the largest bloom in the subtropics, extending over  $3000 \text{ km} \times 1500 \text{ km}$  in the Madagascar Basin. When the SEMB is well developed like in February–March 1999 (Longhurst, 2001), monthly mean Chl *a* concentrations are higher than  $0.5 \text{ mg m}^{-3}$  within the bloom, contrasting with the low Chl *a* in the surrounding oligotrophic waters ( $< 0.05 \text{ mg m}^{-3}$ ). For reasons still not fully understood, this bloom occurred in specific

years (1997, 1999 and 2000) but was absent or moderate during a strong El Niño–Southern Oscillation (ENSO) event in 1998. Following the first study by Longhurst (2001), the frequency, extension, levels of Chl *a* concentration, and processes that would control the SEMB and its variability have been investigated in several studies (Srokosz et al., 2004; Uz, 2007; Wilson and Qiu, 2008; Poulton et al., 2009; Raj et al., 2010; Huhn et al., 2012; Srokosz and Quartly, 2013). Most of these studies were based on Chl *a* derived from remote sensing and altimetry. They all concluded the need for in situ observations to understand the initiation, extent and termination of the SEMB. To our knowledge in situ biogeochemical observations (Chl *a*, phytoplanktonic species and nutrients) within the SEMB region were only obtained during MadEx (Madagascar Experiment) in February 2005 (Poulton et al., 2009; Srokosz and Quartly, 2013), a year when the bloom was not well developed (e.g. Uz, 2007; Wilson and Qiu, 2008). The MadEx cruise was conducted above the Madagascar Ridge and west of 51° E in the Madagascar Basin. However, the eastward extension of the SEMB occasionally reached the central oligotrophic Indian Ocean subtropics (longitude of 70° E, Fig. 1b) where the bloom is transported and apparently bounded by the South Indian Counter Current (SICC) around 25° S (Siedler et al., 2006; Palastanga et al., 2007; Huhn et al., 2012; Menezes et al., 2014). A recent analysis of the East Madagascar Current (EMC) and its retroflection near the southern tip of Madagascar also suggests that a complex dynamic sometimes promotes the SEMB (Ramanantsoa et al., 2021). Modelling studies also suggested an eastward propagation of the SEMB through advection or eddy transport originating from the south-eastern coast of Madagascar (Lévy et al., 2007; Srokosz et al., 2015; Dilmahamod et al., 2020), but a precise explanation of the internal (e.g. local upwelling, Ekman pumping and mesoscale dynamics) or external processes (e.g. iron from rivers, coastal zones or sediments) at the origin of this “mysterious” bloom is still missing.

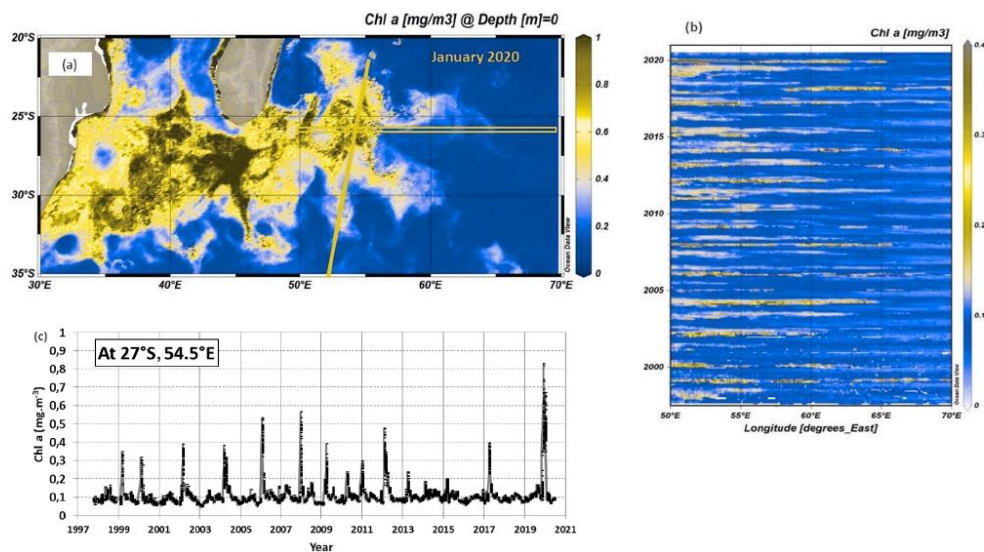
The above studies have been recently synthesized by Dilmahamod et al. (2019), who also proposed an index to determine the level of the SEMB (strong, moderate or absent) based on the difference in Chl *a* concentrations between the western and eastern regions centred respectively around 55 and 80° E at 24–28° S. Quoting Dilmahamod et al. (2019), “The South-East Madagascar Bloom is one of the largest blooms in the world. It can play a major role in the fishing industry, as well as capturing carbon dioxide from the atmosphere.” Although numerous cruises measuring sea surface CO<sub>2</sub> fugacity (*f*CO<sub>2</sub>) have been conducted since the 1990s in the south-western Indian Ocean region (Poisson et al., 1993; Metzl et al., 1995; Sabine et al., 2000; Metzl, 2009), the impact of the SEMB on air–sea CO<sub>2</sub> fluxes was not previously investigated. This is probably because the bloom was not strong enough at the time of the cruises to identify large *f*CO<sub>2</sub> anomalies in this region. Therefore, the temporal (seasonal and/or inter-annual) *f*CO<sub>2</sub> variability in

the western and subtropical Indian Ocean is generally interpreted by thermodynamics as the main control, with biological activity and mixing processes being secondary driving processes in this oligotrophic region (Louanchi et al., 1996; Metzl et al., 1998; Sabine et al., 2000; Takahashi et al., 2002). On the other hand, all climatologies based on observations suggest rather homogeneous sea surface *f*CO<sub>2</sub> or dissolved inorganic carbon (*C*<sub>T</sub>) fields in this region (Takahashi et al., 2002, 2009, 2014; Lee et al., 2000; Sabine et al., 2000; Bates et al., 2006; Lauvset et al., 2016; Zeng et al., 2017; Broullón et al., 2020; Keppler et al., 2020; Fay et al., 2021; Gregor and Gruber, 2021). This suggests that, although the SEMB and its extent have been regularly observed since 1997, it seems to have a small effect on *f*CO<sub>2</sub> or *C*<sub>T</sub> spatial variations. However, in austral summer 2019/20, the SEMB was particularly pronounced, reaching monthly mean Chl *a* concentrations up to 2.5 mg m<sup>-3</sup> at the peak of the bloom in December 2019. It was clearly much stronger than previously observed, at least since 1997 (Fig. 1), and reflected in *f*CO<sub>2</sub> observations in this region (Fig. 2).

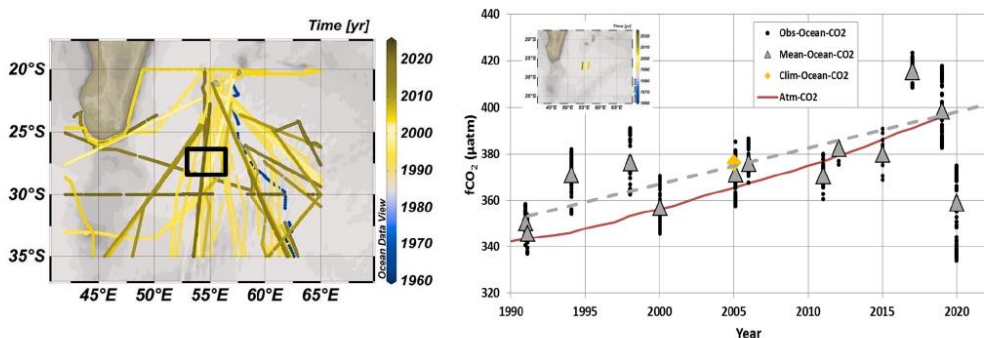
In this analysis, we describe new oceanic carbonate system observations in surface waters obtained in January 2020 associated with this very strong SEMB event and compare these observations with climatological values and previous *f*CO<sub>2</sub> data when the SEMB was not well developed. We also evaluate the impact of the bloom on air–sea CO<sub>2</sub> fluxes based on both observations and reconstructed monthly *f*CO<sub>2</sub> fields in the south-western Indian Ocean.

## 2 Data collection

As part of the long-term OISO project (Océan Indien Service d’Observations), the OISO-30 cruise was conducted in austral summer 2020 (from 2 January to 6 February 2020) onboard the RV *Marion Dufresne* in the southern Indian Ocean (part of the track shown in Fig. 1). During the cruise, underway continuous surface measurements were obtained for temperature (SST), salinity (SSS), the fugacity of CO<sub>2</sub> (*f*CO<sub>2</sub>), the total alkalinity (*A*<sub>T</sub>) and the total dissolved inorganic carbon (*C*<sub>T</sub>). Analytical methods followed the protocol used since 1998 and previously described for other OISO cruises (e.g. Metzl et al., 2006; Metzl, 2009; Lo Monaco et al., 2021). Sea surface temperature and salinity were measured continuously using an SBE45 thermosalinograph. Salinity data were controlled by regular sampling and conductivity measurements (Guildline Autosol 8400B and using the IAPSO – International Association for the Physical Sciences of the Oceans – standard or OSIL – Ocean Scientific International). The SST and SSS data were also checked against CTD (conductivity–temperature–depth) surface records when available. Accuracies of SST and SSS are respectively 0.005°C and 0.01. Total alkalinity (*A*<sub>T</sub>) and total dissolved inorganic carbon (*C*<sub>T</sub>) were measured continuously in surface water (three to four samples per



**Figure 1.** (a) Map of monthly surface Chl *a* (mg m<sup>-3</sup>) in the south-western Indian Ocean in January 2020 derived from MODIS data (4 km × 4 km resolution), highlighting the bloom south and south-east of Madagascar. (b) Hovmöller time series (time and longitude) of Chl *a* (mg m<sup>-3</sup>) around 26.5° S along 50–70° E (orange box in a). (c) Time series of monthly Chl *a* (mg m<sup>-3</sup>) at 27° S, 54.5° E (only when the valid number of pixels is greater than five for each point). The orange line on the map identifies the track of the OISO-30 cruise. The figures highlight the high Chl *a* concentration in austral summer 2020. Panels (a) and (b) produced with ODV (Ocean Data View; Schlitzer, 2013) from data downloaded from [https://resources.marine.copernicus.eu/\(OCEANCOLOUR\\_GLO\\_CHL\\_L4\\_REP\\_OBSERVATIONS\\_009\\_093](https://resources.marine.copernicus.eu/(OCEANCOLOUR_GLO_CHL_L4_REP_OBSERVATIONS_009_093), last access: 10 April 2021).



**Figure 2.** On the left are shown tracks of cruises with sea surface *f*CO<sub>2</sub> data available in the SOCAT data product (Surface Ocean CO<sub>2</sub> Atlas; SOCAT v2021, Bakker et al., 2016, 2021). On the right is shown a time series of *f*CO<sub>2</sub> data (black dots) and mean *f*CO<sub>2</sub> for each period (grey triangles) at 27–28° S, 55° E (black square in the map and insert on the right) for the months of January and February (data available from 1991 to 2020 for austral summer). The red curve is the atmospheric *f*CO<sub>2</sub>. Although over 1991–2019 the ocean *f*CO<sub>2</sub> increased by +1.55 (±0.40) µatm yr<sup>-1</sup> (dashed grey line) due to anthropogenic CO<sub>2</sub> uptake, the *f*CO<sub>2</sub> recorded in January 2020 in the bloom were low compared to previous years with some values below 340 µatm, i.e. lower than in 1991. The January–February-averaged *f*CO<sub>2</sub> in the same region derived from the 2005 climatology of Takahashi et al. (2014) is also plotted (orange diamond). Map on the left produced with ODV (Schlitzer, 2013).

hour) using a potentiometric titration method (Edmond, 1970) in a closed cell. For calibration, we used the certified reference materials (CRMs, batch no. 173) provided by Andrew Dickson (SIO – Scripps Institution of Oceanography, University of California). Replicate measurements were occasionally performed at the same location. At 30° S, 54° E for four replicates the mean  $A_T$  and  $C_T$  concentrations were respectively 2328.6 ( $\pm 0.7$ ) and 1998.2 ( $\pm 1.6$ )  $\mu\text{mol kg}^{-1}$ . At 35° S, 53.5° E for six replicates the mean  $A_T$  and  $C_T$  were 2340.5 ( $\pm 0.6$ ) and 2060.6 ( $\pm 1.1$ )  $\mu\text{mol kg}^{-1}$ . Overall, we estimated the accuracy for both  $A_T$  and  $C_T$  to be better than 3  $\mu\text{mol kg}^{-1}$  (based on the analysis of CRMs). Like for all other OISO cruises, the surface underway  $A_T$  and  $C_T$  data will be available on the National Centers for Environmental Information (NCEI) Ocean Carbon and Acidification Data System (OCADS) ([https://www.ncei.noaa.gov/access/ocean-carbon-data-system/oceans/VOS\\_Program/OISO.html](https://www.ncei.noaa.gov/access/ocean-carbon-data-system/oceans/VOS_Program/OISO.html), last access: 3 March 2022).

For  $f\text{CO}_2$  measurements, sea surface water was continuously equilibrated with a “thin-film” type equilibrator thermostated with surface seawater (Poisson et al., 1993). The  $x\text{CO}_2$  in the dried gas was measured with a non-dispersive infrared analyser (NDIR, Siemens Ultramat 6F). Standard gases for calibration (271.39, 350.75 and 489.94 ppm) were measured every 6 h. To correct  $x\text{CO}_2$  dry measurements to  $f\text{CO}_2$  in situ data, we used polynomials given by Weiss and Price (1980) for vapour pressure and by Copin-Montégut (1988, 1989) for temperature (temperature in the equilibrium cell measured using SBE38 was on average 0.28 °C warmer than SST during the OISO-30 cruise). The oceanic  $f\text{CO}_2$  data for this cruise are available in the SOCAT (Surface Ocean CO<sub>2</sub> Atlas) data product (v2021, Bakker et al., 2016, 2021) and at NCEI OCADS (Lo Monaco and Metzl, 2021). Note that when added to SOCAT, the original  $f\text{CO}_2$  data are recomputed (Pfeil et al., 2013) using temperature correction from Takahashi et al. (1993). Given the small difference between SST and equilibrium temperature, the  $f\text{CO}_2$  data from our cruises are identical (within 1  $\mu\text{atm}$ ) in SOCAT and NCEI OCADS. For coherence with other cruises we used the  $f\text{CO}_2$  values as provided by SOCAT.

During the OISO-30 cruise, silicate (Si) concentrations in surface and water column samples (filtered at 0.2  $\mu\text{m}$ , poisoned with 100  $\mu\text{L}$   $\text{HgCl}_2$  and stored at 5 °C) were measured onshore by colorimetry (Aminot and K  rouel, 2007; Coverly et al., 2009). Based on replicate measurements for deep samples collected during OISO cruises we estimate an error of about 0.3 % in Si concentrations.

