

République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
المدرسة الوطنية العليا لعلوم البحر وتهيئة الساحل  
Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral



Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur d'Etat en sciences de la mer et de l'aménagement du littoral

Spécialité : Ingénierie de l'Environnement Marin et Côtier

**Reconstitution du cycle saisonnier de la pression  
partielle du CO<sub>2</sub> en Méditerranée durant l'année  
2011**

Présenté par :

**Kaouther MEDJAHED**

Soutenu le 26/06/2022, devant le jury suivant :

<b>M<sup>me</sup> Amina Amel ADEM</b>	Maître Assistante A (ENSSMAL)	Présidente
<b>M<sup>me</sup> Mehdia Asma KERAGHEL</b>	Maître de Conférences B (ENSSMAL)	Promotrice
<b>M<sup>me</sup> Ferial LOUANCHI</b>	Professeur (ENSSMAL)	Co – promotrice
<b>M. Mohammed ZERROUKI</b>	Maître Assistant A (ENSSMAL)	Examineur
<b>M. Mohamed DRICHE</b>	Maître de Conférences A (ENSSMAL)	Examineur

Promotion : 2021-2022



## **Dédicace**

*Je dédie ce travail*

*Au meilleur environnement génétique qui m'ait été choisi par Dieu Le Tout-  
Puissant,*

*A ma chère mère **Farida**, à mon cher père **Mourad***

*Tous les mots ne sauraient exprimer mon amour et ma gratitude.*

*A mes sœurs **Asma** et **Imane**, et leurs maris **Madani** et **Redouane***

*A mes grands-mères **Zineb** et **Rokaïa***

*A mes défunts grands-pères **Tahar** et **Mohand AMokrane***

*A tous les membres de la famille **MEDJAHED** et de la famille **MENOUR***

*A tous ceux qui me sont chers*

## **Remerciements**

*Mes remerciements vont tout d'abord à madame*

***Mehdia Asma KERAGHEL***

*d'avoir accepté d'encadrer ce travail de recherche et de m'avoir donné  
l'opportunité de réaliser ce travail.*

*Je la remercie pour son aide, son écoute active et son entière disponibilité.*

*Je ne manque aussi de remercier le professeur*

***Ferial LOUANCHI***

*Pour tous ses précieux conseils et orientations.*

*Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à M<sup>me</sup> **Amel Amina ADEM**  
qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette soutenance ainsi qu'aux  
honorables membres du jury **M. Mohammed ZERROUKI** et **M. Mohamed**  
**DRICHE** qui ont bien voulu examiner ce mémoire.*

*Mes remerciements à tous ceux qui ont consacré de leur temps pour examiner ce  
travail.*

*Un grand merci à mes très chers parents qui ont toujours été là pour moi, je les  
remercie pour leur soutien inconditionnel.*

*A tous, je présente mes vifs remerciements, ma reconnaissance et ma gratitude.*

## Contenu

<b>Listes des figures.....</b>	<b>7</b>
<b>Liste des tableaux .....</b>	<b>9</b>
<b>Liste des abréviations.....</b>	<b>10</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>11</b>
<b>1 Généralités.....</b>	<b>14</b>
1.1 Effet de serre naturel et effet de serre additionnel.....	15
1.2 Evolution de la teneur atmosphérique en dioxyde de carbone .....	16
1.3 Le système des carbonates dans l'eau de mer .....	17
1.3.1 Equilibre du système des carbonates.....	18
1.3.2 Paramètres du système des carbonates.....	18
1.3.3 Processus affectant le système des carbonates .....	20
1.4 Absorption océanique du CO <sub>2</sub> atmosphérique et acidification des océans.....	22
1.4.1 L'océan : un puits de CO <sub>2</sub> ! .....	23
1.4.2 Acidification des océans.....	24
<b>2 La zone d'étude : La mer Méditerranée .....</b>	<b>26</b>
2.1 Caractéristiques du bassin méditerranéen.....	27
2.1.1 Caractéristiques géographiques et bathymétriques du bassin méditerranéen ....	27
2.1.2 Caractéristiques météorologiques de la mer Méditerranée .....	28
2.2 Les masses d'eau et la circulation des eaux de la Méditerranée.....	29
2.2.1 Les eaux profondes.....	30
2.2.2 Les eaux intermédiaires.....	30
2.2.3 Les eaux de surface .....	31
2.3 Le système des carbonates en Méditerranée.....	32
2.4 La Méditerranée : un « hot spot » du changement climatique.....	34
2.4.1 La température des eaux méditerranéennes.....	34
2.4.2 L'acidification des eaux méditerranéennes .....	34
2.4.3 La salinité .....	34
<b>3 Matériels et méthodes .....</b>	<b>35</b>
3.1 Campagnes océanographiques utilisées.....	36
3.2 Etude d'inter-cohérence des données (année 2011) .....	38
3.3 Relation linéaire entre les données de surface de la mer Méditerranée.....	38
3.4 Climatologie de la Méditerranée .....	39
3.5 Calcul de la pression partielle de CO <sub>2</sub> .....	40
3.6 Etude des processus régissant la variabilité de pCO <sub>2</sub> .....	41
3.7 Estimation de l'erreur et tests réalisés .....	42
3.8 Calcul des flux de CO <sub>2</sub> à l'interface air-mer .....	46
<b>4 Résultats et discussion .....</b>	<b>49</b>
4.1 Paramètres physiques .....	50
4.1.1 La température.....	51

4.1.2	La salinité .....	52
4.2	Paramètres biogéochimiques .....	54
4.2.1	Utilisation Apparente de l'Oxygène (UAO) .....	55
4.2.2	La chlorophylle .....	56
4.3	Paramètres du système des carbonates .....	58
4.3.1	L'Alcalinité totale (AT) .....	58
4.3.2	Le Carbone inorganique total (TCO <sub>2</sub> ) .....	59
4.4	Variabilité saisonnière de la pCO <sub>2</sub> .....	61
4.5	Flux de CO <sub>2</sub> à l'interface air-mer .....	68
<b>Conclusion.....</b>		<b>73</b>
<b>Bibliographie.....</b>		<b>77</b>
<b>Annexes .....</b>		<b>82</b>
	Annexe 1 .....	I
	Annexe 2.....	II
	Annexe 3.....	IV
<b>Résumé .....</b>		<b>V</b>

## Listes des figures

<b>Figure 1:</b> Schéma explicatif de l'effet de serre. Source : ( SAVE 4 PLANET, 2021) .....	15
<b>Figure 2:</b> Total annuel des émissions anthropiques de GES entre 1970 et 2010 (Gt <sub>eq</sub> CO <sub>2</sub> signifie Gigatonne d'équivalent de CO <sub>2</sub> ). Source : (GIEC, 2014).....	16
<b>Figure 3:</b> Evolution de la température moyenne annuelle mondiale de 1850 à 2019 en °C. Source : (Sédillot, 2021).....	16
<b>Figure 4 :</b> Taux de croissance mondiaux moyens annuels du CO <sub>2</sub> . Source : (NOAA, 2022).	17
<b>Figure 5 :</b> La spéciation des carbonates en fonction du pH. Source : (Copin-Montégut, 1996) .....	18
<b>Figure 6:</b> Réservoirs et flux du CO <sub>2</sub> au cours des années 2009-2018. Ce graphique présente : (i) entre crochets, la taille des réservoirs aux temps préindustriels en milliards de tonnes de CO <sub>2</sub> en noir et leur variation sur la période 1750-2011 en rouge ; (ii) sous forme de flèches, les flux de carbone entre les réservoirs en milliards de tonnes d'équivalent CO <sub>2</sub> par an. Les flux préindustriels sont en noir. Ceux qui sont liés aux activités anthropiques entre 2009 et 2018 sont en rouge. Sources : d'après GIEC, 1er groupe de travail, 2013 et The Global Carbon Project, Global Carbon Budget, 2019 <i>in</i> (Sédillot, 2021) .....	22
<b>Figure 7 :</b> Les principaux bassins, sous-bassins, golfes, canaux et détroits en Mer Méditerranée. Source : (Hassoun, 2014).....	27
<b>Figure 8:</b> Circulation des masses d'eau en Méditerranée. Source : (Otero, 2020) .....	29
<b>Figure 9:</b> La circulation des masses d'eau de surface de la Méditerranée. Source : (Durrieu de Madron et al., 2011) .....	32
<b>Figure 10:</b> Représentation spatiale de la grille (1° de latitude sur 1° de longitude).....	40
<b>Figure 11 :</b> (a) Distribution longitudinale des données de pCO <sub>2</sub> modélisées en surface (points noirs) et de la base de données SOCAT de 1991 à 2020 (ligne noire et intervalle du minimum et maximum en rose) par saison ; et (b) distribution longitudinale des données de pCO <sub>2</sub> du modèle CMEMS (points noirs) et de la base de données SOCAT de 1991 à 2020 (ligne noire et intervalle du minimum et maximum en bleu) .....	46
<b>Figure 12 :</b> Climatologie saisonnière de la température durant l'année 2011.....	52
<b>Figure 13 :</b> Climatologie saisonnière de la salinité durant l'année 2011 .....	53
<b>Figure 14 :</b> Climatologie saisonnière de l'UAO durant l'année 2011 .....	55
<b>Figure 15 :</b> Variations mensuelles de la chlorophylle des huit sous bassins de la Méditerranée .....	57
<b>Figure 16 :</b> Climatologie saisonnière de la chlorophylle durant l'année 2011 .....	57
<b>Figure 17 :</b> Distribution saisonnière de l'AT en surface de la Méditerranée durant l'année 2011 .....	59

<b>Figure 18</b> : Distribution saisonnière du TCO <sub>2</sub> en surface de la Méditerranée durant l'année 2011 .....	61
<b>Figure 19</b> : Variations mensuelles de pCO <sub>2</sub> par (a) bassins et (b) sous bassins de la Méditerranée (orientale en noir et occidentale en bleu) durant l'année 2011. La ligne rouge correspond à la pCO <sub>2</sub> atmosphérique .....	62
<b>Figure 20</b> : Reconstitution de la distribution saisonnière en surface de la pCO <sub>2</sub> pour l'année 2011 .....	63
<b>Figure 21</b> : Boîtes à moustaches de la pCO <sub>2</sub> des huit sous bassins de la Méditerranée durant l'année 2011 .....	64
<b>Figure 22</b> : Les contributions des processus régissant la variabilité de pCO <sub>2</sub> .....	65
<b>Figure 23</b> : Variations mensuelles (a) du flux de CO <sub>2</sub> et (b) des vitesses de vent pour les deux bassins de la Méditerranée. Le trait rouge correspond à l'état équilibre avec l'atmosphère ...	68
<b>Figure 24</b> : Distribution des flux saisonnier du CO <sub>2</sub> à l'interface air-mer durant l'année 2011 .....	69
<b>Figure 25</b> : Flux annuels moyens de CO <sub>2</sub> à l'interface air-mer (année 2011) en Giga-moles C/an .....	70

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1 :</b> Tableau résumant les effets des processus biologiques sur les paramètres du système des carbonates.....	22
<b>Tableau 2 :</b> Les propriétés des masses d'eau de la Méditerranée .....	30
<b>Tableau 3 :</b> Valeurs des paramètres du système des carbonates en Méditerranée.....	33
<b>Tableau 4:</b> Tableau résumant les techniques de mesures employées dans chaque campagne pour les principaux paramètres mesurés .....	37
<b>Tableau 5:</b> Régressions linéaires utilisées pour le calcul du TCO <sub>2</sub> et de l'AT.....	39
<b>Tableau 6 :</b> Données utilisées pour la réalisation des climatologies mensuelles des paramètres .....	40
<b>Tableau 7 :</b> Estimation des erreurs probables obtenues pour chaque couple considéré du système des carbonates (Millero, 2007) (En gras : erreurs calculées. Le reste représente les erreurs de mesure) .....	43
<b>Tableau 8 :</b> Erreurs estimées sur la pCO <sub>2</sub> en fonction des sous bassins et des saisons .....	45
<b>Tableau 9 :</b> Moyennes mensuelles de la fraction molaire du CO <sub>2</sub> atmosphérique pour l'année 2011 (en ppm) .....	48
<b>Tableau 10 :</b> Stations de mesure du CO <sub>2</sub> atmosphérique sélectionnées pour la Méditerranée.....	48
<b>Tableau 11 :</b> Valeurs moyennes des Températures et Salinités pour chaque sous bassin de la Méditerranée et pour chaque saison .....	50
<b>Tableau 12 :</b> Valeurs moyennes des concentrations d'UAO et de chlorophylle pour chaque sous bassin de la Méditerranée et pour chaque saison .....	54
<b>Tableau 13 :</b> Variations saisonnières de l'AT et du TCO <sub>2</sub> en Méditerranée durant l'année 2011 .....	58
<b>Tableau 14 :</b> Importance relative des variables utilisées dans l'explication de la variabilité du TCO <sub>2</sub> .....	60
<b>Tableau 15 :</b> Variations saisonnières de pCO <sub>2</sub> en Méditerranée durant l'année 2011 .....	61
<b>Tableau 16 :</b> Tableau synthétique des études réalisées en Méditerranée sur la pCO <sub>2</sub> .....	67
<b>Tableau 17 :</b> Corrélations entre le flux de CO <sub>2</sub> et les paramètres du milieu en fonction des saisons et des sous bassins .....	70
<b>Tableau 18 :</b> Flux annuel de CO <sub>2</sub> de la Méditerranée par saisons et sous bassins durant l'année 2011 .....	71
<b>Tableau 19 :</b> Inventaire des estimations des flux nets de CO <sub>2</sub> en Méditerranée.....	72

## Liste des abréviations

AT : Alcalinité Totale (TA en anglais pour Total Alkalinity)  
AW: Atlantic Water  
CMEMS : Copernicus Marine Environment Monitoring Service  
CRM : Certified Reference Material  
CTD: Conductivity, Temperature, Depth  
DIC: Dissolved Inorganic Carbon  
EF: EuroFleets  
EDM: Eau De Mer  
EMDW: Eastern Mediterranean Deep Water  
FAT : Foresterie et autres Affectations des Terres  
GES: Gaz à Effet de Serre  
GIEC : Groupe Intergouvernemental d'Experts sur l'évolution du Climat (IPCC en anglais)  
ISMAR: Institute of MARine Sciences  
LIW: Levantine Intermediate Water  
M84/3: METEOR 84/3  
MAW: Modified Atlantic Water  
MODIS: Moderate Resolution Imaging Spectroradiometre  
MOOSE: Mediterranean Ocean Observing System on Environment  
NAO : Oscillation Nord Atlantique  
NASA: National Aeronautics and Space Administration  
NOAA: National Oceanic and Atmospheric Administration  
ppm : parties par million  
RMSD: Root Mean Square Deviation  
sd : Standard Deviation  
SOCAT: Surface Ocean CO<sub>2</sub> Atlas  
SST: Sea Surface Temperature  
TCO<sub>2</sub> : Concentration du carbone inorganique total  
UAO: Utilisation Apparente de l'Oxygène (AOU en anglais pour Apparent Oxygen Utilization)  
UTCATF : Utilisation des terres, changement d'affectation des terres et foresterie  
WIW: Winter Intermediate Water  
WMDW: Western Mediterranean Deep Water  
WOA18: World Ocean Atlas 2018

# Introduction

## Introduction

Depuis le début de l'ère industrielle, l'atmosphère a connu une augmentation du CO<sub>2</sub> d'origine anthropique qui est considérée comme le principal facteur responsable du changement climatique actuel (GIEC, 2018). Les niveaux atmosphériques du CO<sub>2</sub> ont augmenté de plus de 40 % passant de 280 ppm<sup>1</sup> avant la révolution industrielle, à 415 ppm en 2019 (Urbini *et al.*, 2020). Les émissions anthropiques de CO<sub>2</sub> ne sont pas sans conséquences sur le milieu marin; élévation de la température des eaux (Abraham *et al.*, 2013) qui provoque la fonte des glaces de la banquise (diminution de  $2,7 \pm 0,6$  % par décennie dans l'océan Arctique (GIEC, 2007)) et l'élévation du niveau de la mer (43–84 cm, voire 2 m (Bamber *et al.*, 2019; GIEC, 2019)) ainsi qu'un déséquilibre des écosystèmes pélagiques et du cycle du carbone (Herrmann *et al.*, 2014). La circulation thermohaline, régulatrice du climat mondial, notamment le phénomène de formation d'eaux profondes, risque aussi d'être fortement impactée (Somot *et al.*, 2006).

L'océan est un réservoir qui joue un rôle primordial dans la régulation des concentrations atmosphériques en CO<sub>2</sub> et dans l'atténuation des conséquences des changements climatiques, sur les 10 Gt (1Gt =  $10^{15}$  g) de carbone émises annuellement par les activités anthropiques, entre 2004 et 2013, l'océan en absorbe 20 à 30 % (GIEC, 2019; Le Quéré *et al.*, 2015). Ceci correspond à un inventaire total du carbone anthropique séquestré, depuis la période préindustrielle jusqu'à l'année 2010, de  $155 \pm 31$  Pg C (De Vries, 2014; Khatiwala *et al.*, 2013). Entre 2009 et 2018, le puits de CO<sub>2</sub> océanique a été estimé égal à  $2,5 \pm 0,6$  PgC.an<sup>-1</sup> (Friedlingstein *et al.*, 2019).

Le CO<sub>2</sub> séquestré n'est pas sans conséquences sur le milieu océanique : la concentration en ions bicarbonate et la concentration en carbone inorganique dissous augmentent, tandis que le pH, la concentration en ions carbonate et l'état de saturation des minéraux carbonatés présents dans l'eau de mer diminuent (Urbini *et al.*, 2020). Au rythme actuel, le pH est en train de diminuer avec un taux de 0,018 unité pH/décennie (Lauvset *et al.*, 2015) et est susceptible de baisser de 0,036 à 0,29 unités entre 2006 et la fin du 21<sup>ème</sup> siècle (Gattuso *et al.*, 2015). Ce phénomène, appelé communément acidification des océans, représente une menace importante pour les organismes et les écosystèmes marins (Feely *et al.*, 2004; Kroeker *et al.*, 2013) en particulier sur les organismes calcifiants (Kleypas *et al.*, 1999), car il a des impacts négatifs sur la formation des tests calcaires (Gattuso *et al.*, 2015).

---

<sup>1</sup> ppm désigne parties par million

La Méditerranée, étant un bassin semi-fermé caractérisé par un temps de séjour relativement court de ses masses d'eau, est considérée comme plus réactive aux forçages externes que d'autres espaces océaniques (Durrieu de Madron *et al.*, 2011). Ceci provoque l'augmentation de la température et la modification des échanges air-mer de CO<sub>2</sub> (Wimart-Rousseau, 2021) ainsi que l'accélération de l'acidification de ses eaux, où la plage de diminution va de -0,0013 à -0,0026 an<sup>-1</sup> (Bates *et al.*, 2014). Cette mer ne représente que 0,3 % du volume océanique mondial, mais son contenu en carbone anthropique a été estimé à 1,1 % du contenu mondial des océans en 1994 (Feely *et al.*, 2004; Lee *et al.*, 2011). La Méditerranée représente donc un bassin océanique singulier en terme de chimie carbonatée et mérite une étude spécifique (Wimart-Rousseau *et al.*, 2021).

Dans ce contexte, ce mémoire a pour but de mieux comprendre la chimie des carbonates en Méditerranée et plus particulièrement celle de la pression partielle de CO<sub>2</sub>, qui est un paramètre biogéochimique utilisé pour l'étude du rôle des océans dans la séquestration du carbone anthropique et donc dans la mitigation des effets du changement climatique. Cette étude vise, dans un premier temps, à reconstruire le cycle saisonnier de la pression partielle de CO<sub>2</sub> en Méditerranée pour l'année 2011. Dans un second temps, elle tente de déterminer la nature des échanges air-mer de CO<sub>2</sub> au niveau des différents sous bassins de cette mer (puits ou source de CO<sub>2</sub>) durant l'année de l'étude. Plusieurs travaux dans le genre ont été réalisés en Méditerranée avec des méthodologies différentes (e.g., D'Ortenzio *et al.*, 2008 , Sisma-Ventura *et al.*, 2017 et Taillandier *et al.*, 2012).

Ce mémoire s'articule autour de quatre chapitres :

- ☞ Un chapitre de synthèse bibliographique qui résume les connaissances actuelles sur l'évolution de la teneur atmosphérique en CO<sub>2</sub>, le système des carbonates dans l'EDM et l'acidification des océans.
- ☞ Un chapitre décrivant les caractéristiques de la Méditerranée avec ses masses d'eau et sa chimie des carbonates, ainsi que l'effet des changements climatiques sur ce bassin.
- ☞ Le troisième chapitre décrit en détail les données utilisées pour la réalisation de ce mémoire et la méthodologie de travail.
- ☞ Le dernier chapitre expose les résultats obtenus et leur interprétation.

# 1 Généralités

# 1 Généralités

L'objectif de ce chapitre est d'expliquer les notions de bases nécessaires à la compréhension de la problématique de ce mémoire qui traite de la reconstitution du cycle saisonnier de la pression partielle du dioxyde de carbone en mer Méditerranée.

## 1.1 Effet de serre naturel et effet de serre additionnel

Grace aux gaz à effet de serre (GES) naturels entourant la terre, les rayons solaires infrarouges sont emprisonnés. Ces derniers assurent le réchauffement et la conservation d'une température d'environ 15°C, alors qu'elle serait sinon, voisine de - 18 °C. Ce mécanisme est appelé « effet de serre naturel ». Ces gaz sont présents en quantités minimes et sont principalement la vapeur d'eau (H<sub>2</sub>O), le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), le méthane (CH<sub>4</sub>), les oxydes nitreux (N<sub>2</sub>O) et l'ozone troposphérique (O<sub>3</sub>).

Depuis la révolution industrielle (1975 en Angleterre), une augmentation de l'effet de serre a été constatée via l'effet additionnel ou anthropique (voir Figure 1) qui est causé principalement par les émissions des gaz à effet de serre (GES) d'origine humaine à travers différentes activités telles que : l'utilisation massive des combustibles (charbon, pétrole, gaz), la production d'énergie, l'alimentation des moteurs des moyens de transport, l'industrialisation et la déforestation.



Figure 1: Schéma explicatif de l'effet de serre. Source : ( SAVE 4 PLANET, 2021)

Ces activités entraînent l'accumulation durable des GES dans l'atmosphère, tels que les gaz fluorés (CFC, PFC, HFC, SF<sub>6</sub>, NF<sub>3</sub>) utilisés comme gaz réfrigérants ; l'oxyde nitreux (N<sub>2</sub>O) produit de la décomposition des composés azotés (engrais) ; le méthane (CH<sub>4</sub>) issu des activités agricoles, et plus particulièrement de la décomposition anaérobie de la matière organique ; et enfin, le CO<sub>2</sub> issu de la FAT (foresterie et d'autres affectations des terres), ainsi que celui qui est issu de l'usage des combustibles fossiles et des procédés industriels. L'évolution des émissions

de ces GES est montrée dans la Figure 2. La plus grosse contribution à l'intensification de l'effet de serre, induisant un effet de serre additionnel, est celle du CO<sub>2</sub> (IPCC, 1990). Le CO<sub>2</sub> est le gaz qui a le plus petit pouvoir de réchauffement global, mais il est celui qui a contribué le plus au réchauffement climatique depuis 1750, du fait des importantes quantités émises (Sédillot, 2021).

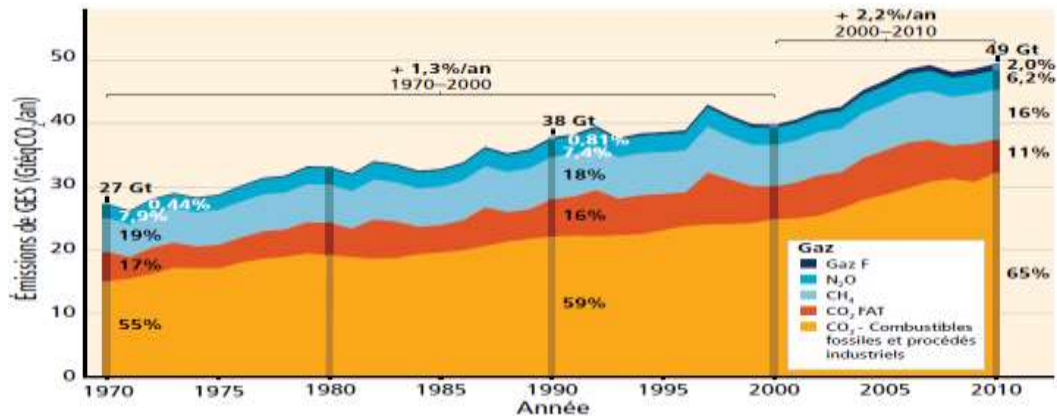


Figure 2: Total annuel des émissions anthropiques de GES entre 1970 et 2010 (Gt<sub>eq</sub>CO<sub>2</sub> signifie Gigatonne d'équivalent de CO<sub>2</sub>). Source : (GIEC, 2014)

L'augmentation des concentrations du CO<sub>2</sub> a conduit au réchauffement de l'air à la surface des terres et de l'eau à la surface des océans. La courbe ci-dessous montre que la décennie 2010-2019 (0,66 °C au-dessus de la moyenne 1961-1990) a été plus chaude de 0,19 °C que la décennie 2000-2009 (0,47 °C au-dessus de la moyenne 1961-1990).

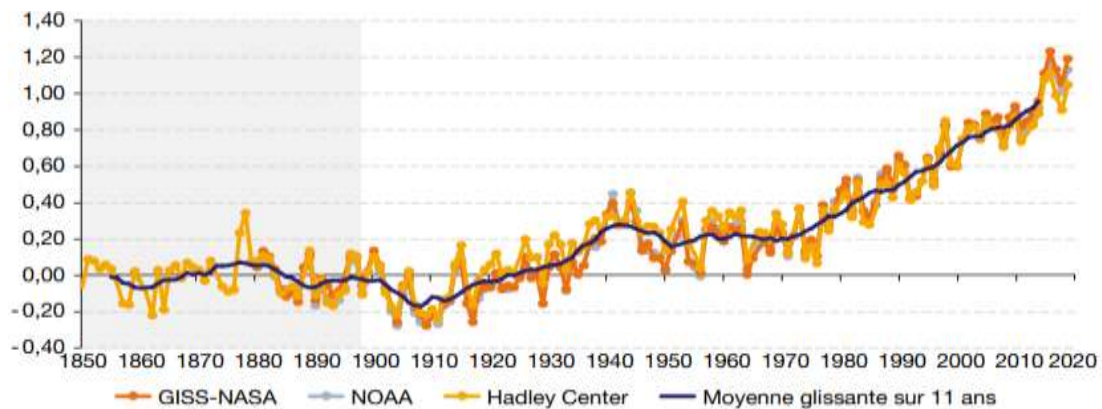


Figure 3: Evolution de la température moyenne annuelle mondiale de 1850 à 2019 en °C. Source : (Sédillot, 2021)

## 1.2 Evolution de la teneur atmosphérique en dioxyde de carbone

La concentration atmosphérique de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) a augmenté de 42 % depuis le début de l'ère industrielle (OMM, 2014). La Figure 4 montre une forte accélération de l'augmentation du CO<sub>2</sub> atmosphérique. Cette accélération est expliquée par : l'augmentation des émissions de carbone, la réduction de l'efficacité des puits naturels du carbone et l'inversion de l'évolution du rapport "émission de carbone/croissance économique".

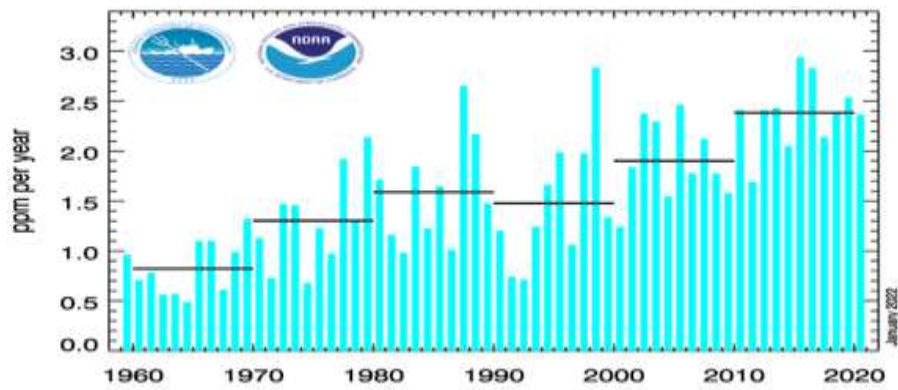


Figure 4 : Taux de croissance mondiaux moyens annuels du CO<sub>2</sub>. Source : (NOAA, 2022)

D'après le rapport du GIEC (2014) : en 2011, les émissions annuelles de CO<sub>2</sub> dues à l'utilisation des combustibles fossiles, à la production de ciment et à la combustion en torchère s'établissaient à  $34,8 \pm 2,9$  GtCO<sub>2</sub>/an.

En 2018, les émissions de CO<sub>2</sub> hors UTCATF<sup>2</sup> atteignent 37,9 milliards de tonnes, soit une multiplication par 2,4 depuis 1970 ; Ces émissions sont issues à 39 % de la combustion de charbon, contre 30 % pour le pétrole et 19 % pour le gaz naturel. Le reste, soit 12 %, est lié aux procédés industriels (comme, par exemple, la transformation de calcaire en chaux pour fabriquer du ciment) (Sédillot, 2021). A titre indicatif, au mois de décembre 2021, la station de mesure de Mauna Loa<sup>3</sup> a connu un niveau record de concentration de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère égal à 416,71 ppm (NOAA, 2022).

