

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

المدرسة الوطنية العليا للعلوم البحر و تهيئة الساحل

Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral



THESE DE DOCTORAT EN SCIENCES

Filière : Sciences de la mer

**Pénétration du carbone anthropique en
Méditerranée occidentale : Etude de
l'acidification des eaux marines**

Présentée par :

Mehdia Asma KERAGHEL

Soutenue le 01/12/2020, devant le jury suivant :

M. GUERFI Mokhtar
M^{me} LOUANCHI Ferial
M. BOULAHIDID Mostefa
M. OUNISSI Makhlof
M. AZZOUG Moufok
M^{me} ALVAREZ Marta

Professeur (USTHB)
Professeur (ENSSMAL)
Professeur (ENSSMAL)
Professeur (Université d'Annaba)
Docteur (Université de Béjaïa)
Docteur (Institut Océanographique
Espagnol, Madrid)

Président
Directrice de thèse
Examineur
Examineur
Examineur
Invitée

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

المدرسة الوطنية العليا لعلوم البحر و تهيئة الساحل

Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral



THESE DE DOCTORAT EN SCIENCES

Filière : Sciences de la mer

**Pénétration du carbone anthropique en
Méditerranée occidentale : Etude de
l'acidification des eaux marines**

Présentée par :

Mehdia Asma KERAGHEL

Soutenue le 01/12/2020, devant le jury suivant :

M. GUERFI Mokhtar	Professeur (USTHB)	Président
M^{me} LOUANCHI Ferial	Professeur (ENSSMAL)	Directrice de thèse
M. BOULAHIDID Mostefa	Professeur (ENSSMAL)	Examineur
M. OUNISSI Makhlof	Professeur (Université d'Annaba)	Examineur
M. AZZOUG Moufok	Docteur (Université de Béjaïa)	Examineur
M^{me} ALVAREZ Marta	Docteur (Institut Océanographique Espagnol, Madrid)	Invitée

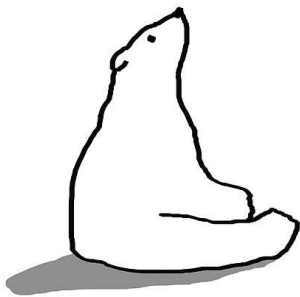
DEDICACE

A la mémoire de mon père,

Ce grand homme, qui fut et qui restera mon plus grand exemple,

Reçois ici toute la reconnaissance de ta fille et les mérites de tes sacrifices

A ma mère, ma sœur et Anis, vous qui représentez mon monde



"Nous n'héritons pas de la
Terre de nos ancêtres,
nous l'empruntons à nos enfants."
- Antoine de Saint-Exupéry

« Bernard de Chartres avait l'habitude de dire que nous sommes comme des nains assis sur les épaules des géants, et que, pour cette raison, nous sommes capables de voir plus de choses, et de voir plus loin qu'eux. Non pas parce que nous aurions une vue d'une particulière acuité, mais parce que nous sommes portés dans les hauteurs, que nous sommes élevés par leur taille gigantesque. »

Jean DE SALISBURY, *Metalogicon*

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à toute personne ayant contribué, de prêt ou de loin, à l'élaboration de cette thèse.

Je voudrais tout d'abord témoigner ma gratitude à ma directrice de thèse, le professeur Ferial LOUANCHI pour son orientation, aide et conseils. Merci pour votre dévouement scientifique, votre disponibilité permanente et vos encouragements.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance au Pr. GUERFI M. qui m'a fait l'honneur de présider cette soutenance ainsi qu'aux membres du jury, le Pr. BOULAHIDJ M., le Pr. OUNISSI M., le Dr. AZZOUG M. et le Dr. ALVAREZ M., pour avoir accepté d'examiner cette thèse. Merci pour le temps que vous y avez consacré ainsi que pour vos remarques pertinentes.

Je remercie le Pr. Laurent MORTIER pour sa collaboration et son aide pour la concrétisation de la campagne SOMBA ainsi que pour son accueil au sein du laboratoire LOCEAN. Un grand merci à toutes les personnes ayant contribué à la préparation, l'organisation et le déroulement de la campagne, à leur tête le Pr. Ferial LOUANCHI. Merci aux capitaines du navire océanographique Téthys II, à son équipage ainsi qu'à toute l'équipe scientifique : Mohamed ZERROUKI, Nadira AÏT-AMEUR, Matthieu LABASTE, Hervé LEGOFF, Vincent TAILLANDIER, Laurent MORTIER, Azzouz MEKKI, Benyahia BOUDJELLAL, Mostefa BENHELIMA, Yahia BENDAS et Redouane BOUKORTT.

Je tiens à exprimer ma gratitude également aux membres du laboratoire SNAPO-CO₂, particulièrement à Jonathan FIN, Claire LO MONACO et Nicolas METZL pour leur accueil, leur professionnalisme et leurs orientations.

Je remercie également M. TEFFAHI Noureddine pour son aide précieuse et ses encouragements.

Un grand merci à ma mère. Merci de m'avoir comblé avec ton amour et affection. Merci pour tous tes sacrifices. Merci de n'avoir épargné ni santé ni efforts pour mon bien-être. Merci pour les principes que tu as su encrenner en moi. Merci d'être présente à chaque étape de ma vie. Reçois ici ma gratitude infinie et profond respect.

Je remercie très spécialement ma sœur Meriem pour son soutien et ses encouragements continus. Merci de nous avoir donné le plus beau cadeau qui soit : Anis.

Merci à mes amis qui ont toujours été là pour moi.

RESUME

Les études récentes ont permis une meilleure compréhension des paramètres du système des carbonates et de leur variabilité spatio-temporelle en Méditerranée. Cette étude se base sur une nouvelle base de données, qui a couvert l'ensemble du bassin Algérien durant l'été 2014 (SOMBA), et vise à décrire la distribution des paramètres du système des carbonates dans cette zone. Nos résultats montrent que presque la totalité du bassin a agi comme source de CO₂ pour l'atmosphère durant la période étudiée ($+2,33 \pm 2 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$). En plus de la méthode TrOCA (Traceur combinant Oxygène, Carbone et Alcalinité totale), cette étude propose un nouveau paramétrage de la méthode de calcul inverse pour l'estimation du carbone anthropique. Les résultats des deux méthodes aboutissent à des distributions et à des gammes de concentrations similaires ($81 \pm 4,3$ et $69 \pm 5,2 \text{ } \mu\text{mol/kg}$, respectivement). Une estimation des erreurs liées à chaque méthode est également réalisée avec la mise en avant du rôle des structures à méso-échelle dans la séquestration du carbone anthropique et sa distribution dans le bassin Algérien. Les eaux restent sursaturées en carbonates de calcium (CaCO₃) malgré l'acidification du bassin (diminution des valeurs du pH entre -0,19 et -0,1). Une première estimation de l'inventaire du carbone anthropique piégé par le bassin Algérien a également été réalisée ($0,44\text{--}0,53 \pm 0,06 \text{ Pg C}$). En 2011, la Méditerranée occidentale a joué, en moyenne, le rôle de source de CO₂ pour l'atmosphère (+0,17 à +0,24 Téra-mole C/an) ; Le sous bassin Liguro-provençal était un puits de CO₂ alors que l'Alboran était proche de l'équilibre.

Mots clés : Bassin Algérien, Système des carbonates, Carbone anthropique, Acidification, Activité à méso-échelle, Flux de CO₂



SOMMAIRE

Introduction	20
Problématiques et structure de la thèse	23
1 La Méditerranée : Focus sur le bassin occidental	26
1.1 Spécificités de la Méditerranée	27
1.2 Partie physique	29
1.2.1 Circulation générale de la Méditerranée	29
1.2.1.1 Masses d'eau et hydrologie.....	29
1.2.1.2 Moteur de la circulation	30
1.2.2 Circulation dans le bassin occidental	30
1.2.2.1 Eaux de surface	30
1.2.2.2 Eaux intermédiaires	33
1.2.2.2.1 Les Levantine Intermediate Waters (LIW).....	33
1.2.2.2.2 Les Winter Intermediate Waters (WIW)	34
1.2.2.3 Eaux profondes	34
1.2.2.3.1 Les Western Mediterranean Deep Waters (WMDW)	34
1.2.2.3.2 Les Tyrrhenian Deep Waters (TDW)	36
1.2.3 Circulation dans le canal de Sicile	36
1.2.4 Circulation à méso-échelle	37
1.2.4.1 Tourbillons Algériens (AEs).....	37
1.2.4.2 Leddies	37
1.2.4.3 Weddies.....	37
1.2.5 Evènements particuliers du bassin occidental	38
1.3 Partie biogéochimie.....	40
1.3.1 Le système des carbonates	40
1.3.2 Le système des carbonates en Méditerranée	42
1.3.2.1 Alcalinité Totale et Carbone inorganique Total (AT et TCO ₂)	42
1.3.2.1.1 Distribution spatiale.....	42
1.3.2.1.2 Cycle saisonnier.....	45
1.3.2.1.3 Moteur de la variation saisonnière.....	45
1.3.2.2 Potentiel hydrogène (pH)	46
1.3.2.3 Pression partielle du CO ₂ (pCO ₂) et flux air-mer	46
1.3.3 Carbone anthropique en Méditerranée	49
1.3.4 Etat d'acidification de la Méditerranée	51
1.4 Interaction physique-biogéochimie	52
2 Matériel et Méthodes	54
2.1 Bases de données.....	55

2.1.1	SOMBA (2014).....	55
2.1.1.1	Oxygène dissous	57
2.1.1.2	Paramètres du système des carbonates (TCO ₂ /AT).....	57
2.1.1.2.1	Paramètres mesurés	57
2.1.1.2.2	Paramètres calculés.....	58
2.1.2	METEOR, M84/3 (2011).....	63
2.1.3	EuroFleets 11 (2011).....	63
2.1.4	MOOSE (2011).....	64
2.2	Etude hydrologique	65
2.2.1	Identification des masses d'eau.....	65
2.2.2	Caractérisation de l'activité à méso-échelle.....	65
2.3	Calcul des facteurs tampon.....	66
2.3.1	Facteur de Revelle.....	66
2.3.2	Autres facteurs.....	67
2.4	Estimation du carbone anthropique.....	67
2.4.1	Les méthodes directes	68
2.4.2	Méthodes sélectionnées.....	69
2.4.2.1	Méthode de Chen et Mellero (1979), modifiée (MCM).....	70
2.4.2.1.1	Contribution biologique.....	70
2.4.2.1.2	Carbone préformé préindustriel.....	72
2.4.2.1.3	Hypothèses et avantages de la méthode.....	73
2.4.2.1.4	Etude de sensibilité et estimation de l'incertitude	73
2.4.2.2	Méthode de Touratier et Goyet (TrOCA).....	75
2.4.2.2.1	Hypothèses et avantages	76
2.4.2.2.2	Estimation de l'incertitude.....	77
2.5	Calcul de l'inventaire du Carbone anthropique dans le bassin Algérien.....	77
2.6	Evaluation de l'acidification du bassin Algérien	77
2.7	Calcul du degré de saturation en carbonates de calcium.....	78
2.8	Méthode de reconstitution du cycle saisonnier de <i>p</i> CO ₂	78
2.8.1	Etude d'inter-cohérence des données (année 2011).....	79
2.8.2	Relation linéaire entre les paramètres	80
2.8.3	Climatologie de la Méditerranée occidentale.....	80
2.8.4	Calcul de la pression partielle de CO ₂	81
2.8.5	Estimation de l'erreur.....	81
2.9	Calcul des flux de CO ₂ à l'interface air-mer	82
2.9.1	Vitesse de transfert de gaz.....	83
3	Résultats et Discussions.....	85
3.1	Partie I : Etude hydrologique et géochimique du bassin Algérien durant l'été 2014	86

3.1.1	Etude hydrologique du bassin Algérien durant l'été 2014.....	87
3.1.2	Etude du système des carbonates : Eté 2014.....	90
3.1.2.1	Distribution des paramètres du système des carbonates.....	90
3.1.2.1.1	Eaux de surface.....	90
3.1.2.1.2	Eaux intermédiaires et profondes.....	94
3.1.2.2	Facteurs tampon.....	98
3.1.3	Caractéristiques biogéochimiques d'un tourbillon anticyclonique.....	103
3.2	Partie II : Estimation de l'inventaire du carbone anthropique séquestré par le bassin Algérien et son effet sur l'acidification des eaux.....	107
3.2.1	Le carbone anthropique dans le bassin Algérien.....	108
3.2.2	Comparaison entre les méthodes.....	111
3.2.3	Evaluation de l'inventaire du C ^{ant}	115
3.2.4	Estimation du degré d'acidification des eaux et de leur saturation en carbonates de calcium.....	118
3.3	Partie III : Reconstitution du cycle annuel de pCO ₂ en Méditerranée occidentale et estimation des flux air-mer de CO ₂ (année 2011).....	122
3.3.1	Situation hydrologique durant l'année 2011 (Climatologie).....	123
3.3.2	Variabilité saisonnière de l'AT et du TCO ₂	126
3.3.3	Variabilité saisonnière de la pCO ₂	131
3.3.4	Flux de CO ₂ à l'interface air-mer.....	135
	Conclusions générales.....	142
	References Bibliographiques.....	146
	Annexes.....	169
	Annexe 1.....	I
	Annexe 2.....	II
	Annexe 3.....	V
	Annexe 4.....	VI
	Production scientifique	

LISTE DES FIGURES

- Figure 1:** Schéma descriptif des différents axes du programme MERMEX. Les cases en gris représentent les axes et les actions abordés dans cette thèse..... 23
- Figure 2:** Carte descriptive de la Méditerranée occidentale avec ses principaux sous bassins (blanc), les détroits et canaux (gris), les rivières (bleu) qui s’y déversent ainsi que les principaux vents caractéristiques de la région (rouge)..... 27
- Figure 3:** La circulation des masses d’eau (a) de surface, (b) intermédiaires et (c) profondes de la mer Méditerranée (Durrieu de Madron *et al.*, 2011)..... 31
- Figure 4:** Schématisation des structures de circulation moyenne de surface déduite à partir des ré-analyses du champ d’écoulement moyen entre 1987 et 2007 (a : circulation de surface, b : circulation moyenne entre 200 et 300 m). Le tableau reprend la nomenclature des structures de circulation (Pinardi *et al.*, 2015)..... 32
- Figure 5:** Schématisation des différentes phases de la convection profonde : (a) le pré-conditionnement ; (b) la phase de mélange violent (les cercles rouges correspondent aux plumes convectives et les grandes flèches bleues aux échanges verticaux au niveau des Fronts); (c) la phase d’étalement des eaux nouvellement formées ; (d) La re-stratification des eaux. D’après Marshall et Schott, 1999, modifié par Bosse (2015)..... 35
- Figure 6:** Coupe verticale à travers la zone de convection, décrivant l’interaction entre la convection profonde au large et le cascading dans le Golfe du Lion (Puig *et al.*, 2013)..... 36
- Figure 7:** Evolution temporelle des processus associés à la WMT. Les lignes dénotées par les années indiquent l’interface supérieure des nouvelles WMDW. La ligne en pointillé dans l’Atlantique est une spéculation sur l’éventuel débordement de ces eaux par le détroit de Gibraltar, qui se produira si ce processus continu (Schroeder *et al.*, 2016)..... 39
- Figure 8:** Equilibre du système des carbonates (Copin-Montégut, 1996)..... 40
- Figure 9:** Diagramme de l’Alcalinité Totale (TA) en fonction du Carbone Inorganique Total (DIC). Les flèches en noir représentent l’effet des processus biologiques (respiration, photosynthèse, formation et dissolution des CaCO_3) sur ces deux paramètres. Adapté de Broecker et Peng (1989)..... 42
- Figure 10:** Variabilité spatiale de surface de: (a) l’Alcalinité totale (AT), (b) le carbone inorganique total (TCO_2). Les données représentent des moyennes sur sept ans (2005–2012) (Gemayel *et al.*, 2015)..... 43
- Figure 11:** A gauche : distribution verticale de (a) l’AT et (b) du TCO_2 dans le bassin occidental (Gemayel *et al.*, 2015). A droite : distribution spatiale de (a) l’AT et (b) du TCO_2 dans les deux bassins de la Méditerranée en 2011 (Álvarez *et al.*, 2014). 44
- Figure 12:** Modélisation des moyennes saisonnières sur 7 ans (1998-2004) de la $p\text{CO}_2$ (D’Ortenzio *et al.*, 2008)..... 48
- Figure 13:** Flux annuel net moyen du CO_2 entre 1998 et 2001 (mol/m^2) - les valeurs positives indiquent que la mer est une source de CO_2 pour l’atmosphère et les valeurs négatives indiquent que c’est un puits (Taillandier *et al.*, 2012)..... 49

Figure 14: Evolution des concentrations du carbone anthropique en Méditerranée sur une section est-ouest; (a) Campagne M51/2 en 2001 (Touratier et Goyet, 2011), (b) Campagne Medsea en 2013 (Hassoun <i>et al.</i> , 2015a)	50
Figure 15: Distribution de la différence de pH en Méditerranée entre la période préindustrielle et 2013 (Hassoun <i>et al.</i> , 2015a).....	52
Figure 16: Distribution des stations visitées durant la campagne SOMBA (2014): les 1 ^{er} , 2 ^{ème} , 3 ^{ème} et 4 ^{ème} legs sont en noir, rouge, jaune et bleu, respectivement. Les lignes noires correspondent aux sept sections étudiées	55
Figure 17 : Rosette utilisée avec 11 bouteilles Niskin, CTD, ADCPs, Altimètre et UVP.....	56
Figure 18 : Graphique de contrôle de (a) l'AT et du (b) TCO ₂ . Les écarts absolus (R _{AT} et R _{TCO₂}) des duplicas sont représentées successivement. La gamme moyenne R représente le "short-term standard deviation" calculé suivant le SOP 23. UCL (Upper Control Limits) = 3,267×R; UWL (Upper Warning Limits) = 2,512×R; LWL (Lower Warning Limits) =0; LCL (Lower Control Limits) = 0.....	58
Figure 19: Variabilité verticale des résidus de (a) l'Alcalinité Totale et du (b) Carbone Inorganique Total en utilisant les équations retenues. SDr correspond à l'écart-type	61
Figure 20: Distribution des stations de la campagne SOMBA superposée à la carte de l'anomalie du niveau de la mer (Sea Level Anomaly) exprimée en mètre pour le 16 Août 2014 ("Copernicus Marine Environment Monitoring Service," 2017). Les stations en blanc correspondent à celles où les paramètres du système des carbonates ont été échantillonnés ..	66
Figure 21: Schéma synthétique des différentes méthodes développées pour l'estimation du carbone anthropique dans l'océan (M : Méthode). D'après Keraghel (2014)	68
Figure 22: Schéma explicatif du principe des méthodes de <i>back-calculation</i> (MCM).....	71
Figure 23: Schéma conceptuel de la méthode TrOCA. Adapté de Lo Monaco (2006)	76
Figure 24 : Représentation spatiale de la grille (1° de latitude sur 1° de longitude) de la base de données WOA18 en fonction des centres de grille considérés.....	81
Figure 25 : Schématisation des processus contrôlant les flux de CO ₂ à l'interface air-mer (Wanninkhof <i>et al.</i> , 1999)	84
Figure 26: (a) Diagramme θ/S général, (b) zoom sur les eaux intermédiaires, (c) zoom sur les eaux profondes. (d) Section est-ouest de distribution de la salinité durant la campagne SOMBA (2014)	89
Figure 27: Distribution des paramètres (a) AT, (b) TCO ₂ , (c) pH _T et (d) pCO ₂ des données de la campagne SOMBA sur trois couches de profondeur (surface, intermédiaire et profonde). Les limites des boîtes correspondent, respectivement (de bas en haut), au 1 ^{er} quartile, médiane, 3 ^{ème} quartile ; les lignes verticales représentent la valeur minimale et maximale ; les points noirs sont les valeurs aberrantes ; les points en diamant représentent la moyenne	92
Figure 28: Distribution de surface de : (a) Alcalinité Totale (TA), (b) Alcalinité Totale Normalisée (NTA), (c) Carbone inorganique total (DIC), (d) Carbone inorganique total Normalisé (NDIC), (e) pH à l'échelle totale (pH _T), (f) Différence air-mer en pCO ₂ (Delta pCO ₂), (g) Degré de saturation en oxygène, (h) Salinité pratique	93

Figure 29: (a) Distribution des flux air-mer de CO ₂ durant l'été 2014. (b) Distribution de la vitesse du vent durant la même période. (c) Corrélations entre les flux de CO ₂ et les paramètres du milieu.....	94
Figure 30: Distribution verticale de (a) l'AT et du (b) TCO ₂	95
Figure 31: Distribution verticale sur une section est-ouest des paramètres du système des carbonates durant la campagne SOMBA : (a) Alcalinité totale, (b) Alcalinité totale normalisée, (c) Carbone inorganique total, (d) Carbone inorganique total normalisé.....	96
Figure 32: Tendances est-ouest de (a) l'AT et du (b) TCO ₂ ; Tendances nord-sud de (d) l'AT et du (e) TCO ₂ ; (c, f) Ecart-type relatif	97
Figure 33: Tendances est-ouest de (a) l'AT normalisée et du (b) TCO ₂ normalisé; Tendances nord-sud de (d) l'AT normalisée et du (e) TCO ₂ normalisé; (c, f) Ecart-type relatif	98
Figure 34: Variations latitudinales des facteurs Tampon dans le bassin Algérien. Les points correspondent aux données ; la ligne centrale à la moyenne ; la forme à la densité des points ; la barre d'erreur à un intervalle de confiance de 95 %.....	101
Figure 35: Variations longitudinales des facteurs Tampon dans le bassin Algérien. Les points correspondent aux données ; la ligne centrale à la moyenne ; la forme à la densité des points ; la barre d'erreur à un intervalle de confiance de 95 %.....	102
Figure 36: Distribution verticale de la (a) salinité, (b) température, (c) oxygène dissous, (d) AT, (e) TCO ₂ , (f) nitrates, (g) phosphates et (h) silicates à l'intérieur d'un tourbillon anticyclonique observé à l'est du bassin Algérien (station 2-2).....	105
Figure 37: Profils verticaux de distribution des paramètres physiques et biogéochimiques : (a) salinité, (b) température, (c) oxygène dissous, (d) AT, (e) TCO ₂ , (f) nitrates, (g) phosphates et (h) silicates, à l'intérieur (rouge) et à l'extérieur (bleu) du tourbillon anticyclonique.....	106
Figure 38: Distribution des paramètres: (a) UAO, (b) C ^{ant} calculé par la méthode TrOCA, (c) C ^{ant} calculé par la méthode MCM pour les couches intermédiaires et profondes.....	108
Figure 39: Distribution verticale du C ^{ant} calculé selon les deux méthodes étudiées ((a) MCM, (b) TrOCA) et distribution de (c) l'UAO, le long de la section est-ouest de la campagne SOMBA	109
Figure 40 : Tendances est-ouest et nord-sud des paramètres : (a, b) C ^{ant} MCM, (c, d) C ^{ant} TrOCA	110
Figure 41: Distribution de l'inventaire du Carbone anthropique dans le bassin Algérien en utilisant deux approches : TrOCA (orange) et MCM (jaune). Les numéros correspondent aux numéros d'identification des cases de la grille. La barre de couleur représente la bathymétrie	117
Figure 42: Variation de pH entre la période préindustrielle et 2014 sur la section est-ouest de la campagne SOMBA en utilisant les deux méthodes de calcul du C ^{ant} : (a) MCM et (b) TrOCA	119
Figure 43: (a, b) Distribution verticale du degré de saturation des eaux en calcite et aragonite ; (c, d, e, f) Distribution verticale de sa variation entre la période préindustrielle et 2014 en	

utilisant le C^{ant} calculé par les deux méthodes (MCM et TrOCA), le long d'une section est-ouest du bassin Algérien	121
Figure 44: Climatologie saisonnière de la température, salinité et UAO durant l'année 2011	125
Figure 45: Reconstitution de la climatologie saisonnière de l'AT, du TCO_2 et du pCO_2 pour l'année 2011	127
Figure 46: Variations mensuelles de (a) la salinité, (b) l'Alcalinité et (c) le TCO_2 pour les quatre sous bassins de la Méditerranée occidentale. Les barres d'erreurs correspondent aux écart-types (SD).....	128
Figure 47: Variations mensuelles des concentrations de chlorophylle pour les quatre sous bassins de la Méditerranée occidentale pour l'année 2011. Graphes générés par l'outil GIOVANNI de la NASA (Earthdata) : moyennes mensuelles avec une résolution de 4 km (MODIS-Aqua MODISA_L3m_CHL v2018) (https://giovanni.gsfc.nasa.gov/giovanni/) ...	130
Figure 48: (a) Variations mensuelles et saisonnières de pCO_2 en Méditerranée occidentale durant l'année 2011. Le trait en rouge correspond aux concentrations atmosphériques. (b) La pCO_2 normalisée à une température de $13^\circ C$	131
Figure 49: Variations mensuelles des (a) pCO_2 , (b) température et (c) UAO pour les quatre sous-bassins de la Méditerranée occidentale. Le trait rouge correspond à la pCO_2 atmosphérique ; le bleu à la pCO_2 moyenne de la Méditerranée occidentale ; le vert à la saturation en oxygène. Les barres d'erreurs correspondent aux écart-types (SD).....	133
Figure 50: Matrice de corrélation entre les paramètres du système des carbonates et les paramètres physiques et biologiques du milieu.....	134
Figure 51: Variations mensuelles (a) du flux de CO_2 , (b) de ΔpCO_2 , (c) des vitesses de vent et (d) de la solubilité du CO_2 pour les quatre sous bassins étudiés. Le trait rouge correspond au profil moyen du bassin occidental. Le trait vert correspond à l'état l'équilibre avec l'atmosphère	138
Figure 52: Distribution des flux saisonnier du CO_2 à l'interface air-mer durant l'année 2011	139
Figure 53: Flux annuels moyens de CO_2 à l'interface air-mer (année 2011) en Giga-moles C/an	140
Figure 54: Schéma récapitulatif des principales caractéristiques du système des carbonates du bassin Algérien durant l'été 2014.....	144

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: Tableau résumant l'effet des différents processus naturels sur les paramètres du système des carbonates.....	41
Tableau 2 : Méthodes et protocoles de mesure des paramètres physiques et biogéochimiques lors de la campagne SOMBA.....	56
Tableau 3: Récapitulatif du nombre d'échantillons et de doublons réalisés pour les paramètres du système des carbonates et l'oxygène dissous, par leg.....	58
Tableau 4 : Régressions linéaires multiparamétriques de l'AT et du TCO ₂ en utilisant les données SOMBA pour différentes couches de profondeur et pour la partie Est ou Ouest du bassin. Les équations sélectionnées sont en gras.	60
Tableau 5: Fractions molaires du CO ₂ atmosphérique pour les stations de mesure sélectionnées pour les mois d'août et septembre 2014.....	63
Tableau 6: Tableau résumant les techniques de mesures employées dans chaque campagne pour les principaux paramètres utilisés	64
Tableau 7 : Formules de calcul des facteurs tampon proposés par Egleston <i>et al.</i> (2010).....	67
Tableau 8 : Erreurs associées au calcul du carbone anthropique par la méthode MCM	74
Tableau 9: (1) Root Mean Square Deviation (RMSD) entre les valeurs du paramétrage sélectionné et des tests de sensibilité, pour les paramètres O ₂ ⁰ , TA ⁰ et C ^{0,PI} . (2) RMSD entre les valeurs de C ^{ant} calculées par le paramétrage utilisé et celui des tests de sensibilité	75
Tableau 10: Régression linéaire de calcul du TCO ₂ et de l'AT.....	80
Tableau 11: 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).....	82
Tableau 12 : Moyennes mensuelles de la fraction molaire du CO ₂ atmosphérique pour l'année 2011 (en ppm)	82
Tableau 13 : Relations retenues liant la vitesse de transfert de gaz (cm/h) à la vitesse du vent (m/s)	84
Tableau 14: Statistiques descriptives des différents facteurs tampon calculés (le Facteur de Revelle n'a pas d'unité ; les autres facteurs sont exprimés en µmol/kg).....	99
Tableau 15: Statistiques descriptives des facteurs tampon en fonction des couches de profondeur de la colonne d'eau.....	100
Tableau 16 : Statistiques descriptives sur les concentrations de C ^{ant} calculées par les deux méthodes testées (MCM et TrOCA) ainsi que les résultats des tests de sensibilité (sen1: Oxygène préformé; sen2: rapports molaires; sen3 et 4: AT préformée; sen5: déséquilibre air-mer en CO ₂).....	111
Tableau 17: Comparaison entre l'inventaire du C ^{ant} du bassin Algérien et d'autres mers marginales	116

Tableau 18: Mesures métriques sur les onze boites considérées et la quantité de carbone anthropique séquestrée par chaque boite en g/m ³ et en Téra-gramme de carbone (Tg C).....	117
Tableau 19: Variations moyennes du pH et du degré de saturation en carbonates de calcium pour la calcite et l'aragonite ($\Delta\Omega_{Ca}$ et $\Delta\Omega_{Ar}$, respectivement) entre la période préindustrielle et 2014.....	118
Tableau 20: Valeurs moyennes des Températures, Salinités et UAO pour chaque sous bassin de la Méditerranée occidentale et pour chaque saison	123
Tableau 21 : Importance relative des variables utilisées dans l'explication de la variabilité du TCO ₂	129
Tableau 22 : Tableau synthétique des études réalisées en Méditerranée sur la pCO ₂	135
Tableau 23 : Moyennes du flux air-mer de CO ₂ (mmol.m ⁻² .j ⁻¹) selon les différentes formules utilisées pour le calcul de la vitesse de transfert de gaz	136
Tableau 24: Moyennes du flux air-mer de CO ₂ (mmol.m ⁻² .j ⁻¹) par saison et par bassin selon les différentes formules utilisées pour le calcul de la vitesse de transfert de gaz.....	136
Tableau 25: Corrélations entre le flux de CO ₂ et les paramètres du milieu en fonction des saisons et des sous bassins	139
Tableau 26: Inventaire des estimations des flux nets de CO ₂ en Méditerranée.....	141

LISTE DES ABREVIATIONS ET DES ACRONYMES

AE	Algerian Eddies
AeDW	Aegian Deep Water
ASW	Adriatic Surface Water
AW (MAW)	Atlantic Water (ou Modified Atlantic Water)
BOUM	Biogéochimie de l'Oligotrophie à l'Ultra-oligotrophie de la Méditerranée
C^{ant}	Carbone Anthropique
CCMP	Cross-Calibrated Multi-Platform
CDIAC	Carbon Dioxide Information Analysis Center
CDOM_i	Chromophoric Dissolved Organic Matter index
CFC	ChloroFluoroCarbone
CNRS-INSU	Centre National de Recherche Scientifique - Institut National des Sciences de l'Univers
CRM	Certified Reference Material
CTD	Conductivity, Temperature, Depth
DCM	Deep Chlorophyll Maximum
DOC	Carbone Organique Dissous
DYFAMED	DYnamique des Flux Atmosphériques en MEDiterranée
E	Est
EF	EuroFleets
EMDW	Eastern Mediterranean Deep Water
EMT	Eastern Mediterranean Transient
ENSSMAL	Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral
EOW	Eastern Mediterranean Overflow Waters
ESRL	Earth System Research Laboratory
GEOSECS	Geochemical Ocean Sections Study
Go-SHIP	Global Ocean Ship-Based Hydrographic Investigations Program
HPLC	High-Performance Liquid Chromatography
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
ISMAR	Institute of MARine Sciences
JGOFS	Joint Global Ocean Flux Study
L-ADCP	Acoustic Doppler Current Profilers
LCL	Lower Control Limits
LCVRM	Laboratoire de Conservation et de Valorisation des Ressources Marines
LIW	Levantine Intermediate Water
LOV	Laboratoire Océanographique de Ville-Franche
LSW	Levantine Surface Water
LWL	Lower Warning Limits
MCM	Modified Chen and Millero Method
MEDAR/MEDATLAS	Mediterranean Data Archaeology and Rescue
MedSea	Mediterranean Sea Acidification in A Changing Climate
MERMEX	Marine Ecosystems' Response in the Mediterranean Experiment Program

MIO	M editerranean I nstitut of O ceanography
MISTRALS	M editerranean I ntegrated S Tudies at R egional A nd L ocal S cales
MIX	optimum multiparameter MIX ing analysis
MODIS	M oderate Resolution I maging Spectroradiometer
MOOSE	M editerranean O cean O bserving S ystem on E nvironment
MOW	M editerranean O utflow W aters
N	N ord
NASA	N ational A eronautics and S pace A dministration
NCEP	N ational C enters for E nvironmental P rediction
NOAA	N ational O ceanic and A tmospheric A dministration
OGCM	O cean G lobal C irculation M odel
Prosope	P ROductivity of O ceanic P ELagic S ystems
SADCP	S hipboard A coustic D oppler C urrent P rofilers
SBE	S ea- B ird
SCV	S ubmesoscale C oherent V ortices
SLA	S ea L evel A nomaly
SNAPO-CO₂	S ervice N ational d'Analyse des P aramètres O céaniques du C O ₂
SOCAT	S urface O cean C O ₂ A tlas
SOCIB	B alearic I slands C oastal O cean O bserving and F orecasting S ystem
SOMBA	S ystème d' O bservations à la M er dans le B assin A lgérien
SOP	S tandard O perating P rocedures
SST	S ea S urface T emperature
TDW	T yrrenian D eep W ater
TRANSMED	W est- E ast M editerranean t ransect
TrOCA	T raceur combinant O xygène, C arbone et A lcalinité
TTD	T ransiant T ime D istribution
UCL	U pper C orol L imit
UVP	U nderwater V ision P rofiler
UWL	U pper W arning L imits
WDCGG	W orld D ata C entre for G reenhouse G ases
WIW	W inter I ntermediate W ater
WMDW	W estern M editerranean D eep W ater
WMT	W estern M editerranean T ransient
WOA18	W orld O cean A tlas 2018
WOCE	W orld O cean C irculation E xperiment

LISTE DES SYMBOLES

Symbole	Définition	Unité
T	Température	°C ou Kelvin (K)
S	Salinité pratique	-
θ	Température potentielle	°C ou Kelvin (K)
C^{ant}	Carbone anthropique	$\mu\text{mol/kg}$
AT	Alcalinité Totale	$\mu\text{mol/kg}$
AT_c	Alcalinité des Carbonates	$\mu\text{mol/kg}$
AT°	Alcalinité Totale préformée	$\mu\text{mol/kg}$
TCO_2	Carbone Inorganique Total, ou	$\mu\text{mol/kg}$
DIC	Dissolved Inorganic Carbon, ou	$\mu\text{mol/kg}$
CT	Carbone Total	$\mu\text{mol/kg}$
TCO_2°	Carbone Inorganique Total préformé	$\mu\text{mol/kg}$
UAO	Utilisation Apparente d'Oxygène	$\mu\text{mol/kg}$
C^{bio}	TCO_2 produit par la contribution biologique	$\mu\text{mol/kg}$
$C^{0,PI}$	TCO_2 préformé préindustriel	$\mu\text{mol/kg}$
O_2	Concentration de l'oxygène dissous	$\mu\text{mol/kg}$
O_2°	Concentration de l'oxygène dissous préformé	$\mu\text{mol/kg}$
pH_T	Potentiel Hydrogène dans l'échelle totale	Unités de pH
pH_{preind}	pH préindustriel	Unités de pH
pH_{2014}	pH de l'année 2014	Unités de pH
FCO_2	Flux de CO_2	$\text{mmol.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$
pCO_2	Pression partielle du CO_2	μatm
pCO_2^{sw}	Pression partielle de CO_2 dans l'eau	μatm
pCO_2^{air}	Pression partielle de CO_2 dans l'air	μatm (ppm)
p_{atm}	Pression atmosphérique	ppm
p_{H_2O}	Pression de vapeur d'eau	μatm
xCO_2	Fraction molaire sèche du dioxyde de carbone	-
$[H_2CO_3]$	l'Acide carbonique	$\mu\text{mol/kg}$
$[CO_2]$	Dioxyde de carbone	$\mu\text{mol/kg}$
$[HCO_3^-]$	Bicarbonate	$\mu\text{mol/kg}$
$[CO_3^{2-}]$	Carbonates	$\mu\text{mol/kg}$
$[CaCO_3]$	Carbonates de calcium	$\mu\text{mol/kg}$
$[B(OH)_4^-]$	Borate	$\mu\text{mol/kg}$
$[H^+]$	Ion hydrogène	$\mu\text{mol/kg}$
$[OH^-]$	Ion hydroxyde	$\mu\text{mol/kg}$
R	Différences absolues	$\mu\text{mol/kg}$
MAE	Mean Absolute Error (erreur absolue moyenne)	
SD_R	Standard Deviation (écart-type)	
RMSD	Root Mean Square Deviation	
R^2	Coefficient de détermination	
NAT	Alcalinité normalisée	$\mu\text{mol/kg}$
$NTCO_2$	Carbone inorganique total normalisé	$\mu\text{mol/kg}$
S^{ref}	Salinité de référence (S=38)	-
N	Nombre de valeurs considéré (taille de la population)	-
R	Facteur de Revelle	-

Symbole	Définition	Unité
γ_i	Sensibilité du CO ₂ aqueux	$\mu\text{mol/kg}$
β_i	Sensibilité des protons	$\mu\text{mol/kg}$
ω_i	Sensibilité de l'état de saturation des CaCO ₃	$\mu\text{mol/kg}$
C^*	Traceur du carbone anthropique proposé par Gruber <i>et al.</i> (1996)	$\mu\text{mol/kg}$
C	Carbone	-
N	Azote	-
σ	Erreur liée au paramètre	
σ	Densité réduite	kg/m^3
dz_i	Epaisseur de la couche de la colonne d'eau	m
ρ_i	Densité de l'eau	kg/m^3
Z_{fond}	Profondeur maximale du profil	m
$\text{Vol}_{\text{boite}}$	Volume calculé de la boîte	m^3
Ω_{ca}	Degré de saturation des eaux en calcite	-
Ω_{ar}	Degré de saturation des eaux en aragonite	-
K^*	Produit de solubilité des carbonates de calcium	$(\mu\text{mol/kg})^2$
α	Coefficient de solubilité du CO ₂ dans l'océan	$\text{mol.kg}^{-1}.\text{atm}^{-1}$
k	Vitesse de transfert du gaz à l'interface air-mer	cm/h
V	Vitesse du vent à 10 m au-dessus du niveau de la mer	m/s
Sc	Nombre de Schmidt	-



INTRODUCTION

L'émission de CO₂ et d'autres gaz à effet de serre dans l'atmosphère par les activités anthropiques engendre des perturbations à l'origine de fluctuations climatiques dont on mesure mal les conséquences. Avec une élévation prévue des températures de la planète de 1,5 à 5,8°C entre 1990 et 2100 (IPCC, 2001), les émissions anthropiques ne seront pas sans conséquences sur le milieu marin ; élévation de la température des eaux (Abraham *et al.*, 2013) ayant pour conséquences directes la fonte des glaciers (diminution de $2,7 \pm 0,6$ % par décennie dans l'océan Arctique (IPCC, 2007)) et l'élévation du niveau de la mer (43–84 cm, voire 2 m (Bamber *et al.*, 2019; IPCC, 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'acidification des océans, par la diminution du pH de 0,05 unités de pH (Dore *et al.*, 2009), est une conséquence directe de l'augmentation du carbone anthropique dans l'atmosphère et donc dans les océans. 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^{ème} siècle (Gattuso *et al.*, 2015). Cette acidification a des impacts négatifs sur la formation des tests calcaires des organismes marins et sur l'absorption du CO₂ par l'eau de mer (Gattuso *et al.*, 2015).

La Méditerranée, qui est un océan à échelle réduite, subit également les conséquences des changements climatiques avec une intensité qui n'en est pas moindre. Adloff *et al.* (2015) prévoient une augmentation de la température et de la salinité de surface de 1,73 à 2,97 °C et de 0,48 à 0,89, respectivement de la période préindustrielle à 2100 et une élévation du niveau de la mer de 34 à 49 cm.

Sur Terre, le carbone circule d'un réservoir à un autre à des vitesses et sous des formes diverses, certains compartiments constituant des réserves plus ou moins importantes, plus ou moins durables, plus ou moins accessibles (Jacques et Sauguer, 2008).

Sur les 10 Gt (1Gt = 10¹⁵g) de carbone émises annuellement par les activités anthropiques, entre 2004 et 2013, l'océan en absorbe 20 à 30 % (IPCC, 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 ± 31 Pg C (Devries, 2014; Khatiwala *et al.*, 2013). Ce puits océanique semble avoir accéléré depuis les deux dernières décennies en réponse à l'augmentation des concentrations de CO₂ atmosphériques: le taux d'absorption océanique du CO₂ 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). D'où la nécessité d'étudier ce réservoir qui joue un rôle primordial dans la régulation des concentrations atmosphériques en CO₂ et dans l'atténuation des conséquences des changements climatiques.

Notre compréhension des dynamiques du CO₂ dans l'océan mondial s'est nettement améliorée à travers les années (e.g., Sabine *et al.*, 2004; Takahashi *et al.*, 2009). Néanmoins, notre compréhension des mers marginales tel que la mer Méditerranée reste limitée en raison des mesures limitées combinées à la complexité des interactions avec la côte (Gemayel *et al.*, 2015). La circulation de la Méditerranée est caractérisée par la présence de gyres de sous bassins, une activité à méso-échelle notable ainsi qu'une variabilité saisonnière importante liée aux forçages

atmosphériques très variables (Malanotte-Rizzoli *et al.*, 1997; Millot, 1999) qui ajoutent à la difficulté de comprendre ce système.

La Méditerranée n'est pas dans un état stationnaire : elle est caractérisée par des événements sporadiques de formation d'eaux profondes ainsi que par des changements dans sa circulation et ses signatures biogéochimiques (Malanotte-Rizzoli *et al.*, 2014; Roether *et al.*, 1996; Tsimplis *et al.*, 2006). Ce fait confère à cette mer une forte sensibilité aux changements climatiques. Beaucoup reste à comprendre vis-à-vis de la biogéochimie, de la dynamique de la circulation et de la ventilation, de la connexion entre la circulation et la biogéochimie et des implications possibles sur les mécanismes de rétroaction climatique (Álvarez *et al.*, 2014).

Malgré son caractère oligotrophe, la Méditerranée est un biotope fertile, caractérisé par une très grande biodiversité (plus de 12000 espèces répertoriées) avec de nombreuses espèces biologiques endémiques (plus de 1800 espèces) (Boudouresque, 2004). Une étude entreprise par Reygondeau *et al.* (2017) a permis de diviser la Méditerranée en plusieurs provinces biogéochimiques dont les limites sont très liées à la dynamique océanographique du bassin. D'autres auteurs ont identifié plusieurs régimes trophiques en Méditerranée qui sont principalement conditionnés par le cycle saisonnier de la biomasse de surface (D'Ortenzio et Ribera d'Alcalà, 2009; Mayot *et al.*, 2016).

PROBLEMATIQUES ET STRUCTURE DE LA THESE

Cette thèse entre dans le cadre du programme de recherche MERMEX (Marine Ecosystems' Response in the Mediterranean Experiment Program) et plus exactement dans sa composante MERMEX-Algérie. MERMEX est un des projets du programme interdisciplinaire MISTRALS (Mediterranean Integrated Studies at Regional And Local Scales), ayant pour but principal d'étudier l'écosystème marin en Méditerranée et d'évaluer et prévoir ses changements, dans le contexte du réchauffement du Bassin méditerranéen et d'une pression anthropique qui va en s'accroissant (Durrieu de Madron *et al.*, 2011). Mieux comprendre ces changements équivaut à donner aux décideurs les outils nécessaires pour mieux agir.

MERMEX-Algérie est axé autour de quatre sous-programmes thématiques complémentaires (axes) et d'un programme d'observations à la mer transversal qui orientent l'effort de recherche national afin de contribuer au programme méditerranéen dans sa partie sud (Figure 1).

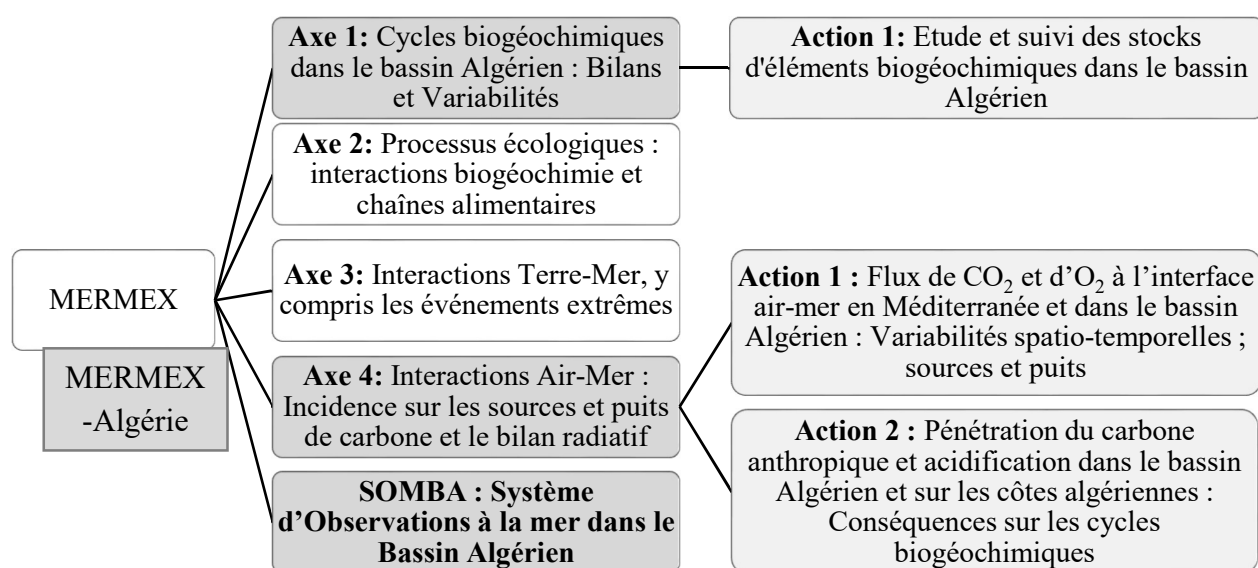


Figure 1: Schéma descriptif des différents axes du programme MERMEX. Les cases en gris représentent les axes et les actions abordés dans cette thèse

La présente thèse tente également de répondre à une partie des principales problématiques identifiées lors de concertations dans le réseau, concernant les propriétés physiques et biogéochimiques de la Méditerranée, reportées par Malanotte-Rizzoli *et al.* (2014).

Répondre aux objectifs de MERMEX dépend de façon critique des données fournies par les observatoires marins, comme MOOSE (Mediterranean Ocean Observing System on Environment) dans le bassin Liguro-provençal. Actuellement la majeure partie de la Méditerranée est dépourvue de telles observations, et quand elles existent, leur intégration n'est pas aisée étant donnée les différentes méthodologies d'acquisition et de traitement. Dans une ambition d'homogénéisation dans la récolte des données océanographiques, un système d'observation similaire à celui de MOOSE au nord a été initié par la campagne SOMBA (Système d'Observations à la mer dans le Bassin Algérien) qui a été réalisée dans le bassin Algérien durant l'été 2014. Ce système d'observation de la rive sud de la Méditerranée

occidentale n'a malheureusement pas eu de suite en raison de problèmes logistiques et techniques.

Ce travail de thèse concerne le bassin occidental de la Méditerranée et se focalise dès que possible sur le bassin Algérien. D'une manière générale, cette thèse tente, en se basant principalement sur les données de la campagne SOMBA qui est le fruit des efforts conjoints de la France et de l'Algérie, de répondre aux problématiques suivantes :

- Mieux comprendre le cycle du carbone et sa distribution dans le bassin Algérien avec une étude exhaustive du système des carbonates durant l'été 2014.
- Estimation du carbone anthropique séquestré par le bassin Algérien en utilisant deux méthodes différentes afin de quantifier le carbone piégé avec plus de précision. Ceci permettra la première estimation de l'inventaire du carbone anthropique du bassin Algérien.
- Comprendre le rôle que joue le carbone anthropique dans le cycle naturel du carbone. Autrement dit, mieux comprendre l'impact des apports anthropiques sur les équilibres biogéochimiques naturels du carbone, notamment avec l'analyse de l'état d'acidification des eaux marines dans le bassin Algérien ainsi que leur état de saturation en carbonate de calcium (aragonite et calcite).
- Mieux comprendre l'influence des processus à méso-échelle, qui caractérisent le bassin Algérien, sur la répartition des paramètres du système des carbonates. Les nombreux tourbillons anticycloniques de la Méditerranée influencent probablement les masses d'eaux et leur distribution et ont de ce fait un impact important sur les propriétés biogéochimiques à l'échelle de la Méditerranée et peuvent modifier les gradients connus de cette mer (Jenkins *et al.*, 2008; Ledwell *et al.*, 2008; Moutin et Prieur, 2012). Ce travail tentera également de comprendre le rôle des changements de ventilation des eaux, que subit le bassin occidental depuis la moitié des années 2000, sur le système des carbonates (Schroeder *et al.*, 2008; Tanhua *et al.*, 2013).
- Caractériser et quantifier les flux de CO₂ à l'interface air-mer dans le bassin Algérien et dans le bassin occidental en essayant d'identifier les mécanismes et les processus responsables de leurs variabilités spatiales et temporelles (saisonnière, annuelle) ; La variabilité saisonnière étant rarement prise en compte pour l'estimation des échanges de CO₂ à l'interface air-mer à l'échelle globale (Bégovic, 2001), pourtant il a été observé qu'elle pouvait atteindre la centaine de ppm (Takahashi *et al.*, 1993). Cela revient à étudier le devenir de la pompe de solubilité des gaz dans le contexte de l'anthropisation et des changements climatiques afin de comprendre le rôle d'atténuation de la Méditerranée face à l'augmentation du CO₂ atmosphérique.

Cette thèse s'articule autour de trois grands chapitres :

- Un chapitre de synthèse bibliographique qui résume les connaissances actuelles sur le système des carbonates en Méditerranée ainsi que les caractéristiques physiques de cette mer, avec un focus sur le bassin occidental qui est au centre de cette étude.

- Le deuxième chapitre décrit en détail les données utilisées pour la réalisation de cette thèse et la méthodologie de travail suivie pour répondre aux problématiques soulevées précédemment.
- Le dernier chapitre expose les résultats obtenus et leur interprétation, en se focalisant sur trois aspects distincts :
 - L'étude de l'hydrologie et du système des carbonates durant la campagne SOMBA (2014) ;
 - L'estimation de la quantité de carbone anthropique séquestrée par la Méditerranée occidentale de la période préindustrielle à 2014, par deux méthodes. L'impact de ce carbone sur l'acidification des eaux sera également estimé et discuté ainsi que les incertitudes associées à chaque méthode utilisée ;
 - La reconstitution du cycle annuel de la pression partielle du CO₂ ($p\text{CO}_2$) de surface de l'année 2011.

Et enfin des conclusions générales et perspectives.



1 LA MEDITERRANEE : FOCUS SUR LE BASSIN OCCIDENTAL

1.1	Spécificités de la Méditerranée	27
1.2	Partie physique	29
1.2.1	Circulation générale de la Méditerranée	29
1.2.2	Circulation dans le bassin occidental	30
1.2.3	Circulation dans le canal de Sicile	36
1.2.4	Circulation à méso-échelle	37
1.2.5	Evènements particuliers du bassin occidental	38
1.3	Partie biogéochimie	40
1.3.1	Le système des carbonates	40
1.3.2	Le système des carbonates en Méditerranée	42
1.3.3	Carbone anthropique en Méditerranée	49
1.3.4	Etat d'acidification de la Méditerranée	51
1.4	Interaction physique-biogéochimie	52

La mer Méditerranée est une mer intercontinentale, située entre l'Europe, l'Afrique et l'Asie et qui s'étend sur une superficie d'environ 2,5 millions de kilomètres carrés (3 millions avec la Mer Noire, soit 1 % de l'océan mondial). Cette mer semi-fermée est divisée en deux par le canal de Sicile (seuil de 500 m de profondeur) pour former un bassin oriental et un bassin occidental. Eux-mêmes nettement compartimentés en sous bassins (ou mers) (Figure 2). Ces subdivisions ont une influence très importante sur les courants et sur les propriétés en température et salinité des masses d'eau.

A l'ouest, elle communique avec l'Océan Atlantique par le détroit de Gibraltar, large d'environ 15 kilomètres et d'une profondeur proche des 300 m. Elle est aussi reliée à la Mer Noire par les détroits du Bosphore et des Dardanelles, et à la Mer Rouge par le canal artificiel de Suez.

Située en zone tempérée, la Méditerranée couvre d'est en ouest une longueur de 3800 kilomètres (entre 5°W et 37°E) et une largeur de 1600 kilomètres (entre 30°N et 45°N). Quelques grands fleuves alimentent cette mer, dont les plus importants sont le Pô (Italie), le Rhône (France), l'Ebre (Espagne) et le Nil (Egypte).

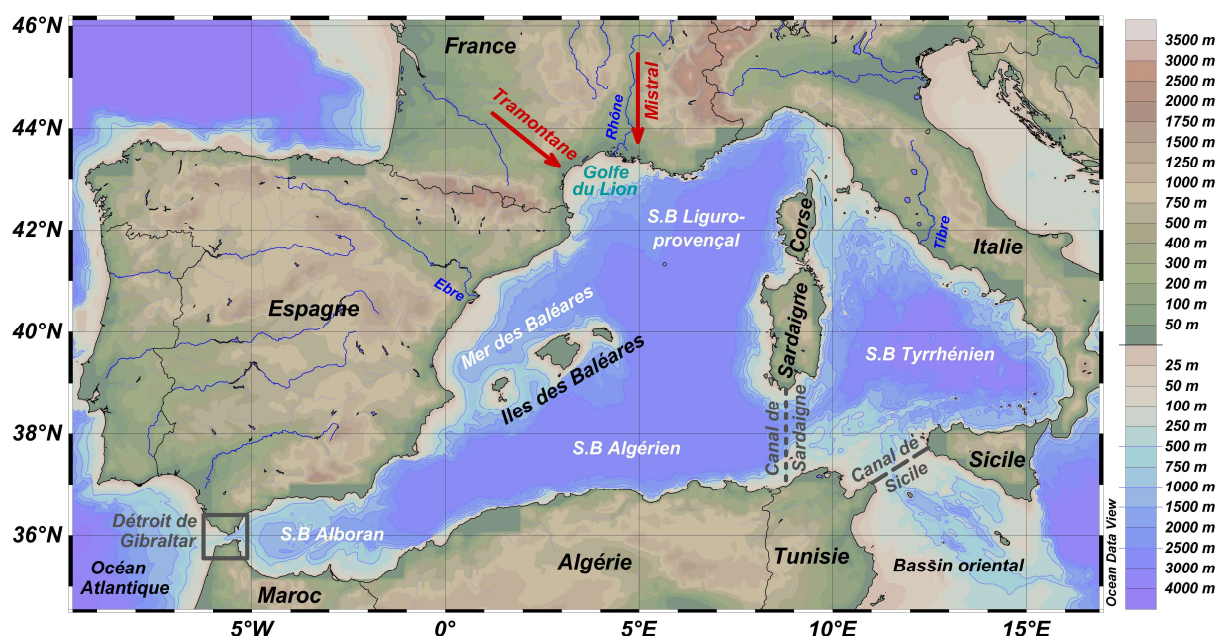


Figure 2: Carte descriptive de la Méditerranée occidentale avec ses principaux sous bassins (blanc), les détroits et canaux (gris), les rivières (bleu) qui s'y déversent ainsi que les principaux vents caractéristiques de la région (rouge)

1.1 Spécificités de la Méditerranée

Le choix de la Méditerranée comme zone d'études est loin d'être aléatoire. En effet, cette mer présente un emplacement, une topographie ainsi que des caractéristiques physiques et biogéochimiques qui lui confèrent une importance majeure dans la compréhension des processus à plus grande échelle. En effet, la mer Méditerranée est considérée comme un océan à échelle réduite où tous les processus qui contrôlent l'océan global sont présents à échelle temporelle et spatiale réduites. C'est pour cette raison que la Méditerranée semble répondre plus rapidement aux changements climatiques. Par ces caractéristiques, la Méditerranée semble

aussi un excellent site d'investigation du couplage entre la physique et les processus biogéochimiques (Volpe *et al.*, 2012). De plus, en exportant les eaux intermédiaires chaudes et salées vers l'Atlantique, la Méditerranée influence également la circulation thermohaline globale (Candela, 2001; Malanotte-Rizzoli *et al.*, 2014) ainsi que la biogéochimie de l'océan mondial (e.g., Álvarez *et al.*, 2005). D'où, l'important rôle qu'elle peut jouer dans la prévision des impacts des changements climatiques à plus grande échelle.

Les caractéristiques intrinsèques de la Méditerranée en font une mer qui détient un large potentiel de séquestration du carbone anthropique (Álvarez *et al.*, 2014); une alcalinité et une température importantes combinées à une circulation générale très active avec un temps de renouvellement de 20 à 40 ans pour le bassin occidental. En effet, les inventaires du carbone anthropique (C^{ant}) de la colonne d'eau sont plus élevés en Méditerranée que n'importe où ailleurs dans l'océan mondial (Lee *et al.*, 2011; Schneider *et al.*, 2010). Cette mer présente également une source potentielle de C^{ant} pour l'océan. En effet, d'après Aït-Ameur et Goyet (2006), la mer Méditerranée est une source significative de C^{ant} pour l'Atlantique avec un export net de 0,032 à 0,066 Pg C/an, soit 4,8 % du carbone sortant de la Méditerranée par le détroit de Gibraltar.

La Méditerranée est relativement bien oxygénée avec des concentrations qui peuvent atteindre les 180 $\mu\text{mol/kg}$ pour la couche du minimum d'oxygène (70–80 $\mu\text{mol/kg}$ d'UAO : Utilisation Apparente d'Oxygène). Ceci est lié à la ventilation rapide et active de cette mer (e.g., Roether et Schlitzer, 1991; Schneider *et al.*, 2010; Stöven, 2011). Dans le bassin occidental, la couche du minimum d' O_2 coïncide avec les LIW (Levantine Intermediate Waters) qui se situent à 300–400 m de profondeur. Cette couche est le résultat de deux processus contraires dans la colonne d'eau : la consommation d' O_2 due à la minéralisation de la matière organique produite à la surface et l'apport d' O_2 par les processus d'advection et de diffusion verticales et latérales. Dans le cas de la Méditerranée, une contribution additionnelle significative existe : la contribution du mouvement vers le haut dû aux processus de formation d'eaux profondes (e.g., Klein *et al.*, 2003). L'équilibre entre ces processus détermine la position et la concentration de la couche du minimum d'oxygène (Tanhua *et al.*, 2013). Il est important également de considérer le caractère oligotrophe de la Méditerranée qui limite la reminéralisation de la matière organique dans la colonne d'eau.

Le climat méditerranéen peut être qualifié de climat tempéré. Localisée entre les bandes latitudinales moyennes caractérisées par des pluies torrentielles au Nord et des terres désertiques au Sud, la région méditerranéenne est caractérisée par un cycle saisonnier très prononcé avec des hivers humides et froids et des étés secs et chauds (Godard et Tabeaud, 2004).

Cette mer semi-fermée est caractérisée par un bilan d'eau négatif (précipitation-évaporation), d'où son nom de bassin d'évaporation ou d'accumulation. Cette propriété lui permet de modifier les eaux atlantiques en eaux méditerranéennes plus salées (de 36 à 39) et donc plus denses (densité réduite de 28 à 29 kg/m^3) (Béthoux *et al.*, 1998; Millot et Taupier-Letage, 2005).

A méso-échelle, une circulation complexe caractérise la couche de surface de la Méditerranée avec des tourbillons cycloniques et anticycloniques (Álvarez *et al.*, 2014). En plus de la cellule

thermohaline superficielle ouverte englobant tout le bassin méditerranéen, deux cellules tourbillonnaires profondes fermées sont actives dans le bassin oriental et occidental respectivement, (Testor, 2002).

En détenant 25 % du transport maritime mondial, la Méditerranée joue un rôle stratégique d'un point de vue socio-économique. Ajouté à cela, une population très importante y est installée, avec plus de 145 millions de personnes qui vivent sur ses rivages, en augmentation de + 52 % entre 1970 et 2000 (Attané *et al.*, 2001). Sans oublier qu'elle représente un pôle touristique par excellence.

Le bassin occidental recouvre une superficie d'environ 0,85 million de km² et présente une profondeur moyenne de 1500 m. Ce bassin profond ne compte presque pas de plateaux continentaux et se caractérise par des talus continentaux abrupts. Il est couramment subdivisé en cinq (05) sous bassins : à l'ouest, la mer d'Alboran, puis le sous bassin Algérien avec plus au nord la mer des Baléares et le sous bassin Liguro-provençal, composé lui-même de la mer Ligure, du golfe du Lion et de la mer catalane (Figure 2). Enfin, à l'est de la Corse et de la Sardaigne, se trouve la mer Tyrrhénienne dont les fonds en certains points, dépassent les 3500 mètres.

1.2 Partie physique

Dans un premier temps, une synthèse générale de la circulation des eaux dans la mer Méditerranée est présentée avec un focus sur le bassin occidental sur lequel cette thèse est centrée. Dans un second temps, la circulation à méso-échelle est abordée succinctement avec un inventaire des particularités physiques de ce bassin.

1.2.1 Circulation générale de la Méditerranée

Malgré sa superficie réduite, la Méditerranée est considérée comme un des systèmes les plus complexes sur terre, en raison de la variété des processus physiques qui caractérisent sa circulation. En effet, la circulation générale de la mer Méditerranée est composée de trois échelles spatiales prédominantes qui interagissent entre elles : l'échelle du bassin, l'échelle du sous bassin et la méso-échelle (Volpe *et al.*, 2012). Cette complexité, qui inclut également la formation d'eau profonde, est due à différents forçages tels que les fortes influences topographiques et côtières et les processus dynamiques internes.

Cette circulation a d'abord été décrite en se basant sur la télédétection infrarouge ainsi que sur des mesures *in situ* de température et de salinité de différentes campagnes (e.g., Millot, 1987). Récemment, les plateformes autonomes (Glider, Profileur) ont apporté des informations pertinentes quant à la dynamique à très fine échelle (e.g., Niewiadomska *et al.*, 2008), notamment en ce qui concerne la structure des tourbillons méditerranéens (Kessouri, 2015).

1.2.1.1 Masses d'eau et hydrologie

La circulation de la Méditerranée peut être schématiquement décrite comme un système à trois couches : la couche de surface, intermédiaire et profonde. La Méditerranée est caractérisée d'une manière générale par trois (03) masses d'eau d'origine variée et de comportements spécifiques. On distingue en surface l'eau atlantique modifiée ou MAW (Modified Atlantic

Water, aussi appelée AW) ; à mi-profondeur, l'eau levantine intermédiaire ou LIW (Levantine Intermediate Water) et au fond l'eau méditerranéenne profonde (WMDW, Western Mediterranean Deep Water ; EMDW, Eastern Mediterranean Deep Water). Sont adjointes à celles-ci d'autres masses d'eau plus localisées (e.g., WIW, TDW, LSW, MOW, EOW¹).

Une circulation cyclonique caractérise la dynamique générale à l'échelle du bassin. En effet, la circulation des eaux de surface qui longent la côte génère deux gyres cycloniques, qui sont instables au sud et plus stables au nord, où il y a formation d'eaux profondes. Les eaux méditerranéennes qui se forment dans les deux bassins sortent à travers des seuils peu profonds (canal de Sicile et détroit de Gibraltar).

Les deux bassins de la mer Méditerranée agissent comme des machines à transformer les AW en différents types d'eaux méditerranéennes (Millot et Taupier-Letage, 2005). De plus, en échangeant de l'eau, de la salinité et de la chaleur avec l'océan Atlantique et l'atmosphère, la Mer Méditerranée peut être considérée comme une sorte de machine thermodynamique (Robinson *et al.*, 2001).

1.2.1.2 Moteur de la circulation

La différence de densité, entre le bassin méditerranéen occidental et les bassins Atlantique et méditerranéen oriental, est l'un des principaux moteurs responsables du transport de l'eau au travers des détroits de Gibraltar et de Sicile. Ceci contribue au forçage de la circulation cyclonique des masses d'eau superficielles et intermédiaires sur l'ensemble du bassin occidental (Millot, 1987, 1991). Le deuxième moteur responsable de la circulation et de la modification des masses d'eaux en Méditerranée est le vent (principalement hivernal). De plus, la différence de niveau entre la mer Méditerranée et l'océan Atlantique induit un écoulement des eaux de ce dernier vers la Méditerranée avec un débit d'environ 1 Sv (1 Sv = 10⁶ m³.s⁻¹) (Millot et Taupier-Letage, 2005).

1.2.2 Circulation dans le bassin occidental

1.2.2.1 Eaux de surface

En surface, les AWs peu salées (Température ~ 15–16°C, Salinité ~ 36–37 et Densité réduite $\sigma \sim 26\text{--}27 \text{ kg/m}^3$) pénètrent dans la Méditerranée par le détroit de Gibraltar dans la partie sud du bassin occidental pour former dès leur entrée en mer d'Alboran une circulation anticyclonique intense, représentée par deux gyres, ouest et est. Celui de l'est entraîne les anciennes AW d'Almeria (Espagne) à Oran (Algérie) en formant le « jet Almeria-Oran » qui est délimité à sa gauche par un important front de densité « le front Almeria-Oran » (Figure 3.a et Figure 4). Ce dernier est limité aux 300 premiers mètres.