Unfiltered and 20  $\mu\text{m}$  prefiltered seawater ( $\sim 10$  m depth) were collected for the determination of net  $\text{N}_2$  fixation in both the total fraction and the size fraction lower than 20  $\mu\text{m}$  using the  $^{15}\text{N}_2$  gas tracer addition method (Montoya et al., 1996). As a difference, we calculated  $\text{N}_2$  fixation rates related to the microphytoplankton size class ( $> 20$   $\mu\text{m}$ ). Immediately

after sampling, 2.5 mL of 99 %  $^{15}\text{N}_2$  (Eurisotop) was introduced to 2.3 L polycarbonate bottles through a butyl septum.  $^{15}\text{N}_2$  tracer was added to obtain a  $\sim 10$  % final enrichment. Then, each bottle was vigorously shaken and incubated in an on-deck incubator with circulating seawater and equipped with a blue filter to simulate the level of irradiance at the sampling depth. After 24 h incubation, 2.3 L was filtered onto pre-combusted 25 mm GF/F filters, and filters were stored at  $-25^\circ\text{C}$ . Sample filters were dried at 40 °C for 48 h before analysis. Nitrogen (N) content of particulate matter and its  $^{15}\text{N}$  isotopic ratio were quantified using an online continuous flow elemental analyser (Flash 2000 HT), coupled with an isotopic ratio mass spectrometer (DELTA V Advantage via a ConFlow IV interface from Thermo Fisher Scientific).  $\text{N}_2$  fixation rates were calculated by isotope mass balanced as described by Montoya et al. (1996). The detection limit for  $\text{N}_2$  fixation, calculated from significant enrichment and the lowest particulate nitrogen is estimated to 0.04  $\text{nmol N L}^{-1} \text{d}^{-1}$ .

Other data used in this analysis (e.g. Chl  $a$  from remote sensing; ADCP, acoustic Doppler current profiler; current fields;  $f\text{CO}_2$ ;  $A_T$ ; and  $C_T$  from other cruises or from climatology) will be referred to in the next sections when appropriate.

### 3 Reconstructed $f\text{CO}_2$ and air–sea CO<sub>2</sub> fluxes

In order to complement the results based on regional in situ data and evaluate the CO<sub>2</sub> sink anomalies in this region back to 1996, we also used results from a neural network model that reconstructs monthly  $f\text{CO}_2$  fields and air–sea CO<sub>2</sub> fluxes. The  $f\text{CO}_2$  fields were obtained from an ensemble-based feed-forward neural network model (named CMEMS-LSCE-FFNN, Copernicus Marine Environment Monitoring Service–Laboratoire des Sciences du Climat et de l’Environnement feed-forward neural network) described in Chau et al. (2022). This ensemble-based approach is an updated and improved version of the model by Denvil-Sommer et al. (2019). Model results are annually qualified and distributed by the Copernicus Marine Environment Monitoring Service (CMEMS, Chau et al., 2020). To take into account the period in austral summer 2020 when the SEMB was particularly strong, we used the latest temporal extension of the model which relies on the most recent version of the SOCAT database (SOCAT v2021, Bakker et al., 2021). For a full description of the model, access to the data and a statistical evaluation of  $f\text{CO}_2$  reconstructions, please refer to Chau et al. (2022).

#### 4 Results

##### 4.1 Sea surface $f\text{CO}_2$ , $C_T$ and $A_T$ distributions in the SEMB in January 2020

In January 2020, the SEMB occupied a large region in the southern section of the Mozambique Channel, the Natal Basin, the Mozambique Plateau and the Madagascar Basin. It extended eastward with mesoscale and filament structures reaching 60° E in the southern subtropical Indian Ocean, where Chl  $a$  was up to 0.5 mg m<sup>-3</sup> (Fig. 1a). Compared to previous years, the spatial structure of the 2020 SEMB event resembled the one that occurred in 2008 (e.g. Dilmahamod et al., 2019), albeit with much higher Chl  $a$  concentrations in 2020 (Fig. 1b, c). As opposed to previous years, the 2020 SEMB event started in November 2019 in the Madagascar Basin and was pronounced in two large rings with monthly mean Chl  $a$  concentrations reaching 1 mg m<sup>-3</sup> at 25° S, 52° E (Fig. S1 in the Supplement). These large Chl  $a$  rings were likely linked to eddies and/or to the retroflection of the South-East Madagascar Current (SEMC; Lutjeharms, 1988; Longhurst, 2001; de Ruijter et al., 2004; Ramanantsoa et al., 2021), as seen in the surface currents fields in November 2019 (Fig. S2 in the Supplement). In December 2019, the surface of the SEMB extended in all directions, and a maximum monthly mean Chl  $a$  concentration up to 2.9 mg m<sup>-3</sup> was detected around 25° S, 51.5° E (Fig. S1). The SEMB was less developed in late February 2020 (Fig. S1). Whatever the origin and multiple drivers of the SEMB in 2020 through internal or external forcing (Dilmahamod et al., 2019), this rather strong biological event would significantly draw down the  $C_T$  concentration and  $f\text{CO}_2$  during several weeks from November 2019 to February 2020 in this region.

Along the OISO-30 cruise track at 54° E in January 2020, the underway surface measurements started at 26.5° S for  $f\text{CO}_2$  and at 27° S for  $A_T$  and  $C_T$ . Along this track the sea surface Chl  $a$  concentrations were relatively lower south of 27° S (0.2–0.4 mg m<sup>-3</sup>) than north of 27° S (0.8–1.2 mg m<sup>-3</sup>, Fig. 3a). This was associated with a rapid decrease in  $f\text{CO}_2$  (Fig. 3a) and salinity-normalized  $C_T$  ( $N-C_T = C_T \times 35/\text{SSS}$ ) concentration (Fig. 3b). Because there was a sharp gradient in salinity at that latitude (Fig. S3 in the Supplement), no significant change was observed for salinity-normalized  $A_T$  ( $N-A_T = A_T \times 35/\text{SSS}$ ) along the track (Fig. 3b). The structure of the currents from November 2019 to January 2020 (Figs. S2 and S4 in the Supplement) suggests that the extension of the bloom was linked to the retroflection of the SEMC occurring around 24–26° S, one of the forms of the SEMC retroflection defined by Ramanantsoa et al. (2021) that would transport nutrients eastward in the Indian Ocean. The current field in January 2020 presents a complex meandering structure deflecting southward at 51° E and recirculating northward around 53° E (Fig. S4). Further east, at 54° E along the cruise track, the ADCP data recorded during the OISO-30 cruise revealed the presence of a rel-

atively strong westward current (up to 40 cm s<sup>-1</sup>) centred around 28–29° S identified down to 600 m. As opposed to the SEMC retroflection, this westward current would bring high salinity and low nutrients from the subtropics.

The mean properties and differences within and out of the peak bloom are listed in Table 1. Although the ocean was warmer in the bloom at 27° S (about +1 °C, Fig. S3),  $f\text{CO}_2$  was clearly much lower at that location. The  $f\text{CO}_2$  difference within and out of the peak bloom was  $-33 \mu\text{atm}$  based on  $f\text{CO}_2$  measurements. Given the error associated with the  $f\text{CO}_2$  calculations using  $A_T$  and  $C_T$  data ( $\pm 13 \mu\text{atm}$ , Orr et al., 2018), the observed  $f\text{CO}_2$  difference is confirmed with  $f\text{CO}_2$  calculated with the  $A_T-C_T$  pairs (difference of  $-34.5 \mu\text{atm}$ , last column in Table 1). If one takes into account the effect of the warming on  $f\text{CO}_2$  (Takahashi et al., 1993), the  $f\text{CO}_2$  in the bloom would be 323.5  $\mu\text{atm}$ . Therefore the sole impact of the biological processes in the bloom reduced  $f\text{CO}_2$  by  $-49.3 \mu\text{atm}$ . This is a very large effect and coherent with the observed difference in  $N-C_T$  of  $-23.4 \mu\text{mol kg}^{-1}$  within and out of the bloom and almost no change in  $N-A_T$  (Table 1).

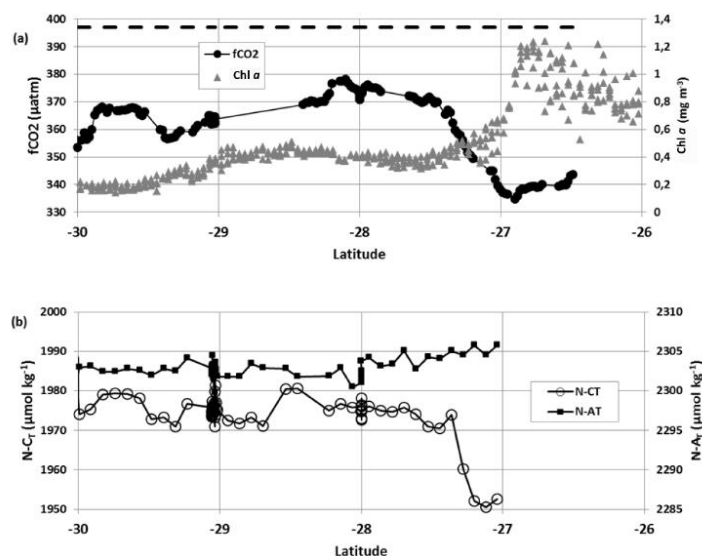
The atmospheric  $x\text{CO}_2$  was 410 ppm in January 2020, equivalent to 397  $\mu\text{atm}$  for  $f\text{CO}_2^{\text{atm}}$  (dashed line in Fig. 3a, where  $x\text{CO}_2$  in ppm was corrected to  $f\text{CO}_2$  according to Weiss and Price, 1980). Consequently the region was a strong CO<sub>2</sub> sink within the bloom area with a maximal  $\Delta f\text{CO}_2$  value of  $-60 \mu\text{atm}$  at 27° S (where  $\Delta f\text{CO}_2 = f\text{CO}_2^{\text{oc}} - f\text{CO}_2^{\text{atm}}$ ). As a comparison at this location (28–24° S, 52.5° E), the climatological  $\Delta f\text{CO}_2$  value for January (Takahashi et al., 2009) was estimated between +4 and +10  $\mu\text{atm}$ , i.e. a small source or near equilibrium. It is well known that gas exchange at the air–sea interface depends on both  $\Delta f\text{CO}_2$  and the wind speed (e.g. Wanninkhof, 2014). The net flux of CO<sub>2</sub> across the air–sea interface ( $F\text{CO}_2$ ) was calculated according to Eq. (1) as

$$F\text{CO}_2 = k K_0 \Delta f\text{CO}_2, \quad (1)$$

where  $K_0$  is the solubility of CO<sub>2</sub> in seawater calculated from in situ temperature and salinity (Weiss, 1974) and  $k$  (cm h<sup>-1</sup>) is the gas transfer velocity expressed from the wind speed  $U$  (m s<sup>-1</sup>) (Wanninkhof, 2014) and the Schmidt number  $Sc$  (Wanninkhof, 1992) following Eq. (2) as

$$k = 0.251 U^2 (Sc/660)^{-0.5}. \quad (2)$$

In the region 25–30° S, 45–60° E the average monthly wind speed (GMAO, 2015) was 7.9 m s<sup>-1</sup> in January 2020. This value is the same as derived from 6 h wind speed products at 27° S, 54° E, 7.8 ( $\pm 2.3$ ) m s<sup>-1</sup> (Fig. S5a in the Supplement). Using Eqs. (1) and (2), this leads to a CO<sub>2</sub> sink of  $-6.9 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  at 27° S in January 2020, whereas in the climatology (Takahashi et al., 2009) this region was a CO<sub>2</sub> source of  $+0.72 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  in January. In the band 26–30° S, where Chl  $a$  varied between 1.2 and 0.2 mg m<sup>-3</sup> (Fig. 3), the CO<sub>2</sub> sink was still significant on average,  $-4.3 (\pm 1.3) \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ .



**Figure 3.** (a) Sea surface  $f\text{CO}_2$  ( $\mu\text{atm}$ ) measured in January 2020 (black circles) and Chl  $a$  ( $\text{mg m}^{-3}$ ) from MODIS ( $4 \text{ km} \times 4 \text{ km}$ ) along the cruise track (grey triangles). (b) Sea-surface-salinity-normalized  $C_T$  ( $N-C_T$ , open circles) and salinity-normalized  $A_T$  ( $N-A_T$ , black squares) measured in January 2020 (both in  $\mu\text{mol kg}^{-1}$ ). Low  $f\text{CO}_2$  and  $N-C_T$  concentrations recorded around 27° S were linked to high Chl  $a$  (up to  $1.2 \text{ mg m}^{-3}$ ) in the SEMB. In panel (a) the dashed line represents the average atmospheric  $f\text{CO}_2$  for January 2020.

**Table 1.** Mean properties and their difference observed in January 2020 within and out of the SEMB peak bloom. For  $f\text{CO}_2$ , results based on measurements ( $f\text{CO}_{2\text{mes}}$ ) or calculated using  $A_T-C_T$  pairs ( $f\text{CO}_{2\text{cal}}$ ) are both listed. Standard deviations are indicated in brackets. PSU: practical salinity unit.

| Region                                    | SST<br>°C       | SSS<br>PSU      | Chl $a$<br>$\text{mg m}^{-3}$ | $C_T$<br>$\mu\text{mol kg}^{-1}$ | $N-C_T$<br>$\mu\text{mol kg}^{-1}$ | $A_T$<br>$\mu\text{mol kg}^{-1}$ | $N-A_T$<br>$\mu\text{mol kg}^{-1}$ | $f\text{CO}_{2\text{mes}}$<br>$\mu\text{atm}$ | $f\text{CO}_{2\text{cal}}$<br>$\mu\text{atm}$ |
|---|-----------------|-----------------|-------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|---|---|
| Within peak bloom<br>(around 27° S)       | 26.39<br>(0.21) | 35.22<br>(0.05) | 0.97<br>(0.18)                | 1958.6<br>(2.5)                  | 1951.7<br>(1.0)                    | 2313.5<br>(2.7)                  | 2305.4<br>(0.7)                    | 339.5<br>(2.5)                                | 329.8<br>(2.0)                                |
| South of the peak bloom<br>(around 28° S) | 25.32<br>(0.10) | 35.48<br>(0.03) | 0.41<br>(0.04)                | 2000.6<br>(2.2)                  | 1975.2<br>(1.4)                    | 2332.1<br>(1.9)                  | 2302.4<br>(1.3)                    | 372.8<br>(2.2)                                | 364.3<br>(2.6)                                |
| Difference of in to out                   | +1.07           | −0.26           | +0.56                         | −42.0                            | −23.4                              | −18.6                            | +3.0                               | −33.3   | −34.5   |

Integrated over 1 month and a surface of the bloom of  $3000 \text{ km} \times 1500 \text{ km}$  (Longhurst, 2001), i.e.  $4.5 \times 10^6 \text{ km}^2$ , the carbon uptake in January 2020 would be  $-7.2 (\pm 2.2) \text{ TgC}$  per month. However, based on the Chl  $a$  distribution in January 2020 (Fig. 1a), we estimated the surface of the bloom east of 45° E to range between  $1 \times 10^6$  and  $1.7 \times 10^6 \text{ km}^2$  depending on the criteria based on Chl  $a$  concentrations (respectively Chl  $a = 0.16 \text{ mg m}^{-3}$  for a major bloom or Chl  $a = 0.07 \text{ mg m}^{-3}$  for a bloom, Dilmahamad et al., 2019). This leads to an integrated CO<sub>2</sub> sink ranging between  $-1.7$  and  $-2.7 \text{ TgC}$  per month, probably more realistic than when using the surface of the bloom as defined by Longhurst (2001). When restricted to the

surface of the domain 25–30° S, 50–60° E ( $0.6 \times 10^6 \text{ km}^2$ ) the integrated CO<sub>2</sub> sink in January 2020 based on  $f\text{CO}_2$  observations would be  $-1.0 \text{ TgC}$  per month.