### 1.3 Le système des carbonates dans l'eau de mer

Le CO<sub>2</sub> atmosphérique se dissout dans l'eau en prenant quatre forme différentes. Dans l'eau de mer, la proportion de chacune des quatre espèces de carbone dépend des constantes de dissociation qui varient en fonction du pH.

Avec un pH moyen d'environ 8,1, les bicarbonates (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) constituent environ 90% du carbone inorganique total, les carbonates (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) 9%, le dioxyde de carbone dissous (CO<sub>2</sub> aq) 1% et l'Acide carbonique (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 0,001 %. Lorsque le pH est plus faible, l'excès de proton favorise le CO<sub>2</sub> dissous ; par contre lorsque le pH est plus élevé, leur déficit favorise les ions carbonates (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) (Figure 5). Dans certaines conditions, les ions calcium (Ca<sup>2+</sup>) de l'eau de mer réagissent avec les bicarbonates pour former du carbonate de calcium (CaCO<sub>3</sub>) ou calcaire.

<sup>2</sup> UTCATF désigne l'Utilisation des terres, le changement d'affectation des terres et la foresterie

<sup>3</sup> Mauna Loa est un volcan situé aux États-Unis, dans l'archipel d'Hawaï

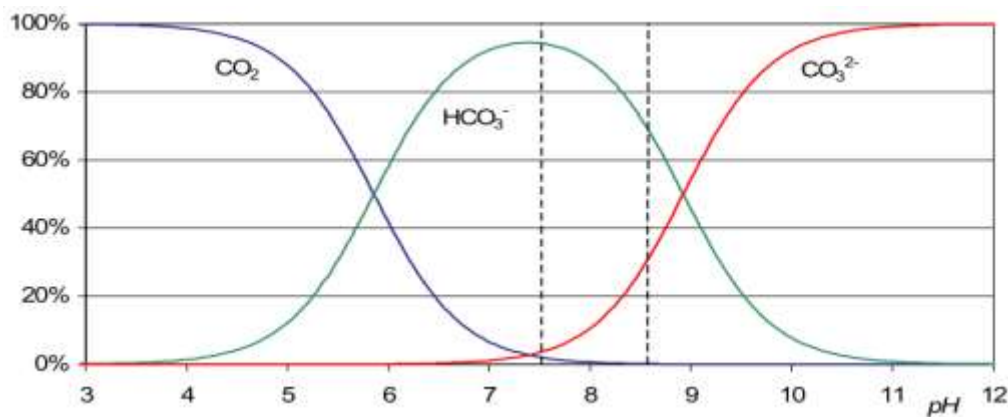


Figure 5 : La spéciation des carbonates en fonction du pH. Source : (Copin-Montégut, 1996)

### 1.3.1 Equilibre du système des carbonates

Le  $\text{CO}_2$  est un gaz soluble, la réaction entre les formes gazeuses et dissoutes de ce gaz est régie par une série d'équilibres chimiques. Voici les réactions (voir ci-dessous) qui régissent l'équilibre du système des carbonates, ainsi que leurs constantes d'équilibre ( $K_0$ ,  $K_1$ <sup>4</sup>,  $K_2$ <sup>5</sup>) :



En général ces équilibres sont réalisés simultanément.

La réaction de formation des carbonates de calcium et sa constante d'équilibre  $K_{ps}$ <sup>6</sup> sont :



### 1.3.2 Paramètres du système des carbonates

Neuf entités chimiques, nommées variables, sont concernées par le système des carbonates, à savoir : la pression partielle du  $\text{CO}_2$  ( $p\text{CO}_2$ ),  $[\text{CO}_2 \text{ aq}]$ ,  $[\text{H}^+]$  ou pH (potentiel Hydrogène),  $[\text{OH}^-]$ ,  $[\text{HCO}_3^-]$ ,  $[\text{CO}_3^{2-}]$ ,  $[\text{B}(\text{OH})_4^-]$ , le carbone inorganique total ( $\text{TCO}_2$ , DIC ou CT), l'Alcalinité Totale (AT ou TA). Parmi ces variables, quatre seulement sont des grandeurs mesurables : pH,  $p\text{CO}_2$ ,  $\text{TCO}_2$  et AT. Pour déterminer la concentration de ces paramètres, il suffit de connaître deux des quatre variables mesurables. Le choix du couple de mesure utilisé dépend de la nature du paramètre à connaître, on choisit souvent le couple AT/ $\text{TCO}_2$  car il est facile à mesurer et offre une assez bonne précision.

<sup>4</sup>  $pK_1 = (3633,86/T) - 61,2172 + (9,6777 \times \ln T) - (0,011555 \times S) + (0,0001152 \times S^2)$

<sup>5</sup>  $pK_2 = (471,78/T) + 25,929 - (3,16967 \times \ln T) - (0,01781 \times S) + (0,0001122 \times S^2)$

<sup>6</sup>  $\text{Log}K_{ps} = -171,945 - 0,077993T + 2903,293/T + 71,595 \times \text{LOG}_{10}(T) - 0,10018S + 0,0059415 \times S \times \sqrt{S} + (0,068393 + 0,0017276T + 88,135/T) \times \sqrt{S}$

### 1.3.2.1 Alcalinité Totale (TA ou AT)

L'alcalinité de l'eau désigne le pouvoir tampon de l'eau et sa capacité à neutraliser un acide (à résister aux changements de pH).

L'alcalinité totale ( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ ) de l'eau de mer se définit comme la quantité de protons nécessaires pour neutraliser l'excès d'accepteurs de protons. Elle mesure tous les alcalins : ions carbonates, bicarbonates et hydroxydes. L'AT est mesurée par Potentiométrie et calculée selon l'équation :

$$\text{AT} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] - [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] + [\text{NH}_3] + [\text{HS}^-] + \dots - [\text{H}^+] - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}] - [\text{H}_3\text{PO}_4] - \dots \quad \text{Équation 5}$$

La distribution de l'alcalinité au large, est intrinsèquement liée à la salinité et aux facteurs physiques qui régulent la salinité : les mouvements des masses d'eau, le mélange, l'évaporation et les précipitations (Broecker et Peng, 1982). La dissolution et la précipitation des  $\text{CaCO}_3$  affectent également la concentration de l'alcalinité et à une moindre mesure la photosynthèse.

### 1.3.2.2 Carbone inorganique Total ( $\text{TCO}_2$ )

Le carbone inorganique total est la somme des espèces de carbone inorganique dans une solution. Il représente 95% du carbone présent dans l'océan. Ce paramètre est très influencé par la photosynthèse, vu qu'elle transforme une partie du carbone inorganique en énergie chimique. Selon (Bégovic, 2001), le  $\text{TCO}_2$  varie dans l'océan mondial de 1850 à 2300  $\mu\text{mol kg}^{-1}$ . Le  $\text{TCO}_2$  est mesuré par Coulométrie ou Infra-rouge et calculé selon l'équation :

$$\text{TCO}_2 = [\text{CO}_2 \text{ aq}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad \text{Équation 6}$$

### 1.3.2.3 Potentiel Hydrogène (pH)

Le potentiel d'Hydrogène, noté pH, est un nombre sans dimension permettant la mesure de l'activité chimique des hydrons et l'acidité ou la basicité d'une solution. Il est lié principalement à la concentration en ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans la solution (voir l'équation ci-dessous)

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{Équation 7}$$

Le pH est généralement mesuré par potentiométrie ou spectrophotométrie. Ce paramètre est principalement influencé par les processus biologiques : photosynthèse, respiration et oxydation de la matière organique ainsi que la production et la dissolution des  $\text{CaCO}_3$ .

### 1.3.2.4 Pression partielle du $\text{CO}_2$ ( $\text{pCO}_2$ )

La pression partielle du  $\text{CO}_2$  ( $\mu\text{atm}$ ) désigne le produit de la fraction molaire du  $\text{CO}_2$  et de la pression totale. Elle dépend de la température, de la quantité totale de  $\text{CO}_2$  dissous et du pH.

C'est la différence de la pression partielle en  $\text{CO}_2$  entre l'océan et l'atmosphère qui facilite la diffusion de  $\text{CO}_2$  atmosphérique dans l'océan. On utilise la technique de spectroscopie Infra-rouge pour la mesure de  $\text{pCO}_2$ . Ce paramètre est influencé par :

- La température : qui représente le facteur thermodynamique qui a le plus d'effet sur  $\text{pCO}_2$ . La concentration en  $\text{CO}_2$  dissous augmente avec la température, de plus le coefficient de la solubilité diminue. En conséquence, la  $\text{pCO}_2$  augmente fortement avec la température d'environ 4% par °C (Bégovic, 2001).
- L'effet tampon de l'océan : L'EDM a la capacité de tamponner l'augmentation de  $\text{CO}_2$  atmosphérique par réajustement de l'équilibre chimique.
- Les processus biologiques qui sont représentés principalement par : l'activité photosynthétique, la formation et la dissolution du carbonate de calcium. Ces processus modifient la concentration des différents constituants du système des carbonates ce qui a pour effet de modifier la  $\text{pCO}_2$ .
- Les transferts de gaz à l'interface air-mer : ils affectent la  $\text{pCO}_2$  dans les eaux superficielles.

### **1.3.3 Processus affectant le système des carbonates**

Plusieurs processus chimiques sont susceptibles de modifier le système des carbonates dans l'eau de mer tels que :

#### *1.3.3.1 La photosynthèse (la pompe biologique)*

La photosynthèse est un processus bioénergétique qui se déroule chez les organismes autotrophes photosynthétiques, au cours duquel l'énergie lumineuse issue des rayons solaires est mise en réserve dans les liaisons chimiques du glucose. Ce phénomène s'accompagne de l'absorption de  $\text{CO}_2$  et de production d'oxygène ; ainsi que la transformation de  $\text{NO}_3^-$  en acides aminés. Lorsque le  $\text{CO}_2$  dissous est converti en carbone organique, le  $\text{TCO}_2$  (qui désigne la somme des espèces de carbone inorganique) et la  $\text{pCO}_2$  de l'EDM diminuent, sans modifier l'AT. En revanche, la transformation de  $\text{NO}_3^-$  en acides aminés entraîne une légère augmentation de l'alcalinité. Le processus d'assimilation par transformation des nitrates en ammoniac consomme les ions  $\text{H}^+$  et donc provoque l'augmentation du pH.

#### *1.3.3.2 La respiration*

La respiration des organismes marins (animaux et végétaux) entraîne la libération du  $\text{CO}_2$  dans la mer. Ce processus a pour effet d'acidifier le milieu (diminution de pH) et de diminuer légèrement l'AT. Par contre,  $\text{TCO}_2$  et  $\text{pCO}_2$  augmentent.

### 1.3.3.3 La minéralisation de la matière organique

La minéralisation de la matière organique correspond à la biodégradation des substances organiques résultant d'une action biologique. La vitesse de décomposition de la matière organique est influencée par la composition de la communauté de microorganismes décomposeurs et les caractéristiques de la matière en décomposition (teneur en nutriments, taille des fragments...etc.). Contrairement à la photosynthèse, la transformation de la matière organique et de l'azote organique en  $\text{CO}_2$  et  $\text{NO}_3^-$  respectivement, induit une baisse de l'AT et une augmentation de  $\text{TCO}_2$  et de  $\text{pCO}_2$ .

### 1.3.3.4 La formation de coquilles en carbonate de Calcium

La formation du carbonate de calcium, appelée aussi la contre pompe de carbonates (à cause de son effet contraire sur la  $\text{pCO}_2$ ), est réalisée suite à l'association des ions  $\text{CO}_3^{2-}$  avec  $\text{Ca}^{2+}$ , selon la réaction suivante :



La constante de solubilité des carbonates de calcium est donnée par :  $K_{ps} = [\text{CO}_3^{2-}] * [\text{Ca}^{2+}]$

Ce processus est réalisé par les organismes calcifiants marins (tels que les coraux, oursins, brachiopodes, gastéropodes ...etc.) pour la construction de leurs squelettes ou coquilles calcaires. Pour former une molécule de  $\text{CaCO}_3$ , deux ions de  $\text{CO}_3^{2-}$  sont consommés, c'est-à-dire deux charges, ce qui conduit à la diminution de l'alcalinité deux fois plus vite que  $\text{TCO}_2$ . Ainsi, ce processus diminue le pH car la consommation de  $\text{CO}_3^{2-}$  rend le milieu plus acide. De ce fait, la  $\text{pCO}_2$  augmente.

### 1.3.3.5 La dissolution de $\text{CaCO}_3$

Une partie des carbonates de calcium qui chutent dans la colonne d'eau suite à la mort des organismes calcifiants va se dissoudre sous forme d'ions carbonate et calcium le long de leur parcours. La dissolution des carbonates de calcium provoque une augmentation des concentrations de l'AT et du  $\text{TCO}_2$  et une diminution de la  $\text{pCO}_2$  avec la profondeur.

Le tableau suivant (Tableau 1) résume les effets des processus biologiques sur les paramètres mesurables du système des carbonates.

**Tableau 1 : Tableau résumant les effets des processus biologiques sur les paramètres du système des carbonates**

	AT	TCO <sub>2</sub>	pCO <sub>2</sub>	pH
La photosynthèse	↗	↘	↘	↗
La respiration et la minéralisation de la MO	↘	↗	↗	↘
La formation de CaCO <sub>3</sub>	↘↘	↘	↗	↘
La dissolution de CaCO <sub>3</sub>	↗↗	↗	↘	↗

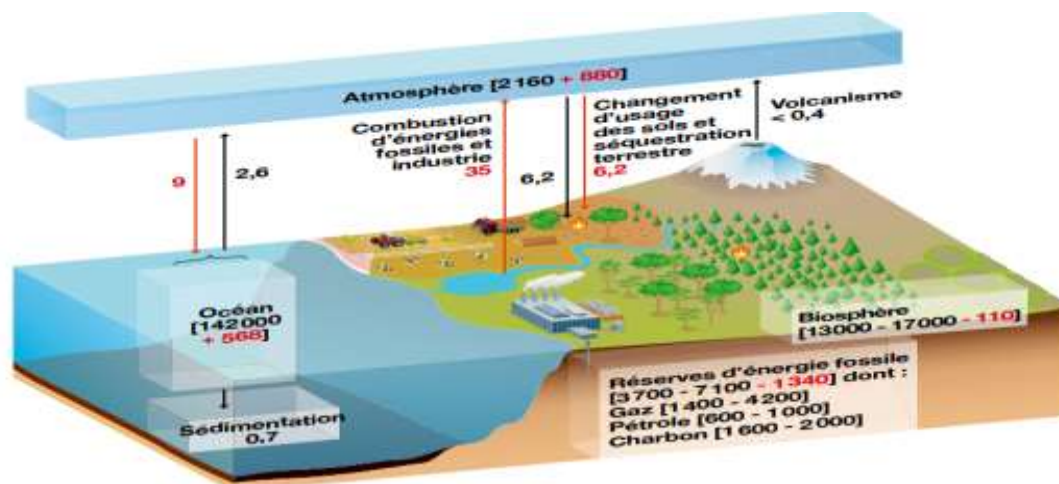
Avec :

↗ : désigne une augmentation des concentrations du paramètre

↘ : désigne une diminution des concentrations du paramètre

### 1.4 Absorption océanique du CO<sub>2</sub> atmosphérique et acidification des océans

Quatre grands réservoirs permettent de stocker le carbone sous différentes formes : l'atmosphère (CO<sub>2</sub> gazeux), la biosphère (matière organique issue des êtres vivants), le sous-sol (roches, sédiments, combustibles fossiles) et l'océan (calcaire, CO<sub>2</sub> dissous, plancton). La Figure 6 montre qu'entre 2009 et 2018, le flux de carbone lié aux activités anthropiques entrant vers l'océan est de 9 milliards de tonnes d'équivalent CO<sub>2</sub> par an [Global Carbon Budget, 2019 *in* (Sédillot, 2021)] ; Ainsi, il y a eu une augmentation dans la taille du réservoir du CO<sub>2</sub> de l'océan d'environ 568 milliards de tonnes de CO<sub>2</sub> sur la période 1750-2011.



**Figure 6: Réservoirs et flux du CO<sub>2</sub> au cours des années 2009-2018.** Ce graphique présente : (i) entre crochets, la taille des réservoirs aux temps préindustriels en milliards de tonnes de CO<sub>2</sub> en noir et leur variation sur la période 1750-2011 en rouge ; (ii) sous forme de flèches, les flux de carbone entre les réservoirs en milliards de tonnes d'équivalent CO<sub>2</sub> par an. Les flux préindustriels sont en noir. Ceux qui sont liés aux activités anthropiques entre 2009 et 2018 sont en rouge. Sources : d'après GIEC, 1er groupe de travail, 2013 et The Global Carbon Project, Global Carbon Budget, 2019 *in* (Sédillot, 2021)

### 1.4.1 L'océan : un puits de CO<sub>2</sub> !

L'océan joue un rôle majeur dans la régulation de la concentration du CO<sub>2</sub> d'origine humaine et donc dans le ralentissement du rythme du changement climatique (il est le principal réservoir dans le cycle court du carbone). Depuis le début de l'ère industrielle, l'activité humaine a provoqué l'apport dans les océans d'une quantité moyenne de 4 kg de CO<sub>2</sub> par jour et par personne (Tanhua *et al.*, 2015). Selon Bourgeois *et al.* (2016), les marges continentales représentent 4,5 % de l'absorption mondiale de carbone anthropique par les océans. En effet, ces derniers absorbent chaque année environ un quart du CO<sub>2</sub> émis dans l'atmosphère par les activités d'origine anthropique (Sabine *et al.*, 2004) grâce au couplage de phénomènes physiques et biologiques.

- **Le phénomène physique** : se traduit par deux processus, d'abord la dissolution naturelle du CO<sub>2</sub> atmosphérique dans les océans par les échanges de gaz à l'interface air-mer, puis la répartition dans les profondeurs du CO<sub>2</sub> absorbé en surface grâce à la circulation thermohaline. La dissolution étant favorisée à basse température, les eaux froides étant plus denses plongent en profondeur et emportent avec elles le CO<sub>2</sub> dissous en surface et contribuent ainsi à l'enfouissement du CO<sub>2</sub> dans l'Océan profond.
- **Le phénomène biologique** : le phytoplancton présent dans les eaux de surface constitue une « forêt de la mer » qui absorbe le CO<sub>2</sub> et produit de l'O<sub>2</sub> dans l'océan par le biais de la photosynthèse. Ces algues microscopiques et leurs consommateurs (zooplancton) stockent le carbone dans leurs tests ou kystes. Après leur mort, une partie du carbone sera exporté vers le fond où il sera séquestré à plus ou moins long terme.

Khatiwala *et al.* (2013) ont estimé qu'en 2010 les océans du globe avaient déjà absorbé  $155 \pm 30$  pétagrammes<sup>7</sup> (Pg) de CO<sub>2</sub> anthropique, soit 28 % des émissions totales de CO<sub>2</sub>. Ce puits océanique semble avoir accéléré depuis les deux dernières décennies en réponse à l'augmentation des concentrations de CO<sub>2</sub> atmosphériques: le taux d'absorption océanique du CO<sub>2</sub> est passé de  $2 \pm 0,5$  Pg C/an à  $2,8 \pm 0,5$  Pg C/an entre les années 1980 et 2010-2015 (Le Quéré *et al.*, 2018).

Ce phénomène d'absorption a limité la hausse de la concentration atmosphérique de CO<sub>2</sub> et a ainsi contribué à réduire le changement climatique, mais il pourrait en revanche avoir de très graves conséquences sur la chimie et la biologie des océans (Tanhua *et al.*, 2015).

---

<sup>7</sup> 1 pétagramme = 10<sup>15</sup> g

Selon Tanhua *et al.* (2015), actuellement, la capacité d'absorption du CO<sub>2</sub> atmosphérique par l'océan ne représente plus que 70 % de celle qui existait au début de l'ère industrielle, et qu'elle pourrait baisser encore pour atteindre 20 % d'ici la fin du siècle. Cette capacité chimique de l'eau de la couche superficielle de l'océan à absorber plus de CO<sub>2</sub> est ralentie par la présence des ions CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> qui se lient à la plupart des ions H<sup>+</sup> nouvellement produits pour former du bicarbonate.

### 1.4.2 Acidification des océans

Selon Feely *et al.* (2008), chaque jour l'océan absorbe 22 millions de tonnes de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) présent dans l'atmosphère. Malheureusement, ce processus présente un effet collatéral négatif : l'eau de mer « s'acidifie ».

L'acidification des océans désigne un phénomène induit par le changement dans l'équilibre chimique des océans engendré par l'augmentation de la pCO<sub>2</sub> atmosphérique. Elle est caractérisée par la modification des paramètres de la chimie des carbonates et la diminution progressive du pH des océans suite à la production de l'acide carbonique. En effet, le terme acidification est légèrement impropre, car les océans sont plutôt en train de devenir moins alcalins.

Cette acidification semble atteindre des vitesses record à l'échelle des temps géologiques (Berkowitz, 2014). Il a été estimé que le pH a diminué de 0,1 unité depuis le début de l'ère industrielle correspondant à une augmentation de 26 % de l'acidité (GIEC, 2014) et une nouvelle diminution de 0,4 est prévue pour la fin du siècle (Orr, 2011).

#### 1.4.2.1 Impact de l'acidification sur le milieu marin

L'acidification des océans, qui est causée par l'augmentation des niveaux de CO<sub>2</sub><sub>dissous</sub> dans l'océan, constitue une menace majeure pour les écosystèmes marins (Liao *et al.*, 2019). Ce phénomène, responsable du déplacement de l'équilibre normal qui tend à former des carbonates vers un dégagement de gaz carbonique, est susceptible d'impacter les organismes marins et plus directement le phytoplancton et le zooplancton en réduisant leur aptitude à fabriquer et à entretenir leur coquille ou leur exosquelette (Tanhua *et al.*, 2015). Ces derniers ont une importance écologique majeure au sein des écosystèmes, vu qu'ils représentent la base de la chaîne alimentaire marine ; ce qui limite la disponibilité de la nourriture pour leurs consommateurs (cas des ptéropodes (Berkowitz, 2014)).

Selon Cléach (2008), deux tiers des coraux d'eau profonde, notamment au large de l'Europe pourraient disparaître d'ici 2100. De même, presque 30% des espèces de coraux d'eaux chaudes ont disparu depuis les années 1980, ce qui est dû à l'augmentation de la fréquence et de

l'intensité des périodes de températures élevées dans l'eau ce qui cause le blanchiment des coraux et leur mort (Royal Society of Britain, 2005 *in* (Berkowitz, 2014)).

L'acidification des océans peut également être à l'origine d'autres effets biologiques tels que la diminution ou l'augmentation de la croissance et de la reproduction d'espèces calcifiantes ainsi que des changements de métabolisme (Noisette, 2013; Iglesias-Rodriguez *et al.*, 2008).

#### *1.4.2.2 Impact de l'acidification sur l'économie*

Selon Berkowitz (2014), la disparition des récifs coralliens tropicaux pourrait mener à la perte des protections côtières, et à des pertes en termes de revenus liés au tourisme et aux industries alimentaires. Un rapport des Nations Unies, publié par le Secrétariat de la Convention sur la Diversité Biologique (2014), évalue le coût de l'acidification des océans à un trillion de dollars par an d'ici 2100. L'acidification apparaît, de ce fait, comme un des défis les plus importants auxquels le monde des océans n'ait jamais été confronté.

**2 La zone d'étude :**

**La mer**

**Méditerranée**

## 2 La zone d'étude : la mer Méditerranée

### 2.1 Caractéristiques du bassin méditerranéen

La mer Méditerranée constitue l'une des premières zones étudiées par les océanographes et l'une des mieux échantillonnées (Somot, 2005). Elle est considérée comme un "océan miniature".

#### 2.1.1 Caractéristiques géographiques et bathymétriques du bassin méditerranéen

La mer Méditerranée (Mare Nostrum = « notre mer » en latin) est une mer intercontinentale à mi-latitude presque entièrement fermée d'une profondeur moyenne de 1500 m, bordée par les côtes de l'Europe du Sud, de l'Afrique du Nord et de l'Asie de l'Ouest. Elle s'étend d'Ouest en Est sur environ 4000 km, de 6°W à 36°E en longitude et entre 30°N et 46°N en latitude. Sa superficie et son volume sont respectivement d'environ 2,5 millions km<sup>2</sup> (0,82% de l'océan mondial) et 3,7 millions km<sup>3</sup> (0,32% de l'océan mondial). Elle est connectée à l'océan Atlantique par l'étroit et superficiel détroit de Gibraltar qui présente une largeur de 14 kilomètres. Selon Somot (2005), ce dernier lui permet de gagner l'eau et la chaleur. Elle est reliée à la Mer Noire par les détroits du Bosphore et des Dardanelles via la Mer de Marmara, et à la Mer Rouge par le canal artificiel de Suez.

La mer Méditerranée se divise en deux bassins bien individualisés, séparés par des hauts fonds situés entre la Sicile et la Tunisie (la profondeur maximale est d'environ 400 m) : le bassin occidental et le bassin oriental, eux-mêmes nettement compartimentés (Figure 7).

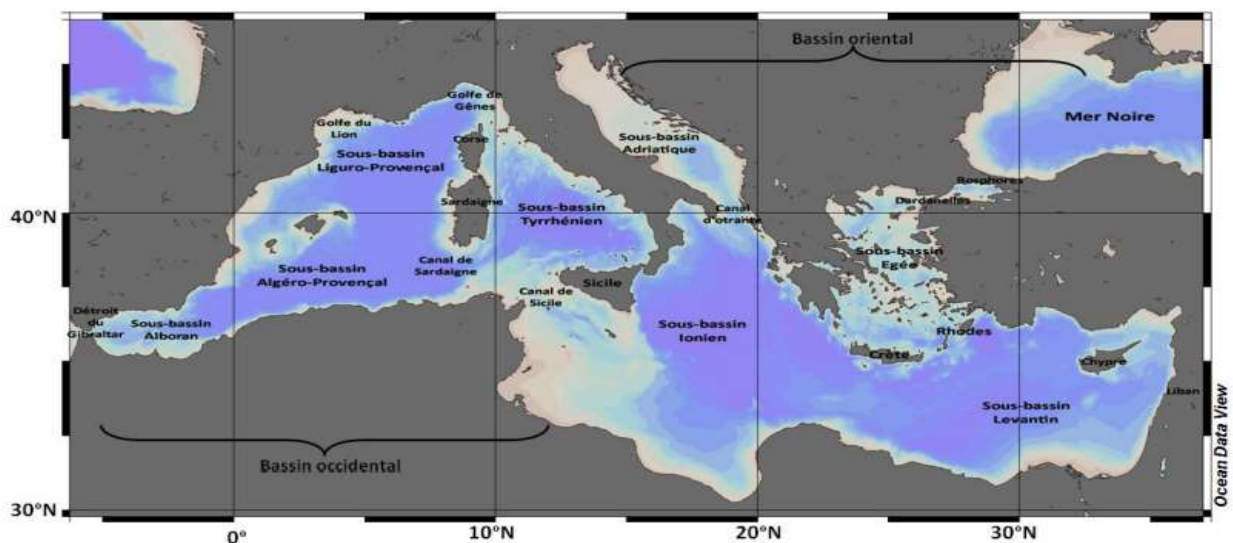


Figure 7 : Les principaux bassins, sous-bassins, golfes, canaux et détroits en Mer Méditerranée.  
Source : (Hassoun, 2014)

Le bassin occidental, relativement plat, recouvre une superficie d'environ 0,85 million de km<sup>2</sup>. Il est divisé en plusieurs sous bassins : le sous bassin d'Alboran entre l'Espagne et le Maroc, le sous bassin Tyrrhénien compris entre la Corse et la Sardaigne à l'Ouest et la péninsule Italienne à l'Est, le sous bassin Algérien au Sud et le sous bassin Liguro-provençal au Nord.

Le bassin oriental couvre environ 1,65 million de kilomètres carrés avec une profondeur qui peut atteindre 4982 mètres. Il est beaucoup plus ramifié et contient une alternance de dépressions profondes, de vallées sous-marines, de pentes raides, et plus de 700 îles et îlots répartis le long de l'archipel Égée à l'Est de la Grèce. Le bassin oriental est subdivisé en trois sous-bassins : le sous bassin Adriatique, le sous bassin Ionien et le sous bassin Levantin.

### **2.1.2 Caractéristiques météorologiques de la mer Méditerranée**

Le climat méditerranéen est un climat pluvieux et souvent doux en hiver (perturbations d'ouest) et chaud et sec en été (hautes pressions subtropicales). Il appartient au climat subtropical: transition entre la zone chaude et la zone tempérée (Beltrando et Chémery, 1995). La Méditerranée a donc un climat tempéré ou tempéré chaud témoignant un cycle saisonnier très prononcé avec des hivers humides et froids et des étés secs et chauds.

La Méditerranée est localisée entre les bandes latitudinales moyennes caractérisées par des pluies torrentielles au Nord et des terres désertiques dans la partie méridionale. La sécheresse estivale est une composante majeure du climat méditerranéen qui influence considérablement la circulation dans ses fonds sous-marins, en revanche, les hivers sont bien arrosés dans les régions pas trop abritées des influences maritimes (Hassoun, 2014).