¹ WIW: Winter Intermediate Waters, TDW: Tyrrhenian Deep Water, LSW: Levantine Surface Water, MOW: Mediterranean Outflow Waters, EOW: Eastern Mediterranean Overflow Waters

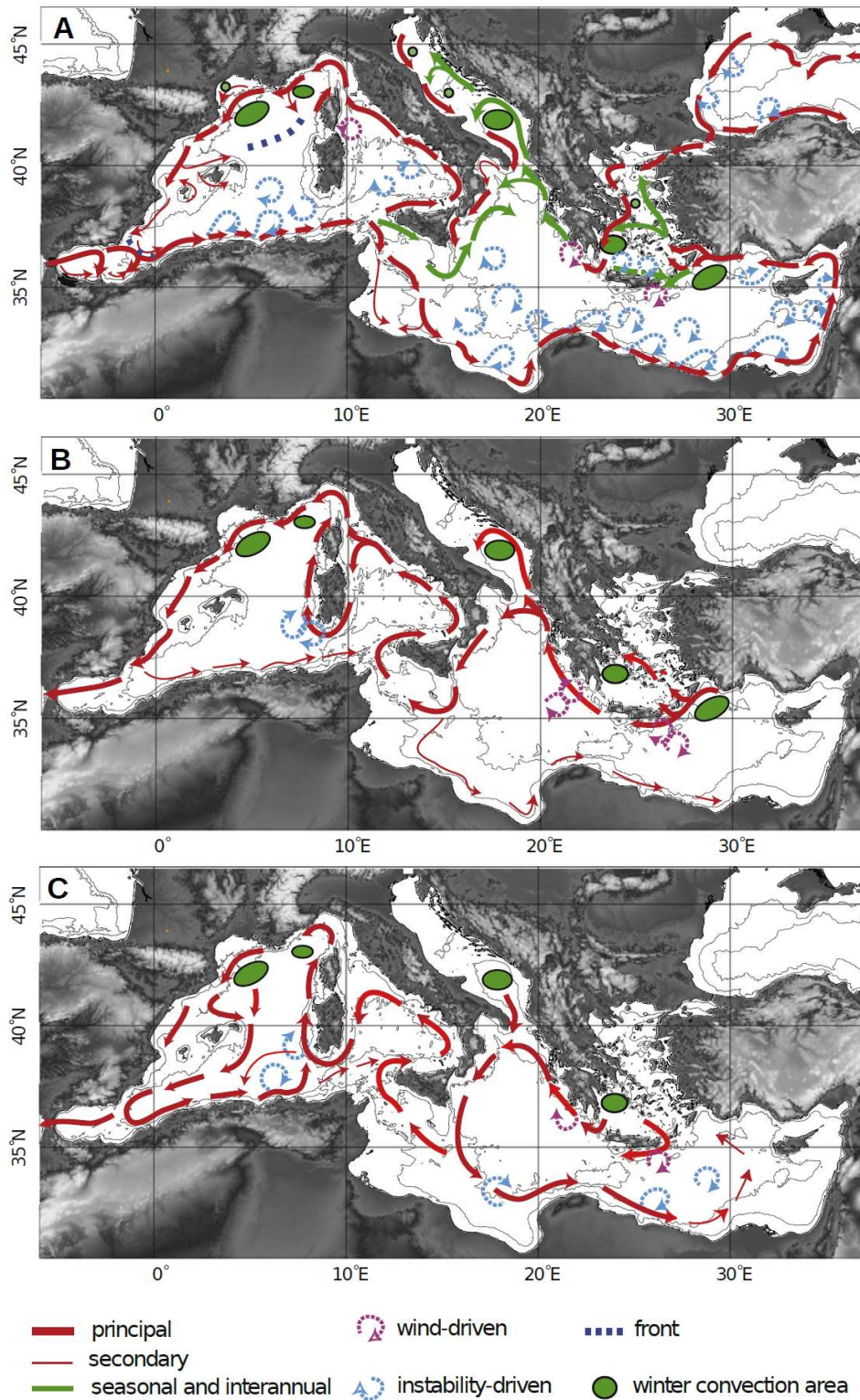


Figure 3: La circulation des masses d'eau (a) de surface, (b) intermédiaires et (c) profondes de la mer Méditerranée (Durrieu de Madron *et al.*, 2011)

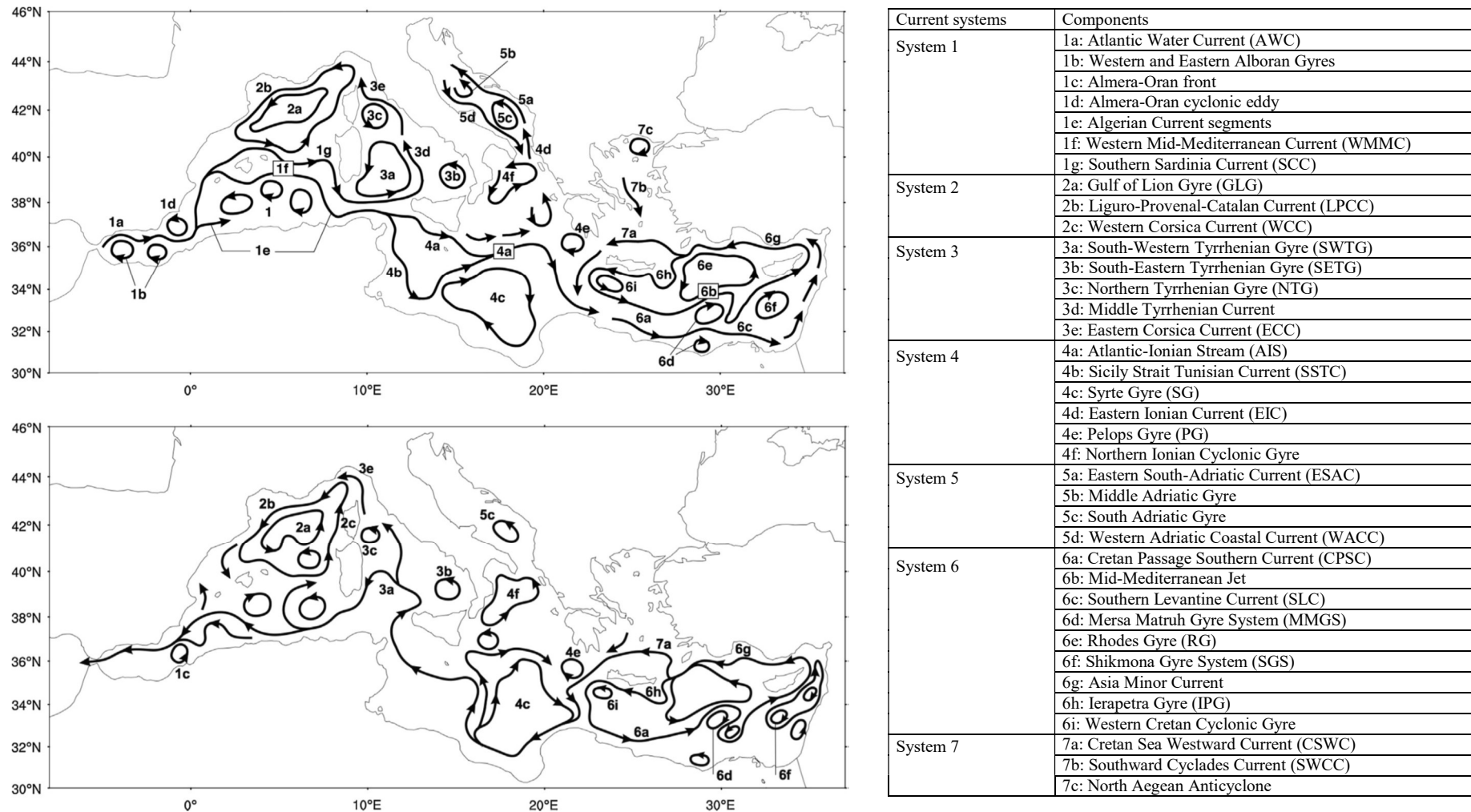


Figure 4: Schématisation des structures de circulation moyenne de surface déduite à partir des ré-analyses du champ d'écoulement moyen entre 1987 et 2007 (a : circulation de surface, b : circulation moyenne entre 200 et 300 m). Le tableau reprend la nomenclature des structures de circulation (Pinardi *et al.*, 2015)

Arrivées au sous bassin Algérien, les eaux entament un circuit cyclonique à travers le bassin occidental qui commence par la génération d'un courant le long du talus continental ; le courant Algérien (Arnone *et al.*, 1990). Celui-ci est connu pour être instable et donne naissance à de nombreux tourbillons anticycloniques, appelés tourbillons algériens (Millot *et al.*, 1990).

Une partie de l'AW progresse ensuite 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 (Figure 3.a). 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 (Millot et Taupier-Letage, 2005). 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 (Alberola *et al.*, 1996; 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).

Des tourbillons côtiers de méso-échelle d'un rayon d'environ 15-20 km se forment également sur le plateau du Golfe du Lion (Hu *et al.*, 2011), principalement sous l'effet du vent. Ces derniers se propagent ensuite par interaction avec le Courant Nord le long de la côte Catalane (Rubio *et al.*, 2009). La partie nord du bassin est également caractérisée par des épisodes d'upwellings qui apportent les eaux froides du fond en surface et enrichissent les eaux en nutriments.

1.2.2.2 Eaux intermédiaires

Les eaux intermédiaires du bassin occidental sont principalement caractérisées par deux masses d'eau : Les LIW (Levantine Intermediate Water) et les WIW (Winter Intermediate Water) (Figure 3.b).

1.2.2.2.1 Les Levantine Intermediate Waters (LIW)

Les LIW, qui se forment dans le sous bassin Levantin en Méditerranée orientale, empruntent globalement le même circuit cyclonique que les eaux de surface après leur pénétration dans le bassin occidental, à part le long du talus Sarde où elles ont plutôt tendance à remonter vers le nord en provenance de la mer Tyrrhénienne (Millot, 1987). En effet, une fois passées dans le bassin occidental, les LIWs circulent majoritairement le long de la côte Est du sous bassin Tyrrhénien. Une faible partie passe par le détroit de Corse alors que la majorité se redirige vers le canal de Sardaigne. Une autre partie forme un gyre cyclonique entre les canaux de Sicile et de Sardaigne (Sorgente *et al.*, 2011) duquel s'échappent des tourbillons anticycloniques (Béranger *et al.*, 2004). Dans le sous bassin Algéro-Provençal, une partie de la veine qui longe la Sardaigne et la Corse en se dirigeant vers le nord, se sépare sous la forme de tourbillons (Sardinian Eddies; Testor *et al.*, 2005). Ces derniers, contribuent au transport de la LIW vers l'Ouest du bassin par interaction avec les tourbillons algériens de surface (Millot et Taupier-Letage, 2005).

La LIW est identifiable dans l'ensemble de la couche intermédiaire de la Méditerranée par un maximum de salinité entre 200 et 800 m. C'est le long du talus continental, et en particulier le long de la Sardaigne et de la Corse que l'on retrouve le signal le plus marqué des LIW (1300 m). Cette masse d'eau est aussi caractérisée par un minimum relatif en oxygène dissous, traduisant son absence de contact avec l'atmosphère depuis sa formation, en comparaison avec les masses d'eaux environnantes (e.g., Moutin et Prieur, 2012).

1.2.2.2 Les Winter Intermediate Waters (WIW)

Les WIW se forment dans la zone allant de la mer Ligure à l'est à la mer des Baléares à l'ouest où le mélange vertical s'arrête à profondeur intermédiaire (~ 200–500 m). Une fois formée, cette masse d'eau relativement froide et peu salée ($T = 12,5\text{--}13^\circ\text{C}$ et $S = 38,1\text{--}38,3$; Gasparini *et al.*, 1999), trouve sa position d'équilibre en densité entre les AW et les LIW (entre 75 et 200 m) (Send *et al.*, 1999) et constitue ainsi une sorte de mémoire de l'hiver précédent (Millot, 1999). Contrairement aux LIWs, ces eaux sont marquées par une forte concentration d'oxygène dissous due à leur ventilation locale dans le bassin occidental.

Le processus de formation de la WIW se produit quelle que soit l'intensité du mélange hivernal. Etant liée à des conditions météorologiques impulsives, la WIW est souvent présente sous forme de structures discontinues et fragmentaires (Gasparini *et al.*, 1999) qu'on rencontre un peu partout en Méditerranée occidentale (Benzohra et Millot, 1995; Gascard et Richez, 1985). Néanmoins, aucun schéma de circulation n'a pu vraiment être établi : elle suivrait vraisemblablement les tendances générales de l'AW à partir de leur lieu de formation (Benzohra et Millot, 1995). De plus, les WIW semblent jouer un rôle important dans la circulation de la mer des Baléares. Des tourbillons de WIW ont également été observés entre la France et l'Algérie (Fuda *et al.*, 2000) ou encore en mer Ligure (Gasparini *et al.*, 1999).

1.2.2.3 Eaux profondes

Le fond du bassin occidental est tapissé par deux masses d'eau : les Western Mediterranean Deep Waters (WMDW) et les Tyrrhenian Deep Waters (TDW) (Figure 3.c).

1.2.2.3.1 Les Western Mediterranean Deep Waters (WMDW)

Le golfe du Lion en Méditerranée occidentale est un des rares sites de l'océan global où peut se produire le phénomène de convection profonde. La plongée d'eau se fait en hiver, lorsque des masses d'air très froides et sèches amenées par de brefs épisodes intenses de vent du Nord créent une très forte évaporation (augmentation de salinité et perte de chaleur latente) et un refroidissement (perte de chaleur sensible) des masses d'eaux superficielles (Obaton, 1998). Les équilibres Précipitation-Evaporation pourraient également influencer la convection du bassin par augmentation de la salinité (Cisneros *et al.*, 2019). Ajouté à ce forçage atmosphérique, cette zone possède une stratification suffisamment faible pour permettre au mélange d'atteindre localement de grandes profondeurs, voire le fond. Par conséquence, l'AW devenant très dense (σ environ 29 kg.m^{-3}), commence à couler en profondeur. Ces eaux profondes (WMDW) se forment d'un mélange entre AW et LIW. Ce phénomène n'a pas lieu tous les ans, mais subit une forte variabilité interannuelle (Mertens et Schott, 1998; Schroeder *et al.*, 2008). L'intensité de la convection profonde, ainsi que le volume d'eaux profondes formées, varient également

d'une année à une autre. La WMDW se propage au fond du sous bassin Algéro-Provençal, vers l'Ouest et le détroit de Gibraltar ainsi que vers le sous bassin Tyrrhénien par le canal de Sardaigne.

La plongée des eaux se produit suivant deux processus : la convection et le cascading (Millot et Taupier-Letage, 2005).

1.2.2.3.1.1 La convection profonde

Cette convection s'effectue en trois phases (MEDOC GROUP, 1970) (Figure 5) :

- La phase de pré-conditionnement : la circulation cyclonique à l'échelle du bassin engendre une remontée des isopycnes en favorisant l'approfondissement du mélange vertical lors des épisodes de fortes pertes de chaleur (Bosse, 2015; Volpe *et al.*, 2012).
- La phase de mélange : Les forçages atmosphériques hivernaux (perte de chaleur par les vents) sur la zone pré-conditionnée créent une zone de mélange, de 50 à 100 km à l'horizontale, caractérisée par des eaux homogènes résultant de l'intense turbulence verticale. Ce mélange provoque le renforcement des gradients horizontaux de densité qui entraînent des phénomènes d'instabilité barocline (Gascard, 1978; Gascard et Clarke, 1983) et engendrent des méandres dans la zone frontale (Madec, 1990; Madec *et al.*, 1991). La présence locale du front et de ses méandres donnent naissance à des tourbillons responsables de mouvements descendants d'eau et ascendants compensatoires d'eau intermédiaire plus chaude. Dans la zone centrale superficielle, le refroidissement de ces masses d'eau relativement chaudes et à salinité élevée est accéléré par des coups de vent (mi-janvier, mi-mars) en leur conférant des densités semblables à celles de l'eau de fond ce qui entraîne leur plongée. A petite échelle, cette zone est constituée de plusieurs « plumes convectives » (Schott et Leaman, 1991).
- La phase de re-stratification et d'étalement des eaux profondes nouvellement formées : Au printemps, le bilan de chaleur de cette zone redevient positif et les eaux se re-stratifient rapidement, tandis que les eaux denses nouvellement formées plongent et se répandent en profondeur pour tapisser le fond du bassin. Elles deviennent ainsi séparées des interactions avec l'atmosphère (Bégovic, 2001).

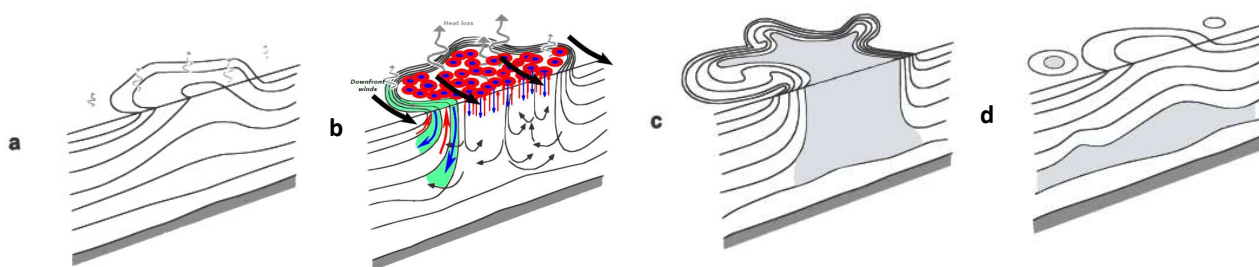


Figure 5: Schématisation des différentes phases de la convection profonde : (a) le pré-conditionnement ; (b) la phase de mélange violent (les cercles rouges correspondent aux plumes convectives et les grandes flèches bleues aux échanges verticaux au niveau des Fronts); (c) la phase d'étalement des eaux nouvellement formées ; (d) La re-stratification des eaux. D'après Marshall et Schott, 1999, modifié par Bosse (2015)

1.2.2.3.1.2 Le cascading

Un autre phénomène occasionnel se démarque également au niveau du Golfe du Lion ; le *cascading* d'eaux denses formées sur le plateau (Figure 6).

Ce phénomène qui a lieu dans des conditions climatiques particulières (lors des hivers les plus rigoureux) se produit au niveau du plateau du Golfe du Lion peu profond où le refroidissement des eaux est si extrême qu'il forme une masse d'eau plus dense que les eaux profondes du large : les eaux denses du plateau (Shelf Dense Waters) (Canals *et al.*, 2006). Néanmoins, les eaux du plateau sont généralement moins salées en raison des apports fluviaux, ce qui leur octroie des densités leur permettant seulement d'atteindre les 1000 m de fond.

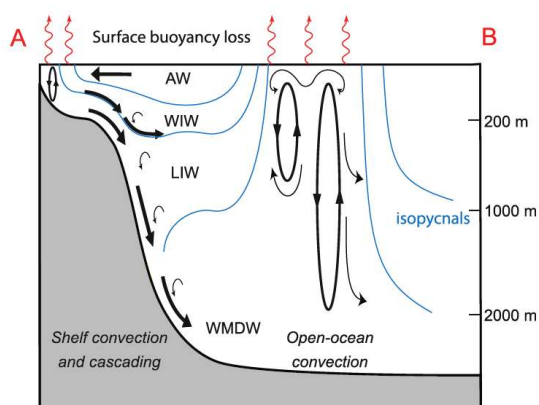


Figure 6: Coupe verticale à travers la zone de convection, décrivant l'interaction entre la convection profonde au large et le cascading dans le Golfe du Lion (Puig *et al.*, 2013)

1.2.2.3.2 Les Tyrrhenian Deep Waters (TDW)

Dans le sous bassin Tyrrhénien est formée l'eau profonde tyrrhénienne (Tyrrhenian Deep Water, TDW), soit localement à l'Est de Bonifacio (Fuda *et al.*, 2002), soit par interactions entre la LIW et la WMDW (Millot, 1999). La TDW sort du bassin Tyrrhénien par le canal de Sardaigne, au-dessus de la WMDW, et se propage vers le détroit de Gibraltar en suivant un circuit cyclonique (Millot *et al.*, 2006). L'eau méditerranéenne sortante (Mediterranean Outflow Water, MOW) est principalement composée de LIW, de WMDW et de TDW (Gascard et Richez, 1985; Millot *et al.*, 2006). La TDW n'est pas facilement identifiable par ses caractéristiques de salinité et de température du fait qu'elle soit située sur une droite de mélange entre la LIW et la WMDW.

1.2.3 Circulation dans le canal de Sicile

La circulation de surface au canal de Sicile est très complexe en raison de la bifurcation entre les deux bassins (Millot et Taupier-Letage, 2005). Il a été suggéré une circulation vers l'est (veine de Sicile, e.g., Lermusiaux et Robinson, 2001) et une autre vers l'ouest (veine de Tunisie, e.g., Salas *et al.*, 2002). Concernant la couche intermédiaire, les LIWs pénètrent dans le bassin occidental en longeant le talus Sicilien (Millot, 1987).

Les parties supérieures des eaux profondes du bassin oriental (AeDW, Aegean Deep Water et/ou AdDW, Adriatic Deep Water) traversent, quant-à-elles, le canal de Sicile du côté tunisien (Millot et Taupier-Letage, 2005). Ces eaux sont beaucoup plus denses que les eaux tyrrhéniennes ce qui les pousse à plonger à une profondeur de 1900-2000 m (Sparnocchia *et*

al., 1999) où elles se mélangent avec les eaux résidentes avant de contourner le sous bassin Tyrrhénien et de commencer leur parcours cyclonique.

1.2.4 Circulation à méso-échelle

La circulation à méso-échelle de la Méditerranée forme un « système » très complexe (Millot et Taupier-Letage, 2005), caractérisé principalement par une forte activité tourbillonnaire. Ces tourbillons peuvent être divisés en trois types selon la profondeur à laquelle on les trouve :

1.2.4.1 Tourbillons Algériens (AEs)

Le long de sa progression vers l'est, le courant algérien (100–200 m de profondeur) forme des méandres barocliniquement instables qui peuvent évoluer en tourbillons côtiers (Algerian Eddies, AEs). Seuls les tourbillons anticycloniques, qui peuvent atteindre des diamètres de 100–250 km, persistent (Isern-Fontanet *et al.*, 2006; Puillat *et al.*, 2002). Des côtes algériennes, ces tourbillons se propagent généralement vers l'est, à des vitesses de quelques kilomètres par jour, en suivant la bathymétrie. Bloqués par le canal de Sardaigne, la plupart des AEs se dissipent en interagissant fortement avec la topographie ; ils relâchent alors les eaux les composant, dans les eaux ambiantes (Testor, 2002). Les tourbillons qui persistent, reprennent leur route vers le nord le long de la pente continentale sarde (Bouzinac *et al.*, 1998; Vignudelli, 1997) jusqu'à la limite du front Nord-Baléares et, si leur durée de vie le permet, ils bifurquent ensuite vers l'ouest en suivant la circulation générale des gyres cycloniques qui caractérisent l'ensemble du bassin Algérien (Testor *et al.*, 2005b). Puillat *et al.* (2002) ont mis en évidence que des AEs pouvaient ensuite revenir vers la côte africaine pour fermer le circuit qui dure à peu près une année. Ils ont aussi prouvé que les AEs pouvaient durer plus de 3 ans et accomplir plusieurs fois ce circuit.

Ces tourbillons peuvent également se détacher du courant Algérien et devenir des tourbillons hauturiers où ils dérivent pendant des années (jusqu'à 3 ans) dans la partie centrale du bassin. Quelques tourbillons sont quasi-permanents et peuvent dévier le flux des AW vers le large jusqu'à atteindre les îles Baléares (Cotroneo *et al.*, 2016; Millot et Taupier-Letage, 2005).

Les AEs ont une signature très claire sur des images de température de surface (SST : Sea Surface Temperature), d'altimétrie (SLA : Sea Level Anomaly) ou de couleur de la mer (chlorophylle), ce qui permet de suivre leur parcours dans le bassin quand la couverture nuageuse n'est pas trop importante (Cotroneo *et al.*, 2016).

1.2.4.2 Leddies

Les LIW sont généralement beaucoup moins marquées dans le centre du bassin Algérien. On peut toutefois y trouver des poches isolées de LIW très chaudes et salées avec des maxima de température atteignant les 13,8°C (Fuda *et al.*, 2000; Millot, 1999) ; les Leddies (LIW Eddies). Cela indique probablement un transport direct de la veine de LIW le long de la pente sarde vers l'intérieur du bassin et expliquerait les variations de structure de la veine au sud-ouest de la Sardaigne (Testor, 2002).

1.2.4.3 Weddies

Les vents violents qui soufflent en hiver dans le nord du bassin Algéro-provençal et forment les masses d'eaux profondes (WMDW) et modales (WIW), induisent aussi la formation de

tourbillons par mélange diapycnal. La WIW se disperse dans le bassin sous forme de lentilles intermédiaires (Weddies : WIW Eddies) qui sont advectées le long de la France et de l'Espagne (Testor, 2002).

1.2.5 Evènements particuliers du bassin occidental

L'étude de la littérature a permis de relever quelques épisodes particuliers ayant eu lieu dans le bassin occidental, nous citons :

- Ces dernières années, la convection profonde dans le Golfe du Lion a été particulièrement active avec 5 épisodes consécutifs de convection profonde atteignant le fond, soit 2300 m, entre 2009 et 2013 (Houpert, 2013).
- Dans le Golfe du Lion, d'après Béthoux *et al.* (2002) et Puig *et al.* (2013), des évènements de *cascading* ont été rapportés pendant les hivers de 1971, 1980, 1988, 1999, 2005 et 2006.
- Les eaux Méditerranéennes profondes du bassin ouest exhibent une tendance relativement constante vers des salinités et des températures plus importantes depuis 1950 qui s'est accélérée en 1985 (Béthoux *et al.*, 1990; Krahnmann et Schott, 1998); Les propriétés hydrographiques des WMDW sont passées d'une température potentielle et d'une salinité de 12,65°C – 38,40 (Lacombe *et al.*, 1985) à 12,9°C – 38,50 (Schroeder *et al.*, 2010).
- Des observations plus récentes ont montré des hausses significatives de température et de salinité à la fois dans les eaux profondes (+0,04°C et +0,02 ; Schroeder *et al.*, 2010) et intermédiaires du bassin occidental (Schröder *et al.*, 2006). En effet, durant l'hiver 2004-2005, une production remarquable et non habituelle d'eau profonde a été observée (2,4 Sv, Schroeder *et al.*, 2008), contre les 0,5 Sv généralement admis (Rhein *et al.*, 1999). Ceci a donné naissance à une masse d'eau nouvellement formée (new WMDW), caractérisée par une structure complexe et des valeurs élevées de température et de salinité (López-Jurado *et al.*, 2005; Schröder *et al.*, 2006), qui s'est rapidement propagée dans tout le bassin (moins de deux ans ; e.g., Schroeder *et al.*, 2008, 2010) (Figure 7) ; En 2008, l'anomalie avait déjà atteint la mer d'Alboran.

Depuis 2012-2015, le bassin Tyrrhénien a également été tapissé (Schroeder *et al.*, 2016). Ceci suggère donc que la Méditerranée Occidentale a subi un intense renouvellement des eaux profondes lors de la dernière décennie. Cet évènement est connu sous le nom de WMT (Western Mediterranean Transition) (Schroeder *et al.*, 2016). Gačić *et al.* (2013) suggèrent que près de 60 % de cette augmentation de salinité pourrait être expliquée par la variabilité décennale de la salinité dans la Méditerranée orientale (Tanhua *et al.*, 2013). D'après Malanotte-Rizzoli *et al.* (2014), des évènements semblables auraient eu lieu dans le passé et seraient la manifestation des processus d'équilibration de la circulation thermohaline fermée des deux bassins de la Méditerranée.

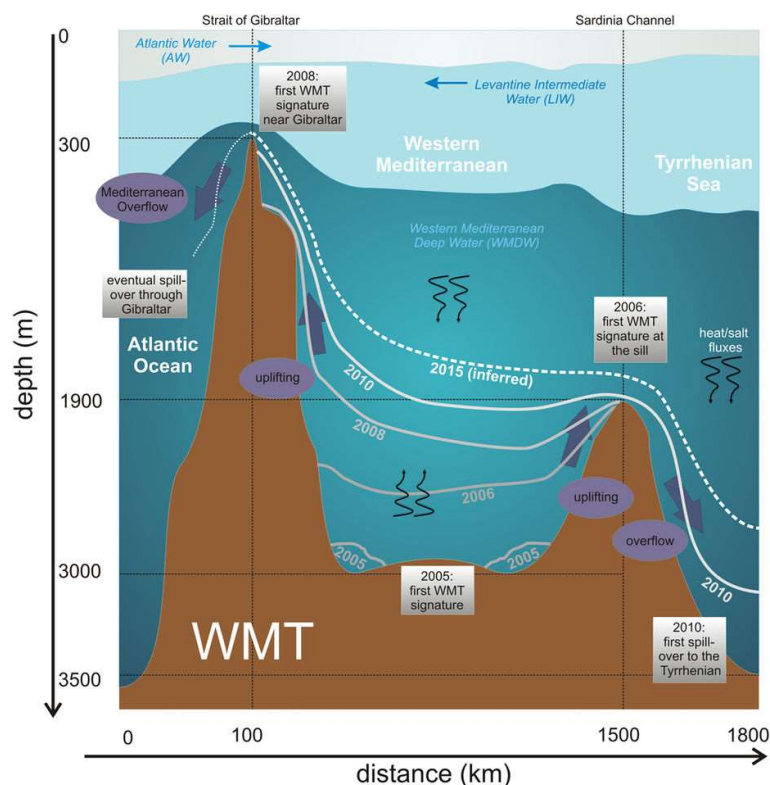


Figure 7: Evolution temporelle des processus associés à la WMT. Les lignes dénotées par les années indiquent l'interface supérieure des nouvelles WMDW. La ligne en pointillé dans l'Atlantique est une spéculation sur l'éventuel débordement de ces eaux par le détroit de Gibraltar, qui se produira si ce processus continu (Schroeder *et al.*, 2016)

- Une étude par Vargas-Yañez *et al.* (2010) a suggéré un réchauffement des eaux de surface et des eaux intermédiaires. Un réchauffement des eaux côtières en Méditerranée Nord-Occidentale a également été reporté (e.g., Romano et Lugrezi, 2007).
- L'étude de Hassoun *et al.* (2015c) a prouvé que l'hypothèse d'un état stationnaire pour la Méditerranée n'est pas validée en démontrant une diminution du coefficient de mélange des eaux profondes du bassin occidental (TDW, WMDW), attribuée principalement aux changements de la circulation des eaux profondes du bassin oriental.

Tous ces changements, subis par le bassin occidental de la Méditerranée, sont probablement dus aux changements climatiques observés au cours de ces dernières décennies :

- 1- Une baisse sensible de la pluviométrie au Nord du Bassin Occidental (Béthoux et Gentili, 1994) et sur l'ensemble du bassin méditerranéen (Norrant et Douguédroit, 2006), accompagnée d'une augmentation de l'évaporation (Béthoux *et al.*, 1990, 1998).
- 2- Une augmentation des périodes de sécheresse se traduisant par une fréquence élevée des jours au cours desquels la température dépasserait 30°C (Giannakopoulos *et al.*, 2005).
- 3- Un changement anthropique du bilan en eau avec une augmentation de la salinité importée du bassin oriental. Ceci est probablement lié aux changements d'apports d'eau douce par la diminution drastique du débit du Nil depuis la création du barrage d'Assouan, et par un effet probable des barrages construits sur les fleuves alimentant la mer Noire (Rohling et Bryden, 1992).

1.3 Partie biogéochimie

Cette partie introduit le système des carbonates et ses propriétés d'une manière générale, puis donne un aperçu à l'échelle du bassin méditerranéen de la chimie du CO₂. Un état de l'art concernant le carbone anthropique et l'état d'acidification de cette mer est également présenté.

1.3.1 Le système des carbonates

Lorius *et al.* (1990) ont montré qu'au cours des 100.000 dernières années, les fluctuations de température étaient suivies généralement de variations des teneurs atmosphériques en CO₂ (entre 200 et 280 ppm). Depuis la révolution industrielle, la teneur atmosphérique en CO₂ a augmenté de 30 %. Des stations de mesure implantées dans plusieurs régions du globe ont mis en évidence une augmentation rapide de la concentration du CO₂ atmosphérique, d'environ 0,5% par an, soit 1,5 ppm/an. En juillet 2020, les concentrations de ce gaz ont atteint les **414,38 ppm** au niveau de l'observatoire de Mauna Loa (NOAA), sachant que près de 30 % du CO₂ atmosphérique est absorbé par l'océan (Le Quéré *et al.*, 2015).

En milieu océanique (pH variant de 7,5 à 8,6), le dioxyde de carbone, CO₂, qui représente la majeure partie des composés carbonés minéraux gazeux, est présent sous la forme de quatre espèces chimiques : le Dioxyde de carbone dissous (CO₂ aq), ~ 1 % du carbone inorganique total ; l'Acide carbonique (H₂CO₃), 0,001 % ; l'Hydrogénocarbonate ou bicarbonate (HCO₃⁻), 90% et les Carbonates (CO₃²⁻), 9 %. En effet, le CO₂ aq, qui est un diacide, se lie avec une molécule d'eau pour former de l'acide carbonique qui se dissocie, d'abord en ions bicarbonates, puis en ions carbonates. Ces derniers peuvent précipiter pour former du carbonate de calcium (CaCO₃) (Figure 8, Annexe 1).

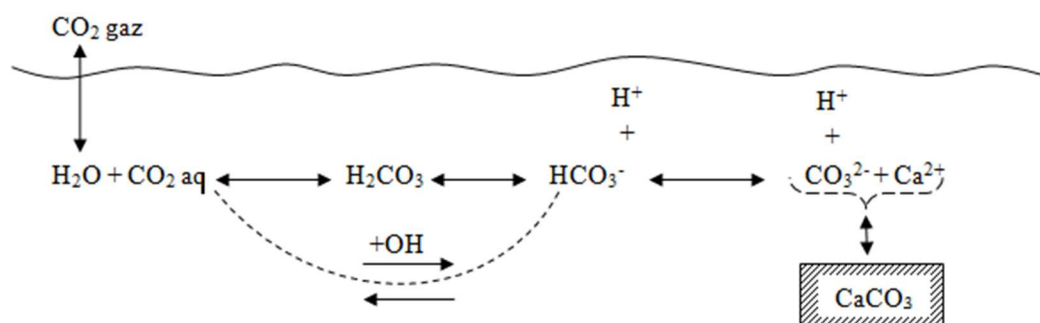


Figure 8: Equilibre du système des carbonates (Copin-Montégut, 1996)

D'une manière générale, les équilibres chimiques du système des carbonates dans l'eau de mer sont réalisés simultanément. Neuf (09) entités chimiques, nommées variables, sont concernées, à savoir : la pression partielle du CO₂ ($p\text{CO}_2$), [CO₂ aq], [H⁺] ou pH (potentiel Hydrogène), [OH⁻], [HCO₃⁻], [CO₃²⁻], [B(OH)₄⁻], le carbone inorganique total (TCO₂, DIC ou CT), l'Alcalinité Totale (AT ou TA). Sept (07) relations relient ces variables (Annexe 1).

Le système des carbonates est bivariant : pour connaître la valeur exacte de ces neuf variables, il faut et il suffit de connaître seulement deux d'entre elles (avec la température et la salinité). Parmi ces neuf variables, quatre seulement sont des grandeurs mesurables : pH, $p\text{CO}_2$, TCO₂ et AT (Annexe 1). Les variables restantes sont déduites par calcul.

Le CO₂ se retrouve dans l'eau par deux processus ; la pompe physique et la pompe biologique. La première correspond aux échanges air-mer de CO₂ ainsi qu'aux mouvements de convection qui entraînent les eaux en profondeur en piégeant à plus ou moins long terme le carbone qu'elles contiennent.

La pompe biologique consiste plutôt à piéger du CO₂ par l'activité photosynthétique sous forme de carbone organique, ce qui a pour effet de réduire la $p\text{CO}_2$. La formation des carbonates de calcium a un effet contraire sur la $p\text{CO}_2$, c'est pour cette raison qu'on l'appelle la contre pompe des carbonates. D'après Broecker et Peng (1982), l'effet de la pompe biologique est globalement dominant, ce qui signifie que les processus biologiques ont plutôt tendance à diminuer la $p\text{CO}_2$ qu'à l'augmenter. Le Tableau 1 et la Figure 9 reprennent synthétiquement l'effet des différents processus biologiques sur les paramètres du système des carbonates.

Tableau 1: Tableau résumant l'effet des différents processus naturels sur les paramètres du système des carbonates

	AT	TCO ₂	$p\text{CO}_2$	pH
Photosynthèse (pompe biologique)	Légère augmentation	Diminution	Diminution	Augmentation
Respiration	Légère diminution	Augmentation	Augmentation	Diminution
Dissolution des CaCO₃	Augmentation (Double)	Augmentation	Diminution	Augmentation
Formation des CaCO₃ (contre pompe des carbonates)	Diminution (Double)	Diminution	Augmentation	Diminution

D'une manière générale, les variations de la $p\text{CO}_2$ dans l'eau de mer sont dues à différents processus. Les facteurs thermodynamiques ont une grande influence sur la $p\text{CO}_2$, plus particulièrement la température (la $p\text{CO}_2$ augmente d'environ 4 % par 1°C). L'échange air-mer de CO₂, qui est également un facteur important, est proportionnel à la différence de pression partielle de CO₂ entre l'atmosphère et l'océan ($\Delta p\text{CO}_2$). Il dépend, de ce fait, de l'état de saturation des eaux superficielles par rapport à l'air et a lieu dans le sens qui a tendance à réduire cet écart par diffusion. L'activité biologique, la circulation des masses d'eau (upwelling, convection) et les changements d'alcalinité induits par exemple par la formation des CaCO₃ (Bégovic et Copin-Montégut, 2002) sont également des processus qui contribuent aux variations de la $p\text{CO}_2$. Selon Copin-Montégut (1988), la $p\text{CO}_2$ dans l'eau de mer dépend aussi du rapport (TCO₂/TA). En effet, la $p\text{CO}_2$ de l'eau de mer est plus sensible à la température lorsque le rapport (TCO₂/TA) est proche du un (1) plutôt que du zéro (0) (Goyet *et al.*, 1999).

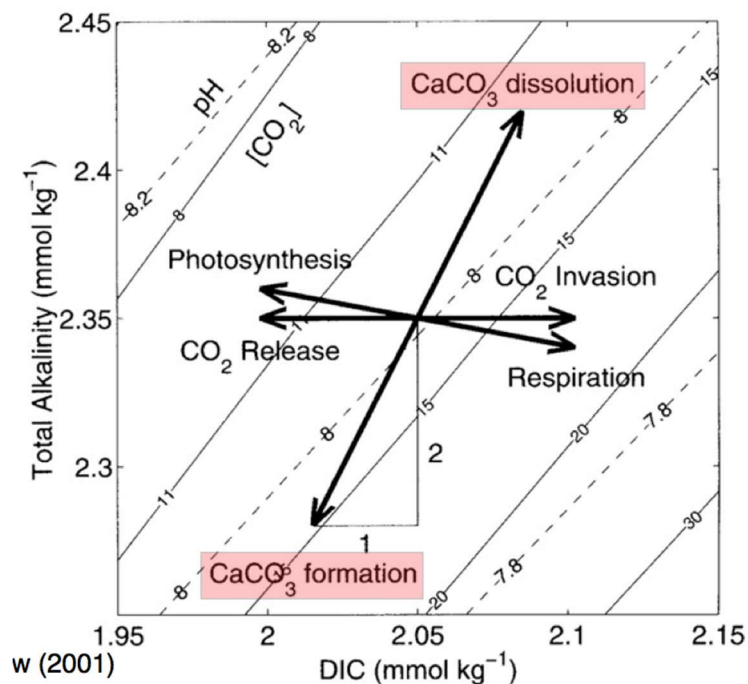


Figure 9: Diagramme de l'Alcalinité Totale (TA) en fonction du Carbone Inorganique Total (DIC). Les flèches en noir représentent l'effet des processus biologiques (respiration, photosynthèse, formation et dissolution des CaCO₃) sur ces deux paramètres. Adapté de Broecker et Peng (1989)

1.3.2 Le système des carbonates en Méditerranée

En Mer Méditerranée, les mesures des paramètres du système des carbonates se concentrent généralement sur des échantillons discrets d'AT, de TCO₂ et parfois de pH (Álvarez *et al.*, 2014; De Carlo *et al.*, 2013; Krasakopoulou *et al.*, 2011, 2009; Rivaró *et al.*, 2010; Schneider *et al.*, 2007; Touratier *et al.*, 2012). En ce qui concerne les mesures directes de la pCO₂, elles sont encore mal documentées, et sont essentiellement confinées au bassin Occidental (Bégovic et Copin-Montégut, 2002; Copin-Montégut *et al.*, 2004; Copin-Montégut et Bégovic, 2002).

1.3.2.1 Alcalinité Totale et Carbone inorganique Total (AT et TCO₂)

1.3.2.1.1 Distribution spatiale

La Méditerranée est caractérisée par de fortes AT du fait de sa salinité importante (2588 ± 46 μmol/kg) (Hassoun *et al.*, 2015b; Touratier *et al.*, 2012). Des alcalinités supérieures à 2600 μmol/kg sont observées dans le bassin oriental alors que dans le bassin occidental, celles-ci ne dépassent pas les 2600 μmol/kg. L'influence de la MAW qui s'écoule en surface est révélée par une signature à faible AT (Touratier *et al.*, 2012). En outre, d'après certains auteurs, l'AT peut être considérée comme paramètre conservatif en Méditerranée (e.g., Rivaró *et al.*, 2010).

Gemayel *et al.* (2015), qui sont les premiers à reconstruire le TCO₂ de surface pour toute la Méditerranée, en moyennant sur 7 ans (2005-2012) les données du World Ocean Atlas 2013, ont montré que l'AT et le TCO₂ dans les eaux de surface suivent la même tendance avec un gradient croissant vers l'est (Figure 10), qui disparaît à 250 m de profondeur (Cossarini *et al.*, 2015; Lovato et Vichi, 2015).

La variabilité des concentrations de surface est influencée par l'entrée des eaux atlantiques froides par le détroit de Gibraltar ainsi que par les gradients oligotrophique et thermohalin qui caractérisent la Méditerranée (Álvarez *et al.*, 2014; Gemayel *et al.*, 2015; Schneider *et al.*, 2007; Touratier et Goyet, 2011). Les résultats de cette étude sont dans la même gamme que ceux de Lovato et Vichi (2015) qui ont proposé un modèle de régression pour le TCO₂ en utilisant les données de la campagne M84/3 sur toute la colonne d'eau. Hassoun *et al.* (2015b) ont proposé quant à eux, une régression pour chaque sous bassin de la Méditerranée en utilisant les données de la campagne MedSea (2013) et retombent sur la même gamme. Néanmoins, pour ces études, l'AT a été dérivée à partir de régression en fonction de la salinité.

Cossarini *et al.* (2015) aboutissent à des résultats relativement similaires en étudiant la distribution de l'AT en Méditerranée en intégrant les observations à un modèle de transport biogéochimique 3D (2400–2700 μmol/kg) (Cossarini *et al.*, 2015). En plus du gradient croissant vers l'est du bassin, ces auteurs décèlent des gradients secondaires négatifs, du nord vers le sud dans la Méditerranée occidentale, liés aux apports terrestres.

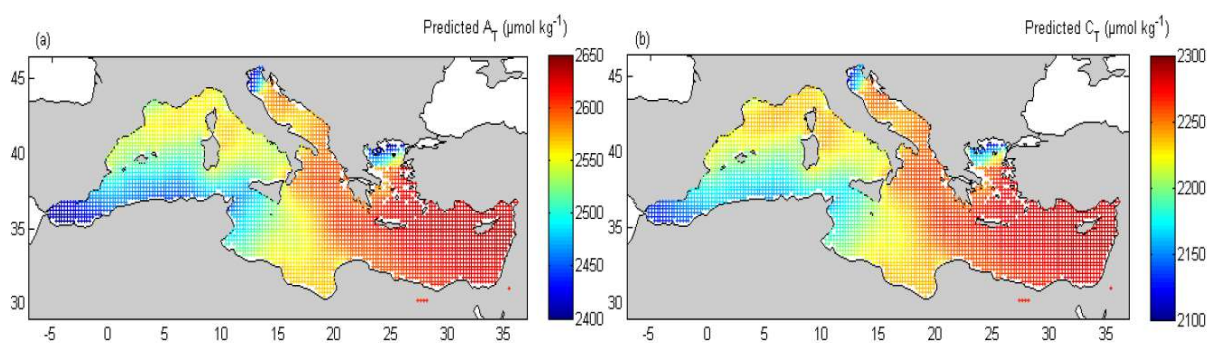


Figure 10: Variabilité spatiale de surface de: (a) l'Alcalinité totale (AT), (b) le carbone inorganique total (TCO₂). Les données représentent des moyennes sur sept ans (2005–2012) (Gemayel *et al.*, 2015)

Dans les eaux de surface, les concentrations du TCO₂ varient entre 2110 μmol/kg dans la mer d'Alboran et 2240 μmol/kg dans la mer Levantine (Lovato et Vichi, 2015). Les eaux intermédiaires et profondes du bassin occidental sont caractérisées par les plus fortes concentrations de TCO₂ avec un maximum de 2321 ± 12 μmol/kg dans les couches intermédiaires du bassin Algéro-provençal (Hassoun *et al.*, 2015b). La distribution du TCO₂ en profondeur, montre des tendances opposées à celles de l'AT (Figure 11) avec de plus fortes concentrations à l'Ouest de la Méditerranée (Álvarez *et al.*, 2014; Touratier *et al.*, 2012). Touratier et Goyet (2011) expliquent ceci par une plus grande accumulation de carbone anthropique, liée à la ventilation plus rapide de ce bassin. En effet, une augmentation graduelle des concentrations a été observée à travers les années (e.g., Hassoun *et al.*, 2015a; Touratier *et al.*, 2012).

Pour ce qui est de la distribution verticale de l'AT et du TCO₂, une augmentation des concentrations avec la profondeur est notée pour les deux paramètres avec un maximum au niveau de la couche intermédiaire, caractérisée par les salinités les plus importantes du bassin. Les taux élevés de TCO₂ sont le résultat des taux de reminéralisation élevés (Copin-Montégut, 1993; La Ferla *et al.*, 2003) ainsi que des apports des rivières et de la mer Noire (Hassoun *et*

al., 2015b). L'augmentation de l'AT est beaucoup plus le résultat de la dissolution des carbonates de calcium avec la profondeur (e.g., Álvarez *et al.*, 2014; Gemayel *et al.*, 2015). D'après Schneider *et al.* (2007), les principaux apports d'AT dans le système méditerranéen sont les rivières et la mer Noire alors que les puits sont la sédimentation des carbonates de calcium et l'océan Atlantique. Selon Cossarini *et al.* (2015), via la circulation thermohaline méditerranéenne, les eaux intermédiaires et profondes du bassin oriental sont aussi une source importante d'AT pour le bassin occidental.

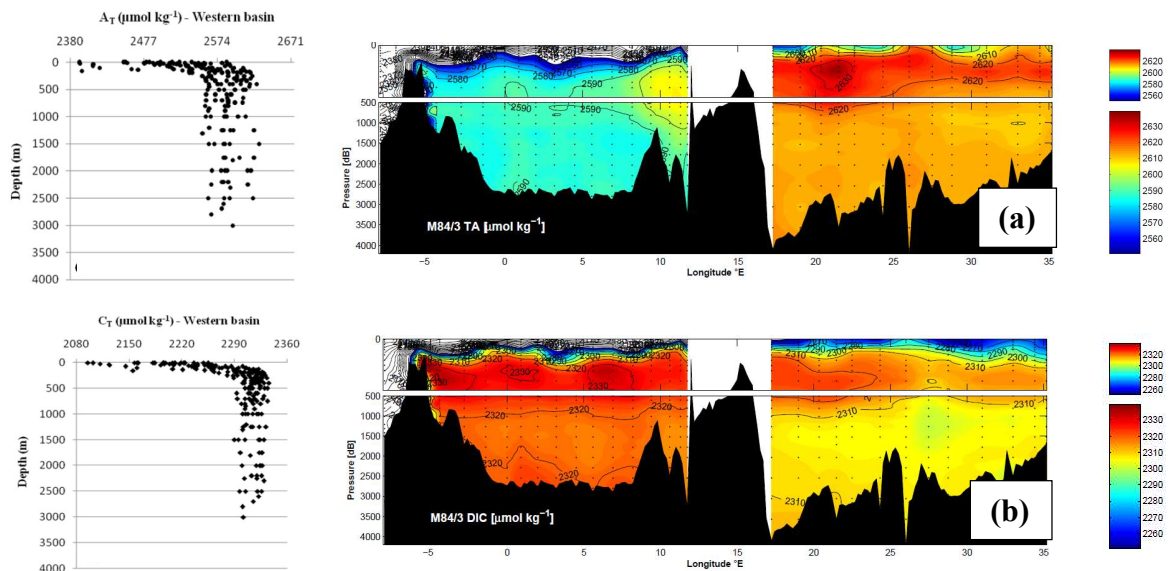


Figure 11: A gauche : distribution verticale de (a) l'AT et (b) du TCO₂ dans le bassin occidental (Gemayel *et al.*, 2015). A droite : distribution spatiale de (a) l'AT et (b) du TCO₂ dans les deux bassins de la Méditerranée en 2011 (Álvarez *et al.*, 2014).

Une étude récente au niveau des eaux de surface (0-80 m) du bassin Levantin (au large des côtes libanaises) a montré une tendance à l'augmentation de l'AT et du TCO₂ ; significative pour le TCO₂ seulement en surface ($+5 \pm 2 \mu\text{mol.kg}^{-1}.\text{an}^{-1}$). Cette augmentation des concentrations d'AT, qui est principalement attribuée aux processus de dilution (e.g., apports des rivières, conditions météorologiques extrêmes et précipitations), pourrait jouer un effet tampon sur les taux d'acidification des eaux (Hassoun *et al.*, 2019).

Il est intéressant de noter également qu'en utilisant des résultats de mesures directes (campagne M84/3 en 2011), Álvarez *et al.* (2014) confirment que toute la Méditerranée est très saturée en carbonates de calcium (calcite et aragonite) sur toute la colonne d'eau (degré de saturation $\gg 1$).

Cossarini *et al.* (2015) estiment le flux net d'AT sortant de Gibraltar à $3,1 \cdot 10^{12}$ mol/an. Ce dernier est proche de l'estimation de Copin-Montégut (1993) qui est de $2,43 \cdot 10^{12}$ mol/an, soit, quatre fois plus que le chiffre de $0,8 \cdot 10^{12}$ mol/an proposé par Schneider *et al.* (2007). La Méditerranée est également une source de TCO₂ pour l'Atlantique avec un export net de 20 à 70 Tg C/an (Aït-Ameur et Goyet, 2006). Huertas *et al.* (2009) l'estiment à $25 \pm 0,6$ Tg C/an.

1.3.2.1.2 Cycle saisonnier

En intégrant des observations *in-situ* d'AT à un modèle 3D de transport biogéochimique, Cossarini *et al.* (2015) ont pu déduire la gamme de variation annuelle de l'AT de surface. Cette dernière varie de 10-15 $\mu\text{mol/kg}$ pour l'Alboran (entrée des eaux atlantiques) et les régions nord-ouest (ventilation verticale importante) à 50 $\mu\text{mol/kg}$ dans les Baléares, la région sud-ouest et le canal de Sicile. Ces variations sont confinées aux 50 premiers mètres et sont dues aux dynamiques à méso-échelle et au transport horizontal des eaux atlantiques à faible AT qui génèrent de fortes fluctuations dans la Méditerranée sud-ouest.

Gemayel *et al.* (2015) qui ont reconstruit l'AT et le TCO_2 de surface de la Méditerranée en utilisant des polynômes de second et de troisième ordre, respectivement, déduisent une variabilité spatiale différente pour ces deux paramètres. Ces auteurs estiment la variation saisonnière maximale de l'AT à -80 $\mu\text{mol/kg}$ ($\text{AT}_{\text{été}} - \text{AT}_{\text{hiver}}$) dans la mer d'Alboran. Pour les Baléares et la mer Ligure, une variation de l'AT de -30 $\mu\text{mol/kg}$ est notée (contre -70 $\mu\text{mol/kg}$ pour le TCO_2). Ces variations ($\text{AT}_{\text{été}} - \text{AT}_{\text{hiver}}$) montrent un gradient croissant vers l'est. Ceci implique que l'AT des eaux atlantiques durant l'hiver a des concentrations plus importantes que durant l'été. Le refroidissement des eaux de surface durant l'hiver augmente la densité de ces eaux et favorise un mélange avec les eaux profondes enrichies en AT et TCO_2 à partir de la reminéralisation de la matière organique et la dissolution des CaCO_3 . La saisonnalité est plus prononcée pour le TCO_2 qui a probablement une réponse plus forte aux processus biologiques (Takahashi *et al.*, 1993).

Durant l'hiver, l'AT et le TCO_2 de surface sont plus importants dans le bassin occidental par rapport au bassin oriental en raison de l'approfondissement de la thermocline saisonnière et le mélange avec des eaux de subsurface plus denses. Au contraire, durant l'été, c'est le bassin oriental qui présente de plus fortes concentrations d'AT et de TCO_2 , suite à l'évaporation importante ainsi qu'à l'ultra-oligotrophie de ce bassin (Gemayel *et al.*, 2015).

Dans le sous bassin Algérien et au long des côtes de la Tunisie et de la Lybie, les variations saisonnières montrent de plus fortes concentrations en AT et TCO_2 durant l'été (Gemayel *et al.*, 2015). La côte africaine est une zone de downwelling durant la saison hivernale. Durant l'été, des upwellings côtiers apparaissent en réponse au changement de la direction du vent vers l'ouest près des côtes (Bakun et Agostini, 2001).

Les eaux intermédiaires montrent, quant à elles, une faible variabilité saisonnière et des concentrations décroissantes d'AT en allant vers l'ouest (Cossarini *et al.*, 2015) ; constat également effectué par Álvarez *et al.* (2014).

1.3.2.1.3 Moteur de la variation saisonnière

Le cycle saisonnier de l'AT de surface (gamme moyenne de 40 $\mu\text{mol/kg}$) est régit principalement par les processus physiques (cycle saisonnier de l'évaporation et du mélange vertical) qui sont 5 à 8 fois plus importants que les processus biologiques (Cossarini *et al.*, 2015). Néanmoins, ces derniers contribuent significativement à la variabilité annuelle en augmentant l'AT durant la période hiver-printemps. L'impact biologique le plus important est noté dans la Méditerranée Nord-Ouest puis il décroît vers l'est en suivant le gradient trophique

de la Méditerranée (Lazzari *et al.*, 2012). En profondeur, les processus biologiques (reminéralisation de la matière organique) contribuent négativement à l'AT, mais faiblement, tout au long de l'année (Cossarini *et al.*, 2015). Pour ce qui est du TCO₂, la contribution biologique aux variations de ce paramètre est également beaucoup moins prononcée que celle des processus physiques (10 % contre 90 %) (Gemayel *et al.*, 2015).

1.3.2.2 Potentiel hydrogène (pH)

Une première étude destinée à évaluer les distributions verticales ainsi que les variations saisonnières du pH (1998–2000) au site DYFAMED (DYnamique des Flux Atmosphériques en MEDiterranée), a montré qu'en surface, le pH varie de 7,91 à 8,06 en fonction des saisons (Copin-Montégut et Bégovic, 2002): les pH les plus faibles sont enregistrés en hiver et les plus importants au printemps et en été. Ces variations saisonnières sont principalement dues à la production primaire (Rivaro *et al.*, 2010), qui fait augmenter le pH, et au mélange vertical qui le fait diminuer. Les échanges air-mer ont un effet mineur.

En utilisation des données de pH mesurées sur toute la Méditerranée (mai-juin 2007- campagne TRANSMED) et de novembre 2006 à février 2008 dans la mer Tyrrhénienne, Rivaro *et al.* (2010) concluent que le pH exhibe des valeurs élevées et variables en surface (7,89 à 8,055) avec un gradient croissant d'ouest en est, particulièrement dans les eaux intermédiaires (300-500 m). Cette distribution peut être expliquée par la zone de production ainsi que par la circulation et la ventilation des eaux intermédiaires. Sachant que les LIW sont plus vieilles à l'ouest, le taux de minéralisation de la matière organique y est plus important ; la production de CO₂ fait diminuer le pH. C'est pour cette raison aussi que le minimum de pH est enregistré dans les LIW.

Il faut noter également que durant un suivi du pH à l'échelle décennale au site DYFAMED, l'accumulation du carbone anthropique a produit une diminution significative du pH en comparaison avec les valeurs préindustrielles (Touratier et Goyet, 2009).

Selon Álvarez *et al.* (2014), le pouvoir tampon de l'eau de mer, qui est la capacité de cette eau à maintenir un pH relativement constant, présente un gradient décroissant vers l'ouest de la Méditerranée et devient minimal dans les eaux atlantiques à l'entrée du détroit de Gibraltar où les concentrations de CO₂ sont les plus sensibles aux variations de température. Cela implique également que le système du CO₂ est plus sensible aux variations de l'AT et du TCO₂ dans le bassin occidental.

1.3.2.3 Pression partielle du CO₂ (pCO₂) et flux air-mer

La pCO₂ est un paramètre qui a longtemps été négligé en Méditerranée et ce malgré son importance dans le cycle océanique du carbone. L'estimation du cycle annuel et des variations saisonnières et interannuelles de la pCO₂ de la Méditerranée reste jusque-là très incertaine, à l'exception de quelques zones bien échantillonnées (e.g., DYFAMED).

Une première étude concernant des données collectées entre 1995 et 1997 à DYFAMED a révélé que malgré la variation saisonnière importante de la pCO₂ (290 µatm au printemps à 510 µatm en été), la moyenne annuelle du déséquilibre air-mer est seulement de 2 µatm, soit un flux de -0,1 à -0,15 mol.m⁻².an⁻¹ (Hood et Merlivat, 2001). Un autre suivi de la pCO₂ au même site

de 1999 à 2000 (Bégovic et Copin-Montégut, 2002) a révélé également une amplitude importante de variation de la $p\text{CO}_2$ (120 μatm à 300–420 μatm) qui est principalement due aux variations de température (13 à 26 °C) lesquelles sont contre balancées par la production biologique au printemps et par le mélange vertical en automne.

D'après Bégovic et Copin-Montégut (2002), la mer est un puits de CO_2 de l'automne au début du printemps et une source durant le reste de l'année. La variabilité interannuelle est plus prononcée en 1999–2000 (Copin-Montégut *et al.*, 2004) qu'entre 1995 et 1997 (Hood et Merlivat, 2001). Elle serait liée aux variations de la vitesse du vent ou bien à des périodes de plus forte productivité biologique. Copin-Montégut *et al.* (2004) estiment que durant leur période d'études, toute la zone étudiée était un puits moyen de CO_2 atmosphérique.

Hood et Merlivat (2001) suggèrent que les flux annuels peuvent être assez bien prédits par l'utilisation des données satellitaires ou des SST dérivées à partir de modèles (erreur de ± 7 à 10%) et de la vitesse du vent. C'est pour cette raison que l'estimation de la $p\text{CO}_2$ sur l'échelle de toute la Mer Méditerranée a pu être réalisée à travers des modèles numériques.

Une première estimation a été entreprise par D'Ortenzio *et al.* (2008) en utilisant des données satellitaires injectées à un modèle unidimensionnelle (1D) couplé (physique-biologie-chimie) entre 1998 et 2004. La $p\text{CO}_2$ simulée montre un gradient croissant permanent Ouest-Est, corrélé avec les températures de surface (Gemayel *et al.*, 2015; Rivaro *et al.*, 2010; Taillandier *et al.*, 2012). Les maxima de $p\text{CO}_2$ (~ 500 μatm) sont notés au niveau de la mer Ionienne et Levantine durant l'été, et les minima sont enregistrés dans la région de la mer d'Alboran (~ 250 μatm en hiver et 300 μatm en été).

Les valeurs extrêmes et l'amplitude du cycle saisonnier diffèrent entre les deux bassins de la Méditerranée : le bassin oriental est une source de CO_2 pour l'atmosphère (350 et 500 μatm), alors que l'occidental est un puits (250 μatm), en particulier en hiver (Figure 12). La Mer Méditerranée, prise dans son ensemble, est proche de l'équilibre et se comporte comme un léger puits de CO_2 ($-0,015 \cdot 10^{12}$ mol C/an). Ce qui est en accord avec les résultats d'études antérieures basées sur des méthodes indirectes (Copin-Montégut, 1993). Les variations du TCO_2 dans la couche de mélange de la Méditerranée seraient contrôlées principalement par les échanges air-mer et la biologie (près de 40 % chacun), alors que le terme du mélange présente un moindre impact.

Une remarquable stabilité existe d'une année à une autre concernant la période à laquelle la couche de surface océanique passe d'un puits de carbone à une source (Mars-Avril pour le bassin oriental et Février-Mars pour le bassin occidental). Le deuxième changement se produit en Septembre quels que soient l'année ou le bassin. Cette stabilité est observée en dépit de la variabilité interannuelle de la biologie, du mélange et de l'échange air-mer (D'Ortenzio *et al.*, 2008).

Une étude menée par Louanchi *et al.* (2009), qui a permis la reconstruction du TCO_2 , AT et $p\text{CO}_2$ dans la couche de mélange entre les années 1960 et 1990, a estimé que la Méditerranée est passée d'une source de CO_2 vers l'atmosphère (0,62 Tg C/an) dans les années 60 à un puits dans les années 90 (-1,98 Tg C/an). D'après ces auteurs, le cycle annuel de la fugacité du CO_2 en surface est conditionné principalement par les variations de température des eaux, alors que

les variations décennales sont dues à l'effet combiné de la production primaire et de l'effet thermique.

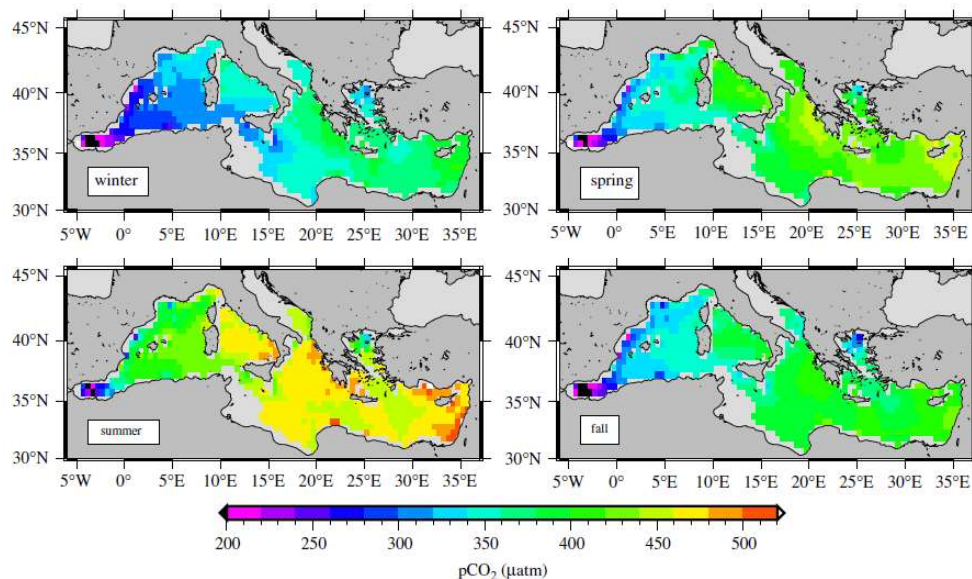


Figure 12: Modélisation des moyennes saisonnières sur 7 ans (1998-2004) de la $p\text{CO}_2$ (D'Ortenzio *et al.*, 2008)

En reprenant la même approche que celle de D'Ortenzio *et al.* (2008), Taillandier *et al.* (2012) ont comparé les estimations des flux de CO_2 des années 1980 (1979–1983) à celles des années 2000 (1998–2001) en Méditerranée. Les résultats indiquent que la $p\text{CO}_2$ présente un minimum durant l'hiver et un maximum durant l'été avec une gamme de variation de 120–140 μatm . Ceci s'applique à l'échelle de la Méditerranée complète ainsi qu'à l'échelle des deux bassins. Ces auteurs estiment que la Méditerranée a joué le rôle de source de carbone vers l'atmosphère dans les années 1980 ($1,5 \cdot 10^{12}$ mol C/an) et qu'elle serait proche de l'équilibre dans les années 2000 (léger puit de $\sim 1,2 \cdot 10^{12}$ mol C/an) (Figure 13). Durant la période d'études, la contribution relative des échanges air-mer est restée assez constante et représente 20 à 30 % des changements du TCO_2 . La contribution relative du mélange a significativement diminué entre les années 1980 et 2000, particulièrement dans le bassin occidental (-7,1 %) mais reste, néanmoins, prépondérante avec 45 à 55 %. En parallèle, la contribution biologique a augmenté de 7,8 % (de 21 à 29 %). En effet, la Méditerranée était plus productive biologiquement durant les années 2000, néanmoins, ceci n'a pas eu d'influence sur les concentrations océaniques de CO_2 (variation de 5–10 μatm) en raison de l'augmentation en parallèle des taux de CO_2 atmosphérique durant la période d'étude (30 μatm).

Une autre étude réalisée par suivi *in situ* au site DYFAMED entre 1995 et 2015 a montré une augmentation des concentrations de la $p\text{CO}_2$ de près de 40 μatm sur 20 ans (Merlivat *et al.*, 2018).