Given the  $f\text{CO}_2$  distribution observed in January 2020 and the strong CO<sub>2</sub> sink evaluated within the SEMB, we then compared the 2020 observations with a period when the bloom was absent (or small) and for which  $f\text{CO}_2$  data were also available for comparison.

#### 4.2 Comparison with a low bloom year, 2005

For the period 1998–2016, Dilmahamad et al. (2019) synthesized the season and years (their Table 1) with strong



or moderate SEMB and years when no bloom was clearly observed, such as in 2005. This is confirmed from the Chl *a* time series constructed around 27° S that showed low Chl *a* in 2005 compared to 2004 and 2006 (Fig. 1b, c). However, it is worth noting that Poulton et al. (2009) and Srokosz and Quartly (2013) analysed in situ observations collected in this region in February 2005 during the MadEx cruise. They detected that the bloom was present, albeit with low Chl *a* concentrations (maximum of 0.2 mg m<sup>-3</sup>). Based on surface observations (Chl *a*, species and nutrients) along a north-east–south-east transect between 47 and 51° E, Srokosz and Quartly (2013) reported that Chl *a* variability around 50° E was strongly linked to the eddy field as first noticed by Longhurst (2001). They also observed from SeaSoar fluorimeter data that the deep chlorophyll maximum (DCM) around 70–100 m was relatively homogenous along the cruise track and not associated with the eddy field as opposed to surface Chl *a*. Except for silicate that showed some low “patchy” concentrations (<1 μmol kg<sup>-1</sup>) associated with filaments of higher Chl *a* in the Madagascar Basin (Poulton et al., 2009), no significant variation was observed for other nutrients during MadEx in February 2005, and this was probably the case for *f*CO<sub>2</sub>.

Here we revisited the SEMB in austral summer 2005 using data collected during the OISO-12 cruise (expocode 35MF20050113 in the SOCAT data product, Bakker et al., 2016). To compare with 2020, we selected the *f*CO<sub>2</sub> data collected along the same track around 54° E in February 2005 (note that the *f*CO<sub>2</sub> data collected in January 2005 to the east, around 60° E, were almost the same, not shown). In the region east of Madagascar, the bloom was discernible around 25° S in January 2005 with maximum Chl *a* concentrations around 0.3 mg m<sup>-3</sup> at 50° E (Fig. S6 in the Supplement). In January, the bloom appeared to extend eastward following a large meandering structure around 25° S, and in February 2005 the bloom is even detectable at 65–70° E, where Chl *a* concentration was on average 0.19 (±0.03) mg m<sup>-3</sup> within the core of the bloom. Interestingly this seems to be centred in the core of the SICC (Huhn et al., 2012) as revealed at 25° S by the ADCP observations obtained in 2005 along the OISO-12 cruise track as well as in surface current fields (Fig. S7 in the Supplement). Like in November 2019 (Fig. S2), there was a clear signal of the SEMC retroflection in January 2005 that could explain the structure and eastward propagation of the bloom. The retroflection located around 26° S, 48° E in 2005 is close to the location of the so-called “early retroflection” defined by Ramanantsoa et al. (2021) as opposed to the canonical retroflection of the SEMC found at the southern tip of Madagascar. The early retroflection of the SEMC would import nutrient-rich water from the coast in the Madagascar Basin and trigger the phytoplankton bloom.

The bloom in 2005 was low (Srokosz and Quartly, 2013; Dilmahamod et al., 2019), and thus it had no impact on the *f*CO<sub>2</sub> distribution. This is shown in Fig. 4, where

we compared *f*CO<sub>2</sub> observations along the same track in February 2005 and January 2020. We present the results for Δ*f*CO<sub>2</sub> along with sea surface Chl *a* for each period. In 2005 the sea surface *f*CO<sub>2</sub> was pretty homogeneous with values near the atmospheric *f*CO<sub>2</sub> level (Δ*f*CO<sub>2</sub> values close to 0). Although one would expect to observe higher *f*CO<sub>2</sub> 15 years later due to anthropogenic carbon uptake by the ocean driven by the increase in atmospheric CO<sub>2</sub> (and thus about the same Δ*f*CO<sub>2</sub>), both *f*CO<sub>2</sub> and Δ*f*CO<sub>2</sub> in 2020 were much lower than in 2005, especially north of 27° S (Fig. 4, Table 2). In austral summer 2005, the region was near equilibrium with a Δ*f*CO<sub>2</sub> mean value of +8.6 (±7.1) μatm. This is close to the climatology constructed for a reference year of 2005 (Table 2 of Takahashi et al., 2014), and this is expected as the climatology included the *f*CO<sub>2</sub> data from OISO cruises obtained in this region in 1998–2008. Oppositely, in January 2020 we observed a strong sink (maximum Δ*f*CO<sub>2</sub> of –60 μatm at 27° S). As the temperature was about the same for both periods, the difference in *f*CO<sub>2</sub> was not due to thermodynamics, and the CO<sub>2</sub> sink observed in 2020 was directly linked to the strong SEMB that occurred in austral summer.

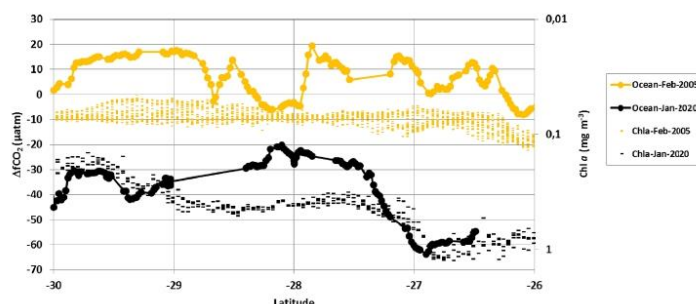
The average monthly wind speed was also about the same in 2020 (7.9 m s<sup>-1</sup>) and 2005 (8.5 m s<sup>-1</sup>) (Fig. S5b). Consequently the difference in the air–sea CO<sub>2</sub> flux between the two periods was controlled by Δ*f*CO<sub>2</sub>. In the region 26–30° S, 55° E, the mean CO<sub>2</sub> flux in 2005 was estimated at +1.2 mmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> (a source) compared to –4.3 mmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> (a sink) in 2020.

## 5 Discussion

### 5.1 A large biologically driven *f*CO<sub>2</sub> negative anomaly in 2020 relative to the anthropogenic uptake of CO<sub>2</sub>

Like for *f*CO<sub>2</sub>, the *N*-C<sub>T</sub> concentrations observed in the SEMB in January 2020 (1950 μmol kg<sup>-1</sup>, Fig. 3b, Table 1) were low compared to the climatology (Takahashi et al., 2014). At 24–28° S, 54° E, the *N*-C<sub>T</sub> climatological value in January ranged between 1970 and 1980 μmol kg<sup>-1</sup>. As the climatology produced by Takahashi et al. (2014) was referred to the nominal year of 2005, one would expect to observe higher *N*-C<sub>T</sub> concentrations in 2020 due to anthropogenic CO<sub>2</sub> uptake.

In the Indian Ocean the decadal change of anthropogenic CO<sub>2</sub> (*C*<sub>ant</sub>) was first evaluated by Peng et al. (1998) comparing data obtained in 1978 and 1995 north of 20° S. For the upper layer in the tropics (20–10° S), Peng et al. (1998) estimated an increasing rate of *C*<sub>ant</sub> of around 1.1 μmol kg<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup>. More recently, Murata et al. (2010) evaluated the changes of *C*<sub>ant</sub> concentrations between 1995 and 2003 in the subtropics of the southern Indian Ocean. They estimated a mean increase of *C*<sub>ant</sub> of +7.9 (±1.1) μmol kg<sup>-1</sup> over 8.5 years in the upper layers, corresponding to a



**Figure 4.**  $\Delta f\text{CO}_2$  ( $\mu\text{atm}$ ) ( $\Delta f\text{CO}_2 = f\text{CO}_2^{\text{ocn}} - f\text{CO}_2^{\text{atm}}$ ) and sea surface Chl *a* ( $\text{mg m}^{-3}$ ) distribution in January 2020 (black) and February 2005 (orange) along the same track around 54° E in the south-western Indian Ocean. Here Chl *a* is in  $\log_{10}$  scale and inverted. In 2020 when the SEMB was particularly strong,  $\Delta f\text{CO}_2$  was negative (ocean CO<sub>2</sub> sink), whereas in 2005 when the bloom was small,  $\Delta f\text{CO}_2$  was close to 0 or positive (ocean CO<sub>2</sub> source).

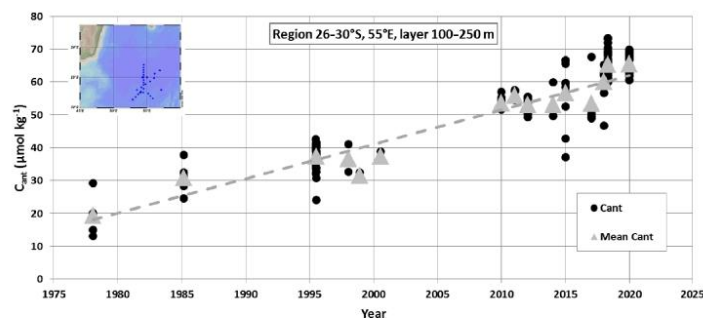
**Table 2.** Mean sea surface properties observed along the same track in January 2020 and February 2005 in the region 30–26° S, 54° E. Also indicated are the mean values in the same region and season from the climatology of Takahashi et al. (2014) and the Chl *a* climatology evaluated for January–February 1998–2019. The number of observations for SST, SSS and  $f\text{CO}_2$  is indicated. Standard deviations are indicated in brackets.

| Cruise                      | Period           | SST<br>(°C)       | SSS<br>(PSU)      | $f\text{CO}_2$<br>( $\mu\text{atm}$ ) | $\Delta f\text{CO}_2$<br>( $\mu\text{atm}$ ) | Chl <i>a</i><br>( $\text{mg m}^{-3}$ ) |
|-----------------------------|------------------|-------------------|-------------------|---------------------------------------|--|--|
| OISO-12<br>115 observations | February 2005    | 25.443<br>(0.813) | 35.240<br>(0.112) | 374.2<br>(7.1)                        | +8.6<br>(7.1)                                | 0.087<br>(0.014)                       |
| OISO-30<br>217 observations | January 2020     | 25.103<br>(0.739) | 35.442<br>(0.110) | 362.2<br>(10.7)                       | −36.2<br>(10.7)                              | 0.489<br>(0.266)                       |
| Climatology                 | January–February | 26.242<br>(0.898) | 35.230<br>(0.140) | 376.1<br>(3.6)                        | +10.5<br>(3.6)                               | 0.105<br>(0.093)                       |

trend of  $+0.93 (\pm 0.13) \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$ . In a global context, Gruber et al. (2019a, b) estimated an accumulation of anthropogenic CO<sub>2</sub> ( $C_{\text{ant}}$ ) of  $+14.3 (\pm 0.3) \mu\text{mol kg}^{-1}$  in surface waters of the south-western Indian Ocean over 1994–2007, corresponding to an increasing rate in  $C_{\text{ant}}$  of  $+1.10 (\pm 0.02) \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$ . To confirm these  $C_{\text{ant}}$  trends that were based on the  $C_{\text{ant}}$  differences between two periods (1995–1978, 2003–1995 or 2007–1994), we calculated the  $C_{\text{ant}}$  concentrations and long-term trend using water column data available in 1978–2020 in the region 30–26° S, 55° E. We extracted the data from the most recent GLODAP (Global Ocean Data Analysis Project) quality-controlled data product (GLODAPv2.2021, Lauvset et al., 2021a, b), completed with data from OISO cruises in 2012–2018. To calculate  $C_{\text{ant}}$  we used the TrOCA (Tracer combining Oxygen, inorganic Carbon, and total Alkalinity) method developed by Touratier et al. (2007). Because indirect methods are not suitable for evaluating  $C_{\text{ant}}$  concentrations in surface waters due to gas exchange and biological activity, we selected the data in the layer 100–250 m below the DCM.  $C_{\text{ant}}$  concentrations were calculated for each sample in that

layer and then averaged for each period to estimate the trend (Fig. 5). As expected the  $C_{\text{ant}}$  concentrations in the subsurface increased significantly from 1978 to 2020, and the long-term trend of  $+1.05 (\pm 0.08) \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$  over this period is close to previous estimates based on different periods and approaches (Peng et al., 1998; Murata et al., 2010; Gruber et al., 2019a).

Furthermore the  $C_{\text{ant}}$  trend of around  $+1 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$  is coherent with an increase in  $C_T$  of between  $+0.93$  and  $+1.17 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$  derived from the oceanic  $f\text{CO}_2$  increase over the period 1991–2007 estimated from winter and summer  $f\text{CO}_2$  data ( $+1.75$  and  $+2.2 \mu\text{atm yr}^{-1}$  respectively, Metz, 2009) assuming constant alkalinity and temperature. With the new data available after 2007, we have revisited the  $f\text{CO}_2$  long-term trend by selecting only the austral summer data in the region around 27° S, 55° E (Fig. 2). For the period 1991–2019 we estimated an  $f\text{CO}_2$  trend of  $+1.55 (\pm 0.40) \mu\text{atm yr}^{-1}$ . This is less than the atmospheric  $f\text{CO}_2$  increase of  $+1.89 (\pm 0.03) \mu\text{atm yr}^{-1}$  over the same period, suggesting that the CO<sub>2</sub> sink increased at this location. In a broader context, Landschützer et al. (2016) sug-



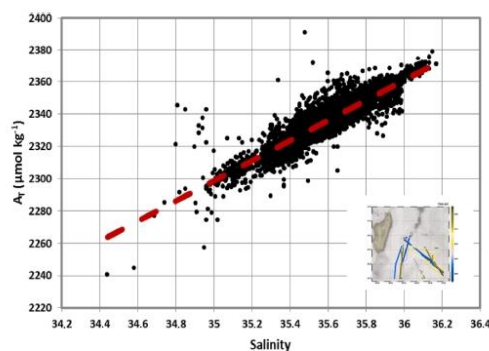
**Figure 5.** Time series of anthropogenic CO<sub>2</sub> concentrations ( $C_{\text{ant}}$ ) estimated in the subsurface (layer at 100–250 m) in the region 26–30° S, 55° E from the GLODAPv2.2021 data product (Lauvset et al., 2021a, b) completed with OISO cruises in 2012–2018 (location of selected stations in the insert map). The figure shows the  $C_{\text{ant}}$  concentrations calculated for each sample (black dots) and the  $C_{\text{ant}}$  averaged in the layer at 100–250 m for each period (grey triangles). Over the period 1978–2020, the  $C_{\text{ant}}$  long-term trend is  $+1.05 (\pm 0.08) \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$  (dashed grey line).

gested that the carbon uptake tended to increase slightly in 1998–2011 in the subtropical Indian Ocean (their Fig. 3). We will see that such a change in the CO<sub>2</sub> fluxes in this region is also revealed in the CMEMS-LSCE-FFNN model (Chau et al., 2022). Note that if at 27° S, 55° E (Fig. 2) the ocean  $f\text{CO}_2$  data in 2020 were also used to estimate the trend (1991–2020), the rate of  $f\text{CO}_2$  would be only  $+1.09 (\pm 0.48) \mu\text{atm yr}^{-1}$ , i.e. about half the atmospheric  $f\text{CO}_2$  trend. The  $f\text{CO}_2$  observations in 2020 represent a large negative anomaly at the local scale, and thus caution is needed when incorporating such an anomaly to detect and interpret long-term change in the CO<sub>2</sub> sink, at least in the south-western subtropical Indian Ocean.