Selon Somot (2005), la variabilité interannuelle au-dessus de la surface de l'eau du climat méditerranéen est principalement pilotée par l'Oscillation Nord Atlantique (NAO), car en changeant le parcours des dépressions en hiver et le positionnement de l'anticyclone des Açores en été, la NAO modifie la température en surface et le régime des précipitations. Etant une zone de transition entre deux régimes climatiques très contrastés, de nombreux mécanismes climatiques complexes influencés par des phénomènes globaux (alizés, anticyclones des Açores, cellule de Hadley, moussons) et régionaux (reliefs, glaciers alpins, végétation continentale) s'y opèrent (Milano, 2009).

## 2.2 Les masses d'eau et la circulation des eaux de la Méditerranée

Malgré l'ouverture du détroit de Gibraltar, la Méditerranée présente des caractères très distincts de ceux de l'océan Atlantique. Les bilans en eau et en sel de la Méditerranée sont globalement équilibrés par les échanges avec l'océan Atlantique au détroit de Gibraltar, ce qui fait de cette mer un bassin de concentration qui transforme l'eau atlantique entrante en une eau méditerranéenne sortante. Selon Milano (2009), le bilan hydrique méditerranéen est négatif, c'est à dire qu'il y a plus d'évaporation (1,2 m/an) que d'apport en eau par le ruissellement des deltas (0,14 m/an), la mer Noire (0,08 m/an) et les précipitations (0,34 m/an).

En général, pour mieux décrire la circulation de la Méditerranée, on la divise verticalement en 3 masses d'eau qui sont du bas vers le haut : les eaux profondes (WMDW et EMDW) qui piègent le CO<sub>2</sub> atmosphérique dans le fond océanique ; les eaux intermédiaires (LIW et WIW) et les eaux de surface (MAW) qui nous intéressent particulièrement dans cette étude. La Figure 8 illustre la circulation des masses d'eau en Méditerranée qui sera expliquée plus bas.

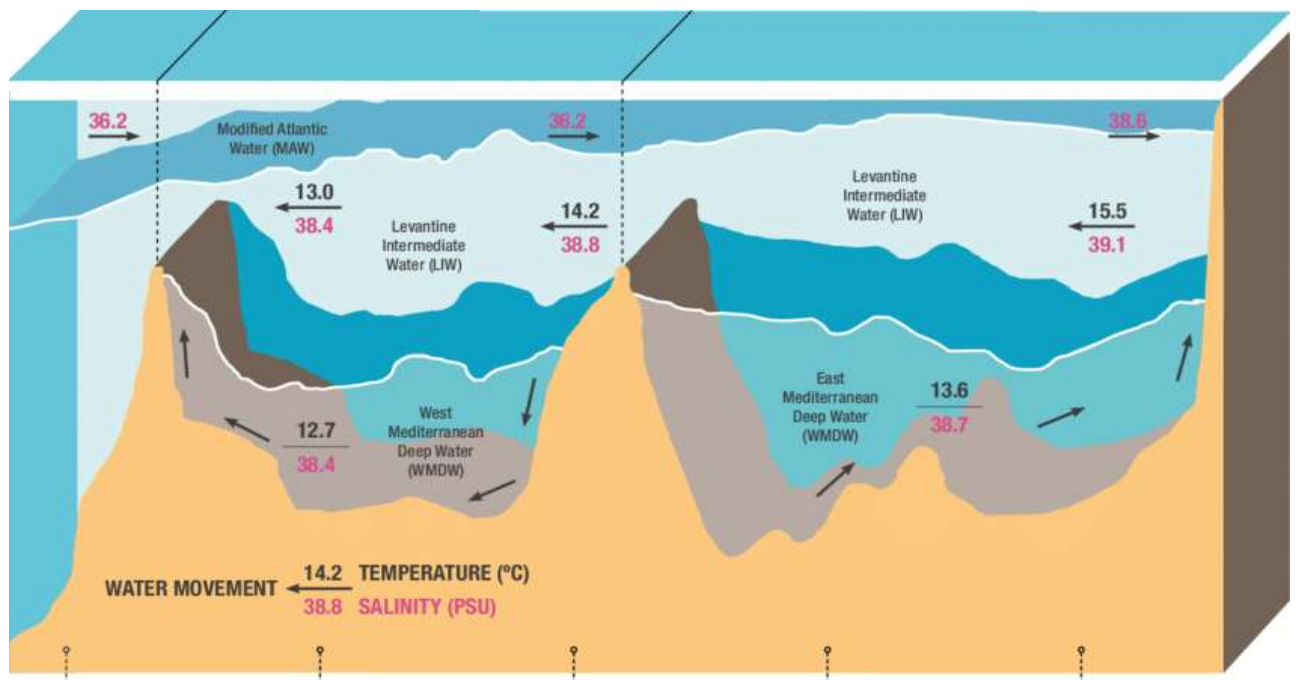


Figure 8: Circulation des masses d'eau en Méditerranée. Source : (Otero, 2020)

Le Tableau 2 présente les propriétés des masses d'eau de la méditerranée. Ces données sont extraites de la synthèse de Nacef (2006).

Tableau 2 : Les propriétés des masses d'eau de la Méditerranée

	Abréviation	Nom de la masse d'eau	Température potentielle (°C)	Salinité (psu)
Les eaux profondes	WMDW	Western Mediterranean Deep waters	12,8	38,5
	EMDW	Eastern Mediterranean Deep Waters	13,6	38,7
Les eaux intermédiaires	LIW	Levantine Intermediate Waters	14 à 15	39,1
Les eaux de surface	MAW	Modified Atlantic Waters	15,4	36,15

## 2.2.1 Les eaux profondes

### 2.2.1.1 Western Mediterranean Deep Water (WMDW)

Au large du Golfe du Lion vers (5°E, 42°N), une convection profonde a lieu régulièrement et permet la formation de l'eau profonde de la Méditerranée Ouest (Western Mediterranean Deep Water, WMDW) (Somot, 2005). Cette eau est issue des processus de formation d'eau dense hivernale : forte évaporation (augmentation de salinité et perte de chaleur latente) et refroidissement (perte de chaleur sensible) des masses d'eau superficielles qui deviennent plus denses, ce qui permet leur plongée en profondeur. Selon Millot et Taupier-Letage (2005), cette dernière se produit soit par convection soit par cascading.

### 2.2.1.2 Eastern Mediterranean Deep Water (EMDW)

Les eaux profondes de la Méditerranée orientale se forment principalement au nord de la mer Adriatique (considérée comme le bras de la Méditerranée situé le plus au nord). Plus exceptionnellement, les EMDW se forment dans la mer Egée (Cas de l'Eastern Mediterranean Transient).

## 2.2.2 Les eaux intermédiaires

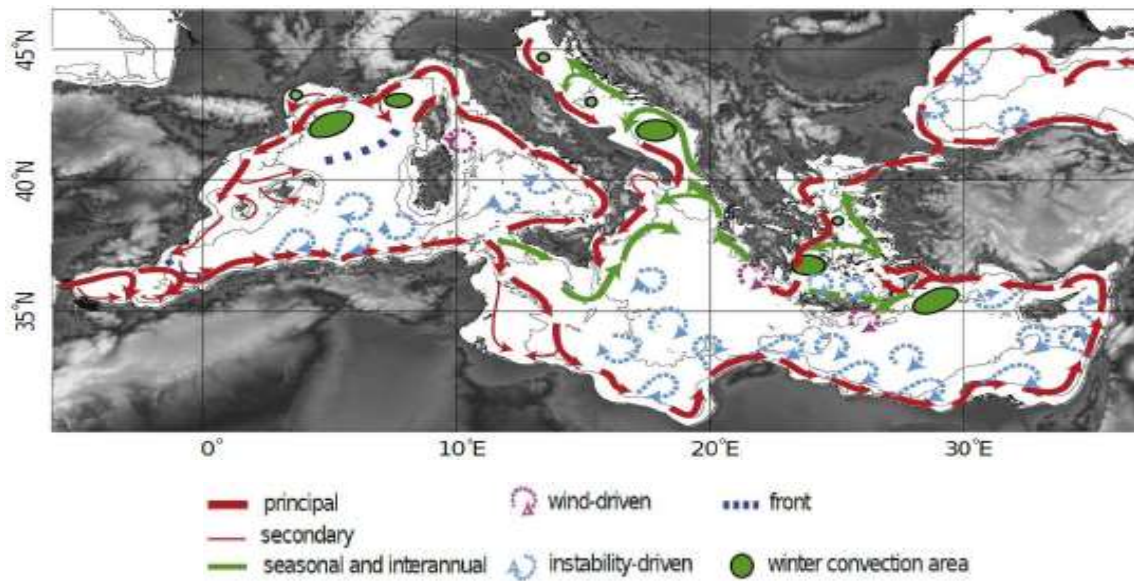
On identifie principalement deux masses d'eaux intermédiaires en Méditerranée : Les LIWs (Levantine Intermediate Water), qui est la principale eau de cette couche de profondeur, et les WIWs (Winter Intermediate Water). Dans le bassin Levantin, situé dans la Méditerranée orientale, les Eaux Levantines Intermédiaires (chaudes et très salées) sont formées sous l'effet de l'évaporation et le refroidissement engendrés par les vents des hivers froids et secs. Une fois formée, la LIW suit le talus continental pour entrer en mer Tyrrhénienne en passant par le détroit de Sicile, puis elle remonte vers le nord pour entamer leur circuit cyclonique dans le bassin occidental. La LIW est caractérisée par une faible concentration d'oxygène ainsi que par un maximum de salinité entre 200 et 800 m de profondeur (Somot, 2005).

### 2.2.3 Les eaux de surface

La circulation générale de surface en Mer Méditerranée, représentée par les Modified Atlantic Waters (MAW), est fortement contrainte par la bathymétrie complexe du bassin (Testor *et al.*, 2005). Ce dernier est appelé bassin à circulation anti-estuaire car l'eau entre en surface et sort en profondeur (Somot, 2005).

La Figure 9 montre la circulation cyclonique des masses d'eau de surface de la Méditerranée. L'eau d'atlantique (AW) pénètre dans mer d'Alboran par le détroit de Gibraltar. Elle s'écoule ensuite le long des côtes algériennes en formant de vastes tourbillons anticycloniques. Cela donne naissance aux tourbillons algériens générés par le courant Algérien (Millot *et al.*, 1990). Au-delà, les MAWs se divisent en 2 parties, selon Millot et Taupier-Letage (2005) :

- Une partie progresse à travers le canal de Sardaigne dans sa partie sud (la veine Tunisienne Nord) le long du talus pour alimenter le gyre du bassin oriental qui va ensuite se diviser en plusieurs composantes : la branche nord-est, la branche qui génère des tourbillons à méso échelle qui ont tendance à dériver dans la partie centrale de la mer Ionienne, et la troisième branche qui représente le flux le plus régulier dont la majeure partie suit le bord du plateau tunisien et une partie mineure suit la côte tunisienne.
- L'autre partie, (la veine tyrrhénienne) continue à progresser à l'inverse des aiguilles d'une montre dans le sous bassin Tyrrhénien avant d'entrer dans le canal de Corse où elle rejoint la veine Corse ouest. En se rencontrant dans le Golf de Gènes, ces deux veines forment un courant de bord intense dans la partie nord du bassin: le Courant Nord ou Liguro-Provençal (Millot, 1999), qui possède une forte variabilité saisonnière associée aux épisodes de mélange profond se produisant au large (Sammari *et al.*, 1995). Le gyre cyclonique ainsi décrit, est fermé au sud par le courant associé à la présence d'un front de densité traversant le bassin d'ouest en est : le Front Nord-Baléares. Ce dernier qui possède une variabilité spatio-temporelle très importante, constitue une barrière dynamique importante entre les parties nord et sud de la Méditerranée Occidentale (Mancho *et al.*, 2008) et leur confère, de ce fait, un fonctionnement physique très différent (Bosse, 2015).



**Figure 9: La circulation des masses d'eau de surface de la Méditerranée. Source : (Durrieu de Madron et al., 2011)**

### 2.3 Le système des carbonates en Méditerranée

Le système des carbonates de la mer Méditerranée dépend principalement des propriétés intrinsèques de ses eaux ainsi qu'aux échanges d'eau avec l'Océan Atlantique, la Mer Noire et, dans une moindre mesure, avec la Mer Rouge à travers le canal de Suez (Hassoun, 2014).

On peut facilement étudier les modifications anthropiques qui influencent le système des carbonates de la Méditerranée car les eaux de cette dernière se renouvellent dans des périodes courtes (100 ans), contrairement à celles de l'océan global (~1000 ans). Le Tableau 3 indique les valeurs des paramètres du système des carbonates en Méditerranée.

Tableau 3 : Valeurs des paramètres du système des carbonates en Méditerranée

	Valeurs	Explications supplémentaires
AT	Selon Hassoun, (2014), les missions (METEOR 51/2 [2001], BOUM [2008], METEOR 84/3 [2011]) ont montré la présence d'alcalinités totales élevées (2560-2620 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ ). Le bassin oriental est caractérisé par des alcalinités $> 2600 \mu\text{mol/kg}$ (max. AT = 2666 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ , à 300 m près de la Crète), tandis que dans le bassin occidental présente des alcalinités $< 2600 \mu\text{mol/kg}$ (min. AT = 2377 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ à 25 m dans le détroit de Gibraltar).	Les principales sources d'alcalinité totale de la Méditerranée proviennent de la Mer Noire et des rivières (entre 2000 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ et 6500 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ ), alors que la sédimentation des carbonates qui se produit dans le détroit de Gibraltar joue le rôle de puits (Schneider <i>et al.</i> , 2007). L'alcalinité totale et la salinité sont fortement corrélées en Méditerranée (Rivaro <i>et al.</i> , 2010). La Méditerranée présente une AT élevée à cause de la salinité importante de ses eaux (Hassoun, 2014).
pH	Les données enregistrées en mer Méditerranée et dans le sud de la mer Tyrrhénienne de mai à juin 2007 et de novembre 2006 et février 2008, respectivement, ont montré que les valeurs de pH étaient élevées et variables en surface (7,89 à 8,055) avec un gradient croissant d'ouest en est (Rivaro <i>et al.</i> , 2010)	Généralement, les pH sont plus faibles en hiver qu'au printemps et en été, car : en hiver, le mélange vertical diminue le pH ; au printemps et en été, la production primaire augmente le pH (Rivaro <i>et al.</i> , 2010).
pCO <sub>2</sub>	En utilisant des mesures in-situ réalisées en mai 2013 dans la Méditerranée, Gemayel (2015) estime une gamme de variation annuelle de la pCO <sub>2</sub> entre 340 et 434 $\mu\text{atm}$ .	La combinaison réalisée par Merlivat <i>et al.</i> (2018) de deux séries temporelles de 3 ans de mesures de la fugacité du CO <sub>2</sub> dans les 10 m supérieurs de la couche de surface du nord-ouest de la Méditerranée (en 1995-1997 et 2013-2015), a montré une augmentation de la pCO <sub>2</sub> de 40 $\mu\text{atm}$ .
TCO <sub>2</sub>	Les concentrations du TCO <sub>2</sub> , varient entre 2270 et 2330 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ et montre des tendances opposées avec l'AT avec de plus fortes concentrations à l'Ouest de la Méditerranée (Hassoun, 2014).	Selon Merlivat <i>et al.</i> (2018), les concentrations de TCO <sub>2</sub> en surface ont augmenté, entre 1995-1997 et 2013-2015, de $25,2 \pm 2,7 \mu\text{mol kg}^{-1}$ .

## 2.4 La Méditerranée : un « hot spot » du changement climatique

La mer Méditerranée est considérée comme un point chaud du changement climatique (Palmiéri, 2014). C'est-à-dire une région particulièrement vulnérable où les changements seront marqués en termes d'élévation des températures et de diminution des précipitations moyennes, de variabilité interannuelle et d'événements météorologiques extrêmes (Milano, 2009).

### 2.4.1 La température des eaux méditerranéennes

Les températures moyennes des eaux de surface du bassin méditerranéen ont considérablement augmenté surtout dans le bassin oriental (Egée, Adriatique et nord de la mer Ionienne). Selon le GIEC (2014), d'ici 2100, la température des eaux méditerranéennes de surface vont se réchauffer de 1,1-2,1 à 2,7- 3,8 °C. Ceci modifiera vraisemblablement sa circulation thermohaline (Milano, 2009). Selon GREC-SUD (2017) , le réchauffement des eaux de la mer Méditerranée aura des conséquences dramatiques, c'est notamment le cas pour les gorgones et les moules qui ont subi des épisodes de mortalité massive lors de pics de températures.

### 2.4.2 L'acidification des eaux méditerranéennes

La Méditerranée a la capacité d'absorber plus de CO<sub>2</sub> d'origine anthropique par unité de surface par rapport au système océanique global en raison de : la rapide ventilation des eaux profondes et de la forte alcalinité de ses eaux. Les eaux profondes de cette mer affichent une acidification plus importante que celle de l'océan mondial. Touratier and Goyet (2011) estiment une acidification comprise entre - 0,05 et - 0,14 unités de pH. Hassoun (2014) estime que la variation d'acidification ( $\Delta\text{pH}_{\text{préindustrielle-2013}}$ ) varie de 0,055 à 0,156 unités de pH. En se basant sur le scénario le plus optimiste du GIEC de 2001, le modèle établi dans cette étude prédit en 2100 une augmentation de l'acidification égale à 0,5263 dans le bassin oriental et 0,5571 dans le bassin occidental (Hassoun, 2014). Plusieurs autres études ont montré aussi que le pH de la Méditerranée a baissé au cours des dernières décennies telles que Flecha *et al.* (2019) , Hassoun et al. (2015) , Palmiéri et al. (2015) et Touratier and Goyet, (2011).

### 2.4.3 La salinité

Selon Bethoux *et al.* (1998), l'élévation des taux d'évaporation et la diminution des précipitations peuvent être responsables de l'augmentation de 50% des salinités des eaux de la Méditerranée.

# **3 Matériels et méthodes**

### 3 Matériels et méthodes

Ce chapitre a pour but d'expliquer la méthode utilisée pour la reconstitution du cycle saisonnier de la pCO<sub>2</sub> pour l'année 2011.

Cette méthode consiste en la réalisation des étapes suivantes :

- La récolte des données de surface mesurées in situ ainsi que des données satellitaires pour les paramètres de base (T, S et UAO<sup>8</sup>), avec la constitution d'une climatologie mensuelle de la mer Méditerranée.
- La détermination des relations linéaires liant T, S et UAO avec deux paramètres du système des carbonates qui sont : AT et TCO<sub>2</sub>, en se basant sur des données de surface de campagnes océanographiques effectuées durant l'année 2011.
- La reconstitution de la distribution de l'AT et TCO<sub>2</sub> en surface par l'application des relations linéaires, déterminées précédemment, sur la climatologie mensuelle de la Méditerranée.
- Le calcul de la pCO<sub>2</sub> en se basant sur le couple AT-TCO<sub>2</sub>.
- Estimation de l'erreur et validation de la Méthode.
- Calcul des flux air-mer de CO<sub>2</sub> pour l'année 2011.

#### 3.1 Campagnes océanographiques utilisées

Le choix de l'année de l'étude (2011) est basé sur la couverture spatiale presque complète de la Méditerranée en terme de disponibilité des données d'AT et de TCO<sub>2</sub> et des paramètres de base du milieu (T, S, UAO) qui ont été mesurés par plusieurs campagnes océanographiques durant cette année.

Les bases de données utilisées pour cette étude sont les suivantes : MOOSE (Mediterranean Ocean Observing System on Environment), M84/3 (METEOR 84/3) et EF (EuroFleets 11). Elles correspondent aux données récoltées en Méditerranée durant l'année 2011. Le Tableau 4 explique les techniques de mesures employées dans chaque campagne pour les principaux paramètres considérés :

<sup>8</sup> UAO désigne l'utilisation apparente de l'oxygène, ce paramètre est calculé par la formule suivante :

$$\text{UAO} = \text{O}_2^* - \text{O}_2 = \exp(-135,29996 + 1,572288 \cdot (10^5/T) + 6,637149 \cdot (10^7/T^2) + 1,243678 \cdot (10^{10}/T^3) - 8,621061 \cdot (10^{11}/T^4) - S \cdot (0,020573 - 12,142/T + 2,3631 \cdot (1000/T^2))) - [\text{O}_2].$$

T représente la température en Kelvin ; O<sub>2</sub><sup>\*</sup> et O<sub>2</sub> correspondent à la solubilité et à la concentration de l'oxygène, respectivement.

**Tableau 4: Tableau résumant les techniques de mesures employées dans chaque campagne pour les principaux paramètres mesurés**

Période	Zone	Paramètre	Protocole de mesure	Précision	Lieu de mesure
M84/3 05-28 Avril 2011	Toute la Méditerranée	CTD	Mesure en continu (Sonde Seabird SBE911+)	T $\pm 0,002^{\circ}\text{C}$ S $\pm 0,003$	In situ
		pH	Spectrophotométrie	$\pm 0,0012$	.
		AT	Méthode potentiométrique	$< 0,6 \mu\text{mol}/\text{kg}$	.
		TCO <sub>2</sub>	Coulométrie	$\pm 0,6 \mu\text{mol}/\text{kg}$	À bord du bateau
		O <sub>2</sub>	Méthode potentiométrique de Winkler, modifiée par Langdon (2010)	$\pm 0,6 \mu\text{mol}/\text{kg}$	À bord du bateau
EF 11 23 Avril au 05 Mai 2011	Le bassin Tyrrhénien	CTD	Mesures en continu (Sonde Seabird SBE911+)	T $\pm 0,002^{\circ}\text{C}$ S $\pm 0,003$	In situ
		pH	Spectrophotométrie	$\pm 0,003$	ISMAR <sup>9</sup>
		AT	Titration potentiométrique	$< 2,3 \mu\text{mol}/\text{kg}$	ISMAR
		TCO <sub>2</sub>	Coulométrie	$\pm 0,6 \mu\text{mol}/\text{kg}$	GEOMAR <sup>10</sup>
		O <sub>2</sub>	Méthode potentiométrique de Winkler	.	À bord du bateau
MOOSE 29 mai au 06 juin 2011	Le bassin liguro-provençal	CTD	Mesures-en continu (Sonde Seabird SBE911+)	T $\pm 0,002^{\circ}\text{C}$ S $\pm 0,003$	In situ
		AT/ TCO <sub>2</sub>	Méthode potentiométrique (cellule fermée)	AT: $\pm 2,6 \mu\text{mol}/\text{kg}$ TCO <sub>2</sub> : $\pm 4 \mu\text{mol}/\text{kg}$	SNAPO-CO <sub>2</sub> <sup>11</sup>
		O <sub>2</sub>	Méthode potentiométrique de Winkler	.	À bord du bateau

<sup>9</sup>ISMAR désigne l'Institut des Sciences Marines.

<sup>10</sup> GEOMAR désigne le Centre Helmholtz pour la recherche océanique de Kiel.

<sup>11</sup> SNAPO-CO<sub>2</sub> désigne le Service National d'Analyse des Paramètres Océaniques du CO<sub>2</sub>.

### 3.2 Etude d'inter-cohérence des données (année 2011)

Afin de réaliser une analyse de cohérence inter-campagnes des données de M84/3 et EF11, une comparaison des concentrations en AT et TCO<sub>2</sub> de quatre stations profondes couvrant relativement la même zone (bassin Tyrrhénien) a été effectuée. Les résultats suggèrent une très bonne cohérence entre les données des deux campagnes avec une différence moyenne comprise dans l'intervalle de précision des mesures d'AT et de TCO<sub>2</sub> (0,3 et 1,3 μmol/kg, respectivement).

La méthode utilisée entre les deux premières campagnes n'a pas pu être réalisée avec la campagne MOOSE en raison de la non existence d'une zone de chevauchement des stations d'échantillonnage avec les autres campagnes. L'analyse de la cohérence de ces données a été réalisée, de ce fait, à l'aide des résultats de comparaison inter-laboratoires obtenus par le Scripps Institution of Oceanography, University of California, en 2017. Ces résultats qui ont compris des mesures sur deux batchs de CRM (Certified Reference Material 162 et 164) révèlent clairement que les deux laboratoires ayant réalisé les analyses des paramètres des carbonates, à savoir le SNAPO-CO<sub>2</sub> (pour MOOSE) et GEOMAR (pour M84/3), présentent une justesse proche des erreurs de mesure.

Chaque donnée, codée par le fournisseur original de la donnée, a subi des tests de contrôle de qualité afin de détecter d'éventuelles données biaisées qui présentent des pics anormaux ou qui sortent des moyennes observées en Méditerranée. Seules les données considérées « bonnes » par le fournisseur des données ainsi que par nos tests ont été considérées pour la suite de ce travail.

Il est important de signaler aussi que ces données ne vont servir qu'à la constitution d'équations entre les paramètres du système des carbonates et les paramètres biogéochimiques de base (T, S, UAO). Ceci suggère que l'erreur liée à l'inter-comparabilité des données n'a pas d'incidence majeure sur l'estimation de la pCO<sub>2</sub>.

### 3.3 Relation linéaire entre les données de surface de la mer Méditerranée

Des relations linéaires multiparamétriques ont été calculées entre les paramètres mesurés en surface par les trois campagnes océanographiques (c'est-à-dire entre les deux paramètres du système des carbonates (AT et TCO<sub>2</sub>) et les paramètres T, S et UAO). Les équations déduites pour chaque sous- bassin sont présentées sur le Tableau 5.

Une très bonne corrélation entre les paramètres utilisés a été obtenue ( $R^2 > 0,94$ ). Les résidus ont été estimés par le RMSD<sup>12</sup>. Ce dernier est relativement faible et varie en fonction du sous bassin : entre 1,43 et 3,88  $\mu\text{mol/kg}$  pour l'AT et entre 0,01 et 3,49  $\mu\text{mol/kg}$  pour le TCO<sub>2</sub>. L'application des équations du bassin Tyrrhénien sur les données d'EF11 (non utilisées pour la régression linéaire) a permis d'estimer une erreur de 3,3  $\mu\text{mol/kg}$  pour l'AT et de 5,2  $\mu\text{mol/kg}$  pour le TCO<sub>2</sub>.

**Tableau 5: Régressions linéaires utilisées pour le calcul du TCO<sub>2</sub> et de l'AT**

Bassin	Sous-bassins	Equations	R <sup>2</sup>	RMSD	N
Occidental	Liguro-provençal	AT=88,322 S-811,907	0,97	3,72	17
		TCO <sub>2</sub> =65,289 S-1,407 T+0,04 UAO-215,482	0,96	3,49	
	Algérien	AT=76,475 S-376,516	0,97	3,88	8
		TCO <sub>2</sub> =76,748 S-1,012 T-0,372 UAO-666,729	0,97	2,36	
	Alboran	AT=90,329 S-894,820	0,99	1,43	6
		TCO <sub>2</sub> =80,313 S-5,785 T-0,862 UAO-708,839	1	0,24	
Tyrrhénien	AT=92,449S-976,478	0,99	2,42	5	
	TCO <sub>2</sub> =71,144 S-2,745 T+0,534 UAO-421,927	1	0,01		
Oriental	Ionien et Adriatique	AT=91,999 S-7,087 T-840,988	0,99	1,63	7
		TCO <sub>2</sub> =61,977 S-12,396 T-2,512 UAO+71,977	0,96	1,90	
	Levantins et Egée	AT=78,902 S-4,091 T-398,6	0,98	2,30	10
		TCO <sub>2</sub> =51,552 S-8,761 T+0,288 UAO+413,334	0,94	2,96	

Avec, N : Nombre de stations considérées dans le calcul des régressions

### 3.4 Climatologie de la Méditerranée

Pour la réalisation des climatologies mensuelles des paramètres (T, S, UAO et chlorophylle) sur une grille de 1° de latitude sur 1° de longitude, on a utilisé des données mesurées *in situ* ainsi que des données satellitaires (voir Tableau 6). La représentation spatiale de cette grille est montrée dans la Figure 10.