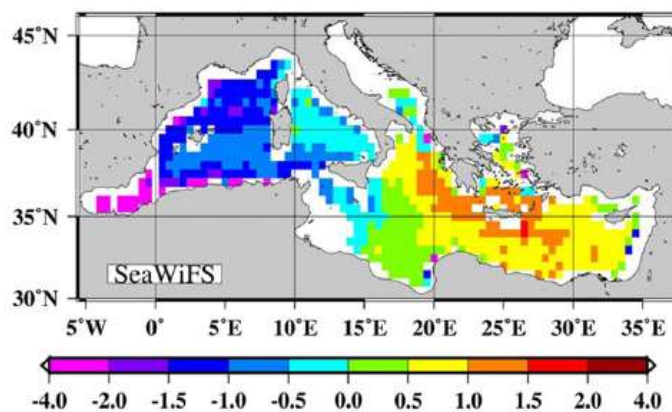


Figure 13: Flux annuel net moyen du CO₂ entre 1998 et 2001 (mol/m²) - les valeurs positives indiquent que la mer est une source de CO₂ pour l'atmosphère et les valeurs négatives indiquent que c'est un puits (Taillandier *et al.*, 2012)

1.3.3 Carbone anthropique en Méditerranée

L'intérêt porté par la communauté scientifique au C^{ant} séquestré par la Mer Méditerranée est très récent. En effet, ce n'est qu'en 2009 qu'une première étude sur l'évolution temporelle (de la mi-1990 à la mi-2000) du C^{ant}, au site DYFAMED, a été réalisée à l'aide de la méthode TrOCA (Traceur combinant Oxygène, Carbone et Alcalinité totale) (Touratier et Goyet, 2009). Cette étude a montré des concentrations importantes de C^{ant} (>50 μmol/kg) avec une tendance à la diminution en raison de l'invasion d'eaux plus vieilles.

Cette estimation a été étendue, par la suite, à l'échelle de toute la Méditerranée en utilisant les données combinées de M51/2 et de DYFAMED (Touratier et Goyet, 2011). Des niveaux très importants de C^{ant} ont été calculés à travers toute la Méditerranée (> 37,5 μmol/kg) et plus particulièrement dans le bassin ouest qui est caractérisé par les eaux les plus jeunes (> 60 μmol/kg), prouvant par-là, qu'en 2001, toute la Méditerranée a déjà été contaminée dans sa totalité par le C^{ant} (Figure 14.a). Ceci était en accord avec les résultats de Rivaro *et al.* (2010) qui ont appliqué la méthode TrOCA sur les données de la campagne TRANSMED (2007).

En 2012, Touratier *et al.* (2012) publient une nouvelle estimation du carbone anthropique après l'acquisition d'un nouveau jeu de données (BOUM) en 2008. Dans cette étude, deux méthodes directes sont comparées : TrOCA et MIX. Les résultats montrent que le C^{ant} varie entre 37 et 70 μmol/kg, et que toutes les masses d'eaux méditerranéennes semblent être fortement contaminées par le C^{ant}. Dans les deux bassins, les eaux intermédiaires (les plus vieilles) sont toujours les eaux les moins contaminées par le C^{ant}. Sur une période de 7 ans (2001 à 2008), le taux de carbone aurait significativement augmenté (de 0,8 à 1,2 μmol.kg⁻¹.an⁻¹).

Schneider *et al.* (2010) se sont basés sur une méthode indirecte pour estimer le C^{ant} piégé par le bassin oriental (Méthode TTD : Transient Time Distribution en utilisant les CFC-12) avec une première estimation de l'inventaire global du C^{ant} en Méditerranée pour l'année de référence 2001 (1,7±0,4 Pg C). Une estimation plus récente de cet inventaire pour la même année a été réalisée par Palmiéri *et al.* (2015) en utilisant un modèle régional de haute résolution. Ces auteurs ont conclu que Schneider *et al.* (2010) ont surestimé la quantité de C^{ant} séquestrée qui ne devrait correspondre qu'à 1 Pg C; 75 % proviendrait des échanges air-mer, les 25 % restantes des eaux atlantiques.

Plus récemment, en utilisant les données de la campagne MedSea (2013), une estimation du carbone anthropique par la méthode TrOCA montre une augmentation du carbone anthropique ($35,2\text{--}101,9\ \mu\text{mol/kg}$) avec une séquestration toujours plus importante dans le bassin occidental (Hassoun *et al.*, 2015a) (Figure 14.b). Les zones les plus envahies par le C^{ant} ($> 60\ \mu\text{mol/kg}$) sont celles des couches intermédiaire et profonde de l'Alboran, du Liguro et Algéro-provençal dans le bassin occidental et de l'Adriatique dans le bassin oriental. Ceci indiquerait que ces eaux ont récemment été en contact avec l'atmosphère. Les zones qui contiennent le moins de C^{ant} sont les couches profondes du bassin oriental, plus particulièrement celles de l'Ionien ainsi que celles du Tyrrhénien Nord dans le bassin occidental. Ces eaux présentent des concentrations faibles d' O_2 donc un âge important. Les taux de C^{ant} et d'acidification sont très liés à l'histoire des différentes masses d'eau des couches intermédiaires et profondes de la Méditerranée (Hassoun *et al.*, 2015a).

Avec une augmentation décennale de près de $43,2\ \mu\text{mol/kg}$ en C^{ant} dans les eaux de surface du site DYFAMED (Marcellin Yao *et al.*, 2016), les zones de formation d'eaux profondes (Golfe du Lion) semblent contribuer d'une manière active à l'augmentation des concentrations de C^{ant} dans le bassin occidental (Touratier *et al.*, 2016). La quantité de C^{ant} accumulée durant les 18 dernières années représenterait, à elle seule, 30 % de l'inventaire total en Méditerranée (Merlivat *et al.*, 2018).

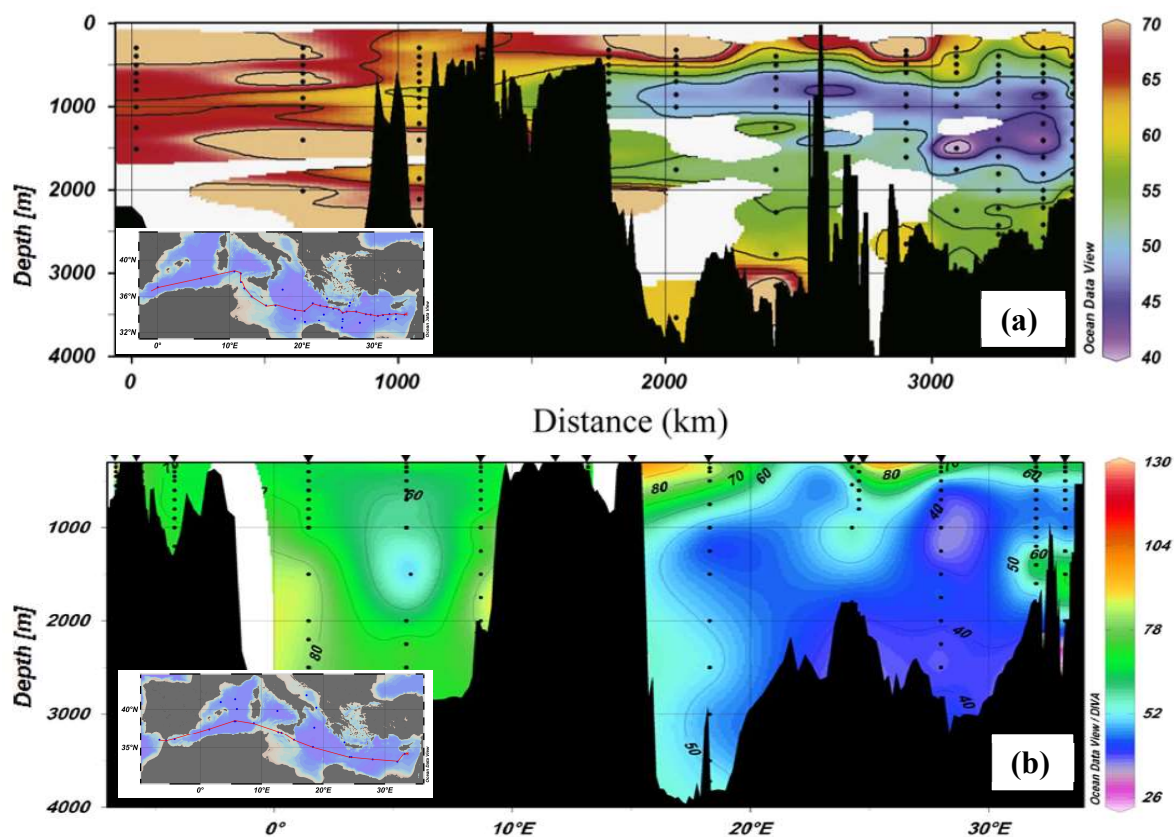


Figure 14: Evolution des concentrations du carbone anthropique en Méditerranée sur une section est-ouest; (a) Campagne M51/2 en 2001 (Touratier et Goyet, 2011), (b) Campagne Medsea en 2013 (Hassoun *et al.*, 2015a)

En outre, le rôle des MOW comme source importante de C^{ant} pour l'Atlantique Nord a été bien reconnu (Aït-Ameur et Goyet, 2006; Álvarez *et al.*, 2005; Flecha *et al.*, 2012; Ríos *et al.*, 2001). Le C^{ant} est stocké dans une couche dense qui à long terme affecte la circulation profonde de l'Atlantique par rétroaction. Les résultats de Huertas *et al.* (2009) en utilisant la méthode de Gruber (C^*), corroborent ces observations et démontrent explicitement que ce processus exacerbe également l'accumulation du C^{ant} en Méditerranée (flux entrant de $4,20 \pm 0,04$ TgC/an) puisque cette dernière joue également un rôle fondamental dans la capture du carbone anthropique de l'Atlantique. Merlivat *et al.* (2018) estiment la contribution des eaux atlantiques à 17 ± 10 %, ce qui est compris entre les estimations de Schneider *et al.* (2010) et Palmiéri *et al.* (2015) (10 et 25 % respectivement).

1.3.4 Etat d'acidification de la Méditerranée

Dans les eaux de surface de l'océan mondial, le pH atteint une valeur de $8,27 \pm 0,3$, gouvernée principalement par la température de surface et par les upwellings qui apportent des eaux profondes riches en CO_2 (The Royal Society, 2005). Depuis l'ère industrielle une diminution du pH de près de 0,1 unités de pH a été observée dans la couche de surface de l'océan (équivalente à une augmentation des $[\text{H}^+]$ de 30 % ; (Orr *et al.*, 2005)). D'ici la fin du siècle, le modèle de Caldeira et Wickett (2003) prévoit une accélération de l'acidification avec une diminution de 0,3 à 0,4 unité de pH.

Le niveau d'acidification de la Méditerranée a été pendant longtemps mal connu du fait du manque de données sur la distribution du TCO_2 et de l'AT. Néanmoins, cette acidification est supposée assez élevée du fait des niveaux importants d'AT combinés à un facteur de Revelle de ~ 9 pour les eaux de surface méditerranéennes, ce qui permettrait d'absorber plus de C^{ant} que l'océan ouvert (Goyet *et al.*, 2009).

La première estimation de l'état d'acidification de la Méditerranée a été réalisée par Touratier et Goyet (2011) pour l'année de référence 2001 (**-0,14** à **+0,05**) avec une acidification plus importante du bassin occidental. Pour la même année, et en utilisant un modèle régional à haute résolution, Palmiéri *et al.* (2015) ont conclu que le pH de surface ne variait pas significativement par rapport à la moyenne de l'océan mondial (malgré les concentrations élevées d'AT) ; en profondeur, le changement du pH entre l'ère préindustrielle et 2001 a été estimé entre -0,005 et -0,06 unités de pH.

Pour l'année de référence 2008 et en utilisant les données de la campagne BOUM, Touratier *et al.* (2012) estiment l'acidification des eaux entre **-0,061** et **-0,148**. Ce qui équivaut à dire que toutes les eaux de la Méditerranée se sont déjà acidifiées. De même que pour l'année 2001, les eaux du bassin oriental (surtout les eaux intermédiaires) semblent moins contaminées que celles du bassin occidental.

En utilisant les données de la campagne MedSea (mai 2013) et en excluant la couche de mélange hivernale, Hassoun *et al.* (2015a) estiment que l'acidification varie entre **-0,055** et **-0,156** unité de pH (Figure 15). Néanmoins, malgré ces taux importants d'acidification, la Méditerranée reste très sursaturée en carbonates de calcium.

Une étude de la variation temporelle du pH entre 1995 et 2011 au site DYFAMED a montré une diminution annuelle moyenne de près de $0,003 \pm 0,001$ unité de pH pour les eaux de surface, principalement à cause des concentrations croissantes en C^{ant} (70 %) et de la température (30%). La variabilité saisonnière est caractérisée par une diminution du pH durant le printemps et une augmentation durant l'automne (Marcellin Yao *et al.*, 2016). Une étude plus récente au niveau du même site montre qu'entre 1995 et 2015 le pH a diminué de 0,04, soit 0,0022 unités de pH/an (Merlivat *et al.*, 2018). Une tendance similaire au décroissement du pH a également été reportée pour les eaux de surface du bassin levantin (de $-0,009 \pm 0,004$ à $-0,0021 \pm 0,001$ unités de pH/an) (Hassoun *et al.*, 2019).

Dans une étude récente, Goyet *et al.* (2016) prévoit les taux d'acidification de la Méditerranée durant les prochaines décennies, à la base de la couche de mélange. Les résultats ont montré que le bassin occidental s'acidifierait plus rapidement que l'oriental. D'ici 2100, le pH pourrait décroître de **-0,462** pour le bassin occidental, contre **-0,457** pour le bassin oriental. Ces résultats suggèrent que les deux bassins pourraient devenir sous-saturés en calcite et aragonite dans les eaux profondes d'ici la fin du prochain siècle.

Yilmaz *et al.* (2008) estiment que le problème de l'acidification de la Méditerranée ne se répercuterait cependant pas sur le niveau de saturation des carbonates de calcium (puisque les eaux de cette mer sont sursaturées) mais plutôt sur la spéciation des nutriments (le degré de limitation en phosphore devrait augmenter) et la modification de son statut trophique (l'oligotrophie devrait augmenter) en affectant de ce fait la productivité, l'ensemble des structures du réseau trophique ainsi que l'export du carbone.

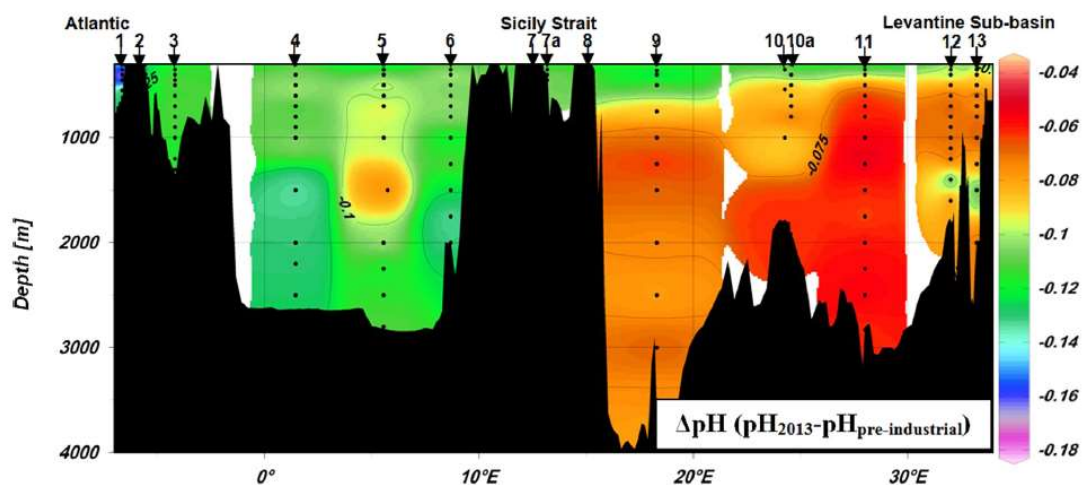


Figure 15: Distribution de la différence de pH en Méditerranée entre la période préindustrielle et 2013 (Hassoun *et al.*, 2015a)

1.4 Interaction physique-biogéochimie

Il a été démontré que les filaments et les tourbillons, qui s'étendent de la méso-échelle (10-100 km) à la sous-méso-échelle (1-10 km), sont non seulement des routes importantes dans le cascading, la dissipation d'énergie dans l'océan, le transport des masses d'eau et de l'énergie mais aussi dans la distribution des constituants chimiques et du biote par advection turbulente

et mélange (McGillicuddy *et al.*, 1998; Robinson, 1983). En effet, ces entités dynamiques qui possèdent un gradient important, contribuent à la distribution spatio-temporelle des variables biogéochimiques en créant des barrières physiques et en modulant les variations saisonnières en induisant par exemple des événements sporadiques. Une activité tourbillonnaire très riche entraîne une forte variabilité qui peut même renverser temporairement et localement les tendances générales et les échanges entre les sous-bassins (Testor, 2002).

Malanotte-Rizzoli *et al.* (2014) ont mis l'accent sur l'effet de l'activité physique du bassin sur les processus biologiques. Dans cette synthèse, plusieurs études ont montré que la profondeur du maximum de chlorophylle (DCM) dépendait de la lumière et de la variabilité biochimique imposée par les tourbillons (Ediger *et al.*, 2005; Ediger et Yilmaz, 1996; Yilmaz *et al.*, 1994). En effet, dans quelques régions méditerranéennes, les tourbillons affectent la distribution de la biomasse planctonique et la composition des communautés, soit directement en modifiant les caractéristiques physiques (e.g., limites de salinité et de température, les processus de convergence ou de divergence), soit indirectement en influençant les paramètres chimiques (e.g., Riandey *et al.*, 2005; Siokou-Frangou *et al.*, 2009).

Récemment, des concentrations relativement élevées de silice biogénique ont été observées dans quelques zones de la Méditerranée, probablement en raison de la présence de tourbillons (Crombet *et al.*, 2011). Des concentrations importantes de silicates ont également été reportées dans un filament qui s'étend de la côte vers la mer ouverte dans le bassin Levantin (Efrati *et al.*, 2013). Ce filament semble être un système semi-fermé, limité à la couche de mélange. Ses propriétés physiques et biogéochimiques sont significativement différentes des eaux avoisinantes.

Dans le sous bassin des Baléares, les tourbillons à méso-échelle semblent modifier non seulement la dynamique locale mais aussi la circulation à plus grande échelle : Pascual *et al.* (2002) expliquent l'effet de blocage d'un grand tourbillon anticyclonique ; Jordi *et al.* (2009) montrent une influence nette de la circulation du bassin sur la biomasse phytoplanctonique.

En Méditerranée, les processus de convection et l'advection des eaux denses semblent avoir un rôle important dans le maintien des taux de reminéralisation des couches profondes et apparaissent être un puits plus important de carbone que la matière particulaire provenant des couches de surface (La Ferla *et al.*, 2003). Il est évident que la circulation active de la Méditerranée enrichit les eaux profondes avec du carbone labile entraîné par les eaux profondes nouvellement formées induisant une augmentation de la production de carbone inorganique par la respiration. C'est cette reminéralisation qui explique les fortes concentrations de TCO₂ en profondeur et l'absence de corrélation significative, entre le TCO₂ et la salinité, dans les couches profondes de plusieurs sous bassins méditerranéens (Hassoun *et al.*, 2015b).



2

MATERIEL ET METHODES

2.1	Bases de données.....	55
2.2	Etude hydrologique.....	65
2.3	Calcul des facteurs tampon.....	66
2.4	Estimation du carbone anthropique.....	67
2.5	Calcul de l'inventaire du carbone anthropique dans le bassin Algérien.....	77
2.6	Evaluation de l'acidification du bassin Algérien.....	77
2.7	Calcul du degré de saturation en carbonates de calcium.....	78
2.8	Méthode de reconstitution du cycle saisonnier de $p\text{CO}_2$	78
2.9	Calcul des flux de CO_2 à l'interface air-mer.....	82

Cette partie de la thèse sera dédiée dans un premier temps à la présentation des bases de données ayant servi à répondre aux problématiques soulevées plus haut. Dans un deuxième temps, une présentation détaillée des principales méthodes de calcul utilisées est abordée.

2.1 Bases de données

Afin de répondre à la problématique de cette thèse, les bases de données suivantes ont été sélectionnées : M84/3 (2011), MOOSE (2011), EF (2011) et SOMBA (2014).

2.1.1 SOMBA (2014)

Le Système d'Observations à la mer dans le Bassin Algérien (SOMBA) est la composante du bassin Algérien du système d'observation intégré de la Méditerranée occidentale (SOCIB - Balearic Islands Coastal Ocean Observing and Forecasting System- en Espagne ; MOOSE en France).

La campagne SOMBA s'est déroulée durant l'été 2014, du 14 août au 10 septembre à bord du navire océanographique Téthys II (CNRS-INSU) (Mortier *et al.*, 2014). La campagne a compris 4 legs et a inclus 70 stations hydrologiques qui ont couvert, pour la première fois, l'ensemble du bassin Algérien. Les stations sont réparties en six (06) sections nord-sud (côte-large) et une grande section est-ouest, parallèle au talus continental (850 km, du sud-ouest de l'île Sant'Antioco au sud de Carthagène) (Figure 16). La localisation de ces stations a été définie de telle sorte à revisiter des stations antérieurement échantillonnées, afin de déduire la variabilité spatio-temporelle des paramètres biogéochimiques.

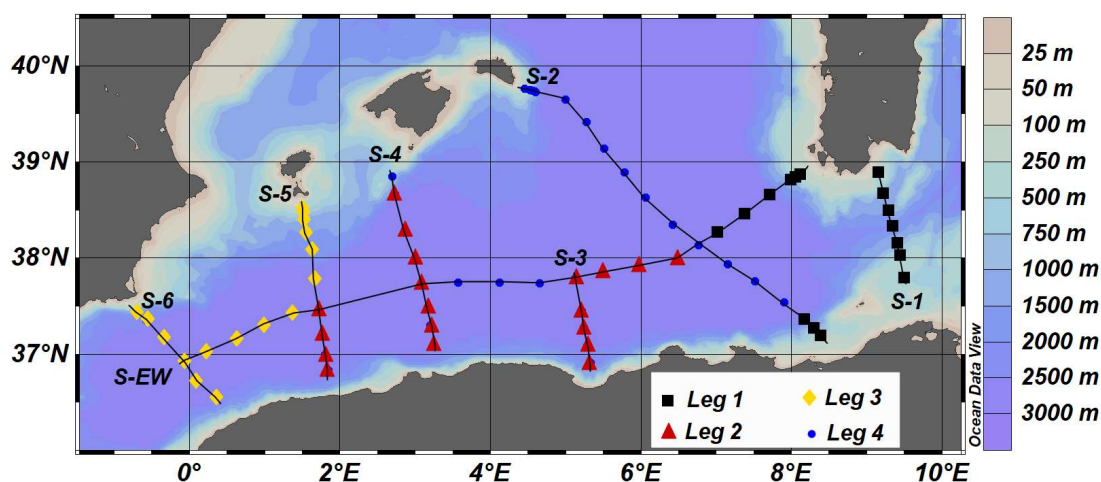


Figure 16: Distribution des stations visitées durant la campagne SOMBA (2014): les 1^{er}, 2^{ème}, 3^{ème} et 4^{ème} legs sont en noir, rouge, jaune et bleu, respectivement. Les lignes noires correspondent aux sept sections étudiées

Les 70 stations ont été échantillonnées pour les paramètres hydrologiques de la surface jusqu'au fond selon onze niveaux de profondeur, à l'aide d'une rosette munie de bouteilles Niskin de 12 litres (Figure 17). A chaque profondeur, des échantillons discrets d'eau ont été soit filtrés à bord pour extraction des pigments à terre (par HPLC-High-Performance Liquid Chromatography), soit analysés sur place (oxygène dissous), soit fixés et stockés pour une analyse ultérieure (TCO₂/AT, nutriments, salinité) (Tableau 2).

Pour chaque station, une bathy-sonde a aussi été déployée afin d'acquérir des profils hydrologiques en continu à l'aide d'une CTD SBE911+ (Conductivity-Temperature-Depth). La CTD a été interfacée à une série de capteurs mesurant : l'oxygène dissous (SBE43), la fluorescence de la chlorophylle (Chelsea Acquatracka) et la transmittance (Wet Labs C-STAR). Des mesures complémentaires de courants ont été réalisées à l'aide de deux unités L-ADCPs (Acoustic Doppler Current Profilers) associées à un SADCP (Shipboard Acoustic Doppler Current Profilers). Des paramètres bio-optiques ont aussi été récoltés avec un UVP (Underwater Vision Profiler).



Figure 17 : Rosette utilisée avec 11 bouteilles Niskin, CTD, ADCPs, Altimètre et UVP

La température et la salinité sont mesurées avec une précision de $\pm 0,002^{\circ}\text{C}$ et $\pm 0,003$, respectivement. Le prétraitement des données s'est effectué par des vérifications manuelles avec élimination des données aberrantes. Les erreurs instrumentales sont corrigées en appliquant le logiciel 'SBE Data Processing'. La dérive du capteur est corrigée suivant les recommandations du constructeur ainsi qu'à l'aide de mesures discrètes de salinité par un salinomètre à induction magnétique (autosalinomètre).

Tableau 2 : Méthodes et protocoles de mesure des paramètres physiques et biogéochimiques lors de la campagne SOMBA

Paramètre	Méthode de mesure	Appareil	Lieu de la mesure
Mesures continues			
CTD-Rosette (Sea-Bird SBE911+) avec 11 bouteilles Niskin de 12L			
Température	02 capteurs de température	Thermomètre (SBE911+)	<i>In situ</i>
Salinité	02 capteurs de conductivité	Conductimètre (SBE911+)	<i>In situ</i>
Oxygène dissous	Capteur d'oxygène	Sonde d'oxygène SBE43	<i>In situ</i>
Pigments	Fluorescence	Fluorimètre Chelsea Acquatracka (capteur optique)	<i>In situ</i>
Transmittance	Méthode optique	Transmissiomètre WET Labs C-Star	<i>In situ</i>
Courant	Effet Doppler des ondes sonores	02 ADCP + 01 SADCP	<i>In situ</i>
Mesures discrètes			
Pigments	HPLC	HPLC 1200	LOV (Laboratoire Océanographique de Ville-Franche)
Oxygène dissous	Méthode potentiométrique de Winkler	Titrateur automatique (Metrohm)	A bord du bateau
Nutriments	Méthode de colorimétrie automatique (Tréguer et LeCorre, 1975)	Auto Analyseur Technicon	MIO (Mediterranean Institut of Oceanography)
TA/TCO ₂	Méthode potentiométrique (DOE, 1994)	Cellule fermée	SNAPO-CO ₂ (Service National d'Analyse des paramètres océaniques du CO ₂)

Des tests Qualité ont été réalisés, sur tous les paramètres mesurés, en suivant les recommandations du programme Go-SHIP (Swift, 2010), via des contrôles qualité sur quatre niveaux : l'échantillonnage, la mesure, les headers et les données. Ces dernières se sont vues, par la suite, attribuer un code (dénommé flag) sur la base des campagnes WOCE (World Ocean Circulation Experiment). Seules les données considérées comme « Bonnes » sont sélectionnées pour la réalisation de la présente étude.

2.1.1.1 Oxygène dissous

L'oxygène dissous a été mesuré en continu par une sonde d'oxygène SBE43 associée à des mesures journalières discrètes par la méthode potentiométrique de Winkler, modifiée par Langdon (2010). Ces dernières ont servi de points de calibration. Les constantes de calibration du capteur sont statistiquement ajustées en utilisant la technique recommandée par le constructeur (SBE, 2010). Cette méthode est basée sur une minimisation des moindres carrés entre les valeurs Winkler et CTD.

L'échantillonnage de l'oxygène dissous est le premier à avoir été effectué et ce dès la remontée de la rosette dans des flacons en verre à col rodé d'environ 125 ml fournis et calibrés par le laboratoire MIO (Mediterranean Institute of Oceanography). L'échantillonnage a été effectué avec précaution tout en évitant l'introduction de bulles d'air. 1 ml de chaque réactif (réactif 1-MnCl₂- et réactif 2-NaI-NaOH-) a été ajouté immédiatement après. Les flacons sont par la suite stockés dans le noir dans des caisses remplies d'eau pour éviter toute contamination avec l'air. La mesure est effectuée environ 6h après le prélèvement, d'après les recommandations du laboratoire du MIO.

Avant chaque mesure, un étalonnage du thiosulfate est effectué. Au total, 31 répliques ont été échantillonnées dans 12 stations et à différentes profondeurs (Tableau 3). Un réplique a aussi été réalisé sur deux bouteilles différentes pour la même profondeur. L'exercice de reproductibilité des doublons indique une précision de **1,6 µmol/kg** (0,8 %).

2.1.1.2 Paramètres du système des carbonates (TCO₂/AT)

2.1.1.2.1 Paramètres mesurés

Les paramètres du système des carbonates (TCO₂/AT) ont été échantillonnés dans des flacons en verre borosilicaté de 500 ml (222 échantillons) (Tableau 3) puis empoisonnés avec une solution saturée de chlorure de mercure (HgCl₂) suivant les recommandations du SOP1 – Standard Operating Procedures n°1– (Dickson *et al.*, 2007). Les échantillons ont été, par la suite, transportés au laboratoire SNAPO-CO₂ (Paris- France) et stockés dans une chambre froide jusqu'à l'analyse, qui s'est effectuée du 08 au 17 octobre 2014.

Le TCO₂ et l'AT sont mesurés par méthode potentiométrique avec une titration à cellule fermée basée sur la méthode de Edmond (1970) (Annexe 2). Le point d'équivalence du dosage est identifié par la méthode non linéaire des moindres carrés, décrite par le SOP3a (DOE, 1994).

Douze répliques ont été échantillonnées. Afin de mieux estimer la précision de la procédure suivie, un réplique a également été échantillonné à partir de deux bouteilles différentes prélevées à la même profondeur. La répétabilité correspond à **2 µmol/kg** (0,08 %) et **3,3 µmol/kg** (0,14 %)

pour l'AT et le TCO_2 , respectivement. Afin d'évaluer la précision de la mesure, les écarts absolus (R) entre duplicatas ont été représentés successivement en suivant les recommandations du SOP 22 (Dickson *et al.*, 2007). Les résultats montrent que la précision de la mesure est sous contrôle puisqu'aucun duplicata ne dépasse la limite supérieure de contrôle (UCL) (Figure 18).

Tableau 3: Récapitulatif du nombre d'échantillons et de doublons réalisés pour les paramètres du système des carbonates et l'oxygène dissous, par leg

Leg	Nbre de stations	Nbre de stations échantillonnées		Nbre d'échantillons		Nbre de répliques	
		AT/ TCO_2	O ₂ winkler	AT/ TCO_2	O ₂ winkler	AT/ TCO_2	O ₂ winkler
1	16	7	2	59	25	5	3
2	19	7	5	80	55	5	10
3	16	4	4	47	48	3	9
4	19	4	6	36	65	0	10
Total	70	22	17	222	193	13	32

La dérive temporelle de l'acide chloridrique et la justesse de la mesure ont été corrigées par l'utilisation de Matériels de référence certifiés de Dickson (CRM : Certified Reference Materials), fournis par l'Université de Californie –San Diego (Batch 139 : Salinité = 33,267 ; AT = 2250,82 ± 0,6 $\mu\text{mol/kg}$; TCO_2 = 2023,23 ± 0,7 $\mu\text{mol/kg}$). Deux standards par jour ont été analysés, ce qui correspond à un standard pour 14 échantillons en moyenne.

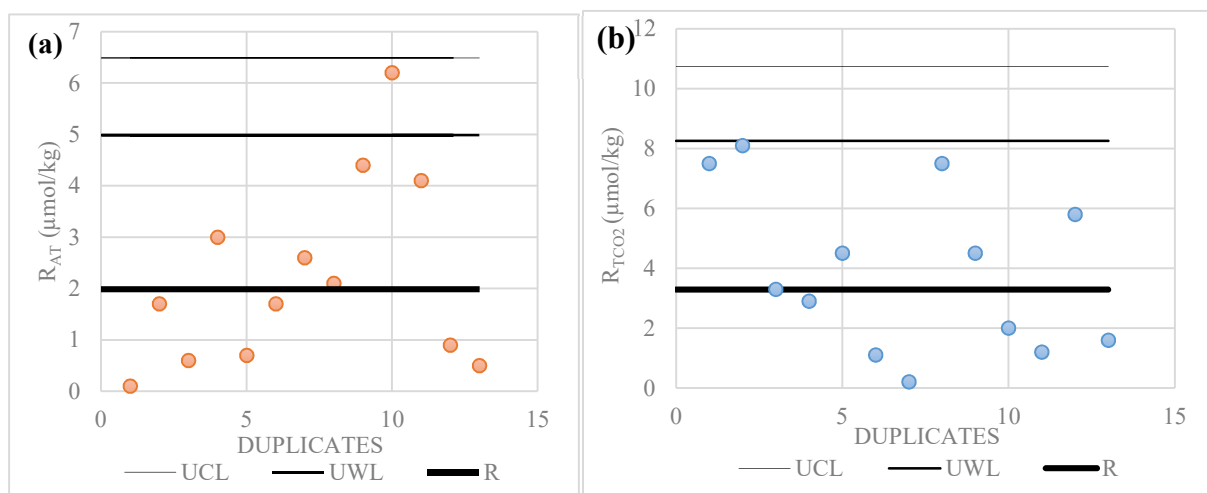


Figure 18 : Graphique de contrôle de (a) l'AT et du (b) TCO_2 . Les écarts absolus (R_{AT} et R_{TCO_2}) des duplicatas sont représentés successivement. La gamme moyenne R représente le "short-term standard deviation" calculé suivant le SOP 23. UCL (Upper Control Limits) = 3,267×R; UWL (Upper Warning Limits) = 2,512×R; LWL (Lower Warning Limits) = 0; LCL (Lower Control Limits) = 0.

2.1.1.2.2 Paramètres calculés

2.1.1.2.2.1 TA et TCO_2

Durant la campagne SOMBA, l'AT et le TCO_2 ont été échantillonnés pour 22 stations sur un total de 70. Afin de compléter la base de données et d'obtenir une meilleure interpolation, des

régressions linéaires multiparamétriques ont été calculées pour l'AT et le TCO₂ en utilisant les données récoltées durant la campagne SOMBA. Ceci a permis de décrire ces paramètres en fonction de la température potentielle (θ), de la salinité pratique (S) et de l'Utilisation Apparente d'Oxygène (UAO).

Plusieurs auteurs ont démontré la bonne corrélation linéaire existant entre l'AT et la salinité en Méditerranée (Copin-Montégut et Bégovic, 2002; Hassoun *et al.*, 2015b; Schneider *et al.*, 2007; Touratier et Goyet, 2009). Une partie de la variabilité de l'AT peut aussi être expliquée par la température (Lee *et al.*, 2011). Il est important de noter également que cette corrélation est différente selon la région. Le bassin Algérien présente une bonne corrélation AT-S, en raison des faibles sources de variabilité de l'alcalinité (apports des rivières), en comparaison avec la Méditerranée orientale (Cossarini *et al.*, 2015). C'est pour cette raison que les équations utilisées dans cette thèse ont été dérivées à partir des données SOMBA.

De son côté, la variabilité du TCO₂ dépend, non seulement des paramètres physiques mais aussi des paramètres biologiques (Goyet et Davis, 1997). Lovato et Vichi (2015) ont récemment établi, à partir des données de la campagne Meteor 84/3, un modèle de régression optimal pour estimer le TCO₂ à partir de la température potentielle, la salinité, la pression et la concentration en nitrates. Pour la présente étude, la régression linéaire multiparamétrique utilisée inclut à la fois θ , S et UAO. L'UAO a été calculée en utilisant l'équation suivante :

$$UAO = O_2^* - O_2 \quad (1)$$

- O₂ représente la concentration de l'oxygène dissous ;
- O₂* correspond à la solubilité de l'oxygène, calculée par la formule de Benson et Krause (1984)².

Plusieurs équations de régression ont été estimées en prenant en considération toute la colonne d'eau puis en la divisant en trois : couche de surface (0–150 m), couche intermédiaire (150–800 m) et couche profonde (800 m–fond). Afin de trouver le modèle le plus adéquat, des régressions ont aussi été estimées en divisant le bassin Algérien en deux à 3,5°E (parties Est et Ouest), et ceci suivant les considérations hydrologiques décrites par Testor *et al.* (2005a).

La validation de l'utilisation des régressions proposées passe par quatre paramètres statistiques en utilisant la différence entre les valeurs mesurées et les valeurs prédites par l'équation ; l'erreur absolue moyenne (Mean Absolute Error- MAE) et son écart-type (Standard Deviation-SD_R), le résidu moyen (Mean Residual) et son écart-type, l'écart de racine carrée (Root Mean Square Deviation- RMSD)³ et son coefficient de détermination (R²). Les résultats sont résumés en Tableau 4.

² $\ln C_g^* = A_1 + A_2 \left(\frac{10^5}{T}\right) + A_3 \left(\frac{10^7}{T^2}\right) + A_4 \left(\frac{10^{10}}{T^3}\right) + A_5 \left(\frac{10^{11}}{T^4}\right) - S(B_1 + \frac{B_2}{T} + B_3 \frac{10^3}{T^2})$
 $A_1=-135,29996, A_2=1,572288, A_3=-6,637149, A_4=1,243678, A_5=-8,621061, B_1=0,020573, B_2=-12,142, B_3=2,3631$

³ Le RMSD est fréquemment utilisé pour mesurer la différence entre des valeurs prédites par un modèle (X'_i) et les valeurs observées (X_i) :

Tableau 4 : Régressions linéaires multiparamétriques de l'AT et du TCO₂ en utilisant les données SOMBA pour différentes couches de profondeur et pour la partie Est ou Ouest du bassin. Les équations sélectionnées sont en gras.

Couche	Equations	MAE/SD _R	Mean residuals /SD _R	RMSD	R ²
Alcalinité Totale					
Toute la colonne d'eau	AT = 93,915 S – 1020,334	4,54 4,64	-0,003 6,5	6,479	0,987
	AT = 91,822 S - 0,515 θ - 932,841	4,34 4,6	0,014 6,33	7,588	0,988
Toute la colonne d'eau (partie Est)	AT =95,032 S -1063,724	4,33 4,15	-0,012 6,02	5,98	0,989
	AT = 91,246 S - 0,822 θ - 906,887	3,8 4,02	0,008 5,55	5,528	0,99
Toute la colonne d'eau (partie Ouest)	AT =92,561 S - 967,495	4,89 4,84	0 6,91	6,86	0,986
	AT =93,184S + 0,185 θ - 993,97	4,91 4,8	0 6,89	6,84	0,986
Couche de surface (0–150 m)	AT = 95,45 S – 1077,602	5,67 5,42	0,012 7,87	7,82	0,972
	AT = 93,779 S – 0,57 θ – 1004,765	5,3 5,33	-0,01 7,54	7,49	0,974
Couche intermédiaire (150–800 m)	AT = 107,756 S – 1556,027	2,86 2,57	0,02 3,88	3,81	0,834
	AT = 123,394 S - 4,798 θ – 2094,78	2,75 2,62	0 3,84	3,77	0,837
Couche intermédiaire (partie est)	AT = 119,309 S – 5,573 θ – 1926,054	3,1 2,5	0 4,06	3,94	0,727
Couche intermédiaire (partie ouest)	AT = 127,436 S – 94,067 θ – 1070,305	2,13 1,96	0 2,9	2,83	0,769
Couche profonde (800–fond)	/	Pas de corrélation			
Couche intermédiaire et profonde (150 m–fond)	AT = 91,001 S -908,449	3,44 3,27	0,00 4,76	4,73	0,608
	AT =131,005 S -9,118 θ -2329,812	3,3 3,29	0 4,68	4,65	0,622
Carbone Inorganique Total					
Toute la colonne d'eau	TCO₂ = -5,384 θ + 64,812 S + 0,483 UAO - 120,117	5,86 5,82	0,015 8,28	8,25	0,987
Toute la colonne d'eau (partie Est)	TCO ₂ = -5,555 θ+64,068S +0,457 UAO -88,424	5,76 5,31	-0,02 7,85	7,81	0,988
Toute la colonne d'eau (partie Ouest)	TCO ₂ = -5,093 θ+66,16 S +0,524 UAO -176,621	6,28 6,06	0 8,75	8,68	0,985
Couche de surface (0–150 m)	TCO ₂ = -5,158 θ + 69,231 S + 0,586 UAO -288,76	6,53 6,28	0,0 9,09	9,03	0,976
Couche intermédiaire (150–800 m)	/	Pas de corrélation			
Couche profonde (800 m–fond)	/	Pas de corrélation			
Couche intermédiaire et profonde (150 m–fond)	/	Pas de corrélation			

$$\text{RMSD} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x}_i)^2}{N}}$$

Les équations retenues pour l'AT et le TCO_2 pour les eaux intermédiaires et profondes sont (\pm RMSD) :

$$AT = 131,005 S - 9,118 \theta - 2329,812 (\pm 4,6 \mu\text{mol/kg}) \quad (2)$$

$$TCO_2 = -5,384 \theta + 64,812 S + 0,483 \text{UAO} - 120,117 (\pm 8,2 \mu\text{mol/kg}) \quad (3)$$

- AT et TCO_2 correspondent à l'Alcalinité Totale et au carbone inorganique total, respectivement ($\mu\text{mol/kg}$) ;
- S : La salinité pratique ;
- θ : La température potentielle ($^{\circ}\text{C}$) ;
- UAO : L'utilisation Apparente d'Oxygène ($\mu\text{mol/kg}$).

Les équations retenues présentent un coefficient de détermination acceptable (0,62 et 0,98 pour AT et TCO_2 , respectivement) ainsi que des résidus proches de 0 associés aux plus faibles SD_R et RMSD (**4,6 $\mu\text{mol/kg}$** et **8,2 $\mu\text{mol/kg}$** pour AT et TCO_2 , respectivement). Ceci équivaut à une erreur de l'ordre de 0,18 % et 0,36 % pour ces deux paramètres, respectivement, avec une valeur comprise dans un intervalle de deux fois la précision de la mesure (Figure 19).

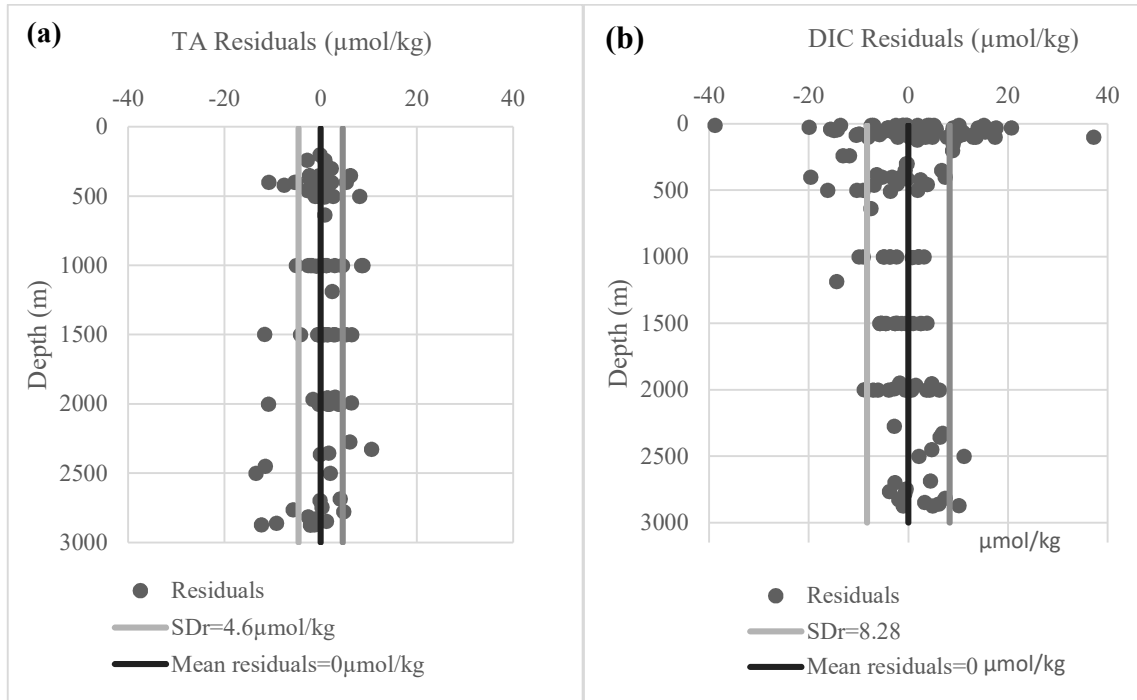


Figure 19: Variabilité verticale des résidus de (a) l'Alcalinité Totale et du (b) Carbone Inorganique Total en utilisant les équations retenues. SDR correspond à l'écart-type

Les données d'AT et de TCO_2 ont été normalisées par rapport à la salinité pratique, en utilisant la procédure développée par Friis *et al.* (2003). Les équations suivantes ont été appliquées :

$$NAT = \frac{AT - AT^{S=0}}{S} \times S^{ref} + AT^{S=0} \quad \text{avec} \quad AT^{S=0} = -998 \mu\text{mol/kg} \quad (4)$$

$$NTCO_2 = \frac{TCO_2 - TCO_2^{S=0}}{S} \times S^{ref} + TCO_2^{S=0} \quad \text{avec} \quad TCO_2^{S=0} = -2215 \mu\text{mol/kg} \quad (5)$$

- NAT et NTCO_2 correspondent à l'Alcalinité Totale normalisée et au carbone inorganique total normalisé, respectivement ($\mu\text{mol/kg}$) ;
- $\text{AT}^{S=0}$ et $\text{TCO}_2^{S=0}$ correspondent aux composantes non-nulles des masses d'eaux ;
- S et S^{ref} représentent la salinité pratique et la salinité de référence utilisée (38 pour la Méditerranée), respectivement.

2.1.1.2.2.2 pH et $p\text{CO}_2$

Le calcul du pH dans l'échelle totale⁴ (pH_T) et de la pression partielle du CO_2 ($p\text{CO}_2^{\text{sw}}$) a été réalisé en utilisant la macro Excel CO2SYS, version 2.1 (Pierrot *et al.*, 2006). Ce programme a été configuré afin de suivre les recommandations d'Álvarez *et al.* (2014) : constantes d'équilibre K_1 et K_2 de Mehrbach *et al.* (1973), modifiées par Dickson et Millero (1987); pH rapporté dans l'échelle totale ; la constante des sulfates de Dickson (1990) et celle des borates d'Uppström (1974). Les données de silicates et de phosphates de la campagne SOMBA ont aussi été utilisées pour le calcul des paramètres du système des carbonates.

2.1.1.2.2.3 Echange air-mer de CO_2

Le gradient air-mer de $p\text{CO}_2$ ($\Delta p\text{CO}_2$), qui représente la différence entre la pression partielle de CO_2 entre l'océan et l'atmosphère ($p\text{CO}_2^{\text{sw}}$ et $p\text{CO}_2^{\text{air}}$, respectivement), a été calculé d'après la formule suivante :

$$\Delta p\text{CO}_2 = p\text{CO}_2^{\text{sw}} - p\text{CO}_2^{\text{air}} \quad (6)$$

$$p\text{CO}_2^{\text{air}} = x\text{CO}_2 \times (p_{\text{atm}} - p_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (7)$$

- $x\text{CO}_2$ est la fraction molaire sèche du dioxyde de carbone qui est extraite de « World Data Centre for Greenhouse Gases ("WDCGG," 2018). Six stations localisées dans les alentours du bassin Algérien pour deux périodes : du 17 au 31 août et du 01 au 08 septembre ($390 \pm 2,8 \text{ ppm}$ et $393 \pm 2,4 \text{ ppm}$, respectivement) ont été utilisées (Tableau 5). Ces valeurs devraient bien représenter les valeurs de $p\text{CO}_2$ de l'air rencontrées en Méditerranée occidentale. Les données des six stations présentent des pressions partielles de CO_2 assez similaires, en raison de la rapidité du mélange de l'atmosphère.
- p_{atm} est la pression atmosphérique du CO_2 obtenue à partir des données journalières moyennées « NCEP/DOE AMIP-II Reanalysis 2 » sur une grille de $2,5^\circ$ de résolution. Les données proviennent de la NOAA/OAR/ESRL PSD (Kanamitsu *et al.*, 2002).
- $p_{\text{H}_2\text{O}}$ correspond à la pression de vapeur d'eau, calculée par l'équation proposée par Weiss et Price (1980)⁵.

⁴ L'échelle des protons totaux, pH_T tient compte des protons associés aux sulfates. Les mesures de pH faites sur cette échelle doivent être calibrées par rapport à des solutions tampons contenant des sulfates.

$$\begin{aligned} \text{pH}_T &= -\log[H^+]_T = -\log([H^+]_F (1 + [SO_4^{2-}]_T / K(\text{HSO}_4^-))) \\ &\approx -\log([H^+]_F + [\text{HSO}_4^-]), \text{ O\grave{u}} [SO_4^{2-}]_T = [SO_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-] \end{aligned}$$

⁵ $\ln p_{\text{H}_2\text{O}}(atm) = 24,4543 - 67,4509 \left(\frac{100}{T}\right) - 4,8489 \ln\left(\frac{T}{100}\right) - 0,000544 S$ (T: température en Kelvin)

Le CO₂ étant supposé un gaz idéal pour $p\text{CO}_2^{\text{eau}}$ et $p\text{CO}_2^{\text{air}}$, le petit effet de la non-idéalité des gaz devrait s'annuler avec la soustraction des deux termes.

Tableau 5: Fractions molaires du CO₂ atmosphérique pour les stations de mesure sélectionnées pour les mois d'août et septembre 2014

Stations de mesure _code-pays	Localisation (lat./long.)	Altitude d'échantillonnage (m)	Moyenne mensuelle du xCO ₂ (ppm) ± incertitude (SD)	
			17–31 août	01–08 Septembre
Monte Cimone_ CMN_Italie	44,16°E/10,68° E	2177	388,55 ± 2,22	391,51 ± 2,21
Plateau Rosa_PRS_Italie	45,93°N/7,7°E	3490	390,62 ± 0,54	391,37 ± 0,96
Puy du dome_ PUY_France	45,77°N/2,96	1475	387,82 ± 2,88	393,32 ± 2,16
Lampedusa_LMP_Italie	35,52°N/12,62° E	50	390,24 ± 2,25	395,09 ± 0,02
Assekrem_ASK_Algerie	23,26°N/5,63°E	2715	393,93 ± 0,64	394,75 ± 0,14
Begure_BGU_Espagne	3,23°E/41,97°N	13	391,81 ± 3,51	398,32
Moyenne (toutes les données)			390 ± 2,8 N= 56 valeurs	393 ± 2,4 N= 23 valeurs

SD: Standard Deviation (Ecart-type); N: Nombre de mesures considérées

2.1.2 METEOR, M84/3 (2011)

La campagne allemande METEOR 84/3, s'est déroulée du 5 au 28 Avril 2011 et a compris (61) stations hydrologiques réparties le long d'une section océanographique à travers toute la Méditerranée en couvrant ses principaux sous bassins.

Le TCO₂ a été échantillonné selon les procédures standards, non empoisonnés et mesurés dans les 12h qui suivent par coulométrie. La précision de l'analyse est de ± 0,6 μmol/kg. La justesse est corrigée par un CRM (Batch 108). Les échantillons d'AT ont été mesurés en utilisant la technique potentiométrique (double end point) de Pérez et Fraga (1987) et Pérez *et al.* (2000). La précision de la mesure est inférieure à 0,6 μmol/kg.

Le pH est mesuré par la procédure spectrophotométrique (Clayton et Byrne, 1993). Il est reporté à l'échelle totale à 25°C. La précision est estimée à ± 0,0012. La justesse a été vérifiée par l'utilisation des valeurs théoriques de pH d'un CRM Batch 108 (constantes de dissociation de Mehrbach *et al.* (1973) modifiées par Dickson et Millero (1987)).

L'oxygène dissous a été mesuré par la méthode potentiométrique de Winkler, modifiée par Langdon (2010). La précision a été estimée à ± 0,6 μmol/kg.

2.1.3 EuroFleets 11 (2011)

EuroFleets 11 est une campagne qui a été réalisée dans le bassin Tyrrhénien entre le 23 Avril et le 05 Mai 2011 à bord du navire océanographique URANIA. Des mesures de TCO₂, AT et pH ont été effectuées (15 stations pour l'AT et 9 pour le TCO₂).

Le pH a été mesuré par la méthode spectrophotométrique décrite par Clayton et Byrne (1993) et reporté à 25°C sur l'échelle totale avec une précision de ± 0,003. Une correction de la

précision a été réalisée en utilisant d'une part, la valeur du pH_T théorique pour un CRM (batch 100) et les constantes de dissociation de Mehrbach *et al.* (1973) modifiées par Dickson et Millero (1987). D'autre part, un étalon Tris d'une solution d'eau de mer synthétique, Batch 13 (distribué par Dickson) a été considéré afin de vérifier la précision de la méthode.

L'AT est déterminée par titration potentiométrique avec une cellule ouverte (Hernández-Ayón *et al.*, 1999). La précision de la mesure est inférieure à $2,3 \mu\text{mol/kg}$. La justesse a été corrigée à l'aide d'un CRM (Batch 117). Le TCO_2 a été mesuré exactement avec la même méthodologie et équipement que la campagne M84/3. Il en est de même pour la précision et la justesse.

2.1.4 MOOSE (2011)

Le réseau d'observation MOOSE (Mediterranean Ocean Observing System on Environment) est un suivi annuel à long terme de la mer Méditerranée nord-occidentale (sur plus de 10 ans), qui a commencé en 2010 et qui perdure jusqu'à aujourd'hui. L'objectif étant d'étudier la variabilité interannuelle des caractéristiques physiques et biogéochimiques de la Méditerranée nord occidentale qui est le foyer du phénomène de formation d'eaux profondes de la région.

La campagne de 2011 s'est effectuée à bord du Téthys II (INSU) du 28/05 au 02/07/2011 (Testor *et al.*, 2011). Les mesures d'oxygène dissous se font par la méthode de Winkler. MOOSE fait appel aux différents services nationaux d'analyse reconnus par l'INSU pour réaliser les mesures d'alcalinité et carbone total (SNAPO- CO_2 , Paris VI).

Le Tableau 6 résume les méthodes de mesure et d'analyse des paramètres étudiés pour les campagnes sélectionnées.

Tableau 6: Tableau résumant les techniques de mesures employées dans chaque campagne pour les principaux paramètres utilisés

Campagne	Param.	Période	Protocole de mesure	Appareil	Précision	Justesse	Lieu de mesure
M84/3	CTD	05-28 Avril 2011	Mesure en continu	SeaBird SBE911+ CTD-O ₂ sonde	T $\pm 0,002^\circ\text{C}$ S $\pm 0,003$	Calibration annuelle chez le fabricant	<i>In situ</i>
	pH		Spectrophotométrie	BECKAM COULTER DU-800	$\pm 0,0012$	CRM batch 108	-
	AT		Méthode potentiométrique	TITRANDO 808 METROHM+ METROHM AQUATRODE PLUS 6.302.6150	$< 0,6 \mu\text{mol/kg}$	CRM	-
	TCO_2		Coulométrie	SOMMA	$\pm 0,6 \mu\text{mol/kg}$	CRM (batch 108)	À bord du bateau
EF 11	CTD	23 Avril au 05 Mai 2011	Mesures en continu			Calibration annuelle chez le fabricant	<i>In situ</i>
	pH		Spectrophotométrie	-	$\pm 0,003$	CRM (batch 100)	ISMAR

Campagne	Param.	Période	Protocole de mesure	Appareil	Précision	Justesse	Lieu de mesure
			(Clayton et Byrne, 1993)			Tris (batch 13)	
	AT		Titration potentiométrique	Cellule ouverte	$<2,3\mu\text{mol/kg}$	CRM (batch 117)	ISMAR
	TCO ₂		Coulométrie	SOMMA	$\pm 0,6\mu\text{mol/kg}$	CRM (batch 108)	GEOMAR
MOOSE	CTD		Mesures en continu	CTD SBE911+	T $\pm 0,002^\circ\text{C}$ S $\pm 0,003$	Calibration annuelle chez le fabricant	<i>In situ</i>
	AT/ TCO ₂		Méthode potentiométrique (cellule fermée)	Cellule fermée	AT: $\pm 2,6\mu\text{mol/kg}$ TCO ₂ : $\pm 4\mu\text{mol/kg}$	CRM Batch Dickson	SNAPO-CO ₂
SOMBA	CTD	14 août-10 septembre 2014	Mesures en continu	CTD SBE911+	T $\pm 0,002^\circ\text{C}$ S $\pm 0,003$	Calibration annuelle chez le fabricant	<i>In situ</i>
	AT/ TCO ₂		Méthode potentiométrique (cellule fermée)	Cellule fermée	AT: $\pm 1,985\mu\text{mol/kg}$ TCO ₂ : $\pm 3,28\mu\text{mol/kg}$	CRM (Batch 139)	SNAPO-CO ₂

Tous les CRM utilisés proviennent de : Andrew Dickson, Scripps, CA, USA

2.2 Etude hydrologique

2.2.1 Identification des masses d'eau

La compréhension des équilibres biogéochimiques de la Méditerranée occidentale passe d'abord par la bonne compréhension de l'hydrologie du bassin. Les différentes masses d'eau sont typiquement identifiées en utilisant deux traceurs conservatifs (température potentielle et salinité), par l'analyse des diagrammes θ -S. La synthèse bibliographique, présentée précédemment, sur les masses d'eau méditerranéennes a également servi à cette identification.

Cette classification s'est effectuée selon deux critères principaux :

- Séparation horizontale entre les sous-bassins de la Méditerranée occidentale.
- Séparation verticale de la colonne d'eau (eaux de surface : 0–150 m, eaux intermédiaires : 150–800 m, eaux profondes : supérieures à 800 m).

2.2.2 Caractérisation de l'activité à méso-échelle

Afin d'étudier l'activité à méso-échelle du bassin Algérien durant la campagne SOMBA, les anomalies de niveau de la mer (Mediterranean Sea gridded Sea Level Anomaly all-sat-merged maps, L4) ont été téléchargées à partir du site Copernicus Marine Environment Monitoring Service (<https://marine.copernicus.eu/>).

La Figure 20 indique une activité à méso-échelle importante durant la période de la campagne SOMBA, caractérisée principalement par un tourbillon anticyclonique significatif, avec des

SLA (Sea Level Anomaly) atteignant 0,35 m, centré dans la partie Est du bassin Algérien à 38,2°N/5,8°E.

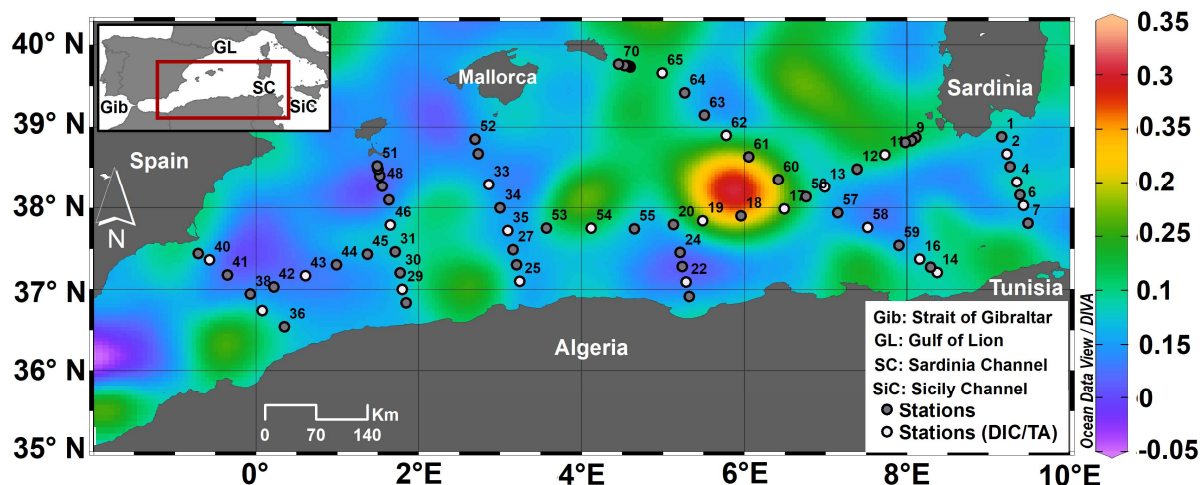


Figure 20: Distribution des stations de la campagne SOMBA superposée à la carte de l’anomalie du niveau de la mer (Sea Level Anomaly) exprimée en mètre pour le 16 Août 2014 (“Copernicus Marine Environment Monitoring Service,” 2017). Les stations en blanc correspondent à celles où les paramètres du système des carbonates ont été échantillonnés

2.3 Calcul des facteurs tampon

La capacité de l’océan à absorber le CO_2 atmosphérique est limitée du fait de l’équilibre des carbonates. L’eau de mer a donc cette capacité à tamponner une augmentation de CO_2 atmosphérique, par réajustement de l’équilibre chimique. Afin d’estimer la capacité du bassin Algérien à résister au réchauffement des eaux et à l’augmentation des taux de carbone dans l’eau, une étude de la capacité tampon de l’eau a été réalisée. Nous nous sommes inspirés pour cela des travaux d’Álvarez *et al.* (2014), en calculant le facteur de Revelle ainsi que les facteurs tampon proposés par Egleston *et al.* (2010).

2.3.1 Facteur de Revelle

Le pouvoir tampon de l’eau de mer est caractérisé par le facteur de Revelle, R , qui exprime le rapport entre la variation relative de la $p\text{CO}_2$ dans l’atmosphère et la variation relative du TCO_2 correspondante, à alcalinité, température et salinité constantes dans l’eau de mer en équilibre avec l’atmosphère (Revelle et Suess, 1957) :

$$R = \frac{(\Delta p\text{CO}_2)/p\text{CO}_2}{(\Delta \text{TCO}_2)/\text{TCO}_2} \quad (8)$$

- $p\text{CO}_2$ et TCO_2 correspondent à la pression partielle du CO_2 (μatm) et à la concentration du carbone inorganique total ($\mu\text{mol/kg}$), respectivement ;
- $\Delta p\text{CO}_2$: Variation relative de la $p\text{CO}_2$ dans l’atmosphère (μatm) ;
- ΔTCO_2 : Variation relative de TCO_2 ($\mu\text{mol/kg}$).

Ce facteur dont la valeur moyenne est proche de 10 varie avec la température. Il est de l’ordre de 8 dans les eaux chaudes (30°C) et de 14 dans les eaux froides (2°C). Ce qui signifie que plus

les eaux sont froides plus la variation relative du TCO_2 est faible à cause d'un effet tampon plus grand. Une valeur du facteur de Revelle de 10 signifie qu'une augmentation de la $p\text{CO}_2$ dans l'eau de mer de 10 % correspond à une augmentation de TCO_2 de 1 %. Le Facteur a été calculé en utilisant la macro Excel CO2Sys_v2.1.

2.3.2 Autres facteurs

Les six facteurs tampon calculés quantifient la sensibilité du CO_2 aqueux (γ_i), des protons (β_i) et de l'état de saturation des carbonates (ω_i) aux changements du TCO_2 et de l'AT (sub-indexé avec i), quand les autres paramètres sont maintenus constants. Le Tableau 7 résume les formules utilisées pour le calcul des différents facteurs.

Tableau 7 : Formules de calcul des facteurs tampon proposés par Egleston *et al.* (2010)

Réponses aux changements du TCO_2		Réponses aux changements de l'AT	
$\gamma_{\text{TCO}_2} = \text{TCO}_2 - \frac{AT_c^2}{S}$	(9)	$\gamma_{\text{AT}} = \frac{AT_c^2 - \text{TCO}_2 \times S}{AT_c}$	(10)
$\beta_{\text{TCO}_2} = \frac{\text{TCO}_2 \times S - AT_c^2}{AT_c}$	(11)	$\beta_{\text{AT}} = \frac{AT_c^2}{\text{TCO}_2} - S$	(12)
$\omega_{\text{TCO}_2} = \text{TCO}_2 - \frac{AT_c \times (2 \times [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-])}{P}$	(13)	$\omega_{\text{AT}} = AT_c - \frac{\text{TCO}_2 \times P}{2 \times [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-]}$	(14)
$S = [\text{HCO}_3^-] + 4 [\text{CO}_3^{2-}] + \frac{[\text{H}^+] \times [\text{B}(\text{OH})_4^-]}{K_{\text{hb}} + [\text{H}^+]} + [\text{H}^+] + [\text{OH}^-] \quad (15)$			
$P = [\text{HCO}_3^-] - \frac{[\text{H}^+] \times [\text{B}(\text{OH})_4^-]}{K_{\text{hb}} + [\text{H}^+]} - [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \quad (16)$			
$AT_c = [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] \quad (17)$			
$\text{TCO}_2 = [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (18)$			

AT_c : Alcalinité des carbonates, TCO_2 : carbone inorganique total, $[\text{HCO}_3^-]$: concentration des ions bicarbonates, $[\text{CO}_3^{2-}]$: concentration des ions carbonates, $[\text{CO}_2]$: concentration du dioxyde de carbone, $[\text{H}^+]$: concentration des ions Hydrogène, $[\text{OH}^-]$: concentration des ions Hydroxyde, K_{hb} : constante d'équilibre des borates, $[\text{B}(\text{OH})_4^-]$: concentration des ions borates ; γ_{TCO_2} : sensibilité du CO_2 aqueux aux changements de TCO_2 , γ_{AT} : sensibilité du CO_2 aqueux aux changements d'AT, β_{TCO_2} : sensibilité des protons aux changements de TCO_2 , β_{AT} : sensibilité des protons aux changements d'AT, ω_{TCO_2} : sensibilité de l'état de saturation des carbonates aux changements de TCO_2 , ω_{AT} : sensibilité de l'état de saturation des carbonates aux changements d'AT

2.4 Estimation du carbone anthropique

Il est difficile d'évaluer le signal anthropique du carbone inorganique dissous (TCO_2) du fait de la non-possibilité de le mesurer directement. La tâche est d'autant plus difficile en raison de la faible concentration du carbone anthropique par rapport au TCO_2 naturel (0 à 2 %), qui présente des sources et des puits biochimiques complexes et mal-connus (Hall *et al.*, 2004). L'estimation du CO_2 anthropique peut être effectuée, principalement, par deux approches différentes : les méthodes indirectes et les méthodes directes (Figure 21).