To compare the  $f\text{CO}_2$  trends listed above with the anthropogenic rate of around  $+1.0 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$  (Fig. 5), we have calculated  $C_T$  from the  $f\text{CO}_2$  data and  $A_T$  derived from salinity (described below). For this calculation we used the CO2SYS programme (CO2SYS\_v2.5, Orr et al., 2018) developed by Lewis and Wallace (1998) and adapted by Pierrot et al. (2006) with  $K_1$  and  $K_2$  dissociation constants from Lueker et al. (2000) and the  $K_{\text{SO}_4}$  constant from Dickson (1990). The total boron concentration is calculated according to Uppström (1974). For nutrients we fixed phosphate concentrations at 0 and silicate at  $2.0 (\pm 0.6) \mu\text{mol kg}^{-1}$  (the mean of 79 surface observations measured during previous OISO cruises in the region 22–30° S). To derive  $A_T$  from salinity we used the surface  $A_T$  observations obtained since 1998 in the subtropical south-western Indian Ocean (OISO cruises). From these data we estimated a robust relationship (Fig. 6):

$$A_T (\mu\text{mol kg}^{-1}) = 62.1601 \cdot \text{SSS} + 123.1$$

$$\left( \text{rms} = 7.0 \mu\text{mol kg}^{-1}, r = 0.89, n = 3400 \right). \quad (3)$$



**Figure 6.** Relationship of  $A_T$  ( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ ) versus salinity deduced from surface  $A_T$  data ( $n = 3400$ ) obtained during OISO cruises in 1998–2020 in the south-western Indian Ocean. For the subtropics we have selected the data in the region 35–20° S, 50–70° E (track of cruises shown in the insert map). The relationship (red dashed) is  $A_T = 62.1601 \cdot \text{SSS} + 123.1$  and is used to calculate  $C_T$  concentrations in this region (Fig. 7).  $A_T$  data are available at NCEI OCADS ([https://www.ncei.noaa.gov/access/ocean-carbon-data-system/oceans/VOS\\_Program/OISO.html](https://www.ncei.noaa.gov/access/ocean-carbon-data-system/oceans/VOS_Program/OISO.html), last access: 3 March 2022).

The use of other relationships (e.g. Millero et al., 1998; Lee et al., 2006) would slightly change the  $A_T$  concentrations but not the interpretation on the  $C_T$  trend in this region. The time series of salinity-normalized  $C_T$  ( $N-C_T = C_T \times 35/\text{SSS}$ ) at 27–28° S, 55° E shows that  $N-C_T$  increased over the period 1991–2019 at a rate of  $+0.70 (\pm 0.24) \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$  (Fig. 7). This is somehow lower than the anthropogenic trend of  $+1 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$ , suggesting that in addition to the anthropogenic CO<sub>2</sub> uptake,

natural processes could also have a small impact on the  $C_T$  and  $fCO_2$  trends in surface waters over almost 30 years.

Having an estimate of the  $C_T$  change due to anthropogenic CO<sub>2</sub> (around  $+1 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$ ) and taking into account this effect, the climatological  $N-C_T$  concentration of  $1973 \mu\text{mol kg}^{-1}$  for 2005 (Takahashi et al., 2014) corrected for the year 2020 would be  $1988 \mu\text{mol kg}^{-1}$  in the region of interest. This is higher by up to  $+36 \mu\text{mol kg}^{-1}$  than the observed  $N-C_T$  in January 2020 in the SEMB (Table 1, Fig. 7). When correcting the climatological value to the observed  $C_T$  trend of  $+0.7 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$ , the  $N-C_T$  in 2020 would be  $1983.5 \mu\text{mol kg}^{-1}$ , i.e.  $+32.5 \mu\text{mol kg}^{-1}$  higher than the observed value in January 2020. The  $N-C_T$  anomaly in January 2020 is also large compared to the mean  $N-C_T$  seasonal amplitude of  $20 \mu\text{mol kg}^{-1}$  generally observed in the subtropics of the southern Indian Ocean (Metzl et al., 1998; Takahashi et al., 2014). We also note that climatological  $N-A_T$  concentrations of  $2295 \mu\text{mol kg}^{-1}$  for January (Takahashi et al., 2014) are very close to those we observed in January 2020 (Table 1, Fig. 3b). Therefore the low  $fCO_2$  and strong CO<sub>2</sub> sink in 2020 in the SEMB is due to a large drawdown of  $C_T$ , i.e. not driven by temperature changes or alkalinity.

## 5.2 Specificities of the SEMB in 2020

Based on previous studies it is likely that the biologically driven reduction of  $C_T$  in the SEMB under depleted sea surface nitrate concentrations was associated with the process of N<sub>2</sub> fixation (Uz, 2007). The hypothesis that diazotrophy would play a role in the temporal  $C_T$  (and thus  $fCO_2$ ) variability is supported by the observation of large N<sub>2</sub>-fixing phytoplankton in the SEMB region in 2005 during the MadEx cruise (Poulton et al., 2009). These authors found that the filamentous cyanobacteria *Trichodesmium* was most abundant south of Madagascar (over the Madagascar Ridge), whereas diatom–diazotroph associations (such as *Rhizosolenia–Richelia*) were mainly observed east of Madagascar (in the Madagascar Basin).

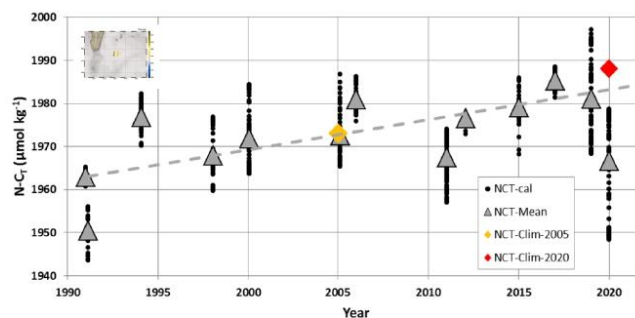
Our measurements in January 2020 showed high spatial variability of the N<sub>2</sub> fixation rate (range from 0.8 to  $18.3 \text{ nmol NL}^{-1} \text{d}^{-1}$ , Fig. 8). Such variability in the subtropical Indian Ocean was also recently reported by Hörstmann et al. (2021), who measured N<sub>2</sub> fixation rates between 0.7 and  $7.9 \text{ nmol NL}^{-1} \text{d}^{-1}$  in January–February 2017 in the same region (OISO-27 cruise) but when the SEMB was not pronounced (Fig. 1b, c) and when  $fCO_2$  was high and above equilibrium (Fig. 2). Our results for silicate (Si) and N<sub>2</sub> fixation observations are difficult to interpret because few samples were collected along the track (Fig. 8). A maximum of the N<sub>2</sub> fixation rate was observed at 30° S that was not linked to changes in other properties. This local high N<sub>2</sub> fixation rate could be related to *Trichodesmium* species, but it was not sampled in January 2020. We also noted low Si concentrations at 27° S ( $0.6 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ) associated with higher Chl *a* and lower  $fCO_2$  and  $C_T$  (Fig. 3). The low silicate might be

associated with the presence of diatom–diazotroph associations (DDAs) as observed during the MadEx cruise (Poulton et al., 2009). In the bloom, N<sub>2</sub> fixation increased northward from 28° S (factor of  $\sim 5$ ). Based on measurements for different size fractions we observed that the N<sub>2</sub> fixation is mainly related to the fraction  $>20 \mu\text{m}$  (i.e. *Trichodesmium* and DDA) representing 88% ( $\pm 9\%$ ) of the N<sub>2</sub> fixation. “Hotspots” of large diazotrophs (20–180 and 180–2000  $\mu\text{m}$ ) were also detected in other regions of the south-western Indian Ocean in May 2010 during the *Tara* expedition (Pierella Karlusich et al., 2021).

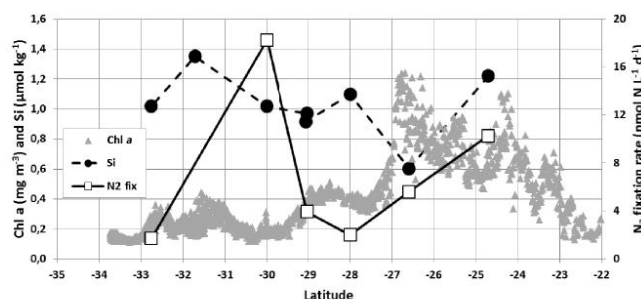
At a global scale, the presence of N<sub>2</sub> fixers in the south-western Indian Ocean has been detected from satellite data (Westberry and Siegel, 2006; Qi et al., 2020), and relatively high N<sub>2</sub> fixation rates in austral summer in this region were also derived from N<sub>2</sub> fixation data using a machine learning approach (Tang and Cassar, 2019; Tang et al., 2019). A large-scale distribution of diazotrophy was further estimated from surface  $C_T$  observations, suggesting the presence of N<sub>2</sub> fixers in the Mozambique Channel and the south-western Indian Ocean (Lee et al., 2002; Ko et al., 2018). These authors used regional relationships of  $N-C_T$  versus SST to reconstruct the  $N-C_T$  field from which they estimated the net carbon production (NCP) in nitrate depleted waters, a proxy for carbon production by N<sub>2</sub>-fixing microorganisms. The  $N-C_T$ –SST relationship observed from in situ data in January 2020 somehow mimics this process (Fig. 9); i.e. the inter-annual variability of the  $N-C_T$ –SST relationship would also inform the NCP by N<sub>2</sub> fixers.

Sea surface warming and shallow mixed-layer depth (MLD) are proposed to lead to optimal conditions for the growth of the N<sub>2</sub> fixers and generate the SEMB (e.g. Longhurst, 2001; Srokosz et al., 2015). In austral summer 2020, the ocean was not much warmer than previous years, suggesting that temperature was not a specific driver of the SEMB that year. To the contrary, in January 2020 the region experienced a particularly shallow MLD which might have favoured the bloom (observed MLD around 20 m at 27–28° S, Figs. S8 and S9 in the Supplement).

As noted above, the strong bloom started in November 2019 and could be well identified in two large rings (Fig. S1). In the northern ring at 25° S, 52° E, the MLD was deep ( $>80 \text{ m}$ ) during 3 consecutive months in July–September 2019 and deeper compared to previous years (Fig. S10 in the Supplement). This would have injected nutrients (and maybe iron) in surface layers, and when the MLD was shallow at that location ( $<20 \text{ m}$ ) the bloom developed in November 2019 and reached high Chl *a* values in December 2019 (up to  $1.8 \text{ mg m}^{-3}$ ). As the bloom covered a large region in December 2019 and January 2020, other specific processes like iron supply (from dust, coastal zone, rivers or sediments) still need to be identified to fully explain 2020 SEMB dynamics. The 2020 bloom was clearly recognized in Chl *a*,  $fCO_2$  and  $C_T$  observations, but at that stage we have



**Figure 7.** Time series of salinity-normalized  $C_T$  ( $N-C_T$ , black dots) and their monthly mean (grey triangles) at 27–28° S, 55° E (inset map) calculated with  $fCO_2$  observations (see Fig. 2) and reconstructed  $A_T$  from salinity (Fig. 6). The figure shows data for the months of January and February (data available from 1991 to 2020 for austral summer). Over the period 1991–2019, the  $N-C_T$  trend is  $+0.70 (\pm 0.24) \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$  (dashed grey line), reflecting in part the anthropogenic  $CO_2$  uptake. Note the low  $N-C_T$  in January 2020 in the SEMB compared to previous years with some values around  $1950 \mu\text{mol kg}^{-1}$  in 2020 as low as  $N-C_T$  calculated in 1991. The  $N-C_T$  concentration in the same region derived from the climatology of Takahashi et al. (2014) is also plotted (orange diamond for the reference year of 2005) as well as the climatological value for the year 2020 after correcting for anthropogenic  $CO_2$  (red diamond).



**Figure 8.** Sea surface silicate concentration (Si,  $\mu\text{mol kg}^{-1}$ , black circles, scale on the left),  $N_2$  fixation rate ( $N_2$  fix,  $\text{nmol NL}^{-1} \text{d}^{-1}$ , open squares, scale on the right) measured in January 2020 (OISO-30 cruise) and Chl  $a$  ( $\text{mg m}^{-3}$ , grey triangles, scale on the left) from MODIS ( $4 \text{ km} \times 4 \text{ km}$ ) along the cruise track. The low Si concentration ( $0.6 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ) recorded around  $27^\circ \text{S}$  was linked to higher Chl  $a$  (up to  $1.2 \text{ mg m}^{-3}$ ) in the SEMB.

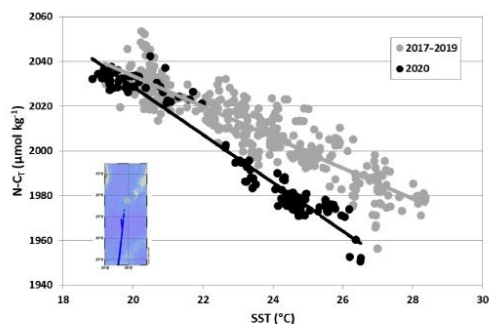
no clear explanation on the process (or multiple drivers) that generated its extent and intensity.

### 5.3 The changing ocean $CO_2$ uptake in the SEMB based on reconstructed $pCO_2$

The results presented above were based on local underway  $fCO_2$  observations, and the integrated air–sea  $CO_2$  fluxes were thus extrapolated from local data on a surface representing the area covered by the bloom leading to a carbon uptake of between  $-1.7$  and  $-2.7 \text{ TgC}$  per month in January 2020. In the domain  $25\text{--}30^\circ \text{S}$ ,  $50\text{--}60^\circ \text{E}$  we estimated a  $CO_2$  sink in January 2020 close to  $-1 \text{ TgC}$  per month.