<sup>12</sup> RMSD (Root Mean Square Deviation) estime les différences entre les valeurs prédites par un modèle et les valeurs observées. Elle est calculée par l'équation suivante : 
$$RMSD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - X_i')^2}{N}}$$

Tableau 6 : Données utilisées pour la réalisation des climatologies mensuelles des paramètres

Données	Base de données	Paramètres	Explications supplémentaires
In situ	WOA18 <sup>13</sup> <a href="https://www.nodc.noaa.gov/OC5/woa18/">https://www.nodc.noaa.gov/OC5/woa18/</a>	Température	la climatologie est calculée en moyennant les données récoltées entre 2005 et 2017
		Salinité	
		UAO	la climatologie est calculée en moyennant les données récoltées entre 1955 et 2017
		Oxygène	
Satellites	NASA <sup>14</sup> <a href="https://oceancolor.gsfc.nasa.gov/13/">https://oceancolor.gsfc.nasa.gov/13/</a>	Chlorophylle a Température (SST <sup>16</sup> )	Les données sont issues du capteur MODIS <sup>15</sup> , niveau 3. La résolution spatiale correspond à 4 km

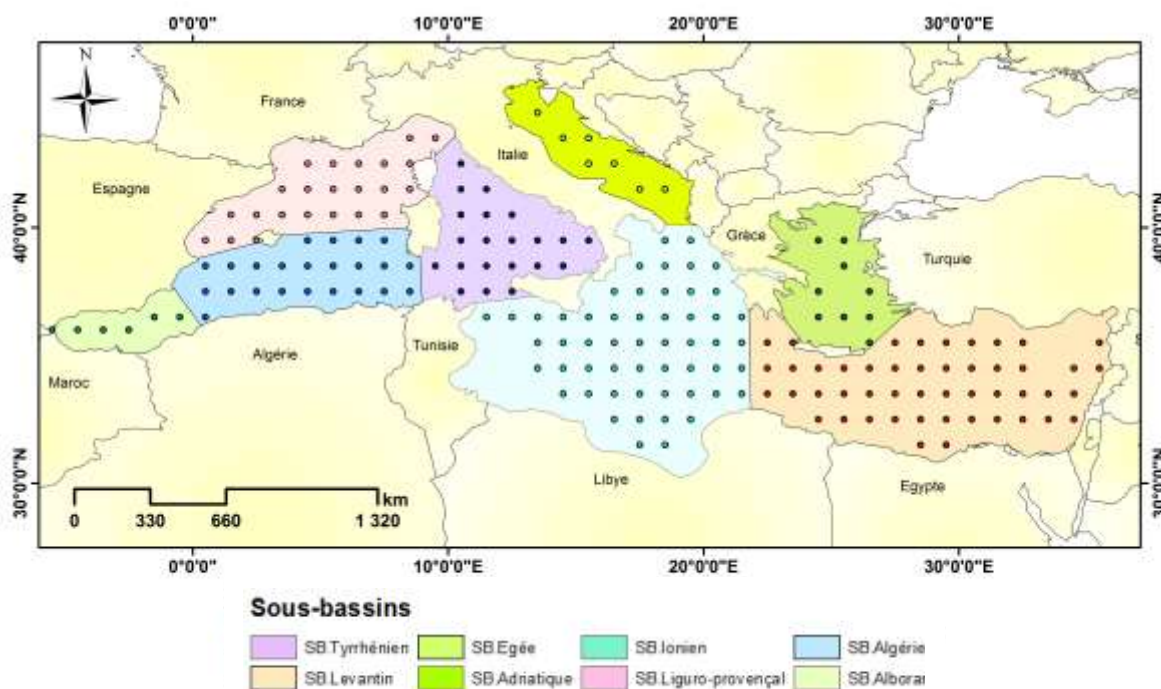


Figure 10: Représentation spatiale de la grille (1° de latitude sur 1° de longitude)

### 3.5 Calcul de la pression partielle de CO<sub>2</sub>

Les équations d'estimation de l'AT et du TCO<sub>2</sub> ont été appliquées aux données de la climatologie afin de reconstituer une distribution spatiale complète de ces deux paramètres sur l'ensemble de la Méditerranée. La pression partielle de CO<sub>2</sub> est calculée par la suite en

<sup>13</sup> WOA18 : WORLD OCEAN ATLAS 2018

<sup>14</sup> NASA (National Aeronautics and Space Administration) est l'agence fédérale responsable de la majeure partie du programme spatial civil des États-Unis.

<sup>15</sup> MODIS (Moderate Resolution Imaging Spectroradiometre) est une série d'instruments d'observation scientifique couplés à un système embarqué satellitaire, lancé par la NASA à bord du satellite Terra en 1999, puis à bord du satellite Aqua.

<sup>16</sup> SST (Sea Surface Temperature) désigne la température de surface de la mer

utilisant le couple AT-TCO<sub>2</sub> via la macro Excel CO<sub>2</sub>Sys\_v2.1<sup>17</sup> (Cai et Wang, 2008), en prenant en considération les recommandations d'Álvarez *et al.* (2014) : constantes d'équilibre K1 et K2 de Mehrbach *et al.* (1973), modifiées par Dickson and Millero (1987) ; pH rapporté dans l'échelle totale ; la constante des sulfates de Dickson (1990) et celle des borates d'Uppström (1974).

### 3.6 Etude des processus régissant la variabilité de pCO<sub>2</sub>

La variabilité saisonnière de pCO<sub>2</sub> est régie principalement par trois types de processus : la thermodynamique, la biologie et la physique qui englobe les échanges air-mer et les mélanges d'eau. La variation de pCO<sub>2</sub> dépend de trois grandeurs : la thermodynamique, la biologique et la physique, tel que montré dans l'équation ci-dessous :

$$\delta p\text{CO}_2^{i-j} = \delta p\text{CO}_2^{\text{T,S}} + \delta p\text{CO}_2^{\text{Bio}} + \delta p\text{CO}_2^{\text{phys}} \quad \text{Équation 9}$$

Tels que :

- $\delta p\text{CO}_2^{i-j}$  : variation totale de la pCO<sub>2</sub> entre deux saisons i-j. Elle est calculée par l'équation suivante :  $\delta p\text{CO}_2^{i-j} = p\text{CO}_2^j - p\text{CO}_2^i$  **Équation 10**

Avec, pCO<sub>2</sub><sup>j</sup> : la pCO<sub>2</sub> moyenne de la saison finale

pCO<sub>2</sub><sup>i</sup> : la pCO<sub>2</sub> moyenne de la saison initiale

- $\delta p\text{CO}_2^{\text{T,S}}$  : variation de la pCO<sub>2</sub> liée à la température et à la salinité entre deux saisons successives. Le calcul de ce paramètre passe d'abord par la détermination de la variation de la température ( $\delta T$ ) et de la salinité ( $\delta S$ ) entre le temps i et j, puis par la détermination de la pCO<sub>2</sub><sup>nouv</sup> qui est calculée à l'aide de la macro Excel CO<sub>2</sub>Sys\_v2.1 (en considérant  $\delta T$  et  $\delta S$  et en gardant les valeurs initiales de l'AT et TCO<sub>2</sub> fixes).

La  $\delta p\text{CO}_2^{\text{T,S}}$  est calculée par la suite par l'équation ci-dessous :

$$\delta p\text{CO}_2^{\text{T,S}} = p\text{CO}_2^{\text{nouv}} - p\text{CO}_2^i \quad \text{Équation 11}$$

- $\delta p\text{CO}_2^{\text{Bio}}$  : variation de la pCO<sub>2</sub> liée à la biologie entre deux saisons successives. Elle est calculée via les étapes suivantes :

<sup>17</sup> CO<sub>2</sub>Sys\_v2.1 est un logiciel qui calcule les équilibres chimiques pour les espèces et les paramètres du carbone inorganique aquatique. Sa fonction principale est d'utiliser deux des quatre paramètres centraux du système du carbone inorganique pour calculer diverses propriétés chimiques du système.

Calcul de la variation de  $\text{TCO}_2$  :

$$\delta\text{TCO}_2^{\text{Bio}} : \delta\text{TCO}_2^{\text{Bio}} = (\delta \text{UAO} * \text{C}/\text{O}_2) \quad \text{Équation 12}$$

Avec,  $\text{C}/\text{O}_2 = 106/138$  (les valeurs sont tirées à partir des rapports de Redfield)

Calcul de la nouvelle concentration du carbone inorganique total, qui est calculée par l'équation suivante :  $\text{TCO}_2^{\text{nouv}} = \text{TCO}_2^i + \delta\text{TCO}_2^{\text{Bio}}$  **Équation 13**

Avec,  $\text{TCO}_2^i$  : la concentration du carbone inorganique total de la saison initiale.

Ensuite, on introduit SST, S, AT, de la saison initiale, et  $\text{TCO}_2^{\text{nouv}}$  dans la macro Excel  $\text{CO}_2\text{Sys\_v2.1}$  pour tirer la nouvelle  $\text{pCO}_2$  ( $\text{pCO}_2^{\text{nouv}}$ ).

On calcule la contribution biologique:  $\delta\text{pCO}_2^{\text{Bio}} = \text{pCO}_2^{\text{nouv}} - \text{pCO}_2^i$  **Équation 14**

- $\delta\text{pCO}_2^{\text{Phys}}$  : la variation de la  $\text{pCO}_2$  liée à la physique, c'est-à-dire aux échanges air-mer et au mélange des eaux entre deux saisons successives, est déduite par l'équation suivante :

$$\delta\text{pCO}_2^{\text{Phys}} = \delta\text{pCO}_2^{i-j} - \delta\text{pCO}_2^{\text{T,S}} - \delta\text{pCO}_2^{\text{Bio}} \quad \text{Équation 15}$$

### 3.7 Estimation de l'erreur et tests réalisés

Plusieurs études de cohérence interne des paramètres du système des carbonates ont été réalisées dans l'océan mondial. Ces dernières ont servi à l'étude de la propagation des erreurs dues aux paramètres mesurés et aux constantes stœchiométriques considérées. Le Tableau 7 résume les estimations des erreurs en fonction du couple des paramètres du système des carbonates considéré (Millero, 2007). Le couple considéré dans cette étude (AT- $\text{TCO}_2$ ) est celui qui apporte l'erreur la plus importante sur les estimations de la  $\text{pCO}_2$  ( $\pm 5,7 \mu\text{atm}$ ). Selon le même auteur, l'incertitude due à l'erreur d'estimation des constantes de dissolution (K1 et K2) induit une erreur dans l'estimation de la  $\text{pCO}_2$  de  $\pm 6 \mu\text{atm}$ . L'utilisation des constantes recommandées par Álvarez *et al.* (2014), en se basant sur des mesures d'AT,  $\text{TCO}_2$  et de pH, devrait minimiser cette erreur.

Cependant, pour estimer ces erreurs, Millero (2007) a considéré une précision optimale dans la mesure de l'AT et du  $\text{TCO}_2$  ( $\pm 1 \mu\text{mol/kg}$  pour les deux paramètres), or dans notre cas cette erreur est plus importante (Voir RMSD, Tableau 5). En considérant une erreur maximale de  $\pm 10 \mu\text{mol/kg}$  pour AT et  $\text{TCO}_2$ , Gemayel (2015) estime que l'erreur sur la  $\text{pCO}_2$  atteint  $45 \mu\text{atm}$ .

**Tableau 7 : Estimation des erreurs probables obtenues pour chaque couple considéré du système des carbonates (Millero, 2007) (En gras : erreurs calculées. Le reste représente les erreurs de mesure)**

Couple considéré	pH	AT ( $\mu\text{mol/kg}$ )	TCO <sub>2</sub> ( $\mu\text{mol/kg}$ )	pCO <sub>2</sub> ( $\mu\text{atm}$ )
pH-AT	$\pm 0,0004$	$\pm 1$	$\pm 3,8$	$\pm 2,1$
pH-TCO <sub>2</sub>	$\pm 0,0004$	$\pm 2,7$	$\pm 1$	$\pm 1,8$
pH-pCO <sub>2</sub>	$\pm 0,0004$	$\pm 21$	$\pm 18$	$\pm 0,5$
pCO <sub>2</sub> -TCO <sub>2</sub>	$\pm 0,0025$	$\pm 3,4$	$\pm 1$	$\pm 0,5$
pCO <sub>2</sub> -AT	$\pm 0,0026$	$\pm 1$	$\pm 3,2$	$\pm 0,5$
AT-TCO <sub>2</sub>	$\pm 0,0062$	$\pm 1$	$\pm 1$	$\pm 5,7$

Plusieurs tests ont été réalisés afin d'estimer les pCO<sub>2</sub> les plus proches de la réalité ;

- Deux formules d'estimation de l'AT :  $AT = f(S)$  et  $AT = f(T, S)$ . Les formules d'AT non utilisées dans le calcul des pCO<sub>2</sub> sont présentées dans l'Annexe 1.
- Deux types de températures : des températures mesurées in situ (issues de la base de données WOA) et des SST satellitaires.
- Une deuxième méthode qui se base sur l'estimation d'équations liant pCO<sub>2</sub> aux paramètres de la climatologie (T, S et UAO). Les pCO<sub>2</sub> étant déduites par calcul à partir du couple mesuré pH-TCO<sub>2</sub> (pour les campagnes M84/3 et EF11) et AT-TCO<sub>2</sub> (pour MOOSE) (Annexe 1).

La base de données SOCAT<sup>18</sup> a été utilisée par la suite comme référence afin de calculer le RMSD entre la pCO<sub>2</sub> estimée par les différents tests et la pCO<sub>2</sub> mesurée in-situ. Il est à noter qu'on a normalisé les pCO<sub>2</sub> (mesurées (SOCAT) et modélisées) par rapport à une température standard de 13°C avant le calcul des erreurs ; Néanmoins cette normalisation n'élimine pas complètement l'erreur liée à la différence de température. L'Annexe 2 résume les différents tests et combinaisons réalisés.

Le résultat des tests suggère des valeurs et tendances cohérentes ainsi qu'un RMSD minimal (27,7  $\mu\text{atm}$  pour l'année 2011) en considérant  $AT=f(S)$  pour la Méditerranée occidentale,  $AT=f(S, SST)$  pour la Méditerranée orientale et  $TCO_2=f(S, SST, UAO)$ . Néanmoins, il est important de noter que pour l'année 2011, les données SOCAT ne sont disponibles que pour la Méditerranée occidentale. Afin d'avoir une idée sur l'erreur de nos estimations sur la

<sup>18</sup> SOCAT (Surface Ocean CO<sub>2</sub> Atlas) : La base de données SOCAT qui rassemble plus de 30 millions d'observations du dioxyde de carbone dans les eaux de surface de l'océan mondial, est le fruit d'une collaboration internationale initiée en 2007 et impliquant le Laboratoire d'océanographie et du climat. Elle fournit des données de pCO<sub>2</sub> avec quelques paramètres physiques tels que la température, la salinité et la vitesse du vent.

Méditerranée orientale, nous avons considéré l'ensemble des données disponibles dans la base de données SOCAT pour la Méditerranée (de 1991 à 2020). L'erreur totale (RMSD) est passée à 24,7  $\mu\text{atm}$  ; le Tableau 8 résume les RMSD estimés.

L'erreur liée à l'utilisation des données SOCAT de l'année 2011 seulement, est maximale dans le sous bassin Liguro-provençal (RMSD = 35,9  $\mu\text{atm}$ ) et minimale dans l'Alboran (RMSD = 9,1  $\mu\text{atm}$ ). Ainsi, l'erreur la plus importante est estimée en automne (RMSD = 32,9  $\mu\text{atm}$ ) ; alors que la plus faible est en hiver (RMSD = 12,8  $\mu\text{atm}$ ). Il est à noter qu'on n'a pas pu estimer le RMSD au printemps à cause de la non existence de données SOCAT durant cette saison en 2011.

En utilisant l'ensemble des données disponibles dans la base de données SOCAT, l'erreur maximale est aussi estimée en automne (RMSD = 27,6  $\mu\text{atm}$ ) et le minimum est au printemps (RMSD = 21,3  $\mu\text{atm}$ ). Néanmoins, l'erreur est relativement proche pour toutes les saisons, ce qui prouve que la variabilité saisonnière, décrite plus bas, est relativement correcte puisque les erreurs s'annulent. Le maximum et le minimum des RMSD sont estimés dans le bassin oriental (RMSD = 39,5  $\mu\text{atm}$  et RMSD = 13,2  $\mu\text{atm}$  pour l'Adriatique et le Levantin respectivement). Les RMSD importants pour certains sous bassins sont probablement dus à une forte variabilité saisonnière.

Une comparaison a aussi été effectuée entre nos résultats et les résultats d'une sortie de modèle réalisée par CMEMS<sup>19</sup> avec le produit MEDSEA\_MULTIYEAR\_BGC\_006\_008<sup>20</sup>, les RMSD sont présentés sur le Tableau 8. Les écarts estimés sont dans la même gamme que ceux estimés avec les données SOCAT. On constate que les erreurs les plus élevées et les plus faibles sont enregistrées dans le bassin oriental (37,6  $\mu\text{atm}$  et 12,8  $\mu\text{atm}$  pour l'Ionien et l'Adriatique, respectivement). En terme de saisons, le RMSD est maximal en été (34,9) avec des erreurs relativement proches pour les autres saisons.

Afin d'avoir une idée sur la justesse des résultats du modèle CMEMS, on a comparé ces derniers avec des données mesurées de la  $p\text{CO}_2$  (les données SOCAT de 1991 à 2020) en fonction des saisons. Le résultat de cette comparaison est exposé dans le Tableau 8. On

---

<sup>19</sup> CMEMS (Copernicus Marine Environment Monitoring Service ou Service de surveillance de l'environnement marin de Copernicus) est la branche marine du programme Copernicus de l'Union européenne. Il fournit des informations gratuites, régulières, systématiques qui font autorité sur l'état de l'océan bleu (physique), blanc (glace marine) et vert (biochimique), à une échelle régionale et mondiale.

<sup>20</sup>[https://resources.marine.copernicus.eu/product-detail/MEDSEA\\_MULTIYEAR\\_BGC\\_006\\_008/INFORMATION](https://resources.marine.copernicus.eu/product-detail/MEDSEA_MULTIYEAR_BGC_006_008/INFORMATION)

constate que le RMSD total est de l'ordre de 20  $\mu\text{atm}$  (c'est aussi le cas de notre étude). L'automne correspond à la saison qui a l'erreur la plus élevée (27,5  $\mu\text{atm}$ ). Viennent ensuite celles de l'Hiver, l'été et le printemps (20,7, 18,2 et 14,7  $\mu\text{atm}$ , respectivement).

**Tableau 8 : Erreurs estimées sur la  $p\text{CO}_2$  en fonction des sous bassins et des saisons**

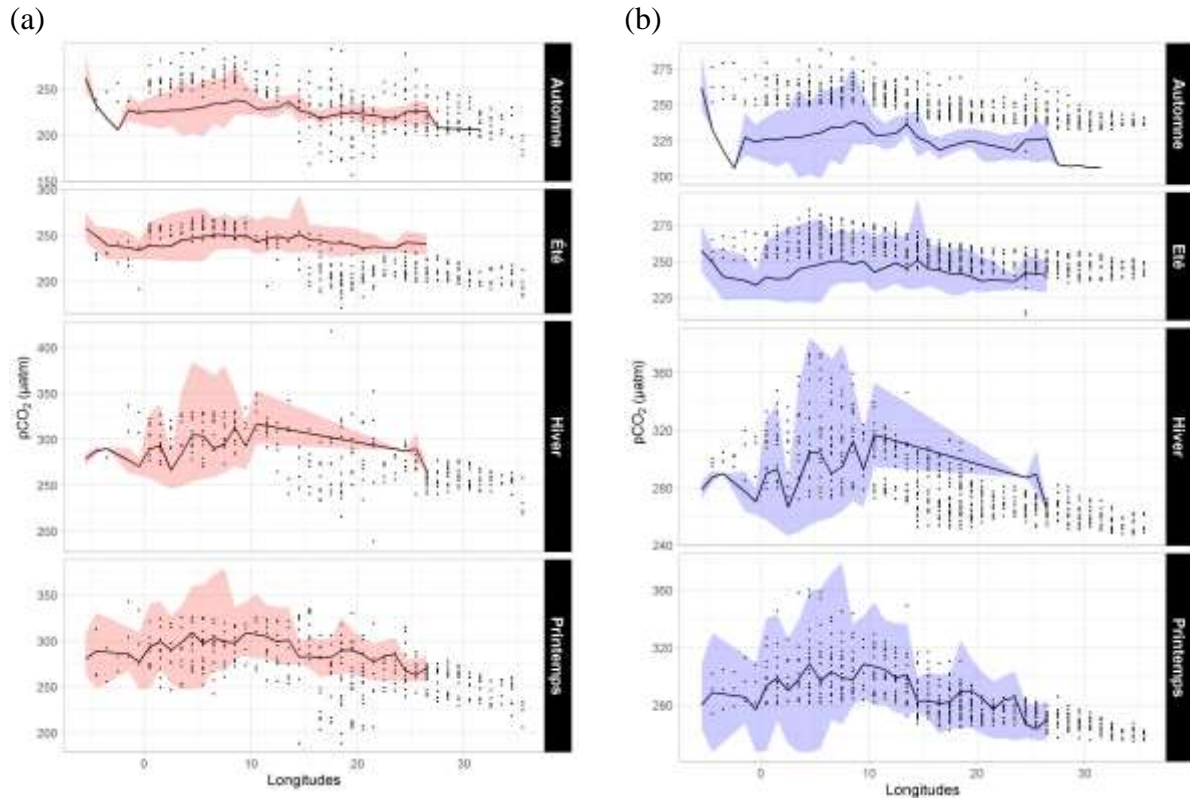
	RMSD ( $\mu\text{atm}$ ) SOCAT 2011- Ce travail	N	RMSD ( $\mu\text{atm}$ ) SOCAT (de 1991 à 2020) - Ce travail	N	RMSD ( $\mu\text{atm}$ ) CMEMS 2011 - Ce travail	N	RMSD ( $\mu\text{atm}$ ) (CMEMS 2011- SOCAT (de 1991 à 2020))	N
<b>Sous bassin</b>								
Alboran	9,1	7	20,3	24	24,6	38	-	-
Algérien	26,2	12	21,6	84	16,1	160	-	-
Liguro-provençal	35,9	12	24,8	142	15,7	177	-	-
Tyrrhénien	24,8	4	19,1	52	12,8	103	-	-
Adriatique	-	-	39,5	8	36,2	52	-	-
Ionien	-	-	32,3	89	37,6	301	-	-
Egée	-	-	19,8	30	18,6	80	-	-
Levantín	-	-	13,2	26	26,1	406	-	-
<b>Saison</b>								
Eté	22,3	11	25,0	140	34,9	318	18,2	239
Automne	32,9	19	27,6	132	24,3	320	27,5	215
Hiver	12,8	5	24,6	43	21,2	302	20,7	73
Printemps	-	-	21,3	140	23,6	377	14,6	196
<b>Total (<math>\mu\text{atm}</math>)</b>	<b>27,7</b>		<b>24,7</b>		<b>26,5</b>		<b>20,9</b>	

Avec, N : nombre de stations utilisées pour le calcul des RMSD.

La Figure 11-(a) montre la distribution en surface des données de  $p\text{CO}_2$  modélisées par rapport à celles mesurées en Méditerranée par saison. On constate que durant le printemps, les valeurs modélisées sont très proches de la réalité sur l'ensemble de la Méditerranée car c'est la saison où les données utilisées pour le calcul de la  $p\text{CO}_2$  ont été récoltées (campagnes océanographiques M84/3 et EF11) ; C'est aussi le cas pour les  $p\text{CO}_2$  modélisées dans la Méditerranée occidentale durant l'été (MOOSE) et l'hiver. Contrairement à cela, les  $p\text{CO}_2$  sont surestimées en automne dans la Méditerranée occidentale, et sous-estimées en été et en hiver dans le bassin oriental. Il est à noter que durant toutes les saisons de l'année, notre modélisation semble sous-estimer les  $p\text{CO}_2$  du sous bassin Ionien et Adriatique.

La Figure 11-(b), à son tour, montre la distribution des données des sorties modèle (CMEMS) par rapport à l'ensemble des données disponibles sur la base de données SOCAT. On remarque que les données CMEMS surestiment la  $p\text{CO}_2$  en automne sur pratiquement

l'ensemble de la mer Méditerranée et la sous-estime en hiver au niveau du bassin oriental. Ainsi, on constate que nos résultats sont dans les mêmes gammes d'erreur que celles du modèle utilisé. De plus, le but de ce mémoire est l'étude de la variabilité saisonnière de la  $pCO_2$ , de ce fait, les erreurs liées à l'estimation de  $pCO_2$  devraient s'annuler.



**Figure 11 : (a) Distribution longitudinale des données de  $pCO_2$  modélisées en surface (points noirs) et de la base de données SOCAT de 1991 à 2020 (ligne noire et intervalle du minimum et maximum en rose) par saison ; et (b) distribution longitudinale des données de  $pCO_2$  du modèle CMEMS (points noirs) et de la base de données SOCAT de 1991 à 2020 (ligne noire et intervalle du minimum et maximum en bleu)**

### 3.8 Calcul des flux de $CO_2$ à l'interface air-mer

Le flux d'échange de  $CO_2$  à l'interface air-mer,  $FCO_2$  ( $mmol.m^{-2}.j^{-1}$ ), est calculé selon l'équation suivante :

$$FCO_2 (mmol.m^{-2}.j^{-1}) = n K \alpha (pCO_2_{oc\acute{e}an} - pCO_2_{atm}) \quad \text{Équation 16}$$

- $n$  : paramètre de conversion d'unité de 0,24 ( $= 24 \times 10^{-5} \times \varphi$ , avec  $\varphi$ : densité de l'eau en  $kg/m^3$ );

- $\alpha$  : Coefficient de solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'océan, donné par l'équation de Weiss (1974)<sup>21</sup> en mol.kg<sup>-1</sup>.atm<sup>-1</sup>;
- $k$  : La vitesse de transfert du gaz à l'interface air-mer (cm/h). Ce paramètre est calculé en fonction de la vitesse du vent ( $V$ ) en m/s, mesurée à 10 m au-dessus du niveau de la mer. Plusieurs formules ont été proposées dans la littérature pour le calcul de ce paramètre dans l'eau de mer. Pour cette étude, l'équation de Wanninkhof (2014) a été considérée :

$$K=0,251V^2. (Sc/660)^{-0.5} \quad \text{Équation 17}$$

Avec  $V$  : Vitesse du vent mesurée à 10 m au-dessus de la surface de la mer (m/s). Les données de vent considérées sont les moyennes mensuelles du produit CCMP-V2 (Cross-Calibrated Multi-Platform) calculées sur une grille de 1° (<http://www.remss.com/measurements/ccmp/>). L'utilisation de ces données est recommandée par Wanninkhof et Triñanes (2017);  $Sc$ , le nombre de Schimdt<sup>22</sup> pour le CO<sub>2</sub> à la température de l'eau ; 660 : le nombre de Schimdt à une température de 20°C et une salinité de 35.

- $pCO_2$  océan et  $pCO_2$  atm ( $\mu\text{atm}$ ) représentent respectivement, la pression partielle du CO<sub>2</sub> dans l'océan (calculée plus haut) et la pression partielle du CO<sub>2</sub> d'une eau qui serait en équilibre avec l'atmosphère. La  $pCO_2$  atm est calculée selon l'Equation suivante :

$$pCO_2^{\text{air}} = xCO_2 \times (p_{\text{atm}} - p_{H_2O}) \quad \text{Équation 18}$$

$p_{\text{atm}}$  est la pression atmosphérique du CO<sub>2</sub> obtenue à partir des données journalières moyennées « NCEP/DOE AMIP-II Reanalysis 2» sur une grille de 2,5° de résolution. Les données proviennent de la NOAA/OAR/ESRL PSD (Kanamitsu *et al.*, 2002) .

$p_{H_2O}$  correspond à la pression de vapeur d'eau, calculée par l'équation proposée par Weiss et Price (1980).

$$\ln p_{H_2O}(\text{atm}) = 24,4543 - 67,4509 \left(\frac{100}{T}\right) - 4,8489 \ln\left(\frac{T}{100}\right) - 0,000544 S \quad \text{Équation 19}$$

(T: température en Kelvin)

<sup>21</sup>  $\ln(\alpha) = A_1 + A_2 \left(\frac{100}{T}\right) + A_3 \ln\left(\frac{T}{100}\right) + S(B_1 + B_2 \left(\frac{T}{100}\right) + B_3 \left(\frac{T}{100}\right)^2)$

$A_1 = -60,2409, A_2 = +93,4517, A_3 = 23,3585, B_1 = 0,023517, B_2 = -0,023656, B_3 = 0,0047036$

<sup>22</sup> Le nombre de Schmidt est défini comme le rapport de la viscosité cinématique de l'eau ( $\nu$ ) et de la diffusion moléculaire du gaz dans l'eau ( $D$ ) :  $Sc = \nu/D$ . Ce rapport dépend de la nature du gaz, de la salinité et de la température.

$Sc = 2116,8 - 136,25 t + 4,7353 t^2 - 0,092307 t^3 + 0,0007555 t^4$  ( $t$  est la température en °C) (Wanninkhof, 2014)

xCO<sub>2</sub> est la fraction molaire sèche du dioxyde de carbone qui est extraite de « World Data Centre for Greenhouse Gases (“WDCGG,” 2018)<sup>23</sup>.

Le Tableau 9 résume les valeurs de la pression atmosphérique considérée pour l’année 2011. Ces valeurs représentent les moyennes mensuelles de quatre stations de mesure du CO<sub>2</sub> pour la Méditerranée occidentale (Monte Cimone- Italie, Puy du Dôme-France, Assekrem-Algérie, Begure-Espagne) et de trois stations pour la Méditerranée orientale (Sede Boker- Israël, Cairo- Egypte, Lampedusa- Italie). Le Tableau 10 montre la localisation et l’altitude d’échantillonnage de chaque station.

**Tableau 9 : Moyennes mensuelles de la fraction molaire du CO<sub>2</sub> atmosphérique pour l’année 2011 (en ppm)**

Bassin	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12
<b>M. Oc</b>	396,6	395,7	398,5	395,2	391,9	391,7	389	387,9	389	389,7	392,6	396
<b>M. Or</b>	408,8	404,8	405,5	408,9	406,0	388,4	366,9	376,3	375,4	381,9	394,4	397,7

Ces valeurs devraient bien représenter les valeurs de pCO<sub>2</sub> de l’air rencontrées en Méditerranée occidentale et orientale en raison de la rapidité du mélange de l’atmosphère.