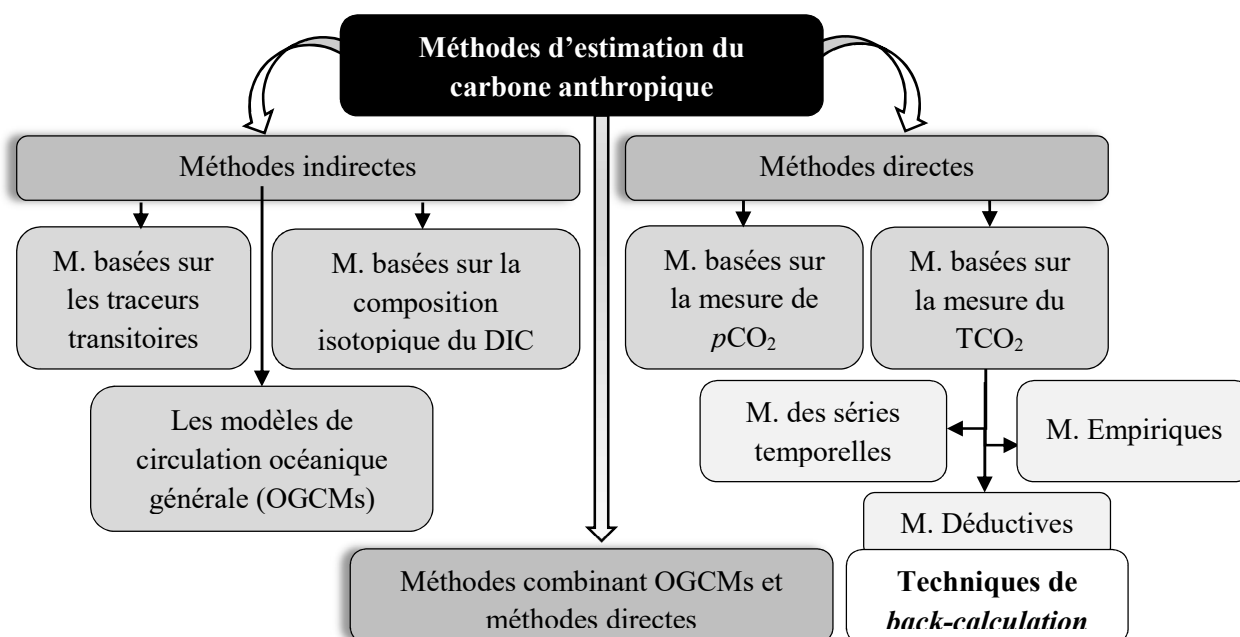


Figure 21: Schéma synthétique des différentes méthodes développées pour l'estimation du carbone anthropique dans l'océan (M : Méthode). D'après Keraghel (2014)

Les méthodes indirectes utilisent les traceurs transitoires, la composition isotopique du carbone inorganique total ou les modèles basés sur la circulation océanique générale (OGCM) pour déduire la concentration de carbone anthropique. Ces approches indirectes ont été adoptées à cause de la difficulté de mesure des petites augmentations du CO_2 océanique dans un large réservoir de carbone (Gruber *et al.*, 1996).

Depuis 1978, plusieurs méthodes directes ont été développées. Cette approche consiste à estimer l'inventaire du CO_2 anthropique stocké à l'intérieur des océans en se basant sur les mesures du carbone inorganique total (TCO_2). Ces méthodes directes sont divisées en trois catégories : les méthodes se basant sur les séries temporelles, les méthodes empiriques et les méthodes déductives. Le principe ainsi que les avantages et inconvénients de chaque méthode sont expliqués en Annexe 3.

2.4.1 Les méthodes directes

Les premières estimations de carbone anthropique dans l'océan datent de la fin des années 1970 avec l'acquisition des données GEOSECS (Geochemical Ocean Sections Study). Développée par Chen et Millero (1979), la première méthode directe pour l'estimation de l'invasion du CO_2 anthropique a été appliquée à l'océan Atlantique (méthode de calcul inverse). Cette approche a été testée, par la suite, dans différentes régions océaniques, en y apportant quelques améliorations (e.g., Chen, 1993). Ayant attiré de vives critiques (e.g., Broecker *et al.*, 1985; Shiller, 1981), cette méthode fut laissée de côté pendant plusieurs années au bénéfice des méthodes indirectes.

La méthode de calcul inverse est réapparue dans les années 1990 avec l'acquisition d'un nouveau jeu de données global de plus haute précision (WOCE/JGOFS- Joint Global Ocean Flux Study). Durant cette période, Gruber propose une méthode améliorée en éliminant

certaines hypothèses dont la validité avait été remise en cause : c'est la méthode du ΔC^* . Cette nouvelle méthode, basée sur un traceur semi-conservatif ΔC^* et l'âge des masses d'eau, a d'abord été testée dans l'Océan Atlantique Nord (Gruber *et al.*, 1996), puis pour d'autres bassins océaniques (e.g., Gruber, 1998; Sabine *et al.*, 1999, 2002). Sabine *et al.* (2004) étend, par la suite, cette méthode à l'échelle globale.

En 1998, Peng *et al.* (1998) proposent une autre sorte de modèle qui consiste en une comparaison entre deux périodes de temps différentes dans l'océan indien. La différence est considérée refléter le piégeage de CO_2 anthropique sur cette période de temps. L'année suivante, Goyet *et al.* (1999) développent une autre approche basée sur une analyse multiparamétrique optimale du mélange, plus connue sous le nom de la méthode MIX. En utilisant les données de la section WOCE II (nord de l'océan Indien).

Touratier et Goyet développent en 2004 un nouveau traceur quasi-conservatif « TrOCA » (Touratier et Goyet, 2004a). Cette approche a été appliquée pour la première fois à l'océan Atlantique, puis améliorée par la suite par les mêmes auteurs pour une meilleure estimation des conditions préindustrielles (Touratier *et al.*, 2007).

Une autre technique d'estimation du carbone anthropique est définie par Friis (2006). Cette dernière est beaucoup plus orientée vers la thermodynamique et est basée sur la technique de calcul inverse de Poisson et Chen (1987).

Une autre approche prometteuse consiste à effectuer un forçage des OGCMs multidisciplinaires par des observations directes des variables du carbone (e. g., Fletcher *et al.*, 2006).

2.4.2 Méthodes sélectionnées

Afin d'estimer la quantité de C^{ant} séquestré par le bassin Algérien, de la période préindustrielle à l'année 2014, une étude comparative de différentes méthodes s'avère nécessaire afin d'évaluer les quantités séquestrées par cette mer qui arbore des caractéristiques très particulières.

En étudiant la littérature, nous remarquons rapidement que la communauté scientifique n'est pas unanime quant à la meilleure méthode de calcul de la concentration du C^{ant} , même si la simplicité de la méthode TrOCA en a fait la méthode la plus utilisée. Néanmoins, les exercices d'inter-comparaison restent, actuellement, la meilleure façon d'appréhender les lacunes de chaque méthode. Cette problématique a fait l'objet de mon magister (Keraghel, 2014) dans lequel quatre méthodes directes ont été comparées (TrOCA, C^* , Chen et Millero et les séries temporelles). Ce travail s'était attardé sur les points forts et les lacunes de chaque méthode et a mis en avant l'efficacité relative de la méthode de Chen et Millero (1979) pour la Méditerranée.

Dans la continuité du travail précédemment entamé, deux méthodes directes sont retenues : La méthode de Touratier *et al.* (2007) (TrOCA) ainsi qu'une réadaptation de la méthode de Chen et Millero (1979) pour le bassin Algérien (MCM). Ce choix est justifié, également, par la simplicité, le grand champ d'application, la robustesse des hypothèses sur lesquelles ces méthodes directes sont fondées ainsi que par leur facilité relative d'adaptation aux conditions spécifiques de la Méditerranée.

Les méthodes sélectionnées pour l'estimation du carbone anthropique ne sont pas applicables à la couche de mélange de surface en raison des grandes variabilités de cette dernière (activité biologique, échanges air-mer). Ces variations non stoechiométriques introduisent de grandes erreurs dans l'estimation du C^{ant} . C'est pour cette raison que les calculs qui suivent ne sont appliqués qu'à la couche d'eau dépassant 150 m de profondeur.

2.4.2.1 Méthode de Chen et Melloero (1979), modifiée (MCM)

Le principe des méthodes de calcul inverse « *Back-calculation* » est très simple : les concentrations du TCO_2 mesuré dans l'océan intérieur résultent principalement du transport par la dynamique océanique de carbone dissous dans les eaux de surface au contact de l'atmosphère, constitué d'une fraction naturelle (le carbone préformé préindustriel, $C^{0,PI}$) et d'une fraction anthropique (C^{ant}), auxquelles s'ajoute le TCO_2 généré *in situ* par les processus biologiques (C^{bio}) (Lo Monaco, 2006) (Figure 22).

La méthode de Chen et Millero (1979) se base sur le principe même des méthodes de *back-calculation*, expliqué plus haut. Selon cette définition, le carbone anthropique est calculé par :

$$C^{ant} = TCO_2 - C^{bio} - C^{0,PI} \quad (19)$$

- $C^{0,PI}$ est le carbone préformé préindustriel ;
- C^{bio} est le TCO_2 généré *in situ* par les processus biologiques (contribution biologique) ;
- TCO_2 est le TCO_2 mesuré ; C^{ant} représente la concentration du carbone anthropique.

2.4.2.1.1 Contribution biologique

La formulation de la contribution biologique (C^{bio}) fait intervenir les mesures d'oxygène (O_2), d'alcalinité (AT) et les rapports molaires C/O_2 et N/O_2 . En effet, en dehors de la couche productive de surface, les variations de TCO_2 , induites par l'activité biologique, sont essentiellement contrôlées par deux processus : la dissolution des carbonates de calcium et la reminéralisation de la matière organique (Gruber *et al.*, 1996).

Les changements de TCO_2 dus à la dissolution des $CaCO_3$ sont déduits de la comparaison entre l'alcalinité de l'échantillon (AT) et l'alcalinité préformée (AT^0). La libération d'ions HPO_4^{2-} et H^+ , lors de la reminéralisation de la matière organique, génère également une variation d'alcalinité proportionnelle à la production de nitrates, elle-même liée à la consommation d'oxygène par le rapport molaire N/O_2 . A l'opposé, le cycle biogéochimique de l'oxygène est entièrement gouverné par la pompe biologique : Le TCO_2 généré par reminéralisation de la matière organique peut être déduit de la consommation d'oxygène en utilisant le rapport molaire C/O_2 . L'augmentation totale de TCO_2 peut donc être formulée de la façon suivante :

$$C^{bio} = 0,5 \Delta AT - (C/O_2 + 0,5 N/O_2) \cdot \Delta O_2 \quad (20)$$

$$\text{Avec: } \Delta AT = AT - AT^0 \text{ et } \Delta O_2 = O_2^o - O_2^{mes} = UAO \quad (21)$$

- C^{bio} : carbone produit par l'activité biologique ;
- AT^{mes} et AT^0 correspondent, respectivement, à l'alcalinité mesurée et à l'alcalinité préformée ;
- O_2^{mes} et O_2^o : représentent l'oxygène dissous mesuré et l'oxygène dissous préformé, respectivement ; C/O_2 et N/O_2 : rapports molaires.

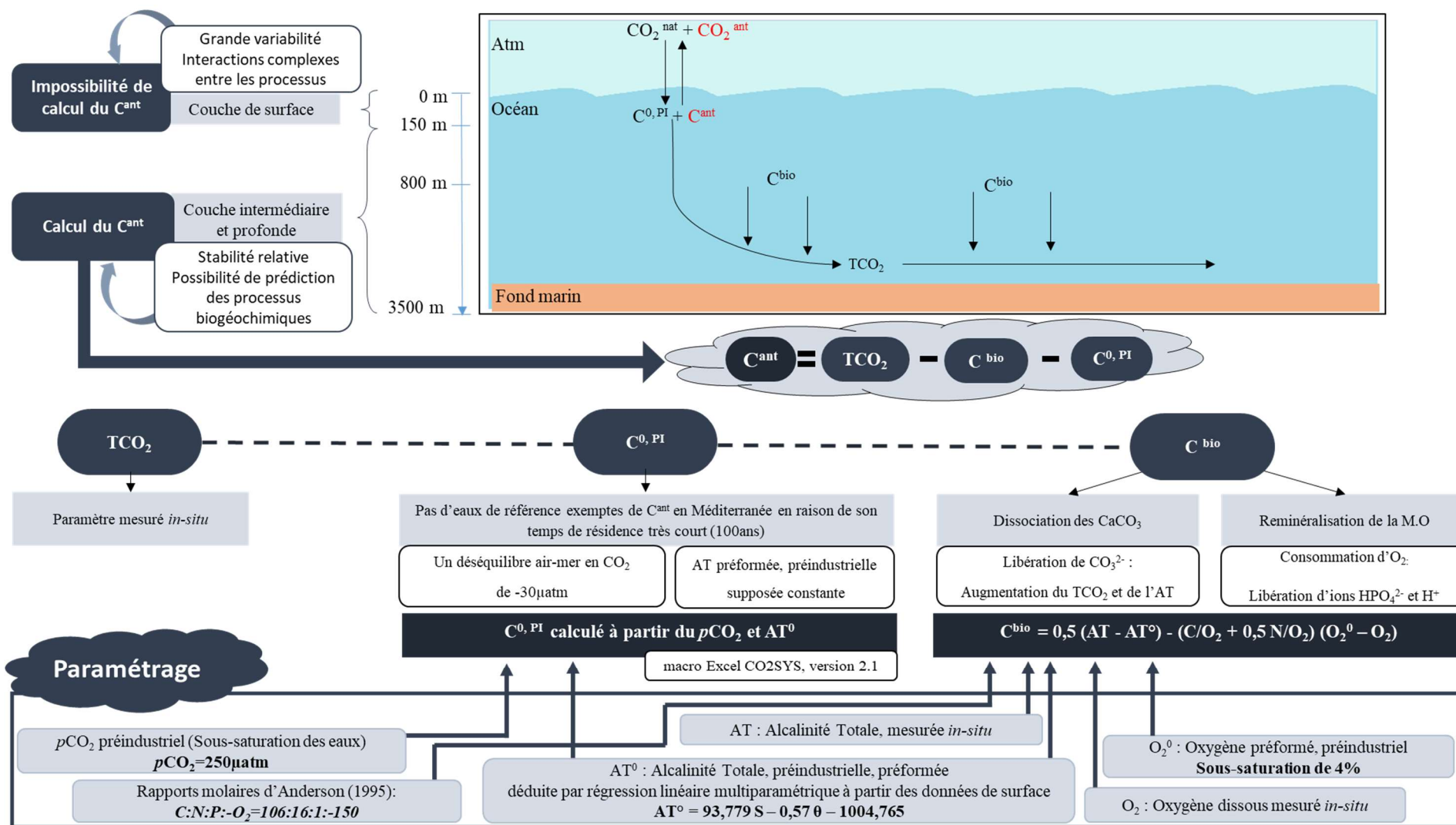


Figure 22: Schéma explicatif du principe des méthodes de *back-calculation* (MCM)

L'alcalinité préindustrielle préformée est calculée à partir de l'équation suivante (\pm RMSD), qui a été déduite précédemment à partir des données de surface de la campagne SOMBA :

$$AT^{\circ} = 93,779 S - 0,57 \theta - 1004,765 (\pm 7,5 \mu\text{mol/kg}) \quad (22)$$

Les concentrations d'oxygène préformé sont assimilées à une **sous-saturation des eaux de 4 %**. Cette valeur correspond aux observations moyennes au site DYFAMED pour la période hivernale, entre Février 1998 et Février 2000 (Copin-Montégut et Bégovic, 2002). Ce site étant implanté près de la zone de formation d'eaux profondes du bassin occidental de la Méditerranée, il devrait représenter les caractéristiques des eaux préformées qu'on retrouve dans le bassin Algérien. Cette sous-saturation des eaux en oxygène a été également confirmée par Coppola *et al.* (2018), qui ont étendu l'étude précédente sur une période de 20 ans. La concentration de l'oxygène à saturation est calculée par l'équation proposée par Benson et Krause (1984).

Les rapports molaires utilisés pour le calcul de la contribution biologique varient selon les auteurs. En effet, Brewer (1978) utilise ceux de Redfield *et al.* (1963) : C/N/P = 106/16/1; Touratier et Goyet (2004a) et Friis (2006) optent pour l'utilisation des rapports molaires de Körtzinger *et al.* (2001) ; Touratier *et al.* (2012) utilisent les rapports molaires calculés à l'aide des mesures de sels nutritifs de la campagne BOUM. En effet, en pratique, les rapports stœchiométriques ne sont pas forcément « redfieldiens ». Ceci est démontré par plusieurs études qui se sont intéressées à différentes régions océaniques (Anderson et Sarmiento, 1994; Boulahdid et Minster, 1989; Körtzinger *et al.*, 2001; Minster et Boulahdid, 1987; Takahashi *et al.*, 1985).

Dans la suite de cette thèse, ce sont les rapports d'Anderson (1995) qui sont utilisés. Selon cet auteur, la composition de la matière phytoplanctonique proposée par Redfield *et al.* (1963), $C_{106}H_{263}O_{110}N_{16}P$, surestime la composante en Oxygène et en Hydrogène du phytoplancton. Les rapports stœchiométriques corrigés sont de l'ordre de C:N:P:O₂=106:16:1:-150.

2.4.2.1.2 Carbone préformé préindustriel

L'approche de Chen et Millero (1979) et de ses dérivées, telle que celle proposée par Lo Monaco *et al.* (2005), estiment le $C^{0,PI}$ en considérant les caractéristiques d'une masse d'eau de référence, non contaminée par le C^{ant} . En raison de son faible facteur de Revelle, associé à son court temps de renouvellement des eaux, toutes les eaux de la Méditerranée sont déjà contaminées par le C^{ant} . De ce fait, il est nécessaire de développer une autre approche afin d'estimer la composante préindustrielle du TCO₂. Afin de prendre en considération les caractéristiques particulières de la Méditerranée, le carbone préformé préindustriel ($C^{0,PI}$), qui désigne la concentration de TCO₂ en équilibre avec l'atmosphère préindustrielle, peut être déterminé en considérant une pression partielle du CO₂ préindustrielle de 280 ppm et une alcalinité préformée constante, déduite par régression multiparamétrique en fonction des données de surface (0–150 m) des traceurs conservatifs (salinité et température) (Equation 22). En effet, Copin-Montégut et Bégovic (2002) ainsi que Hassoun *et al.* (2015a) ont observé que l'AT peut être considérée comme conservative en Méditerranée.

Deux études réalisées au site DYFAMED, la première de 1995 à 1997 (Hood et Merlivat, 2001), la deuxième de 1998 à 2000 (Copin-Montégut *et al.*, 2004), montrent que les eaux de la zone

de formation des eaux profondes sont sous-saturées en $p\text{CO}_2$ avec un minimum de $-80 \mu\text{atm}$ et une valeur moyenne entre -30 et $-40 \mu\text{atm}$. En utilisant des estimations de la $p\text{CO}_2$ par modélisation, D'Ortenzio *et al.* (2008) ont observé une sous-saturation de près de $-40 \mu\text{atm}$ pour les années 1998–2004. De la même manière, Taillandier *et al.* (2012) ont observé, pour la Méditerranée occidentale, une sous-saturation hivernale entre -40 et $-60 \mu\text{atm}$ durant les années 1980 (1979–1983), qui a atteint les $-80 \mu\text{atm}$ durant les années 2000 (1998–2001).

Cette brève revue de la littérature sur les conditions hivernales qui caractérisent la zone du Golfe du Lion, suggère que la considération d'un TCO_2 préformé, préindustriel correspondant à une $p\text{CO}_2$ de 280 ppm équivaut à une sous-estimation systématique du C^{ant} . Nous avons, de ce fait, opté pour une sous-saturation des eaux en $p\text{CO}_2$ de $-30 \mu\text{atm}$ ($p\text{CO}_2 = 250 \mu\text{atm}$), pour le calcul du $\text{C}^{0,\text{PI}}$.

2.4.2.1.3 Hypothèses et avantages de la méthode

L'utilisation de cette méthode d'estimation du C^{ant} est basée sur l'acceptation des hypothèses suivantes :

- Les rapports stœchiométriques sont considérés valides partout dans l'océan ;
- Les effets complexes du mélange et de la lente migration diffusive verticale du CO_2 des eaux de surface ont été négligés ;
- L'alcalinité totale (AT) est restée constante depuis la période préindustrielle ;
- L'océan opère à l'état stationnaire, c'est-à-dire que les mécanismes physiques et biogéochimiques restent constants ;
- Pendant l'ère préindustrielle, le carbone préformé est resté relativement constant dans l'espace et dans le temps.
- Le déséquilibre air-mer est resté relativement constant depuis la période préindustrielle.

2.4.2.1.4 Etude de sensibilité et estimation de l'incertitude

Afin de tester la robustesse du paramétrage proposé pour la méthode de Chen et Millero (1979), quatre tests de sensibilité ont été réalisés pour l'estimation de l'erreur systématique. Pour chaque test, les paramètres restants sont les mêmes que ceux fixés précédemment.

- Test 1– Choix de l'alcalinité préformée : l'erreur liée à ce choix a été testée par l'utilisation de deux équations différentes proposées dans la littérature pour l'estimation d' AT° : l'équation de Hassoun *et al.* (2015b), proposée pour les eaux de surface du bassin Liguro-provençal (0–25 m), en utilisant les données de la campagne MEDSEA ($\text{AT}^\circ = 100,72 \text{ S} - 1282,6$) ; l'équation de Copin-Montégut et Bégovic (2002), proposée pour les eaux de surface au site DYFAMED ($\text{AT}^\circ = 93,996 \text{ S} - 1038,1$). Ces équations ont été sélectionnées en raison de leur localisation.
- Test 2– Choix des rapports stœchiométriques : Les rapports de Körtzinger *et al.* (2001), qui correspondent aux valeurs revisitées des rapports de Redfield en utilisant les données de l'Atlantique Nord, ont été testés. Le coefficient de l'oxygène (O_2 : -165) est en bon accord avec les estimations de Takahashi *et al.* (1985) et d'Anderson et Sarmiento (1994), alors que le coefficient du carbone (CO_2 : 123) est corrigé par rapport à l'effet d'erreur du CO_2 anthropique.

- Test 3– L’hypothèse d’un équilibre air-mer en oxygène est discutée, ici, en calculant le carbone anthropique avec une sous-saturation en oxygène de 2 %. Les concentrations d’oxygène en surface peuvent être contre balancées par la pompe physique (vents intenses), qui tendrait à ramener les eaux à un état proche de l’équilibre.
- Test 4– Choix du TCO₂ préindustriel préformé : Selon Taillandier *et al.* (2012), le gradient air-mer de la $p\text{CO}_2$ a drastiquement changé en raison de l’augmentation des $p\text{CO}_2$ atmosphériques entre les années 1980 et 2000. Ceci suggère que la sous-saturation hivernale de la Méditerranée occidentale est en train de diminuer avec l’augmentation de la $p\text{CO}_2$ atmosphérique. Afin d’estimer l’erreur associée à la $p\text{CO}_2$ considérée dans cette étude, une sous-saturation de 20 μatm est testée ($p\text{CO}_2=260 \mu\text{atm}$).

L’erreur aléatoire de l’estimation du C^{ant} est déduite par propagation des erreurs, selon la formule décrite par Gruber *et al.* (1996), en supposant que les erreurs sont indépendantes les unes des autres : ($\sigma_{\text{O}_2} = 1,6 \mu\text{mol/kg}$, $\sigma_{\text{O}_2^0} = 4,9 \mu\text{mol/kg}$, $\sigma_{\text{TA}} = 2 \mu\text{mol/kg}$, $\sigma_{\text{TA}^0} = 7,5 \mu\text{mol/kg}$, $\sigma_{\text{DIC}} = 3,3 \mu\text{mol/kg}$, $\sigma_{\text{C}^{0,\text{PI}}} = 3 \mu\text{mol/kg}$, $\sigma_{\frac{\text{C}}{\text{O}_2}} = 0,0816$, $\sigma_{\frac{\text{N}}{\text{O}_2}} = 0,0097$) (Tableau 8).

Tableau 8 : Erreurs associées au calcul du carbone anthropique par la méthode MCM

Erreur (σ)	Valeur	Méthode d’estimation
σ_{O_2}	1,6 $\mu\text{mol/kg}$	Précision de la mesure d’oxygène dissous
$\sigma_{\text{O}_2^0}$	4,9 $\mu\text{mol/kg}$	RMSD entre les valeurs de l’oxygène préformé utilisées et celles du paramétrage testé (Tableau 9.1)
σ_{TA}	2 $\mu\text{mol/kg}$	Précision de la mesure d’Alcalinité Totale
σ_{TA^0}	7,5 $\mu\text{mol/kg}$	RMSD de l’Equation 22
σ_{DIC}	3,3 $\mu\text{mol/kg}$	Précision de la mesure du carbone inorganique total
$\sigma_{\text{C}^{0,\text{PI}}}$	3 $\mu\text{mol/kg}$	Erreur déduite par la méthode utilisée par Gruber <i>et al.</i> , (1996), en considérant une régression multiparamétrique linéaire de $C^{0,\text{PI}}$ ($C^{0,\text{PI}}=68,517 S_p -10,707 \theta +0,004 \text{UAO} - 270,013$), tirée des données de la campagne SOMBA. L’erreur considérée est le résiduel entre le $C^{0,\text{PI}}$ calculé et celui linéarisé (RMSD _{moyen} = 1,5 $\mu\text{mol/kg}$; RMSD _{max} = 5 $\mu\text{mol/kg}$)
$\sigma_{\frac{\text{C}}{\text{O}_2}}$	0,0816	Erreur estimée par la propagation des erreurs de l’incertitude sur les rapports molaires (C, N et O ₂), donnés par Anderson (1995)
$\sigma_{\frac{\text{N}}{\text{O}_2}}$	0,0097	

L’erreur résultante sur le C^{ant} est de 8,3 $\mu\text{mol/kg}$, avec un maximum de 12,6 $\mu\text{mol/kg}$ (en prenant en considération les valeurs de $\sigma_{\text{C}^{0,\text{PI}}}$ et σ_{TA^0} du Tableau 9.1). L’incertitude retenue est de $\pm 10 \mu\text{mol/kg}$, ce qui correspond à 9,2 % des valeurs calculées de C^{ant} .

Le Tableau 9 rapporte les RMSD entre le paramétrage sélectionné et les tests de sensibilité réalisés sur les quatre paramètres cités plus haut. Le choix des rapports stœchiométriques induit l’erreur la plus faible sur le calcul du C^{ant} (2,2 $\mu\text{mol/kg}$). L’oxygène préformé et l’AT viennent en deuxième position avec une incertitude du même ordre (3 $\mu\text{mol/kg}$). Le choix du $C^{0,\text{PI}}$, quant à lui, induit une erreur allant jusqu’à 9,4 $\mu\text{mol/kg}$. Néanmoins, les résultats des tests de sensibilité (Tableau 9.2) montrent clairement que les erreurs systématiques liées à l’estimation

du C^{ant} par la méthode MCM sont acceptables et entrent dans la gamme de l'erreur aléatoire (10 $\mu\text{mol/kg}$).

Tableau 9: (1) Root Mean Square Deviation (RMSD) entre les valeurs du paramétrage sélectionné et des tests de sensibilité, pour les paramètres O_2^0 , TA^0 et $C^{0,PI}$. (2) RMSD entre les valeurs de C^{ant} calculées par le paramétrage utilisé et celui des tests de sensibilité

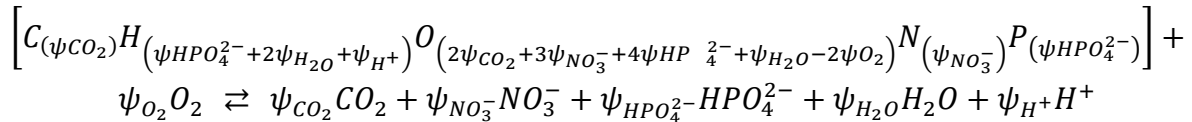
		Rapports molaires	O_2^0	$TA^0_{Hassoun}$	$TA^0_{Begovic}$	TA^0_{moyen}	$C^{0,PI}$
1	RMSD des paramètres ($\mu\text{mol/kg}$)	-	4,87	5,05	16,59	10,51	9,38
	N	-	1013	1022	1022	1022	618
2	RMSD du C^{ant} ($\mu\text{mol/kg}$)	2,2	3,8	0,98	5,27	3,1	9,35
	N	618	618	618	618	618	618

N: nombre de valeurs considérées

2.4.2.2 Méthode de Touratier et Goyet (TrOCA)

Touratier et Goyet ont développé, en 2004, un Traceur combinant Oxygène, Carbone et Alcalinité totale (TrOCA) (Touratier et Goyet, 2004a). Ce traceur semi-conservatif porte une information spatiale liée à l'origine des masses d'eau et une information temporelle liée à l'invasion de carbone anthropique (Figure 23).

TrOCA se base sur les rapports stoechiométriques. En utilisant une notation symbolique (ψ_x) pour les coefficients de la réaction d'oxydation de la matière organique, la réaction chimique de Redfield peut être réécrite de la façon suivante (Touratier *et al.*, 2007) :



Touratier et Goyet (2004a) définissent le traceur TrOCA de la façon suivante:

$$TrOCA = O_2 + a \left(TCO_2 - \frac{1}{2} AT \right) \quad (23)$$

- O_2° : concentration de l'oxygène dissous ($\mu\text{mol/kg}$) ;
- TCO_2° et AT° : Concentrations du carbone inorganique total et de l'alcalinité totale ($\mu\text{mol/kg}$), respectivement.

$$\text{Avec } a = \frac{\psi_{O_2}}{\psi_{CO_2} + \frac{1}{2}(\psi_{H^+} - \psi_{HPO_4^{2-}})} \quad (24)$$

Le traceur conservatif $TrOCA^0$ est similaire au traceur TrOCA en excluant la contribution anthropique. $TrOCA^0$ représente la valeur préindustrielle du traceur TrOCA :

$$TrOCA^0 = O_2^0 + a \left(TCO_2^0 - \frac{1}{2} AT^0 \right) \quad (25)$$

- O_2° : concentration de l'oxygène dissous préformé ($\mu\text{mol/kg}$) ;
- TCO_2° et AT° : Concentrations du carbone inorganique total préindustriel préformé et de l'alcalinité totale préindustrielle préformée ($\mu\text{mol/kg}$), respectivement.

Le carbone anthropique peut alors être exprimé par l'équation suivante :

$$C_{Ant}^{TrOCA} = \frac{TrOCA - TrOCA^0}{a} \quad (26)$$

Afin de déterminer le traceur $TrOCA^0$, Touratier et Goyet (2004b) ont démontré qu'il existait une bonne corrélation entre la distribution de $TrOCA$ dans des eaux océaniques de référence, exemptes de C^{ant} , et la température potentielle (θ). Cette relation est une fonction exponentielle de la forme : $A \cdot \exp(-\theta/B)$. Touratier *et al.* (2007) ont apporté une modification dans la détermination du $TrOCA^0$ en utilisant les traceurs $\Delta^{14}C$ et CFC-11. En effet, ils proposent une équation améliorée basée sur θ (température potentielle) et l'AT :

$$TrOCA^0 = e^{(b+c\theta+\frac{d}{AT^2})} \quad (27)$$

$$D'où : C_{Ant}^{TrOCA} = \frac{O_2 + a[TCO_2 - \frac{1}{2}AT] - e^{(b+c\theta-\frac{d}{AT^2})}}{a} \quad (28)$$

$TrOCA^0$ étant une propriété conservative, les quatre paramètres (a , b , c et d) sont déterminés en minimisant l'écart-type de cette dernière équation. De là, la formule finale d'estimation du carbone anthropique devient la suivante (Touratier *et al.*, 2007) :

$$C_{Ant}^{TrOCA} = \frac{O_2 + 1,279[TCO_2 - \frac{1}{2}AT] - e^{(7,511 - (1,087 \times 10^{-2})\theta - \frac{7,81 \times 10^5}{AT^2})}}{1,279} \quad (29)$$

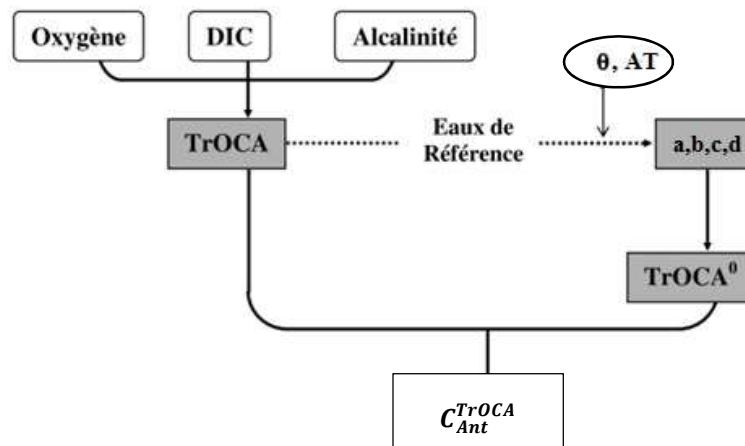


Figure 23: Schéma conceptuel de la méthode TrOCA. Adapté de Lo Monaco (2006)

2.4.2.2.1 Hypothèses et avantages

La méthode TrOCA est fondée sur les hypothèses suivantes :

- Les rapports stœchiométriques sont supposés constants dans le temps ;
- L'alcalinité est restée constante depuis l'ère préindustrielle ;
- La distribution à grande échelle de l'oxygène à l'intérieur de l'océan est supposée non significativement affectée par l'activité humaine.

Cette méthode présente plusieurs avantages dont les plus importants sont sa simplicité et le nombre réduit de paramètres requis par rapport aux autres méthodes.

2.4.2.2 Estimation de l'incertitude

L'estimation de l'erreur a été effectuée par la méthode de propagation des erreurs en utilisant l'équation décrite par Touratier *et al.* (2007). L'incertitude de cette méthode est de $\pm 9,78 \mu\text{mol/kg}$ (8,5 % de la valeur maximale de C^{ant}). En prenant en considération seulement les quatre paramètres mesurés dans le calcul de l'erreur, l'incertitude est de $3,7 \mu\text{mol/kg}$. Cela équivaut à dire que la plus grande part de l'erreur est associée aux incertitudes des termes de l'équation de calcul du C^{ant} .

2.5 Calcul de l'inventaire du carbone anthropique dans le bassin Algérien

Afin de calculer l'inventaire du C^{ant} séquestré par le bassin Algérien, depuis la période préindustrielle, le bassin a été divisé en une grille de douze boîtes, de 2° de longitude sur 2° de latitude, chacune. Pour chaque boîte, un profil vertical moyen des concentrations de C^{ant} a été calculé en moyennant les données de la case sur des couches d'épaisseur variable, de 150 m de profondeur jusqu'au fond, en suivant les profondeurs standards de MEDAR/MEDATLAS (Mediterranean Data Archaeology and Rescue) (Equation 30). La somme de toutes les boîtes correspond à l'inventaire total du C^{ant} dans le bassin Algérien. L'incertitude associée est estimée par propagation d'erreur.

$$C_{\text{boîte-inv}}^{\text{ant}}(\text{g C}) = \left[\sum_{i=150}^{\text{fond}} (C_i^{\text{ant}} \times dz_i \times \rho_i) \times 12 / (z_{\text{fond}} - 150) \right] \times \text{Vol}_{\text{boîte}} \quad (30)$$

- $C_{\text{boîte-inv}}^{\text{ant}}$: inventaire du C^{ant} pour chaque boîte en gramme de carbone (g C) ;
- C_i^{ant} est la concentration de C^{ant} calculée (mol/kg) ;
- dz_i représente l'épaisseur de la couche correspondante (m) ;
- ρ_i est la densité de l'eau, exprimée en kg/m^3 ;
- 12 est la masse atomique du carbone (g/mol) ;
- Z_{fond} est la profondeur maximale du profil (m) ;
- $\text{Vol}_{\text{boîte}}$ correspond au volume calculé de la boîte, basé sur la bathymétrie du bassin Algérien extraite de la base de donnée —General Bathymetric Chart of the Oceans (GEBCO, 2019).

2.6 Evaluation de l'acidification du bassin Algérien

Le degré d'acidification du bassin Algérien (ΔpH), depuis la période préindustrielle jusqu'à l'année de référence 2014, est calculé selon l'équation suivante :

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_{2014} - \text{pH}_{\text{preind}} \quad (31)$$

- Le pH_{2014} correspond au pH_T calculé précédemment ;
- $\text{pH}_{\text{preind}}$ est le pH_T de la période préindustrielle, calculé en utilisant l'alcalinité préindustrielle (en supposant que l'AT est restée constante à travers le temps) et le TCO_2 préindustriel ($\text{TCO}_{2\text{preind}}$). Ce dernier est estimé en soustrayant la fraction anthropique du TCO_2 mesuré, selon l'équation suivante :

$$\text{TCO}_{2\text{preind}} = \text{TCO}_2 - C^{\text{ant}} \quad (32)$$

2.7 Calcul du degré de saturation en carbonates de calcium

Le degré de saturation des eaux en carbonates de calcium (CaCO_3), pour ses deux formes, calcite (Ω_{ca}) et aragonite (Ω_{ar}), est calculé par l'équation suivante :

$$\Omega_{ca (ar)} = \frac{[Ca^{2+}] \times [CO_3^{2-}]}{K^*_{ca (ar)}} \quad (33)$$

- K^* est le produit de solubilité des carbonates de calcium ;
- $[Ca^{2+}]$ et $[CO_3^{2-}]$ sont les concentrations des ions calcium et carbonates (en $\mu\text{mol/kg}$), respectivement. Ces valeurs sont calculées par la macro Excel CO2SYS, version 2.1 (Pierrot *et al.*, 2006), suivant les recommandations d'Álvarez *et al.* (2014).

Un Ω de 1 correspond à une eau saturée en CaCO_3 ; Quand le Ω est supérieur à 1, l'eau est sursaturée en CaCO_3 ; quand Ω est inférieur à 1, l'eau est sous-saturée en CaCO_3 .

La concentration du calcium ne varie pas de plus de 2 % dans les océans (Chen *et al.*, 1982), ce qui fait des variations de $[CO_3^{2-}]$ et de K^* les principaux facteurs contrôlant le degré de saturation des CaCO_3 . Ce dernier diminue avec la profondeur en raison de l'augmentation de la solubilité des CaCO_3 (Chen *et al.*, 2006a):

- L'augmentation de la pression modifie les constantes de dissociation des acides carboniques et boriques, ce qui fait diminuer le pH et de ce fait diminuer la concentration des carbonates $[CO_3^{2-}]$ et le Ω .
- L'oxydation de la matière organique, provenant de la couche euphotique de surface, libère du CO_2 qui fait diminuer à son tour le pH (Feely *et al.*, 2002). L'effet de la matière organique est dominant dans les eaux superficielles, alors que celui de la pression est dominant dans les eaux profondes.
- La solubilité des CaCO_3 augmente avec la diminution de la température avec la profondeur.
- La pénétration du CO_2 anthropique diminue la concentration des $[CO_3^{2-}]$ et donc celle de Ω .

Les variations du degré de saturation de la calcite et de l'aragonite ($\Delta\Omega_{ca}$ et $\Delta\Omega_{ar}$, respectivement) ont été calculées en soustrayant les valeurs calculées pour l'été 2014 ($\Omega_{ca/ar_{2014}}$) des valeurs préindustrielles ($\Omega_{ca/ar_{preind}}$).

$$\Delta\Omega_{ca/ar} = \Omega_{ca/ar_{2014}} - \Omega_{ca/ar_{preind}} \quad (34)$$

2.8 Méthode de reconstitution du cycle saisonnier de $p\text{CO}_2$

Dans cette partie, une tentative de reconstitution du cycle annuel de la $p\text{CO}_2$ de surface de la Méditerranée occidentale a été effectuée, pour l'année 2011. La non disponibilité de la donnée *in-situ* sur de grandes échelles spatio-temporelles a contraint les scientifiques à l'utilisation de données satellitaires couplées à des modèles biogéochimiques régionaux afin d'étudier la variabilité annuelle et interannuelle du CO_2 . Dans cette thèse, une autre approche a été testée. La méthodologie adoptée consiste à utiliser des données récoltées *in-situ* pendant l'année d'étude afin de déterminer des relations permettant de prévoir les concentrations d'AT et de TCO_2 à partir de données de T, S et UAO. Ces relations vont être appliquées par la suite à une

climatologie mensuelle de la région afin de reconstruire la distribution de ces deux paramètres du système des carbonates. Les concentrations de ce couple serviront à calculer la $p\text{CO}_2$ puis les flux air-mer en CO_2 pour chaque mois de l'année 2011.

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

Ce travail s'est basé sur les données de trois campagnes effectuées la même année sur le bassin occidental de la Méditerranée : MOOSE, réalisée dans le sous bassin Liguro-provençal (mai et juin 2011) ; M84/3, réalisée dans les sous bassins Algérien et Alboran (avril 2011) ; EF11, réalisée dans le sous bassin Tyrrhénien (avril et mai 2011).

Afin de réaliser une analyse de cohérence inter-campagne des données de M84/3 et EF11, quatre stations, couvrant relativement la même zone (bassin Tyrrhénien), ont été sélectionnées pour chacune des campagnes. Une comparaison des concentrations en AT et TCO_2 a été effectuée pour les eaux dont la profondeur dépasse les 1000 m de fond, ces eaux étant connues pour l'homogénéité de leurs concentrations. Cette méthode a déjà été utilisée par plusieurs auteurs (e.g., Álvarez *et al.*, 2014; Tanhua *et al.*, 2010). Les résultats suggèrent une très bonne consistante entre les données des deux campagnes avec une différence moyenne comprise dans l'intervalle de précision des mesures d'AT et de TCO_2 (0,3 et 1,3 $\mu\text{mol/kg}$, respectivement).

La méthode effectuée 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. La comparaison entre deux stations de la campagne MOOSE avec deux stations de la campagne M84/3, échantillonnées dans le bassin Algéro-provençal, a mis en avant des différences moyennes significatives dans les concentrations d'AT et de TCO_2 de 6,5 et 13,5 $\mu\text{mol/kg}$, respectivement, en dessous de 1000 m de profondeur. Or, ces différences pourraient être dues à de la variabilité spatiale. L'analyse de la cohérence de ces données a été réalisée, de ce fait, à l'aide des résultats de comparaison inter-laboratoire obtenus par le Scripps Institution of Oceanography, University of California, en 2017. Ces résultats qui ont compris des mesures sur deux batchs de CRM (162 et 164) révèlent clairement que les deux laboratoires ayant réalisé les analyses des paramètres des carbonates, à savoir le SNAPO- CO_2 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 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 $p\text{CO}_2$.

2.8.2 Relation linéaire entre les paramètres

Des relations linéaires multiparamétriques ont été calculés entre deux paramètres du système des carbonates et les paramètres T, S et UAO. Les équations déduites pour chaque bassin sont présentées sur le Tableau 10. Toutes les équations présentent un coefficient de détermination supérieur à 0,9 démontrant la très bonne corrélation entre les paramètres utilisés. Les résidus ont été estimés par le RMSD. Ce dernier varie en fonction du bassin : entre **1,5 et 4,2 $\mu\text{mol/kg}$ pour l'AT** et entre **0,6 et 3,3 $\mu\text{mol/kg}$ pour le TCO_2** . L'application des équations du bassin Tyrrhénien sur des 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_2** .

Ces équations qui sont déduites à partir de données récoltées durant les saisons printanière et estivale, rendent la validation de ces dernières délicate pour les autres saisons du fait de la non disponibilité de mesures directes durant ces périodes de l'année.

Tableau 10: Régression linéaire de calcul du TCO_2 et de l'AT

Bassin	Equations	R ²	RMSD
Bassin Liguro-provençal	AT = 89,245 S - 847,453	0,96	4,2
	$\text{TCO}_2 = 65,289 \text{ S} - 1,407 \text{ T} + 0,004 \text{ UAO} - 215,482$	0,96	3,3
Bassin Algérien	AT = 77,339 S - 411,458	0,97	2,4
	$\text{TCO}_2 = 77,799 \text{ S} - 0,246 \text{ T} - 0,286 \text{ UAO} - 718,024$	0,97	2,4
Bassin Tyrrhénien	AT = 92,449 S - 976,478	0,99	2,4
	$\text{TCO}_2 = 71,144 \text{ S} - 2,745 \text{ T} + 0,534 \text{ UAO} - 421,927$	0,99	2,2
Bassin Alboran	AT = 93,73 S - 1018,569	0,98	1,5
	$\text{TCO}_2 = 82,88 \text{ S} - 5,163 \text{ T} + 0,921 \text{ UAO} - 812,552$	0,99	0,6

2.8.3 Climatologie de la Méditerranée occidentale

Les climatologies mensuelles des paramètres sur une grille de 1° de longitude par 1° de latitude ont été téléchargées à partir de la base de données WORLD OCEAN ATLAS 2018 (WOA18) (dernière actualisation en juillet 2019 : <https://www.nodc.noaa.gov/OC5/woa18/>). Les climatologies choisies pour la température et la salinité sont calculées en moyennant les données *in-situ* récoltées entre 2005 et 2017. Celle de l'UAO est calculée pour les données récoltées entre 1955 et 2017, en raison d'une mesure beaucoup moins fréquente de ce paramètre.

Selon la grille de WOA18, les centres de grilles ont été répartis en 4 points dans le sous bassin Alboran, 25 dans le sous bassin Algérien, 22 dans le Liguro-provençal et 23 dans le Tyrrhénien (Figure 24). Les climatologies mensuelles de la température, salinité et de l'UAO sont représentées en Annexe 4.

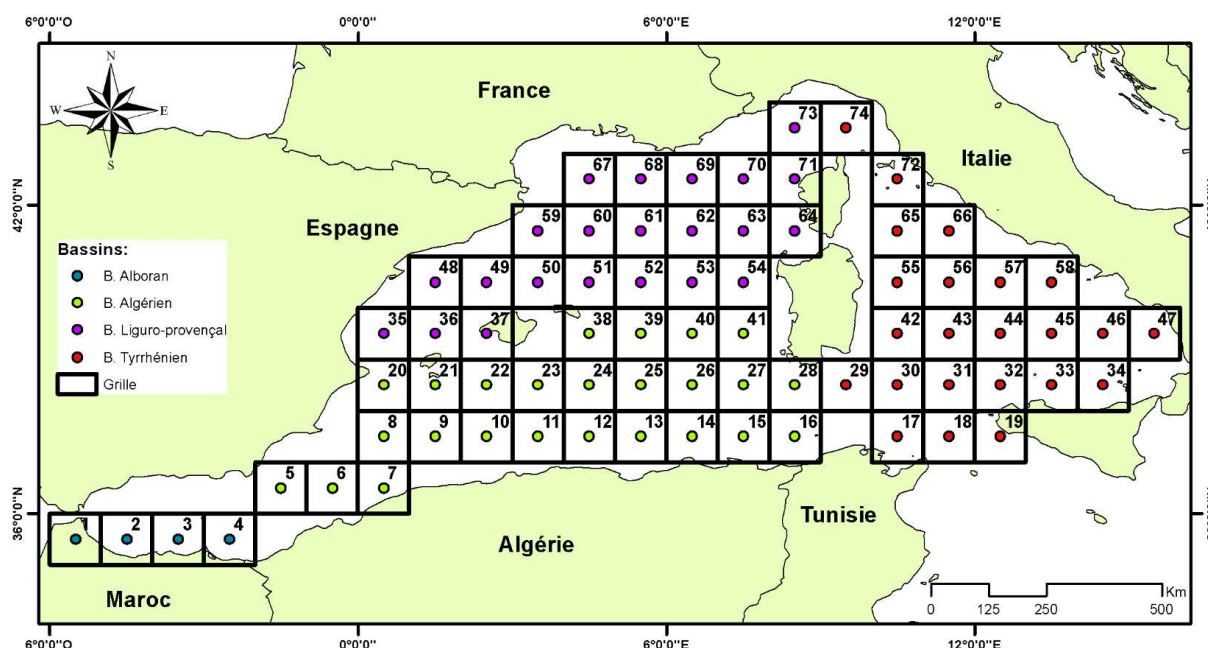


Figure 24 : Représentation spatiale de la grille (1° de latitude sur 1° de longitude) de la base de données WOA18 en fonction des centres de grille considérés

2.8.4 Calcul de la pression partielle de CO₂

Les équations d'estimation de l'AT et du TCO₂ ont été appliquées aux données de la climatologie afin de reconstituer une distribution spatiale complète de ces deux paramètres sur l'ensemble du bassin occidental de la Méditerranée. La pression partielle de CO₂ est calculée par la suite en utilisant le couple AT-TCO₂ via la macro Excel CO2Sys_v2.1, en prenant en considération les recommandations d'Álvarez *et al.* (2014).

2.8.5 Estimation de l'erreur

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 11 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-TCO₂) est celui qui apporte l'erreur la plus importante sur les estimations de la $p\text{CO}_2$ ($\pm 5,7 \mu\text{atm}$). Selon le même auteur, l'incertitude due à l'erreur d'estimation des constantes de dissolution (K_1 et K_2) induit une erreur dans l'estimation de la $p\text{CO}_2$ de $\pm 6 \mu\text{atm}$.

Cependant, pour estimer ces erreurs, Millero (2007) a considéré une précision optimale dans la mesure de l'AT et du TCO₂ ($\pm 1 \mu\text{mol/kg}$ pour les deux paramètres), or dans notre cas cette erreur est plus importante (Voir RMSD, Tableau 10). En considérant une erreur maximale de $\pm 10 \mu\text{mol/kg}$ pour AT et TCO₂, Gemayel (2015) estime que l'erreur sur la $p\text{CO}_2$ atteint $45 \mu\text{atm}$.

Avec une incertitude de 4,2 et 5,2 $\mu\text{mol/kg}$ pour AT et TCO₂, respectivement, l'erreur dans l'estimation de la $p\text{CO}_2$ est de $\pm 18 \mu\text{atm}$ (14–26 μatm). Pour ce qui est de l'erreur liée aux constantes de dissolution, l'utilisation des constantes recommandées par Álvarez *et al.* (2014), en se basant sur des mesures d'AT, TCO₂ et de pH, devrait la minimiser. A notre connaissance,

aucune étude de cohérence interne n'a été entreprise en Méditerranée en utilisant des mesures de la $p\text{CO}_2$. Ceci rend l'estimation de l'erreur exacte assez difficile.

Tableau 11: 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 ₂ ($\mu\text{mol/kg}$)	$p\text{CO}_2$ (μatm)
pH-AT	$\pm 0,0004$	± 1	$\pm 3,8$	$\pm 2,1$
pH-TCO ₂	$\pm 0,0004$	$\pm 2,7$	± 1	$\pm 1,8$
pH- $p\text{CO}_2$	$\pm 0,0004$	± 21	± 18	$\pm 0,5$
$p\text{CO}_2$ -TCO ₂	$\pm 0,0025$	$\pm 3,4$	± 1	$\pm 0,5$
$p\text{CO}_2$ -AT	$\pm 0,0026$	± 1	$\pm 3,2$	$\pm 0,5$
AT-TCO ₂	$\pm 0,0062$	± 1	± 1	$\pm 5,7$

2.9 Calcul des flux de CO₂ à l'interface air-mer

Le flux d'échange de CO₂ à l'interface air-mer, $F\text{CO}_2$ ($\text{mmol.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$), est calculé selon l'équation suivante:

$$F\text{CO}_2 (\text{mmol.m}^{-2}.\text{j}^{-1}) = n k \alpha (p\text{CO}_2_{\text{océan}} - p\text{CO}_2_{\text{atm}}) \quad (35)$$

- n : paramètre de conversion d'unité ($= 24 \times 10^{-5} \times \varphi$, avec φ : densité de l'eau en kg/m^3);
- α : Coefficient de solubilité du CO₂ dans l'océan, donné par l'équation de Weiss (1974)⁶ en $\text{mol.kg}^{-1}.\text{atm}^{-1}$;
- $p\text{CO}_2_{\text{océan}}$ et $p\text{CO}_2_{\text{atm}}$ (μatm) représentent respectivement, la pression partielle du CO₂ dans l'océan et la pression partielle du CO₂ d'une eau qui serait en équilibre avec l'atmosphère. La $p\text{CO}_2_{\text{atm}}$ est calculée selon l'Equation 7.

Le Tableau 12 résume les valeurs de la pression atmosphérique considérée pour l'année 2011. Ces valeurs représentent les moyennes mensuelles de quatre stations de mesure du CO₂ : Monte Cimone (Italie), Puy du Dôme (France), Assekrem (Algérie), Begure (Espagne).

- 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.

Tableau 12 : Moyennes mensuelles de la fraction molaire du CO₂ atmosphérique pour l'année 2011 (en ppm)

01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12
396,6	395,7	398,5	395,2	391,9	391,7	389	387,9	389	389,7	392,6	396

Pour la campagne SOMBA, les données de vents sont extraites à partir des données de ré-analyse du NCEP/DOE 2 fournies par la NOAA/OAR/ESRL PSD, Boulder, Colorado, USA, (<https://www.esrl.noaa.gov/psd/>), avec une résolution spatiale en latitude et longitude de $2,5^\circ \times 2,5^\circ$;

⁶ $\text{Ln}(\alpha) = A_1 + A_2 \left(\frac{100}{T}\right) + A_3 \ln\left(\frac{T}{100}\right) + S(B_1 + B_2 \left(\frac{T}{100}\right) + B_3 \left(\frac{T}{100}\right)^2)$

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

Pour l'année 2011, 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).

2.9.1 Vitesse de transfert de gaz

Il est important de noter que ce n'est pas le vent en soi qui contrôle le transfert des gaz à l'interface air-mer mais plutôt son effet sur la turbulence. D'autres mécanismes affectent cette dernière : la vélocité de la friction, les bulles d'air, les flux de flottaison, l'énergie de dissipation, le fetch, les nappes de surface, la pluie et l'effet de la chimie (Figure 25). Néanmoins, ces facteurs n'ont pas été introduits dans les formules d'estimation du K vu qu'il n'y pas eu de grandes évidences que leur incorporation améliorerait l'estimation des flux.

Plusieurs formules ont été proposées dans la littérature pour le calcul de ce paramètre dans l'eau de mer. Liss et Merlivat (1986) ont été parmi les pionniers du domaine en développant une relation entre la vitesse de transfert de gaz et les deux paramètres : vitesse du vent et nombre de Schmidt. Cette relation est basée sur des arguments théoriques (essais sur des lacs) associés à des mesures effectuées en soufflerie. La formule de Wanninkhof (1992), qui est plus connue, est basée sur un forçage mondial en ^{14}C et des mesures en soufflerie.

En 1999, Wanninkhof et McGillis (1999) ont introduit la possibilité d'une relation cubique et non quadratique entre K et la vitesse du vent. Nightingale *et al.* (2000) ont réalisé la première estimation du K en utilisant des données locales (mer du Nord). Ho *et al.* (2006) se sont basés sur l'étude du couple $^3\text{He}/\text{SF}_6$ en incluant des mesures de vents très forts atteignant 16 m/s. Sweeney *et al.* (2007) ont corrigé les inventaire en ^{14}C des bombes qu'ils ont jugé trop élevés. Ces auteurs ont réalisé une analyse plus robuste qui utilise une modélisation inverse et ont déduit que le K serait 33 % plus bas que celui estimé par Wanninkhof (1992). Les formules proposées par Ho *et al.* (2006) et Sweeney *et al.* (2007) donnent des résultats qui s'accordent bien avec ceux de Nightingale *et al.* (2000), les trois formules étant quadratiques et présentent une interception à zéro. Or, des travaux plus récents ont démontré que même en absence de vent (ou en présence de vents très faibles), la vitesse de transfert de gaz n'était pas nulle et avait tendance à acquérir une valeur définie en raison des effets de flottabilité et de chimie.

Afin de prendre en considération cette lacune, Wanninkhof *et al.* (2009) ont proposé une relation cubique qui considère également les flux de flottaison, l'effet de la chimie et l'écume des vagues. Ils proposent également une approximation de cette équation sous forme d'une relation quadratique, valable pour les vents < 15 m/s. Les relations quadratiques suggèrent que les échange de gaz sont principalement liés aux contraintes à la surface de l'océan (surface stress). Les relations cubiques suggèrent que l'énergie de dissipation joue un rôle prépondérant dans le contrôle des taux de transfert de gaz lorsque les vents sont faibles à intermédiaires, et que les bulles améliorent les échanges à des vitesses de vent plus importantes.

Récemment, deux formules présentées précédemment ont été revues: Ho *et al.* (2011) ont revu la formule proposée en 2006 après l'acquisition d'un nouveau jeu de données ; Wanninkhof (2014) ont revu la formule proposée par Wanninkhof (1992) avec la disponibilité de nouvelles

données de vent de meilleure qualité ainsi qu'avec une meilleure compréhension des phénomènes.

Pour ce qui est de la campagne SOMBA, réalisée durant l'été 2014 dans des conditions de vent faibles à moyennes (1 et 7 m/s), il ne semble pas nécessaire de prendre en considération les équations développées pour des régimes de vent plus importants. Wanninkhof *et al.* (2009) estiment que les relations quadratiques donnent des résultats assez similaires à ceux des relations cubiques lorsque les vents ont une vitesse entre 3 et 15 m/s. De ce fait, seule l'équation de Wanninkhof (2014) a été prise en considération.

Pour l'étude de reconstitution du cycle annuel de la $p\text{CO}_2$ en 2011, les équations suivantes seront testées : Sweeney *et al.* (2007), Wanninkhof *et al.* (2009), Ho *et al.* (2011), Wanninkhof (2014) (Tableau 13).

Tableau 13 : Relations retenues liant la vitesse de transfert de gaz (cm/h) à la vitesse du vent (m/s)

Auteurs	Relation
(Sweeney <i>et al.</i> , 2007)	$K=0,27V^2 \cdot (Sc/660)^{-0,5}$
(Wanninkhof <i>et al.</i> , 2009)	$K=3+0,1V+0,064V^2+0,011V^3 \cdot (Sc/660)^{-0,5}$ $K=0,24 V^2 \cdot (Sc/660)^{-0,5}$
(Ho <i>et al.</i> , 2011)	$K=0,286V^2 \cdot (Sc/660)^{-0,5}$ $K=0,0298V^3 \cdot (Sc/660)^{-0,5}$
(Wanninkhof, 2014)	$K=0,251V^2 \cdot (Sc/660)^{-0,5}$

V : Vitesse du vent mesurée à 10 m au-dessus de la surface de la mer (m/s) ;
 Sc, le nombre de Schimidt⁷ pour le CO₂ à la température de l'eau ;
 660 : le nombre de Schimidt à une température de 20°C et une salinité de 35

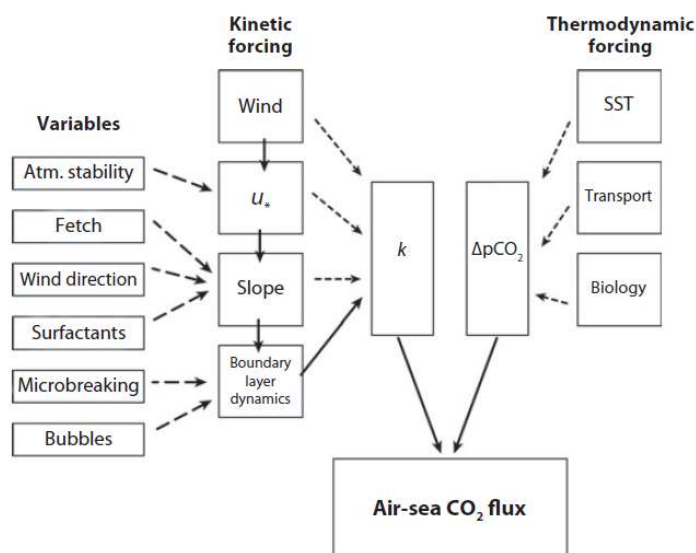


Figure 25 : Schématisation des processus contrôlant les flux de CO₂ à l'interface air-mer (Wanninkhof *et al.*, 1999)

⁷ Le nombre de Schmidt est défini comme le rapport de la viscosité cinématique de l'eau (ν) 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.

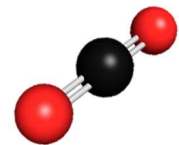
$Sc = 2116,8 - 136,25 t + 4,7353 t^2 - 0,092307 t^3 + 0,0007555 t^4$ (t est la température en °C) (Wanninkhof, 2014)



3 RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1	Partie I : Etude hydrologique et géochimique du bassin Algérien durant l'été 2014.....	86
3.2	Partie II : Estimation de l'inventaire du carbone anthropique séquestré par le bassin Algérien et son effet sur l'acidification des eaux	103
3.3	Partie III : Reconstitution du cycle annuel de $p\text{CO}_2$ en Méditerranée occidentale et estimation des flux air-mer de CO_2 (année 2011)	122

3.1 Partie I : Etude hydrologique et géochimique du bassin Algérien durant l'été 2014



3.1.1	Etude hydrologique du bassin Algérien durant l'été 2014.....	87
3.1.2	Etude du système des carbonates : Eté 2014.....	90
3.1.2.1	Distribution des paramètres du système des carbonates.....	90
3.1.2.1.1	Eaux de surface.....	90
3.1.2.1.2	Eaux intermédiaires et profondes.....	94
3.1.2.2	Facteurs tampon.....	98
3.1.3	Caractéristiques biogéochimiques d'un tourbillon anticyclonique.....	103

Cette partie sera consacrée à l'étude des masses d'eaux qui caractérisent notre zone d'étude (Bassin Algérien) ainsi qu'à une meilleure compréhension du cycle du carbone et des équilibres du système des carbonates durant l'été 2014.

3.1.1 Etude hydrologique du bassin Algérien durant l'été 2014

En se basant sur les données de la campagne SOMBA GE-2014, la détermination des masses d'eau a été réalisée à l'aide des digrammes θ/S (Figure 26). La Figure 26.a montre clairement deux tendances similaires mais avec un léger décalage entre les eaux qui pénètrent dans le bassin Algérien et celles qui ont eu le temps de prendre les caractéristiques de la Méditerranée. En effet, les diagrammes θ/S sont un outil puissant pour suivre la modification progressive des masses d'eau à partir de leur source (Moutin et Prieur, 2012).

Les eaux de surface sont caractérisées par les AW qui pénètrent dans le bassin Algérien par le front Almeria-Oran avec une salinité de signature Atlantique (36,7) et une température moyenne de 26,5°C (Figure 26.a). Ces eaux longent les côtes algériennes sur une profondeur de 150 m en formant le courant Algérien. Une circulation à méso-échelle importante est aussi notée, caractérisée par des tourbillons anticycloniques. L'enfoncement des iso-lignes de salinité, visible sur la section est/ouest au niveau de 6°E/38°N, est dû à la présence dans cette région d'un tourbillon anticyclonique dont l'effet est notable sur toute la colonne d'eau (Figure 26.d).

Tout au long de leur parcours vers l'est, les AWs deviennent de plus en plus salées pour atteindre une salinité de 38,5 au canal de Sardaigne (MAW). Le nord-est du bassin Algérien, quant à lui, est caractérisé uniquement par des MAWs.

Les eaux intermédiaires sont représentées principalement par les LIWs, caractérisées par leur minimum d'oxygène (UAO entre 80 et 100 $\mu\text{mol/kg}$), qui pénètrent par le canal de Sardaigne avec des températures entre 13,6 °C et 14,17 °C et des salinités entre 38,5 et 38,75 atteignant les 1000 m de profondeur (Figure 26.b et Figure 26.d). Ce phénomène est rencontré également dans la mer Tyrrhénienne en raison de la densité élevée des LIW qui subissent un important mélange vers le bas pouvant atteindre 1800 m de profondeur (Milot, 1999; Roether et Lupton, 2011).

L'étude de la section est/ouest (Figure 26.d) montre une distinction hydrologique divisant le bassin Algérien en deux compartiments avec des caractéristiques différentes. Ceci peut être expliqué par les deux gyres cycloniques du bassin Algérien, centrés vers 6,5°E/38°N (gyre Est), et 2,5°E/37,5°N (gyre Ouest), observés par Testor *et al.* (2005b) et confirmés par les mesures LADCP de la campagne SOMBA. Ces deux gyres induiraient une séparation hydrologique vers 3,5°E.

La partie orientale est caractérisée par des eaux plus chaudes et plus salées puisque le corps des LIW est situé dans la partie est du bassin (Hainbucher *et al.*, 2015). La partie ouest est caractérisée par la présence de LIW plus anciennes et ayant subi plus de mélanges avec les eaux environnantes.

Les LIW qu'on retrouve au centre du bassin sont caractérisées par des températures de 13,01–13,57°C et des salinités de 38,39–38,5 avec des profondeurs pouvant atteindre les 800 m. Ces eaux sont probablement le résultat de l'arrachement d'eaux Levantines récentes longeant les

côtes sud-ouest de la Sardaigne qui auraient été entraînées là par les tourbillons anticycloniques qui caractérisent la région (Moutin et Prieur, 2012). Par analogie, Lascaratos *et al.* (1999) indiquent que les tourbillons baroclines jouent un rôle important dans la couche intermédiaire en emportant les LIW loin des côtes nord de la Méditerranée orientale. Millot et Taupier-Letage (2005) ont également dénié l'existence d'un flux vers l'ouest des LIWs.

Des WIW sont détectées presque dans tout le bassin avec une répartition non uniforme. Elles se distinguent par une salinité entre 38,1 et 38,5, une température entre 13°C et 13,9°C et des UAO légèrement inférieures à celles des LIWs (~55 $\mu\text{mol/kg}$). Ces eaux sont rencontrées principalement au nord des sections avec une salinité/température de 38,1/13,9°C à l'est (70 m) et de 38,25/13,5°C à l'ouest (70 à 150 m). En effet, les WIW sont souvent présentes sous forme de structures discontinues et fragmentaires (Gasparini *et al.*, 1999) qu'on rencontre un peu partout en Méditerranée occidentale (Gascard et Richez, 1985; Sammari *et al.*, 1999).