To evaluate the impact of the bloom at the regional scale, we used monthly surface ocean  $pCO_2$  and air–sea  $CO_2$

flux fields reconstructed by a neural network method as described in Sect. 3 (CMEMS-LSCE-FFNN, Chau et al., 2022). The SEMB was well developed in December 2019, and we can evaluate its impact on the air–sea  $CO_2$  fluxes by comparing December 2018 (low bloom) and December 2019 (strong bloom, Fig. 10). In the region  $25\text{--}30^\circ \text{S}$ ,  $50\text{--}60^\circ \text{E}$ , the average  $pCO_2$  in December 2019 ( $375.9 \pm 6.3 \mu\text{atm}$ ) was much lower than in December 2018 ( $396.6 \pm 6.0 \mu\text{atm}$ ) and thus opposite of the expected  $pCO_2$  increase due to anthropogenic  $CO_2$  uptake. At the local scale, within the bloom at  $27^\circ \text{S}$ ,  $54^\circ \text{E}$  or at  $29^\circ \text{S}$ ,  $50^\circ \text{E}$ , the CMEMS-LSCE-FFNN model estimated low  $pCO_2$  clearly linked to higher Chl  $a$  in December 2019 (Figs. S11 and S12 in the Supplement). Consequently the region was a small  $CO_2$  source of  $+0.07 (\pm 0.53) \text{ mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$  in December 2018 but a  $CO_2$



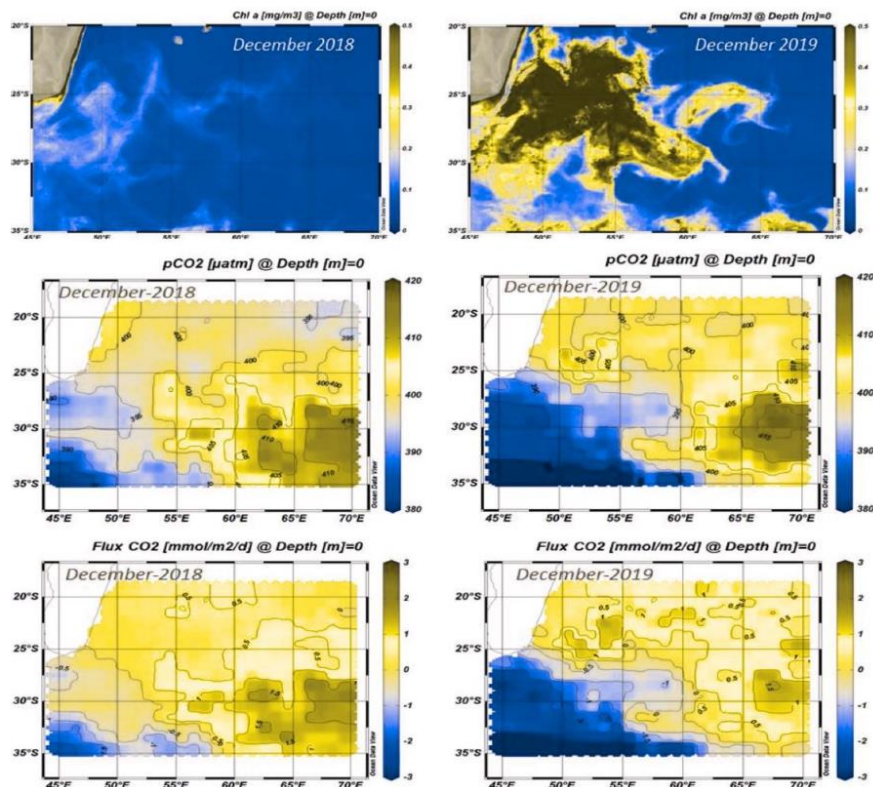
**Figure 9.** The relationship between  $N-C_T$  ( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ ) and SST in surface waters based on OISO cruises observations in the south-western Indian Ocean in austral summer 2017, 2018, 2019 and 2020 along the same repeated track (insert map). In January 2020 during the strong SEMB, the  $N-C_T$ -SST relationship (black dots and black line) was much sharper than in 2017–2019 (grey dots and grey line), indicative of N<sub>2</sub> fixation production in nitrate depleted waters (e.g. Ko et al., 2018).

sink in December 2019 of  $-3.1 (\pm 1.0) \text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ . Integrated over the region 25–30° S, 50–60° E the carbon uptake changed from a small CO<sub>2</sub> source in December 2018 of  $+0.019 \text{TgC}$  per month to a CO<sub>2</sub> sink in December 2019 of  $-0.8 \text{TgC}$  per month (Fig. S13 in the Supplement), close to the estimate derived from observations in January 2020 ( $-1.0 \text{TgC}$  per month). Over the period 1996–2018, each year the model evaluates a CO<sub>2</sub> source in December averaging  $+0.12 (\pm 0.10) \text{TgC}$  per month. This suggests that in late 2019 the CMEMS-LSCE-FFNN model did capture the effect of the SEMB on  $p\text{CO}_2$  and CO<sub>2</sub> fluxes, leading to a stronger regional CO<sub>2</sub> annual sink in 2019 ( $-8.8 \text{TgC yr}^{-1}$ ) compared to previous years (Fig. 11). A major SEMB was previously recognized in 1999, 2006 and 2008 (Dilmahamad et al., 2019; see also Fig. 1). The model overestimates the CO<sub>2</sub> sink in 2006 and 2008 but surprisingly not in 1999 (Fig. 11). This is probably because the ocean was warmer from December 1998 to March 1999, inducing a positive anomaly of  $f\text{CO}_2$  that would balance the decrease of  $f\text{CO}_2$  due to the biological activity in summer 1999. With the exception of 2008 when the SEMB was also strong (Fig. 1), the CO<sub>2</sub> sink anomalies in 1998–2018 appeared relatively modest compared to that observed in 2019 (Fig. 11).

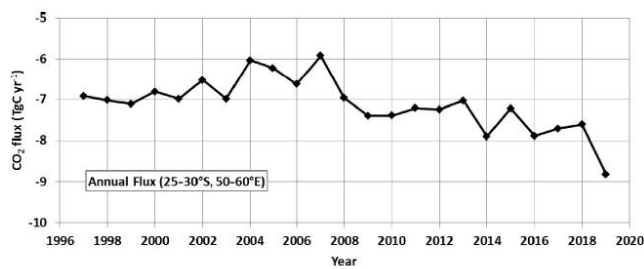
## 6 Conclusions

The new observations in the south-western Indian Ocean presented here showed that the  $f\text{CO}_2$  and  $C_T$  concentrations in January 2020 have been very low and far from normal conditions since 1991. This is explained by the strong SEMB event that started in November 2019 in this region and was

well developed in December 2019 and January 2020. Thanks to the continuous ocean colour satellite data since 1997, the time series of Chl *a* in this region showed that the bloom was particularly strong in austral summer 2019/20. We suspect that prior to 1997, the SEMB had been less intense as suggested by in situ  $f\text{CO}_2$  data in 1991–1994 (Fig. 2). We estimated that the SEMB led to a regional carbon uptake of between  $-1.7$  and  $-2.7 \text{TgC}$  per month in January 2020. The variation of the regional ocean CO<sub>2</sub> sink due to the SEMB developed in late 2019 was also quantified with the CMEMS-LSCE-FFNN model. Model results indicate a large anomaly in December 2019 that led to an annual sink of  $-8.8 \text{TgC yr}^{-1}$ , i.e. about  $1 \text{TgC yr}^{-1}$  larger than previous years. The strong bloom in austral summer 2020 represents an interesting benchmark case to test models for a better understanding of the origin of the SEMB and its impact on the regional ocean CO<sub>2</sub> sink. Future studies should target sensitivity analysis with complex biogeochemical models including the CO<sub>2</sub> system, at different spatial resolution for the dynamics and with (or without) N<sub>2</sub> fixers (e.g. Monteiro et al., 2010; Landolfi et al., 2015; Paulsen et al., 2017). This plankton functional type is not yet included in models dedicated to this region (Srokosz et al., 2015; Dilmahamad et al., 2020). The new  $f\text{CO}_2$ ,  $C_T$ ,  $A_T$  and N<sub>2</sub> fixation rate observations presented here along with historical data (e.g. SOCAT, Bakker et al., 2016, 2021; Fig. 2) could serve as a validation to compare periods with or without bloom. In the future, if the SEMB as observed in 2020 is more frequent or becomes a regular situation and if organic matter is exported below the surface mixed layer, this could represent a negative feedback to the ocean carbon cycle; i.e. the ocean sink would be enhanced. As already noted by several authors (e.g. Dilmahamad et al., 2019), dedicated studies in this region at the scale of eddies coupling dynamical and biological processes, including not only the sampling of plankton and nutrients (e.g. iron) but also the determination of rates (e.g. N<sub>2</sub> fixation), would be relevant to understanding the processes controlling the SEMB and to evaluating its impact on the biological carbon pump.



**Figure 10.** Maps of Chl *a* ( $\text{mg m}^{-3}$ ),  $p\text{CO}_2$  ( $\mu\text{atm}$ ) and the air–sea CO<sub>2</sub> fluxes ( $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) in the south-western Indian Ocean in December 2018 (left) and December 2019 (right). In December 2019 when the SEMB was particularly strong, the  $p\text{CO}_2$  was lower, and air–sea CO<sub>2</sub> fluxes were negative (ocean sink, in blue), whereas in December 2018 when the bloom was small, the fluxes were near equilibrium or positive in this region (ocean source, yellow-brown). Chl *a* data downloaded from <https://resources.marine.copernicus.eu/> (OCEAN-COLOUR\_GLO\_CHL\_L4\_REP\_OBSERVATIONS\_009\_093, last access: 10 April 2021). Figures produced with ODV (Schlitzer, 2013).



**Figure 11.** Annual air–sea CO<sub>2</sub> flux ( $\text{TgC yr}^{-1}$ ) in the south-western Indian Ocean (region of 25–30° S, 50–60° E) for the period 1996–2019 from the CMEMS-LSCF-FFNN model. The carbon uptake progressively increased after 2007 with a maximum CO<sub>2</sub> sink estimated in 2019 when the SEMB was particularly strong.

**Data availability.** The SOCAT-v2021 data are available at <https://www.socat.info/index.php/data-access/> (last access: 3 March 2022) and at <https://doi.org/10.25921/4xkx-ss49> (Bakker et al., 2021). The GLODAPv2.2021 data are available at <https://www.glodap.info/index.php/merged-and-adjusted-data-product-v22021/> (last access: 3 March 2022) and <https://doi.org/10.25921/ttgq-n825> (Lauvset et al., 2021b). The OISO surface  $A_T-C_T$  data are available at [https://www.ncei.noaa.gov/access/ocean-carbon-data-system/oceans/VOS\\_Program/OISO.html](https://www.ncei.noaa.gov/access/ocean-carbon-data-system/oceans/VOS_Program/OISO.html) (last access: 3 March 2022). The OISO ADCP data are available at <http://uhsic.soest.hawaii.edu/sadcp/DATABASE/01545.html> (last access: 3 March 2022). The CMEMS-LSCE-FFNN model data are available from the Copernicus Marine Service at <https://resources.marine.copernicus.eu/products> (last access: 3 March 2022) and <https://doi.org/10.48670/moi-00047> (Chau et al., 2020).

**Supplement.** The supplement related to this article is available online at: <https://doi.org/10.5194/bg-19-1451-2022-supplement>.

**Author contributions.** CLM and NM are co-investigators of the ongoing OISO project.  $fCO_2$ ,  $A_T$  and  $C_T$  data for OISO-30 were measured by CLM, CL and CM and qualified by CLM and NM. Nutrient data for OISO-30 were measured and qualified by CL.  $N_2$  fixation data for OISO-30 were measured and qualified by CR. CLM, NM and JF qualified  $fCO_2$ ,  $A_T$  and  $C_T$  data for previous OISO cruises. MG and TTTC developed the CMEMS-LSCE-FFNN model and provided the model results. NM started the analysis, wrote the draft of the manuscript and prepared the figures with contributions from all authors.

**Competing interests.** The contact author has declared that neither they nor their co-authors have any competing interests.

**Disclaimer.** Publisher's note: Copernicus Publications remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

**Acknowledgements.** The OISO programme was supported by the French institutes INSU (Institut National des Sciences de l'Univers) and IPEV (Institut polaire français Paul-Émile Victor), OSU Ecce Terra (at Sorbonne Université), and the French programme SOERE/Great-Gases. We thank the French oceanographic fleet ("flotte océanographique française") for financial and logistic support to the OISO programme and the OISO-30 oceanographic campaign (<https://doi.org/10.17600/18000679>). We thank the captains and crew of RV *Marion Dufresne* and the staff at IFREMER, GENAVIR and IPEV. We thank Magloire Mandeng-Yogo and Fethiye Cetin for the measurements performed with the ALYSÉS platform (OSU Ecce Terra). The Surface Ocean CO<sub>2</sub> Atlas (SOCAT, <http://www.socat.info/>, last access: 3 March 2022) is an international effort, endorsed by the International Ocean Carbon Coordination Project (IOCCP), the Surface Ocean – Lower Atmosphere Study (SOLAS) and the Integrated Marine Biosphere Research

(IMBeR) programme to deliver a uniformly quality-controlled surface ocean CO<sub>2</sub> database. We thank Meric Srokosz and Ahmad Fehmi Dilmahamad for their fast reviews and suggestions and the associate editor, Peter Landschützer, for managing this paper.

**Financial support.** This research has been supported by the Centre National de la Recherche Scientifique (SNO OISO; SOERE/Great-Gases; LEFE ITALIANO; and PPR-Green-Grog, grant no. 5-DS-PPR-GGREGO), the Sorbonne Université (SNO OISO) and the European Commission Horizon 2020 framework programme (AtlantOS, grant no. 633211).

**Review statement.** This paper was edited by Peter Landschützer and reviewed by Meric Srokosz and Ahmad Fehmi Dilmahamad.