**Tableau 10 : Stations de mesure du CO<sub>2</sub> atmosphérique sélectionnées pour la Méditerranée**

Bassin	Stations de mesure_code_pays	Localisation (lat./long.)	Altitude d’échantillonnage (m)
<b>occidental</b>	Monte Cimone_ CMN_Italie	44,16°N/10,68°E	2177
	Puy du dome_ PUY_France	45,77°N/2,96°E	1475
	Assekrem_ASK_Algérie	23,26°N/5,63°E	2715
	Begure_BGU_Espagne	41,97°N/3,23°E	13
<b>oriental</b>	Sede Boker_WIS_Israel	31,13 N/34,88 E	2925
	Cairo_CAI_Egypte	30,08°N/31,28°E	35
	Lampedusa_LMP_Italie	35.51°N/12.63°E	45

Le flux annuel de CO<sub>2</sub> à l’interface air-mer, FCO<sub>2</sub> (molC/an), est calculé selon l’équation suivante :

$$Flux_{annuel} \left( \frac{molC}{an} \right) = \sum_{mois=1}^{mois=12} Flux_{mensuel} \left( \frac{molC}{mois} \right) \quad \text{Équation 20}$$

Avec :

$$Flux_{mensuel} \left( \frac{molC}{mois} \right) = Flux_{mensuel} \left( \frac{mmol}{m^2 \times j} \right) \times Surface_{grille} (m^2) \times Nombre\ de\ jours_{mois} \times 10^{-3} \quad \text{Équation 21}$$

<sup>23</sup> <https://gaw.kishou.go.jp/>

# **4 Résultats et discussion**

## 4 Résultats et discussion

### 4.1 Paramètres physiques

Avant d'étudier la distribution des pCO<sub>2</sub> de l'année 2011, une étude hydrologique s'avère nécessaire afin de comprendre les variations saisonnières de la température et de la salinité de surface de la Méditerranée, qui régissent beaucoup d'autres facteurs géochimiques.

Les variations de ces paramètres sont illustrées dans les Tableau 11, Figure 12 et Figure 13.

**Tableau 11 : Valeurs moyennes des Températures et Salinités pour chaque sous bassin de la Méditerranée et pour chaque saison**

S.B	Saison	Température (°C)	Salinité	
Méditerranée occidentale	Alboran	Automne	21,6 ±2,2	36,8 ±0,3
		Printemps	17,2 ±1,5	36,8 ±0,4
		Eté	23,7 ±1,5	36,7 ±0,2
		Hiver	16,1 ±0,9	36,8 ±0,4
	Algérien	Automne	22,7 ±2,5	37,5 ±0,3
		Printemps	16,8 ±2,0	37,3 ±0,2
		Eté	24,6 ± 1,3	37,3 ±0,3
		Hiver	15,5 ±1,3	37,4 ±0,2
	Liguro-provençal	Automne	21,6 ±2,7	38,0 ±0,2
		Printemps	16,2 ±2,4	38,0 ±0,4
		Eté	23,3 ±1,8	37,9 ±0,2
		Hiver	14,2 ±1,4	38,1 ±0,2
	Tyrrhénien	Automne	22,4 ±2,8	38,1 ±0,2
		Printemps	16,4 ±2,0	37,8 ±0,3
		Eté	25,0 ±1,8	37,9 ±0,3
		Hiver	15,2 ±1,5	38,0 ±0,3
Méditerranée orientale	Adriatique	Automne	21,3 ±3,5	38,5 ±0,5
		Printemps	15,9 ±2,4	38,5 ±0,3
		Eté	25,4 ±1,1	38,4 ±0,3
		Hiver	14,2 ±1,4	38,6 ±0,2
	Egée	Automne	21,2 ±2,7	38,7 ±0,7
		Printemps	16,9 ±1,4	38,9 ±0,7
		Eté	23,8 ±1,2	38,7 ±1,0
		Hiver	16,9 ±0,9	39,0 ±0,4
	Ionien	Automne	23,6 ±2,9	38,6 ±0,4
		Printemps	17,4 ±1,7	38,4 ±0,4
		Eté	25,6 ±1,7	38,5 ±0,5
		Hiver	17,2 ±1,5	38,5 ±0,3
	Levantins	Automne	24,2 ±2,7	39,3 ±0,2
		Printemps	18,5±1,6	39,0 ±0,2
		Eté	25,6 ±1,6	39,2 ±0,2
		Hiver	18,2 ±1,1	39,1 ±0,2

### 4.1.1 La température

Selon le Tableau 11 et la Figure 12, on constate que les plus grandes variations de la température sont des variations temporelles et non pas des variations spatiales. La température annuelle de la Méditerranée varie de  $11,26 \pm 5,02^\circ \text{C}$  (Adriatique) à  $29,40 \pm 3,78^\circ \text{C}$  (Levantin).

Les maxima de température sont atteints en été dans la Méditerranée orientale avec des températures plus élevées dans les sous bassins Ionien et Levantin ( $25,6 \pm 1,7^\circ \text{C}$  et  $25,6 \pm 1,6^\circ \text{C}$ , respectivement); et les minima sont enregistrés dans le bassin occidental et plus particulièrement dans le Liguro-provençal ( $23,3 \pm 1,8^\circ \text{C}$ ), ainsi que dans l'Alboran ( $23,7 \pm 1,5^\circ \text{C}$ ) en raison de la pénétration des eaux Atlantiques plus froides. Les températures commencent à baisser en automne pour atteindre leur minimum en hiver.

En hiver, les températures les plus basses sont enregistrées dans le Liguro-provençal et l'Adriatique ( $14,2 \pm 1,4^\circ \text{C}$ ); dans le premier, le refroidissement des eaux est dû aux deux vents froids caractéristiques de la région en cette saison (le Mistral et la Tramontane) qui sont responsables du phénomène de formation des eaux profondes dans la Méditerranée occidentale, et le deuxième représente la principale zone de formation des eaux profondes de la Méditerranée orientale (EMDW) (Roether *et al.*, 1996). Le reste des sous bassins est caractérisé par des températures entre  $15,2 \pm 1,5^\circ \text{C}$  (Tyrrhénien) et  $18,2 \pm 1,1^\circ \text{C}$  (Levantin).

Au printemps les températures restent relativement froides dans l'ensemble de la Méditerranée occidentale (entre  $16,2$  et  $17,5^\circ \text{C}$ ), ainsi que dans l'Adriatique qui présente la température la plus basse de cette saison ( $15,9 \pm 2,4^\circ \text{C}$ ). Le reste des sous bassins de la Méditerranée orientale sont plus chauds, où les températures peuvent atteindre  $18,5^\circ \text{C}$  (dans le Levantin).

Les variations mensuelles de la température de la Méditerranée sont illustrées sur la Figure A1 en Annexe 3.

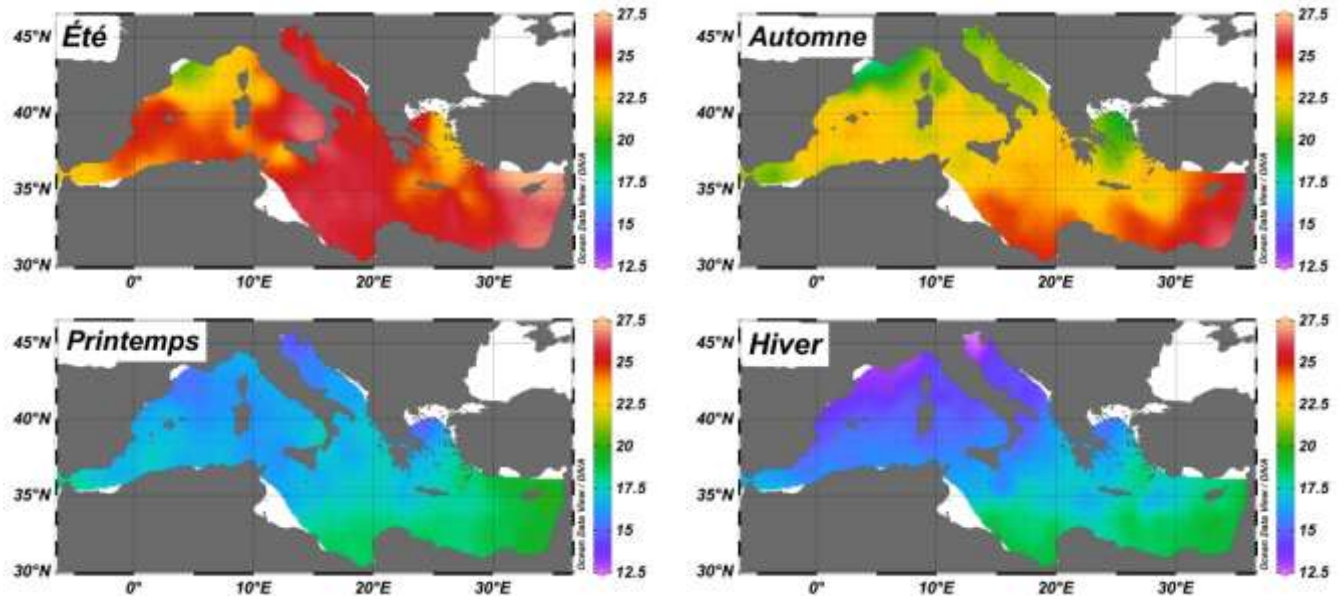


Figure 12 : Climatologie saisonnière de la température durant l'année 2011

#### 4.1.2 La salinité

Contrairement à la température, les plus grandes variations de la salinité sont plutôt spatiales (les variations saisonnières de la salinité sont très faibles, de l'ordre de 0,1). Les salinités de la Méditerranée augmentent en allant vers l'est suivant le gradient d'évaporation. Elles varient de  $35,91 \pm 0,25$  à  $39,67 \pm 0,23$  (ces valeurs appartiennent aux sous bassins Alboran et Levantin, respectivement).

Dans la Méditerranée occidentale, les variations spatiales de la salinité dépendent de la pénétration des eaux atlantiques moins salées et de la circulation cyclonique de surface. Au niveau de ce bassin, les salinités augmentent en allant vers le nord : les plus faibles sont localisées dans l'Alboran ( $\sim 36,8$ ), elles augmentent par la suite dans l'Algérien (37,4) pour atteindre leur maximum dans le Tyrrhénien et le Liguro-provençal (38). Il est important de noter que l'activité à méso-échelle de la partie sud du bassin occidental est encore visible malgré les moyennes mensuelles puis saisonnières calculées. Cette partie est connue pour sa faible variabilité saisonnière (Millot, 1987). Une légère diminution des salinités au printemps est notée dans le golfe du Lion, probablement en relation avec une augmentation du débit du Rhône en cette période de l'année.

Dans le bassin oriental, les gradients de salinité suivent également la circulation cyclonique des eaux : les salinités les plus faibles sont enregistrées dans l'Ionien et l'Adriatique (38,5) puis elles augmentent un peu dans l'Egée (38,8) pour atteindre le maximum de toute la

Méditerranée dans le sous bassin Levantin (39,1) qui contient les eaux de surface les plus anciennes de la Méditerranée.

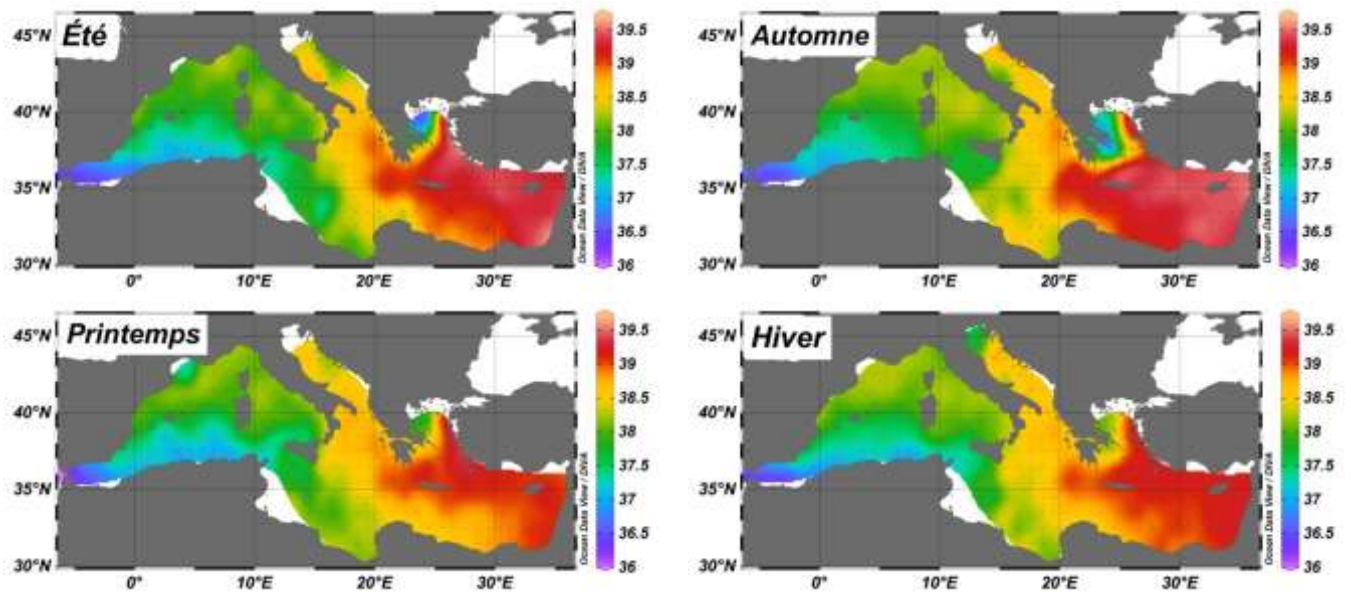


Figure 13 : Climatologie saisonnière de la salinité durant l'année 2011

## 4.2 Paramètres biogéochimiques

Afin de mieux comprendre les processus biologiques régissant la géochimie de la Méditerranée, deux paramètres intrinsèquement liés à la biologie ont été étudiés en surface, qui sont : l'UAO et la concentration de la chlorophylle.

Les variations de ces deux paramètres sont illustrées dans le Tableau 12, la Figure 14 et la Figure 16.

**Tableau 12 : Valeurs moyennes des concentrations d'UAO et de chlorophylle pour chaque sous bassin de la Méditerranée et pour chaque saison**

	SB	Saison	UAO ( $\mu\text{mol/kg}$ )	Chlorophylle ( $\text{mg/m}^3$ )
Méditerranée occidentale	Alboran	Automne	$-5,0 \pm 6,3$	$0,239 \pm 0,116$
		Printemps	$-7,1 \pm 7,2$	$0,303 \pm 0,155$
		Eté	$-6,4 \pm 9,3$	$0,153 \pm 0,024$
		Hiver	$1,1 \pm 5,4$	$0,523 \pm 0,177$
	Algérien	Automne	$-0,7 \pm 9,1$	$0,145 \pm 0,044$
		Printemps	$0,0 \pm 15,8$	$0,208 \pm 0,097$
		Eté	$-6,1 \pm 8,4$	$0,107 \pm 0,019$
		Hiver	$-3,0 \pm 6,8$	$0,402 \pm 0,143$
	Liguro-provençal	Automne	$1,5 \pm 9,2$	$0,154 \pm 0,041$
		Printemps	$1,0 \pm 13,5$	$0,453 \pm 0,345$
		Eté	$-5,6 \pm 8,3$	$0,123 \pm 0,028$
		Hiver	$3,5 \pm 11,6$	$0,373 \pm 0,108$
	Tyrrhénien	Automne	$0,5 \pm 9,8$	$0,142 \pm 0,038$
		Printemps	$-4,2 \pm 10,8$	$0,206 \pm 0,086$
		Eté	$-3,7 \pm 8,5$	$0,105 \pm 0,027$
		Hiver	$1,2 \pm 14,8$	$0,334 \pm 0,100$
Méditerranée Orientale	Adriatique	Automne	$-0,9 \pm 10,2$	$0,206 \pm 0,086$
		Printemps	$-6,7 \pm 10,3$	$0,245 \pm 0,088$
		Eté	$-12,0 \pm 11,5$	$0,153 \pm 0,066$
		Hiver	$11,3 \pm 8,1$	$0,393 \pm 0,127$
	Egée	Automne	$-5,1 \pm 4,1$	$0,149 \pm 0,043$
		Printemps	$-4,1 \pm 6,4$	$0,198 \pm 0,105$
		Eté	$-6,1 \pm 5,0$	$0,107 \pm 0,040$
		Hiver	$-4,4 \pm 9,4$	$0,221 \pm 0,061$
	Ionien	Automne	$-8,2 \pm 12,0$	$0,110 \pm 0,035$
		Printemps	$0,1 \pm 8,7$	$0,142 \pm 0,058$
		Eté	$-6,4 \pm 6,4$	$0,076 \pm 0,019$
		Hiver	$-1,7 \pm 11,3$	$0,195 \pm 0,069$
	Levantín	Automne	$-9,4 \pm 16,3$	$0,089 \pm 0,025$
		Printemps	$-7,1 \pm 16,3$	$0,111 \pm 0,036$
		Eté	$-5,3 \pm 13,6$	$0,062 \pm 0,013$
		Hiver	$-3,2 \pm 19,3$	$0,155 \pm 0,026$

### 4.2.1 Utilisation Apparente de l'Oxygène (UAO)

Les concentrations de l'UAO révèlent que, d'une manière générale, les eaux de surface de la Méditerranée sont proches de l'équilibre avec l'atmosphère avec une légère sursaturation en oxygène (Figure 14). Les sursaturations maximales sont notées en été dans la majorité des sous bassins : Algérien, Liguro provençal, Adriatique et Egée ( $-6,4 \pm 9,3$  ;  $-5,6 \pm 8,3$  ;  $-12,0 \pm 11,5$  ;  $-6,1 \pm 5,0$ , respectivement) ; Tandis que les sursaturations maximales de l'Alboran et du Tyrrhénien sont au printemps ( $-7,1 \pm 7,2$  ;  $-4,2 \pm 10,8$ , respectivement) et celles de l'Ionien et le Levantin sont en automne ( $-8,2 \pm 12,0$  ;  $-9,4 \pm 16,3$ , respectivement). On remarque qu'en hiver, il y a une sous-saturation en oxygène dans l'Alboran, le Tyrrhénien et l'Adriatique ( $1,1 \pm 5,4 \mu\text{mol/kg}$  et  $1,2 \pm 14,8 \mu\text{mol/kg}$  et  $11,3 \pm 8,1$  respectivement). Dans le reste des saisons, la sursaturation persiste pour tous les sous bassins sauf dans le Liguro-provençal où une légère sous-saturation en oxygène est observée. Les sursaturations sont le résultat de l'effet combiné des échanges air-mer et de la photosynthèse, alors que les sous-saturations résultent probablement d'une faible activité photosynthétique ou de phénomènes locaux de remontée d'eaux profondes, riches en sels nutritifs et moins oxygénées (cas du sous bassin Liguro-provençal en hiver). Dans le bassin occidental, la distribution de l'oxygène semble être affectée par l'activité à méso-échelle dans la partie Sud du bassin, et par le brassage vertical dans la partie Nord. Le courant Nord est connu pour présenter une nette variabilité saisonnière (Millot, 1987). Ce dernier devient particulièrement instable en hiver et génère des turbulences qui gagnent l'ensemble du bassin. Hainbucher *et al.* (2015) ont également mis l'accent sur la grande variabilité spatiale des gyres et tourbillons de la Méditerranée.

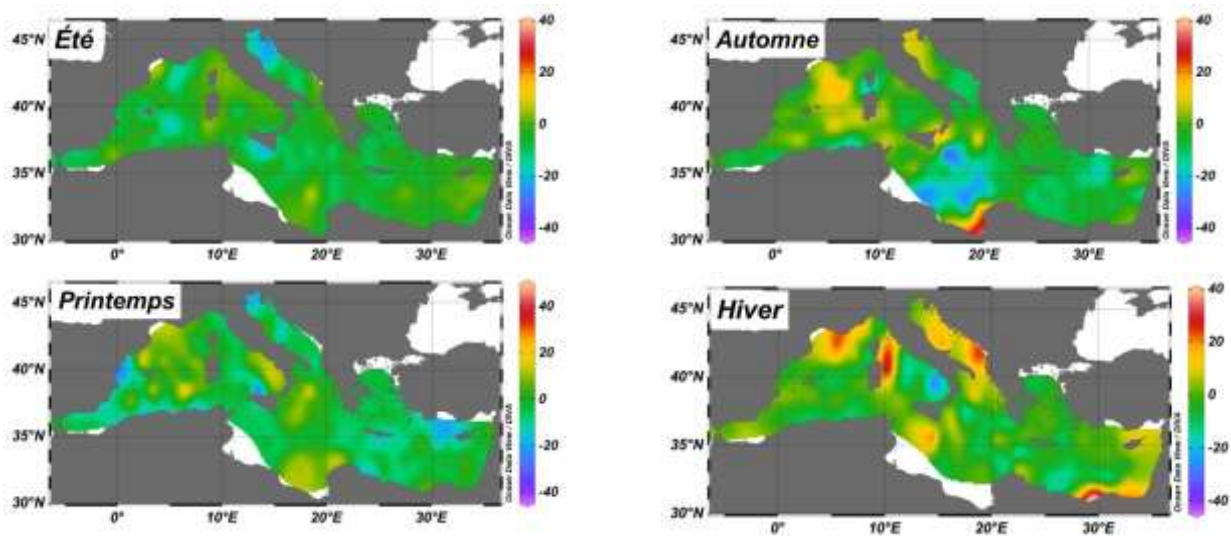


Figure 14 : Climatologie saisonnière de l'UAO durant l'année 2011

### 4.2.2 La chlorophylle

En observant la Figure 15 et la Figure 16, on remarque que les eaux méditerranéennes présentent un gradient décroissant de chlorophylle en se dirigeant d'ouest en est. Cette tendance est expliquée par le gradient croissant de l'oligotrophie en Méditerranée en allant vers l'est. Ce gradient est également fortement affecté par la circulation thermohaline. Plusieurs auteurs ont rapporté des constats similaires (Álvarez *et al.*, 2014; Cossarini *et al.*, 2015; Schneider *et al.*, 2007; Touratier et Goyet, 2011).

Les concentrations maximales sont observées au printemps dans le sous bassin Liguro-provençal où la concentration de chlorophylle peut atteindre  $1,295 \text{ mg/m}^3$  à cause du bloom printanier caractérisant la région et qui résulte du brassage vertical des eaux apportant des eaux profondes riches en nutriments. Pour les autres sous bassins, le maximum de chlorophylle est observé en hiver, plus particulièrement dans l'Alboran et l'Algérien où les valeurs maximales sont de  $0,933 \text{ mg/m}^3$  et  $0,756 \text{ mg/m}^3$ , respectivement. Cette importante production primaire est liée à la richesse des eaux Atlantiques en sels nutritifs par rapport à celles de la Méditerranée, comme spécifié par D'Ortenzio et Ribera d'Alcala (2009). Le nord de l'Adriatique aussi montre des concentrations élevées. Selon Kessouri (2015), cette production est due à une dynamique verticale intense (la convection profonde) qui entraîne un enrichissement des eaux de surface en sels nutritifs.

La partie sud de la Méditerranée orientale est caractérisée par une faible efflorescence et par de grandes profondeurs de nutriclines<sup>24</sup> (Kessouri, 2015). Le sous bassin Levantin présente, les plus faibles concentrations qui peuvent atteindre moins de  $0,5 \text{ mg/m}^3$  (la valeur minimale de chlorophylle de la Méditerranée qui est égale à  $0,043 \text{ mg/m}^3$  est enregistrée au Levantin) car les eaux sont dépourvues de sels nutritifs.

A part le bassin Liguro-provençal, le pic de chlorophylle se produit en hiver pour tous les sous bassins dû au brassage des eaux à cette saison favorisant la remontée des nutriments.

---

<sup>24</sup> Une nutricline désigne une couche de forte variation de la teneur de la mer en nutriments (diminution brutale)

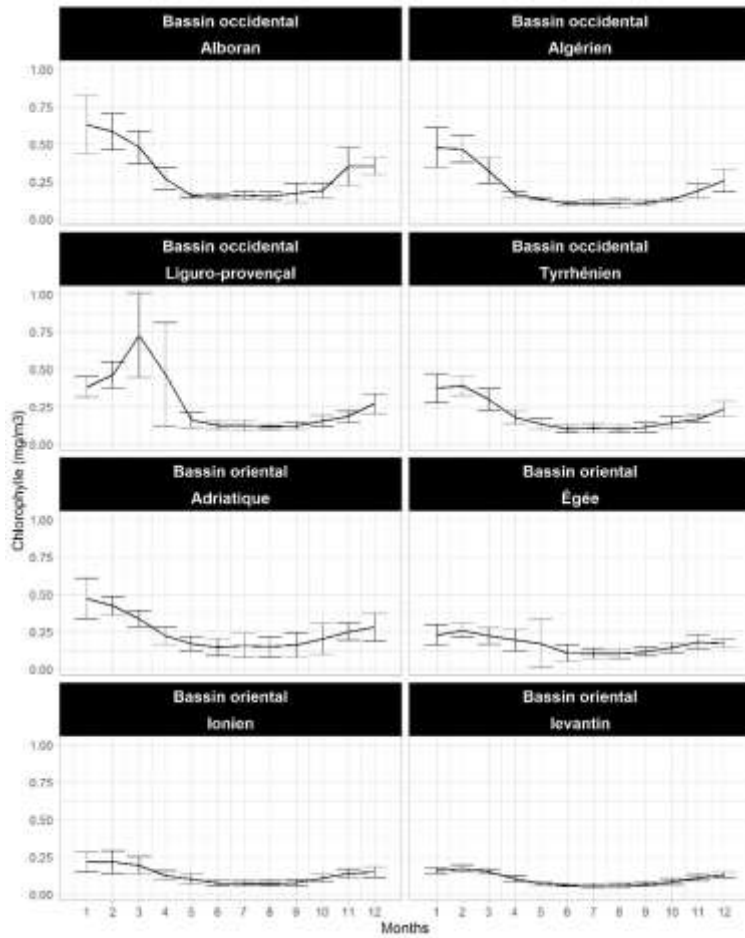


Figure 15 : Variations mensuelles de la chlorophylle des huit sous bassins de la Méditerranée

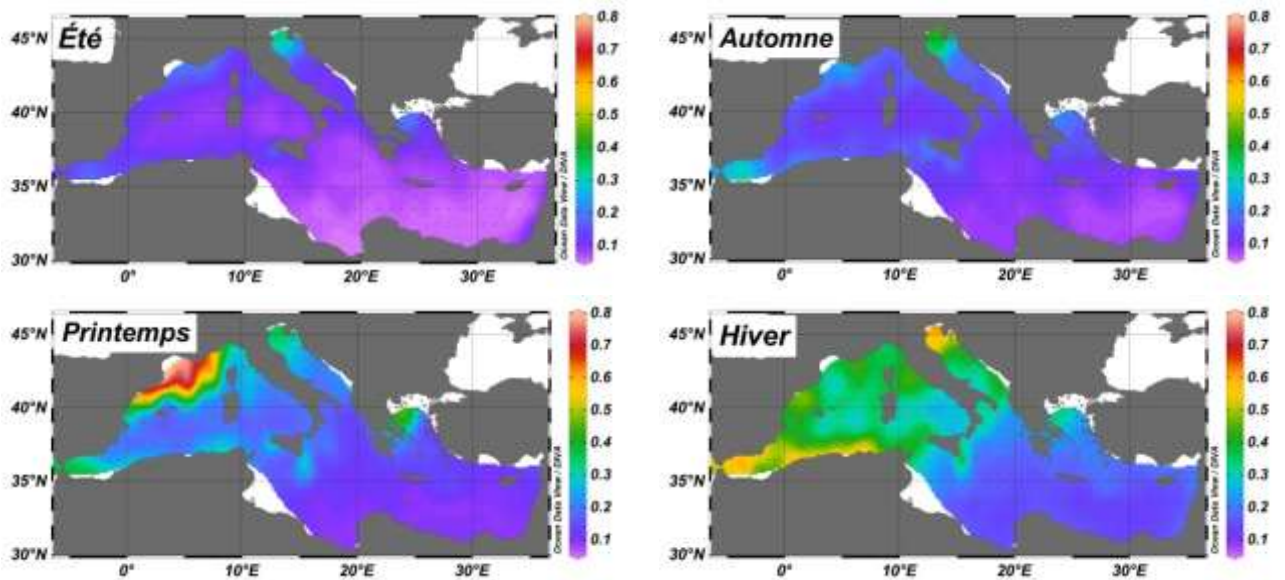


Figure 16 : Climatologie saisonnière de la chlorophylle durant l'année 2011

### 4.3 Paramètres du système des carbonates

La reconstitution des  $p\text{CO}_2$  passe d'abord par la reconstitution de l'AT et du  $\text{TCO}_2$  de la Méditerranée. Cette dernière présente une très bonne corrélation entre les paramètres du système des carbonates et la température, salinité et UAO.

Les distributions horizontales saisonnières de l'AT et du  $\text{TCO}_2$  sont illustrées sur la Figure 17 et la Figure 18. Les variations mensuelles de ces paramètres sont illustrées dans la Figure A1 dans l'Annexe 3. D'une manière générale, l'AT et le  $\text{TCO}_2$  présentent une faible variabilité saisonnière moyenne. Les concentrations sont minimales en été et atteignent leur maximum durant l'hiver (Tableau 13). Ce cycle semble régi principalement par les processus physiques, notamment le mélange vertical. Le refroidissement des eaux de surface durant l'hiver augmente la densité des eaux et favorise le mélange avec les eaux profondes enrichies en AT et  $\text{TCO}_2$  à partir de la reminéralisation de la matière organique et la dissolution des  $\text{CaCO}_3$ .