Les eaux profondes sont représentées par les WMDW avec une salinité de 38,48 et une température de 12,9°C et peuvent atteindre 2500 m de profondeur (Figure 26.c). Cela confirme la grande homogénéité de ces eaux à travers le bassin (Béthoux *et al.*, 2002; Schroeder *et al.*, 2010). Le fond du bassin est presque entièrement tapissé par des WMDW qui présentent des salinités et des températures légèrement plus importantes (12,91°C et 38,49). Ceci correspond au constat fait par Schroeder *et al.* (2008) après les épisodes de 2005/2006. L'interface entre les nouvelles et anciennes WMDW est marquée par l'isopycne 29,11 kg/m^3 , valeur trouvée également par Moutin et Prieur (2012) en utilisant les données de la campagne BOUM en 2008 (29,106 kg/m^3). Selon Schroeder *et al.* (2010), les WMDW nouvellement formées sont caractérisées par un maximum de T et S et sont plus oxygénées que les WMDW habituelles, avec une contribution majeure de LIW d'origine probablement hauturière (Schroeder *et al.*, 2006).

Une étude hydrologique du bassin réalisée à bord du navire océanographique allemand Poseidon, du 3 au 28 Avril de la même année, (Hainbucher *et al.*, 2015) a révélé une situation hydrologique comparable à la nôtre ainsi qu'à celle observée durant la campagne M84/3 (2011) (Hainbucher *et al.*, 2014). Une forte activité à méso-échelle a aussi été identifiée durant ces campagnes, notamment le tourbillon d'Almeria-Oran et celui du sud-ouest de la mer Tyrrhénienne (Pinardi *et al.*, 2015).

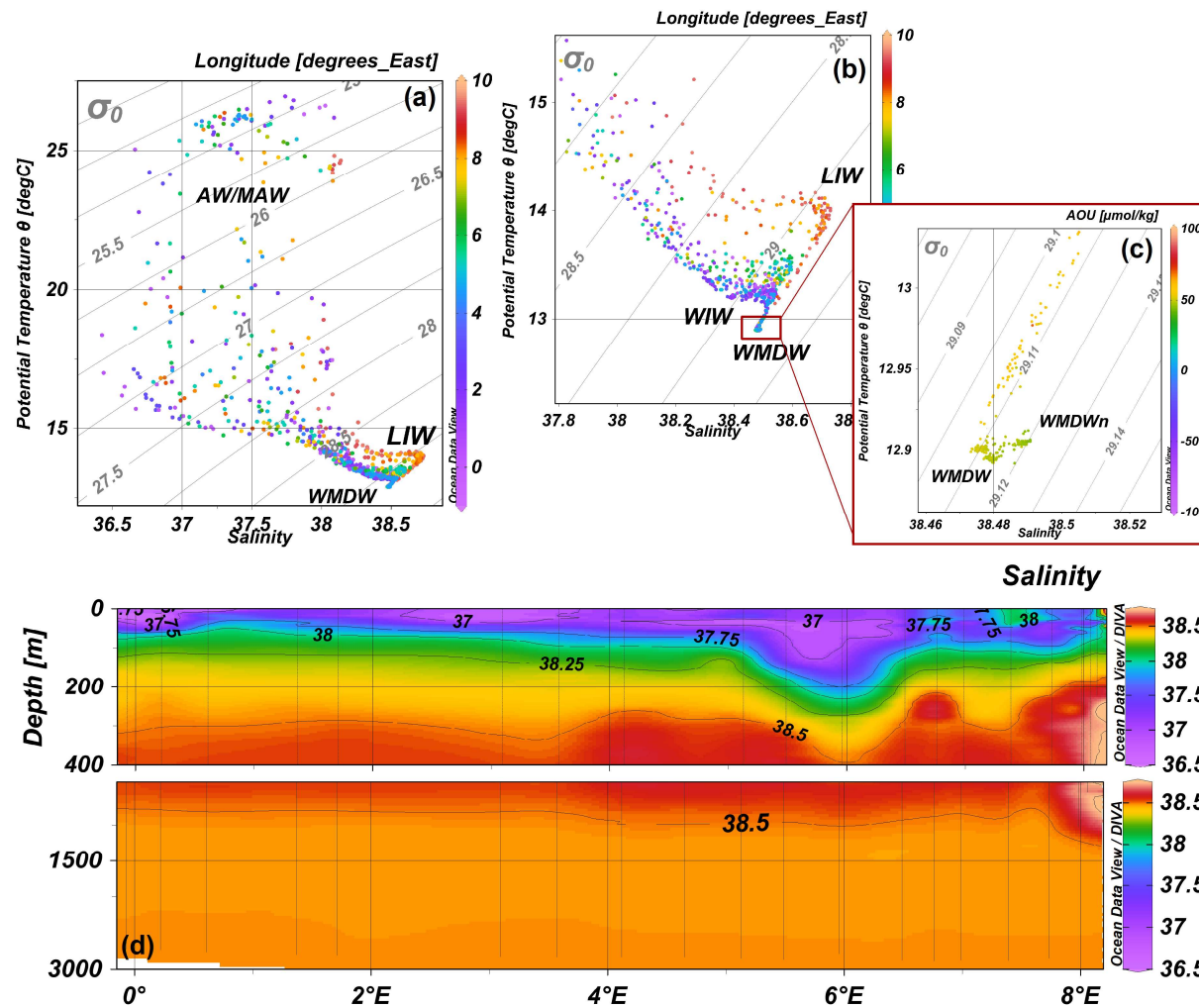


Figure 26: (a) Diagramme θ/S général, (b) zoom sur les eaux intermédiaires, (c) zoom sur les eaux profondes. (d) Section est-ouest de distribution de la salinité durant la campagne SOMBA (2014)

3.1.2 Etude du système des carbonates : Eté 2014

3.1.2.1 Distribution des paramètres du système des carbonates

3.1.2.1.1 Eaux de surface

Les données de la campagne SOMBA (2014), qui a couvert pour la première fois l'intégralité du bassin Algérien, ont permis une description plus précise des paramètres du système des carbonates dans cette zone. Les concentrations de surface varient de 2400 à 2600 $\mu\text{mol/kg}$ pour l'AT et de 2075 à 2334 $\mu\text{mol/kg}$ pour le TCO_2 , avec une moyenne de $2517 \pm 46 \mu\text{mol/kg}$ et $2227 \pm 55 \mu\text{mol/kg}$ pour l'AT et le TCO_2 , respectivement (Figure 27). Selon Gemayel *et al.* (2015), les conditions estivales favorisent des concentrations importantes d'AT et de TCO_2 dans le bassin Algérien, en raison des upwellings côtiers qui apparaissent en réponse aux régimes de vent en été (Bakun et Agostini, 2001).

La distribution horizontale de l'AT et du TCO_2 de surface (Figure 28a et c) montre, pour les deux paramètres, une influence claire des eaux atlantiques (AW) en provenance du détroit de Gibraltar, qui se dirigent vers l'est dans la partie sud du bassin Algérien avec de faibles concentrations : signature de leur origine atlantique. Les effets de l'évaporation (augmentation de la salinité) et des eaux atlantiques sont les principaux régisseurs de la dynamique spatiale de l'alcalinité et des gradients croissants vers le nord et l'est (Cossarini *et al.*, 2015; Gemayel *et al.*, 2015). Une étude des contributions relatives de chaque paramètre suggère que la variabilité du TCO_2 est expliquée à 77,5 % par la physique (36,5 % et 31 % pour la salinité et la température, respectivement) et à 32,5 % par la biologie. La même tendance est observée par plusieurs auteurs en utilisant des approches différentes (Álvarez *et al.*, 2014; Gemayel *et al.*, 2015; Hassoun *et al.*, 2015b; Millero *et al.*, 1998; Schneider *et al.*, 2010). Selon Cossarini *et al.* (2015), l'évaporation intense et les précipitations, contribuent à l'augmentation de l'alcalinité de surface, avec un taux moyen qui varie de 0,5 à 1 $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$, dans le bassin occidental de la Méditerranée. D'après les mêmes auteurs, les gradients nord-sud sont attribués aux apports terrestres.

La normalisation des données en fonction de la salinité donne des informations supplémentaires sur les facteurs biogéochimiques qui régissent la distribution des paramètres du système des carbonates. Nous citons, par exemple, la partie ouest du bassin qui montre des AT normalisées maximales associées à des eaux sursaturées en oxygène (Figure 28.b) et sous-saturées en CO_2 (Figure 28.d), associées probablement à de l'activité photosynthétique. De plus, la distribution du TCO_2 normalisé présente un gradient décroissant vers le nord suggérant que le courant Algérien, et de ce fait les eaux atlantiques, sont une source de TCO_2 pour la Méditerranée (Huertas *et al.*, 2009).

Les eaux Atlantiques sont caractérisées par des valeurs importantes de pH (Figure 28.e), associées à une consommation de CO_2 par la photosynthèse, ce qui fait de la région sud-ouest du bassin Algérien un puits de CO_2 pour l'atmosphère durant la fin de l'été 2014. Une bonne corrélation existe entre les concentrations de l'oxygène en surface et la $p\text{CO}_2$ (coefficient de corrélation $R= 0,93$), comme reporté également par Rivaro *et al.* (2010). Les eaux atlantiques modifiées, quant à elles, exhibent de faibles pH et jouent le rôle de source de CO_2 pour la plus grande partie du bassin ($\Delta p\text{CO}_2= 75 \pm 29 \mu\text{atm}$) (Figure 28.f). Le facteur thermodynamique est

probablement le facteur majeur conditionnant le comportement des eaux de surface par rapport au CO₂ (températures de surface élevées en été : 20–27°C) : coefficient de corrélation entre la température et la *p*CO₂ de 0,84. Ce constat a aussi été fait par plusieurs auteurs (Bégovic et Copin-Montégut, 2002; D’Ortenzio *et al.*, 2008; Louanchi *et al.*, 2009). Bégovic et Copin-Montégut (2002) ont observé que le site DYFAMED est un puits de CO₂ de l’automne jusqu’au début du printemps et une source durant le reste de l’année, en expliquant les conditions estivales par les hautes températures qui caractérisent la saison. Dans le même contexte, D’Ortenzio *et al.* (2008) ont montré que la Méditerranée occidentale devient toujours une source de CO₂ pour l’atmosphère, à partir de Février-Mars. Le gradient croissant de *p*CO₂, en raison de l’augmentation du TCO₂, en se dirigeant vers l’est a aussi été observé par plusieurs auteurs en utilisant des approches différentes (D’Ortenzio *et al.*, 2008; Gemayel, 2015; Rivaro *et al.*, 2010; Taillandier *et al.*, 2012). Ces derniers auteurs associent la variabilité de *p*CO₂ aux processus physiques (mélange des eaux, échange air-mer, salinité, température) et dans une moindre mesure à la production primaire. En effet, Taillandier *et al.* (2012) ont démontré que les échanges air-mer et le mélange des eaux contribuent à 20–30 % et 50 %, respectivement, à la variabilité de *p*CO₂ de surface. Selon Gemayel (2015), pour les années 2007 et 2013, la température des eaux de surface est responsable de 34 % et 76 % de la variabilité de *p*CO₂, respectivement.

L’influence de l’activité à méso-échelle est visible dans la distribution de surface de tous les paramètres représentés du système des carbonates avec une distribution en méandres, qui caractérise particulièrement le sud du bassin Algérien. Ceci est confirmé par la Figure 28.h. En effet, l’activité à méso-échelle affecte la distribution de tous les paramètres géochimiques en entraînant les eaux de surface à des profondeurs pouvant atteindre les 200 m pour les tourbillons anticycloniques décrits plus haut. Néanmoins, cette activité à méso-échelle montre une grande variabilité spatio-temporelle, ce qui est en accord avec les conclusions de Hainbucher *et al.* (2015).

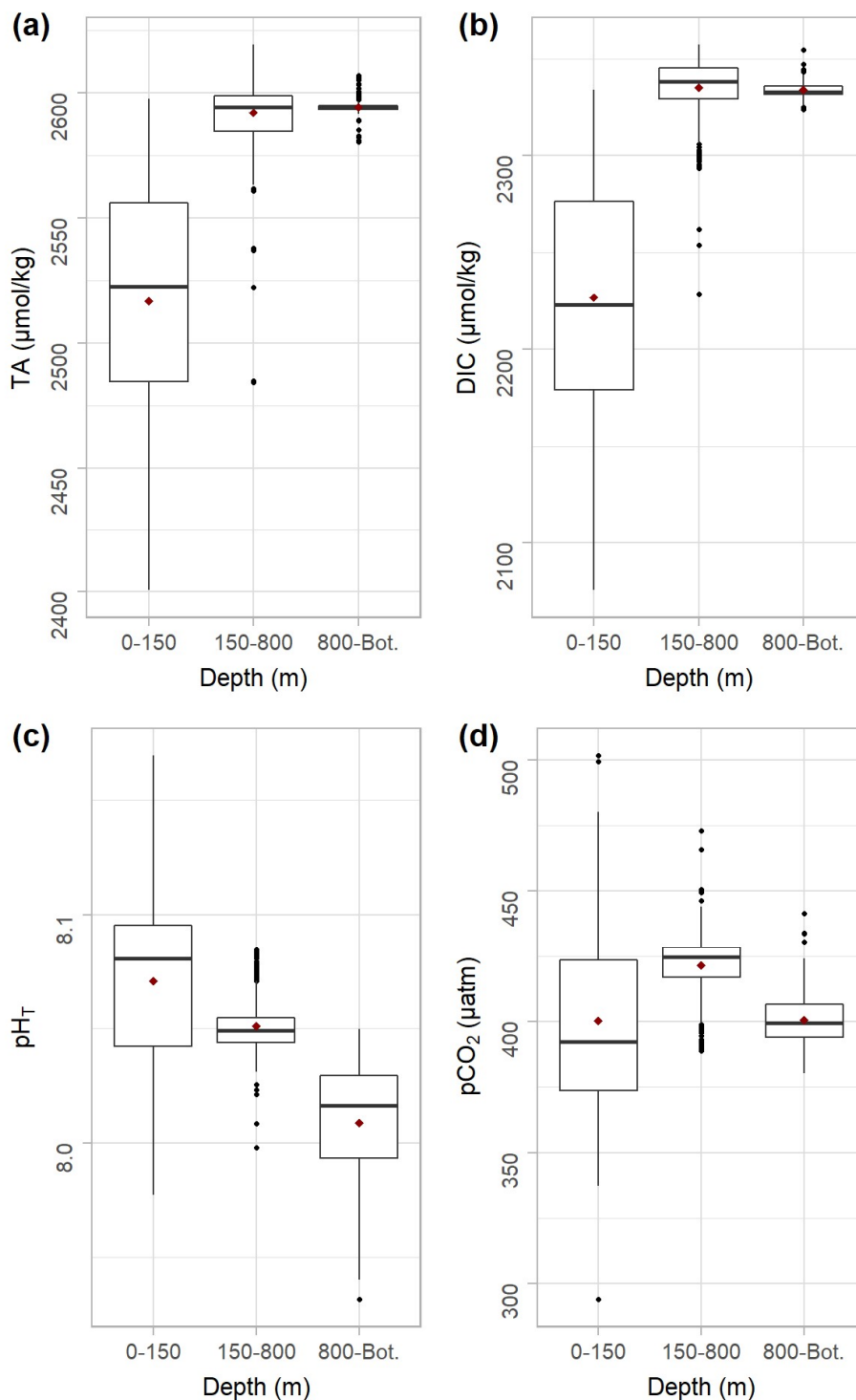


Figure 27: Distribution des paramètres (a) AT, (b) TCO_2 , (c) pH_T et (d) pCO_2 des données de la campagne SOMBA sur trois couches de profondeur (surface, intermédiaire et profonde). Les limites des boites correspondent, respectivement (de bas en haut), au 1^{er} quartile, médiane, 3^{ème} quartile ; les lignes verticales représentent la valeur minimale et maximale ; les points noirs sont les valeurs aberrantes ; les points en diamant représentent la moyenne

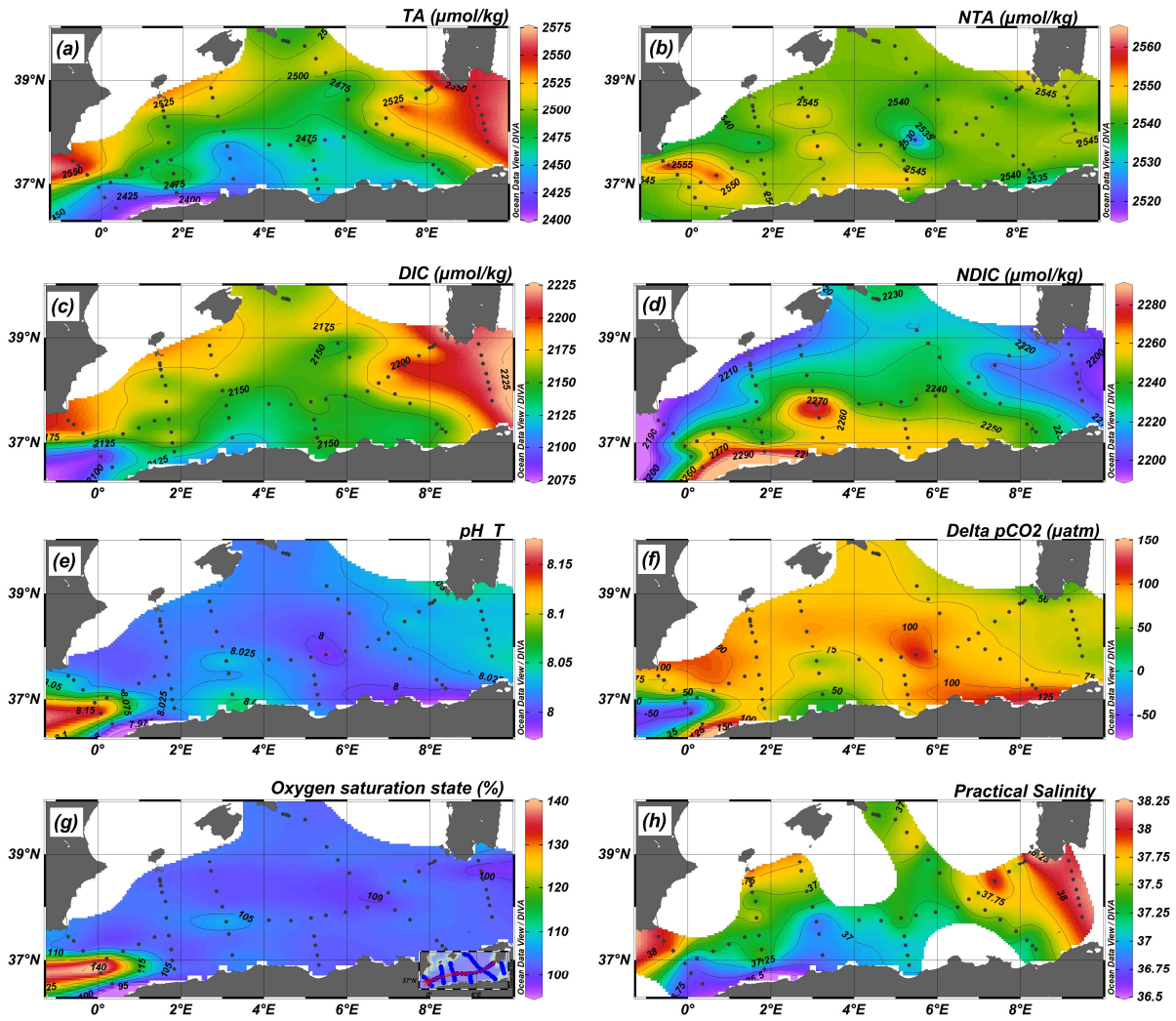


Figure 28: Distribution de surface de : (a) Alcalinité Totale (TA), (b) Alcalinité Totale Normalisée (NTA), (c) Carbone inorganique total (DIC), (d) Carbone inorganique total Normalisé (NDIC), (e) pH à l'échelle totale (pH_T), (f) Différence air-mer en pCO_2 (Delta pCO_2), (g) Degré de saturation en oxygène, (h) Salinité pratique

Durant l'été 2014, le bassin Algérien a principalement joué le rôle de source de CO_2 pour l'atmosphère avec un flux moyen de $+2,33 \pm 2 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$. Ceci est en accord avec les résultats de plusieurs auteurs (e.g., D'Ortenzio *et al.*, 2008; Taillandier *et al.*, 2012). La Figure 29.a représente la distribution spatiale des flux de CO_2 à l'interface air-mer et montre l'influence des eaux atlantiques (Gemayel, 2015) qui pénètrent à l'ouest du bassin et qui jouent le rôle d'un puits de CO_2 (flux entre $-0,6$ et $-3,75 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$). A l'exception de cette zone, le reste du bassin est soit en équilibre avec l'atmosphère, soit une source de CO_2 avec un flux maximal sortant de $7,5 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$.

L'étude de corrélation réalisée (Figure 29.c) révèle une très forte corrélation positive avec les vitesses de vent ($R=0,75$), ceci se voit clairement sur la Figure 29.b qui représente la distribution spatiale des vitesses de vent dans le bassin. Les importances relatives de la température, la biologie et la vitesse des vents dans l'explication des variations des flux de CO_2 sont de 19,2%, 29,5 % et 51,3 %, respectivement.

D'une manière générale, les flux de CO₂ dans l'ouest du bassin sont influencés par les eaux Atlantiques ainsi que par la plus forte productivité enregistrée dans cette zone alors que la partie Est est conditionnée beaucoup plus par les vitesses de vent.

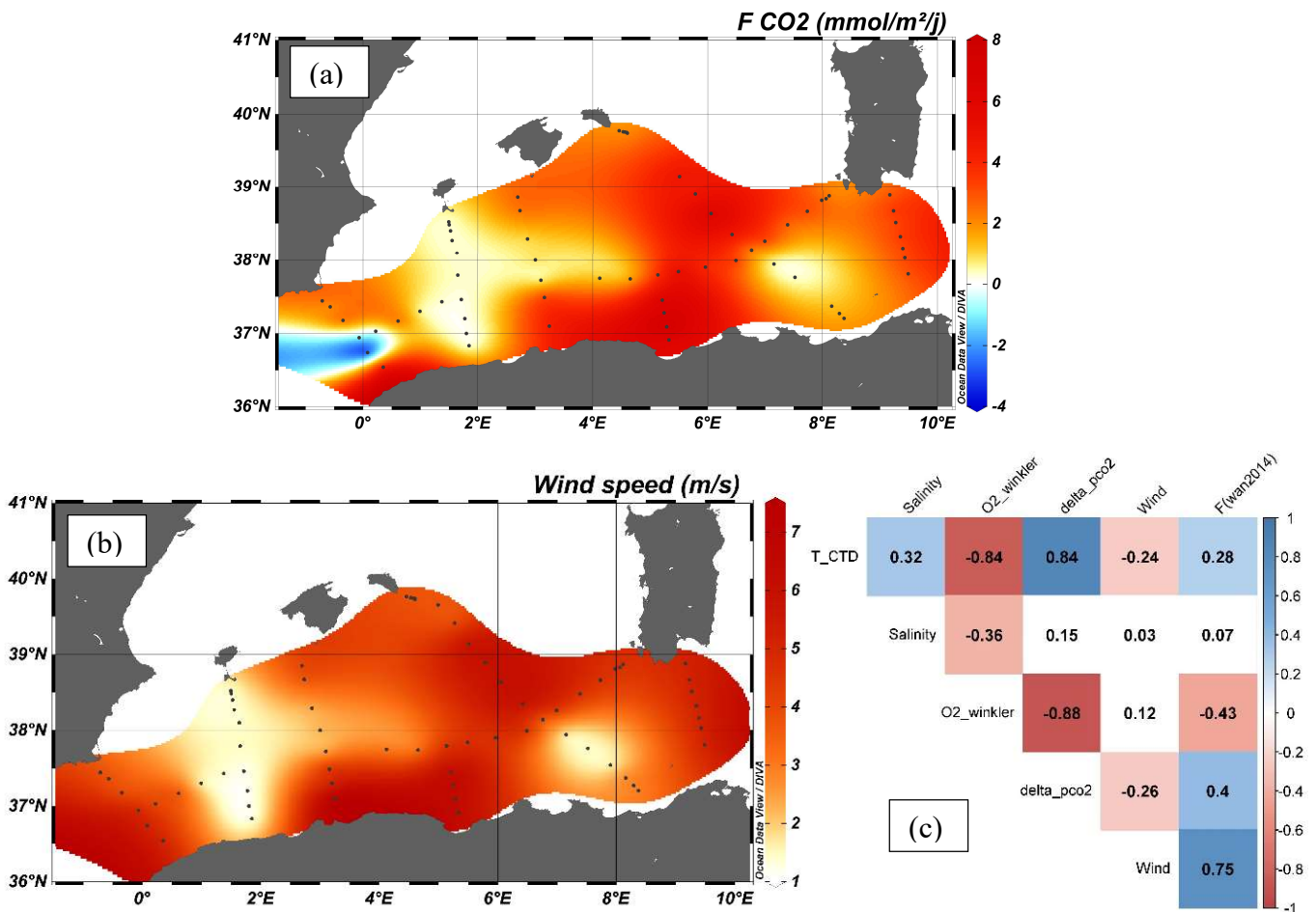


Figure 29: (a) Distribution des flux air-mer de CO₂ durant l'été 2014. (b) Distribution de la vitesse du vent durant la même période. (c) Corrélations entre les flux de CO₂ et les paramètres du milieu

3.1.2.1.2 Eaux intermédiaires et profondes

En raison de sa salinité élevée, le bassin Algérien présente une gamme de concentration d'alcalinité élevée (Figure 27) : 2560–2620 μmol/kg et 2580–2610 μmol/kg pour les eaux intermédiaires et profondes, respectivement. Les concentrations du TCO₂ présentent une gamme de 2330–2354 μmol/kg et 2313–2350 μmol/kg pour les eaux intermédiaires et profondes, respectivement. Ces observations sont en accord avec celles de plusieurs auteurs ayant travaillé sur la même zone (Álvarez *et al.*, 2014; Hassoun *et al.*, 2015a; Touratier *et al.*, 2012).

Les concentrations d'AT et du TCO₂ augmentent avec la profondeur suivant la minéralisation de la matière organique et la dissolution des carbonates de calcium (surtout pour l'AT) (Figure 30). La distribution spatiale de l'AT et du TCO₂ est liée à la distribution des masses d'eaux décrite précédemment. Les concentrations maximales d'AT et de TCO₂ sont identifiées au

centre des LIWs vers 450 m de profondeur. Ces valeurs importantes peuvent être expliquées par :

- Les salinités maximales rencontrées à ces profondeurs ;
- Les LIWs étant la masse d'eau la plus ancienne, des taux importants de TCO₂ sont probablement produits à leur niveau par la minéralisation de la matière organique ;
- L'excès d'AT et de TCO₂ des eaux intermédiaires et profondes du bassin oriental de la Méditerranée, qui sont transportées au bassin occidental par la circulation thermohaline (Cossarini *et al.*, 2015).

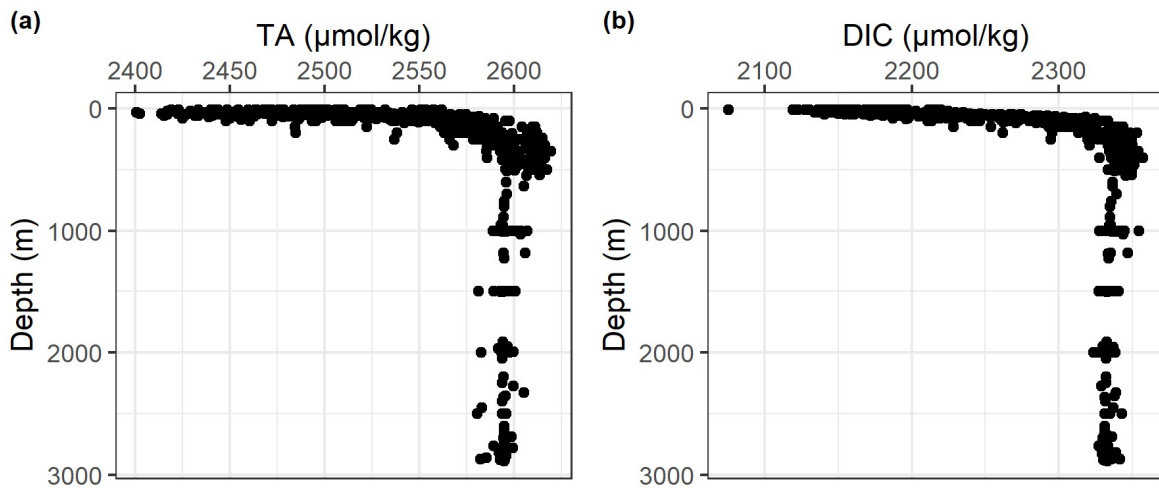


Figure 30: Distribution verticale de (a) l'AT et du (b) TCO₂

On observe également que la langue des LIW est plus large et plus profonde dans la partie est du bassin, où ces eaux peuvent atteindre les 1000 m en exhibant des concentrations maximales d'AT et de TCO₂. Cette différence peut être expliquée par la plongée des LIWs plus denses en provenance du bassin oriental, associée à l'importante activité à méso-échelle de la zone. En effet, tel que montré par Millot et Taupier-Letage (2005), les LIWs rencontrées au centre du bassin Algérien sont entraînées à cet endroit par les tourbillons à méso-échelle et non pas par un flux permanent se dirigeant vers l'ouest. La discontinuité observée dans la distribution de l'AT et du TCO₂ (Figure 31) dans la couche intermédiaire corrobore leurs conclusions.

Les WMDW exhibent des AT et des TCO₂ relativement moins élevés en raison de leur renouvellement plus fréquent par les processus de formation d'eaux profondes, plus oxygénées et plus jeunes. Une exception est observée près du tourbillon anticyclonique de 6°E où de plus fortes concentrations d'AT et de TCO₂ sont observées. Touratier *et al.* (2012) ont également remarqué durant la campagne BOUM (2008) une forte concentration de TCO₂ dans le bassin Algéro-provençal où un tourbillon anticyclonique a été identifié. De plus, en Méditerranée, les processus de convection et d'advection d'eaux denses semblent avoir un rôle important dans le maintien des taux de reminéralisation dans les couches profondes et semblent être un puits plus important que la sédimentation de la matière particulaire en provenance des couches de surface (La Ferla *et al.*, 2003). Selon Hassoun *et al.* (2015b), la circulation active de la Méditerranée enrichit les eaux profondes avec du carbone labile issu d'eaux profondes nouvellement formées qui induisent de fortes concentrations de TCO₂ par reminéralisation.

La distribution de l'AT et du TCO₂ normalisés n'apporte pas beaucoup d'informations sur la variabilité spatiale de ces deux paramètres, à l'exception de quelques anomalies aux environs de 6°E qui pourraient être associées à la reminéralisation de la matière organique au voisinage de la structure à méso-échelle rencontrée à ce niveau (Figure 31).

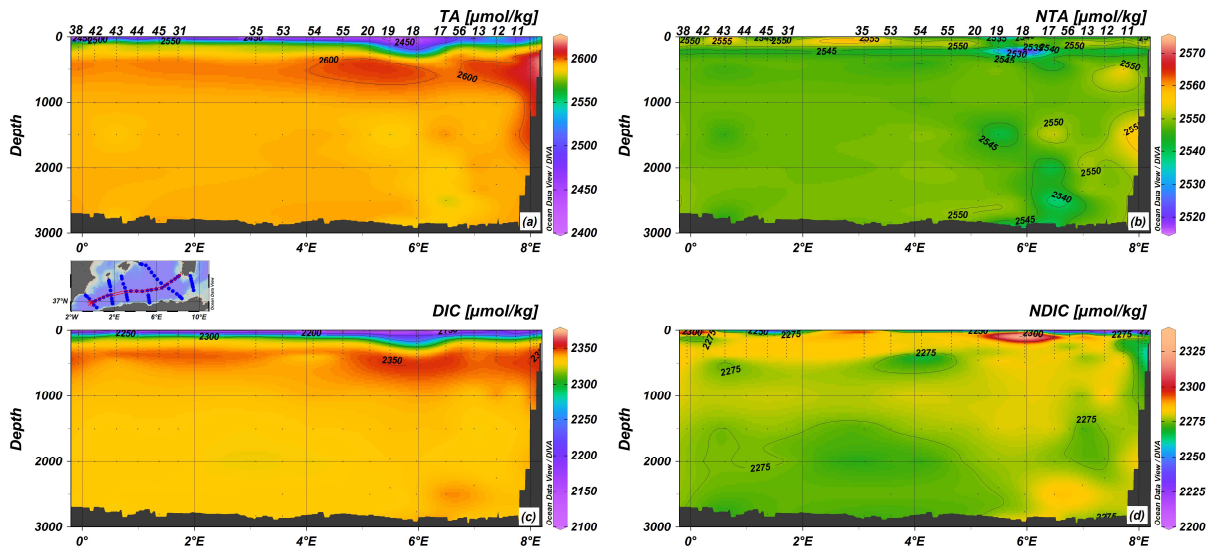


Figure 31: Distribution verticale sur une section est-ouest des paramètres du système des carbonates durant la campagne SOMBA : (a) Alcalinité totale, (b) Alcalinité totale normalisée, (c) Carbone inorganique total, (d) Carbone inorganique total normalisé

Afin d'étudier plus en détail les gradients est-ouest et nord-sud de l'AT et du TCO₂, des concentrations moyennes ont été calculées pour six longitudes de référence et six latitudes de référence. Les résultats sont présentés pour trois couches de profondeur (surface, intermédiaire et fond) et pour les données non-normalisées et normalisées dans la Figure 32 et la Figure 33.

Les distributions longitudinales et latitudinales de ces deux paramètres normalisés sont marquées par des fluctuations importantes, tel que démontré par les larges barres d'erreur, et confirment les observations précédemment notées : des gradients décroissants vers l'est pour l'AT et le TCO₂ normalisés. Un gradient décroissant vers le nord est aussi observé pour le TCO₂ normalisé. Ces gradients persistent pour ce paramètre dans la couche intermédiaire, probablement à cause de la minéralisation importante de la matière organique dans ces eaux. Les AT normalisées ne présentent pas de gradient significatif parce qu'elles sont moins impactées par les processus biologiques.

L'AT et le TCO₂ non normalisés sont caractérisés par un gradient croissant vers l'est pour les eaux intermédiaires et profondes. Contrairement à ce constat, d'autres auteurs rapportent un gradient qui disparaît à 250 m de profondeur (Cossarini *et al.*, 2015; Lovato et Vichi, 2015). Les eaux profondes présentent seulement de faibles variations, avec des tendances d'accroissement vers l'est. Néanmoins, ces variations sont très proches de l'incertitude des mesures pour les valeurs normalisées et non-normalisées.

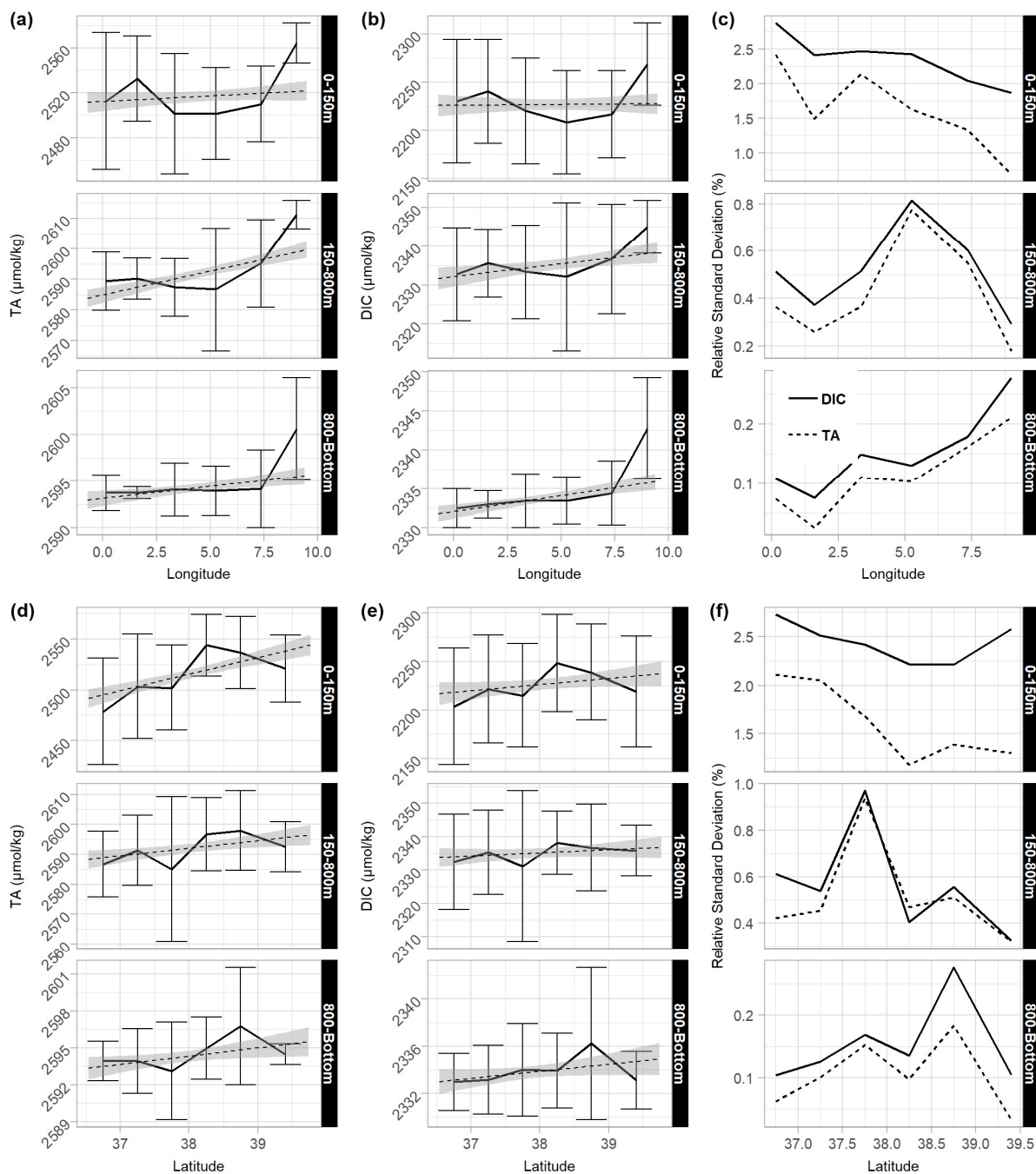


Figure 32: Tendances est-ouest de (a) l'AT et du (b) TCO₂ ; Tendances nord-sud de (d) l'AT et du (e) TCO₂; (c, f) Ecart-type relatif

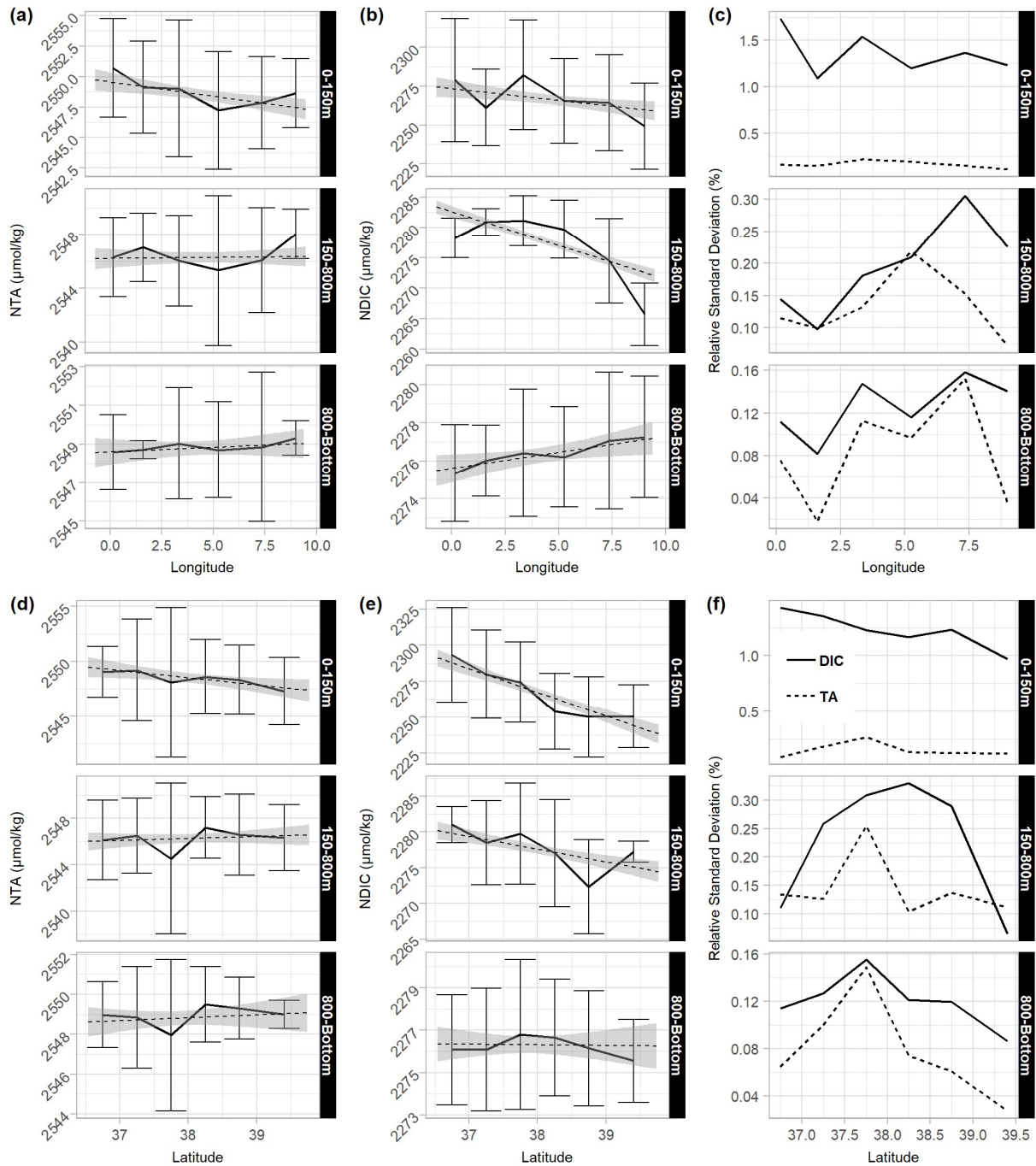


Figure 33: Tendances est-ouest de (a) l’AT normalisée et du (b) TCO₂ normalisé; Tendances nord-sud de (d) l’AT normalisée et du (e) TCO₂ normalisé; (c, f) Ecart-type relatif

3.1.2.2 Facteurs tampon

Les résultats des facteurs calculés sont résumés dans le Tableau 14, la Figure 34 et la Figure 35. Rappelons que les facteurs tampon γ_{TCO_2} et γ_{AT} quantifient la sensibilité des concentrations de CO₂ aux variations de TCO₂ et d’AT, respectivement, lorsque le second paramètre est supposé constant. De la même manière, les facteurs β_{TCO_2} et β_{AT} quantifient la sensibilité des ions H⁺ aux variations du TCO₂ et de l’AT, respectivement ; Les facteurs ω_{TCO_2} et ω_{AT} , quant à

eux, quantifient la saturation du CaCO_3 . De faibles valeurs de ces facteurs impliquent une faible capacité à tamponner les variations de TCO_2 (ou d'AT), et *vice versa*.

Tableau 14: Statistiques descriptives des différents facteurs tampon calculés (le Facteur de Revelle n'a pas d'unité ; les autres facteurs sont exprimés en $\mu\text{mol/kg}$)

	Revelle	γ_{TCO_2}	β_{TCO_2}	ω_{TCO_2}	γ_{AT}	β_{AT}	ω_{AT}
Min.	9,1	191,0	221,6	-403,3	-301,4	-336,1	251,5
1er quartile	10,8	206,4	242,9	-310,1	-251,3	-271,5	281,0
Médiane	11,2	208,9	246,8	-301,0	-246,8	-265,0	286,0
Moyenne	10,9	210,4	250,0	-308,3	-250,0	-269,8	293,0
Ecart-type	0,6	7	12,1	22,2	12,1	15,6	20,4
2ème quartile	11,3	211,3	251,3	-295,1	-242,9	-260,5	295,0
Max.	12,0	240,6	301,4	-263,8	-221,6	-235,6	380,0

En étudiant le Tableau 14, les facteurs γ_{TCO_2} et β_{TCO_2} sont positifs et ω_{TCO_2} est négatif ; lorsque le TCO_2 augmente, les concentrations de CO_2 et de H^+ augmentent alors que celles des CO_3^{2-} diminuent. Le contraire est vrai pour les facteurs γ_{AT} et β_{AT} qui sont négatifs et ω_{AT} qui est positif. En moyenne, la classification décroissante suivante peut se faire sur les valeurs absolues des six facteurs tampon : $|\omega_{\text{TCO}_2}| > \omega_{\text{AT}} > |\beta_{\text{AT}}| > (\beta_{\text{TCO}_2} = -\gamma_{\text{AT}}) > \gamma_{\text{TCO}_2}$. Ces résultats correspondent à ceux d'Álvarez *et al.* (2014) pour toute la Méditerranée.

Le classement des facteurs suggère que la sensibilité des concentrations de CO_2 aux changements de TCO_2 à AT constante est la plus importante ($\gamma_{\text{TCO}_2} = 210,4 \pm 7 \mu\text{mol/kg}$). Les échanges air-mer seraient donc le facteur qui influence le plus les concentrations de CO_2 . En 2^{ème} position viennent les changements de pH dus aux échanges air-mer de CO_2 ($\beta_{\text{TCO}_2} = |\gamma_{\text{AT}}| = 250 \pm 12 \mu\text{mol/kg}$) ainsi que les changements de CO_2 dus aux variations de l'AT, à TCO_2 constant. Ce dernier cas nécessiterait un ajout d'acide ou de base dans le milieu marin, scénario qui est très peu probable. En 3^{ème} position, les changements du pH dus à l'addition d'acide/base forte (peu probable également) ($\beta_{\text{AT}} = -269,8 \pm 15,6 \mu\text{mol/kg}$). En dernier lieu, il est clair que les eaux du bassin Algérien ont une grande capacité à tamponner les changements de l'état de saturation des eaux en carbonates de calcium dus aux additions d'un acide/base forte et aux échanges air-mer de CO_2 ($\omega_{\text{TCO}_2} = -308,3 \pm 22,2 \mu\text{mol/kg}$; $\omega_{\text{AT}} = 293 \pm 20,4 \mu\text{mol/kg}$). En d'autres termes, les eaux méditerranéennes auraient une capacité importante à maintenir un état de saturation stable en CaCO_3 .

L'analyse de la Figure 34 et la Figure 35 montre une légère tendance à l'augmentation de tous les facteurs tampon en se dirigeant vers l'est du bassin Algérien. Cette tendance est beaucoup plus marquée en se dirigeant vers le nord. Ceci implique que les eaux atlantiques voient leur capacité à tamponner les variations d'AT (et/ou de TCO_2) augmenter en gagnant les caractéristiques méditerranéennes, le long de leur circuit cyclonique dans le bassin. Ces variations latitudinales et longitudinales des facteurs sont observées en surface (0–150 m), là où les eaux présentent la variabilité la plus importante de salinité et de température. Ces deux facteurs sont connus pour conditionner la concentration de l'AT et du TCO_2 (surtout la salinité) ainsi que la solubilité du CO_2 dans l'eau. Les eaux intermédiaires et profondes (150 m–fond) exhibent une capacité tampon relativement constante (dans la même gamme), du fait de la

stabilité biogéochimique de ces eaux. Néanmoins, les valeurs des facteurs tampon sont plus faibles à ce niveau (Tableau 15), suggérant que les paramètres du système des carbonates ($[\text{CO}_2]$, pH et ΩCaCO_3) des eaux intermédiaires et profondes sont plus sensibles aux variations des concentrations de TCO_2 et/ou d'AT.

Tableau 15: Statistiques descriptives des facteurs tampon en fonction des couches de profondeur de la colonne d'eau

	Profondeur	N	min.	Moyenne	Ecart-type	max.	C.V
Revelle	0–150 m	383	9,1	10,4	0,6	12,0	5,7
	150–800 m	408	10,8	11,3	0,1	11,8	1,3
	800 m–Fond	210	11,0	11,3	0,1	11,8	0,8
γ_{TCO_2}	0–150 m	383	191,0	214,8	9,4	240,6	4,4
	150–800 m	408	191,1	206,9	2,6	216,3	1,3
	800 m–Fond	210	200,8	209,1	1,7	213,2	0,8
β_{TCO_2}	0–150 m	383	221,6	258,9	15,2	301,4	5,9
	150–800 m	408	222,2	243,6	3,8	257,5	1,6
	800 m–Fond	210	233,9	246,3	2,5	252,4	1,0
ω_{TCO_2}	0–150 m	383	-403,3	-326,0	27,0	-263,8	-8,3
	150–800 m	408	-318,2	-296,1	6,0	-265,4	-2,0
	800 m–Fond	210	-309,3	-299,7	3,9	-279,9	-1,3
γ_{AT}	0–150 m	383	-301,4	-258,9	15,2	-221,6	-5,9
	150–800 m	408	-257,5	-243,6	3,8	-222,2	-1,6
	800 m–Fond	210	-252,4	-246,3	2,5	-233,9	-1,0
β_{AT}	0–150 m	383	-336,1	-281,8	19,3	-235,6	-6,8
	150–800 m	408	-278,2	-261,4	4,6	-236,5	-1,8
	800 m–Fond	210	-271,5	-264,2	3,0	-249,0	-1,1
ω_{AT}	0–150 m	383	251,5	309,3	24,8	380,0	8,0
	150–800 m	408	252,9	282,0	5,6	302,5	2,0
	800 m–Fond	210	266,2	284,9	3,6	293,6	1,2

Pour ce qui est du facteur de Revelle, le bassin Algérien présente en moyenne une valeur de $10,9 \pm 0,6$. Une diminution du facteur est visible, sur les figures suscitées, vers l'est et vers le nord, où c'est nettement visible (suivant le gradient croissant de température). Cela veut dire que pour un certain changement de CO_2 atmosphérique, le changement relatif de TCO_2 pour les eaux méditerranéennes est plus important que pour les eaux atlantiques. Cette caractéristique donne aux eaux de la Méditerranée la capacité d'absorber plus de C^{ant} que celles de l'Atlantique.

D'après Hagens et Middelburg (2016), la diminution de la capacité tampon de l'eau de mer dans le futur pourrait se traduire par des variabilités diurnes (Schulz et Riebesell, 2013) et saisonnières plus importantes du pH, en raison de la photosynthèse et de la minéralisation de la matière organique qui en résultera. Cet effet pourrait même être amplifié si la productivité venait à augmenter dans l'océan futur (Low-Décarie *et al.*, 2014).

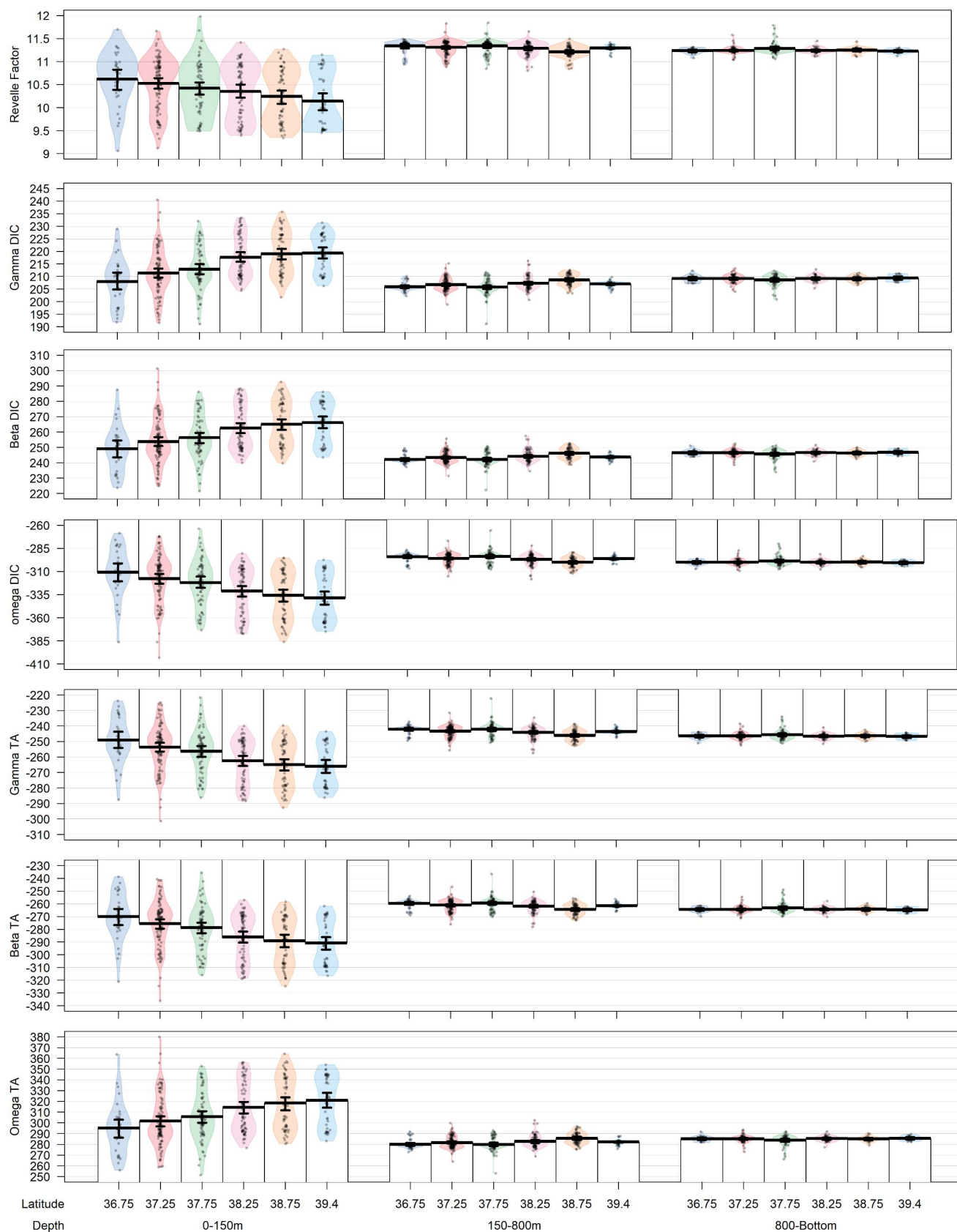


Figure 34: Variations latitudinales des facteurs Tampon dans le bassin Algérien. Les points correspondent aux données ; la ligne centrale à la moyenne ; la forme à la densité des points ; la barre d'erreur à un intervalle de confiance de 95 %

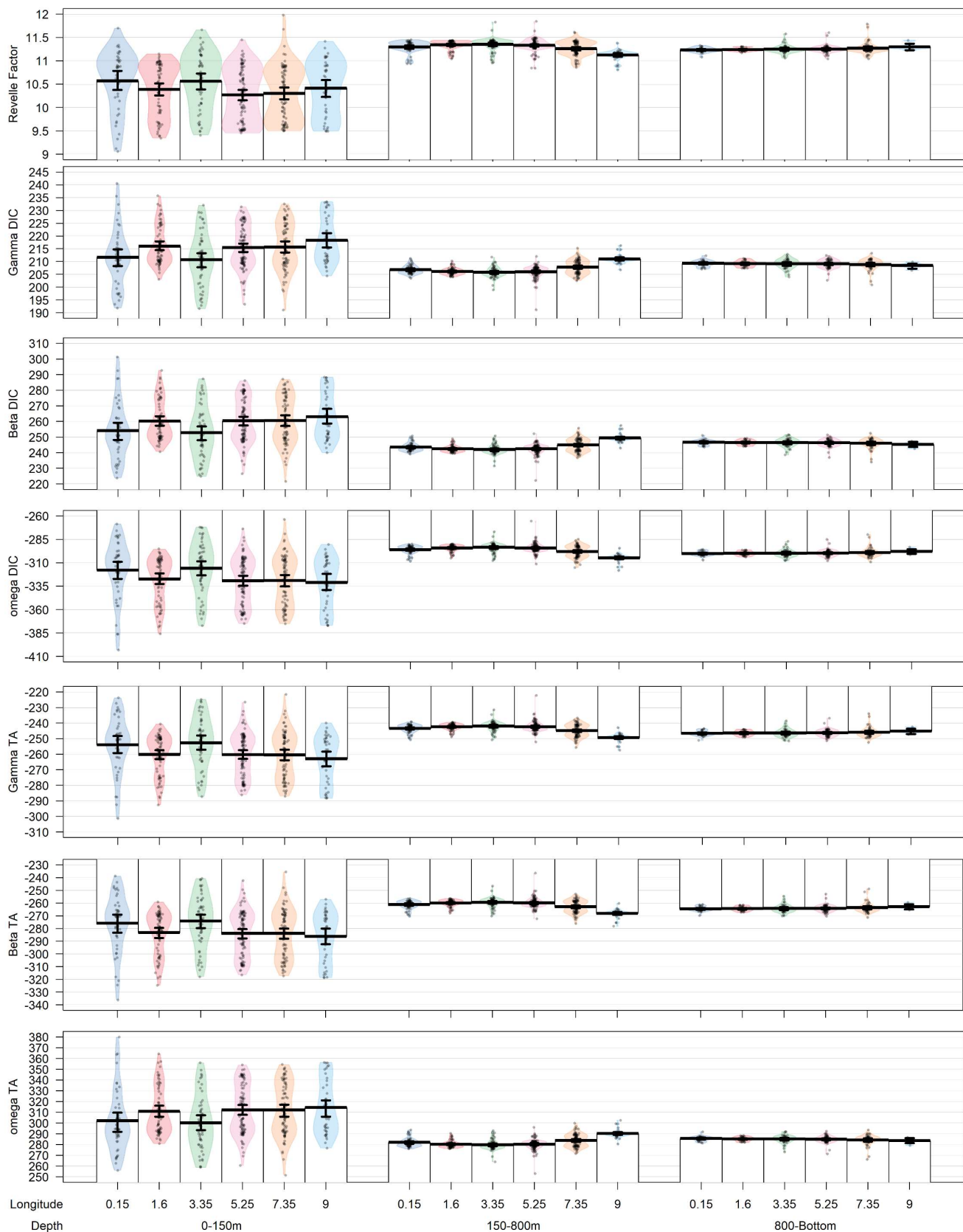


Figure 35: Variations longitudinales des facteurs Tampon dans le bassin Algérien. Les points correspondent aux données ; la ligne centrale à la moyenne ; la forme à la densité des points ; la barre d’erreur à un intervalle de confiance de 95 %

3.1.3 Caractéristiques biogéochimiques d'un tourbillon anticyclonique

Afin de mieux comprendre l'effet des structures à méso-échelle sur la distribution des paramètres biogéochimiques, un intérêt particulier a été porté au tourbillon anticyclonique détecté durant la campagne SOMBA aux alentours de 6° E de longitude. Néanmoins, il est important de noter que la résolution spatiale des mesures n'est pas suffisante pour une caractérisation complète du tourbillon observé.

La Figure 36 représente la distribution verticale des paramètres physiques et biogéochimiques le long d'une section passant par le tourbillon. Cette structure anticyclonique est facilement identifiable par un approfondissement local des isothermes et isohalines (donc isopycnes), qui est particulièrement visible dans les 300 premiers mètres de la colonne d'eau. Cette zone est caractérisée par des eaux homogènes et faiblement stratifiées. La même tendance est également observée pour les paramètres du système des carbonates (AT, TCO₂), ainsi que pour l'oxygène dissous et les phosphates. D'une manière générale, les eaux de surface à l'intérieur du tourbillon sont moins salées, plus chaudes et plus oxygénées, accompagnées de concentrations en AT et TCO₂ moins importantes. Les faibles concentrations de nutriments à l'intérieur des tourbillons ont également été observées par Bosse (2015) dans une étude réalisée sur un tourbillon en mer Ligure.

L'étude des profils verticaux des paramètres biogéochimiques à l'intérieur et à l'extérieur du tourbillon anticyclonique (Figure 37) a révélé une distribution assez proche de ces paramètres, surtout en profondeur où les eaux présentent moins de variabilité. Dans les eaux intermédiaires, et particulièrement dans les eaux profondes (> 1000 m), le tourbillon anticyclonique (station 2-1, 2-2, 2-3, 2-4) est marqué par une concentration plus importante en silicates et des concentrations légèrement moins importantes en phosphates (PO₄³⁻) et nitrates (NO₃⁻). Cette tendance est accompagnée également par une légère désoxygénation. Cela laisse envisager que le tourbillon piège des eaux relativement anciennes par rapport aux eaux avoisinantes.

Les plus faibles concentrations de sels nutritifs peuvent être expliquées par le faible taux de minéralisation de la matière organique observé à l'intérieur des tourbillons anticycloniques de la Méditerranée par Moutin et Prieur (2012). Ces auteurs expliquent cette tendance soit par de faibles apports, soit par un temps insuffisant pour le processus de reminéralisation. Ils suggèrent également que la sédimentation de la matière organique particulaire serait plus efficace dans la séquestration du CO₂ que l'export vertical du DOC (Carbone Organique Dissous) accumulé à l'intérieur des tourbillons.

Les plus fortes concentrations de silicates peuvent être la signature caractéristique des eaux de la zone et de la période de formation du tourbillon. Autrement dit, les eaux du tourbillon auraient gardé les propriétés biogéochimiques propres à leur zone de formation (pour les paramètres qui ne sont pas affectés par les processus de minéralisation de la matière organique). Il se pourrait également que la minéralisation concerne des espèces plutôt à coquilles siliceuses (e.g., diatomées). Des concentrations relativement élevées de silice biogénique ont également été observées dans quelques zones de la Méditerranée (Crombet *et al.*, 2011). Efrati *et al.* (2013) ont reporté des concentrations relativement importantes de silicates dans un filament qui s'étendait de la côte vers la mer ouverte dans le bassin Levantin. Ce filament semblait être un

système semi-fermé où les propriétés physique/biogéochimiques étaient significativement différentes de celles des eaux avoisinantes (Malanotte-Rizzoli *et al.*, 2014).

L'étude des caractéristiques des eaux profondes montre que les eaux caractérisant les anciennes WMDW ont des caractéristiques biogéochimiques assez similaires avec celles des eaux de l'intérieur du tourbillon. En effet, d'après Moutin et Prieur (2012), les tourbillons anticycloniques peuvent être considérés comme des systèmes fermés où la barrière du vortex empêche les mélanges importants et l'advection d'eau extérieure à l'intérieur du tourbillon. Le rôle biogéochimique des tourbillons anticycloniques est considéré comme étant principalement l'isolation de l'eau dont résulte des conditions plus oligotrophe à l'intérieur des tourbillons (Chapman et Nof, 1988; Krom *et al.*, 1992).