## References

- Aminot, A. and Kérouel, R.: Dosage automatique des nutriments dans les eaux marines, Méthodes en flux continu, first edn., Ifremer-Quae, 188 pp., ISBN 13 978-2-7592-0023-8, 2007.
- Bakker, D. C. E., Pfeil, B., Landa, C. S., Metz, N., O'Brien, K. M., Olsen, A., Smith, K., Cosca, C., Harasawa, S., Jones, S. D., Nakaoka, S., Nojiri, Y., Schuster, U., Steinhoff, T., Sweeney, C., Takahashi, T., Tilbrook, B., Wada, C., Wanninkhof, R., Alin, S. R., Balestrini, C. F., Barbero, L., Bates, N. R., Bianchi, A. A., Bonou, F., Boutin, J., Bozec, Y., Burger, E. F., Cai, W.-J., Castle, R. D., Chen, L., Chierici, M., Currie, K., Evans, W., Featherstone, C., Feely, R. A., Fransson, A., Goyet, C., Greenwood, N., Gregor, L., Hankin, S., Hardman-Mountford, N. J., Harlay, J., Hauck, J., Hoppema, M., Humphreys, M. P., Hunt, C. W., Huss, B., Ibáñez, J. S. P., Johannessen, T., Keeling, R., Kitidis, V., Körtzinger, A., Kozyr, A., Krasakopoulou, E., Kuwata, A., Landschützer, P., Lauvset, S. K., Lefèvre, N., Lo Monaco, C., Manke, A., Mathis, J. T., Merlivat, L., Millero, F. J., Monteiro, P. M. S., Munro, D. R., Murata, A., Newberger, T., Omar, A. M., Ono, T., Paterson, K., Pearce, D., Pierrot, D., Robbins, L. L., Saito, S., Salisbury, J., Schlitzer, R., Schneider, B., Schweitzer, R., Sieger, R., Skjelvan, I., Sullivan, K. F., Sutherland, S. C., Sutton, A. J., Tadokoro, K., Telszewski, M., Tuma, M., van Heuven, S. M. A. C., Vandemark, D., Ward, B., Watson, A. J., and Xu, S.: A multi-decade record of high-quality  $fCO_2$  data in version 3 of the Surface Ocean CO<sub>2</sub> Atlas (SOCAT), *Earth Syst. Sci. Data*, 8, 383–413, <https://doi.org/10.5194/essd-8-383-2016>, 2016.
- Bakker, D. C. E., Alin, S. R., Castaño-Primo, R., Cronin, M., Gkritzalis, T., Kozyr, A., Lauvset, S. K., Metz, N., Munro, D. R., Nakaoka, S.-I., O'Brien, K. M., Olsen, A., Omar, A. M., Pfeil, B., Pierrot, D., Rodriguez, C., Steinhoff, T., Sutton, A. J., Tilbrook, B., Wanninkhof, R., Willstrand, A., Ahmed, M., Andersson, A., Apelthun, L. B., Bates, N., Battisti, R., Beaumont, L., Becker, M., Benoit-Cattin, A., Berghoff, C. F., Boutin, J., Burger, E. F., Burgers, T. M., Cantoni, C., Cattrijsse, A., Chierici, M., Cross, J. N., Coppola, L., Cosca, C. E., Currie, K. I., De Carlo, E. H., Else, B., Enright, M. P., Ericson, Y., Evans, W., Feely, R. A., Fiedler, B., Fransson, A., García-Ibáñez, M. I., Gehrung, M., Glockzin, M., González Dávila, M., Gutekunst, S., Hermes, R., Humphreys, M. P., Hunt, C. W., Ibáñez, J. S. P., Jones, S. D., Ki-



- tidis, V., Körtzinger, A., Kosugi, N., Landa, C. S., Landschützer, P., Lefèvre, N., Lo Monaco, C., Luchetta, A., Lutz, V. A., Maccovei, V., Manke, A. B., Merlivat, L., Millero, F. J., Monacci, N. M., Negri, R. M., Newberger, T., Newton, J., Nickford, S. E., Nojiri, Y., Ohman, M., Ólafsdóttir, S. R., Sweeney, C., Ono, T., Palter, J. B., Papakyriakou, T., Petersen, W. T., Plueddemann, A. J., Qi, D., Rehder, G., Ritschel, M., Rutgersson, A., Sabine, C. L., Salisbury, J. E., Santana-Casiano, J. M., Schlitzer, R., Send, U., Skjelvan, I., Smith, K., Sparocchia, S., Sullivan, K. F., Sutherland, S. C., Szuts, Z., Tadokoro, K., Tanhua, T., Telszewski, M., Theetaert, H., Vandemark, D., Vaynova, Y., Wada, C., Weller, R. A., and Woosley, R. J.: Surface Ocean CO<sub>2</sub> Atlas Database Version 2021 (SOCATv2021) (NCEI Accession 0235360), NOAA National Centers for Environmental Information [data set], <https://doi.org/10.25921/4xkx-ss49>, 2021.
- Bates, N. R., Pequignat, A. C., and Sabine, C. L.: Ocean carbon cycling in the Indian Ocean. 1. Spatiotemporal variability of inorganic carbon and air-sea CO<sub>2</sub> gas exchange, *Global Biogeochem. Cy.*, 20, GB3020, <https://doi.org/10.1029/2005GB002491>, 2006.
- Broullón, D., Pérez, F. F., Velo, A., Hoppema, M., Olsen, A., Takahashi, T., Key, R. M., Tanhua, T., Santana-Casiano, J. M., and Kozyr, A.: A global monthly climatology of oceanic total dissolved inorganic carbon: a neural network approach, *Earth Syst. Sci. Data*, 12, 1725–1743, <https://doi.org/10.5194/essd-12-1725-2020>, 2020.
- Chau, T. T. T., Gehlen, M., and Chevallier, F.: QUALITY INFORMATION DOCUMENT for Global Ocean Surface Carbon Product MULTIOBS\_GLO\_BIO\_CARBON\_SURFACE\_REP\_015\_008, *Res. Rep. Lab. Sci. Clim. Environ.*, 25 [data set], <https://doi.org/10.48670/moi-00047>, 2020.
- Chau, T. T. T., Gehlen, M., and Chevallier, F.: A seamless ensemble-based reconstruction of surface ocean pCO<sub>2</sub> and air-sea CO<sub>2</sub> fluxes over the global coastal and open oceans, *Biogeosciences*, 19, 1087–1109, <https://doi.org/10.5194/bg-19-1087-2022>, 2022.
- Copin-Montégut, C.: A new formula for the effect of temperature on the partial pressure of CO<sub>2</sub> in seawater, *Mar. Chem.*, 25, 29–37, [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(88\)90012-6](https://doi.org/10.1016/0304-4203(88)90012-6), 1988.
- Copin-Montégut, C.: Corrigendum, A new formula for the effect of temperature on the partial pressure of CO<sub>2</sub> in seawater, *Mar. Chem.*, 27, 143–144, [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(89\)90034-0](https://doi.org/10.1016/0304-4203(89)90034-0), 1989.
- Coverly, S. C., Aminot, A., and Kérouel, R.: Nutrients in Seawater Using Segmented Flow Analysis, in: *Practical Guidelines for the Analysis of Seawater*, edited by: Wurl, O., CRC Press, chap. 8, 143–178, <https://doi.org/10.1201/9781420073072>, 2009.
- Denvil-Sommer, A., Gehlen, M., Vrac, M., and Mejia, C.: LSCE-FFNN-v1: a two-step neural network model for the reconstruction of surface ocean pCO<sub>2</sub> over the global ocean, *Geosci. Model Dev.*, 12, 2091–2105, <https://doi.org/10.5194/gmd-12-2091-2019>, 2019.
- de Ruijter, W. P. M., van Aken, H. M., Beier, E. J., Lutjeharms, J. R. E., Matano, R. P., and Schouten, M. W.: Eddies and dipoles around South Madagascar: Formation, pathways and large-scale impacts, *Deep-Sea Res. Pt. I*, 51, 383–400, <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2003.10.011>, 2004.
- Dickson, A. G.: Standard potential of the reaction: AgCl(s) + 1/2H<sub>2</sub>(g) = Ag(s) + HCl(aq), and the standard acidity constant of the ion HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> in synthetic sea water from 273.15 to 318.15 K, *J. Chem. Thermodyn.*, 22, 113–127, [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(90\)90074-Z](https://doi.org/10.1016/0021-9614(90)90074-Z), 1990.
- Dilmahamod, A. F., Penven, P., Aguiar-González, B., Reason, C. J. C., and Hermes, J. C.: A new definition of the South-East Madagascar Bloom and analysis of its variability, *J. Geophys. Res.-Oceans*, 124, 1717–1735, <https://doi.org/10.1029/2018JC014582>, 2019.
- Dilmahamod, A. F., Penven, P., Aguiar-Gonzalez, B., Reason, C. J. C., and Hermes, J. C.: A model investigation of the influences of the South-East Madagascar current on the South-East Madagascar bloom, *J. Geophys. Res.-Oceans*, 125, e2019JC015761, <https://doi.org/10.1029/2019JC015761>, 2020.
- Edmond, J. M.: High precision determination of titration alkalinity and total carbon dioxide content of sea water by potentiometric titration, *Deep-Sea Res.*, 17, 737–750, [https://doi.org/10.1016/0011-7471\(70\)90038-0](https://doi.org/10.1016/0011-7471(70)90038-0), 1970.
- Fay, A. R., Gregor, L., Landschützer, P., McKinley, G. A., Gruber, N., Gehlen, M., Iida, Y., Laruelle, G. G., Rödenbeck, C., Roobaert, A., and Zeng, J.: SeaFlux: harmonization of air-sea CO<sub>2</sub> fluxes from surface pCO<sub>2</sub> data products using a standardized approach, *Earth Syst. Sci. Data*, 13, 4693–4710, <https://doi.org/10.5194/essd-13-4693-2021>, 2021.
- GMAO (Global Modeling and Assimilation Office): MERRA-2 avgM\_2d\_flux\_Nx: 2d, Monthly mean, Time-Averaged, Single-Level, Assimilation, Surface Flux Diagnostics V5.12.4, Greenbelt, MD, USA, Goddard Earth Sciences Data and Information Services Center (GES DISC) [data set], <https://doi.org/10.5067/0JRLVLY8Y2Y4>, 2015.
- Gregor, L. and Gruber, N.: OceanSODA-ETHZ: a global gridded data set of the surface ocean carbonate system for seasonal to decadal studies of ocean acidification, *Earth Syst. Sci. Data*, 13, 777–808, <https://doi.org/10.5194/essd-13-777-2021>, 2021.
- Gruber, N., Clement, D., Carter, B. R., Feely, R. A., van Heuven, S., Hoppema, M., Ishii, M., Key, R. M., Kozyr, A., Lauvset, S. K., Lo Monaco, C., Mathis, J. T., Murata, A., Olsen, A., Perez, F. F., Sabine, C. L., Tanhua, T., and Wanninkhof, R.: The oceanic sink for anthropogenic CO<sub>2</sub> from 1994 to 2007, *Science*, 363, 1193–1199, <https://doi.org/10.1126/science.aau5153>, 2019a.
- Gruber, N., Clement, D., Carter, B. R., Feely, R. A., Heuven, S., van Hoppema, M., Ishii, M., Key, R. M., Kozyr, A., Lauvset, S. K., Lo Monaco, C., Mathis, J. T., Murata, A., Olsen, A., Perez, F. F., Sabine, C. L., Tanhua, T., and Wanninkhof, R.: The oceanic sink for anthropogenic CO<sub>2</sub> from 1994 to 2007 – the data (NCEI Accession 0186034), NOAA National Centers for Environmental Information [data set], <https://doi.org/10.25921/wdn2-pt10>, 2019b.
- Hörstmann, C., Raes, E. J., Buttigieg, P. L., Lo Monaco, C., John, U., and Waite, A. M.: Hydrographic fronts shape productivity, nitrogen fixation, and microbial community composition in the southern Indian Ocean and the Southern Ocean, *Biogeosciences*, 18, 3733–3749, <https://doi.org/10.5194/bg-18-3733-2021>, 2021.
- Huhn, F. A., von Kameke, V., Pérez-Muñuzuri, M. J., Olascoaga, and F. J., Beron-Vera: The impact of advective transport by the South Indian Ocean countercurrent on the Madagascar bloom, *Geophys. Res. Lett.*, 39, L06602, <https://doi.org/10.1029/2012GL051246>, 2012.
- Keppler, L., Landschützer, P., Gruber, N., Lauvset, S. K., and Stemmler, I.: Seasonal carbon dynamics in the near-