**Tableau 13 : Variations saisonnières de l'AT et du  $\text{TCO}_2$  en Méditerranée durant l'année 2011**

Saison	AT ( $\mu\text{mol/kg}$ )	$\text{TCO}_2$ ( $\mu\text{mol/kg}$ )
Automne	2551±50	2210±39
Printemps	2554±54	2238±41
Eté	2534±50	2189±37
Hiver	2563 ±52	2249 ±36,02

#### 4.3.1 L'Alcalinité totale (AT)

Dans notre zone d'étude, ce paramètre varie de 2306 à 2640  $\mu\text{mol/kg}$ . Les concentrations d'alcalinité présentent un gradient croissant vers l'est et le nord de la Méditerranée. Cette distribution spatiale est principalement régie par le gradient d'évaporation des eaux de la Méditerranée et suit donc étroitement la distribution spatiale de la salinité ainsi que la circulation des eaux de surface dans les deux bassins occidental et oriental. On remarque que le levantin montre les concentrations les plus élevées durant pratiquement toutes les saisons. Selon Wimart-Rousseau, (2021), dans le Nord-Ouest de ce sous bassin, une augmentation du contenu en AT semble affecter l'évolution à long terme des propriétés du système des carbonates au cours des 20 dernières années.

La variabilité saisonnière de l'AT est élevée dans les sous bassins de la Méditerranée orientale où elle peut atteindre les 93  $\mu\text{mol/kg}$  dans l'Adriatique et 60  $\mu\text{mol/kg}$  dans l'ionien.

En revanche ces variations sont relativement inexistantes pour le sous bassin Alboran, probablement en raison des apports relativement constants d'eaux atlantiques.

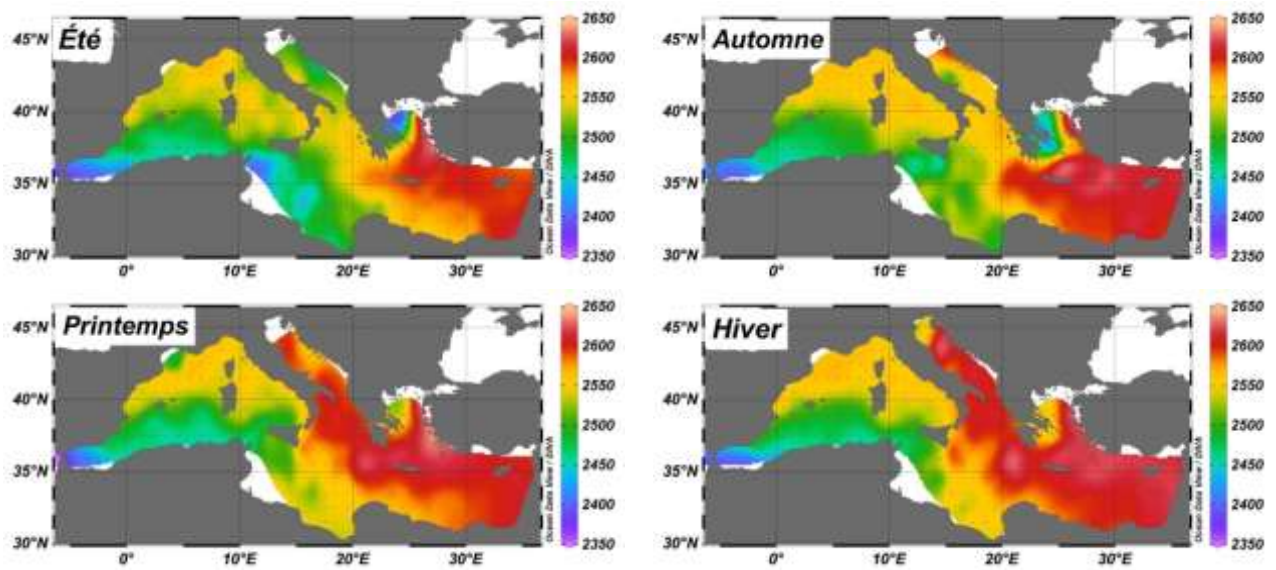


Figure 17 : Distribution saisonnière de l'AT en surface de la Méditerranée durant l'année 2011

### 4.3.2 Le Carbone inorganique total (TCO<sub>2</sub>)

La gamme de concentration du carbone total de la Méditerranée varie de 2025 à 2371  $\mu\text{mol/kg}$ . La variabilité saisonnière de ce paramètre est plus significative que celle de l'AT avec en moyenne dans le bassin occidental : 66, 14, 22 et 39  $\mu\text{mol/kg}$  pour l'Alboran, l'Algérien, le Liguro-provençal et le Tyrrhénien, respectivement. L'Alboran étant le portail de la Méditerranée vers l'océan Atlantique, beaucoup d'échanges latéraux de carbone s'y produisent avec une activité photosynthétique variable et des eaux relativement enrichies en nutriments, ce qui pourrait expliquer sa plus grande variabilité saisonnière (Aït-Ameur et Goyet, 2006; Huertas *et al.*, 2009; Malanotte-Rizzoli *et al.*, 2014).

La variabilité saisonnière du bassin oriental est plus marquée que celle du bassin occidental : Elle dépasse les 60  $\mu\text{mol/kg}$  pour tous les sous bassins et atteint 114  $\mu\text{mol/kg}$  dans l'Adriatique. Ce dernier, en plus de recevoir les apports du fleuve Pô, est le siège d'une activité photosynthétique importante.

On constate également une diminution du TCO<sub>2</sub> (et de AT aussi) au niveau du Golfe du Lion au printemps, probablement en raison des apports du Rhône dont l'effet reste confiné à cette zone (Cossarini *et al.*, 2015; Gemayel *et al.*, 2015). Ceci est confirmé par les faibles salinités enregistrées à ce niveau (~35.5).

Un calcul de contribution a été réalisé afin de déterminer l'importance relative des variables utilisées pour la prédiction des concentrations du TCO<sub>2</sub> (qui sont T, S, UAO) ; les résultats sont exposés dans le Tableau 14. On constate que la contribution physique (qui implique la

somme des contributions des paramètres T et S) dans la variabilité de ce paramètre l'emporte clairement sur la contribution biologique avec une moyenne de 72,5% et 27,5 %, respectivement. Ces résultats sont proches de ceux de Lovato et Vichi (2015) (75,6 % et 21 %, respectivement) et de (Taillandier *et al.*, 2012) (65–85 % et 21–29 %, respectivement). On remarque également que la contribution de la biologie dans le bassin oriental est beaucoup plus élevée que celle de la Méditerranée occidentale (36,7 % et 18,4 %, respectivement), le Tyrrhénien présente le pourcentage le plus faible (6,1 %) contrairement aux sous bassins Levantin et Egée qui ont une contribution de 39 %.

**Tableau 14 : Importance relative des variables utilisées dans l'explication de la variabilité du TCO<sub>2</sub>**

Bassin	sous bassin	Contribution de la physique		Contribution de la biologie
		Température	Salinité	UAO
Occidental	Alboran	16,8 %	56,7 %	26,5 %
	Total : 73,5 %			
	Algérien	7,1 %	71,1 %	21,8 %
	Total : 78,2 %			
	Liguro-provençal	32,2 %	48,5 %	19,2 %
Total : 80,8 %				
Tyrrhénien	42,1 %	51,8 %	6,1 %	
Total : 93,9 %				
Moyenne		81,6 %		18,4 %
Oriental	Ionien et Adriatique	22,4 %	43,4 %	34,2 %
	Total : 65,8 %			
	Levantin et Egée	15,2 %	45,7 %	39,1 %
Total : 60,9 %				
Moyenne		63,35 %		36,65 %
Moyenne totale		72,5 %		27,5 %

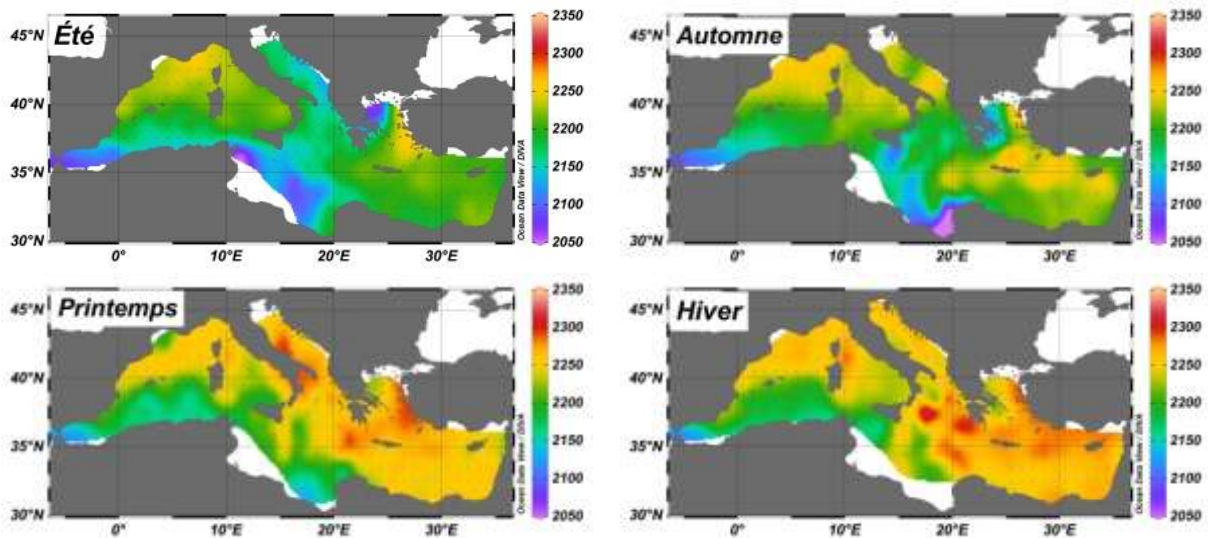


Figure 18 : Distribution saisonnière du TCO<sub>2</sub> en surface de la Méditerranée durant l’année 2011

#### 4.4 Variabilité saisonnière de la pCO<sub>2</sub>

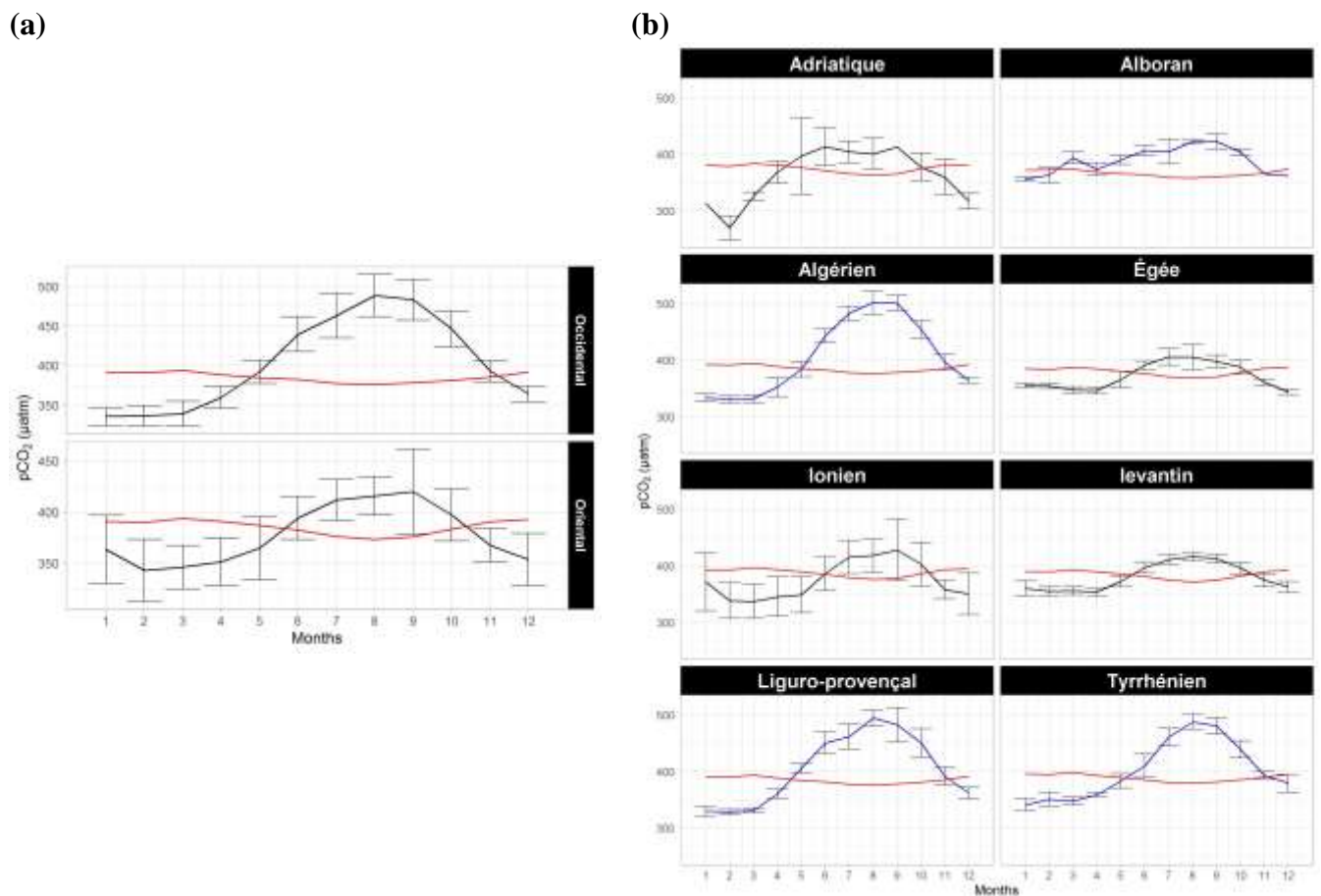
La pCO<sub>2</sub> de la Méditerranée est caractérisée par un cycle saisonnier très marqué avec un minimum en hiver ( $349 \pm 27 \mu\text{atm}$ ) et un maximum en été ( $428 \pm 37 \mu\text{atm}$ ) (Figure 19 et Tableau 15). Cette amplitude importante des variations saisonnières a été observée par plusieurs auteurs durant les mêmes saisons (Bégovic et Copin-Montégut, 2002; D’Ortenzio *et al.*, 2008; Merlivat *et al.*, 2018; Taillandier *et al.*, 2012). Entre 1995 et 1997, Hood et Merlivat (2001) ont constaté que le nord-ouest de la Méditerranée a plutôt présenté un minimum durant le printemps. La Méditerranée est un puits de CO<sub>2</sub> en hiver et au printemps (entre novembre et mai) et devient une source importante le reste de l’année (en été et en automne) avec un pic entre août et septembre. Ces fluctuations sont principalement la conséquence directe de l’effet de la température. Le cycle saisonnier de la température (voir variations mensuelles de la température illustrées dans la Figure A1, Annexe 3) montre une bonne corrélation avec celui de la pCO<sub>2</sub> ( $R=0,75$ ), tel qu’observé par d’autres auteurs (e.g., D’Ortenzio *et al.*, 2008; Louanchi *et al.*, 2009).

Tableau 15 : Variations saisonnières de pCO<sub>2</sub> en Méditerranée durant l’année 2011

Saison	N	pCO <sub>2</sub>	sd <sup>25</sup>
Automne	323	413	44
Printemps	380	357	27
Eté	320	428	37
Hiver	305	349	27

<sup>25</sup> sd (Standard Deviation) c’est l’écart type, il désigne une mesure de la dispersion des valeurs d’un échantillon statistique ou d’une distribution de probabilité. Il est défini comme la racine carrée de la variance.

Les pCO<sub>2</sub> moyennes présentent les valeurs les plus importantes dans les sous bassins de la Méditerranée occidentale (gamme de variation = [314 ; 529 μatm]) et plus particulièrement dans l'Algérien et le Tyrrhénien (405 ± 65 et 403 ± 56 μatm, respectivement) puis viennent les sous bassins Liguro-provençal et alboran (395 ± 60 et 393 ± 23 μatm, respectivement). Tandis que la Méditerranée orientale (gamme de variation = [240 ; 525 μatm]) présente des pCO<sub>2</sub> moyennes beaucoup plus faibles pouvant atteindre 360 ± 55 dans l'Adriatique (Figure 19-b). Les sous bassins de la Méditerranée orientale sont sous saturés en CO<sub>2</sub> pour une période beaucoup plus longue de l'année que celle de la Méditerranée occidentale (Novembre–Juin et Novembre–Avril). La pCO<sub>2</sub> du sous bassin Alboran se démarque par une allure particulière avec une sursaturation durant presque toutes l'année.

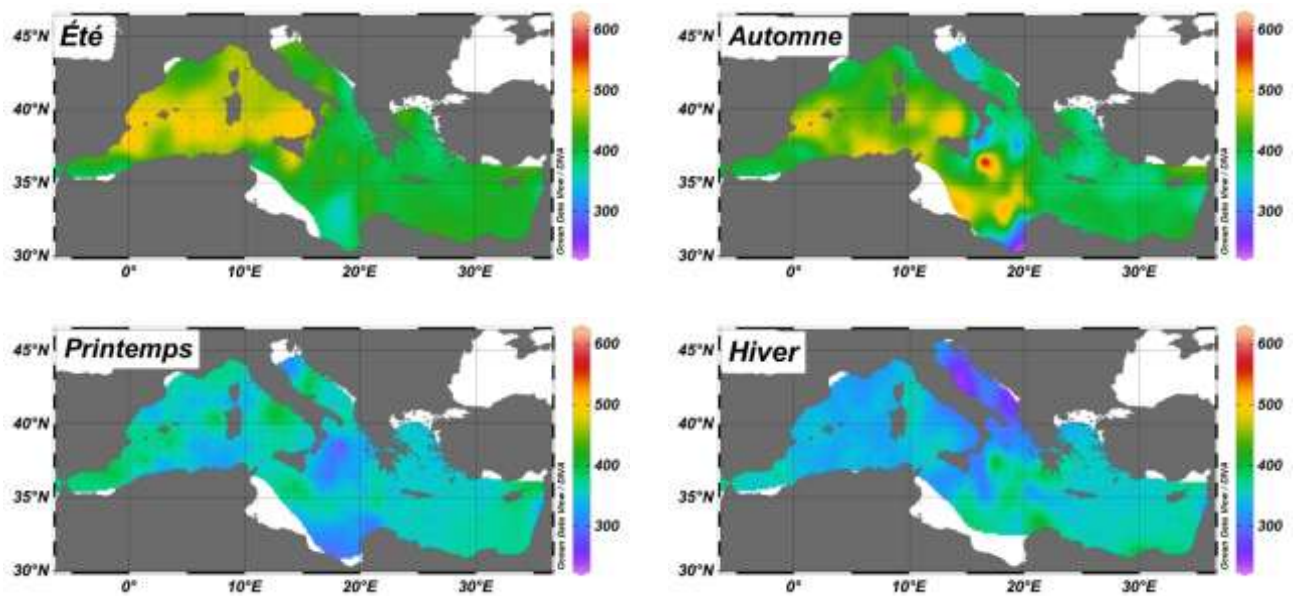


**Figure 19 : Variations mensuelles de pCO<sub>2</sub> par (a) bassins et (b) sous bassins de la Méditerranée (orientale en noir et occidentale en bleu) durant l'année 2011. La ligne rouge correspond à la pCO<sub>2</sub> atmosphérique**

La Figure 20 montre que les pCO<sub>2</sub> sont élevées en été et automne (maximum égale à 529 ± 37 et 525 ± 44, respectivement), et faibles en hiver et printemps (minimum égale à 240 ± 27 et 246 ± 27, respectivement).

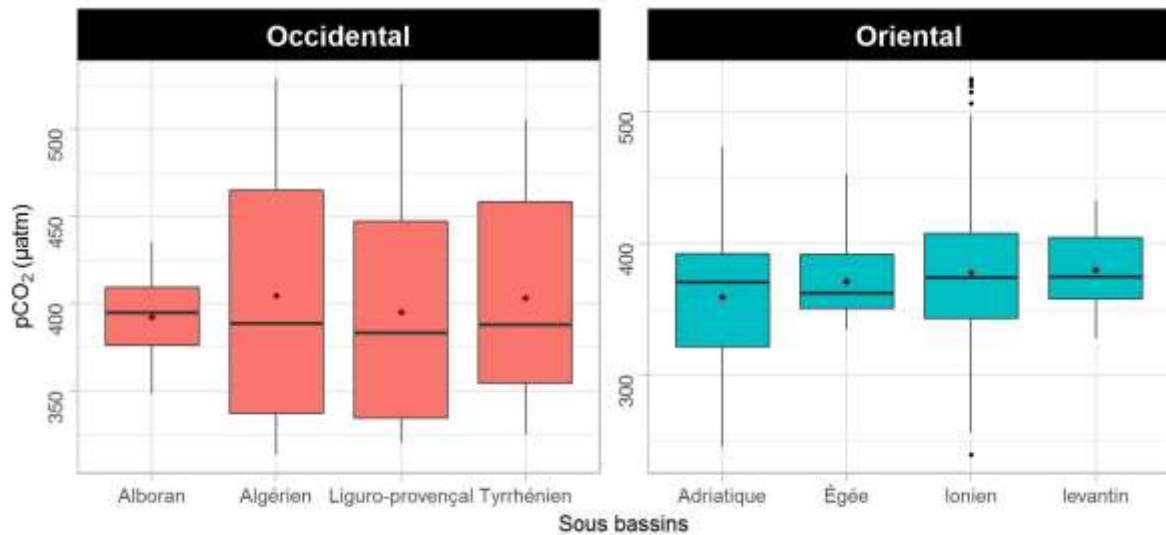
Au niveau du bassin occidental, les concentrations les plus importantes sont toujours situées sur une ceinture centrale couvrant la zone des Baléares, le centre du sous bassin Algérien et le sud du Tyrrhénien ; C'est les zones les plus chaudes (Figure 12) ce qui montre, une fois de plus, que la  $p\text{CO}_2$  dépend fortement de la température. Selon Migon *et al.* (2021), une augmentation de la SST de  $12^\circ\text{C}$  entre l'hiver et l'été peut entraîner une augmentation de la  $p\text{CO}_2$  de  $200 \mu\text{atm}$ .

Le gradient croissant et permanent d'ouest en est, observé par plusieurs auteurs (D'Ortenzio *et al.*, 2008; Gemayel, 2015; Taillandier *et al.*, 2012), n'est pas présent dans notre étude ou est du moins, moins marqué en fonction des saisons. Au niveau du bassin oriental, l'Adriatique est le sous bassin contenant les concentrations les plus faibles en hiver (la moyenne saisonnière dans ce sous bassin est égale à  $287 \pm 30 \mu\text{atm}$ ) probablement en raison des faibles températures observées durant cette saison et qui en font une zone propice au phénomène de formation des eaux profondes (EMDW).



**Figure 20: Reconstitution de la distribution saisonnière en surface de la  $p\text{CO}_2$  pour l'année 2011**

La Figure 21 présente les boîtes à moustaches de la  $p\text{CO}_2$  des huit sous bassins de la Méditerranée durant notre année d'étude. On remarque que les plus grandes gammes de variation sont enregistrées dans l'ensemble des sous bassins de la Méditerranée occidentale à l'exception de l'Alboran qui montre, avec les sous bassins de la Méditerranée orientale, une faible variation de la  $p\text{CO}_2$ . Ainsi, on constate que les  $p\text{CO}_2$  du bassin occidental sont plus importantes que celles du bassin oriental, où elles peuvent dépasser les  $450 \mu\text{atm}$  (dans l'Algérien et le Tyrrhénien).



**Figure 21 : Boîtes à moustaches de la  $p\text{CO}_2$  des huit sous bassins de la Méditerranée durant l'année 2011**

La Figure 22 présente les contributions des processus régissant la variabilité de la  $p\text{CO}_2$ . D'une manière générale, on constate que les variations de  $p\text{CO}_2$  entre deux saisons successives sont plus importantes dans le bassin occidental, surtout lorsqu'il s'agit du passage du printemps vers l'été et de l'automne vers l'hiver.

Entre l'hiver et le printemps, la  $p\text{CO}_2$  du sous bassin Algérien a légèrement augmenté, principalement sous l'effet de la température et à moindre mesure sous l'effet de la biologie. La contribution de la température devient un paramètre dominant lors du passage du printemps vers l'été et de l'automne vers l'hiver, c'est à dire lors des variations importantes du gradient de température. La contribution de la biologie a une tendance positive (augmente le  $p\text{CO}_2$ ), sauf entre l'automne et l'hiver où elle devient négative à cause d'une activité photosynthétique un peu plus marquée (consommation de  $\text{CO}_2$ ). Ceci est en accord avec le cycle saisonnier de la chlorophylle, illustré dans les figures Figure 15 et Figure 16.

Les contributions dans le Liguro-provençal sont très proches de celles de l'Algérien, sauf au niveau du passage de l'été vers l'automne, où la contribution physique est négative. On remarque également que la contribution de la biologie entre l'hiver et le printemps n'est pas notable, ça peut être dû au fait que les deux saisons sont assez productives (Figure 16).

Contrairement aux sous bassins de le Méditerranée occidentale, on remarque que la  $p\text{CO}_2$  du sous bassin Ionien a diminué entre l'hiver et le printemps et que la contribution de la biologie est plus importante, les variations entre l'été et l'automne sont presque inexistantes. La

contribution physique semble dominer la variation de  $p\text{CO}_2$  dans ce sous bassin, en diminuant la  $p\text{CO}_2$  entre l'hiver et l'été.

Au niveau du Levantin, il n'y a presque pas de variation de la  $p\text{CO}_2$  entre l'hiver et le printemps, la contribution de la température et la salinité entre le printemps et l'été est maximale ( $>122 \mu\text{atm}$ ) alors que la contribution biologique est très faible, à cause de la diminution de l'activité photosynthétique en été (Figure 16). Dans ce sous bassin (idem pour l'Ionien), on constate que la contribution physique est plus marquée, cela montre que les échanges air-mer et le mixing sont plus forts dans le bassin oriental que dans le bassin occidental.

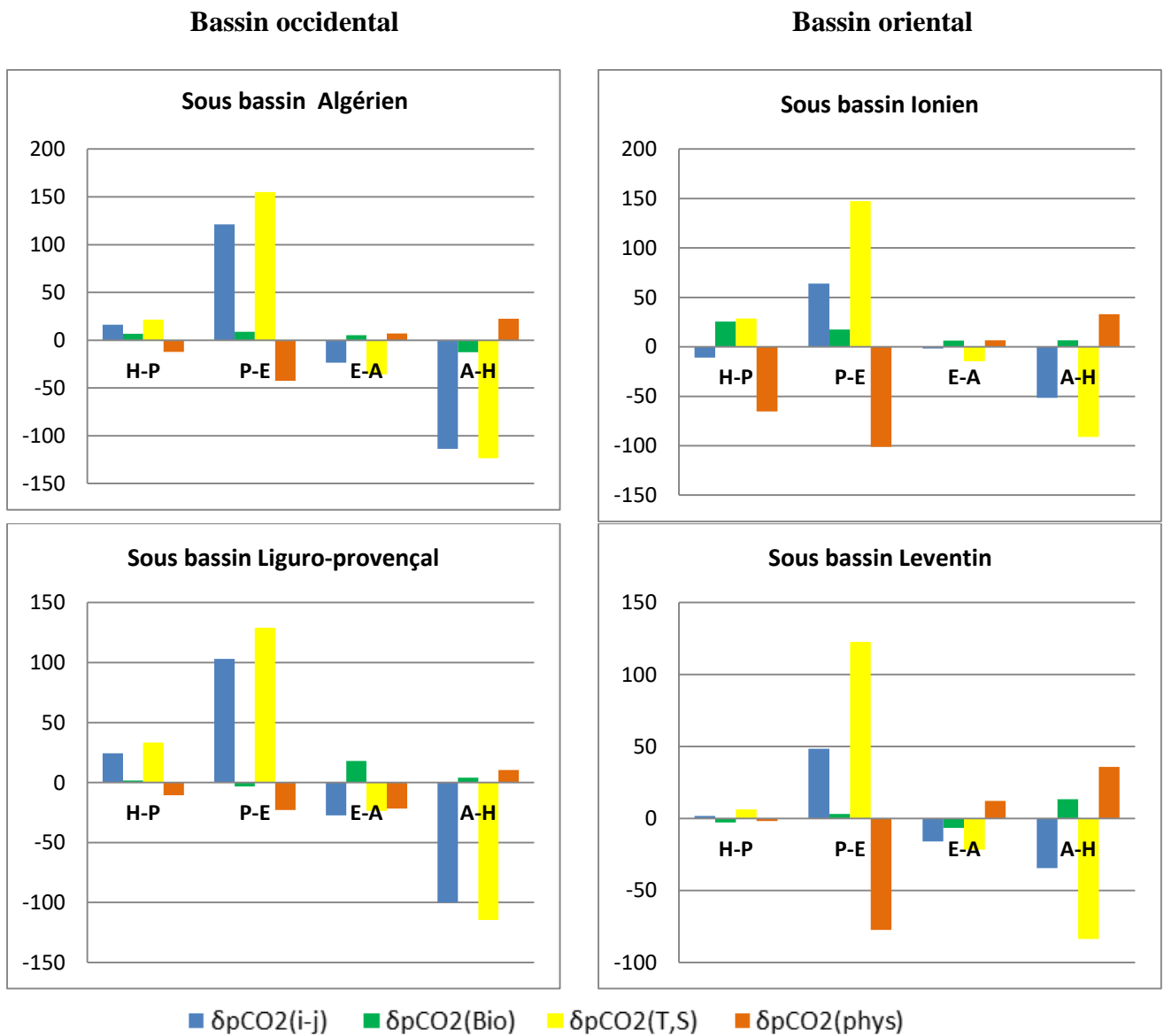


Figure 22 : Les contributions des processus régissant la variabilité de  $p\text{CO}_2$

Il est à noter que l'estimation de la contribution biologique à partir de l'UAO peut engendrer une certaine erreur puisque l'UAO de surface véhicule deux informations : la première sur les processus biologiques et la deuxième sur les échanges air-mer d'Oxygène. C'est pour cette raison, que l'utilisation d'un meilleur indicateur comme la chlorophylle pourrait améliorer l'estimation de la contribution biologique à la variation de  $p\text{CO}_2$ . Il serait également intéressant de tester des méthodes avec une estimation plus complexe des contributions (e.g., Zhai *et al.*, 2009).