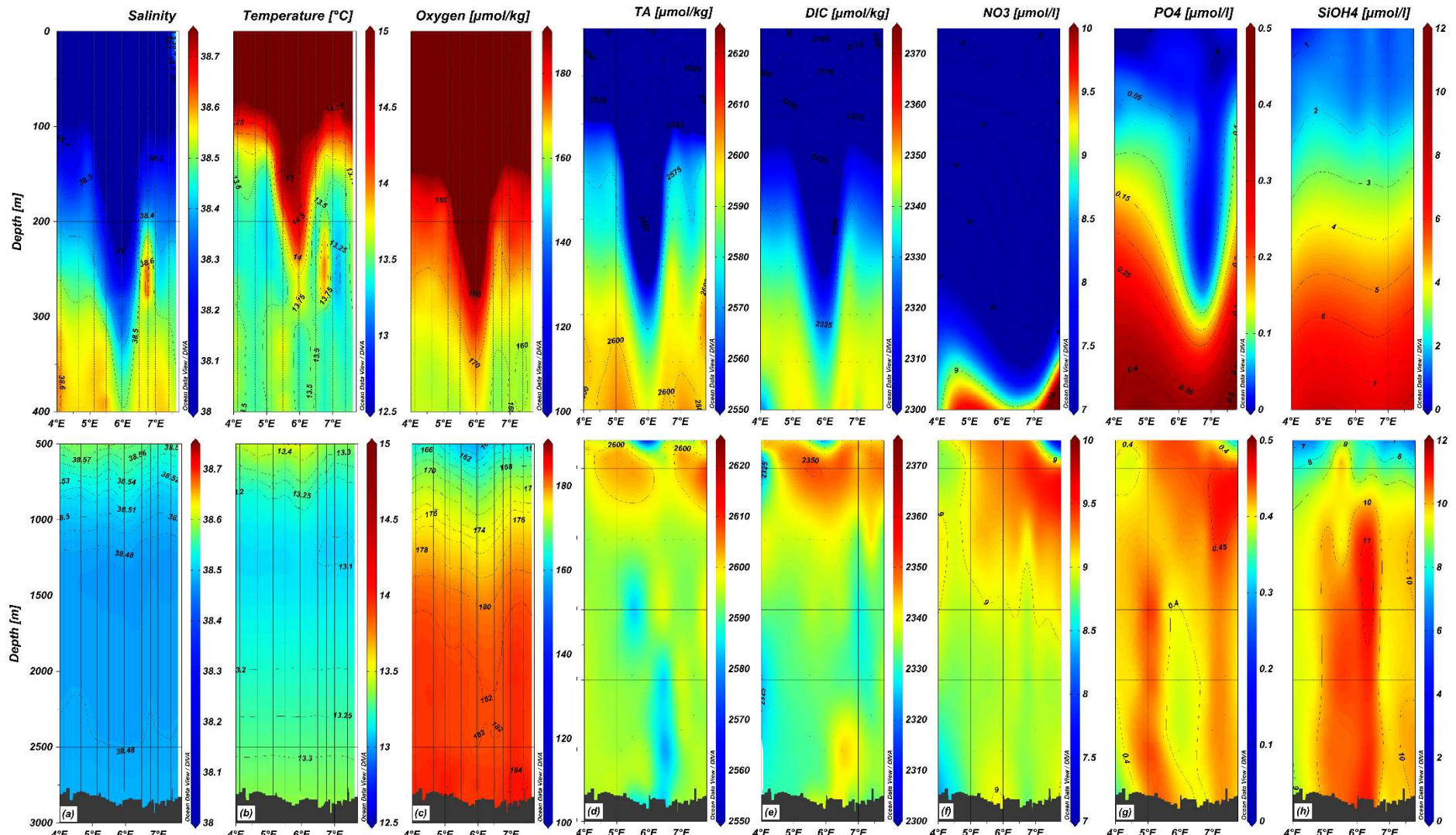


Figure 36: Distribution verticale de la (a) salinité, (b) température, (c) oxygène dissous, (d) AT, (e) TCO₂, (f) nitrates, (g) phosphates et (h) silicates à l'intérieur d'un tourbillon anticyclonique observé à l'est du bassin Algérien (station 2-2)

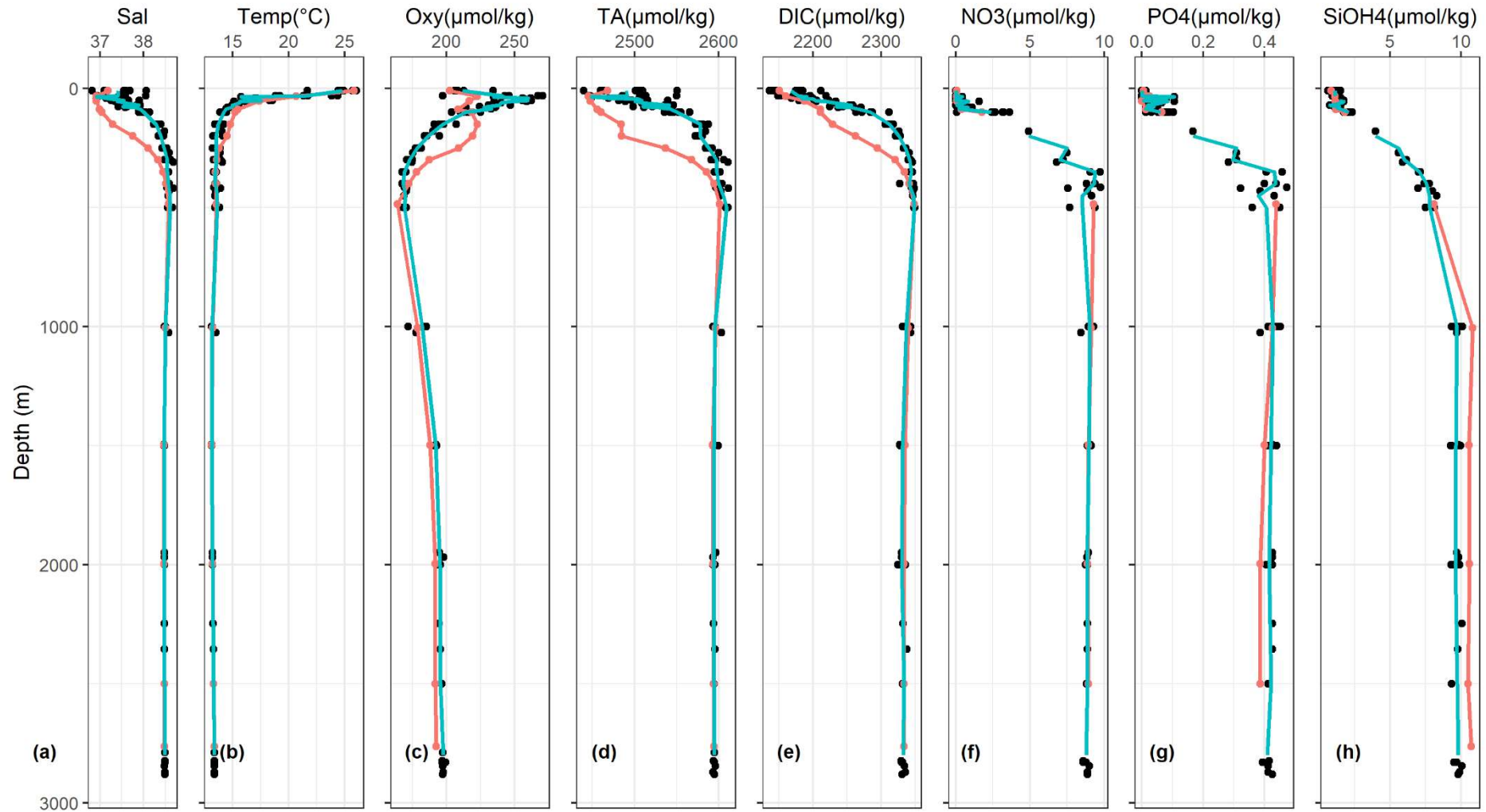
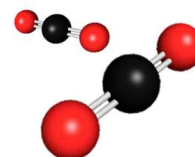


Figure 37: Profils verticaux de distribution des paramètres physiques et biogéochimiques : (a) salinité, (b) température, (c) oxygène dissous, (d) AT, (e) TCO₂, (f) nitrates, (g) phosphates et (h) silicates, à l'intérieur (rouge) et à l'extérieur (bleu) du tourbillon anticyclonique

3.2 Partie II : Estimation de l'inventaire du carbone anthropique séquestré par le bassin Algérien et son effet sur l'acidification des eaux



3.2.1	Le carbone anthropique dans le bassin Algérien.....	108
3.2.2	Comparaison entre les méthodes.....	111
3.2.3	Evaluation de l'inventaire du carbone anthropique.....	115
3.2.4	Estimation du degré d'acidification des eaux et de leur saturation en carbonates de calcium	118

La deuxième partie de cette thèse traitera de la problématique de l'estimation du carbone anthropique dans le bassin Algérien par les deux méthodes décrites dans la partie « Matériel et Méthodes ». L'inventaire total de la quantité de C^{ant} séquestrée par ce bassin, de la période préindustrielle à l'année 2014, est ensuite calculé, puis le degré d'acidification des eaux déduit.

3.2.1 Le carbone anthropique dans le bassin Algérien

Les deux méthodes de calcul du carbone anthropique donnent des gammes de concentration légèrement différentes mais une distribution similaire (Figure 38). La distribution du C^{ant} montre une stratification qui correspond à celle des masses d'eau, telle que décrite également par Aït-Ameur et Goyet (2006). D'une manière générale, les concentrations les plus importantes de C^{ant} sont retrouvées dans la couche de subsurface (150–250 m) qui est directement en contact avec les eaux de surface enrichies par l'atmosphère (TrOCA : 70–115 $\mu\text{mol/kg}$; MCM : 59–109 $\mu\text{mol/kg}$). De plus faibles concentrations (TrOCA : 61–99 $\mu\text{mol/kg}$; MCM : 50–91 $\mu\text{mol/kg}$) caractérisent la couche intermédiaire (400–1000 m). Ceci est dû aux vieilles LIWs qui proviennent du bassin oriental de la Méditerranée. Les concentrations du C^{ant} augmentent dans les eaux profondes qui subissent un renouvellement continu par les phénomènes de formation d'eaux profondes dans le Golfe du Lion (TrOCA : 69–100 $\mu\text{mol/kg}$; MCM : 56–83 $\mu\text{mol/kg}$). Récemment, Touratier *et al.* (2016) ont mis en avant le rôle important que joue le phénomène de formation d'eau profonde (convection, cascading) dans la séquestration du C^{ant} en Méditerranée occidentale.

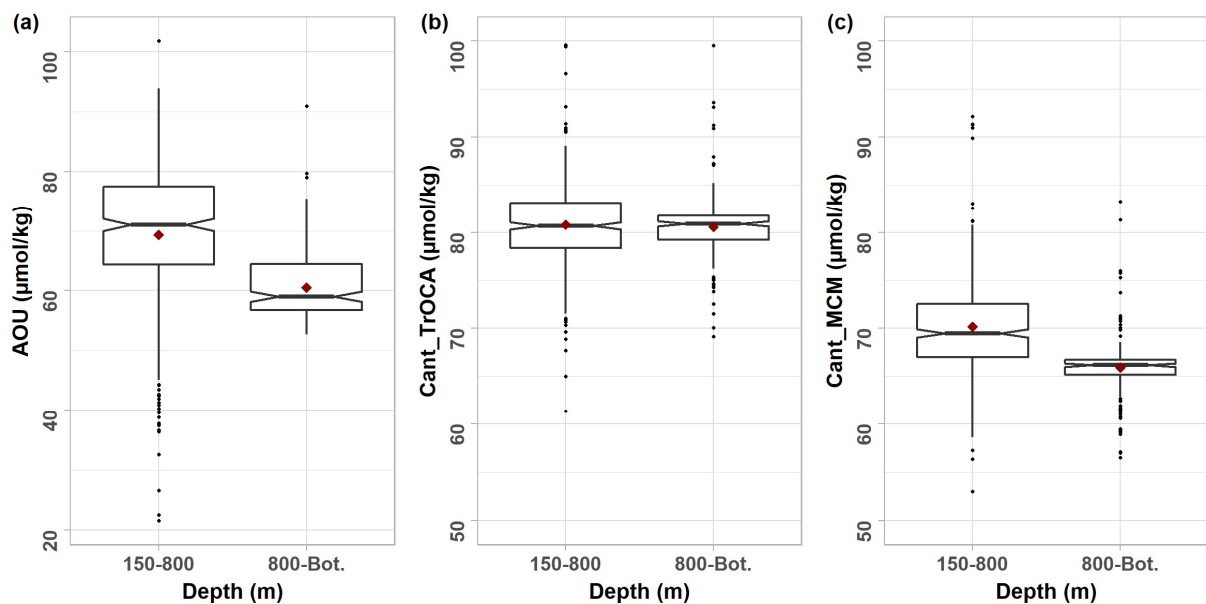


Figure 38: Distribution des paramètres: (a) UAO, (b) C^{ant} calculé par la méthode TrOCA, (c) C^{ant} calculé par la méthode MCM pour les couches intermédiaires et profondes

Les valeurs observées, similaires à celles trouvées par Hassoun *et al.* (2015a) pour la Méditerranée en 2013, sont plus importantes que les estimations précédemment établies (e.g., Touratier *et al.*, 2012; Touratier et Goyet, 2011). Cette tendance à l'augmentation peut être expliquée par l'augmentation des concentrations du CO_2 atmosphérique (373,4 ppm en 2001 à 392,5 ppm en 2014 à la station Lampedusa (Dlugokencky *et al.*, 2017)), et donc de celui des

eaux de surface. Ceci est confirmé par les résultats de Marcellin Yao *et al.* (2016). L'intensification du renouvellement des eaux profondes avec les nombreux épisodes de convection profonde et de cascading observés dans le Golfe du Lion entre 2005 et 2013 (Houpert, 2013; Puig *et al.*, 2013; Schroeder *et al.*, 2008; Touratier *et al.*, 2016), associée à l'activité à méso-échelle et sous-méso-échelle importante du bassin et à la pénétration des eaux atlantiques (Huertas *et al.*, 2009) pourraient également influencer les concentrations de C^{ant} .

La Figure 39 qui illustre la distribution verticale de l'UAO sur la section transversale de SOMBA, montre que la langue des LIWs qui pénètre dans le bassin Algérien à l'est est clairement visible. Une discontinuité des LIWs est notée au niveau du tourbillon anticyclonique à 6°E où cette structure physique entraîne des eaux moins oxygénées jusqu'au fond. Ceci est associé à de faibles concentrations de C^{ant} . Cette tendance est probablement due à l'entraînement de vieilles eaux intermédiaires en profondeur. C'est-à-dire que le tourbillon anticyclonique piège des eaux plus vieilles que les eaux avoisinantes. La même tendance a été observée par Moutin et Prieur (2012) pour un tourbillon du bassin Ionien. Ceci peut indiquer également que les eaux profondes nouvellement formées ne pénètrent pas en dessous de ce tourbillon et/ou que plus de matériel organique a été minéralisé à ce niveau. De plus, il est connu que les tourbillons anticycloniques fonctionnent comme des systèmes fermés (Chapman et Nof, 1988; Krom *et al.*, 1992; Moutin et Prieur, 2012) et que la barrière du vortex emprisonne de vieilles WMDW et empêche le mélange, l'advection et le renouvellement des eaux par le phénomène de formation des eaux profondes.

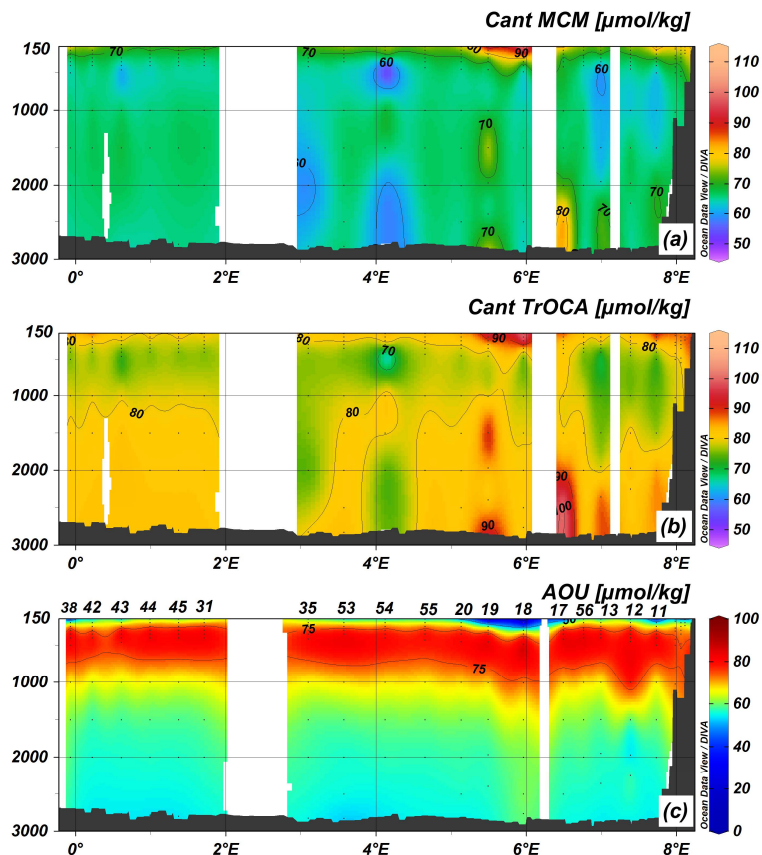


Figure 39: Distribution verticale du C^{ant} calculé selon les deux méthodes étudiées ((a) MCM, (b) TrOCA) et distribution de (c) l'UAO, le long de la section est-ouest de la campagne SOMBA

Dans la partie ouest du bassin, les eaux intermédiaires montrent une dispersion plus importante dans la distribution du C^{ant} , avec des entités moins concentrées qui plongent jusqu'à 2000 m de profondeur aux alentours de 3 et 4°E. Ces phénomènes sont associés à la présence d'activité à méso-échelle. Aucun signal notable n'est observé pour l'UAO.

L'étude des tendances est-ouest et nord-sud ne révèle pas de signal significatif du C^{ant} (Figure 40.a–d). Les différences de concentrations sont comprises dans l'intervalle d'incertitude des estimations de ce paramètre. En effet, le calcul des moyennes lisse les tendances est-ouest du bassin et masque les signaux ponctuels. Ceci voudrait dire que la pompe physique n'est pas plus efficace dans l'ouest du bassin, où la ventilation des eaux intermédiaires est supposée plus rapide avec la formation des WIWs.

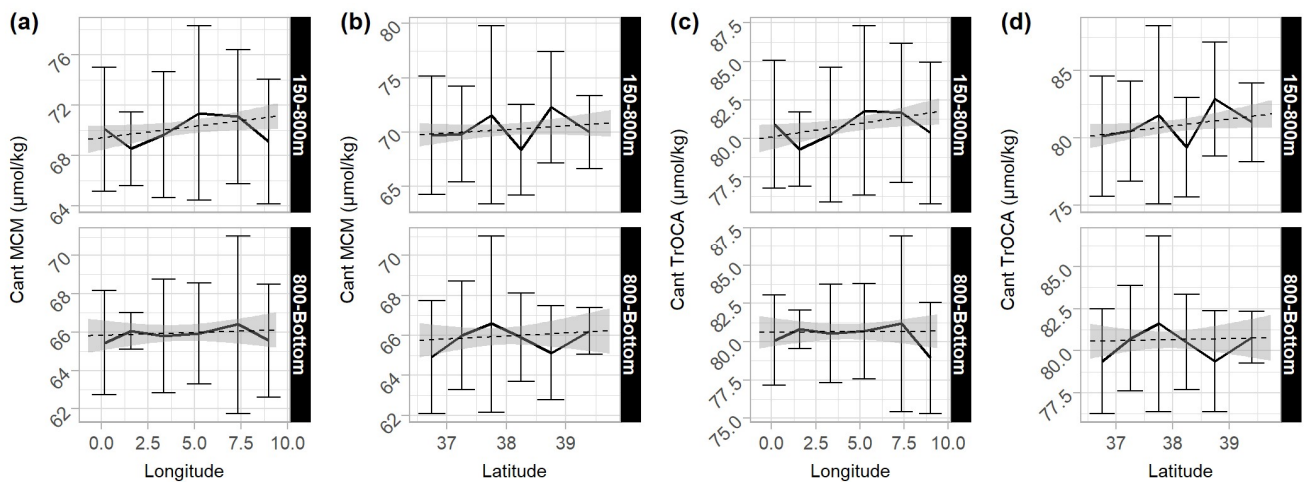


Figure 40 : Tendances est-ouest et nord-sud des paramètres : (a, b) C^{ant} MCM, (c, d) C^{ant} TrOCA

Une autre anomalie est observée près de la localisation du tourbillon anticyclonique à 6°E où des concentrations importantes de C^{ant} sont observées dans deux zones caractérisées par de fortes concentrations en TCO_2 et de faibles AT (Figure 39), alors que l'oxygène ne montre pas de signal particulier. Ceci suggère que ces entités, enrichies en C^{ant} , se sont soit : 1/ détachées du talus continental par de la turbulence à sous-méso-échelle ; 2/ ou bien entrainées rapidement de la zone de formation d'eaux profondes (Golfe du Lion) au bassin Algérien par des vortex anticycloniques cohérents à sous-méso-échelle (SCV : Submesoscale Coherent Vortices). De telles structures physiques ont déjà été observées dans le bassin Algérien par Testor et Gascard (2003) qui ont constatés que les SCVs peuvent advecter des WMDW nouvellement formées sur de longues distances à partir de leur lieu de formation. Leur rotation induit des barrières de transport qui réduisent drastiquement les échanges entre leur centre et les eaux avoisinantes. Ceci les rend très efficaces dans le transport des caractéristiques des traceurs physiques et biogéochimiques à partir de leur zone de génération (Bosse *et al.*, 2016). Ces SCVs peuvent interagir fortement avec les tourbillons (Testor et Gascard, 2003), ce qui pourrait être le cas à 6°E durant la campagne SOMBA.

Les eaux nouvellement formées, advectées en profondeur puis entrainées vers le bassin Algérien pourraient être enrichies en carbone organique labile qui consomme l'oxygène par la reminéralisation de la matière organique durant son transport. Ceci serait une éventuelle

explication de l'absence d'anomalie dans la distribution de l'UAO aux alentours du tourbillon à 6°E. Cette hypothèse est en accord avec les travaux de Kessouri *et al.* (2017, 2018) dont les résultats de modélisation ont montré que dans les zones de convection profonde l'export du carbone organique total en dessous de la couche euphotique (150 m) et son transfert aux eaux profondes (800 m) est 5 à 8 fois plus important que dans les zones stratifiées. Une grande partie de ce matériel exporté est séquestrée.

3.2.2 Comparaison entre les méthodes

Le calcul du C^{ant} par les deux méthodes aboutit à des concentrations plus faibles en utilisant la méthode MCM, avec une différence comprise dans la gamme d'incertitude du C^{ant} (~ 10 $\mu\text{mol/kg}$) (Tableau 16).

Tableau 16 : Statistiques descriptives sur les concentrations de C^{ant} calculées par les deux méthodes testées (MCM et TrOCA) ainsi que les résultats des tests de sensibilité (sen1: Oxygène préformé; sen2: rapports molaires; sen3 et 4: AT préformée; sen5: déséquilibre air-mer en CO_2)

	C^{ant} TrOCA ($\mu\text{mol/kg}$)	C^{ant} MCM ($\mu\text{mol/kg}$)	C^{ant} _sen1 ($\mu\text{mol/kg}$)	C^{ant} _sen2 ($\mu\text{mol/kg}$)	C^{ant} _sen3 ($\mu\text{mol/kg}$)	C^{ant} _sen4 ($\mu\text{mol/kg}$)	C^{ant} _sen5 ($\mu\text{mol/kg}$)
Min.	61	50	46	47	50	55	40
Moy.	81	69	65	67	70	74	59
SD	4,2	5,2	5,2	5,2	5,3	5,1	5,2
Max.	115	109	105	108	111	114	100

Moy : Moyenne, Min: Minimum, Max: Maximum, SD: Standard Deviation (écart-type)

Durant les deux dernières décennies, la méthode TrOCA a montré son efficacité et a été adoptée par plusieurs auteurs pour l'estimation du C^{ant} séquestré dans l'océan mondial (e.g., Álvarez *et al.*, 2009; Lo Monaco *et al.*, 2005; Vázquez-Rodríguez *et al.*, 2009) et en Méditerranée (e.g., Rivaro *et al.*, 2010; Touratier *et al.*, 2016; Touratier et Goyet, 2009). Néanmoins, certains auteurs suggèrent que la méthode TrOCA surestimerait les concentrations de C^{ant} (e.g., Flecha *et al.*, 2012; Huertas *et al.*, 2009). L'utilisation, à titre d'exemple, du même ensemble de données (METEOR 51/2) par Schneider *et al.* (2010) et Touratier et Goyet (2011) a abouti à des distributions similaires et à des estimations différentes du carbone anthropique de près de 20 $\mu\text{mol/kg}$. Ceci est le résultat direct de la méthode choisie par les auteurs : Schneider *et al.* (2010) ont utilisé la distribution du temps de transit (TTD) alors que Touratier et Goyet (2011) ont opté pour l'approche TrOCA. Selon Touratier *et al.* (2012), une telle incertitude dans l'estimation du C^{ant} affecte l'estimation du taux d'acidification de $\pm 25\%$.

Plusieurs études comparatives entre les différentes méthodes d'estimation du C^{ant} ont été réalisées à l'échelle océanique (e.g., Coatanoan *et al.*, 2001; Lo Monaco, 2006; Sabine et Feely, 2001; Touratier *et al.*, 2007). D'une manière générale, ces études indiquent soit une convergence ou une divergence d'un point de vue qualitatif (distribution) et/ou quantitatif (concentration). Bizarrement, un seul exercice d'inter-comparaison a été réalisé en Méditerranée par Touratier *et al.* (2012), qui ont estimé les concentrations de C^{ant} sur les données de la campagne BOUM selon deux méthodes (TrOCA et MIX). Ces méthodes ont

présenté des résultats très similaires, quantitativement et qualitativement, malgré leurs hypothèses, structures et méthodes de calcul qui sont complètement différentes.

Récemment, Sabine et Tanhua (2010) ont réalisé une étude comparative critique entre les méthodes d'estimation du carbone anthropique et ont mis en question le paramétrage de TrOCA° et sa définition des valeurs préformées, qui se base sur des eaux profondes des océans Pacifique Nord et Indien, non contaminées par le C^{ant}. Dans ce contexte, plusieurs questions peuvent être posées : Est-ce que le paramétrage de TrOCA°, basé sur les caractéristiques de l'océan mondial, est applicable à la Méditerranée ? Est-ce que les eaux méditerranéennes (salinité et alcalinités importantes) ont les mêmes caractéristiques préindustrielles que celles de l'océan mondial ?

En utilisant un modèle de circulation océanique générale (OGCM) entre 1864 et 2004, Yool *et al.* (2010) ont conclu que l'application de TrOCA, sur une base de données globale, entraînait une erreur positive de l'inventaire d'un facteur 2, ce qui rend un paramétrage global de TrOCA non-applicable. Selon les mêmes auteurs, sur une échelle régionale, cette erreur peut atteindre les 50 %. Un exercice d'inter-comparaison entre plusieurs approches (ΔC^* , C°, TTD, TrOCA et ϕC^0_T), réalisé dans l'océan Atlantique par Vázquez-Rodríguez *et al.* (2009), donne des distributions spatiales et des amplitudes de C^{ant} similaires pour toutes les méthodes entre les latitudes 60°N-40°S. Une divergence des résultats est néanmoins constatée pour l'océan Antarctique et les mers du nord. Les résultats de ces études laissent envisager que les méthodes d'estimation du carbone anthropique ont tendance à donner des résultats similaires lorsqu'elles sont appliquées à grande échelle (grandes étendues océaniques) et qu'elles divergent quantitativement, voire qualitativement, pour les échelles régionales, d'où la nécessité d'une grande vigilance quant à l'application de ces méthodes en Méditerranée.

Néanmoins, nos résultats montrent une forte corrélation entre les estimations de C^{ant} réalisées par les méthodes TrOCA et MCM, si cette dernière est paramétrée en prenant en considération les caractéristiques de la Méditerranée. Ceci suggère que la méthode TrOCA est un bon proxy pour l'estimation du C^{ant} séquestré par la Méditerranée occidentale.

Afin d'évaluer d'un point de vue théorique ces méthodes d'estimation du C^{ant}, une étude de la tangibilité des hypothèses sur lesquelles chaque méthode est basée est réalisée. Le souci principal de cette analyse est l'applicabilité de ces hypothèses aux conditions particulières de notre zone d'étude : « la Méditerranée ».

- **Déséquilibre air-mer en CO₂ (préindustriel)**

La première source d'erreur dans l'utilisation de la méthode MCM est causée par l'estimation du déséquilibre air-mer en CO₂. Ce paramètre peut causer une incertitude de 10 $\mu\text{mol/kg}$, en accord avec les résultats de Friis (2006), soit une déviation de 20 $\mu\text{mol/kg}$ des estimations réalisées par la méthode TrOCA. Les sous-saturations hivernales en Méditerranée occidentale ont probablement augmenté avec l'augmentation des $p\text{CO}_2$ atmosphériques (Taillandier *et al.*, 2012). De plus, une étude récente effectuée par Touratier *et al.* (2016) montre que durant la convection des eaux profondes lors de l'hiver 2011, les eaux de surface ont agi comme source de CO₂ pour l'atmosphère, alors qu'en conditions stratifiées, elles jouent le rôle de puits de

CO₂. Morales-Pineda *et al.* (2014) ont également rapporté une variabilité importante de $p\text{CO}_2$ des eaux de surface à l'échelle journalière, hebdomadaire et saisonnière. Ces études, parmi d'autres, mettent en avant la complexité et la difficulté de la prévision du TCO₂ préformé préindustriel de la Méditerranée. De ce fait, une meilleure estimation du déséquilibre préindustrielle air-mer en $p\text{CO}_2$ est essentielle pour l'évaluation des concentrations de C^{ant}. Selon Friis (2006), une variation du déséquilibre de ± 20 ppm équivaut à un changement de 10% dans le signal du C^{ant}.

- **Alcalinité préindustrielle préformée**

L'application des deux méthodes de calcul du C^{ant} est également liée à l'hypothèse d'une alcalinité totale constante. L'invasion de CO₂ entraîne une modification des équilibres chimiques du système des carbonates (acidification des eaux). Cependant, l'océan de surface étant sursaturé en carbonates, l'ajout de CO₂ anthropique ne devrait pas avoir d'incidence directe sur l'alcalinité préformée (TA⁰) (Gruber *et al.*, 1996).

Cette hypothèse a été confirmée par plusieurs auteurs en Méditerranée (e.g., Copin-Montégut et Bégovic, 2002; Hassoun *et al.*, 2015a). De plus, selon Rivaro *et al.* (2010), l'AT peut être considérée comme conservative en Méditerranée en raison de la stabilité de la relation AT=f(S), qui ne montre pas de variations saisonnières dans le sous bassin Tyrrhénien. Néanmoins, en intégrant des mesure *in-situ* d'AT à un modèle 3D couplé (biogéochimie-transport), Cossarini *et al.* (2015) ont déduit un cycle saisonnier considérable des AT de surface, pouvant atteindre les 50 $\mu\text{mol/kg}$ dans le bassin Algérien, régi par les facteurs physiques (dynamiques à méso-échelle, évaporation, transport horizontal). Un constat similaire a été établi par Gemayel *et al.* (2015) qui ont estimé la variation saisonnière à 30 $\mu\text{mol/kg}$ dans les Baléares et le bassin Ligure, et l'ont attribué au mélange hivernal qui ramène en surface des eaux enrichies en AT et TCO₂ par la minéralisation de la matière organique et la dissolution des CaCO₃. Ces observations montrent la nécessité de l'utilisation d'une régression linéaire de l'AT (fonction de la salinité), dérivée à partir des eaux de surface du site DYFAMED durant les conditions hivernales. Pour les eaux intermédiaires, l'équation d'estimation de l'AT devrait se faire sur des données hivernales récoltées dans la zone de formation des LIWs, à savoir, au sud de la mer Egée.

- **Etat stationnaire de la Méditerranée**

L'application des techniques de « *back-calculation* » passe par la considération d'une Méditerranée dans un état stationnaire, puisque l'on suppose que les mécanismes physiques et biogéochimiques sont restés constants après la révolution industrielle (formation d'eau, circulation océanique, proportions de mélange, équilibres chimiques, production primaire et exportée, activité bactérienne, etc.). Or, cette stationnarité n'est pas vraiment réalisée, comme prouvé par plusieurs études (e.g., Hassoun *et al.*, 2015c; Schroeder *et al.*, 2008). Ces auteurs ont remarqué, notamment, une diminution du coefficient de mélange des eaux profondes du bassin occidental de la Méditerranée (WMDW, TDW), attribuée principalement à des changements dans la circulation des eaux profondes du bassin oriental. L'erreur associée à cette hypothèse est particulièrement difficile à estimer. Récemment, tel que reporté à la section 1.2.5, deux épisodes majeurs du changement de la circulation de la Méditerranée sont à signaler (Tanhua *et al.*, 2013) : La EMT (Eastern Mediterranean Transient) et la WMT.

Néanmoins, Touratier *et al.* (2012) obtiennent en appliquant la méthode MIX, qui prend en considération toutes les sources des masses d'eau rencontrées en Méditerranée, des résultats similaires à ceux de la méthode TrOCA, prouvant par-là que cette hypothèse n'affecte pas considérablement nos estimations de C^{ant} .

A l'échelle océanique, des preuves de variabilités décennales ont été fournies par diverses études hydrologiques (e.g., Bryden, 2003). Adressant ce problème, les simulations réalisées par Raynaud *et al.* (2006) suggèrent que les variations de la circulation océanique ont un impact relativement réduit sur les flux air-mer du CO_2 anthropique sur une échelle de temps interannuelle mais peut être plus significatif sur une échelle décennale. En outre, des comparaisons entre des simulations de CFC avec une circulation constante et des observations n'indiquent pas de problèmes majeurs causés par la variabilité décennale (Dutay *et al.*, 2002). McNeil *et al.* (2003) estiment à partir d'études de modèle que le changement séculaire actuel de la circulation océanique dû au réchauffement climatique altère le piégeage du carbone de seulement 1 %. Matsumoto et Gruber (2005) ont aussi démontré que les changements de la circulation océanique et de la biogéochimie ont relativement peu d'impact sur l'estimation du C^{ant} .

- **Le mélange isopycnal**

Les effets de la diffusion et du mélange d'une masse d'eau initiale avec d'autres masses d'eau de différentes origines lors de sa plongée sont négligés. En d'autres termes, le transport est supposé s'effectuer principalement sur des surfaces isopycnales. Ce point a été vivement critiqué, notamment par Shiller (1981) et Broecker *et al.* (1985). En effet, Shiller (1981) a noté que la *back-calculation* des nitrates préformés en utilisant une méthode analogue, a donné des valeurs différentes le long du parcours de la masse d'eau alors que les nitrates préformés devraient présenter la même valeur. Il a pris cela comme étant l'évidence que le mélange de différentes masses d'eau durant leur transit vers le fond peut facilement affecter les méthodes de *back-calculation*.

Plusieurs auteurs se sont penchés sur l'importance des mélanges au niveau de régions spécifiques de la Méditerranée (Sparnocchia *et al.*, 1999). Cela dit, il devrait être possible d'éliminer les effets du mélange par l'utilisation de variantes d'analyses multiparamétriques du mélange des masses d'eau (Méthode MIX) ou par l'utilisation d'un modèle de mélange en complément des techniques de *back-calculation* (Gruber, 1998).

- **Rapports molaires constants**

Parmi les hypothèses communes des méthodes d'estimation du C^{ant} , on considère que les éléments C, O et N sont liés par des rapports fixes, c'est-à-dire constants dans l'espace et dans le temps (on rejoint ici l'hypothèse de stationnarité). Or, différentes études ont montré que ces rapports molaires peuvent varier avec la profondeur et l'invasion de CO_2 anthropique (e.g., Körtzinger *et al.*, 2001).

D'après Thomas et Ittekkot (2001), les rapports molaires comprenant le carbone sont plus sujets aux erreurs du fait qu'ils sont généralement dérivés à partir de la relation (TCO_2/O_2) observée

durant la photosynthèse ou à partir d'hypothèses stœchiométriques au lieu de l'être à partir de mesures directes de TCO_2 . Plusieurs des observations qui ont été reportées, fournissent l'évidence que ces rapports ne sont pas forcément redfieldiens (e.g., Boulahdid et Minster, 1989; Takahashi *et al.*, 1985). D'une manière générale, le C^{ant} est supposé diminuer avec l'augmentation de l'UAO, l'erreur due à la conversion TCO_2/UAO augmente même si les concentrations du C^{ant} diminuent. Ce qui équivaut à dire que l'erreur de l'estimation de la composante biologique du TCO_2 excède significativement les concentrations de carbone anthropique dans les eaux profondes.

Wanninkhof *et al.* (2009) ont montré que l'erreur, due à ces incertitudes, dans la détermination du C^{ant} , excède facilement 50 %, à l'exception des premières centaines de mètres de la colonne d'eau. Néanmoins, nous prouvons dans l'étude de sensibilité, qu'en Méditerranée en considérant les rapports de Körtzinger *et al.* (2001), que l'erreur due au choix des rapports molaires équivaut à une erreur de 3,5 % des concentrations du C^{ant} .

- **Le C^{ant} , un traceur passif**

L'approximation selon laquelle le C^{ant} pénètre à l'intérieur de l'océan comme un traceur passif et inerte est raisonnable : alors que la distribution du TCO_2 est contrôlée par la biologie, la production océanique de surface est limitée par les nutriments et non pas par le carbone. De ce fait, l'addition du carbone anthropique ne devrait pas altérer le taux d'assimilation biologique du carbone ni son transport vers le fond (Hall *et al.*, 2004).

- **Oxygène préformé, préindustriel**

L'oxygène dissous est supposé être non affecté par l'activité humaine. Or, ceci n'est pas vraiment exact, tel que précisé par Manning et Keeling (2006). Néanmoins, en considérant le rapport d'échange spécifique O_2/CO_2 de -1,4 pour la combustion des carburants fossiles (Keeling et Shertz, 1992) et les contributions atmosphériques relatives de l' O_2 et du CO_2 (~21% et 0,04 %, respectivement), le réservoir atmosphérique en CO_2 est 500 fois plus sensible à la pression anthropique que l'oxygène (Touratier *et al.*, 2007).

3.2.3 Evaluation de l'inventaire du carbone anthropique

Le calcul de l'inventaire du C^{ant} s'est fait en divisant le bassin Algérien en onze (11) cases de 2° de longitude par 2° de latitude tout en prenant en considération la morphologie des côtes. D'après nos calculs, le bassin Algérien a séquestré entre **$0,44 \pm 0,06 \text{ Pg C (MCM)}$** et **$0,53 \pm 0,06 \text{ Pg C (TrOCA)}$** entre la période préindustrielle et l'été 2014. Ces valeurs importantes (en péta-grammes de carbone) sont expliquées par les caractéristiques intrinsèques de la Méditerranée qui favorisent une accumulation importante de carbone dans ses eaux : Alcalinité importante, renouvellement rapide de ses eaux, activité à méso-échelle active, etc. Palmiéri *et al.* (2015) indiquent que les concentrations importantes d'AT de la Méditerranée augmenteraient son inventaire en C^{ant} de 10 % en comparaison avec l'océan global. L'augmentation des concentrations atmosphériques de CO_2 joue également un rôle non négligeable dans l'explication de ces inventaires. Merlivat *et al.* (2018) montrent que le TCO_2 accumulé durant les vingt (20) dernières années représente près de 30 % de l'inventaire du C^{ant} en Méditerranée. Selon Palmiéri *et al.* (2015), les apports air-mer seuls peuvent expliquer

jusqu'à 75 % de l'inventaire. Les apports externes, tels que les eaux de l'Atlantique, contribuent aussi à l'augmentation du carbone accumulé par cette mer semi-fermée (e.g., Huertas *et al.*, 2009).

Dans la littérature, deux estimations de l'inventaire du carbone anthropique séquestré par la Méditerranée (année 2001) ont été réalisées : Schneider *et al.* (2010) ont estimé l'inventaire à $1,7 \pm 0,4$ Pg C pour l'année 2001 en utilisant la méthode TTD pour l'estimation du C^{ant} ; Palmiéri *et al.* (2015) ont utilisé un modèle régional à haute résolution pour estimer un inventaire de 1 Pg C. Ces résultats suggèrent qu'une accumulation importante du carbone anthropique s'est produite dans les 13 ans qui séparent ces estimations de la nôtre. Néanmoins, les trois estimations ont été obtenues en utilisant des méthodes différentes pour l'estimation du carbone anthropique ainsi que des échelles spatiales différentes. De ce fait, une comparaison objective avec leurs résultats est difficile à réaliser.

Une comparaison de nos résultats avec ceux d'inventaires calculés pour d'autres mers marginales (Tableau 17) montre une bonne adéquation dans l'ordre de grandeur des quantités séquestrées de C^{ant} . Nos résultats sont similaires avec ceux obtenus pour les mers marginales de l'océan Pacifique Nord (Chen *et al.*, 2004) et pour celles de l'océan Atlantique (Jutterström *et al.*, 2008; Olsen *et al.*, 2010). Une comparaison réalisée avec ces mers prouve que le bassin Algérien est caractérisé par un excès plus important de C^{ant} par unité de surface : $1482\text{-}1790$ g $C.m^{-2}$, contre 400 g $C.m^{-2}$ pour la mer du Japon (Park *et al.*, 2006), 800 g $C.m^{-2}$ pour la mer de Sulu et 330 g $C.m^{-2}$ pour l'océan mondial (Chen *et al.*, 2006a).

Tableau 17: Comparaison entre l'inventaire du C^{ant} du bassin Algérien et d'autres mers marginales

Mers marginales	Année	Inventaire C^{ant} (Pg C)	Surface ($\times 10^6$ km ²)	Méthode de calcul	Référence
Mer Méditerranée	2001	$1,7 \pm 0,4$	2,5	TTD	(Schneider <i>et al.</i> , 2010)
	2001	1		Modèle régional	(Palmiéri <i>et al.</i> , 2015)
Bassin Algérien	2014	0,44-0,53 \pm 0,06	0,28	Chen et Millero (1979) et TrOCA	Cette étude
Mer de Béring	1980	$0,21 \pm 0,05$	1,1	Chen et Millero (1979)	(Chen, 1993a)
Mer d'Okhotsk	1998	$0,18 \pm 0,08$	1,01	Chen et Millero (1979)	(Chen et Tsunogai, 1998)
Mer du Japon	1992	$0,31 \pm 0,05$	0,74	Chen et Millero (1979)	(Chen <i>et al.</i> , 1995)
	1999	$0,40 \pm 0,06$		Technique basée sur les traceurs CFC (chlorofluorocarbon)	(Park <i>et al.</i> , 2006)
Mer de China Est et les mers jaunes	1992	$0,07 \pm 0,02$	0,9	Chen et Millero (1979)	(Chen <i>et al.</i> , 2004)
Mer de China Sud	1999	$0,6 \pm 0,15$	1,1	Chen et Millero (1979)	(Chen <i>et al.</i> , 2006b)
Mer de Sulu	1996	0,28	0,35	Chen et Millero (1979)	(Chen <i>et al.</i> , 2006a)
Mers du nord (Norvège et Greenland)	1990	0,85	~ 2,6	Chen et Millero (1979)	(Chen <i>et al.</i> , 1990)
	2002	1,2		Méthode combinant les données de sels nutritifs et CFC	(Jutterström <i>et al.</i> , 2008)
	2002	0,9-1,4		TTD	(Olsen <i>et al.</i> , 2010)

La Figure 41 montre la distribution horizontale de l’inventaire du C^{ant} dans le bassin Algérien en utilisant les deux méthodes de calcul du C^{ant} utilisées dans cette étude (TrOCA et MCM). Les quantités les plus faibles sont observées dans le canal de Sardaigne et près de l’île d’Ibiza (9–22 Tg C), alors que les quantités les plus importantes se situent au niveau des boîtes qui présentent les volumes les plus grands. Le maximum est observé dans la boîte 10 avec une quantité de 74–89 Tg de carbone. Ces résultats sont en accord avec ceux de Palmiéri *et al.* (2015) qui montrent également une forte corrélation entre les quantités de C^{ant} séquestré et la bathymétrie.

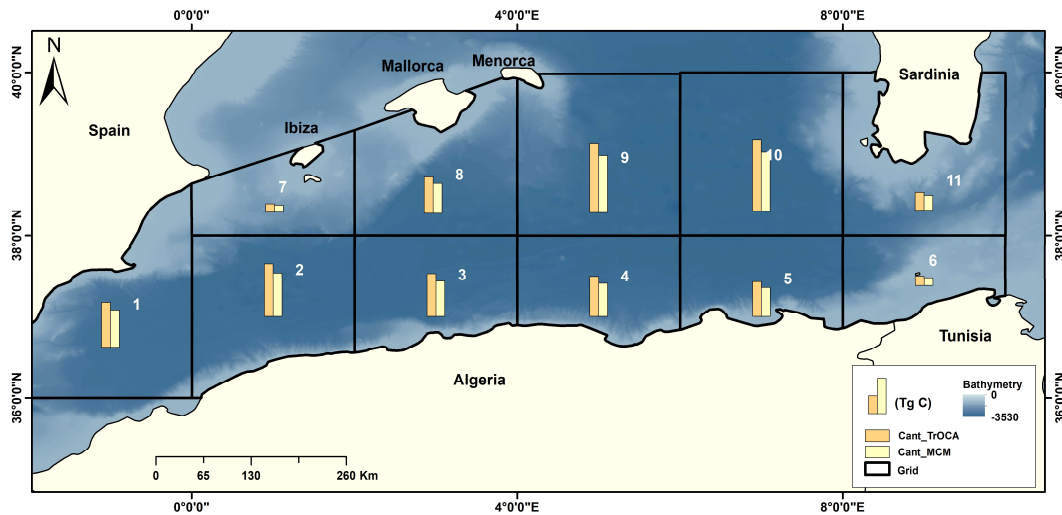


Figure 41: Distribution de l’inventaire du Carbone anthropique dans le bassin Algérien en utilisant deux approches : TrOCA (orange) et MCM (jaune). Les numéros correspondent aux numéros d’identification des cases de la grille. La barre de couleur représente la bathymétrie

Les mesures métriques sur les onze boîtes considérées ainsi que la quantité de carbone anthropique séquestrée par chaque boîte en g/m^3 et en Téra-gramme de carbone (Tg C) sont présentées dans le Tableau 18.

Tableau 18: Mesures métriques sur les onze boîtes considérées et la quantité de carbone anthropique séquestrée par chaque boîte en g/m^3 et en Téra-gramme de carbone (Tg C)

Boîte	Lat.	Long.	Volume (m^3)	Surface (km^2)	Profondeur Moy. (m)	C^{ant} TrOCA ($g C/m^3$)	C^{ant} TrOCA (Tg C)	C^{ant} MCM ($g C/m^3$)	C^{ant} MCM (Tg C)
1	37	-1	$5,84 \times 10^{13}$	30058	1812 ± 997	0,94	55,36	0,78	45,73
2	37	1	$7,12 \times 10^{13}$	30935	2377 ± 700	0,93	65,94	0,76	54,32
3	37	3	$5,67 \times 10^{13}$	23865	2407 ± 795	0,94	53,56	0,78	44,29
4	37	5	$5,34 \times 10^{13}$	22508	2425 ± 735	0,94	50,06	0,78	41,44
5	37	7	$4,42 \times 10^{13}$	18915	2291 ± 945	0,99	43,52	0,82	36,23
6	37	9	$1,29 \times 10^{13}$	12840	853 ± 963	0,9	11,64	0,75	9,62
7	39	1	$1,12 \times 10^{13}$	13830	764 ± 597	0,92	10,24	0,77	8,55
8	39	3	$4,72 \times 10^{13}$	26018	1743 ± 991	0,94	44,36	0,78	36,63
9	39	5	$9,06 \times 10^{13}$	37527	2535 ± 585	0,94	85,46	0,78	70,60
10	39	7	$9,48 \times 10^{13}$	38393	2618 ± 585	0,94	88,8	0,78	73,6
11	39	9	$2,42 \times 10^{13}$	21751	1014 ± 820	0,9	21,88	0,75	18,28

Les fortes concentrations par unité de volume sont observées dans les parties centrales et sud du bassin Algérien ($0,82 \text{ g.m}^{-3}$ (MCM)– $0,99 \text{ g.m}^{-3}$ (TrOCA)). Les maxima observés à ces longitudes pourraient être expliqués par l'activité anticyclonique importante qui caractérise cette zone. Selon Pessini *et al.* (2018), qui ont étudiés les tourbillons algériens et leurs sites de formation sur une période de 24 ans, la partie Sud du bassin est caractérisée par les tourbillons à 'longue vie'. Ces derniers se forment principalement au printemps à $6,5^\circ \text{ E}$, se dirigent vers l'est, se détachent de la pente continentale en suivant un circuit cyclonique, pour finir par converger et terminer leur vie entre $4,5$ et $6,5^\circ \text{ E}$.

D'après CDIAC (2010), 23,109 Pg de carbone ont été émis en Méditerranée depuis l'ère préindustrielle. En se basant sur nos estimations de la quantité de C^{ant} séquestré ($\sim 0,5 \text{ Pg C}$), le bassin Algérien semble avoir piégé, à lui seul, près de 2 % de la quantité émise par l'activité anthropique des pays du pourtour méditerranéen.

3.2.4 Estimation du degré d'acidification des eaux et de leur saturation en carbonates de calcium

La différence de pH entre la période préindustrielle et l'été 2014 se situe entre $-0,19$ et $-0,1$ unité de pH, avec en moyenne une diminution de $-0,12 \pm 0,008$ unité de pH (Tableau 19). Ceci équivaut à un taux d'acidification de près de $-0,0005$ unité de pH par an. Les deux méthodes d'estimation de la concentration du C^{ant} induisent une diminution similaire avec une différence moyenne de 0,01 unité de pH, ce qui est compris dans la gamme de l'écart type des valeurs. Selon l'étude de Marcellin Yao *et al.* (2016), l'augmentation du CO_2 atmosphérique contribue à 70 % de la diminution du pH de surface dans la zone de formation d'eau profonde, alors que les 30 % restants sont causés par l'augmentation des températures.

Tableau 19: Variations moyennes du pH et du degré de saturation en carbonates de calcium pour la calcite et l'aragonite ($\Delta\Omega_{\text{Ca}}$ et $\Delta\Omega_{\text{Ar}}$, respectivement) entre la période préindustrielle et 2014.

Paramètre	Min.	Valeur moy.	Max.	Ecart-type
$\Delta\text{pH}_{\text{MCM}}$	-0,19	-0,115	-0,083	$\pm 0,008$
$\Delta\text{pH}_{\text{TrOCA}}$	-0,199	-0,134	-0,101	$\pm 0,007$
Ω_{Ca} 2014	2,414	3,806	4,514	$\pm 0,501$
Ω_{Ar} 2014	1,603	2,464	2,909	$\pm 0,306$
Ω_{Ca} preind (MCM)	3,143	4,712	5,764	$\pm 0,644$
$\Delta\Omega_{\text{Ca}}$ (MCM)	-1,564	-0,907	-0,567	$\pm 0,156$
Ω_{Ca} preind (TrOCA)	3,307	4,868	5,816	$\pm 0,639$
$\Delta\Omega_{\text{Ca}}$ (TrOCA)	-1,644	-1,063	-0,722	$\pm 0,149$
Ω_{Ar} preind (MCM)	2,087	3,051	3,718	$\pm 0,394$
$\Delta\Omega_{\text{Ar}}$ (MCM)	-1,008	-0,587	-0,376	$\pm 0,097$
Ω_{Ar} preind (TrOCA)	2,197	3,152	3,747	$\pm 0,39$
$\Delta\Omega_{\text{Ar}}$ (TrOCA)	-1,06	-0,688	-0,479	$\pm 0,091$
Etudes antérieures (Mer Méditerranée)				
$\Delta\text{pH}_{2001}^{\text{TrOCA}}$ (Touratier et Goyet, 2011)	-0,05	-	0,14	-
$\Delta\text{pH}_{2001}^{\text{Model}}$ (Palmiéri <i>et al.</i> , 2015)	-0,06	-	-0,005	-
$\Delta\text{pH}_{2008}^{\text{TrOCA}}$ (Touratier <i>et al.</i> , 2012)	-0,148	-	-0,061	-
$\Delta\text{pH}_{2013}^{\text{TrOCA}}$ (Hassoun <i>et al.</i> , 2015a)	-0,156	-	-0,055	-

La Figure 42 illustre la distribution du ΔpH sur la section est-ouest de la campagne SOMBA. Les variations de pH sont très corrélées avec la distribution du C^{ant} . Les anciennes masses d'eau (LIWs) sont caractérisées par le degré d'acidification le plus faible, alors que les nouvelles sont les plus riches en C^{ant} et sont, de ce fait, les plus acidifiées. Le tourbillon anticyclonique qui se situe à 6° E est caractérisé par une acidification entre -0,13 unité de pH (MCM) et -0,16 unité de pH (TrOCA). Il est difficile de conclure sur l'évolution de l'acidification en se basant sur une comparaison de nos résultats avec la littérature (Hassoun *et al.*, 2015a; Touratier *et al.*, 2012; Touratier et Goyet, 2011) (Tableau 19).

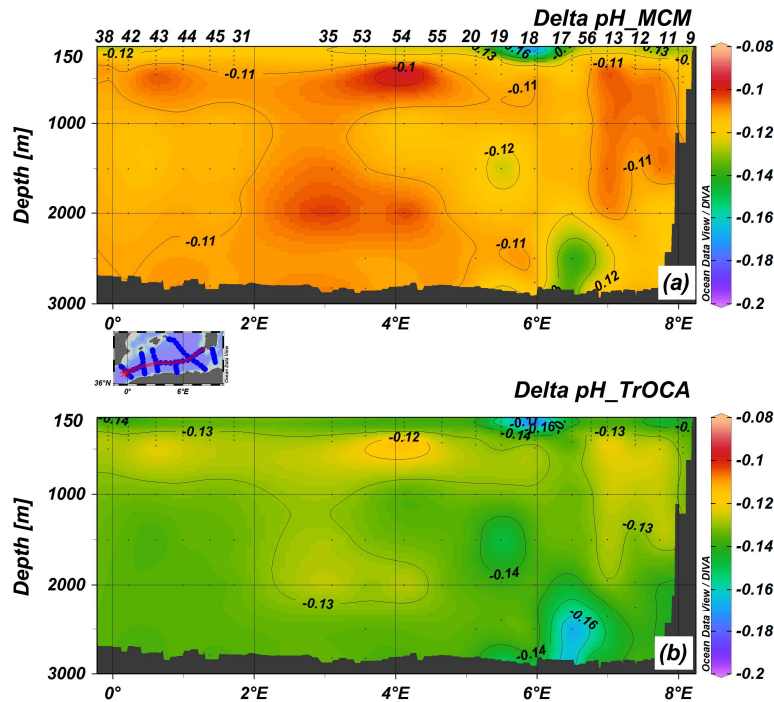


Figure 42: Variation de pH entre la période préindustrielle et 2014 sur la section est-ouest de la campagne SOMBA en utilisant les deux méthodes de calcul du C^{ant} : (a) MCM et (b) TrOCA

En effet, malgré le fait que toutes les estimations ont été réalisées sur la base de la méthode TrOCA, ces dernières ont considéré la Méditerranée dans son intégralité, alors que l'étude actuelle se focalise exclusivement sur le bassin Algérien. Le degré maximale d'acidification a augmenté de 0,034 unité de pH (de -0,156 à -0,19), ce qui est considérable pour une année seulement, sachant qu'entre la première estimation de l'acidification en 2001 (de -0,14 à -0,05 unité de pH : Touratier et Goyet, 2011) et la dernière en 2013 (de -0,156 à -0,055 unité de pH : Hassoun *et al.*, 2015a) une augmentation maximale de 0,016 unité de pH a été observée (en 12 ans). Cette augmentation des concentrations est liée aux mêmes facteurs expliquant l'augmentation du C^{ant} , cités plus haut, en raison de la corrélation positive qui existe entre ces deux paramètres.

Les variations du degré de saturation en aragonite et calcite ($\Delta\Omega_{\text{Ca}}$ et $\Delta\Omega_{\text{ar}}$) sont représentées sur le Tableau 19 et la Figure 43. Les valeurs moyennes du $\Delta\Omega_{\text{Ca}}$ et $\Delta\Omega_{\text{ar}}$ sont de -0,9 à -1,06 ± 0,15 pour la calcite et de -0,59 à -0,69 ± 0,09 pour l'aragonite. Ces résultats sont en accord avec ceux de Hassoun *et al.* (2015a). Néanmoins, malgré l'acidification importante du bassin, le

Tableau 19 montre clairement que les eaux du bassin Algérien restent sursaturées en calcite et aragonite à travers toute la colonne d'eau, avec des degrés de saturation moyens de 2,4–4,5 et 1,6–2,9, respectivement. Ces résultats sont cohérents avec les travaux d'Álvarez *et al.* (2014) et de Hassoun *et al.* (2015a) pour la Méditerranée, et avec ceux de Chen *et al.* (2006b) pour la mer de Chine Sud. Néanmoins, contrairement aux résultats d'Álvarez *et al.* (2014), la distribution verticale du degré de saturation ne montre pas un gradient longitudinal distinct vers l'est.

Dans les mers marginales où les eaux sont caractérisées par de plus faibles températures *et* alcalinités que celles de la Méditerranée, une sous-saturation des CaCO_3 peut être observée à partir de 1000 m de profondeur (e.g., Chen *et al.*, 1995). En Méditerranée occidentale, des degrés de saturation très proches de ceux observés durant la campagne SOMBA ont été reportés durant une campagne qui s'est déroulée en 1976 ($\Omega_{\text{Ca}} = 2,5$ et $\Omega_{\text{Ar}} = 1,5$) (Millero *et al.*, 1979).

Nos résultats suggèrent que la sursaturation en CaCO_3 des eaux de la Méditerranée va probablement durer pour plusieurs autres décennies, tel que proposé également par Goyet *et al.* (2016). L'augmentation du degré de saturation des eaux en CaCO_3 , causée par l'augmentation de la température des eaux, compenserait partiellement l'acidification des eaux puisque le produit de solubilité des CaCO_3 (K^*) diminue avec l'augmentation de la température causée par le réchauffement climatique. Ce phénomène est accentué en Méditerranée en raison de son statut de mer semi-fermée. Le bassin Algérien a également une bonne capacité à tamponner l'effet de l'augmentation du CO_2 sur l'état de saturation en CaCO_3 , tel qu'indiqué précédemment. De plus, d'après les résultats d'Álvarez *et al.* (2014), une éventuelle diminution de la calcification (TCO_2 augmente et AT augmente du double), va compenser la diminution du pH et de Ω mais ne va compenser que la moitié de l'augmentation du CO_2 .

Selon Yilmaz *et al.* (2008), dans le future proche, cette acidification n'affectera pas la calcification des carbonates de calcium mais plutôt la spéciation des nutriments et le régime trophique de la Méditerranée, par l'augmentation de la limitation des phosphates et de l'oligotrophie.

La distribution verticale du $\Delta\Omega_{\text{Ca}}$ et $\Delta\Omega_{\text{ar}}$ est représentée dans la Figure 43. L'impact de l'acidification des eaux est visible sur toute la colonne d'eau avec une distribution similaire pour la calcite et l'aragonite, cette dernière présentant de plus faibles variations. En fonction de la méthode utilisée pour le calcul du C^{ant} , un shift de près de 1000 m est observé entre les horizons de variation des deux formes de CaCO_3 , avec une diminution plus importante en utilisant la méthode TrOCA. A l'inverse de Hassoun *et al.* (2015a) qui ont observé un gradient vers l'est du degré de saturation des CaCO_3 , nos résultats ne montrent pas de gradient distinct. Néanmoins, l'activité à méso-échelle affecte considérablement la distribution verticale.

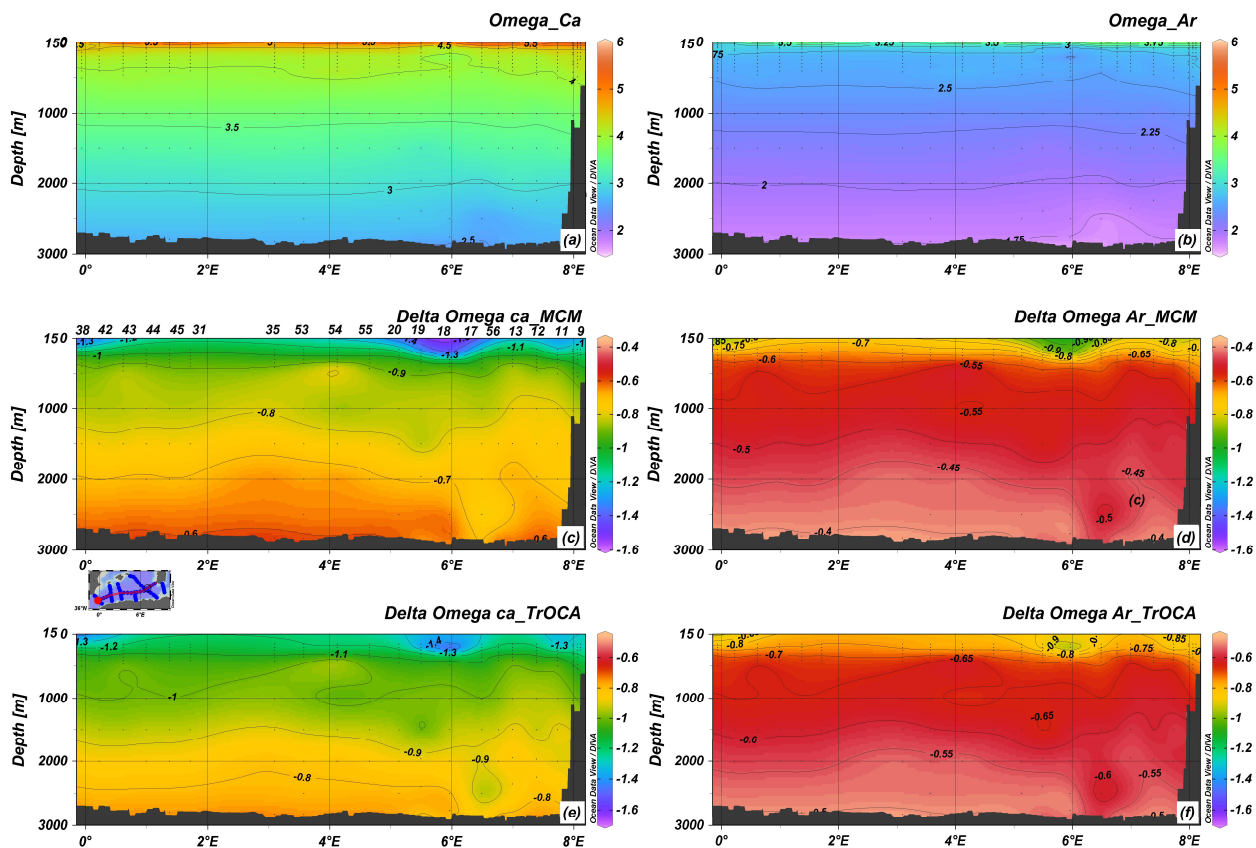
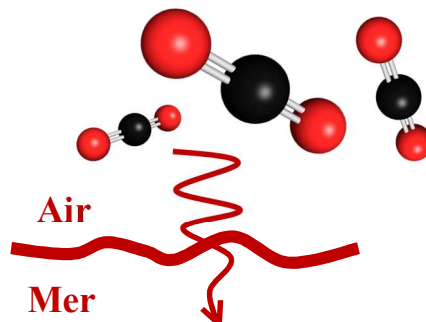


Figure 43: (a, b) Distribution verticale du degré de saturation des eaux en calcite et aragonite ; (c, d, e, f) Distribution verticale de sa variation entre la période préindustrielle et 2014 en utilisant le C^{ant} calculé par les deux méthodes (MCM et TrOCA), le long d'une section est-ouest du bassin Algérien

3.3 Partie III : Reconstitution du cycle annuel de $p\text{CO}_2$ en Méditerranée occidentale et estimation des flux air-mer de CO_2 (année 2011)

3.3.1	Situation hydrologique durant l'année 2011 (Climatologie).....	123
3.3.2	Variabilité saisonnière de l'AT et du TCO_2	126
3.3.3	Variabilité saisonnière de la $p\text{CO}_2$	131
3.3.4	Flux de CO_2 à l'interface air-mer.....	135



La troisième partie de cette thèse vise à mieux comprendre la variabilité saisonnière de $p\text{CO}_2$ de surface en reconstituant le cycle annuel des pressions partielles de CO_2 de surface de l'année 2011. Une estimation des échanges air-mer de CO_2 est également réalisée sur l'ensemble du bassin occidental de la Méditerranée.

3.3.1 Situation hydrologique durant l'année 2011 (Climatologie)

Avant d'étudier la distribution des $p\text{CO}_2$ de l'année 2011, une étude hydrologique s'avère nécessaire afin de comprendre les variations saisonnières de la température et de la salinité qui régissent beaucoup d'autres facteurs géochimiques.

La température annuelle varie de 12,7 à 30 °C, la salinité de 35,6 à 38,5. Les plus grandes variations de la température sont plutôt temporelles alors que celles de la salinité sont spatiales. Ces variations sont illustrées dans le Tableau 20 et la Figure 44.

Les maxima de température sont atteints en été dans l'ensemble du bassin occidental avec des températures plus importantes dans les sous bassins Tyrrhénien et Algérien (25 ± 2 °C et $24,3 \pm 2$ °C, respectivement). L'Alboran est le sous bassin le plus froid durant cette saison (22 ± 2 °C) en raison de la pénétration des eaux Atlantiques. Les températures commencent à baisser en automne (~ entre 20 et 22 °C) pour atteindre leur minimum en hiver. Les températures les plus basses sont enregistrées dans le sous bassin Liguro-provençal ($14,3 \pm 1$ °C), probablement en raison des deux vents froids caractéristiques de la région en cette saison (le Mistral et la Tramontane) qui sont responsables du phénomène de formation d'eaux profondes dans la Méditerranée occidentale. Le reste du bassin est caractérisé par des températures entre 15,4 °C (Algérien et Tyrrhénien) et 16,3 °C (Alboran). Les températures restent relativement froides au printemps avec une valeur moyenne de 16 °C sur tout le bassin.

Tableau 20: Valeurs moyennes des Températures, Salinités et UAO pour chaque sous bassin de la Méditerranée occidentale et pour chaque saison

Sous bassin	Saison	Température (°C)	Salinité	UAO ($\mu\text{mol/kg}$)
Alboran	Automne	20,6 \pm 2,1	36,6 \pm 0,1	-4,5 \pm 7,2
	Hiver	16,3 \pm 1,1	36,6 \pm 0,1	1,8 \pm 6,5
	Printemps	16,7 \pm 1,5	36,6 \pm 0,3	-4,6 \pm 6,8
	Été	21,8 \pm 1,8	36,5 \pm 0,1	-9,0 \pm 6,0
Algérien	Automne	22,7 \pm 2,4	37,4 \pm 0,3	-1,0 \pm 9,0
	Hiver	15,7 \pm 1,2	37,4 \pm 0,3	-2,7 \pm 6,6
	Printemps	16,6 \pm 1,6	37,3 \pm 0,2	-1,2 \pm 15,4
	Été	24,3 \pm 1,9	37,3 \pm 0,3	-5,6 \pm 9,1
Liguro-provençal	Automne	21,1 \pm 2,4	38,0 \pm 0,2	1,6 \pm 9,3
	Hiver	14,3 \pm 1,1	38,1 \pm 0,2	4,1 \pm 11,4
	Printemps	15,4 \pm 1,8	38,0 \pm 0,4	1,3 \pm 13,7
	Été	23,1 \pm 2,2	37,9 \pm 0,2	-6,2 \pm 8,4
Tyrrhénien	Automne	22,0 \pm 2,4	38,1 \pm 0,2	0,4 \pm 9,7
	Hiver	15,4 \pm 1,2	38,0 \pm 0,3	0,0 \pm 14,4
	Printemps	16,3 \pm 2,0	37,8 \pm 0,3	-3,7 \pm 12,5
	Été	24,9 \pm 2,2	37,9 \pm 0,3	-3,0 \pm 8,0

De faibles variations saisonnières sont à noter pour la salinité (de l'ordre de 0,1). Les variations spatiales dépendent de la pénétration des eaux Atlantiques moins salées et de la circulation cyclonique de surface qui caractérise le bassin. Les salinités les plus faibles sont localisées dans l'Alboran (~ 36,6), elles augmentent par la suite dans l'Algérien (37,3) 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 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.