<https://doi.org/10.5194/bg-19-1451-2022>

*Biogeosciences*, 19, 1451–1468, 2022

- global ocean, *Global Biogeochem. Cy.*, 34, e2020GB006571, <https://doi.org/10.1029/2020GB006571>, 2020.
- Ko, Y. H., Lee, K., Takahashi, T., Karl, D. M., Kang, S.-H., and Lee, E.: Carbon-based estimate of nitrogen fixation-derived net community production in N-depleted ocean gyres, *Global Biogeochem. Cy.*, 32, 1241–1252, <https://doi.org/10.1029/2017GB005634>, 2018.
- Landolfi, A., Koeve, W., Dietze, H., Kähler, P., and Oeschles, A.: A new perspective on environmental controls of marine nitrogen fixation, *Geophys. Res. Lett.*, 42, 4482–4489, <https://doi.org/10.1002/2015GL063756>, 2015.
- Landschützer, P., Gruber, N., and Bakker, D.: Decadal variations and trends of the global ocean carbon sink, *Global Biogeochem. Cy.*, 30, 1396–1417, <https://doi.org/10.1002/2015GB005359>, 2016.
- Lauvset, S. K., Key, R. M., Olsen, A., van Heuven, S., Velo, A., Lin, X., Schirnick, C., Kozyr, A., Tanhua, T., Hoppema, M., Jutterström, S., Steinfeldt, R., Jeansson, E., Ishii, M., Perez, F. F., Suzuki, T., and Watelet, S.: A new global interior ocean mapped climatology: the 1° × 1° GLODAP version 2, *Earth Syst. Sci. Data*, 8, 325–340, <https://doi.org/10.5194/essd-8-325-2016>, 2016.
- Lauvset, S. K., Lange, N., Tanhua, T., Bittig, H. C., Olsen, A., Kozyr, A., Álvarez, M., Becker, S., Brown, P. J., Carter, B. R., Cotrim da Cunha, L., Feely, R. A., van Heuven, S., Hoppema, M., Ishii, M., Jeansson, E., Jutterström, S., Jones, S. D., Karlsen, M. K., Lo Monaco, C., Michaelis, P., Murata, A., Pérez, F. F., Pfeil, B., Schirnick, C., Steinfeldt, R., Suzuki, T., Tilbrook, B., Velo, A., Wanninkhof, R., Woosley, R. J., and Key, R. M.: An updated version of the global interior ocean biogeochemical data product, GLODAPv2.2021, *Earth Syst. Sci. Data*, 13, 5565–5589, <https://doi.org/10.5194/essd-13-5565-2021>, 2021a.
- Lauvset, S. K., Lange, N., Tanhua, T., Bittig, H. C., Olsen, A., Kozyr, A., Álvarez, M., Becker, S., Brown, P. J., Carter, B. R., Cotrim da Cunha, L., Feely, R. A., van Heuven, S. M. A. C., Hoppema, M., Ishii, M., Jeansson, E., Jutterström, S., Jones, S. D., Karlsen, M. K., Lo Monaco, C., Michaelis, P., Murata, A., Pérez, F. F., Pfeil, B., Schirnick, C., Steinfeldt, R., Suzuki, T., Tilbrook, B., Velo, A., Wanninkhof, R., Woosley, R. J., and Key, R. M.: Global Ocean Data Analysis Project version 2.2021 (GLODAPv2.2021) (NCEI Accession 0237935), [subset used GLODAPv2.2021\_Indian\_Ocean.cvs], NOAA National Centers for Environmental Information [data set], <https://doi.org/10.25921/ttq-n825>, 2021b.
- Lee, K., Wanninkhof, R., Feely, R. A., Millero, F. J., and Peng, T. H.: Global relationships of total inorganic carbon with temperature and nitrate in surface seawater, *Global Biogeochem. Cy.*, 14, 979–994, <https://doi.org/10.1029/1998GB001087>, 2000.
- Lee, K., Karl, D. M., Wanninkhof, R., and Zhang, J. Z.: Global estimates of net carbon production in the nitrate-depleted tropical and subtropical oceans, *Geophys. Res. Lett.*, 29, 1907, <https://doi.org/10.1029/2001GL014198>, 2002.
- Lee, K., Tong, L. T., Millero, F. J., Sabine, C. L., Dickson, A. G., Goyet, C., Park, G. H., Wanninkhof, R., Feely, R. A., and Key, R. M.: Global relationships of total alkalinity with salinity and temperature in surface waters of the world's oceans, *Geophys. Res. Lett.*, 33, L19605, <https://doi.org/10.1029/2006GL027207>, 2006.
- Lévy, M., Shankar, D., André, J. M., Shenoi, S. S., Durand, F., and de Boyer Montegut, C.: Basin-wide seasonal evolution of the Indian Ocean's phytoplankton blooms, *J. Geophys. Res.*, 112, C12014, <https://doi.org/10.1029/2007JC004090>, 2007.
- Lewis, E. and Wallace, D. W. R.: Program developed for CO<sub>2</sub> system calculations, ORNL/CDIAC-105, Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, US. Dept. of Energy, Oak Ridge, TN, 38 pp., 1998.
- Lo Monaco, C. and Metzl, N.: Surface underway measurements of partial pressure of carbon dioxide ( $p\text{CO}_2$ ), salinity, temperature and other associated parameters during the R/V Marion Dufresne OISO-30 cruise (EXPOCODE 35MV20200106) in Indian Ocean from 2020-01-06 to 2020-02-01 (NCEI Accession 0223954) [indicate subset used], NOAA National Centers for Environmental Information [data set], <https://www.ncei.noaa.gov/archive/accession/0223954> (last access: 15 January 2021), 2021.
- Lo Monaco, C., Metzl, N., Fin, J., Mignon, C., Cuet, P., Douville, E., Gehlen, M., Trang Chau, T. T., and Tribollet, A.: Distribution and long-term change of the sea surface carbonate system in the Mozambique Channel (1963–2019), *Deep-Sea Res. Pt. II*, 186–188, 104936, <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2021.104936>, 2021.
- Longhurst, A.: A major seasonal phytoplankton bloom in the Madagascar Basin, *Deep-Sea Res. Pt. I*, 48, 2413–2422, [https://doi.org/10.1016/S0967-0637\(01\)00024-3](https://doi.org/10.1016/S0967-0637(01)00024-3), 2001.
- Louanchi, F., Metzl, N., and Poisson, A.: Modelling the monthly sea surface  $p\text{CO}_2$  fields in the Indian Ocean, *Mar. Chem.*, 55, 265–279, [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(96\)00066-7](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(96)00066-7), 1996.
- Lueker, T. J., Dickson, A. G., and Keeling, C. D.: Ocean  $p\text{CO}_2$  calculated from dissolved inorganic carbon, alkalinity, and equations for K-1 and K-2: validation based on laboratory measurements of CO<sub>2</sub> in gas and seawater at equilibrium, *Mar. Chem.*, 70, 105–119, [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(00\)00022-0](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(00)00022-0), 2000.
- Lutjeharms, J. R. E.: Remote sensing corroboration of retroflexion of the East Madagascar Current, *Deep-Sea Res.*, 35, 2045–2050, [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(88\)90124-0](https://doi.org/10.1016/0198-0149(88)90124-0), 1988.
- Menezes, V. V., Phillips, H. E., Schiller, A., Bindoff, N. L., Domingues, C. M., and Vianna, M. L.: South Indian countercurrent and associated fronts, *J. Geophys. Res.-Oceans*, 119, 6763–6791, <https://doi.org/10.1002/2014JC010076>, 2014.
- Metzl, N.: Decadal increase of oceanic carbon dioxide in the Southern Indian Ocean surface waters (1991–2007), *Deep-Sea Res. Pt. II*, 56, 607–619, <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2008.12.007>, 2009.
- Metzl, N., Poisson, A., Louanchi, F., Brunet, C., Schauer, B., and Bres, B.: Spatio-temporal distributions of air-sea fluxes of CO<sub>2</sub> in the Indian and Antarctic oceans, *Tellus B*, 47, 56–69, <https://doi.org/10.3402/tellusb.v47i1-2.16006>, 1995.
- Metzl, N., Louanchi, F., and Poisson, A.: Seasonal and interannual variations of sea surface carbon dioxide in the subtropical Indian ocean, *Mar. Chem.*, 60, 131–146, [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(98\)00083-8](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(98)00083-8), 1998.
- Metzl, N., Brunet, C., Jabaud-Jan, A., Poisson, A., and Schauer, B.: Summer and winter air-sea CO<sub>2</sub> fluxes in the Southern Ocean, *Deep-Sea Res. Pt. I*, 53, 1548–1563, <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2006.07.006>, 2006.
- Millero, F. J., Lee, K., and Roche, M.: Distribution of alkalinity in the surface waters of the major oceans, *Mar. Chem.*, 60, 111–130, [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(97\)00084-4](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(97)00084-4), 1998.


- Monteiro, F. M., Follows, M. J., and Dutkiewicz, S.: Distribution of diverse nitrogen fixers in the global ocean, *Global Biogeochem. Cy.*, 24, GB3017, <https://doi.org/10.1029/2009GB003731>, 2010.
- Montoya, J. P., Voss, M., Kahler, P., and Capone, D. G.: A simple, high-precision, high-sensitivity tracer assay for N<sub>2</sub> fixation, *Appl. Environ. Microb.*, 62, 986–993, <https://doi.org/10.1128/aem.62.3.986-993.1996>, 1996.
- Murata, A., Kumamoto, Y., Sasaki, K., Watanabe, S., and Fukasawa, M.: Decadal increases in anthropogenic CO<sub>2</sub> along 20° S in the South Indian Ocean, *J. Geophys. Res.*, 115, C12055, <https://doi.org/10.1029/2010JC006250>, 2010.
- Orr, J. C., Epitalon, J.-M., Dickson, A. G., and Gattuso, J.-P.: Routine uncertainty propagation for the marine carbon dioxide system, *Mar. Chem.*, 207, 84–107, <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2018.10.006>, 2018.
- Palastanga, V., van Leeuwen, P. J., Schouten, M. W., and de Ruijter, W. P. M.: Flow structure and variability in the subtropical Indian Ocean: Instability of the South Indian Ocean Countercurrent, *J. Geophys. Res.*, 112, C01001, <https://doi.org/10.1029/2005JC003395>, 2007.
- Paulsen, H., Ilyina, T., Six, K. D., and Stemmler, I.: Incorporating a prognostic representation of marine nitrogen fixers into the global ocean biogeochemical model HAMOCC, *J. Adv. Model. Earth Sy.*, 9, 438–464, <https://doi.org/10.1002/2016MS000737>, 2017.
- Peng, T. H., Wanninkhof, R., Bullister, J. L., Feely, R. A., and Takahashi, T.: Quantification of decadal anthropogenic CO<sub>2</sub> uptake in the ocean based on dissolved inorganic carbon measurements, *Nature*, 396, 560–563, <https://doi.org/10.1038/25103>, 1998.
- Pfeil, B., Olsen, A., Bakker, D. C. E., Hankin, S., Koyuk, H., Kozyr, A., Malczyk, J., Manke, A., Metzl, N., Sabine, C. L., Akl, J., Alin, S. R., Bates, N., Bellerby, R. G. J., Borges, A., Boutin, J., Brown, P. J., Cai, W.-J., Chavez, F. P., Chen, A., Cosca, C., Fassbender, A. J., Feely, R. A., González-Dávila, M., Goyet, C., Hales, B., Hardman-Mountford, N., Heinze, C., Hood, M., Hoppema, M., Hunt, C. W., Hydes, D., Ishii, M., Johannessen, T., Jones, S. D., Key, R. M., Körtzinger, A., Landschützer, P., Lauvset, S. K., Lefèvre, N., Lenton, A., Lourantou, A., Merlivat, L., Midorikawa, T., Mintrop, L., Miyazaki, C., Murata, A., Nakadate, A., Nakano, Y., Nakaoaka, S., Nojiri, Y., Omar, A. M., Padin, X. A., Park, G.-H., Paterson, K., Perez, F. F., Pierrot, D., Poisson, A., Ríos, A. F., Santana-Casiano, J. M., Salisbury, J., Sarma, V. V. S. S., Schlitzer, R., Schneider, B., Schuster, U., Sieger, R., Skjelvan, I., Steinhoff, T., Suzuki, T., Takahashi, T., Tedesco, K., Telszewski, M., Thomas, H., Tilbrook, B., Tjiputra, J., Vandemark, D., Veness, T., Wanninkhof, R., Watson, A. J., Weiss, R., Wong, C. S., and Yoshikawa-Inoue, H.: A uniform, quality controlled Surface Ocean CO<sub>2</sub> Atlas (SOCAT), *Earth Syst. Sci. Data*, 5, 125–143, <https://doi.org/10.5194/essd-5-125-2013>, 2013.
- Pierella Karlusich, J. J., Pelletier, E., Lombard, F., Carsique, M., Dvorak, E., Colin, S., Picherat, M., Cornejo-Castillo, F. M., Acinas, S. G., Pepperkok, R., Karsenti, E., de Vargas, C., Wincker, P., Bowler, C., and Foster, R. A.: Global distribution patterns of marine nitrogen-fixers by imaging and molecular methods, *Nat. Commun.*, 12, 4160, <https://doi.org/10.1038/s41467-021-24299-y>, 2021.
- Pierrot, D., Lewis, E., and Wallace, D. W. R.: MS Excel Program Developed for CO<sub>2</sub> System Calculations ORNL/CDIAC-105, Carbon Dioxide Inf. Anal. Cent., Oak Ridge Natl. Lab., U. S. Dept. of Energy, Oak Ridge, Tenn., [https://cdiac.ess-dive.lbl.gov/ftp/co2sys/CO2SYS\\_calc\\_XLS\\_v2.1/](https://cdiac.ess-dive.lbl.gov/ftp/co2sys/CO2SYS_calc_XLS_v2.1/) (last access: 3 March 2022), 2006.
- Poisson, A., Metzl, N., Brunet, C., Schauer, B., Bres, B., Ruiz-Pino, D., and Louanchi, F.: Variability of sources and sinks of CO<sub>2</sub> in the western Indian and southern oceans during the year 1991, *J. Geophys. Res.*, 98, 22759–22778, <https://doi.org/10.1029/93JC02501>, 1993.
- Poulton, A. J., Stinchcombe, M. C., and Quartly, G. D.: High numbers of Trichodesmium and diazotrophic diatoms in the southwest Indian Ocean, *Geophys. Res. Lett.*, 36, L15610, <https://doi.org/10.1029/2009GL039719>, 2009.
- Qi, L., Hu, C., Mikelsons, K., Wang, M., Lance, V., Sun, S., Barnes, B. B., Zhao, J., and Van der Zande, D.: In search of floating algae and other organisms in global oceans and lakes. *Remote Sens. Environ.*, 239, 111659, <https://doi.org/10.1016/j.rse.2020.111659>, 2020.
- Raj, R. P., Peter, B. N., and Pushpadas, D.: Oceanic and atmospheric influences on the variability of phytoplankton bloom in the Southwestern Indian Ocean, *J. Marine Syst.*, 82, 217–229, <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2010.05.009>, 2010.
- Ramanantsoa, J. D., Penven, P., Raj, R. P., Renault, L., Ponsoni, L., Ostrowski, M., Dilmahamad, A. F., and Rouault, M.: Where and how the East Madagascar Current retroflection originates, *J. Geophys. Res.-Oceans*, 126, e2020JC016203, <https://doi.org/10.1029/2020JC016203>, 2021.
- Sabine, C. L., Wanninkhof, R., Key, R. M., Goyet, C., and Millero, F. J.: Seasonal CO<sub>2</sub> fluxes in the tropical and subtropical Indian Ocean, *Mar. Chem.*, 72, 33–53, [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(00\)00064-5](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(00)00064-5), 2000.
- Schlitzer, R.: Ocean Data View, <http://odv.awi.de/> (last access: 17 May 2014), 2013.
- Siedler, G., Rouault, M., and Lutjeharms, J. R. E.: Structure and origin of the subtropical South Indian Ocean Countercurrent, *Geophys. Res. Lett.*, 33, L24609, <https://doi.org/10.1029/2006GL027399>, 2006.
- Srokosz, M. A. and Quartly, G. D.: The Madagascar Bloom: A serendipitous study, *J. Geophys. Res.-Oceans*, 118, 14–25, <https://doi.org/10.1029/2012JC008339>, 2013.
- Srokosz, M. A., Quartly, G. D., and Buck, J. J. H.: A possible plankton wave in the Indian Ocean, *Geophys. Res. Lett.*, 31, L13301, <https://doi.org/10.1029/2004GL019738>, 2004.
- Srokosz, M. A., Robinson, J., McGrain, H., Popova, E. E., and Yool, A.: Could the Madagascar bloom be fertilized by Madagascan iron?, *J. Geophys. Res.-Oceans*, 120, 5790–5803, <https://doi.org/10.1002/2015JC011075>, 2015.
- Takahashi, T., Olafsson, J., Goddard, J. G., Chipman, D. W., and Sutherland, S. C.: Seasonal variation of CO<sub>2</sub> and nutrients in the high-latitude surface oceans: A comparative study, *Global Biogeochem. Cy.*, 7, 843–878, <https://doi.org/10.1029/93GB02263>, 1993.
- Takahashi, T., Sutherland, S. C., Sweeney, C., Poisson, A., Metzl, N., Tilbrook, B., Bates, N., Wanninkhof, R., Feely, R. A., Sabine, C., Olafsson, J., and Nojiri, Y.: Global Sea-Air CO<sub>2</sub> Flux Based on Climatological Surface Ocean pCO<sub>2</sub>, and Seasonal Biological and Temperature Effect, *Deep-Sea Res. Pt. II*, 49, 9–10, 1601–1622, [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(02\)00003-6](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(02)00003-6), 2002.