Le Tableau 16 résume les résultats de  $p\text{CO}_2$  de travaux antérieurs réalisés en Méditerranée. La présente étude est en accord avec les gammes de variations annuelles observées, principalement avec les résultats de Merlivat *et al.* (2018) et Migon *et al.* (2021), pour lesquels l'année 2011 est comprise dans la période étudiée. La Méditerranée Nord-Ouest (sous bassin provençal), qui a connu un suivi continu de 1997 à 2015, montre une légère variabilité interannuelle qui serait liée aux variations de la vitesse du vent ou bien à des périodes de plus forte productivité biologique (Copin-Montégut *et al.*, 2004). Les résultats de cette étude ne divergent pas beaucoup des résultats de modélisation réalisée sur toute la Méditerranée par D'Ortenzio *et al.* (2008) et Taillandier *et al.* (2012). Ces études ayant été réalisées avec un écart de 16 ans avec la présente étude, la variabilité naturelle (e.g., intensification de la convection profonde) ainsi que l'augmentation des concentrations de carbone anthropique sont également à prendre en considération. Au cours des deux dernières décennies, la  $p\text{CO}_2$  aurait augmenté de près de 40  $\mu\text{atm}$  (Merlivat *et al.*, 2018) par ce dernier effet. Ainsi, nos résultats sur le bassin oriental sont en accord avec les résultats de Gerke (2020) qui a étudié la  $p\text{CO}_2$  mesurée durant les cinq derniers mois de 2018, contrairement aux résultats du bassin occidental qui sont beaucoup plus faibles que ceux trouvés par cet auteur.

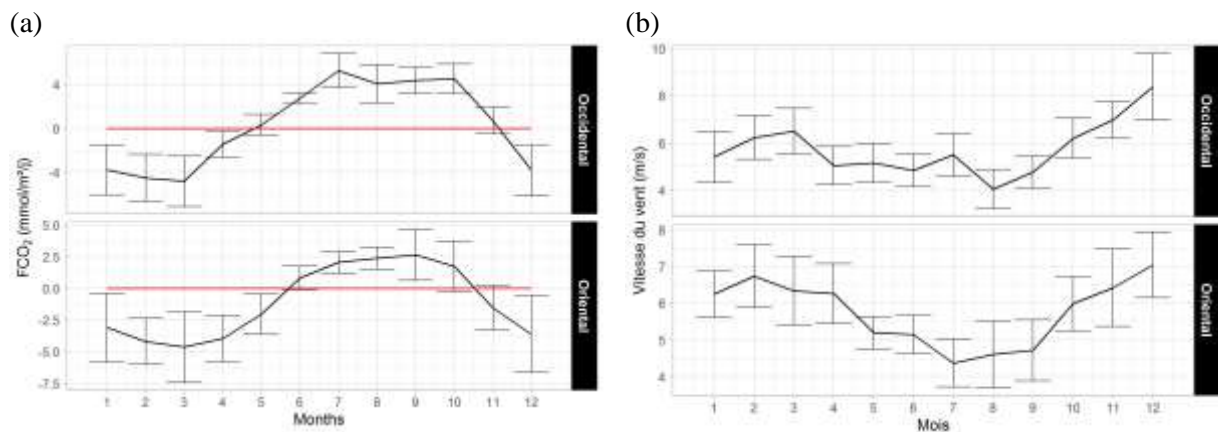
**Tableau 16 : Tableau synthétique des études réalisées en Méditerranée sur la pCO<sub>2</sub>**

<b>Etude</b>	<b>Gammes de variation annuelle de pCO<sub>2</sub></b>	<b>Zone étudiée</b>	<b>Période étudiée et méthode utilisée</b>
<b>La présente étude</b>	240–529 $\mu\text{atm}$	Méditerranée	2011 Calcul à partir de mesures de TCO <sub>2</sub> et AT
<b>(Hood et Merlivat, 2001)</b>	290–510 $\mu\text{atm}$	Med. Nord-Ouest	1995–1997 Mesures in-situ
<b>(Bégovic et Copin-Montégut, 2002) et (Copin-Montégut <i>et al.</i>, 2004)</b>	300–450 $\mu\text{atm}$	Med. Nord-Ouest	1998–2000 Mesures in-situ
<b>(D’Ortenzio <i>et al.</i>, 2008)</b>	250–500 $\mu\text{atm}$	Méditerranée	1998–2004 Données satellitaires injectées dans un modèle unidimensionnelle (1D) couplé (physique-biologie-chimie)
<b>(Taillandier <i>et al.</i>, 2012)</b>	300–420 $\mu\text{atm}$	Méditerranée	1979–1983 et 1998–2001 Modèle 1D couplé (physique-biologie-chimie)
<b>(Gemayel <i>et al.</i>, 2015)</b>	340–434 $\mu\text{atm}$	Méditerranée	Mai 2013 Mesures in-situ
<b>(Sisma-Ventura <i>et al.</i>, 2017)</b>	350–560 $\mu\text{atm}$	Sous bassin Levantin	2009-2015 Calcul à partir de mesures de TCO <sub>2</sub> et AT
<b>(Merlivat <i>et al.</i>, 2018)</b>	350–550 $\mu\text{atm}$	Med. Nord-Ouest	1995–1997 et 2013–2015 Mesures in-situ
<b>(Gerke, 2020)</b>	375 $\mu\text{atm}$ (bassin oriental) 360-430 $\mu\text{atm}$ (bassin occidental)	Méditerranée	25-06-2018 au 26-12-2018 Mesure in situ
<b>(Migon <i>et al.</i>, 2021)</b>	325-525 $\mu\text{atm}$	Mer Ligure	1998 à 2016

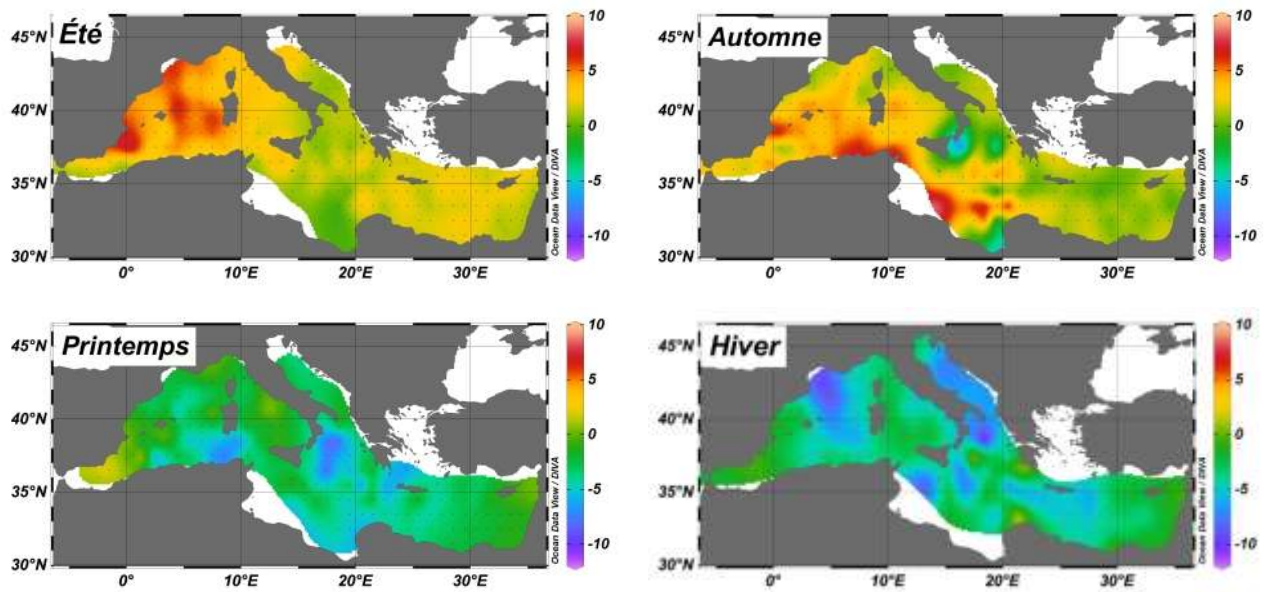
#### 4.5 Flux de CO<sub>2</sub> à l'interface air-mer

L'étude du cycle saisonnier des flux de CO<sub>2</sub> (Figure 23 et Figure 24) confirme que la Méditerranée est un puits de CO<sub>2</sub> en hiver et au printemps ( $-3,85 \pm 2,4$  et  $-3,02 \pm 2,6$  mmol.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>, respectivement) et devient une source en été et à l'automne ( $+2,67 \pm 1,78$  et  $+2,00 \pm 2,62$  mmol.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>, respectivement).

Ces constats correspondent aux résultats obtenus par Gemayel (2015) pour mai 2013 en utilisant des mesures in-situ. Les vitesses de vent présentent des tendances inverses avec des vents importants en hiver et au printemps. Les cartes de distributions spatiales des flux montrent que durant l'hiver, les puits les plus importants de carbone se situent en face du Golfe du Lion (sous bassin Liguro-provençal) et au large de la mer Adriatique, c'est-à-dire dans les zones de formation des eaux profondes de la Méditerranée : WMDW et EMDW, respectivement (température faible, vents très forts et froids, faible stratification des eaux). Ceci est en accord avec les résultats de D'Ortenzio *et al.* (2008). Au printemps, le bassin occidental devient un puits plus faible et se rapproche de l'équilibre dans la plus grande partie de la zone d'étude. Durant l'été, les sources les plus importantes de CO<sub>2</sub> se situent à l'ouest du bassin occidental en se concentrant dans le sous bassin Algérien et dans une partie du centre de l'Ionien durant l'automne. Le sous bassin Alboran et la partie Est du Levantin restent proches de l'équilibre tout au long de l'année, probablement en raison d'une faible variabilité biologique et physique de ces zones.



**Figure 23 : Variations mensuelles (a) du flux de CO<sub>2</sub> et (b) des vitesses de vent pour les deux bassins de la Méditerranée. Le trait rouge correspond à l'état équilibre avec l'atmosphère**



**Figure 24 : Distribution des flux saisonnier du CO<sub>2</sub> à l'interface air-mer durant l'année 2011**

Afin de confirmer ces constats, le Tableau 17 représente les corrélations entre les flux de CO<sub>2</sub> et les paramètres du milieu, en fonction des sous bassins. On remarque que le principal facteur régissant les flux est la température ( $R=0,6$  à  $0,99$ ). La chlorophylle (donc la photosynthèse) vient en deuxième position avec une corrélation négative. En dernière position, la vitesse du vent, la salinité, l'UAO et les paramètres du système des carbonates (AT et TCO<sub>2</sub>) présentent un effet négligeable qui devient légèrement plus important dans certains sous bassins, comme par exemple l'effet important de :

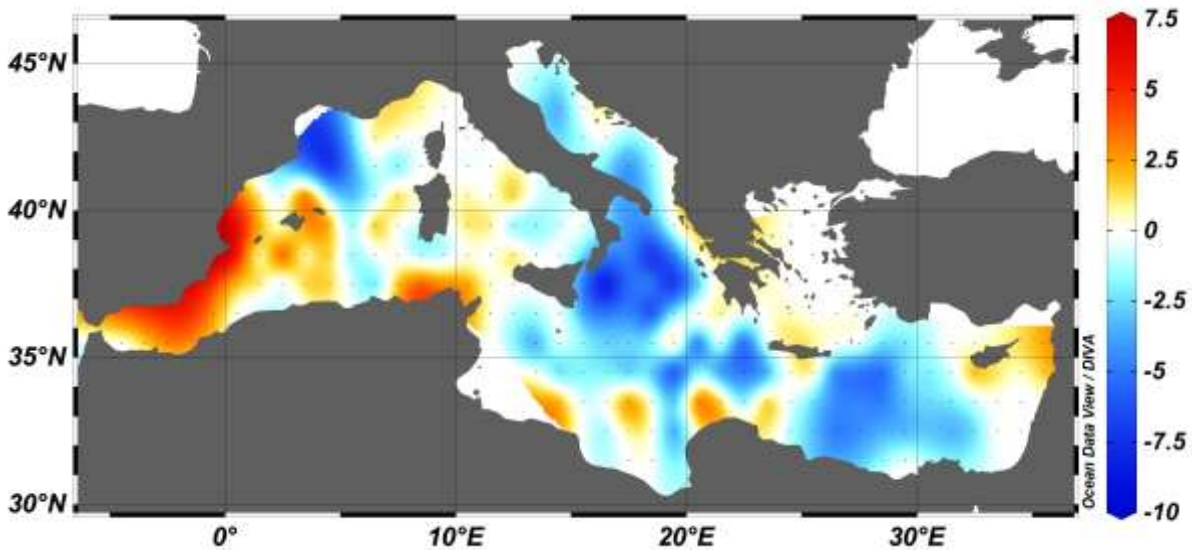
- ☞ La vitesse du vent dans l'Egée,
- ☞ l'AT dans l'Adriatique et l'Egée,
- ☞ le TCO<sub>2</sub> dans l'Egée et le Levantin,
- ☞ l'UAO dans les sous bassins Adriatique et Egée.

Ces trois paramètres présentent une forte corrélation négative avec le flux dépassant  $R=-0,75$  au niveau des sous bassins cités au-dessus. L'effet du facteur thermique est moins prépondérant dans le sous bassin Alboran ( $R=0,66$ ) où le flux de CO<sub>2</sub> est plutôt régi par la biologie ( $R= - 0,75$ ).

**Tableau 17 : Corrélations entre le flux de CO<sub>2</sub> et les paramètres du milieu en fonction des saisons et des sous bassins**

FCO <sub>2</sub>		T	S	UAO	TCO <sub>2</sub>	AT	Chlorophylle	Vitesse du vent
Bassin occidental	Alboran	0,66	0,1	-0,58	-0,18	0,1	-0,75	0,08
	Algérien	0,95	0,17	-0,09	-0,04	0,17	-0,74	-0,50
	Liguro-provençal	0,9	-0,35	-0,42	-0,57	-0,35	-0,6	-0,45
	Tyrrhénien	0,92	0,14	0,06	-0,32	0,14	-0,72	-0,31
Bassin oriental	Adriatique	0,81	-0,12	-0,79	-0,48	-0,8	-0,81	-0,43
	Egée	0,99	-0,23	-0,35	-0,97	-0,79	-0,97	-0,8
	Ionien	0,75	0,13	-0,75	-0,34	-0,44	-0,53	-0,52
	Levantins	0,93	0,57	-0,03	-0,85	-0,27	-0,76	-0,63

La Figure 25 représente les flux annuels moyens de CO<sub>2</sub> à l’interface air-mer pour l’année 2011, à travers lesquels le caractère de légère source domine sur l’ensemble du bassin occidental, à l’exception de la zone qui fait face au golfe du Lion et qui est caractérisée par un flux net négatif (-6,92 GmolC/an). A son tour le bassin oriental joue le rôle d’un puits de carbone, sauf le nord-est du Levantin ainsi que quelques petites zones dans l’Ionien.



**Figure 25 : Flux annuels moyens de CO<sub>2</sub> à l’interface air-mer (année 2011) en Giga-moles C/an**

Le Tableau 18 qui présente les flux annuels de CO<sub>2</sub> en Méditerranée, montre que la mer Méditerranée a joué, dans son ensemble, le rôle d’un puits de CO<sub>2</sub> en absorbant environ 189,05 Gmol de carbone durant l’année étudiée (2011), et confirme aussi que cette mer est un puits de CO<sub>2</sub> en hiver et au printemps (-274,09 et -287,64 GmolC/an, respectivement), et une source en automne et été (+156,23 et 216,45 GmolC/an respectivement). Du point de vue bassin, la Méditerranée orientale est un puits de CO<sub>2</sub> (-208,41 GmolC/an) contrairement au

bassin occidental qui est une légère source ayant dégagé 19,36 Gmol de carbone en 2011. Les sous bassins où se produit le phénomène de formation d'eaux profondes (Liguro-prpvncal et l'adriatique) sont en moyenne des puits de CO<sub>2</sub> (-18,25 et -12,05 GmolC/an). Le Levantin et l'Ionien correspondent aux puits les plus importants (-88,30 et -108,70 GmolC/an, respectivement), alors que le sous bassin Algérien est la source la plus importante (21,6 GmolC/an).

**Tableau 18 : Flux annuel de CO<sub>2</sub> de la Méditerranée par saisons et sous bassins durant l'année 2011**

		Flux (GmolC/an)	
<b>Saison</b>	Automne	156,23	-189,05
	Printemps	-287,64	
	été	216,45	
	Hiver	-274,09	
<b>Bassin oriental</b>	Levantin	-88,27	-208,41
	Ionien	-108,71	
	Egée	0,62	
	Adriatique	-12,05	
<b>Bassin occidental</b>	Liguro-provençal	-18,25	19,36
	Algérien	21,59	
	Alboran	12,98	
	Tyrrhénien	3,04	

Le Tableau 19 résume les résultats d'estimations antérieures du flux de CO<sub>2</sub> dans différentes régions Méditerranéennes. D'une manière générale, les résultats de la présente étude entrent dans la même gamme. Les études menées dans la Méditerranée Nord-Ouest confirment que cette zone agit en moyenne comme un puits de CO<sub>2</sub>. Les études ayant considéré la Méditerranée dans son ensemble montrent l'existence d'une variabilité interannuelle. La Méditerranée aurait joué le rôle d'une faible source dans les années 1960s (Louanchi *et al.*, 2009) puis d'une source plus importante dans les années 1980s (Taillandier *et al.*, 2012) pour passer à un puits dans les années 1990s et 2000s (D'Ortenzio *et al.*, 2008; Louanchi *et al.*, 2009; Taillandier *et al.*, 2012). Néanmoins, en considérant le bassin occidental seulement, Taillandier *et al.* (2012) estiment que le bassin a agi comme un puits durant les années 1980s et 2000s, prouvant que le signal de la Méditerranée orientale, caractérisée par ses températures importantes, influence le caractère général de la Méditerranée. Les résultats de notre étude laissent supposer que la Méditerranée occidentale serait passée d'un puits à une légère source de CO<sub>2</sub> pour l'atmosphère en 2011.

**Tableau 19 : Inventaire des estimations des flux nets de CO<sub>2</sub> en Méditerranée**

Référence	Estimation du flux annuel (T mol C /an)	Période étudiée Zone étudiée
<b>La présente étude</b>	-0,11 à 0,022	2011 Méditerranée
<b>(Copin-Montégut, 1993)</b>	-0,4	1991 Med. Sud-Ouest
<b>(Hood et Merlivat, 2001)</b>	-0,25 à -0,37	1995–1997 Med. Nord-Ouest
<b>(Santana-Casiano <i>et al.</i>, 2002)</b>	-2,5 mol.m <sup>-2</sup> .an <sup>-1</sup>	Sep1997– Fev1998 Déroit de Gibraltar
<b>(Copin-Montégut <i>et al.</i>, 2004)</b>	-0,32 mol.m <sup>-2</sup> .an <sup>-1</sup> -0,42 mol.m <sup>-2</sup> .an <sup>-1</sup> -0,68 mol.m <sup>-2</sup> .an <sup>-1</sup>	DYFAMED (1998) Courant Ligure (1998) DYFAMED (1999)
<b>(D’Ortenzio <i>et al.</i>, 2008)</b>	-0,015	1998–2004 Méditerranée
<b>(Louanchi <i>et al.</i>, 2009)</b>	+0,051 -0,165	1960s 1990s Méditerranée
<b>(Taillandier <i>et al.</i>, 2012)</b>	-0,13 -0,96 +1,53 et -0,21	1980s (Méditerranée occidentale) 2000s (Méditerranée occidentale) 1980s et 2000s (Méditerranée)
<b>(Curbelo-Hernández <i>et al.</i>, 2021)</b>	-1,94 Gg C an <sup>-1</sup>	Fev2019–Mar2021 Déroit de Gibraltar

# Conclusion

## Conclusion

La présente étude, est basée sur des bases de données acquises durant l'année 2011 (les campagnes MOOSE, M84/3 et EF11). Elle vise à la reconstitution du cycle saisonnier de la  $p\text{CO}_2$  de la Méditerranée en 2011 à partir de la distribution de surface de deux paramètres du système des carbonates qui sont : AT et  $\text{TCO}_2$ .

En étudiant les paramètres physiques (T et S), on a constaté que les plus grandes variations de la température sont plutôt temporelles alors que celles de la salinité sont spatiales. La température annuelle de la Méditerranée varie de  $11,26 \pm 5,02^\circ \text{C}$  (Adriatique) à  $29,4 \pm 3,78^\circ \text{C}$  (Levant). Les salinités augmentent en allant vers l'Est suivant le gradient d'évaporation. Elles varient de  $35,91 \pm 0,25$  (Alboran) à  $39,67 \pm 0,23$  (Levant).

L'UAO et la chlorophylle ont aussi été étudiées afin de mieux comprendre la biogéochimie de la Méditerranée durant l'année 2011. Les résultats de l'UAO révèlent que, d'une manière générale, les eaux de surface de la Méditerranée sont proches de l'équilibre avec l'atmosphère avec une légère sursaturation en oxygène. Pour la chlorophylle, les résultats ont montré que la production primaire dans le bassin occidental est beaucoup plus importante que celle du bassin oriental. En effet, le sous bassin Liguro-provençal est caractérisé par un important bloom printanier avec un pic de la concentration de la chlorophylle égale à  $0,75 \text{ mg/m}^3$ . Le gradient croissant de l'oligotrophie en se dirigeant vers l'Est est nettement visible, pour atteindre un maximum au niveau du sous bassin Levantin (la concentration de la chlorophylle est égale à  $0,043 \text{ mg/m}^3$ ).

Les deux paramètres du système des carbonates étudiés présentent une faible variabilité saisonnière moyenne. Les concentrations sont minimales en été ( $2534 \pm 50$  et  $2190 \pm 38 \mu\text{mol/kg}$  pour AT et  $\text{TCO}_2$ , respectivement) et atteignent leur maximum durant l'hiver ( $2564 \pm 52$  et  $2249 \pm 36 \mu\text{mol/kg}$  pour AT et  $\text{TCO}_2$ , respectivement). Ces paramètres, plus particulièrement l'AT, présentent un gradient croissant en allant vers l'Est suivant l'augmentation de la salinité.

La pression partielle de  $\text{CO}_2$  de la Méditerranée est caractérisée par un cycle saisonnier très marqué avec un minimum en hiver ( $349 \pm 27 \mu\text{atm}$ ) et un maximum en été ( $428 \pm 37 \mu\text{atm}$ ). Les  $p\text{CO}_2$  moyennes maximales sont enregistrées dans le sous bassin Algérien ( $405 \pm 66 \mu\text{atm}$ ) et les minimales dans l'Adriatique ( $360 \pm 55 \mu\text{atm}$ ). Le calcul des contributions des différents processus régissant la variabilité de  $p\text{CO}_2$  suggère que la contribution de la

température représente le paramètre dominant, principalement lors du passage du printemps vers l'été et de l'automne vers l'hiver. Les échanges air-mer et le mixing semblent jouer un rôle plus important dans la variation saisonnière du pCO<sub>2</sub> du bassin oriental. La contribution de la biologie reste relativement faible dans l'ensemble de la Méditerranée.

D'un point de vue général, la mer Méditerranée a joué le rôle d'un puits de CO<sub>2</sub> pour l'atmosphère durant l'année 2011 avec un flux net de -189,05 GmolC/an, les puits les plus importants sont localisés dans la Méditerranée orientale (-208,41 GmolC/an) où le maximum a été enregistré dans l'Ionien (-108,71 GmolC/an). La Méditerranée occidentale, quant à elle, a joué le rôle d'une légère source de CO<sub>2</sub> (19,36 GmolC/an), la source la plus importante est localisée dans le sous bassin Algérien (21,59 GmolC/an). On a remarqué qu'en hiver, les zones de formation des eaux profondes de la Méditerranée qui sont le Golfe du Lion et la mer Adriatique (pour les WMDW et EMDW, respectivement) sont des puits de CO<sub>2</sub> avec des flux égales à -9,9 et -1,7 GmolC/an, respectivement, prouvant par-là les propriétés de séquestration de CO<sub>2</sub> anthropique de la Méditerranée.

Ci-dessous, quelques propositions pour l'amélioration de cette étude :

- La réalisation de mesures in-situ de la pCO<sub>2</sub> pendant les quatre saisons pour mieux comprendre la variabilité saisonnière de ce paramètre (La comparaison des résultats modélisés de notre étude avec des pCO<sub>2</sub> mesurées durant toutes les saisons permettra une meilleure estimation de l'erreur).
- L'utilisation de mesures d'AT et TCO<sub>2</sub> réalisées pour les différentes saisons permettra d'obtenir des régressions linéaires avec des pCO<sub>2</sub> plus proches de la réalité (Pour ce travail, les régressions se sont basées seulement sur des données printanières). L'utilisation du couple pH-TCO<sub>2</sub>, à la place du couple AT-TCO<sub>2</sub>, améliorera également l'estimation des pCO<sub>2</sub> de surface. Millero (2007) a estimé une erreur de  $\pm 1,8 \mu\text{atm}$  seulement sur la pCO<sub>2</sub> avec l'utilisation du couple pH-TCO<sub>2</sub>, contre une erreur de  $\pm 5,7 \mu\text{atm}$  avec l'utilisation du couple AT-TCO<sub>2</sub>. Malheureusement, les mesures de pH ne sont pas très courantes.
- Pour la reconstitution des pCO<sub>2</sub>, il serait intéressant aussi de déduire une relation empirique (par un modèle linéaire global ou par des relations non linéaires) liant les mesures de pCO<sub>2</sub> (SOCAT) avec d'autres paramètres satellitaires (SST, chlorophylle), tel que ça a été proposé par Zhu *et al.* (2009).

# Bibliographie

## Bibliographie

- Abraham, J.P., Baringer, M., et al (2013).** A review of global ocean temperature observations: Implications for ocean heat content estimates and climate change. *Rev. Geophys.* P.P.450–483.
- Aït-Ameur, N., Goyet, C., (2006).** Distribution and transport of natural and anthropogenic CO<sub>2</sub> in the Gulf of Cádiz.
- Álvarez, M., Sanleón-Bartolomé, H., et al (2014).** The CO<sub>2</sub> system in the Mediterranean Sea: a basin wide perspective.
- Bamber, J.L., Oppenheimer, M., et al (2019).** Contributions de la calotte glaciaire à l'élévation future du niveau de la mer à partir d'un jugement d'expert structuré.
- Bates, S.L., Siddall, M., Waelbroeck, C., (2014).** Sea level records and deep ocean temperatures from a composite core of Shackleton et al. (1990).
- Bégovic, M., (2001).** Contribution à l'étude du système des carbonates en Méditerranée-Distribution et variation spatio-temporelle de la pression partielle de CO<sub>2</sub> dans les eaux superficielles du bassin Liguro-Provençal (phdthesis). Paris .Université Pierre et Marie Curie.
- Bégovic, M., Copin-Montégut, C., (2002).** Processes controlling annual variations in the partial pressure of CO<sub>2</sub> in surface waters of the central northwestern Mediterranean Sea.
- Beltrando, G., Chémery, L., (1995).** Dictionnaire du climat.
- Berkowitz, H., (2014).** Acidification des océans et changement climatique, les enjeux pour la gestion. P.P.29–35.
- Bethoux, J., Gentili, B., Tailliez, D., (1998).** Warming and freshwater budget change in the Mediterranean since the 1940s, their possible relation to the greenhouse effect. *Geophys. Res. Lett.* P.P.1023–1026.
- Bosse, A., (2015).** Circulation générale et couplage physique-biogéochimie à (sous-)mésoséchelle en Méditerranée Nord-occidentale à partir de données in situ.
- Bourgeois, T., Orr, J.C., (2016).** Absorption côtière-océanique de carbone anthropique.
- Broecker, W.S., Peng, T.H., (1982).** Tracers in the Sea.
- Cléach, M.-P., (2008).** Marée amère : pour une gestion durable de la pêche.
- Copin-Montégut, C., (1993).** Alkalinity and carbon budgets in the Mediterranean Sea.
- Copin-Montégut, G.A., (1996).** Chimie de l'eau de mer, Institut océanographique. ed. Paris: 320 p.
- Copin-Montégut, C., Bégovic, M., Merlivat, L., (2004).** Variability of the partial pressure of CO<sub>2</sub> on diel to annual time scales in the Northwestern Mediterranean Sea.
- Cossarini, G., Lazzari, P., Solidoro, C., (2015).** Spatiotemporal variability of alkalinity in the Mediterranean Sea.P.P.1647–1658.
- Curbelo-Hernández, D., Santana-Casiano, J.M., et al (2021).** Air-Sea CO<sub>2</sub> Exchange in the Strait of Gibraltar.
- De Vries, T., (2014).** Le puits océanique anthropique de CO<sub>2</sub> : Stockage, flux air-mer et transports à l'ère industrielle.
- Dickson, A.G., (1990).** Thermodynamics of the dissociation of boric acid in synthetic seawater from 273.15 to 318.15 K.
- Dickson, A.G., Millero, F.J., (1987).** A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media. *Deep-Sea Res. Part Oceanogr.* P.P.1733–1743.