Les concentrations de l'UAO révèlent que, d'une manière générale, les eaux de surface du bassin occidental sont proches de l'équilibre avec l'atmosphère avec une légère sursaturation en oxygène. Les sursaturations maximales sont notées en été dans tous les sous bassins (~ -5,6 à -9 $\mu\text{mol/kg}$), à l'exception du Tyrrhénien où des concentrations importantes sont aussi observées au printemps ($-3,7 \pm 12,5 \mu\text{mol/kg}$). La sursaturation persiste sur presque la totalité de l'année à part dans le bassin Liguro-provençal et en hiver dans l'Alboran, où une légère sous-saturation en oxygène est observée (~ 1,3 à 4 $\mu\text{mol/kg}$). 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 moins oxygénées (cas du sous bassin Liguro-provençal en hiver). La distribution de l'oxygène semble être affectée par l'activité à méso-échelle dans la partie Sud du bassin et par les upwellings 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.

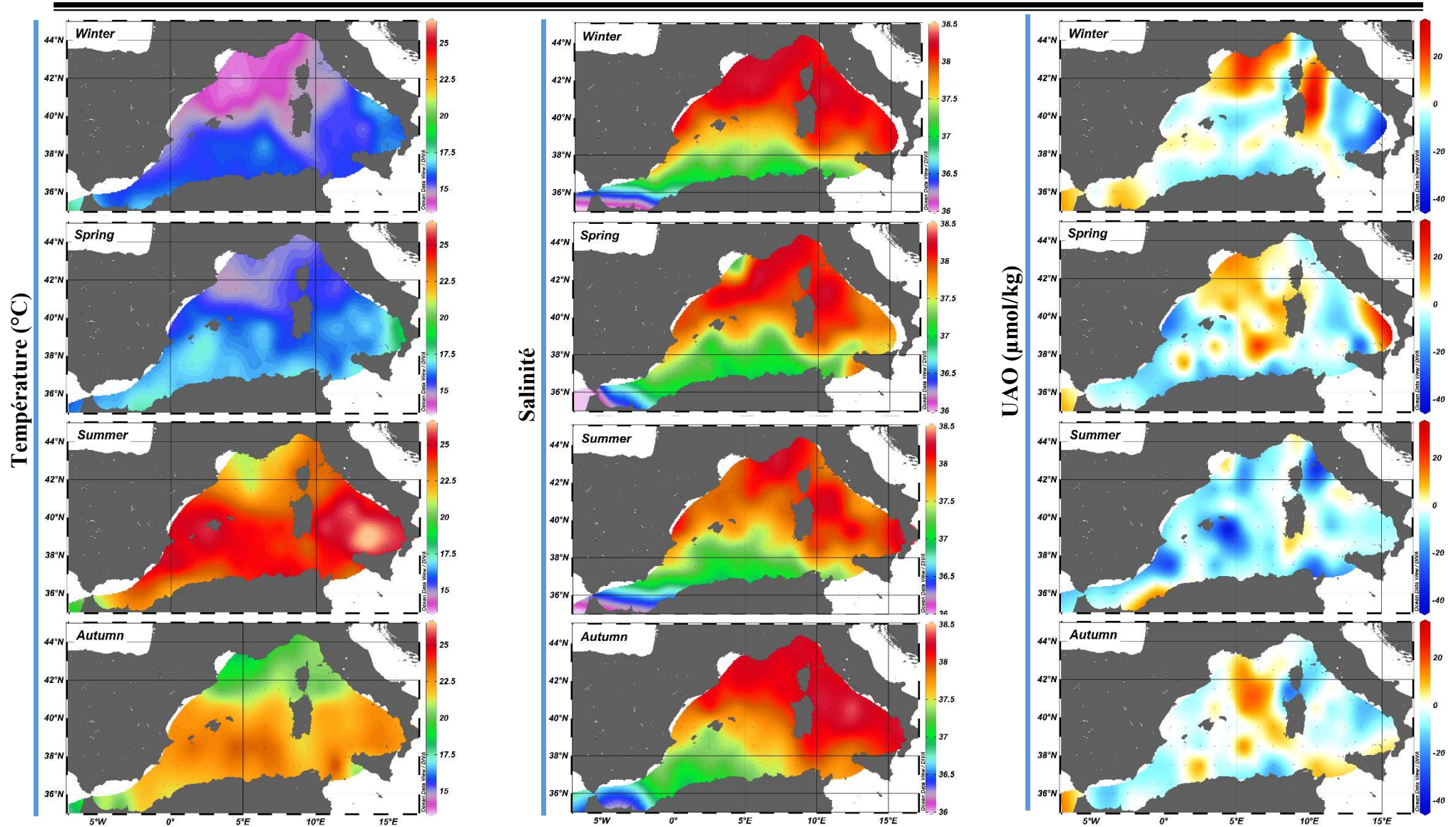


Figure 44: Climatologie saisonnière de la température, salinité et UAO durant l'année 2011

3.3.2 Variabilité saisonnière de l'AT et du TCO₂

La reconstitution des $p\text{CO}_2$ passe d'abord par la reconstitution de l'AT et du TCO₂ du bassin occidental de la Méditerranée. Ce bassin qui présente moins de dispersions, présente une très bonne corrélation entre les paramètres du système des carbonates et la température, salinité et UAO (Cossarini *et al.*, 2015).

Un constat important nécessite d'être noté : l'utilisation de la température (en plus de la salinité) pour la prévision de l'AT génère des résultats de $p\text{CO}_2$ significativement différents pouvant atteindre 200 μatm . Cet effet est différent d'un bassin à un autre : Le sous bassin Tyrrhénien est le plus affecté par l'utilisation de la température contrairement aux autres sous bassins ; Le bassin Algérien présenterait des valeurs légèrement moins importantes de $p\text{CO}_2$ si la température est considérée ($\sim 50 \mu\text{atm}$). L'effet de la température est donc important dans la prévision de l'AT, néanmoins les équations devraient être calculées à partir de données récoltées durant chaque saison afin d'avoir des résultats proches de la réalité. Dans le cas contraire, un risque de surestimation de la $p\text{CO}_2$ est possible, surtout dans le sous bassin Tyrrhénien (Températures relativement importantes).

Les distributions horizontales saisonnières de l'AT, TCO₂ et $p\text{CO}_2$ sont illustrées sur la Figure 45 et la Figure 46. D'une manière générale, l'AT et le TCO₂ présentent une faible variabilité saisonnière moyenne avec une distribution similaire à celle de la salinité. Les concentrations sont minimales en été et atteignent leur maximum durant l'automne et/ou l'hiver (upwelling des eaux denses). Ce cycle semble régi principalement par les processus physiques (cycle saisonnier de l'évaporation et du 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 TCO₂ à partir de la reminéralisation de la matière organique et la dissolution des CaCO₃. Ce phénomène étant plus marqué dans le sous bassin Liguro-provençal, siège du phénomène de formation des eaux profondes.

Les variations saisonnières moyennes de l'AT sont relativement inexistantes pour le sous bassin Alboran, probablement en raison des apports relativement constants d'eaux atlantiques. Une forte variabilité spatiale au printemps pouvant atteindre les 120 $\mu\text{mol/kg}$ est observée. Ceci peut être expliqué par les dynamiques à méso-échelle qui génèrent de fortes fluctuations dans la Méditerranée sud-ouest. La variabilité saisonnière peut atteindre les 12 $\mu\text{mol/kg}$ pour le sous bassin Algerien, 14 $\mu\text{mol/kg}$ avec une variabilité maximale au printemps pour le Liguro-provençal et 28 $\mu\text{mol/kg}$ avec des fluctuations significatives au sein d'une même saison pour le Tyrrhénien. Cette variabilité maximale est probablement due au cycle annuel de l'évaporation de ce sous bassin, caractérisé par de fortes salinités.

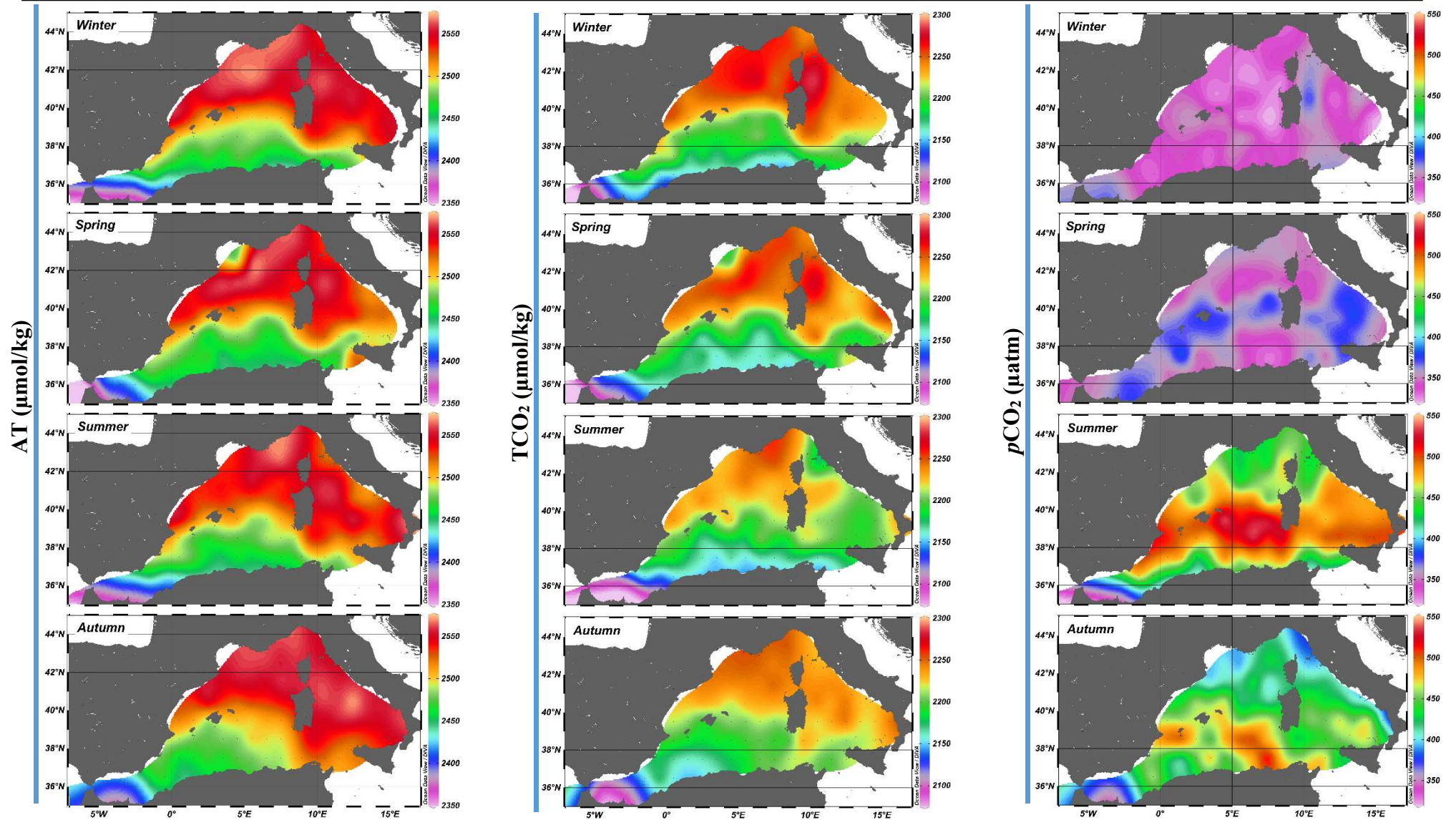


Figure 45: Reconstitution de la climatologie saisonnière de l'AT, du TCO₂ et du pCO₂ pour l'année 2011

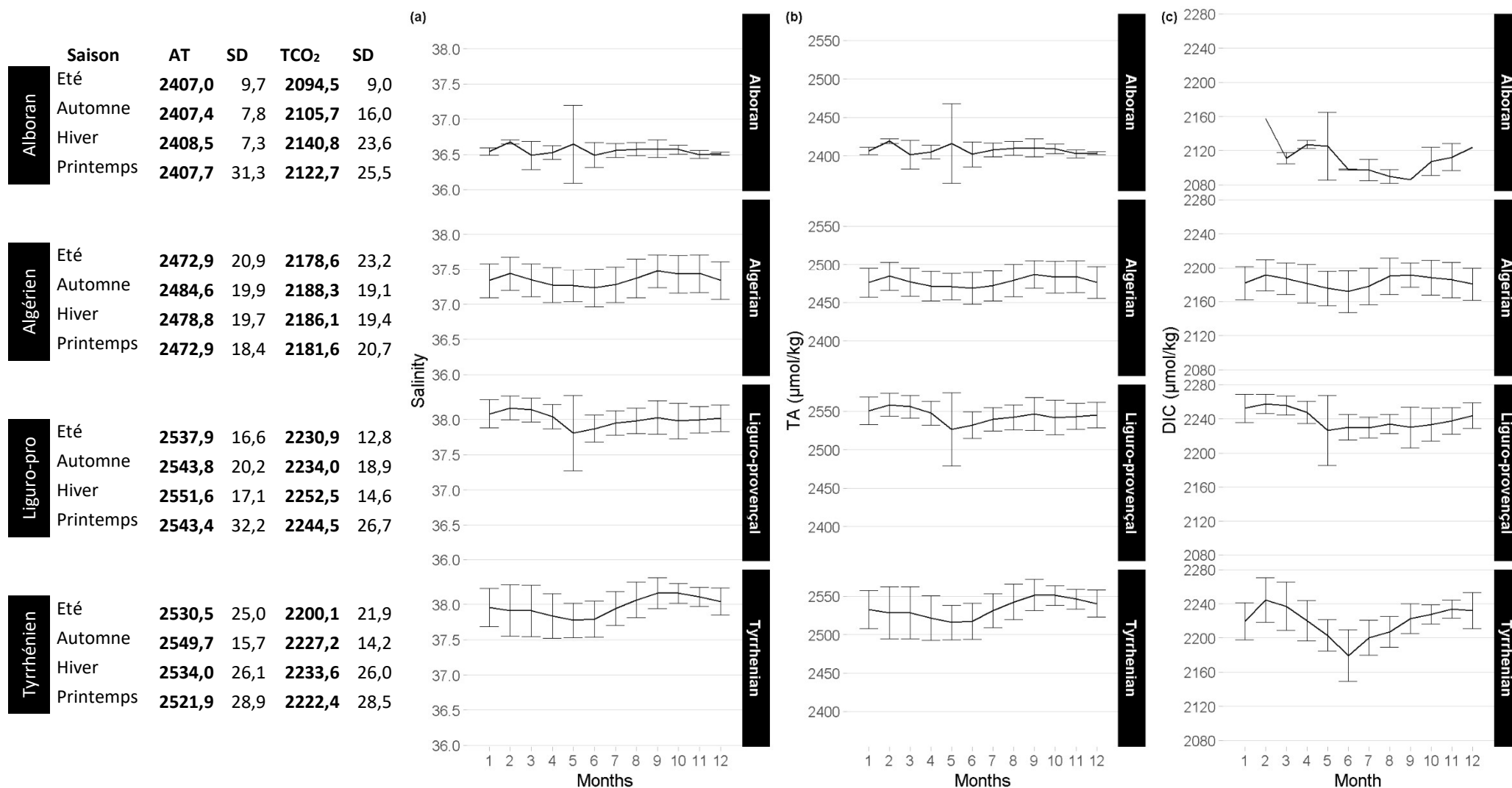


Figure 46: Variations mensuelles de (a) la salinité, (b) l'Alcalinité et (c) le TCO₂ pour les quatre sous bassins de la Méditerranée occidentale. Les barres d'erreurs correspondent aux écart-types (SD)

La comparaison de nos résultats avec ceux de la littérature révèle quelques similarités et plusieurs divergences. Cossarini *et al.* (2015), qui ont considéré la période de 1998 à 2004, décrivent un cycle saisonnier de l'AT qui varie de 10-15 $\mu\text{mol/kg}$ dans l'Alboran et les régions nord-ouest à un maximum de 50 $\mu\text{mol/kg}$ aux Baléares et des zones dans le sud-ouest et le canal de Sicile. De son côté, Gemayel *et al.* (2015), qui ont utilisé une méthode similaire à la nôtre et qui ont considéré la période de 1998 à 2013, observent des variations maximales pouvant atteindre les 80 $\mu\text{mol/kg}$ dans l'Alboran. Selon les mêmes auteurs, les maxima d'AT dans le sous bassin Algérien sont observés en été (et non pas en automne) en raison des upwellings qui s'y produisent. Il est important de noter toutefois que notre estimation de l'AT ne prend pas en considération l'effet de la biologie. Selon Cossarini *et al.* (2015), même si la contribution physique à la variabilité de l'AT est 5 à 8 fois plus importante que la biologique, cette dernière contribue significativement à la variabilité annuelle en augmentant l'AT durant la période hiver-printemps. L'impact biologique le plus important est noté dans la Méditerranée nord-ouest et décroît vers l'est en suivant le gradient trophique de la Méditerranée.

La variabilité saisonnière est légèrement plus significative pour le TCO_2 avec en moyenne 45, 10, 22 et 34 $\mu\text{mol/kg}$ 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 synthétique variable (Aït-Ameur et Goyet, 2006; Huertas *et al.*, 2009; Malanotte-Rizzoli *et al.*, 2014). La plus grande variabilité du TCO_2 par rapport à l'AT, également observée par Gemayel *et al.* (2015), peut être expliquée par une réponse plus forte du TCO_2 aux processus biologiques (Takahashi *et al.*, 1993). Afin de confirmer cela, le Tableau 21 reprend l'importance relative des variables utilisées pour la prédiction des concentrations de TCO_2 . La contribution physique dans la variabilité de ce paramètre l'emporte clairement sur la contribution biologique avec une moyenne de 84 % et 16 %, respectivement.

Tableau 21 : Importance relative des variables utilisées dans l'explication de la variabilité du TCO_2

Sous bassin	Contribution de la Physique		Contribution de la Biologie
	Salinité	Température	UAO
Alboran	46 %	38,2 %	15,8 %
	Total : 84,2 %		
Algérien	63,4 %	12,6 %	24 %
	Total : 76 %		
Liguro-provençal	48,4 %	32,3 %	19,3 %
	Total : 80,7 %		
Tyrrhénien	51,8 %	42,1 %	6,1 %
	Total : 93,9 %		

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). Le sous bassin Tyrrhénien présente la contribution biologique la moins importante (6 %) alors que l'Algérien présente un taux maximal de 24 %, suivi du Liguro-provençal (19 %) et de l'Alboran (16 %). Selon D'Ortenzio *et al.* (2008), la contribution biologique équivaut à l'importance de celle des

échanges air-mer et représente 40 %. La contribution de la température semble très importante également, principalement pour le sous bassin Tyrrhénien (42 %) et à moindre degré pour l'Alboran (38 %) et le Liguro-provençal (32%).

La Figure 47 montre les concentrations mensuelles de chlorophylle pour les quatre sous bassins étudiés durant l'année 2011. Les données sont issues du capteur MODIS (Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer) et distribuées par la NASA (National Aeronautics and Space Administration) via la plateforme GIOVANNI. Les concentrations maximales sont observées en automne et en hiver (entre octobre et mars) avec un pic pouvant dépasser les 1 mg/m^3 dans l'Alboran. Le sous bassin Tyrrhénien présente, quant-à-lui, les plus faibles concentrations avec moins de $0,5 \text{ mg/m}^3$. Ces constats peuvent expliquer les différentes contributions biologiques des sous bassins de la Méditerranée occidentale.

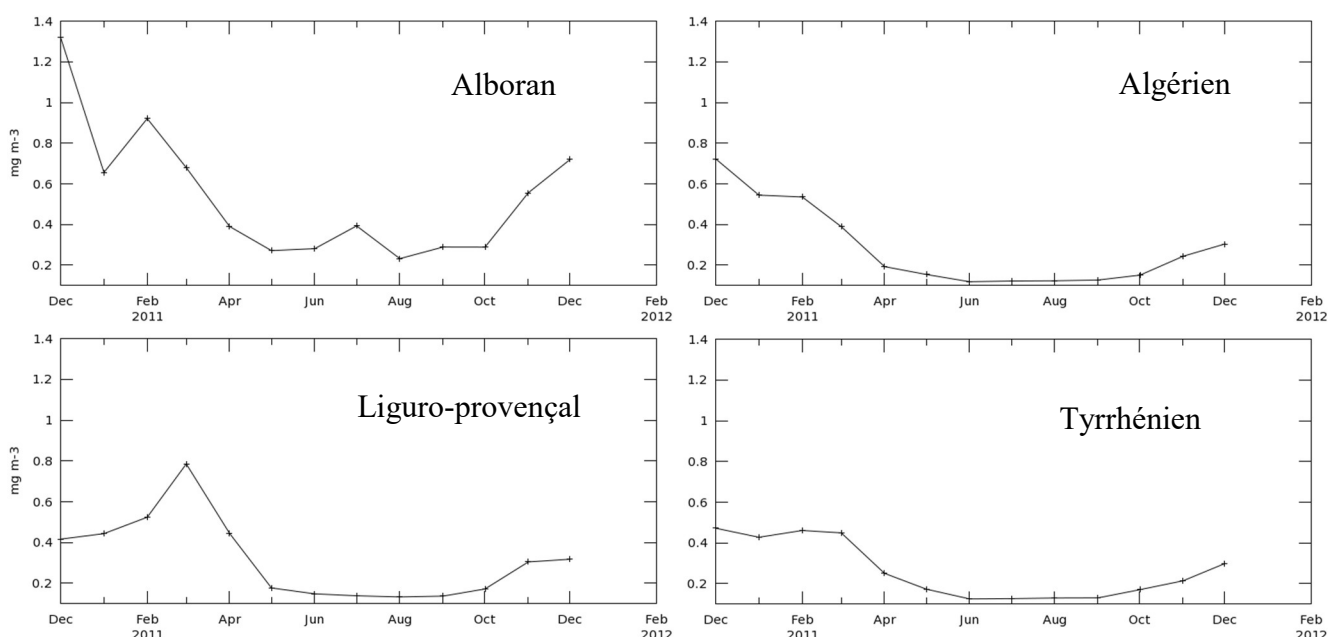


Figure 47: Variations mensuelles des concentrations de chlorophylle pour les quatre sous bassins de la Méditerranée occidentale pour l'année 2011. Graphes générés par l'outil GIOVANNI de la NASA (Earthdata) : moyennes mensuelles avec une résolution de 4 km (MODIS-Aqua MODISA_L3m_CHL v2018) (<https://giovanni.gsfc.nasa.gov/giovanni/>)

La variabilité spatiale, quant-à-elle, est assez prononcée : les eaux atlantiques sont caractérisées par de faibles concentrations (sous bassin Alboran et Algérien). Ces eaux deviennent plus concentrées à l'est et au nord du bassin en gagnant en salinité (sous bassins Tyrrhénien et Liguro-provençal). Ces gradients croissants vers l'est et le nord du bassin, fortement affectés par la circulation thermohaline, ont été rapportés par plusieurs auteurs qui se sont basés sur différentes méthodologies (Álvarez *et al.*, 2014; Cossarini *et al.*, 2015; Schneider *et al.*, 2007; Touratier et Goyet, 2011). A l'échelle du bassin, les effets de l'évaporation et des eaux atlantiques sont donc les principaux régisseurs de la dynamique spatiale de l'alcalinité. Les concentrations moyennes de l'AT sont de 2408 ± 18 , 2477 ± 20 , 2534 ± 26 , $2544 \pm 23 \text{ } \mu\text{mol/kg}$ pour l'Alboran, l'Algérien, le Tyrrhénien et le Liguro-provençal, respectivement. Pour le TCO_2 , les concentrations sont de 2111 ± 23 , 2184 ± 21 , 2221 ± 21 , $2241 \pm 26 \text{ } \mu\text{mol/kg}$ pour l'Alboran,

l'Algerian, le Tyrrhénien et le Liguro-provençal, respectivement. Ces résultats sont dans la même gamme que ceux trouvés par d'autres auteurs sur la même zone (Cossarini *et al.*, 2015; Gemayel *et al.*, 2015; Lovato et Vichi, 2015).

Localement, une diminution de l'AT et du TCO₂ est observée dans le Golfe du Lion au printemps (2480 et 2200 µmol/kg, respectivement), probablement en raison des apports du Rhône dont l'effet reste confiné à cette zone (Cossarini *et al.*, 2015; Gemayel *et al.*, 2015). En mai 2011, le Rhône a subi une baisse considérable de son débit et a été marqué par un des plus importants étiages de cette rivière suite à des déficits de neige et de précipitations (BRLi, 2014).

3.3.3 Variabilité saisonnière de la pCO₂

La pCO₂ est caractérisée par un cycle saisonnier très marqué (différence de ~ 150 µatm) (Figure 48.a) avec un minimum en hiver (343,8 ± 14,6 µatm) et un maximum en été (469,4 ± 41,6 µatm). 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 occidentale est un puits de CO₂ en hiver et au printemps (entre novembre et mai) ($\Delta pCO_2 \sim 40$ µatm) et devient une source importante le reste de l'année (en été et en automne) avec un pic au mois d'aout ($\Delta pCO_2 \sim 100$ µatm). D'après la Figure 49, ces fluctuations sont la conséquence directe de l'effet thermique qui est illustré par la très bonne corrélation entre le cycle annuel de la température de surface et celui du CO₂ (e.g., D'Ortenzio *et al.*, 2008; Louanchi *et al.*, 2009). Une normalisation des valeurs de pCO₂ selon une température de 13°C (Figure 48.b) montre que l'effet thermodynamique est compensé par d'autres processus moins dominants (biologie et mélange) (Bégovic et Copin-Montégut, 2002).

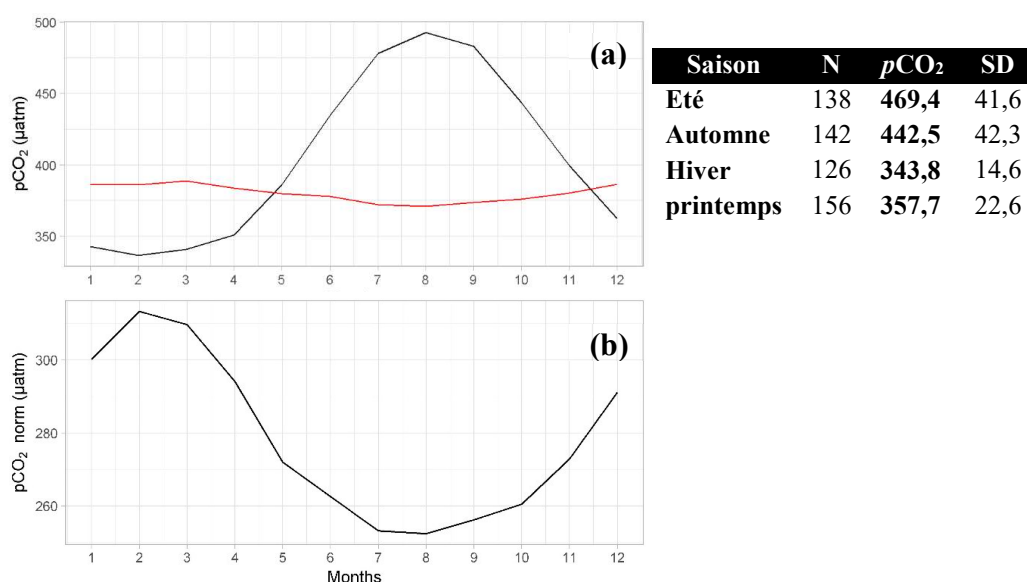


Figure 48: (a) Variations mensuelles et saisonnières de pCO₂ en Méditerranée occidentale durant l'année 2011. Le trait en rouge correspond aux concentrations atmosphériques. (b) La pCO₂ normalisée à une température de 13°C

Une revue de la littérature indique que certains auteurs ont observé que la mer est un puits de CO₂ de l'automne au début du printemps et une source durant le reste de l'année (Bégovic et Copin-Montégut, 2002). D'Ortenzio *et al.* (2008) a mis l'accent sur la stabilité interannuelle qui existait concernant la période à laquelle la couche de surface océanique passe d'un puits de carbone à une source (Février-Mars). Le deuxième changement se produit en Septembre. Cette différence par rapport au résultat de la présente étude peut être expliquée par un éventuel changement survenu ces dernières années. En effet, nos résultats sont assez proches de ceux mesurés au nord-ouest de la Méditerranée entre 2013 et 2015 (Merlivat *et al.*, 2018).

Les $p\text{CO}_2$ moyennes présentent les valeurs les plus importantes dans les sous bassins Algérien et Tyrrhénien (415 ± 72 , 405 ± 59 μatm , respectivement) puis viennent les sous bassins Liguro-provençal et Alboran (395 ± 54 et 372 ± 21 μatm , respectivement) (Figure 49). La Figure 45, qui représente la distribution horizontale des $p\text{CO}_2$, montre que la $p\text{CO}_2$ ne dépasse jamais le seuil des 400 μatm tout au long de l'année dans le sous bassin Alboran. 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 ; Ces les zones les plus chaudes (Figure 44). Le gradient croissant et permanent d'ouest en est, observé par plusieurs auteurs (D'Ortenzio *et al.*, 2008; Gemayel, 2015; Taillandier *et al.*, 2012), est présent mais moins marqué dans notre étude.

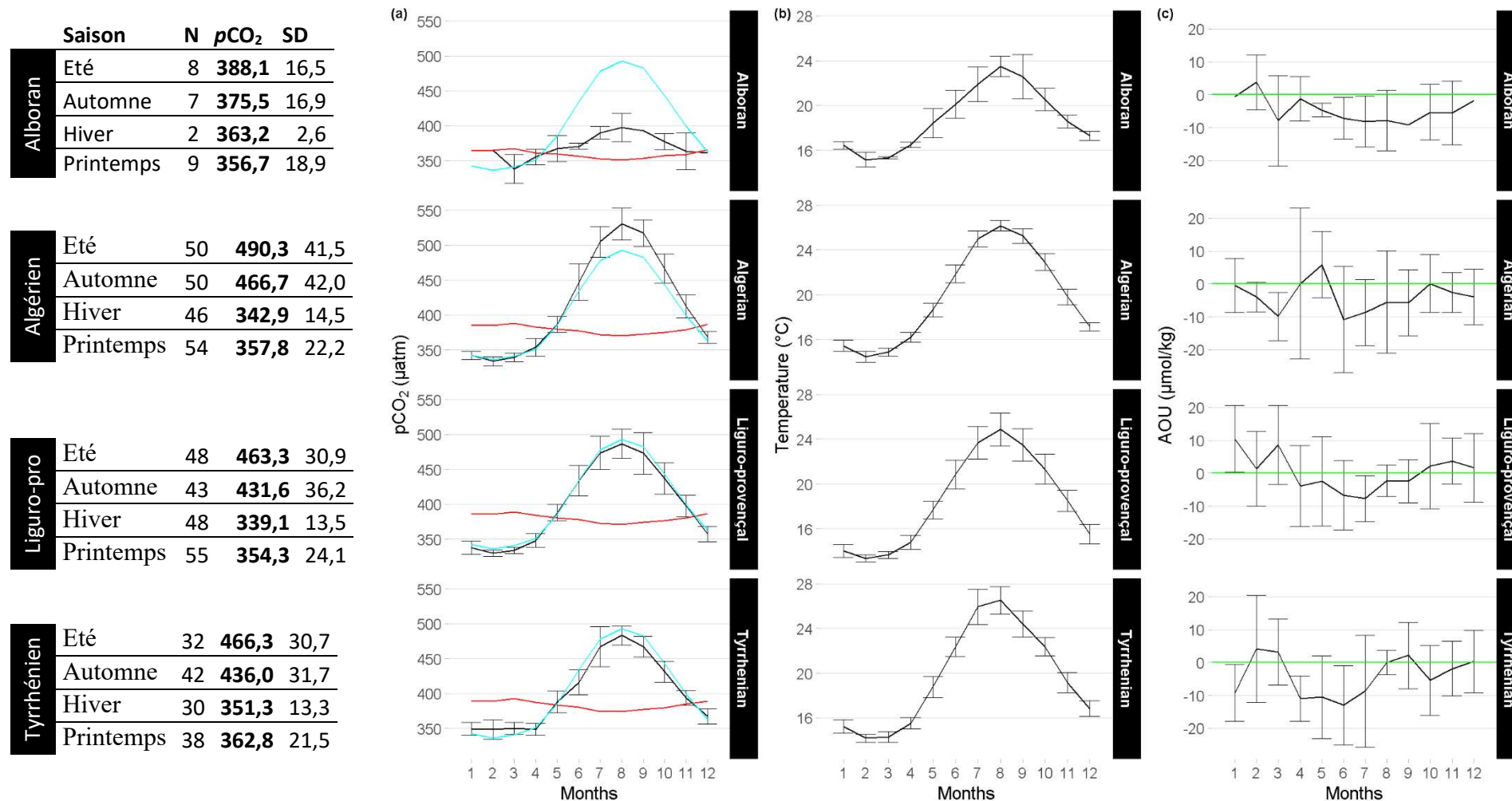


Figure 49: Variations mensuelles des (a) $p\text{CO}_2$, (b) température et (c) UAO pour les quatre sous-bassins de la Méditerranée occidentale. Le trait rouge correspond à la $p\text{CO}_2$ atmosphérique ; le bleu à la $p\text{CO}_2$ moyenne de la Méditerranée occidentale ; le vert à la saturation en oxygène. Les barres d'erreurs correspondent aux écart-types (SD)

Une étude de corrélation entre les paramètres étudiés du système des carbonates et les paramètres du milieu (Figure 50) confirme l'influence prépondérante de la température ($R=0,96$). En considérant les deux paramètres température et vent, une étude des contributions relatives suggère que ces deux paramètres contribueraient à 72,6 % et de 27,4 %, respectivement, de la variabilité de pCO_2 . La pCO_2 de l'Alboran semble affectée, en plus de la température, par la salinité (et donc l'AT) et présente une faible corrélation négative avec la vitesse du vent. La variabilité observée de pCO_2 est donc liée aux apports des eaux atlantiques et au régime de vent de la région. Le sous bassin Liguro-provençal semble, quant à lui, légèrement affecté par la salinité (donc l'AT et le TCO_2) ainsi que par l'UAO, ce qui laisse envisager une éventuelle contribution de la biologie dans la pression partielle de CO_2 : La température, qui est le principal facteur contrôlant la pCO_2 , est contrebalancée par la production biologique au printemps et par le mélange vertical en automne (Bégovic et Copin-Montégut, 2002).

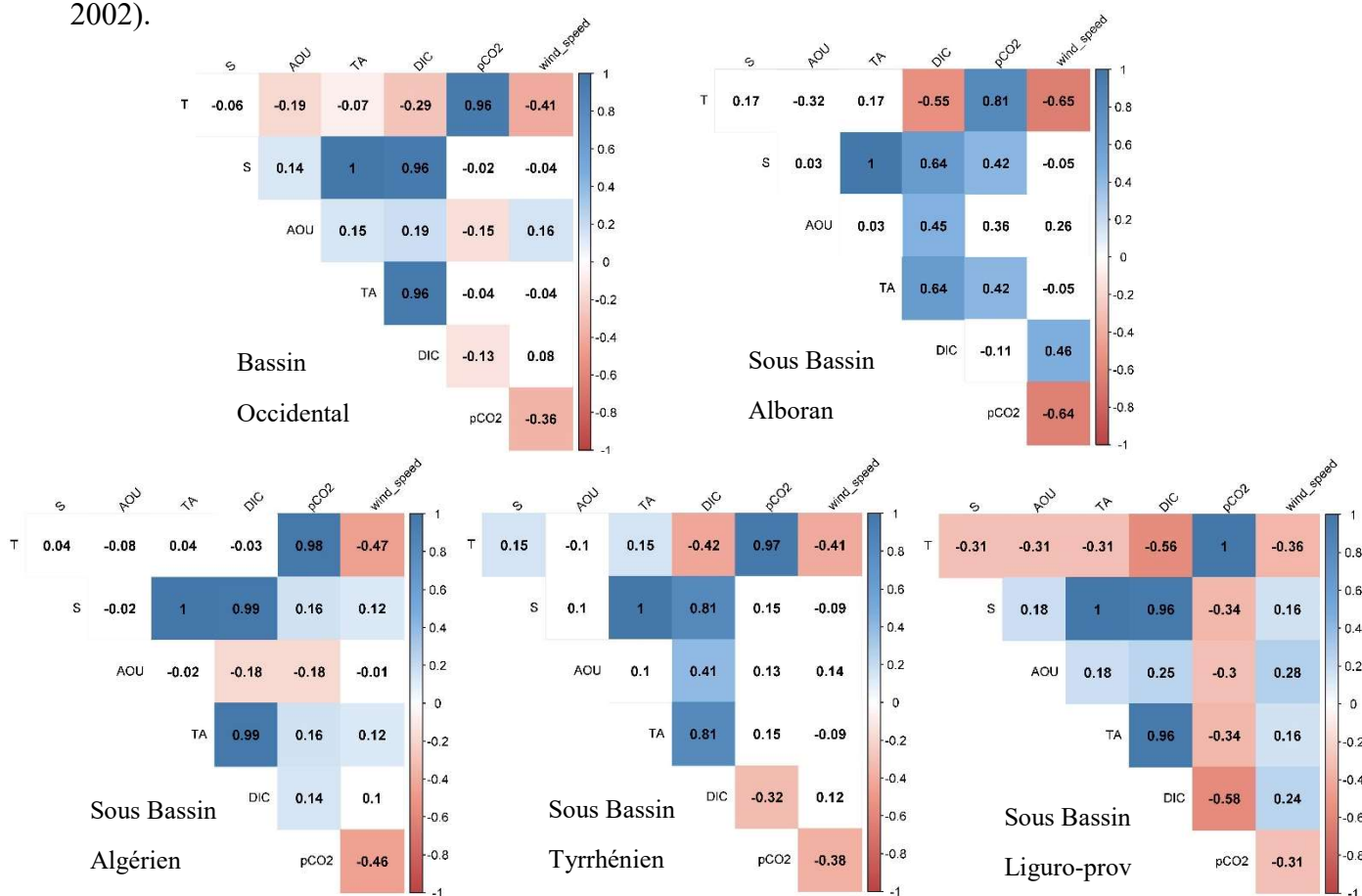


Figure 50: Matrice de corrélation entre les paramètres du système des carbonates et les paramètres physiques et biologiques du milieu

Le Tableau 22 résume les résultats de pCO_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), 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 C^{ant} 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.

Tableau 22 : Tableau synthétique des études réalisées en Méditerranée sur la $p\text{CO}_2$

Etude	Gammes de variation annuelle de $p\text{CO}_2$	Zone étudiée	Période étudiée et méthode utilisée
(Hood et Merlivat, 2001)	290–510 μatm	Med. Nord-Ouest	1995–1997 Mesures <i>in-situ</i>
(Bégovic et Copin-Montégut, 2002) et (Copin-Montégut <i>et al.</i> , 2004)	300–450 μatm	Med. Nord-Ouest	1998–2000 Mesures <i>in-situ</i>
(D’Ortenzio <i>et al.</i> , 2008)	250–500 μatm	Méditerranée	1998–2004 Données satellitaires injectées dans un modèle unidimensionnelle (1D) couplé (physique-biologie-chimie)
(Taillandier <i>et al.</i> , 2012)	300–420 μatm	Méditerranée	1979–1983 et 1998–2001 Modèle 1D couplé (physique-biologie-chimie)
(Gemayel, 2015)	340–434 μatm	Méditerranée	Mai 2013 Mesures <i>in-situ</i>
(Sisma-Ventura <i>et al.</i> , 2017)	350–560 μatm	Sous bassin Levantin	2009-2015 Calcul à partir de mesures de TCO_2 et AT
(Merlivat <i>et al.</i> , 2018)	350–550 μatm	Med. Nord-Ouest	1995–1997 et 2013–2015 Mesures <i>in-situ</i>

3.3.4 Flux de CO_2 à l’interface air-mer

Le Tableau 23 représente les moyennes des flux annuels calculés pour chaque sous bassin de la Méditerranée occidentale pour l’année 2011, en utilisant différentes équations de calcul de la vitesse de transfert de gaz. Les quatre équations testées prouvent qu’en moyenne, le bassin est une légère source de CO_2 pour l’atmosphère avec un flux sortant de $+0,85 \pm 5 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$. Le bassin Algérien représente la plus grande source ($1,55 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$), suivi du Tyrrhénien ($0,72 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$), l’Alboran ($0,62 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) puis le Liguro-provençal ($0,27 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$).

En utilisant les quatre équations de calcul de la vitesse de transfert de gaz, les résultats sont assez proches en considérant les différents sous bassins et les quatre saisons de l’année (Tableau 23 et Tableau 24).

Tableau 23 : Moyennes du flux air-mer de CO₂ (mmol.m⁻².j⁻¹) selon les différentes formules utilisées pour le calcul de la vitesse de transfert de gaz

	(Wanninkhof, 2014)	(Wanninkhof <i>et al.</i> , 2009)	(Sweeney <i>et al.</i> , 2007)	(Ho <i>et al.</i> , 2011)
Alboran	0,59 ±1,87	0,60 ±1,73	0,64 ±2,01	0,68 ±2,13
Algérien	1,52 ±4,65	1,31 ±4,33	1,63 ±5,00	1,73 ±5,30
Liguro-provençal	0,29 ±4,49	0,15 ±4,22	0,31 ±4,83	0,33 ±5,11
Tyrrhénien	0,70 ±3,05	0,62 ±3,00	0,75 ±3,28	0,80 ±3,47
Bassin occidental	0,84 ±4,17	0,70 ±3,93	0,91 ±4,49	0,96 ±4,75

Le sous bassin Alboran est celui qui présente les résultats les plus homogènes. Il est important de noter que l'utilisation de la formule cubique de Wanninkhof *et al.* (2009), qui prend en considération l'existence de flux en absence de vent, n'augmente pas l'estimation des flux de CO₂. De même, les relations développées pour des régimes de vent importants (Ho *et al.*, 2011; Sweeney *et al.*, 2007) ne se détachent pas des autres relations et ce, même en hiver et au printemps, périodes durant lesquelles la Méditerranée occidentale enregistre les vents les plus forts. Cette similarité dans les résultats est due aux vitesses de vent relativement moyennes enregistrées durant l'année 2011 (2,2–10,8 m/s) et qui entrent dans la gamme considérée pour le développement de toutes les formules d'estimation du paramètre K.

Tableau 24: Moyennes du flux air-mer de CO₂ (mmol.m⁻².j⁻¹) par saison et par bassin selon les différentes formules utilisées pour le calcul de la vitesse de transfert de gaz

Saison	Bassin	(Wanninkhof, 2014)	(Wanninkhof <i>et al.</i> , 2009)	(Sweeney <i>et al.</i> , 2007)	(Ho <i>et al.</i> , 2011)
Automne	Alboran	1,67 ±0,79	1,52 ±0,69	1,80 ±0,86	1,90 ±0,91
	Algérien	5,66 ±2,09	5,07 ±1,77	6,09 ±2,25	6,45 ±2,39
	Liguro-provençal	3,42 ±1,87	3,20 ±1,67	3,68 ±2,01	3,90 ±2,13
	Tyrrhénien	2,97 ±1,79	2,80 ±1,55	3,20 ±1,93	3,39 ±2,04
	Bassin occidental	4,01 ±2,28	3,67 ±1,96	4,31 ±2,45	4,57 ±2,59
Hiver	Alboran	-0,21 ±0,21	-0,20 ±0,20	-0,22 ±0,22	-0,23 ±0,23
	Algérien	-2,94 ±1,35	-2,99 ±1,30	-3,17 ±1,45	-3,36 ±1,54
	Liguro-provençal	-4,57 ±2,61	-4,48 ±2,34	-4,92 ±2,80	-5,21 ±2,97
	Tyrrhénien	-2,38 ±0,81	-2,53 ±0,78	-2,56 ±0,87	-2,71 ±0,93
	Bassin occidental	-3,39 ±2,09	-3,40 ±1,91	-3,64 ±2,25	-3,86 ±2,38
Printemps	Alboran	-0,87 ±2,36	-0,82 ±2,14	-0,94 ±2,54	-1,00 ±2,69
	Algérien	-2,30 ±2,52	-2,22 ±2,36	-2,48 ±2,71	-2,62 ±2,87
	Liguro-provençal	-1,97 ±2,09	-2,10 ±2,10	-2,12 ±2,25	-2,24 ±2,39
	Tyrrhénien	-1,70 ±1,74	-1,80 ±1,73	-1,83 ±1,87	-1,94 ±1,98
	Bassin occidental	-1,96 ±2,20	-2,00 ±2,12	-2,11 ±2,36	-2,24 ±2,50
Eté	Alboran	1,46 ±0,97	1,51 ±0,87	1,57 ±1,05	1,66 ±1,11
	Algérien	5,60 ±2,35	5,32 ±1,91	6,03 ±2,53	6,39 ±2,68
	Liguro-provençal	4,93 ±2,58	4,61 ±1,89	5,30 ±2,78	5,62 ±2,94
	Tyrrhénien	3,45 ±1,65	3,59 ±1,17	3,71 ±1,78	3,93 ±1,88
	Bassin occidental	4,63 ±2,49	4,45 ±1,96	4,98 ±2,68	5,27 ±2,84

Etant donné la similarité des résultats pour les équations testées ainsi que les valeurs moyennes données par l'équation de Wanninkhof (2014), ce sont les résultats de cette dernière qui vont être représentés dans la suite de ce travail. Il est important de noter néanmoins que selon Wanninkhof *et al.* (2009), les deux principales sources d'erreur dans l'estimation de K avec les relations qui existent sont :

- Les données de vents utilisés, ce qui équivaut à un biais dans le calcul des flux globaux de CO₂ de 43 % pour les relations quadratiques et 71 % pour les relations cubiques. De plus, la distribution spatiale des climatologies de vent n'est pas consistante d'une base de données à une autre.
- La bonne application de l'équation de calcul du K en fonction des vents (instantanés ou moyennés).

L'étude du cycle saisonnier des flux de CO₂ (Figure 51 et Figure 52) confirme que la Méditerranée est un puits de CO₂ en hiver et au printemps (-3,39 et -1,96 ±2 mmol.m⁻².j⁻¹, respectivement) et devient une source en été et à l'automne (+4,63 et +4,01 ±2 mmol.m⁻².j⁻¹, respectivement). Ce cycle est intimement lié à celui du ΔpCO₂ et de la solubilité du CO₂ qui elle-même dépend de la température.

Ces constats correspondent aux résultats obtenus par Gemayel (2015) pour mai 2013 en utilisant des résultats *in-situ*. Les vitesses de vent présentent des tendances inverses avec des vents importants en hiver et au printemps. Les cartes des distributions spatiales des flux montrent que le puits le plus important de carbone se situe en face du Golfe du Lion (sous bassin Liguro-provençal) durant l'hiver, c'est-à-dire dans la zone de formation d'eaux profondes de la Méditerranée occidentale (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 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 CO₂ se situent à l'ouest du bassin alors qu'elles se concentrent dans le sous bassin Algérien durant l'automne. De son côté, le sous bassin Alboran reste proche de l'équilibre tout au long de l'année.

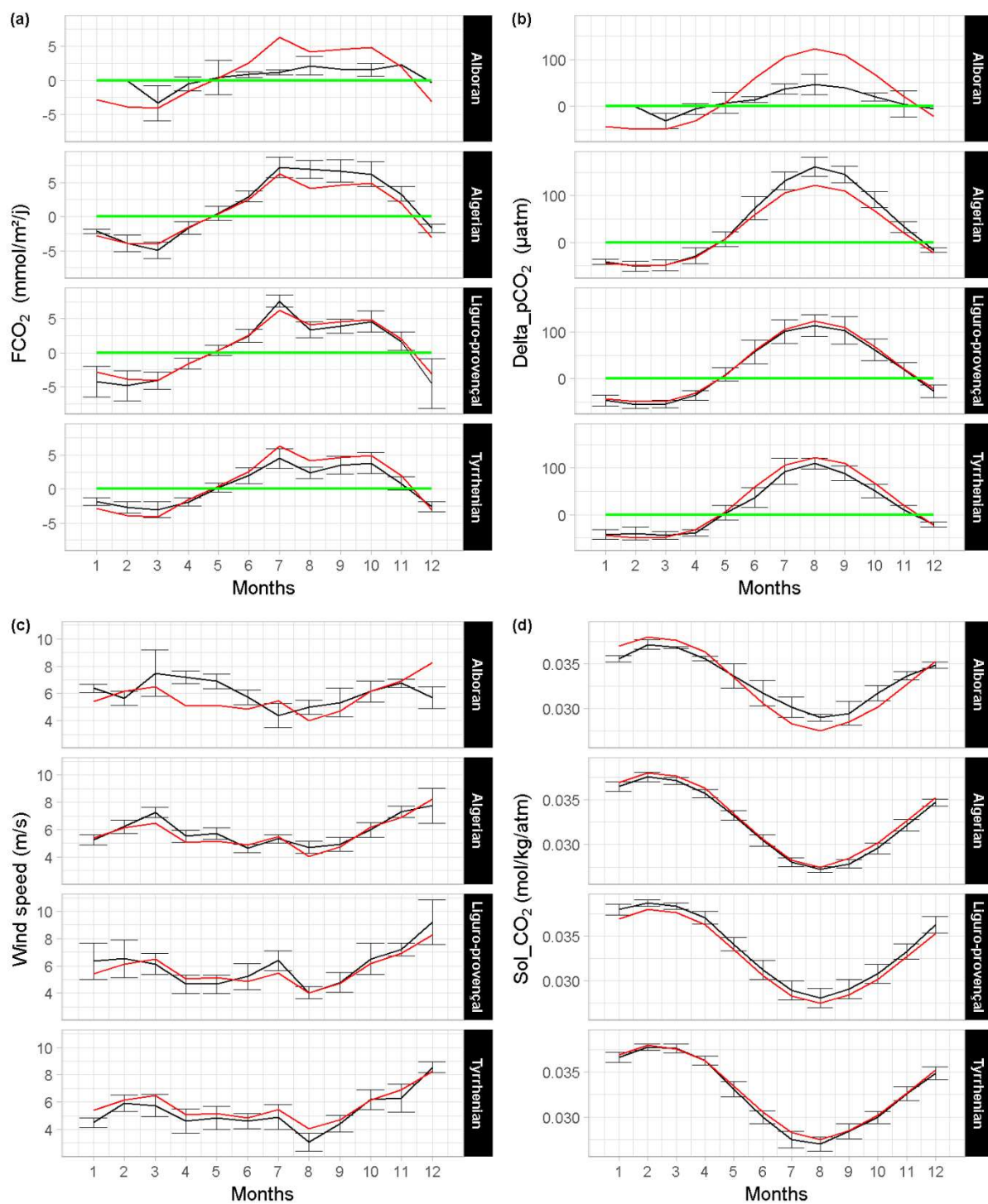


Figure 51: Variations mensuelles (a) du flux de CO_2 , (b) de $\Delta p\text{CO}_2$, (c) des vitesses de vent et (d) de la solubilité du CO_2 pour les quatre sous bassins étudiés. Le trait rouge correspond au profil moyen du bassin occidental. Le trait vert correspond à l'état l'équilibre avec l'atmosphère

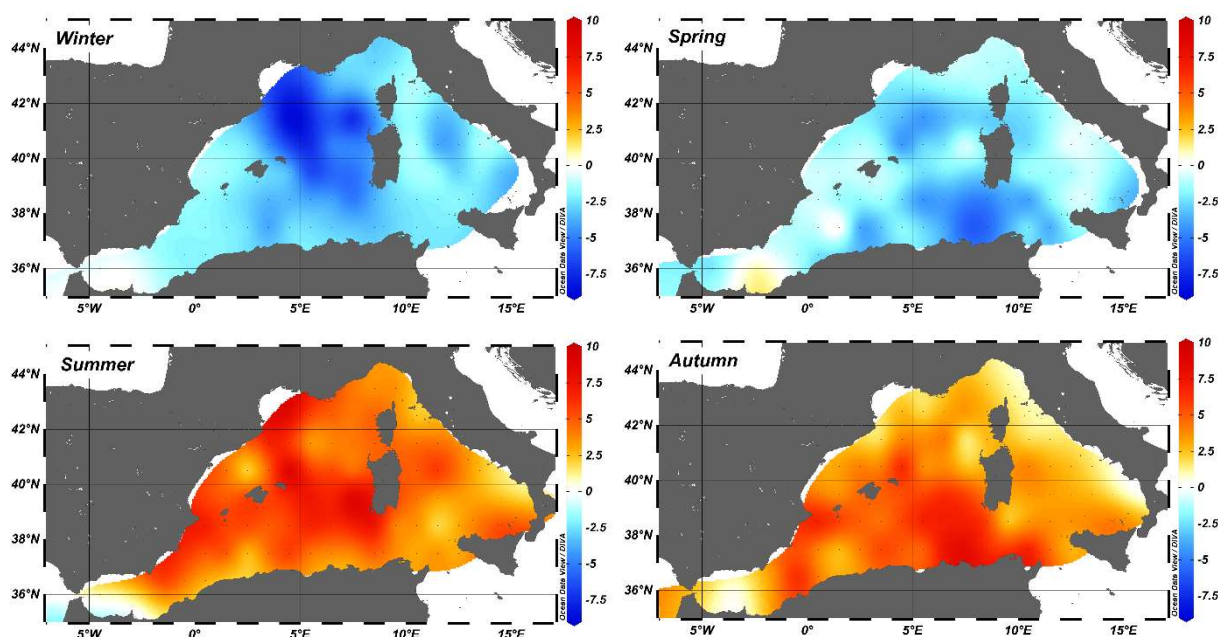


Figure 52: Distribution des flux saisonniers du CO₂ à l'interface air-mer durant l'année 2011

Afin de confirmer ces constats, le Tableau 25 représente les corrélations entre les flux de CO₂ et les paramètres du milieu, en fonction des saisons et des bassins. Les deux principaux facteurs régissant les flux sont la température et le $\Delta p\text{CO}_2$ ($R \sim 0,9$). La vitesse du vent vient en deuxième position avec une corrélation négative. En dernière position, la biologie et la salinité présentent un effet négligeable qui devient légèrement plus important dans certaines conditions.

Tableau 25: Corrélations entre le flux de CO₂ et les paramètres du milieu en fonction des saisons et des sous bassins

	FCO ₂	T	S	UAO	$\Delta p\text{CO}_2$	Vent	Solubilité
Saisons	Printemps	0,79	-0,14	-0,11	0,91	-0,62	-0,79
	Eté	0,44	0,12	-0,03	0,67	0,59	-0,45
	Automne	0,64	-0,21	0,05	0,76	-0,03	-0,64
	Hiver	0,55	-0,39	-0,23	0,64	-0,63	-0,55
Bassin	Alboran	0,69	0,54	0,37	0,91	-0,46	-0,71
	Algérien	0,95	0,11	-0,1	0,95	-0,4	-0,95
	Liguro-prov	0,9	-0,33	-0,36	0,9	-0,31	-0,91
	Tyrrhénien	0,89	0,16	0,02	0,9	-0,21	-0,9

L'effet du facteur thermique est moins prépondérant dans le sous bassin Alboran ($R=0,7$) par rapport aux autres sous bassins qui présentent un R de 0,9. Les flux de CO₂ dans l'Alboran semblent également affectés par la salinité relativement faible des eaux atlantiques.

L'influence du facteur biologique est légèrement notable en hiver, saison caractérisée par les pics de production primaire en Méditerranée occidentale, ainsi que dans les sous bassins Alboran et Liguro-provençal. L'Alboran étant enrichi par les nutriments apportés par les eaux

atlantiques et le Liguro-provençal par le brassage vertical de ses eaux en période de faible stratification. Ces zones sont connues pour leur productivité.

La variabilité des flux liée à celle des vitesses de vent est plus marquée en hiver et au printemps, un peu moins en été et négligeables en automne. De même, les sous bassins Alboran et Algérien sont les plus affectés par la variabilité des vents. Selon Wanninkhof et Triñanes (2017) qui ont étudié l'effet des variations des vitesses de vent sur les transferts de gaz entre l'eau et l'atmosphère, les flux sortant de l'océan sont beaucoup plus influencés par des changements dans la gamme des vitesses de vents qui sont faibles à intermédiaires. Les flux entrants, quant à eux, sont impactés plutôt par des changements dans les vents forts. L'hiver et le printemps sont effectivement les saisons qui présentent les vents les plus forts de l'année et qui représentent des puits de CO₂. Malgré la présence de vents importants durant l'hiver dans le Liguro-provençal, la contribution du vent reste assez faible étant donné que les flux sont également affectés par la biologie et la salinité à parts égales. Ceci prouve la complexité des processus qui ont lieu dans cette région.

La Figure 53 représente les flux annuels moyens de CO₂ à l'interface air-mer pour l'année 2011, à travers lesquels le caractère de source domine sur l'ensemble du bassin, à l'exception de la zone qui fait face au golfe du Lion et qui est caractérisée par un flux net négatif (puits) ainsi que le sous bassin Alboran qui est très proche de l'équilibre. Le flux net de CO₂ a été estimé entre **+0,17** et **+0,24 Téra-mole C/an**.

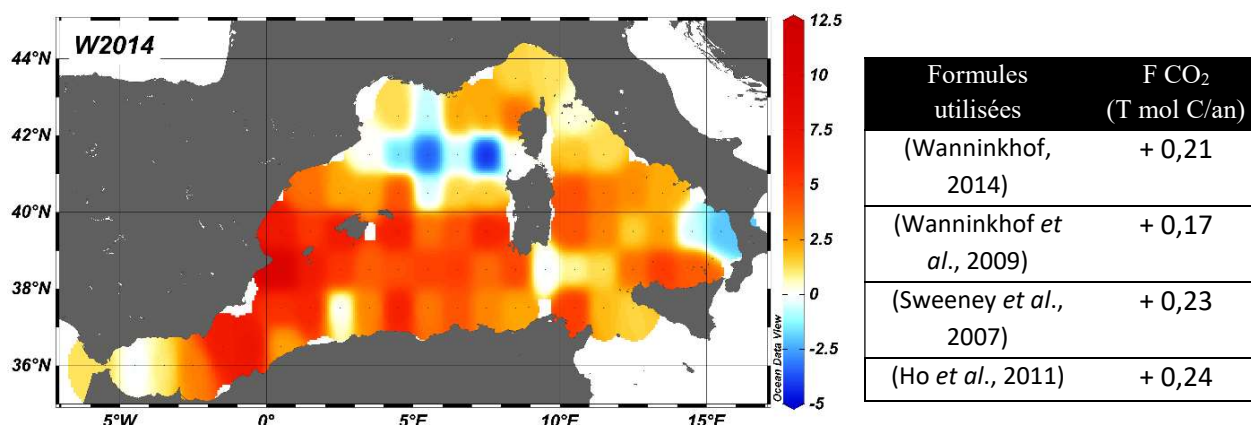


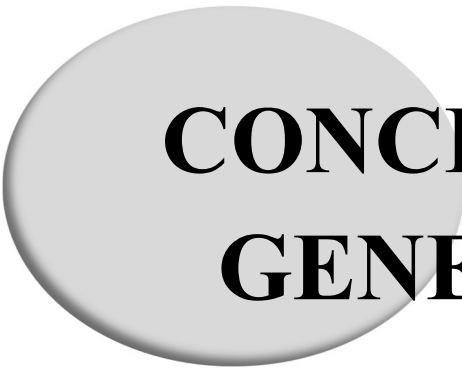
Figure 53: Flux annuels moyens de CO₂ à l'interface air-mer (année 2011) en Giga-moles C/an

Le Tableau 26 résume les résultats d'estimations antérieures du flux de CO₂ 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 CO₂. Les études ayant considérées la Méditerranée dans son ensemble montrent 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, influe beaucoup sur le caractère général de la Méditerranée. Les résultats de notre étude laissent supposer que la Méditerranée occidentale serait passée à une source de CO₂ pour l'atmosphère en 2011.

Tableau 26: Inventaire des estimations des flux nets de CO₂ en Méditerranée

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



**CONCLUSIONS
GENERALES**

Cette étude, la première à couvrir le bassin Algérien dans son intégralité, est basée sur une nouvelle base de données acquise durant l'été 2014 (campagne SOMBA). Elle vise à mieux comprendre le système des carbonates et la distribution de ses paramètres dans le bassin.

La distribution verticale du C^{ant} et de l'UAO dans le bassin Algérien est localement affectée par l'importante activité à méso-échelle du bassin Algérien. Les tourbillons anticycloniques piègent de vieilles eaux qui sont caractérisées par des concentrations relativement plus faibles de C^{ant} et plus fortes d'UAO. Néanmoins, au voisinage de ces tourbillons, des eaux riches en C^{ant} sont observées en profondeur. Ces eaux, qui ne montrent pas de signal dans la distribution de l'UAO, pourraient être expliquées par l'effet de SCVs. L'activité à méso-échelle et sous-méso-échelle semble, de ce fait, avoir une grande influence sur la séquestration du C^{ant} par l'augmentation de la ventilation du bassin.

Durant l'été 2014, les eaux de surface du bassin Algérien ont joué le rôle de source de CO_2 pour l'atmosphère ($+2,33 \pm 2 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$), à l'exception de sa partie sud-ouest qui était un puits de CO_2 en raison d'une activité biologique plus importante dans cette zone. Les vents expliquent une grande partie de la variabilité des flux (51,3 %), suivi des processus biologiques et de la température (29,5 % et 19,2 %, respectivement).

Cette étude montre également que les deux méthodes testées (MCM et TrOCA) aboutissent à des distributions et concentrations similaires de C^{ant} ($\sim 50\text{--}115 \mu\text{mol/kg}$), aux incertitudes près de chaque méthode. L'inventaire du C^{ant} séquestré par le bassin Algérien est estimé à $0,44\text{--}0,53 \pm 0,06 \text{ Pg C}$, de la période préindustrielle jusqu'à 2014. Cet inventaire est principalement conditionné par les caractéristiques intrinsèques de la Méditerranée, la bathymétrie ainsi que les processus physiques à méso-échelle (tourbillons anticycloniques) de la région. L'accumulation de ce C^{ant} , en raison de l'augmentation des concentrations atmosphériques du CO_2 et au rapide temps de renouvellement des eaux profondes entre 2005 et 2013, a causé une acidification des eaux du bassin de l'ordre de $-0,19$ à $-0,1$ unité de pH. Ceci est accompagné d'une diminution du degré de saturation des CaCO_3 de $-0,9$ à $-1,06 \pm 0,15$ pour la calcite et de $-0,59$ à $-0,69 \pm 0,09$ pour l'aragonite. Néanmoins, les eaux du bassin restent sursaturées en carbonates de calcium (calcite et aragonite). Cette tendance persistera probablement, tant que l'augmentation de la température des eaux de surface compensera partiellement cette acidification par la diminution du produit de solubilité des CaCO_3 .

Les régimes de vent relativement moyens enregistrés en Méditerranée occidentale durant l'année 2011 ainsi que la similarité des résultats obtenus pour différentes formules d'estimation de la vitesse de transfert de gaz à l'interface air-mer, suggèrent que l'utilisation de l'équation de Wanninkhof *et al.* (2014) donne des résultats satisfaisants.

La Méditerranée occidentale a joué le rôle de source de CO_2 pour l'atmosphère durant l'année 2011 avec un flux net de $+0,17$ à $+0,24 \text{ Térámole C/an}$. Les sources les plus importantes sont localisées dans les sous bassin Algérien et Tyrrhénien. Le sous bassin Liguro-provençal est un puits de CO_2 , alors que l'Alboran est proche de l'équilibre. La présente étude suggère que la Méditerranée occidentale est passée d'un puits (1980s-2000s) à une source de CO_2 en 2011.

Les principaux résultats de cette thèse sont résumés dans la Figure 54.

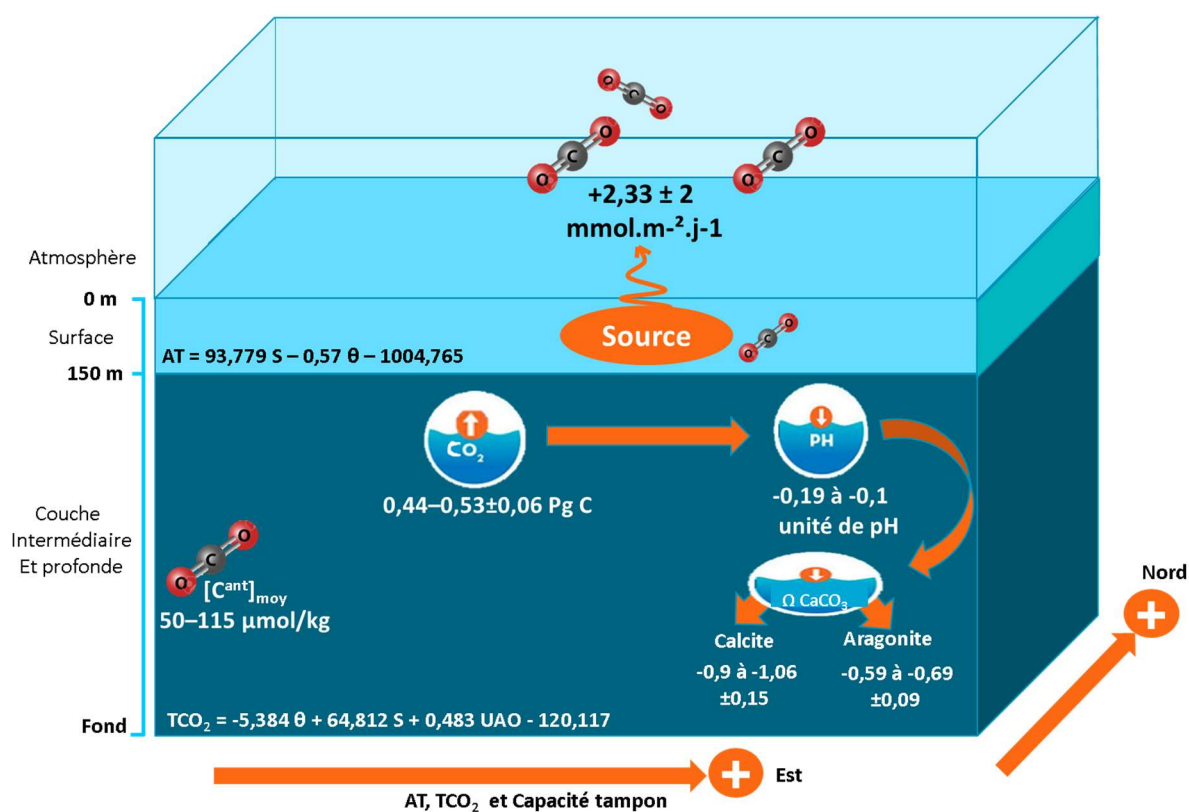



Figure 54: Schéma récapitulatif des principales caractéristiques du système des carbonates du bassin Algérien durant l'été 2014

Une amélioration éventuelle des résultats de la méthode MCM nécessite une meilleure estimation du déséquilibre air-mer préindustriel du CO_2 , puisque ce dernier génère une grande incertitude sur les estimations de C^{ant} dans le bassin Algérien. De plus, la détermination du TCO_2 préformé, préindustriel doit être réalisée plus rigoureusement pour les eaux intermédiaires et profondes, ceci en prenant en considération des mesures hivernales du système des carbonates dans leurs sites de formation respectifs.