1468

N. Metzl et al.: The impact of the South-East Madagascar Bloom on the oceanic CO<sub>2</sub> sink

- Takahashi, T., Sutherland, S. C., Wanninkhof, R., Sweeney, C., Feely, R. A., Chipman, D. W., Hales, B., Friederich, G., Chavez, F., Sabine, C., Watson, A. J., Bakker, D. C., Schuster, U., Metzl, N., Yoshikawa-Inoue, H., Ishii, M., Midorikawa, T., Nojiri, Y., Körtzinger, A., Steinhoff, T., Hoppema, M., Olafsson, J., Arnarson, T. S., Tilbrook, B., Johannessen, T., Olsen, A., Bellerby, R., Wong, C., Delille, B., Bates, N., and de Baar, H. J.: Climatological mean and decadal change in surface ocean  $p\text{CO}_2$ , and net sea air CO<sub>2</sub> flux over the global oceans, *Deep-Sea Res. Pt. II*, 56, 554–577, <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2008.12.009>, 2009.
- Takahashi, T., Sutherland, S. C., Chipman, D. W., Goddard, J. G., Ho, C., Newberger, T., Sweeney, C., and Munro, D. R.: Climatological distributions of pH,  $p\text{CO}_2$ , total CO<sub>2</sub>, alkalinity, and CaCO<sub>3</sub> saturation in the global surface ocean, and temporal changes at selected locations, *Mar. Chem.*, 164, 95–125, <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2014.06.004>, 2014.
- Tang, W. and Cassar, N.: Data-driven modeling of the distribution of diazotrophs in the global ocean, *Geophys. Res. Lett.*, 46, 12258–12269, <https://doi.org/10.1029/2019GL084376>, 2019.
- Tang, W., Li, Z., and Cassar, N.: Machine learning estimates of global marine nitrogen fixation, *J. Geophys. Res.-Biogeo.*, 124, 717–730, <https://doi.org/10.1029/2018JG004828>, 2019.
- Touratier, F., Azouzi, L., and Goyet, C.: CFC-11,  $\Delta 14\text{C}$  and 3H tracers as a means to assess anthropogenic CO<sub>2</sub> concentrations in the ocean, *Tellus B*, 59, 318–325, <https://doi.org/10.1111/j.1600-0889.2006.00247.x>, 2007.
- Uppström, L. R.: The boron/chlorinity ratio of deep-sea water from the Pacific Ocean, *Deep-Sea Research and Oceanographic Abstracts*, 21, 161–162, [https://doi.org/10.1016/0011-7471\(74\)90074-6](https://doi.org/10.1016/0011-7471(74)90074-6), 1974.
- Uz, B. M.: What causes the sporadic phytoplankton bloom southeast of Madagascar?, *J. Geophys. Res.*, 112, C09010, <https://doi.org/10.1029/2006JC003685>, 2007.
- Wanninkhof, R.: Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean, *J. Geophys. Res.*, 9, 7373–7382, <https://doi.org/10.1029/92JC00188>, 1992.
- Wanninkhof, R.: Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean revisited, *Limnol. Oceanogr.-Methods*, 12, 351–362, <https://doi.org/10.4319/lom.2014.12.351>, 2014.
- Weiss, R. F.: Carbon dioxide in water and seawater: The solubility of a non-ideal gas, *Mar. Chem.*, 2, 203–215, [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(74\)90015-2](https://doi.org/10.1016/0304-4203(74)90015-2), 1974.
- Weiss, R. F. and Price, B. A.: Nitrous oxide solubility in water and seawater, *Mar. Chem.*, 8, 347–359, [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(80\)90024-9](https://doi.org/10.1016/0304-4203(80)90024-9), 1980.
- Westberry, T. K. and Siegel, D. A.: Spatial and temporal distribution of *Trichodesmium* blooms in the world's oceans, *Global Biogeochem. Cy.*, 20, GB4016, <https://doi.org/10.1029/2005GB002673>, 2006.
- Wilson, C. and Qiu, X.: Global distribution of summer chlorophyll blooms in the oligotrophic gyres, *Prog. Oceanogr.*, 78, 107–134, <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2008.05.002>, 2008.
- Zeng, J., Matsunaga, T., Saigusa, N., Shirai, T., Nakaoka, S.-I., and Tan, Z.-H.: Technical note: Evaluation of three machine learning models for surface ocean CO<sub>2</sub> mapping, *Ocean Sci.*, 13, 303–313, <https://doi.org/10.5194/os-13-303-2017>, 2017.

# Annexe 5. Investigation de l'effet Suess océanique dans l'océan Indien Austral (1998-2021) – Poster GES12 (juillet 2022, Zürich)





**Investigation of the Suess effect in the Southern Indian Ocean over the last two decades (1998-2021)**

**C. Leseurre<sup>1</sup>, G. Reverdin<sup>1</sup>, C. Waelbroeck<sup>1</sup>, C. Lo Monaco<sup>1</sup>, N. Metz<sup>1</sup>, C. Pierre<sup>1</sup>, V. Racapé<sup>2</sup>, G. Barut<sup>1</sup>, S. Deglaire<sup>1</sup>, J. Demange<sup>1</sup>, J. Fin<sup>1</sup> and C. Mignon<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>LOCEAN-IPSL-SU-CNRS, 75005 Paris, France; <sup>2</sup>Pokapok, 29280 Plouzané, France

coraline.lesseurre@locean.ipsl.fr

### Background & Objectives

The increase of anthropogenic CO<sub>2</sub> emission (<sup>13</sup>C-depleted) caused the decrease in carbon isotopic composition (δ<sup>13</sup>C) of atmospheric CO<sub>2</sub> (called Suess effect). Because of ~25% of this CO<sub>2</sub> is absorbed by the ocean (Friedlingstein et al., 2022), the δ<sup>13</sup>C values of dissolved inorganic carbon (δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub>) in seawater also decreased (Eide et al., 2017).

The Southern Ocean is recognized as one of the major player in sequestration of anthropogenic CO<sub>2</sub> (Gruber et al., 2019).

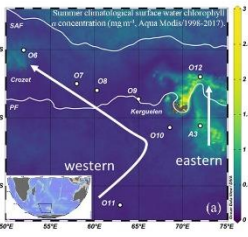
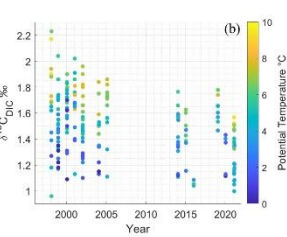
Ocean CO<sub>2</sub> observations conducted in the Indian sector since 1998 have shown a large increase in DIC in surface and sub-surface waters (Leseurre et al., 2022), which is consistent with the accumulation of anthropogenic carbon (C<sub>ant</sub>), also modulated by natural processes.

In this context, we describe new δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub> observations obtained in the Southern Indian Ocean (45°S - 57°S) during OISO (Océan Indien Service d'Observation) cruises (1998-2021), to investigate the Suess effect.

### Take Home Message

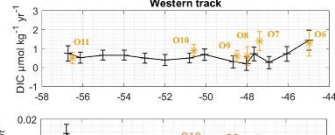
- Numerical method eMLR → to detect the Suess Effect of δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub> data
- eMLR in summer mixed layer with temperature and nitrate concentration showed:
  - Anthropogenic changes and natural anomalies
- For the period 1998 – 2021:
  - High relationships between the Suess effect and anthropogenic change of DIC
  - Mixed layer ΔDIC<sup>eMLR</sup> ≈ Sub-surface C<sub>ant</sub> trends (close to +0.8 μmol kg<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup>)

### Dataset in the Southern Indian Ocean

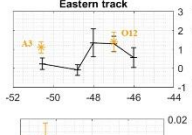



(a) OISO station sampled since 1998 and (b) time-series of δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub> data in the summer mixed layer

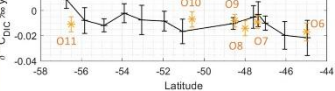
### Observed changes of surface DIC and δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub>



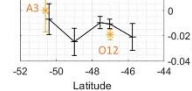
Western track



Eastern track



Western track



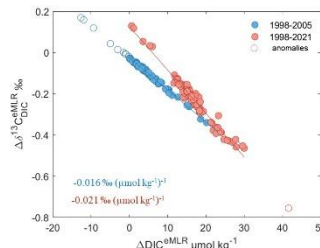
Eastern track

Trends of DIC (1998-2019 from Leseurre et al., 2022) and δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub> (1998-2021) evaluated from surface (in black) and mixed layer (in orange) datasets.

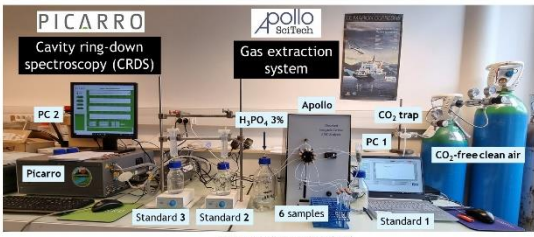
### Anthropogenic change?

|   | ΔDIC<br>μmol kg <sup>-1</sup> yr <sup>-1</sup> | Δδ <sup>13</sup> C <sub>DIC</sub><br>‰ yr <sup>-1</sup> |                                     |
|---|--|---|-------------------------------------|
| Observed change (in mixed layer)          | +1.0 ± 0.4                                     | -0.011 ± 0.006  | up to 2019<br>Leseurre et al., 2022 |
| Anthropogenic change (in sub-surface)     | +0.7 ± 0.2                                     |   |                                     |
| Derived change from eMLR (in mixed layer) | +0.8 ± 0.2                                     | -0.011 ± 0.005  | up to 2021<br>this study            |

- Coherent trends based on observed change of δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub> & DIC with calculated Δδ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub> & ΔDIC
- Not always related to anthropogenic signal if:
  - \*ΔDIC < 0 μmol kg<sup>-1</sup>
  - \*ΔDIC > 30 μmol kg<sup>-1</sup>
- High ΔDIC and low Δδ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub> → link with strong productivity in 1998 north-east of Kerguelen (station O12)



### New δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub> measurement



DIC isotopes-CISE-LOCEAN (2021). Isotopic composition of dissolved inorganic carbon in sea water analyzed since 1990 at LOCEAN (DIC isotopes). SENAOC.

### extended Multi-Linear Regression

to separate natural and anthropogenic signal for DIC and δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub>

$$\Delta \hat{Y}^{eMLR} = (b_{0,2} - b_{0,1}) + (b_{1,2} - b_{1,1})\theta_{1,2} + (b_{2,2} - b_{2,1})NO_{3,1,2}$$

**Predicted parameters (Y):** DIC or δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub>

**2 independant parameters:** Potential temperature (θ) and Nitrate (NO<sub>3</sub>) concentration

**eMLR estimated between:**

- (year 1) 1998 and (year 2) 2005 and 2021
- in the summer mixed layer (between 75m and 150m)
- 45°S and 57°S

Friis et al. (2005)  
Racapé et al. (2013)

**References**

Eide et al. (2017). A global estimate of the full oceanic <sup>13</sup>C Suess effect since the preindustrial. Global Biogeochemical Cycles, 31, 492-514.

Friedlingstein et al. (2022). Global Carbon Budget 2021. Earth System Science Data, 14, 1917-2005.

Friis et al. (2005). On the temporal increase of anthropogenic CO<sub>2</sub> in the subtropical North Atlantic. Deep Sea Research 1, 52(5), 681-698.










Gruber et al. (2019). The oceanic sink for anthropogenic CO<sub>2</sub> from 1994 to 2007. Science, 363, 1193-1199.

Leseurre et al. (2022). Seasonal trends and drivers of sea surface pCO<sub>2</sub> and pH changes observed in the southern Indian Ocean over the last two decades (1998-2019). Biogeochemistry, 19, 2599-2625.

Racapé et al. (2013). Anthropogenic carbon changes in the Ionian Basin (1981 - 2006). Coupling δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub> and DIC observations. Journal of Marine Systems, 129, 24-32.

**Acknowledgements**

The OISO program was supported by the French institutes INSU and IPEV, OSU Leccre Terra (at Sorbonne Université), and the French program SOPRIF-Grand-Gas. We thank the captain and crew of RV Marion Dufrenoy and the staff at IFREMER, GENAVIR and IPEV. We gratefully thank the numerous scientific individuals who worked at sea for the OISO program.



## Mécanismes de contrôle de l'absorption de CO<sub>2</sub> anthropique et de l'acidification des eaux dans les océans Atlantique Nord et Indien Austral

### Résumé

L'océan joue un rôle essentiel dans le système climatique du fait des importants échanges de gaz carbonique avec l'atmosphère et du déplacement de ces échanges vers un puits océanique lors de l'Anthropocène. Les océans Atlantique Nord et Austral sont reconnus comme étant des acteurs majeurs de cette séquestration du carbone anthropique ( $C_{ant}$ ). En effet, ~25% du  $C_{ant}$  pénètre dans les eaux de surface de l'Atlantique Nord et ~40% dans les eaux de surface de l'océan Austral (>35°S). Il est clairement établi que le puits de carbone présente des variations dans le temps mais mal connues, rendant les prévisions climatiques incertaines. Il est donc recommandé de concentrer les efforts d'observations dans les régions où l'absorption de CO<sub>2</sub> est élevée : les océans Atlantique Nord et Austral. Dans ce contexte, l'étude de la variabilité saisonnière, interannuelle et décennale des paramètres du système des carbonates dans ces deux régions est requise pour appréhender l'impact des changements actuels sur le cycle du carbone océanique. Basée sur des observations acquises dès le milieu des années 1990 et jusqu'en 2021 dans le cadre des programmes français SURATLANT et OISO, ces travaux de thèse visent à décrire l'évolution spatiale et temporelle des paramètres du système des carbonates ( $A_T$ ,  $C_T$ ,  $fCO_2$ , pH et  $\delta^{13}C_{DIC}$ ) dans le gyre subpolaire Nord-Atlantique (NASPG) et le secteur Indien de l'océan Austral. Les processus physiques et biogéochimiques contrôlant l'évolution de la fugacité de CO<sub>2</sub> ( $fCO_2$ ), de l'acidification des eaux et de l'effet Suess océanique, ont été étudiés en estimant l'impact de l'accumulation de  $C_{ant}$ . L'évolution de la  $fCO_2$  et du pH, sur l'ensemble de la période et dans ces deux régions, est comparable à l'augmentation de CO<sub>2</sub> atmosphérique et les tendances moyennes pour l'océan global. Toutefois, selon la saison, la zone sélectionnée ou sur de plus courtes périodes, les résultats peuvent être différents. L'augmentation du  $C_{ant}$  a été identifiée comme le mécanisme principal contrôlant les changements de  $fCO_2$  et pH observés, mais d'autres processus peuvent moduler ces tendances. Ainsi, le réchauffement (refroidissement) des eaux de surface accélère (limite) l'augmentation de la  $fCO_2$  et la diminution du pH. De plus, des tendances à l'augmentation de  $A_T$  ont également été observées dans chacune des deux régions, ce qui a ralenti l'acidification des eaux par rapport à l'augmentation du  $C_{ant}$ . Cependant, les résultats suggèrent une certaine stabilité, voire une inversion de la tendance à l'augmentation de la  $fCO_2$  et de l'acidification autour de 2010, tant dans le NASPG que dans la zone antarctique de l'océan Indien. D'autre part, les observations de la composition isotopique du carbone inorganique dissous ont permis de mettre en avant un effet Suess différent entre les deux régions. Ce paramètre complémentaire a cependant été moins échantillonné et ne permet pas encore de valider les changements observés autour de 2010. Mon travail met en avant l'importance de maintenir des observations à long terme dans ces régions où l'absorption de CO<sub>2</sub> atmosphérique est importante, afin de suivre l'évolution du carbone anthropique, de l'effet Suess océanique et de l'acidification des eaux de surface au cours des prochaines décennies.

Mots-clés : gyre subpolaire Nord-Atlantique, océan Indien Austral, système des carbonates océanique, carbone anthropique, acidification des océans, effet Suess océanique, séries-temporelles