- D’Ortenzio, F., Antoine, D., Marullo, S., (2008).** Satellite-driven modeling of the upper ocean mixed layer and air–sea CO<sub>2</sub> flux in the Mediterranean Sea.
- D’Ortenzio, F., Ribera d’Alcala, M., (2009).** On the trophic regimes of the Mediterranean Sea: A satellite analysis. P.P.139–148.
- Durrieu de Madron, X., Guieu, C., et al (2011).** Marine ecosystems’ responses to climatic and anthropogenic forcings in the Mediterranean. P.P. 97–166.
- Feely, R., Chris, S., Lee, K., (2004).** Impact of Anthropogenic CO<sub>2</sub> on the CaCO<sub>3</sub> System in the Oceans.
- Feely, R.A., Christopher, S., et al (2008).** Evidence for upwelling of corrosive “acidified” water onto the continental shelf.
- Flecha, S., Pérez, F., et al (2019).** Acidification décennale des masses d’eau atlantiques et méditerranéennes s’échangeant au détroit de Gibraltar.
- Friedlingstein, P., Jones, M.W., et al (2019).** Global Carbon Budget 2019.
- Gattuso, J.-P., Magnan, A., et al (2015).** Contrasting futures for ocean and society from different anthropogenic CO<sub>2</sub> emissions scenarios.
- Gemayel, E., (2015).** Contribution à l’estimation des paramètres du système des carbonates en Mer Méditerranée. Theses de doctorat. Université de Perpignan.
- Gemayel, E., Hassoun, A.E.R., et al (2015).** Climatological variations of total alkalinity and total inorganic carbon in the Mediterranean Sea surface waters.
- Gerke, L., (2020).** pCO<sub>2</sub> in the Mediterranean Sea during the cruise MSM 72.
- G.I.E.C. (2019).** Rapport spécial du GIEC sur les conséquences d’un réchauffement planétaire de 1,5 °C par rapport aux niveaux préindustriels et les trajectoires associées d’émissions mondiales de gaz à effet de serre, dans le contexte du renforcement de la parade mondiale au changement climatique, du développement durable et de la lutte contre la pauvreté. Document publié.
- G.I.E.C. (2018).** Rapport d’évaluation spécial sur les conséquences du réchauffement planétaire de 1,5°C. Document publié. Corée du Sud.
- G.I.E.C. (2014).** Le cinquième rapport d’évaluation du Groupe d’experts intergouvernemental sur l’évolution du climat, rédigé en 2014. Document publié. Corée du Sud.
- G.I.E.C. (2007).** Le quatrième rapport d’évaluation du Groupe d’experts intergouvernemental sur l’évolution du climat, rédigé en 2007. Document publié. Genève, Suisse.
- GREC-SUD (2017).** Le changement climatique sur le littoral régional et en mer. [en ligne]. [consulté le 12/06/2022]. disponible sur le web : <http://www.grec-sud.fr/article-cahier/articles-du-cahier-mer-et-littoral/la-relation-entre-la-mer-et-le-climat-sur-la-cote-mediterraneenne/le-changement-climatique-sur-le-littoral-regional-et-en-mer/> (accessed 1.27.22).
- Hainbucher, D., Cardin, V., et al (2015).** Hydrographie en Méditerranée lors d’une croisière avec le RV Poseidon en avril 2014.
- Hassoun, A.E.R., (2014).** Analyse et Modélisation de l’Acidification en Mer Méditerranée.
- Hassoun, A.E.R., Gemayel, E., et al (2015).** Modeling of the total alkalinity and the total inorganic carbon in the Mediterranean Sea.
- Herrmann, M., Estournel, C., et al (2014).** Impact of climate change on the northwestern Mediterranean Sea pelagic planktonic ecosystem and associated carbon cycle.
- Hood, E.M., Merlivat, L., (2001).** Annual to interannual variations of fCO<sub>2</sub> in the northwestern Mediterranean Sea: Results from hourly measurements made by CARIOCA buoys. P.P.1995-1997.

- Huertas, I.E., Ríos, A.F., et al (2009).** Anthropogenic and natural CO<sub>2</sub> exchange through the Strait of Gibraltar.
- Iglesias-Rodriguez, M.D., Halloran, P.R., (2008).** Phytoplankton Calcification in a High-CO<sub>2</sub> World.
- I.P.C.C. (1990).** Le premier rapport d'évaluation du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat a été rédigé en 1990.
- Kanamitsu, M., Ebisuzaki, W., (2002).** NCEP-DOE AMIP-II Reanalysis .
- Kessouri, F., (2015).** Cycles biogéochimiques de la Mer Méditerranée : Processus et bilans (phdthesis). Université Toulouse III Paul Sabatier.
- Khatiwala, S., Tanhua, T., et al (2013).** Stockage océanique mondial de carbone anthropique.
- KLEYPAS, J.A., MCMANUS, J.W., MENEZ, L.A.B., (1999).** Environmental Limits to Coral Reef Development: Where Do We Draw the Line?
- Kroeker, K.J., Kordas, R.L., et al (2013).** Impacts of ocean acidification on marine organisms: quantifying sensitivities and interaction with warming.
- Lauvset, S., Gruber, N., et al (2015).** Tendances et moteurs du pH mondial à la surface des océans au cours des 3 dernières décennies.
- Le Quéré, C., Andrew, R.M., et al (2018).** Global Carbon Budget 2018. P.p. 2141–2194.
- Le Quéré, C., Moriarty, R., et al (2015).** Global Carbon Budget 2015. P.p. 349–396.
- Lee, K., Sabine, C.L., et al (2011).** Roles of marginal seas in absorbing and storing fossil fuel CO<sub>2</sub>.
- Liao, H., Yang, Z., et al (2019).** Impact of Ocean Acidification on the Energy Metabolism and Antioxidant Responses of the Yesso Scallop (*Patinopecten yessoensis*).
- Louanchi, F., Boudjakdji, M., Lamri, N., (2009).** Changements décennaux du dioxyde de carbone de surface et des variables connexes dans la mer Méditerranée, déduits d'une approche couplée d'un modèle de diagnostic des données.
- Lovato, T., Vichi, M., (2015).** An objective reconstruction of the Mediterranean sea carbonate system. P.P.21–30.
- Malanotte-Rizzoli, P., Artale, V., et al (2014).** Forçage physique et variabilité physique/biochimique de la mer Méditerranée : un examen des questions non résolues et des orientations pour les recherches futures.
- Mancho, A.M., HERNÁNDEZ-GARCÍA, E., et al (2008).** Lagrangian Transport through an Ocean Front in the Northwestern Mediterranean Sea.
- Mehrbach, C., Culberson, C.H., et al (1973).** Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure. P.P.897–907.
- Merlivat, L., Boutin, J., et al (2018).** Increase of dissolved inorganic carbon and decrease in pH in near-surface waters in the Mediterranean Sea during the past two decades.
- Migon, C., Nival, P., Sciandra, A., (2021).** La mer Méditerranée face au changement global 1: Conditions de la production phytoplanctonique en mer Ligure.
- Milano, M., (2009).** Les changements climatiques en Méditerranée et les impacts prévisibles sur les ressources en eau.
- Millero, F.J., (2007).** The Marine Inorganic Carbon Cycle.
- Millot, (1999).** Circulation de la MAW et de la MIW.
- Millot, C., (1987).** Circulation in the Western Mediterranean Sea. P.p.423–442.

- Millot, C., Taupier-Letage, I., (2005).** Circulation in the Mediterranean Sea. P.P. 29–66.
- Millot, C., Taupier-Letage, I., Benzohra, M., (1990).** The Algerian eddies. Earth-Sci. P.P.203–219.
- Nacef, L., (2006).** Etude des variations statio-temporelles des flux de chaleur à l'interface air-mer en méditerranée : Application à la prévision climatique. Mémoire de Magister en Océanologie. Dely Ibrahim. ENSSMAL.
- NOAA. (2022).** NOAA [WWW Document].
- Noisette, F., (2013).** Impacts de l'acidification des océans sur les organismes benthiques calcifiants des milieux côtiers tempérés (phdthesis). Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.
- O.M.M. (2014).** Bulletin sur les gaz à effet de serre. Document publié.
- Orr, J.C., (2011).** Recent and future changes in ocean carbonate chemistry.P.P.41–66.
- Otero, M.M., (2020).** Conservation overview of Mediterranean deep-sea biodiversity: a strategic assessment.
- Palmiéri, J., (2014).** Modélisation biogéochimique de la mer Méditerranée avec le modèle régional couplé NEMO-MED12/PISCES (These de doctorat). Versailles-St Quentin en Yvelines.
- Palmiéri, J., Orr, J.C., et al (2015).** Simulated anthropogenic CO<sub>2</sub> storage and acidification of the Mediterranean Sea. Biogeosciences. P.P.781–802.
- Rivaro, P., Messa, R., et al (2010).** Distributions of carbonate properties along the water column in the Mediterranean Sea: Spatial and temporal variations. Mar. Chem. 121. P.P. 236–245.
- Roether, W., Manca, B.B., et al (1996).** Recent Changes in Eastern Mediterranean Deep Waters.
- Sabine, C.L., Feely, R.A., et al (2004).** The Oceanic Sink for Anthropogenic CO<sub>2</sub>. Science 305. P.P.367–371.
- Sammari, C., Millot, C., Prieur, L., (1995).** Aspects of the seasonal and mesoscale variabilities of the Northern Current in the western Mediterranean Sea inferred from the PROLIG-2 and PROS-6 experiments.
- Santana-Casiano, J.MagdalenaSantJ.M., et al (2002).** The carbon dioxide system in the Strait of Gibraltar.
- SAVE 4 PLANET. (2021).** Effet de serre : Définition, Gaz, Causes et Conséquences [en ligne]. [Consulté le 28/12/2021]. disponible sur le web : [ALiCzswn3mM6oBK834LA:1656523423650&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=2ahUKEwiv8unRltP4AhU7hf0HHeRGC6IQ\\_AUoAXoECAEQAw&biw=1707&bih=821&dpr=0.8#imgcr=k7eRIDXOckpEpM](https://www.alic.cz/swn3mM6oBK834LA:1656523423650&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=2ahUKEwiv8unRltP4AhU7hf0HHeRGC6IQ_AUoAXoECAEQAw&biw=1707&bih=821&dpr=0.8#imgcr=k7eRIDXOckpEpM)
- Schneider, A., Wallace, D.W.R., Kortzinger, A., (2007).** Alkalinity of the Mediterranean Sea.
- Sédillot, B. (2021).** Chiffres clés du climat - France, Europe et Monde.
- Sisma-Ventura, G., Bialik, O.M., et al (2017).** pCO<sub>2</sub> variability in the surface waters of the ultra-oligotrophic Levantine Sea: Exploring the air–sea CO<sub>2</sub> fluxes in a fast warming region. Mar. Chem. 196, P.P. 13–23.
- Somot, S., (2005).** Modélisation climatique du bassin méditerranéen: variabilité et scénarios de changement climatique.
- Somot, S., Sevault, F., Déqué, M., (2006).** Transient climate change scenario simulation of the Mediterranean Sea for the 21st century using a high-resolution ocean circulation model.
- Taillandier, V., D'Ortenzio, F., Antoine, D., (2012).** Carbon fluxes in the mixed layer of the Mediterranean Sea in the 1980s and the 2000s.
- Tanhua, T., Orr, J.C., et al (2015).** Surveillance des concentrations de carbone et de l'acidification des océans.

- Testeur, P., Gascard, C., et al (2005).** The mean circulation of the southwestern Mediterranean Sea: Algerian Gyres - Testor - 2005 - Journal of Geophysical Research: Oceans - Wiley Online Library.
- Touratier, F., Goyet, C., (2011).** Impact of the Eastern Mediterranean Transient on the distribution of anthropogenic CO<sub>2</sub> and first estimate of acidification for the Mediterranean Sea. Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap. 58, P.P.1–15.
- Uppström, L.R., (1974).** The boron/chlorinity ratio of deep-sea water from the Pacific Ocean.
- Urbini, L., Inghero, G., et al (2020).** Temporal and Spatial Variability of the CO<sub>2</sub> System in a Riverine Influenced Area of the Mediterranean Sea, the Northern Adriatic. Front. Mar. Sci. 7.
- Wanninkhof, R., (2014).** Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean revisited.
- Wanninkhof, R., Triñanes, J., (2017).** The impact of changing wind speeds on gas transfer and its effect on global air-sea CO<sub>2</sub> fluxes.
- W.D.C.G.G. (2018).** World Data Cent. Greenhous Gases. [en ligne]. [consulté le 14/02/2022]. Disponible sur le web : <https://gaw.kishou.go.jp/> (accessed 4.23.18).
- Weiss, R.F., (1974).** Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas. Mar. Chem. 2, P.P.203–215.
- Weiss, R.F., Price, B.A., (1980).** Nitrous oxide solubility in water and seawater. Mar. Chem. 8, P.P.347–359.
- Wimart-Rousseau, C., (2021).** Dynamiques saisonnière et pluriannuelle du système des carbonates dans les eaux de surface en mer Méditerranée. Marseille. Université Aix-Marseille.
- Wimart-Rousseau, C., Wagener, T., et al (2021).** Seasonal and Interannual Variability of the CO<sub>2</sub> System in the Eastern Mediterranean Sea: A Case Study in the North Western Levantine Basin. Front. Mar. Sci. 8.
- Zhai, W.D., Dai, M., Cai, W.-J., (2009).** Coupling of surface pCO<sub>2</sub> and dissolved oxygen in the northern South China Sea: impacts of contrasting coastal processes.
- Zhu, Y., Shang, S., et al (2009).** Satellite-derived surface water pCO<sub>2</sub> and air–sea CO<sub>2</sub> fluxes in the northern South China Sea in summer.

# Annexes

## Annexe 1

Régressions linéaires calculées

Tableau A1 : Equations d'AT non utilisées dans le calcul des pCO<sub>2</sub>

Bassin	Sous bassin	Equations	R <sup>2</sup>	RMSD	N
occidental	Liguro-provençal	AT=84,814 S-1,715 T-646,558	0,97	3,55	17
	Algérien	AT=76,184 S-1,330 T-391,332	0,97	2,42	8
	Alboran	AT=89,986 S-1,992 T-847,737	1	1,25	6
	Tyrrhénien	AT=88,910 S-8,329 T-709,243	1	2,22	5
oriental	Ionien et Adriatique	AT=92,668 S-983,131	0,93	4,10	7
	Levant in et Egée	AT=76,899 S-392,363	0,95	3,96	10

Tableau A2 : Régressions linéaires de calcul du TCO<sub>2</sub> et de l'AT de la deuxième méthode

SB	Equation		R <sup>2</sup>	RMSD
BLP	T	=16,133 T+97,754	0,84	5,70
	T,UAO	=15,849 T+0,036 UAO+103,271	0,85	5,62
	T,S,UAO	=16,43 T+0,045 UAO+3,418 S-37,267	0,85	5,58
BALG	T	=2,091 T+443,552	0,01	5,87
	T,UAO	=0,962 T+1,149 UAO+469,759	0,15	5,46
	T,S,UAO	=-0,479 T+0,163 UAO+31,783 S-692,73	0,90	1,95
ALB	T	=-27,411 T+937,273	0,42	11,37
	T,UAO	=-10,733 T+2,72 UAO+668,323	0,69	8,30
	T,S,UAO	=-11,875 T+1,82 UAO+24,417 S-211,011	0,99	1,03
BT M84 + EF	T	=-80,047 T+1780,959	0,51	27,07
	T,UAO	=-146,598 T+7,571 UAO+2890,074	0,68	23,81
	T,S,UAO	=-163,006 T+7,985 UAO-56,641 S+5296,793	0,88	13,71
BION_ADR	T	=-1,242 T+497,338	0,01	6,016
	T,UAO	=-14,679 T-6,441 UAO+692,047	0,65	3,58
	T,S,UAO	=-4,788 T-1,438 UAO-28,251 S+1638,745	0,88	2,08
BLEV_EG	T	=-14,478 T+709,203	0,70	6,74
	T,UAO	=-16,642 T-2,299 UAO+743,206	0,74	6,30
	T,S,UAO	=-11,783 T+0,648 UAO-23,063 S+1563,032	0,83	5,04

Tableau A3 : Moyennes des R<sup>2</sup> et des RMSD des trois cas de la deuxième méthode

cas	R <sup>2</sup>	RMSD
pCO <sub>2</sub> =f(T)	0,42	10,3
pCO <sub>2</sub> =f(T,UAO)	0,62	8,85
pCO <sub>2</sub> =f(T,S,UAO)	0,887	4,9

## Annexe 2

Comparaison entre les résultats de validation des différents tests réalisés pour le calcul de la pCO<sub>2</sub>

Tableau A4 : Les différents tests et combinaisons réalisés

	Explications sur les variantes	RMSD_SOCAT	Remarques
pCO <sub>2</sub> (AT <sub>s</sub> -CT <sub>sat</sub> )	Dans l'étape de l'utilisation de la macro Excel CO <sub>2</sub> Sys_v2.1, on a introduit le résultat de l'application des relations linéaires de AT=f(S) et TCO <sub>2</sub> =f(S, SST, UAO) sur la climatologie Avec : S, UAO : Données mesurées in situ SST : Températures satellitaires	27,695	- Gamme de concentration et variabilité saisonnière correctes pour la Méditerranée occidentale - Gamme de concentration correcte et variabilité saisonnière non respectée pour la Méditerranée orientale
pCO <sub>2</sub> (AT <sub>st</sub> -CT <sub>sat</sub> )	Dans l'étape de l'utilisation de la macro Excel CO <sub>2</sub> Sys_v2.1, on a introduit le résultat de l'application des relations linéaires de AT=f(S, SST) et TCO <sub>2</sub> =f(S, SST, UAO) sur la climatologie Avec : S, UAO : Données mesurées in situ SST : Températures satellitaires	68,681	- Gamme de concentration et variabilité saisonnière correctes pour la Méditerranée orientale - Gamme de concentration correcte et variabilité saisonnière non respectée pour la Méditerranée occidentale - RMSD très élevé
pCO <sub>2</sub> (AT <sub>s</sub> -CT)	Dans l'étape de l'utilisation de la macro Excel CO <sub>2</sub> Sys_v2.1, on a introduit le résultat de l'application des relations linéaires de AT=f(S) et TCO <sub>2</sub> =f(S, T, UAO) sur la climatologie Avec : S, T, UAO : Données mesurées in situ	39,522	Variabilité saisonnière : - Correcte pour la Méditerranée occidentale - Incorrecte pour la Méditerranée orientale
pCO <sub>2</sub> (AT <sub>st</sub> -CT)	Dans l'étape de l'utilisation de la macro Excel CO <sub>2</sub> Sys_v2.1, on a introduit le résultat de l'application des relations linéaires de AT=f(S, T) et TCO <sub>2</sub> =f(S, T, UAO) sur la climatologie Avec : S, T, UAO : Données mesurées in situ	66,975	- Variabilité saisonnière correcte pour les deux bassins - RMSD très élevé

Variantes	Explications sur les variantes	RMSD	Remarques
pCO <sub>2</sub> =f(S,T, UAO) (Sisma-Ventura <i>et al.</i> , 2017)	<p>Cette méthode consiste à la réalisation des étapes suivantes :</p> <p>1- le calcul de la pCO<sub>2</sub> sur la macro Excel CO<sub>2</sub>Sys_v2.1 à partir des données in situ des trois compagnes (M84/3, EF11 et Moose) :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- S, PO<sub>4</sub>, SiOH<sub>4</sub>, AT, TCO<sub>2</sub> pour le liguro-provençal à cause du manque de donnée de pH.</li> <li>- S, PO<sub>4</sub>, SiOH<sub>4</sub>, pH, TCO<sub>2</sub> pour le reste des sous bassins.</li> </ul> <p>2- Le calcul des régressions linéaires des trois cas suivants : pCO<sub>2</sub> =f(T), pCO<sub>2</sub> =f(T, UAO), pCO<sub>2</sub> =f(T, S, UAO), pour chaque sous bassin. Les résultats de régressions sont montrés sur le Tableau A2 de l'annexe 1.</p> <p>3- Application des formules trouvées sur la climatologie</p> <p>4- le calcul de l'erreur (RMSD) par rapport aux données SOCAT</p>	53,040	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mauvaise corrélation entre les paramètres (R<sup>2</sup> très faible) (voir le Tableau A3 de l'annexe 1)</li> <li>- Variabilité saisonnière et gamme de concentration incorrectes <ul style="list-style-type: none"> <li>- RMSD très élevé</li> </ul> </li> </ul>
pCO <sub>2</sub> mix	<p>Dans l'étape de l'utilisation de la macro Excel CO<sub>2</sub>Sys_v2.1, on a introduit le résultat de l'application des relations linéaires de AT=f(S) pour la Méditerranée occidentale, AT=f(S, SST) pour la Méditerranée orientale et TCO<sub>2</sub>=f(S, SST, UAO) sur la climatologie</p> <p>Avec :</p> <p>S, UAO : sont des données mesurées in situ</p> <p>SST : sont des températures satellitaires</p>	27,695	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Gamme de concentration correcte et variabilité saisonnière respectée pour toute la Méditerranée <ul style="list-style-type: none"> <li>- RMSD faible.</li> </ul> </li> </ul> <p><b>Notre choix s'est fixé sur cette variante</b></p>

**Annexe 3**

Variations saisonnières des paramètres étudiés

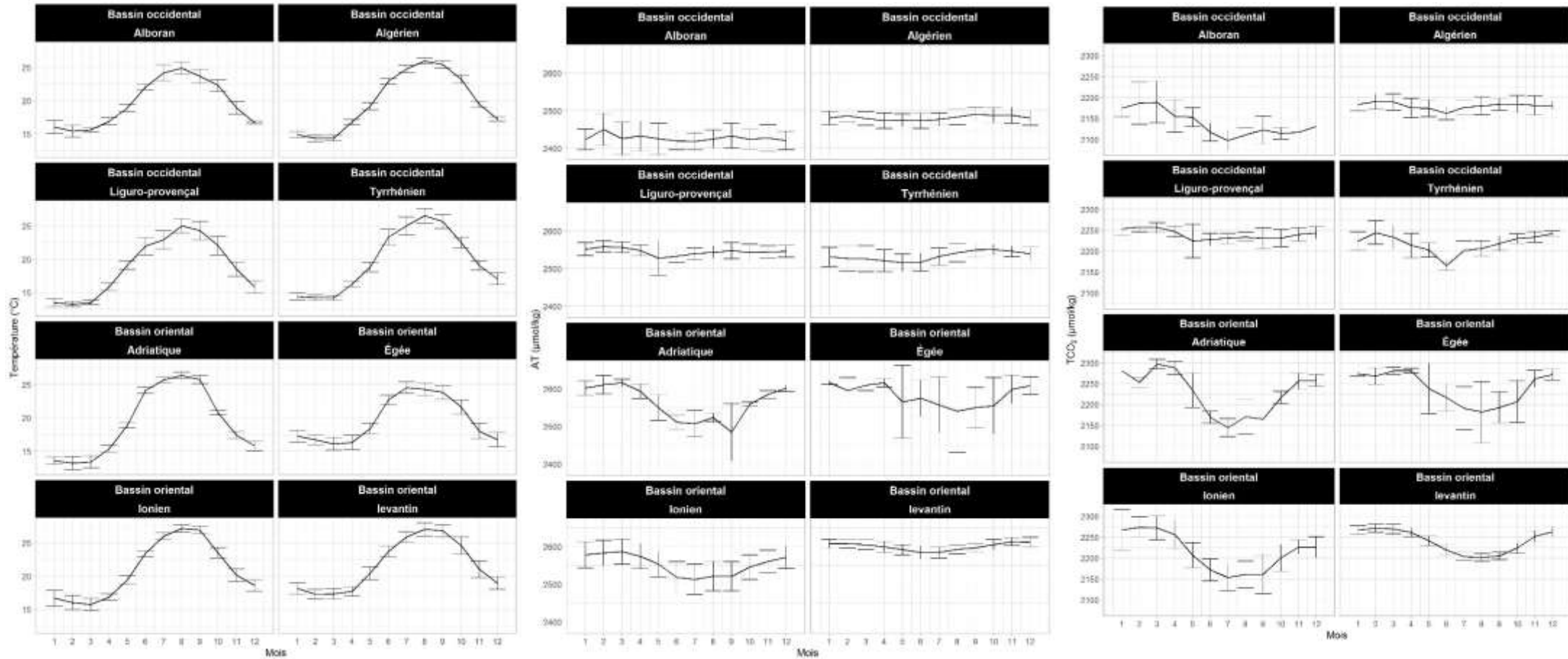


Figure A1 : variations mensuelles de la température, l'AT et le TCO<sub>2</sub> pour les huit sous bassins de la Méditerranée

---

## Résumé

Ce mémoire a pour but de reconstruire le cycle saisonnier de la pression partielle du CO<sub>2</sub> en Méditerranée durant l'année 2011. La méthode utilisée consiste à la détermination de relations linéaires liant des SST satellitaires, Salinité et UAO mesurées in situ avec l'AT et le TCO<sub>2</sub>, en se basant sur des données de campagnes océanographiques effectuées durant l'année 2011. Ces relations nous ont permis de construire d'abord une distribution en surface de ces deux paramètres du système des carbonates et ensuite une distribution de la pCO<sub>2</sub> et des flux air-mer de CO<sub>2</sub>. Les résultats ont montré que la pCO<sub>2</sub> de la Méditerranée est caractérisée par un cycle saisonnier très marqué avec un minimum en hiver ( $349 \pm 27 \mu\text{atm}$ ) et un maximum en été ( $428 \pm 37 \mu\text{atm}$ ) ; Les valeurs les plus élevées sont présentes dans les sous bassins de la Méditerranée occidentale (la gamme de variation est de [314 ; 529  $\mu\text{atm}$ ], contre [240 ; 525  $\mu\text{atm}$ ] dans le bassin oriental). En 2011, le bassin occidental a joué, en moyenne, le rôle de source de CO<sub>2</sub> pour l'atmosphère (+19,36 GmolC/an) ; Tandis que, la Méditerranée orientale était un puits de CO<sub>2</sub> en absorbant 208,41 GmolC/an.

**Mots clés :** la mer Méditerranée, la pression partielle de CO<sub>2</sub>, système des carbonates, flux air-mer de CO<sub>2</sub>, changements climatiques.

---

## Abstrat

This end-of-studies project aims to reconstruct the seasonal cycle of the partial pressure of CO<sub>2</sub> in the Mediterranean Sea during the year 2011. The method used consists of the determination of linear regressions linking measured SST, Salinity and AOU with TA and DIC, based on data from oceanographic cruises carried out in 2011. These equations allowed us to build, first, a surface distribution of these two carbonate system parameters and then a surface distribution of pCO<sub>2</sub> and air-sea fluxes of CO<sub>2</sub>. The results showed that the pCO<sub>2</sub> in the Mediterranean Sea is characterized by a very marked seasonal cycle with a minimum in winter ( $349 \pm 27 \mu\text{atm}$ ) and a maximum in summer ( $428 \pm 37 \mu\text{atm}$ ) ; The highest values are present in the western Mediterranean sub-basins (the range of variation is [314; 529  $\mu\text{atm}$ ], vs [240; 525  $\mu\text{atm}$ ] in the eastern basin). In 2011, the western basin acted, on average, as a source of CO<sub>2</sub> to the atmosphere (+19.36 GmolC/year); While, the eastern Mediterranean was a CO<sub>2</sub> sink by absorbing 208.41 GmolC/year.

**Key words:** The Mediterranean Sea, CO<sub>2</sub> partial pressure, carbonate system, air-sea CO<sub>2</sub> fluxes, climate change.

---

## الملخص

تهدف هذه الأطروحة إلى إعادة بناء الدورة الموسمية للضغط الجزئي لثاني أكسيد الكربون في البحر الأبيض المتوسط خلال سنة 2011. تعتمد الطريقة المستخدمة على تحديد العلاقات الخطية التي تربط درجات حرارة سطح البحر المقاسة بواسطة القمر الصناعي، والملوحة واستخدام الأوكسجين الظاهر، مع القلوية الكلية وتركيز الكربون الاجمالي غير العضوي، بناءً على بيانات الحملات البحرية التي تم إجراؤها خلال عام 2011. سمحت لنا هذه العلاقات بالحصول على قيم تقديرية لنظام الكربونات ثم للضغط الجزئي لثاني أكسيد الكربون وتدفقات ثاني أكسيد الكربون الجوية والبحرية في كافة البحر الأبيض المتوسط. أظهرت النتائج أن الضغط الجزئي لثاني أكسيد الكربون في البحر الأبيض المتوسط يتميز بدورة موسمية ملحوظة مع حد أدنى في الشتاء ( $27 \pm 349$  ميكرومتر) وحد أقصى في الصيف ( $37 \pm 428$  ميكرومتر): أعلى القيم موجودة في الأحواض الفرعية لغرب البحر الأبيض المتوسط (مدى التباين هو [314 – 529 ميكرومتر]، مقابل [240 – 525 ميكرون] في الحوض الشرقي). في عام 2011، لعب الحوض الغربي للبحر الأبيض المتوسط دور مصدر لثاني أكسيد الكربون للغلاف الجوي (+19.36 جيجا مول كربون / سنة)؛ بينما كان شرق البحر الأبيض المتوسط عبارة عن بئر لثاني أكسيد الكربون عن طريق امتصاص 208.41 جيجا مول كربون / سنة.

**الكلمات المفتاحية:** البحر الأبيض المتوسط، الضغط الجزئي لثاني أكسيد الكربون، نظام الكربونات، تدفق ثاني أكسيد الكربون، تغير المناخ.

---