Il serait également intéressant d'améliorer l'estimation des flux de CO_2 avec une meilleure estimation de la vitesse de transfert de gaz à l'interface air-mer et une estimation de la température de la microcouche de surface. De plus, la formule de la vitesse de transfert de gaz devrait être déduite à partir de la même base de données de vent utilisées pour le calcul des flux de CO_2 (Naegler *et al.*, 2006; Takahashi *et al.*, 2009).

L'organisation de campagnes périodiques dans le cadre du Système d'Observation à la Mer dans le Bassin Algérien, permettra de mieux comprendre les équilibres biogéochimiques de la zone et de mieux appréhender leur évolution temporelle. La mise en place d'un suivi à long terme du caractère de la Méditerranée occidentale vis-à-vis du CO_2 (puits ou source) permettra également de mieux appréhender l'évolution de la capacité de cette mer à atténuer les effets du réchauffement climatique.

L'utilisation du couple pH- TCO_2 améliorerait considérablement l'estimation des $p\text{CO}_2$ de surface. Des mesures *in-situ* de $p\text{CO}_2$ pendant les quatre saisons de l'année permettraient également de mieux comprendre la variabilité saisonnière de $p\text{CO}_2$ et de mieux estimer les incertitudes des modèles.



Références
Bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ABRAHAM, J.P., BARINGER, M., BINDOFF, N.L., BOYER, T., CHENG, L.J., CHURCH, J.A., CONROY, J.L., DOMINGUES, C.M., FASULLO, J.T., GILSON, J., GONI, G., GOOD, S.A., GORMAN, J.M., GOURETSKI, V., ISHII, M., JOHNSON, G.C., KIZU, S., LYMAN, J.M., MACDONALD, A.M., MINKOWYCZ, W.J., MOFFITT, S.E., PALMER, M.D., PIOLA, A.R., RESEGNETTI, F., SCHUCKMANN, K., TRENBERTH, K.E., VELICOGNA, I., WILLIS, J.K., 2013. A review of global ocean temperature observations: Implications for ocean heat content estimates and climate change. *Rev. Geophys.*, 51, 450–483. <https://doi.org/10.1002/rog.20022>
- ADLOFF, F., SOMOT, S., SEVAULT, F., JORDÀ, G., AZNAR, R., DÉQUÉ, M., HERRMANN, M., MARCOS, M., DUBOIS, C., PADORNO, E., ALVAREZ-FANJUL, E., GOMIS, D., 2015. Mediterranean Sea response to climate change in an ensemble of twenty first century scenarios. *Clim. Dyn.*, 45, 2775–2802. <https://doi.org/10.1007/s00382-015-2507-3>
- AÏT-AMEUR, N., GOYET, C., 2006. Distribution and transport of natural and anthropogenic CO₂ in the Gulf of Cádiz. *Deep Sea Res. Part II, Top. Stud. Oceanogr.*, 53, 1329–1343. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2006.04.003>
- ALBEROLA, C., MILLOT, C., FONT, J., 1996. On the seasonal and mesoscale variabilities of the Northern Current during the PRIMO-0 experiment in the western Mediterranean Sea. *Oceanogr. Lit. Rev.*, 6, 535.
- ÁLVAREZ, M., LO MONACO, C., TANHUA, T., YOOL, A., OSCHLIES, A., BULLISTER, J.L., GOYET, C., TOURATIER, F., MCDONAGH, E., BRYDEN, H.L., 2009. Estimating the storage of anthropogenic carbon in the subtropical Indian Ocean: A comparison of five different approaches. *Biogeosciences BG*, 6, 681–703. <https://doi.org/10.5194/bg-6-681-2009>
- ÁLVAREZ, M., PÉREZ, F.F., SHOOSMITH, D.R., BRYDEN, H.L., 2005. Unaccounted role of Mediterranean Water in the drawdown of anthropogenic carbon. *J. Geophys. Res. Oceans*, 110, C09S03. <https://doi.org/10.1029/2004JC002633>
- ÁLVAREZ, M., SANLEON-BARTOLOME, H., TANHUA, T., MINTROP, L., LUCHETTA, A., CANTONI, C., SCHROEDER, K., CIVITARESE, G., 2014. The CO₂ system in the Mediterranean Sea: a basin wide perspective. *Ocean Sci*, 10, 69–92. <https://doi.org/10.5194/os-10-69-2014>
- ANDERSON, L.A., 1995. On the hydrogen and oxygen content of marine phytoplankton. *Deep Sea Res. Part I, Oceanogr. Res. Pap.*, 42, 1675–1680. [https://doi.org/10.1016/0967-0637\(95\)00072-E](https://doi.org/10.1016/0967-0637(95)00072-E)
- ANDERSON, L.A., SARMIENTO, J.L., 1994. Redfield ratios of remineralization determined by nutrient data analysis. *Glob. Biogeochem. Cycles*, 8, 65–80. <https://doi.org/10.1029/93GB03318>
- ARNONE, R.A., WIESENBERG, D.A., SAUNDERS, K.D., 1990. The origin and characteristics of the Algerian Current. *J. Geophys. Res. Oceans*, 95, 1587–1598. <https://doi.org/10.1029/JC095iC02p01587>
- ATTANE, I., COURBAGE, Y., BATISSE, M., 2001. La démographie en Méditerranée. Situation et projections, Economica. ed, Fascicules du Plan Bleu. Paris : 249 p.
- BAKUN, A., AGOSTINI, V.N., 2001. Seasonal patterns of wind-induced upwelling/downwelling in the Mediterranean Sea. *Sci. Mar.*, 65, 243–257.

- BAMBER, J.L., OPPENHEIMER, M., KOPP, R.E., ASPINALL, W.P., COOKE, R.M., 2019. Ice sheet contributions to future sea-level rise from structured expert judgment. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 116, 11195–11200. <https://doi.org/10.1073/pnas.1817205116>
- BÉGOVIC, M., 2001. Contribution à l'étude du système des carbonates en Méditerranée-Distribution et variation spatio-temporelle de la pression partielle de CO₂ dans les eaux superficielles du bassin Liguro-Provençal (Thèse de doctorat). Université de Paris VI, France : 304 p.
- BEGOVIĆ, M., COPIN-MONTEGUT, C., 2002. Processes controlling annual variations in the partial pressure of CO₂ in surface waters of the central northwestern Mediterranean Sea (Dyfamed site). *Deep Sea Res. Part II, Top. Stud. Oceanogr.*, 49, 2031–2047.
- BENSON, B.B., KRAUSE, D., 1984. The concentration and isotopic fractionation of oxygen dissolved in freshwater and seawater in equilibrium with the atmosphere. *Limnol. Oceanogr.*, 29, 620–632. <https://doi.org/10.4319/lo.1984.29.3.0620>
- BENZOÛRA, M., MILLOT, C., 1995. Characteristics and circulation of the surface and intermediate water masses off Algeria. *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.*, 42, 1803–1830. [https://doi.org/10.1016/0967-0637\(95\)00043-6](https://doi.org/10.1016/0967-0637(95)00043-6)
- BÉRANGER, K., MORTIER, L., GASPARINI, G.-P., GERVASIO, L., ASTRALDI, M., CRÉPON, M., 2004. The dynamics of the Sicily Strait: a comprehensive study from observations and models. *Deep Sea Res. Part II, Top. Stud. Oceanogr.*, 51, 411–440. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2003.08.004>
- BETHOUX, J.P., DE MADRON, X.D., NYFFELER, F., TAILLIEZ, D., 2002. Deep water in the western Mediterranean: peculiar 1999 and 2000 characteristics, shelf formation hypothesis, variability since 1970 and geochemical inferences. *J. Mar. Syst.*, 33, 117–131.
- BÉTHOUX, J.P., GENTILI, B., 1994. The Mediterranean Sea, a Test Area for Marine and Climatic Interactions, in: Malanotte-Rizzoli, P., Robinson, A.R. (Eds.), *Ocean Processes in Climate Dynamics: Global and Mediterranean Examples*, NATO ASI Series. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 239–254. https://doi.org/10.1007/978-94-011-0870-6_11
- BETHOUX, J.P., GENTILI, B., RAUNET, J., TAILLIEZ, D., 1990. Warming trend in the western Mediterranean deep water. *Nature*, 347, 660–662. <https://doi.org/10.1038/347660a0>
- BETHOUX, J.-P., 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.*, 25, 1023–1026. <https://doi.org/10.1029/98GL00724>
- BOSSE, A., 2015. Circulation générale et couplage physique-biogéochimie à (sous-)mésoséchelle en Méditerranée Nord-occidentale à partir de données in situ (Thèse de doctorat). Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, France : 313 p.
- BOSSE, A., TESTOR, P., HOUPERT, L., DAMIEN, P., PRIEUR, L., HAYES, D., TAILLANDIER, V., DURRIEU DE MADRON, X., D'ORTENZIO, F., COPPOLA, L., KARSTENSEN, J., MORTIER, L., 2016. Scales and dynamics of Submesoscale Coherent Vortices formed by deep convection in the northwestern Mediterranean Sea. *J. Geophys. Res. Oceans*, 121, 7716–7742. <https://doi.org/10.1002/2016JC012144>
- BOUDOURESQUE, C.-F., 2004. Marine biodiversity in the Mediterranean: status of species, populations and communities. *Sci. Rep. Port-Cros Natl. Park*, 20, 97–146.

- BOULAHDID, M., MINSTER, J.F., 1989. Oxygen consumption and nutrient regeneration ratios along isopycnal horizons in the Pacific Ocean. *Mar. Chem.*, 26, 133–153. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(89\)90057-1](https://doi.org/10.1016/0304-4203(89)90057-1)
- BOUZINAC, C., VAZQUEZ, J., FONT, J., 1998. Complex empirical orthogonal functions analysis of ERS-1 and TOPEX/POSEIDON combined altimetric data in the region of the Algerian current. *J. Geophys. Res. Oceans*, 103, 8059–8071. <https://doi.org/10.1029/97JC02909>
- BREWER, P.G., 1978. Direct observation of the oceanic CO₂ increase. *Geophys. Res. Lett.*, 997–1000. [https://doi.org/10.1029/GL005i012p00997@10.1002/\(ISSN\)1944-8007.GRL40](https://doi.org/10.1029/GL005i012p00997@10.1002/(ISSN)1944-8007.GRL40)
- BRLi, 2014. Étude de la gestion quantitative du fleuve Rhône à l'étiage : Principaux résultats. l'Agence de l'eau Rhône Méditerranée Corse et la DREAL délégation de bassin, France.
- BROECKER, W.S., PENG, T., 1982. Tracers in the sea, Lamont-Doherty Geological Observatory, Columbia University. ed. New York: 714 p.
- BROECKER, W.S., PENG, T.-H., 1989. The cause of the glacial to interglacial atmospheric CO₂ change: A Polar Alkalinity Hypothesis. *Glob. Biogeochem. Cycles*, 3, 215–239. <https://doi.org/10.1029/GB003i003p00215>
- BROECKER, W.S., TAKAHASHI, TARO, TAKAHASHI, TIMOTHY, 1985. Sources and flow patterns of deep-ocean waters as deduced from potential temperature, salinity, and initial phosphate concentration. *J. Geophys. Res. Oceans*, 90, 6925–6939. <https://doi.org/10.1029/JC090iC04p06925>
- BRYDEN, H.L., 2003. Changes in Ocean Water Mass Properties: Oscillations or Trends? *Science*, 300, 2086–2088. <https://doi.org/10.1126/science.1083980>
- CALDEIRA, K., WICKETT, M.E., 2003. Anthropogenic carbon and ocean pH. *Nature*, 425, 365–365. <https://doi.org/10.1038/425365a>
- CANALS, M., PUIG, P., MADRON, X.D. DE, HEUSSNER, S., PALANQUES, A., FABRES, J., 2006. Flushing submarine canyons. *Nature*, 444, 354–357. <https://doi.org/10.1038/nature05271>
- CANDELA, J., 2001. Mediterranean water and global circulation, in: *Ocean Circulation and Climate: Observing and Modelling the Global Ocean*, International Geophysics Series, 77. pp. 419–429.
- CDIAC, 2010. Carbon Dioxide Information Analysis Center [WWW Document]. URL <https://cdiac.ess-dive.lbl.gov/#> (accessed 3.28.20).
- CHAPMAN, R., NOF, D., 1988. The Sinking of Warm-Core Rings. *J. Phys. Oceanogr.*, 18, 565–583. [https://doi.org/10.1175/1520-0485\(1988\)018<0565:TSOWCR>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0485(1988)018<0565:TSOWCR>2.0.CO;2)
- CHEN, C.-T.A., 1993a. Carbonate chemistry of the wintertime Bering Sea marginal ice zone. *Cont. Shelf Res.*, 13, 67–87. [https://doi.org/10.1016/0278-4343\(93\)90036-W](https://doi.org/10.1016/0278-4343(93)90036-W)
- CHEN, C.-T.A., 1993b. The oceanic anthropogenic CO₂ sink. *Chemosphere*, 27, 1041–1064. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(93\)90067-F](https://doi.org/10.1016/0045-6535(93)90067-F)
- CHEN, C.-T.A., ANDREEV, A., KIM, K.-R., YAMAMOTO, M., 2004. Roles of Continental Shelves and Marginal Seas in the Biogeochemical Cycles of the North Pacific Ocean. *J. Oceanogr.*, 60, 17–44. <https://doi.org/10.1023/B:JOCE.0000038316.56018.d4>
- CHEN, C.-T.A., HOU, W.-P., GAMO, T., WANG, S.L., 2006a. Carbonate-related parameters of subsurface waters in the West Philippine, South China and Sulu Seas. *Mar. Chem.*, 99, 151–161. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2005.05.008>

- CHEN, C.-T.A., JONES, E.P., LIN, K., 1990. Wintertime total carbon dioxide measurements in the Norwegian and greenland seas. *Deep Sea Res. Part I, Oceanogr. Res. Pap.*, 37, 1455–1473. [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(90\)90137-K](https://doi.org/10.1016/0198-0149(90)90137-K)
- CHEN, C.-T.A., PYTKOWICZ, R.M., OLSON, E.J., 1982. Evaluation of the calcium problem in the South Pacific. *Geochem. J.*, 16, 1–10. <https://doi.org/10.2343/geochemj.16.1>
- CHEN, C.T.A., TSUNOGAI, S., 1998. Carbon and nutrients in the ocean, in: *Asian Change in the Context of Global Climate Change: Impact of Natural and Anthropogenic Changes in Asia on Global Biogeochemical Cycles*. J. N. Galloway and J. M. Melillo, Cambridge Univ. Press., United Kingdom, pp. 271–307.
- CHEN, C.-T.A., WANG, S.-L., BYCHKOV, A.S., 1995. Carbonate chemistry of the Sea of Japan. *J. Geophys. Res. Oceans*, 100, 13737–13745. <https://doi.org/10.1029/95JC00939>
- CHEN, C.-T.A., WANG, S.-L., CHOU, W.-C., SHEU, D.D., 2006b. Carbonate chemistry and projected future changes in pH and CaCO₃ saturation state of the South China Sea. *Mar. Chem.*, 101, 277–305. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2006.01.007>
- CHEN, G.-T., MILLERO, F.J., 1979. Gradual increase of oceanic CO₂. *Nature*, 277, 205–206. <https://doi.org/10.1038/277205a0>
- CISNEROS, M., CACHO, I., FRIGOLA, J., SANCHEZ-VIDAL, A., CALAFAT, A., PEDROSA-PÀMIES, R., RUMÍN-CAPARRÓS, A., CANALS, M., 2019. Deep-water formation variability in the north-western Mediterranean Sea during the last 2500 yr: A proxy validation with present-day data. *Glob. Planet. Change*, 177, 56–68. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2019.03.012>
- CLAYTON, T.D., BYRNE, R.H., 1993. Spectrophotometric seawater pH measurements: total hydrogen ion concentration scale calibration of m-cresol purple and at-sea results. *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res.*, 40, 2115–2129. [https://doi.org/10.1016/0967-0637\(93\)90048-8](https://doi.org/10.1016/0967-0637(93)90048-8)
- COATANOAN, C., GOYET, C., GRUBER, N., SABINE, C.L., WARNER, M., 2001. Comparison of two approaches to quantify anthropogenic CO₂ in the ocean: Results from the northern Indian Ocean. *Glob. Biogeochem. Cycles*, 15, 11–25. <https://doi.org/10.1029/1999GB001200>
- COPERNICUS MARINE ENVIRONMENT MONITORING SERVICE [WWW Document], 2017. Copernicus. URL <http://marine.copernicus.eu/services-portfolio/access-to-products/> (accessed 3.20.17).
- COPIN-MONTÉGUT, C., 1993. Alkalinity and carbon budgets in the Mediterranean Sea. *Glob. Biogeochem. Cycles*, 7, 915–925. <https://doi.org/10.1029/93GB01826>
- COPIN-MONTEGUT, C., 1988. A new formula for the effect of temperature on the partial pressure of CO₂ in seawater. *Mar. Chem.*, 25, 29–37. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(88\)90012-6](https://doi.org/10.1016/0304-4203(88)90012-6)
- COPIN-MONTÉGUT, C., BÉGOVIC, M., 2002. Distributions of carbonate properties and oxygen along the water column (0–2000 m) in the central part of the NW Mediterranean Sea (Dyfamed site): influence of winter vertical mixing on air–sea CO₂ and O₂ exchanges. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.*, 49, 2049–2066. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(02\)00027-9](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(02)00027-9)
- COPIN-MONTÉGUT, C., BÉGOVIC, M., MERLIVAT, L., 2004. Variability of the partial pressure of CO₂ on diel to annual time scales in the Northwestern Mediterranean Sea. *Mar. Chem.*, 85, 169–189. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2003.10.005>

- COPIN-MONTÉGUT, G.A., 1996. Chimie de l'eau de mer, Institut océanographique. ed. Paris: 320 p.
- COPPOLA, L., LEGENDRE, L., LEFEVRE, D., PRIEUR, L., TAILLANDIER, V., RIQUIER, E.D., 2018. Seasonal and inter-annual variations of dissolved oxygen in the northwestern Mediterranean Sea (DYFAMED site). *Prog. Oceanogr.*, 162, 187–201.
- COSSARINI, G., LAZZARI, P., SOLIDORO, C., 2015. Spatiotemporal variability of alkalinity in the Mediterranean Sea. *Biogeosciences*, 12, 1647–1658. <https://doi.org/10.5194/bg-12-1647-2015>
- COTRONEO, Y., AULICINO, G., RUIZ, S., PASCUAL, A., BUDILLON, G., FUSCO, G., TINTORÉ, J., 2016. Glider and satellite high resolution monitoring of a mesoscale eddy in the algerian basin: Effects on the mixed layer depth and biochemistry. *J. Mar. Syst.*, 162, 73–88. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2015.12.004>
- CROMBET, Y., LEBLANC, K., QUÉGUINER, B., MOUTIN, T., RIMMELIN, P., RAS, J., CLAUSTRE, H., LEBLOND, N., ORIOL, L., PUJO-PAY, M., 2011. Deep silicon maxima in the stratified oligotrophic Mediterranean Sea. *Biogeosciences*, 8, 459–475. <https://doi.org/10.5194/bg-8-459-2011>
- DE CARLO, E.H., MOUSSEAU, L., PASSAFIUME, O., DRUPP, P.S., GATTUSO, J.-P., 2013. Carbonate Chemistry and Air–Sea CO₂ Flux in a NW Mediterranean Bay Over a Four-Year Period: 2007–2011. *Aquat. Geochem.*, 19, 399–442. <https://doi.org/10.1007/s10498-013-9217-4>
- DEVRIES, N., 2014. CO₂ absorption into concentrated carbonate solutions with promoters at elevated temperatures (Thèse de doctorat). University of Illinois at Urbana-Champaign, USA: 76 p.
- DICKSON, A.G., 1990. Thermodynamics of the dissociation of boric acid in synthetic seawater from 273.15 to 318.15 K. *Deep Sea Res. Part I, Oceanogr. Res. Pap.*, 37, 755–766. [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(90\)90004-F](https://doi.org/10.1016/0198-0149(90)90004-F)
- 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 I, Oceanogr. Res. Pap.*, 34, 1733–1743. [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(87\)90021-5](https://doi.org/10.1016/0198-0149(87)90021-5)
- DICKSON, A.G., SABINE, C.L., CHRISTIAN, J.R. (Eds.), 2007. Guide to best practices for ocean CO₂ measurements. PICES Special Publication 3. Canada: 191 p.
- DLUGOKENCKY, E.J., LANG, P.M., MUND, J.W., CROTWELL, A.M., CROTWELL, M.J., THONING, K.W., 2017. Atmospheric Carbon Dioxide Dry Air Mole Fractions from the NOAA ESRL Carbon Cycle Cooperative Global Air Sampling Network, 1968–2016, Version: 2017-07-28, ftp://aftp.cmdl.noaa.gov/data/trace_gases/co2/flask/surface/.
- DOE, 1994. Handbook of Methods for the Analysis of the Various Parameters of the Carbon Dioxide System in Sea Water. Version 2. A. G. Dickson & C. Goyet, eds. ORNL/CDIAC-74: 187 p.
- DORE, J.E., LUKAS, R., SADLER, D.W., CHURCH, M.J., KARL, D.M., 2009. Physical and biogeochemical modulation of ocean acidification in the central North Pacific. *Eur. Environ. Agency*, 106. <https://doi.org/10.1073/pnas.0906044106>
- D'ORTENZIO, F., ANTOINE, D., MARULLO, S., 2008. Satellite-driven modeling of the upper ocean mixed layer and air–sea CO₂ flux in the Mediterranean Sea. *Deep Sea Res. Part I, Oceanogr. Res. Pap.*, 55, 405–434. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2007.12.008>

- D'ORTENZIO, F., RIBERA D'ALCALÀ, M., 2009. On the trophic regimes of the Mediterranean Sea: a satellite analysis. *Biogeosciences*, 6, 139–148. <https://doi.org/10.5194/bg-6-139-2009>
- DURRIEU DE MADRON, X., GUIEU, C., SEMPÉRÉ, R., CONAN, P., COSSA, D., D'ORTENZIO, F., ESTOURNEL, C., GAZEAU, F., RABOUILLE, C., STEMMANN, L., BONNET, S., DIAZ, F., KOUUBI, P., RADAKOVITCH, O., BABIN, M., BAKLOUTI, M., BANCON-MONTIGNY, C., BELVISO, S., BENSOUSSAN, N., BONSANG, B., BOULOUBASSI, I., BRUNET, C., CADIOU, J.-F., CARLOTTI, F., CHAMI, M., CHARMASSON, S., CHARRIÈRE, B., DACHS, J., DOXARAN, D., DUTAY, J.-C., ELBAZ-POULICHET, F., ELÉAUME, M., EYROLLES, F., FERNANDEZ, C., FOWLER, S., FRANCOUR, P., GAERTNER, J.C., GALZIN, R., GASPARINI, S., GHIGLIONE, J.-F., GONZALEZ, J.-L., GOYET, C., GUIDI, L., GUIZIEN, K., HEIMBÜRGER, L.-E., JACQUET, S.H.M., JEFFREY, W.H., JOUX, F., LE HIR, P., LEBLANC, K., LEFÈVRE, D., LEJEUSNE, C., LEMÉ, R., LOÏE-PILOT, M.-D., MALLET, M., MÉJANELLE, L., MÉLIN, F., MELLON, C., MÉRIGOT, B., MERLE, P.-L., MIGON, C., MILLER, W.L., MORTIER, L., MOSTAJIR, B., MOUSSEAU, L., MOUTIN, T., PARA, J., PÉREZ, T., PETRENKO, A., POGGIALE, J.-C., PRIEUR, L., PUJO-PAY, M., PULIDO-VILLENA, RAIMBAULT, P., REES, A.P., RIDAME, C., RONTANI, J.-F., RUIZ PINO, D., SICRE, M.A., TAILLANDIER, V., TAMBURINI, C., TANAKA, T., TAUPIER-LETAGE, I., TEDETTI, M., TESTOR, P., THÉBAULT, H., THOUVENIN, B., TOURATIER, F., TRONCZYNSKI, J., ULSES, C., VAN WAMBEKE, F., VANTREPOTTE, V., VAZ, S., VERNEY, R., 2011. Marine ecosystems' responses to climatic and anthropogenic forcings in the Mediterranean. *Prog. Oceanogr.*, 91, 97–166. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2011.02.003>
- DUTAY, J.-C., BULLISTER, J.L., DONEY, S.C., ORR, J.C., NAJJAR, R., CALDEIRA, K., CAMPIN, J.-M., DRANGE, H., FOLLOWS, M., GAO, Y., GRUBER, N., HECHT, M.W., ISHIDA, A., JOOS, F., LINDSAY, K., MADEC, G., MAIER-REIMER, E., MARSHALL, J.C., MATEAR, R.J., MONFRAY, P., MOUCHET, A., PLATTNER, G.-K., SARMIENTO, J., SCHLITZER, R., SLATER, R., TOTTERDELL, I.J., WEIRIG, M.-F., YAMANAKA, Y., YOOL, A., 2002. Evaluation of ocean model ventilation with CFC-11: comparison of 13 global ocean models. *Ocean Model.*, 4, 89–120. [https://doi.org/10.1016/S1463-5003\(01\)00013-0](https://doi.org/10.1016/S1463-5003(01)00013-0)
- EDIGER, D., TUĞRUL, S., YILMAZ, A., 2005. Vertical profiles of particulate organic matter and its relationship with chlorophyll-a in the upper layer of the NE Mediterranean Sea. *J. Mar. Syst.*, 55, 311–326. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2004.09.003>
- EDIGER, D., YILMAZ, A., 1996. Characteristics of deep chlorophyll maximum in the Northeastern Mediterranean with respect to environmental conditions. *J. Mar. Syst.*, 9, 291–303. [https://doi.org/10.1016/S0924-7963\(96\)00044-9](https://doi.org/10.1016/S0924-7963(96)00044-9)
- EDMOND, J.M., 1970. High precision determination of titration alkalinity and total carbon dioxide content of sea water by potentiometric titration. *Deep Sea Res., Oceanogr. Abstr.*, 17, 737–750. [https://doi.org/10.1016/0011-7471\(70\)90038-0](https://doi.org/10.1016/0011-7471(70)90038-0)
- EFRATI, S., LEHAHN, Y., RAHAV, E., KRESS, N., HERUT, B., GERTMAN, I., GOLDMAN, R., OZER, T., LAZAR, M., HEIFETZ, E., 2013. Intrusion of coastal waters into the pelagic eastern Mediterranean: in situ and satellite-based characterization. *Biogeosciences*, 10, 3349–3357. <https://doi.org/10.5194/bg-10-3349-2013>

- EGLESTON, E.S., SABINE, C.L., MOREL, F.M.M., 2010. Revelle revisited: Buffer factors that quantify the response of ocean chemistry to changes in DIC and alkalinity. *Glob. Biogeochem. Cycles*, 24. <https://doi.org/10.1029/2008GB003407>
- FEELY, R.A., SABINE, C.L., LEE, K., MILLERO, F.J., LAMB, M.F., GREELEY, D., BULLISTER, J.L., KEY, R.M., PENG, T.-H., KOZYR, A., ONO, T., WONG, C.S., 2002. In situ calcium carbonate dissolution in the Pacific Ocean. *Glob. Biogeochem. Cycles*, 16, 91-1-91-12. <https://doi.org/10.1029/2002GB001866>
- FLECHA, S., PÉREZ, F.F., NAVARRO, G., RUIZ, J., OLIVÉ, I., RODRÍGUEZ-GÁLVEZ, S., COSTAS, E., HUERTAS, I.E., 2012. Anthropogenic carbon inventory in the Gulf of Cádiz. *J. Mar. Syst.*, 92, 67-75. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2011.10.010>
- FLETCHER, B.J., BRENTNALL, S.J., QUICK, W.P., BEERLING, D.J., 2006. BRYOCARB: A process-based model of thallose liverwort carbon isotope fractionation in response to CO₂, O₂, light and temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70, 5676-5691. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.01.031>
- FRIIS, K., 2006. A review of marine anthropogenic CO₂ definitions: introducing a thermodynamic approach based on observations. *Tellus B, Chem. Phys. Meteorol.*, 58, 2-15. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0889.2005.00173.x>
- FRIIS, K., KÖRTZINGER, A., WALLACE, D.W.R., 2003. The salinity normalization of marine inorganic carbon chemistry data. *Geophys. Res. Lett.*, 30, 1085. <https://doi.org/10.1029/2002GL015898>
- FUDA, J.-L., ETIOPE, G., MILLOT, C., FAVALI, P., CALCARA, M., SMRIGLIO, G., BOSCHI, E., 2002. Warming, salting and origin of the Tyrrhenian Deep Water. *Geophys. Res. Lett.*, 29, 4-1. <https://doi.org/10.1029/2001GL014072>
- FUDA, J.L., MILLOT, C., TAUPIER-LETAGE, I., SEND, U., BOCOGNANO, J.M., 2000. XBT monitoring of a meridian section across the western Mediterranean Sea. *Deep Sea Res. Part I, Oceanogr. Res. Pap.*, 47, 2191-2218.
- GAČIĆ, M., SCHROEDER, K., CIVITARESE, G., COSOLI, S., VETRANO, A., EUSEBI BORZELLI, G.L., 2013. Salinity in the Sicily Channel corroborates the role of the Adriatic-Ionian Bimodal Oscillating System (BIOS) in shaping the decadal variability of the Mediterranean overturning circulation. *Ocean Sci.*, 9, 83-90. <https://doi.org/10.5194/os-9-83-2013>
- GASCARD, J.C., 1978. Mediterranean deep water formation baroclinic instability and oceanic eddies. *Oceanol. Acta*, 1, 315-330. <https://archimer.ifremer.fr/doc/00123/23390/>
- GASCARD, J.-C., CLARKE, R.A., 1983. The Formation of Labrador Sea Water. Part II. Mesoscale and Smaller-Scale Processes. *J. Phys. Oceanogr.*, 13, 1779-1797. [https://doi.org/10.1175/1520-0485\(1983\)013<1779:TFOLSW>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0485(1983)013<1779:TFOLSW>2.0.CO;2)
- GASCARD, J.C., RICHEZ, C., 1985. Water masses and circulation in the Western Alboran sea and in the Straits of Gibraltar. *Prog. Oceanogr.*, 15, 157-216. [https://doi.org/10.1016/0079-6611\(85\)90031-X](https://doi.org/10.1016/0079-6611(85)90031-X)
- GASPARINI, G.P., ZODIATIS, G., ASTRALDI, M., GALLI, C., SPARNOCCHIA, S., 1999. Winter intermediate water lenses in the Ligurian Sea. *J. Mar. Syst.*, 20, 319-332. [https://doi.org/10.1016/S0924-7963\(98\)00089-X](https://doi.org/10.1016/S0924-7963(98)00089-X)
- GATTUSO, J.-P., MAGNAN, A., BILLÉ, R., CHEUNG, W.W.L., HOWES, E.L., JOOS, F., ALLEMAND, D., BOPP, L., COOLEY, S.R., EAKIN, C.M., HOEGH-GULDBERG, O., KELLY, R.P., PÖRTNER, H.-O., ROGERS, A.D., BAXTER, J.M., LAFFOLEY, D., OSBORN, D., RANKOVIC, A., ROCHETTE, J., SUMAILA, U.R., TREYER, S.,

- TURLEY, C., 2015. Contrasting futures for ocean and society from different anthropogenic CO₂ emissions scenarios. *Science*, 349. <https://doi.org/10.1126/science.aac4722>
- GEBCO, 2019. Gridded bathymetry data (General Bathymetric Chart of the Oceans) [WWW Document]. *Br. Oceanogr. Data Cent.* URL https://www.bodc.ac.uk/data/hosted_data_systems/gebco_gridded_bathymetry_data/ (accessed 3.26.19).
- GEMAYEL, E., 2015. Contribution à l'estimation des paramètres du système des carbonates en Mer Méditerranée (Thèse de doctorat). Université de Perpignan, France : 240.
- GEMAYEL, E., HASSOUN, A.E.R., BENALLAL, M.A., GOYET, C., RIVARO, P., SAAB, M.A.-A., KRASAKOPOULOU, E., TOURATIER, F., ZIVERI, P., 2015. Climatological variations of total alkalinity and total inorganic carbon in the Mediterranean Sea surface waters. *Earth Syst. Dyn. Discuss.*, 6. <https://doi.org/10.5194/esd-6-789-2015>
- GIANNAKOPOULOS, C., BINDI, M., MORIONDO, M., LESAGER, P., TIN, T., 2005. Climate change impacts in the Mediterranean resulting from a 2°C global temperature rise. WWF, the global conservation organization, Gland, Switzerland: 76 p.
- GODARD, A., TABEAUD, M., 2004. Les climats : mécanismes, variabilité, répartition, Armand Colin. ed. Paris: 260 p.
- GOYET, C., COATANOAN, C., EISCHEID, G., AMAOKA, T., OKUDA, K., HEALY, R., TSUNOGAI, S., 1999. Spatial variation of total CO₂ and total alkalinity in the northern Indian Ocean: A novel approach for the quantification of anthropogenic CO₂ in seawater. *J. Mar. Res.*, 57, 135–163. <https://doi.org/10.1357/002224099765038599>
- GOYET, C., DAVIS, D., 1997. Estimation of total CO₂ concentration throughout the water column. *Deep Sea Res. Part I, Oceanogr. Res. Pap.*, 44, 859–877. [https://doi.org/10.1016/S0967-0637\(96\)00111-2](https://doi.org/10.1016/S0967-0637(96)00111-2)
- GOYET, C., HASSOUN, A., GEMAYEL, E., TOURATIER, F., SAAB, M.A.-A., GUGLIELMI, V., 2016. Thermodynamic Forecasts of the Mediterranean Sea Acidification. *Mediterr. Mar. Sci.*, 17, 508–518. <https://doi.org/10.12681/mms.1487>
- GOYET, C., ITO GONÇALVES, R., TOURATIER, F., 2009. Anthropogenic carbon distribution in the eastern South Pacific Ocean. *Biogeosciences*, 6, 149–156. <https://doi.org/10.5194/bg-6-149-2009>
- GRUBER, N., 1998. Anthropogenic CO₂ in the Atlantic Ocean. *Glob. Biogeochem. Cycles*, 12, 165–191. <https://doi.org/10.1029/97GB03658>
- GRUBER, N., SARMIENTO, J.L., STOCKER, T.F., 1996. An improved method for detecting anthropogenic CO₂ in the oceans. *Glob. Biogeochem. Cycles*, 10, 809–837. <https://doi.org/10.1029/96GB01608>
- HAGENS, M., MIDDELBURG, J.J., 2016. Generalised expressions for the response of pH to changes in ocean chemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 187, 334–349. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.04.012>
- HAINBUCHER, D., CARDIN, V., SIENA, G., HÜBNER, U., MORITZ, M., DRÜBBISCH, U., BASAN, F., 2015. Hydrography in the Mediterranean Sea during a cruise with RV *Poseidon* in April 2014. *Earth Syst. Sci. Data*, 7, 231–237. <https://doi.org/10.5194/essd-7-231-2015>

- HAINBUCHER, D., RUBINO, A., CARDIN, V., TANHUA, T., SCHROEDER, K., BENSI, M., 2014. Hydrographic situation during cruise M84/3 and P414 (spring 2011) in the Mediterranean Sea. *Ocean Sci*, 10, 669–682. <https://doi.org/10.5194/os-10-669-2014>
- HALL, T.M., WAUGH, D.W., HAINE, T.W.N., ROBBINS, P.E., KHATIWALA, S., 2004. Estimates of anthropogenic carbon in the Indian Ocean with allowance for mixing and time-varying air-sea CO₂ disequilibrium. *Glob. Biogeochem. Cycles*, 18. <https://doi.org/10.1029/2003GB002120>
- HASSOUN, A.E.R., FAKHRI, M., RAAD, N., ABOUD-ABI SAAB, M., GEMAYEL, E., DE CARLO, E.H., 2019. The carbonate system of the Eastern-most Mediterranean Sea, Levantine Sub-basin: Variations and drivers. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.*, 164, 54–73. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2019.03.008>
- HASSOUN, A.E.R., GEMAYEL, E., KRASAKOPOULOU, E., GOYET, C., ABOUD-ABI SAAB, M., GUGLIELMI, V., TOURATIER, F., FALCO, C., 2015a. Acidification of the Mediterranean Sea from anthropogenic carbon penetration. *Deep Sea Res. Part I, Oceanogr. Res. Pap.*, 102, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2015.04.005>
- HASSOUN, A.E.R., GEMAYEL, E., KRASAKOPOULOU, E., GOYET, C., SAAB, M.A.-A., ZIVERI, P., TOURATIER, F., GUGLIELMI, V., FALCO, C., 2015b. Modeling of the Total Alkalinity and the Total Inorganic Carbon in the Mediterranean Sea. *J. Water Resour. Ocean Sci.*, 24–32. <https://doi.org/10.11648/j.wros.20150401.14>
- HASSOUN, A.E.R., GUGLIELMI, V., GEMAYEL, E., GOYET, C., ABOUD-ABI SAAB, M., GIANI, M., ZIVERI, P., INGROSSO, G., TOURATIER, F., 2015c. Is the Mediterranean Sea Circulation in a Steady State. *J. Water Resour. Ocean Sci.*, 6–17. <https://doi.org/10.11648/j.wros.20150401.12>
- HERNÁNDEZ-AYÓN, J.M., BELLI, S.L., ZIRINO, A., 1999. pH, alkalinity and total CO₂ in coastal seawater by potentiometric titration with a difference derivative readout. *Anal. Chim. Acta*, 394, 101–108. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(99\)00207-X](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(99)00207-X)
- HERRMANN, M., ESTOURNEL, C., ADLOFF, F., DIAZ, F., 2014. Impact of climate change on the northwestern Mediterranean Sea pelagic planktonic ecosystem and associated carbon cycle. *J. Geophys. Res. Oceans*, 119, 5815–5836. <https://doi.org/10.1002/2014JC010016>
- HO, D.T., LAW, C.S., SMITH, M.J., SCHLOSSER, P., HARVEY, M., HILL, P., 2006. Measurements of air-sea gas exchange at high wind speeds in the Southern Ocean: Implications for global parameterizations. *Geophys. Res. Lett.*, 33. <https://doi.org/10.1029/2006GL026817>
- HO, D.T., WANNINKHOF, R., SCHLOSSER, P., ULLMAN, D.S., HEBERT, D., SULLIVAN, K.F., 2011. Toward a universal relationship between wind speed and gas exchange: Gas transfer velocities measured with ³He/SF₆ during the Southern Ocean Gas Exchange Experiment. *J. Geophys. Res. Oceans*, 116. <https://doi.org/10.1029/2010JC006854>
- HOOD, E.M., MERLIVAT, L., 2001. Annual to interannual variations of fCO₂ in the northwestern Mediterranean Sea: Results from hourly measurements made by CARIOCA buoys, 1995-1997. *J. Mar. Res.*, 59, 113–131. <https://doi.org/10.1357/002224001321237399>
- HOUPERT, L., 2013. Contribution to the Study of Transfer Processes from the Surface to the Deep Ocean in the Mediterranean Sea using in situ Measurements (Thèse de doctorat). Université de Perpignan, France : 244 p.

- HU, Z.Y., PETRENKO, A.A., DOGLIOLI, A.M., DEKEYSER, I., 2011. Study of a mesoscale anticyclonic eddy in the western part of the Gulf of Lion. *J. Mar. Syst.*, 88, 3–11. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2011.02.008>
- HUERTAS, I.E., RÍOS, A.F., GARCÍA-LAFUENTE, J., MAKAOUI, A., RODRÍGUEZ-GÁLVEZ, S., SÁNCHEZ-ROMÁN, A., ORBI, A., RUÍZ, J., PÉREZ, F.F., 2009. Anthropogenic and natural CO₂ exchange through the Strait of Gibraltar. *Biogeosciences*, 6, 647–662. <https://doi.org/10.5194/bg-6-647-2009>
- IPCC, 2019. IPCC Special Report on The Ocean and Cryosphere in a Changing Climate: A Special Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, [H.-O. Pörtner, D.C. Roberts, V. Masson-Delmotte, P. Zhai, M. Tignor, E. Poloczanska, K. Mintenbeck, A. Alegría, M. Nicolai, A. Okem, J. Petzold, B. Rama, N.M. Weyer (eds.)]. In press: 765 p.
- IPCC, 2007. Climate Change 2007: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. [Core Writing Team, Pachauri, R.K and Reisinger, A. (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland: 104 p.
- IPCC, 2001. Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. [Houghton, J.T., Y. Ding, D.J. Griggs, M. Noguer, P.J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell, and C.A. Johnson (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA: 881p.
- ISERN-FONTANET, J., GARCIA-LADONA, E., FONT, J., 2006. Vortices of the Mediterranean Sea: An altimetric perspective. *J. Phys. Oceanogr.*, 36, 87–103.
- JACQUES, G., SAUGUER, B., 2008. Les puits de carbone, Lavoisier. ed. France : 171 p.
- JENKINS, W.J., MCGILLICUDDY, D.J., JR., LOTT, D.E., 2008. The distributions of, and relationship between, ³He and nitrate in eddies. *Deep Sea Res. Part II, Top. Stud. Oceanogr.*, 55, 1389–1397. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2008.02.006>
- JORDI, A., BASTERRETXEA, G., ANGLÈS, S., 2009. Influence of ocean circulation on phytoplankton biomass distribution in the Balearic Sea: Study based on Sea-viewing Wide Field-of-view Sensor and altimetry satellite data. *J. Geophys. Res.*, 114. <https://doi.org/10.1029/2009JC005301>
- JUTTERSTRÖM, S., JEANSSON, E., ANDERSON, L.G., BELLERBY, R., JONES, E.P., SMETHIE, W.M., SWIFT, J.H., 2008. Evaluation of anthropogenic carbon in the Nordic Seas using observed relationships of N, P and C versus CFCs. *Prog. Oceanogr.*, 78, 78–84. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2007.06.001>
- KANAMITSU, M., EBISUZAKI, W., WOOLLEN, J., YANG, S.-K., HNILO, J.J., FIORINO, M., POTTER, G.L., 2002. NCEP-DOE AMIP-II Reanalysis (R-2).
- KEELING, R., SHERTZ, R., 1992. Seasonal and interannual variations in atmospheric oxygen and implications for the global carbon-cycle. *Nature*, 723–727. <https://doi.org/10.1038/358723a0>
- KERAGHEL, M.A., 2014. Estimation de la pénétration du carbone anthropique en Méditerranée : Evaluation des méthodes et de leurs incertitudes (Mémoire de Magister). Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral (ENSSMAL), Algerie : 161 p.
- KESSOURI, F., 2015. Cycles biogéochimiques de la Mer Méditerranée : Processus et bilans (Thèse de doctorat). Université de Toulouse III Paul Sabatier, France : 204 p.

- KESSOURI, F., ULSES, C., ESTOURNEL, C., MARSALEIX, P., D'ORTENZIO, F., SEVERIN, T., TAILLANDIER, V., CONAN, P., 2018. Vertical Mixing Effects on Phytoplankton Dynamics and Organic Carbon Export in the Western Mediterranean Sea. *J. Geophys. Res. Oceans*, 123, 1647–1669. <https://doi.org/10.1002/2016JC012669>
- KESSOURI, F., ULSES, C., ESTOURNEL, C., MARSALEIX, P., SEVERIN, T., PUJO-PAY, M., CAPARROS, J., RAIMBAULT, P., PASQUERON DE FOMMERVAULT, O., D'ORTENZIO, F., TAILLANDIER, V., TESTOR, P., CONAN, P., 2017. Nitrogen and Phosphorus Budgets in the Northwestern Mediterranean Deep Convection Region. *J. Geophys. Res. Oceans*, 9429–9454. [https://doi.org/10.1002/2016JC012665@10.1002/\(ISSN\)2169-9291.DENSEWATER01](https://doi.org/10.1002/2016JC012665@10.1002/(ISSN)2169-9291.DENSEWATER01)
- KHATIWALA, S.P., TANHUA, T., MIKALOFF FLETCHER, S.E., GERBER, M., DONEY, S.C., GRAVEN, H.D., GRUBER, N., MCKINLEY, G.A., MURATA, A., RIOS, A.F., SABINE, C.L., 2013. Global ocean storage of anthropogenic carbon. *Biogeosciences*, 10, 2169–2191. <https://doi.org/10.3929/ethz-b-000067385>
- KLEIN, B., ROETHER, W., KRESS, N., MANCA, B.B., D'ALCALA, M.R., SOUVERMEZOGLOU, E., THEOCHARIS, A., CIVITARESE, G., LUCHETTA, A., 2003. Accelerated oxygen consumption in eastern Mediterranean deep waters following the recent changes in thermohaline circulation. *J. Geophys. Res. Oceans*, 108, 8107. <https://doi.org/10.1029/2002JC001454>
- KÖRTZINGER, A., HEDGES, J.I., QUAY, P.D., 2001. Redfield ratios revisited: Removing the biasing effect of anthropogenic CO₂. *Limnol. Oceanogr.*, 46, 964–970. <https://doi.org/10.4319/lo.2001.46.4.0964>
- KRAHMANN, G., SCHOTT, F., 1998. Longterm increases in western Mediterranean salinities and temperatures: a mixture of anthropogenic and climate sources. *Geophys. Res. Lett.* 25, 4209–4212. <http://dx.doi.org/10.1029/1998GL900143>
- KRASAKOPOULOU, E., RAPSOMANIKIS, S., PAPADOPOULOS, A., PAPATHANASSIOU, E., 2009. Partial pressure and air–sea CO₂ flux in the Aegean Sea during February 2006. *Cont. Shelf Res.*, 29, 1477–1488. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2009.03.015>
- KRASAKOPOULOU, E., SOUVERMEZOGLOU, E., GOYET, C., 2011. Anthropogenic CO₂ fluxes in the Otranto Strait (E. Mediterranean) in February 1995. *Deep Sea Res. Part I, Oceanogr. Res. Pap.*, 58, 1103–1114. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2011.08.008>
- KROM, M.D., BRENNER, S., KRESS, N., NEORI, A., GORDON, L.I., 1992. Nutrient dynamics and new production in a warm-core eddy from the Eastern Mediterranean Sea. *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.*, 39, 467–480. [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(92\)90083-6](https://doi.org/10.1016/0198-0149(92)90083-6)
- LA FERLA, R., AZZARO, M., CIVITARESE, G., RIBERA D'ALCALÀ, M., 2003. Distribution patterns of carbon oxidation in the eastern Mediterranean Sea: Evidence of changes in the remineralization processes. *J. Geophys. Res. Oceans*, 108, 8111. <https://doi.org/10.1029/2002JC001602>
- LACOMBE, H., TCHERNIA, P., GAMBERONI, L., 1985. Variable bottom water in the Western Mediterranean basin. *Prog. Oceanogr.*, 14, 319–338. [https://doi.org/10.1016/0079-6611\(85\)90015-1](https://doi.org/10.1016/0079-6611(85)90015-1)
- LANGDON, C., 2010. Determination of dissolved oxygen in seawater by Winkler titration using the amperometric technique (No. IOCCP Report Number 14. ICPO Publication

- Series Number 134). The GOSHIP Repeat Hydrography Manual: a Collection of Expert Reports and Guidelines, Hood, EM, Sabine, CL, and Sloyan, BM (e.d.)
- LASCARATOS, A., ROETHER, W., NITTIS, K., KLEIN, B., 1999. Recent changes in deep water formation and spreading in the eastern Mediterranean Sea: a review. *Prog. Oceanogr.*, 44, 5–36.
- LAUVSET, S.K., GRUBER, N., LANDSCHÜTZER, P., OLSEN, A., TJIPUTRA, J.F., 2015. Trends and drivers in global surface ocean pH over the past 3 decades. *Biogeosciences*, 12, 1285–1298. <https://doi.org/10.3929/ethz-b-000099514>
- LAZZARI, P., SOLIDORO, C., IBELLO, V., SALON, S., TERUZZI, A., BERANGER, K., COLELLA, S., CRISE, A., 2012. Seasonal and inter-annual variability of plankton chlorophyll and primary production in the Mediterranean Sea: a modelling approach. *Biogeosciences*, 9, 217–233. <https://doi.org/10.5194/bg-9-217-2012>
- LE QUÉRÉ, C., ANDREW, R.M., FRIEDLINGSTEIN, P., SITCH, S., HAUCK, J., PONGRATZ, J., PICKERS, P.A., KORSBAKKEN, J.I., PETERS, G.P., CANADELL, J.G., ARNETH, A., ARORA, V.K., BARBERO, L., BASTOS, A., BOPP, L., CHEVALLIER, F., CHINI, L.P., CIAIS, P., DONEY, S.C., GKRTZALIS, T., GOLL, D.S., HARRIS, I., HAVERD, V., HOFFMAN, F.M., HOPPEMA, M., HOUGHTON, R.A., HURTT, G., ILYINA, T., JAIN, A.K., JOHANNESSEN, T., JONES, C.D., KATO, E., KEELING, R.F., GOLDEWIJK, K.K., LANDSCHÜTZER, P., LEFÈVRE, N., LIENERT, S., LIU, Z., LOMBARDOZZI, D., METZL, N., MUNRO, D.R., NABEL, J.E.M.S., NAKAOKA, S., NEILL, C., OLSEN, A., ONO, T., PATRA, P., PEREGON, A., PETERS, W., PEYLIN, P., PFEIL, B., PIERROT, D., POULTER, B., REHDER, G., RESPLANDY, L., ROBERTSON, E., ROCHER, M., RÖDENBECK, C., SCHUSTER, U., SCHWINGER, J., SÉFÉRIAN, R., SKJELVAN, I., STEINHOFF, T., SUTTON, A., TANS, P.P., TIAN, H., TILBROOK, B., TUBIELLO, F.N., VAN DER LAAN-LUIJKX, I.T., VAN DER WERF, G.R., VIOVY, N., WALKER, A.P., WILTSHIRE, A.J., WRIGHT, R., ZAEHLE, S., ZHENG, B., 2018. Global Carbon Budget 2018. *Earth Syst. Sci. Data*, 10, 2141–2194. <https://doi.org/10.5194/essd-10-2141-2018>
- LE QUÉRÉ, C., MORIARTY, R., ANDREW, R.M., CANADELL, J.G., SITCH, S., KORSBAKKEN, J.I., FRIEDLINGSTEIN, P., PETERS, G.P., ANDRES, R.J., BODEN, T.A., HOUGHTON, R.A., HOUSE, J.I., KEELING, R.F., TANS, P., ARNETH, A., BAKKER, D.C.E., BARBERO, L., BOPP, L., CHANG, J., CHEVALLIER, F., CHINI, L.P., CIAIS, P., FADER, M., FEELY, R.A., GKRTZALIS, T., HARRIS, I., HAUCK, J., ILYINA, T., JAIN, A.K., KATO, E., KITIDIS, V., KLEIN GOLDEWIJK, K., KOVEN, C., LANDSCHÜTZER, P., LAUVSET, S.K., LEFÈVRE, N., LENTON, A., LIMA, I.D., METZL, N., MILLERO, F., MUNRO, D.R., MURATA, A., NABEL, J.E.M.S., NAKAOKA, S., NOJIRI, Y., O'BRIEN, K., OLSEN, A., ONO, T., PÉREZ, F.F., PFEIL, B., PIERROT, D., POULTER, B., REHDER, G., RÖDENBECK, C., SAITO, S., SCHUSTER, U., SCHWINGER, J., SÉFÉRIAN, R., STEINHOFF, T., STOCKER, B.D., SUTTON, A.J., TAKAHASHI, T., TILBROOK, B., VAN DER LAAN-LUIJKX, I.T., VAN DER WERF, G.R., VAN HEUVEN, S., VANDEMARK, D., VIOVY, N., WILTSHIRE, A., ZAEHLE, S., ZENG, N., 2015. Global Carbon Budget 2015. *Earth Syst. Sci. Data*, 7, 349–396. <https://doi.org/10.5194/essd-7-349-2015>
- LEDWELL, J.R., MCGILLICUDDY, D.J., ANDERSON, L.A., 2008. Nutrient flux into an intense deep chlorophyll layer in a mode-water eddy. *Deep Sea Res. Part II, Top. Stud. Oceanogr.*, 55, 1139–1160. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2008.02.005>

- LEE, K., SABINE, C.L., TANHUA, T., KIM, T.-W., FEELY, R.A., KIM, H.-C., 2011. Roles of marginal seas in absorbing and storing fossil fuel CO₂. *Energy Environ. Sci.*, 4, 1133–1146. <https://doi.org/10.1039/C0EE00663G>
- LERMUSIAUX, P.F.J., ROBINSON, A.R., 2001. Features of dominant mesoscale variability, circulation patterns and dynamics in the Strait of Sicily. *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.*, 48, 1953–1997. [https://doi.org/10.1016/S0967-0637\(00\)00114-X](https://doi.org/10.1016/S0967-0637(00)00114-X)
- LISS, P.S., MERLIVAT, L., 1986. Air-sea gas exchange rates: Introduction and synthesis, in: *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling. NATO ASI Series (Series C: Mathematical and Physical Sciences)*, vol 185. Springer, Dordrecht., pp. 113–127.
- LO MONACO, C., 2006. Etude du carbone anthropique dans l’Océan Indien Austral : Distribution et variabilité décennale (Thèse de doctorat). Université de PARIS VI, France : 250 p.
- LO MONACO, C., METZL, N., POISSON, A., BRUNET, C., SCHAUER, B., 2005. Anthropogenic CO₂ in the Southern Ocean: Distribution and inventory at the Indian-Atlantic boundary (World Ocean Circulation Experiment line I6). *J. Geophys. Res. Oceans*, 110. <https://doi.org/10.1029/2004JC002643>
- LOPEZ-JURADO, J.-L., GONZALEZ-POLA, C., VELEZ-BELCHI, P., 2005. Observation of an abrupt disruption of the long-term warming trend at the Balearic Sea, western Mediterranean Sea, in summer 2005. *Geophys. Res. Lett.*, 32. <https://doi.org/10.1029/2005GL024430>
- LORIUS, C., JOUZEL, J., RAYNAUD, D., HANSEN, J., TREUT, H.L., 1990. The ice-core record: climate sensitivity and future greenhouse warming. *Nature*, 347, 139–145. <https://doi.org/10.1038/347139a0>
- LOUANCHI, F., BOUDJAKDJI, M., NACEF, L., 2009. Decadal changes in surface carbon dioxide and related variables in the Mediterranean Sea as inferred from a coupled data-diagnostic model approach. *ICES J. Mar. Sci.*, 66, 1538–1546. <https://doi.org/10.1093/icesjms/fsp049>
- LOVATO, T., VICHI, M., 2015. An objective reconstruction of the Mediterranean Sea carbonate system. *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.*, 98, 21–30. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2014.11.018>
- LOW-DÉCARIE, E., FUSSMANN, G.F., BELL, G., 2014. Aquatic primary production in a high-CO₂ world. *Trends Ecol. Evol.*, 29, 223–232. <https://doi.org/10.1016/j.tree.2014.02.006>
- MADEC, G., 1990. La formation d’eau profonde et son impact sur la circulation regionale en mediterranee occidentale : une approche numerique (Thèse de doctorat). Université de Paris VI, France.
- MADEC, G., DELECLUSE, P., CREPON, M., CHARTIER, M., 1991. A Three-Dimensional Numerical Study of Deep-Water Formation in the Northwestern Mediterranean Sea. *J. Phys. Oceanogr.*, 21, 1349–1371. [https://doi.org/10.1175/1520-0485\(1991\)021<1349:ATDNSO>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0485(1991)021<1349:ATDNSO>2.0.CO;2)
- MALANOTTE-RIZZOLI, P., ARTALE, V., BORZELLI-EUSEBI, G.L., BRENNER, S., CRISE, A., GACIC, M., KRESS, N., MARULLO, S., RIBERA D’ALCALÀ, M., SOFIANOS, S., TANHUA, T., THEOCHARIS, A., ALVAREZ, M., ASHKENAZY, Y., BERGAMASCO, A., CARDIN, V., CARNIEL, S., CIVITARESE, G., D’ORTENZIO, F., FONT, J., GARCIA-LADONA, E., GARCIA-LAFUENTE, J.M., GOGOU, A., GREGOIRE, M., HAINBUCHER, D., KONTOYANNIS, H.,

- KOVACEVIC, V., KRASKAPOULOU, E., KROSKOS, G., INCARBONA, A., MAZZOCCHI, M.G., ORLIC, M., OZSOY, E., PASCUAL, A., POULAIN, P.-M., ROETHER, W., RUBINO, A., SCHROEDER, K., SIOKOU-FRANGOU, J., SOUVERMEZOGLOU, E., SPROVIERI, M., TINTORÉ, J., TRIANTAFYLLOU, G., 2014. Physical forcing and physical/biochemical variability of the Mediterranean Sea: a review of unresolved issues and directions for future research. *Ocean Sci.*, 10, 281–322. <https://doi.org/10.5194/os-10-281-2014>
- MALANOTTE-RIZZOLI, P., MANCA, B.B., D'ALCALÀ, M.R., THEOCHARIS, A., BERGAMASCO, A., BREGANT, D., BUDILLON, G., CIVITARESE, G., GEORGOPOULOS, D., MICHELATO, A., SANSONE, E., SCARAZZATO, P., SOUVERMEZOGLOU, E., 1997. A synthesis of the Ionian Sea hydrography, circulation and water mass pathways during POEM-Phase I. *Prog. Oceanogr.*, 39, 153–204. [https://doi.org/10.1016/S0079-6611\(97\)00013-X](https://doi.org/10.1016/S0079-6611(97)00013-X)
- MANCHO, A.M., HERNÁNDEZ-GARCÍA, E., SMALL, D., WIGGINS, S., FERNÁNDEZ, V., 2008. Lagrangian Transport through an Ocean Front in the Northwestern Mediterranean Sea. *J. Phys. Oceanogr.*, 38, 1222–1237. <https://doi.org/10.1175/2007JPO3677.1>
- MANNING, A., KEELING, R.F., 2006. Global oceanic and land biotic carbon sinks from the Scripps atmospheric oxygen flask sampling network. *Tellus B, Chem. Phys. Meteorol.*, 58, 95–116. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0889.2006.00175.x>
- MARCELLIN YAO, K., MARCOU, O., GOYET, C., GUGLIELMI, V., TOURATIER, F., SAVY, J.-P., 2016. Time variability of the north-western Mediterranean Sea pH over 1995–2011. *Mar. Environ. Res.*, 116, 51–60. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2016.02.016>
- MARSHALL, J., SCHOTT, F., 1999. Open-ocean convection: Observations, theory, and models. *Rev. Geophys.*, 37, 1–64. <https://doi.org/10.1029/98RG02739>
- MATSUMOTO, K., GRUBER, N., 2005. How accurate is the estimation of anthropogenic carbon in the ocean? An evaluation of the ΔC^* method. *Glob. Biogeochem. Cycles*, 19. <https://doi.org/10.1029/2004GB002397>
- MAYOT, N., D'ORTENZIO, F., RIBERA D'ALCALA, M., LAVIGNE, H., CLAUSTRE, H., 2016. Interannual variability of the Mediterranean trophic regimes from ocean color satellites. *Biogeosciences*, 13, 1901–1917. <https://doi.org/10.5194/bg-13-1901-2016>
- MCGILLICUDDY, D.J., ROBINSON, A.R., SIEGEL, D.A., JANNASCH, H.W., JOHNSON, R., DICKEY, T.D., MCNEIL, J., MICHAELS, A.F., KNAP, A.H., 1998. Influence of mesoscale eddies on new production in the Sargasso Sea. *Nature*, 394, 263–266. <https://doi.org/10.1038/28367>
- MCNEIL, B.I., MATEAR, R.J., KEY, R.M., BULLISTER, J.L., SARMIENTO, J.L., 2003. Anthropogenic CO₂ Uptake by the Ocean Based on the Global Chlorofluorocarbon Data Set. *Science*, 299, 235–239. <https://doi.org/10.1126/science.1077429>
- MEDOC GROUP, 1970. Observation of Formation of Deep Water in the Mediterranean Sea, 1969. *Nature*, 227, 1037–1040. <https://doi.org/10.1038/2271037a0>
- MEHRBACH, C., CULBERSON, C.H., HAWLEY, J.E., PYTKOWICX, R.M., 1973. Measurement of the Apparent Dissociation Constants of Carbonic Acid in Seawater at Atmospheric Pressure 1. *Limnol. Oceanogr.*, 18, 897–907. <https://doi.org/10.4319/lo.1973.18.6.0897>

- MERLIVAT, L., BOUTIN, J., ANTOINE, D., BEAUMONT, L., GOLBOL, M., VELLUCCI, V., 2018. Increase of dissolved inorganic carbon and decrease in pH in near-surface waters in the Mediterranean Sea during the past two decades. *Biogeosciences*, 15, 5653–5662. <https://doi.org/10.5194/bg-15-5653-2018>
- MERTENS, C., SCHOTT, F., 1998. Interannual Variability of Deep-Water Formation in the Northwestern Mediterranean. *J. Phys. Oceanogr.*, 28, 1410–1424. [https://doi.org/10.1175/1520-0485\(1998\)028<1410:IVODWF>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0485(1998)028<1410:IVODWF>2.0.CO;2)
- MILLERO, F.J., 2007. The Marine Inorganic Carbon Cycle. *Chem. Rev.*, 107, 308–341. <https://doi.org/10.1021/cr0503557>
- MILLERO, F.J., LEE, K., ROCHE, M., 1998. Distribution of alkalinity in the surface waters of the major oceans. *Mar. Chem.*, 60, 111–130. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(97\)00084-4](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(97)00084-4)
- MILLERO, F.J., MORSE, J., CHEN, C.-T., 1979. The carbonate system in the western Mediterranean Sea. *Deep Sea Res. Part I, Oceanogr. Res. Pap.*, 26, 1395–1404. [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(79\)90007-4](https://doi.org/10.1016/0198-0149(79)90007-4)
- MILLOT, C., 1999. Circulation in the western Mediterranean Sea. *J. Mar. Syst.*, 20, 423–442.
- MILLOT, C., 1991. Mesoscale and seasonal variabilities of the circulation in the western Mediterranean. *Dyn. Atmospheres Oceans, The Mediterranean Sea*, 15, 179–214. [https://doi.org/10.1016/0377-0265\(91\)90020-G](https://doi.org/10.1016/0377-0265(91)90020-G)
- MILLOT, C., 1987. Circulation in the western Mediterranean-sea. *Oceanol. Acta*, 10, 143–149.
- MILLOT, C., CANDELA, J., FUDA, J.-L., TBER, Y., 2006. Large warming and salinification of the Mediterranean outflow due to changes in its composition. *Deep Sea Res. Part I, Oceanogr. Res. Pap.*, 53, 656–666. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2005.12.017>
- MILLOT, C., TAUPIER-LETAGE, I., 2005. Circulation in the Mediterranean Sea, in: Saliot, A. (Ed.), *The Mediterranean Sea, Handbook of Environmental Chemistry*. Springer Berlin Heidelberg, pp. 29–66. <https://doi.org/10.1007/b107143>
- MILLOT, C., TAUPIER-LETAGE, I., BENZOHRA, M., 1990. The Algerian eddies. *Earth-Sci. Rev.*, 27, 203–219. [https://doi.org/10.1016/0012-8252\(90\)90003-E](https://doi.org/10.1016/0012-8252(90)90003-E)
- MINSTER, J.-F., BOULAHIDID, M., 1987. Redfield ratios along isopycnal surfaces—a complementary study. *Deep Sea Res. Part I, Oceanogr. Res. Pap.*, 34, 1981–2003. [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(87\)90094-X](https://doi.org/10.1016/0198-0149(87)90094-X)
- MORALES-PINEDA, M., CÓZAR, A., LAIZ, I., ÚBEDA, B., GÁLVEZ, J.Á., 2014. Daily, biweekly, and seasonal temporal scales of pCO₂ variability in two stratified Mediterranean reservoirs. *J. Geophys. Res. Biogeosciences*, 119, 509–520. <https://doi.org/10.1002/2013JG002317>
- MORTIER, L., AIT AMEUR, N., TAILLANDIER, V., 2014. SOMBA-GE-2014 cruise, Téthys II R/V. <https://doi.org/10.17600/14007500>
- MOUTIN, T., PRIEUR, L., 2012. Influence of anticyclonic eddies on the biogeochemistry from the Oligotrophic to the ultraoligotrophic Mediterranean (BOUM cruise). *Biogeosciences*, 9, 3827–3855. <https://doi.org/10.5194/bg-9-3827-2012>
- NAEGLER, T., CIAIS, P., RODGERS, K., LEVIN, I., 2006. Excess radiocarbon constraints on air-sea gas exchange and the uptake of CO₂ by the oceans. *Geophys. Res. Lett.*, 33. <https://doi.org/10.1029/2005GL025408>
- NIEWIADOMSKA, K., CLAUSTRE, H., PRIEUR, L., D'ORTENZIO, F., 2008. Submesoscale physical-biogeochemical coupling across the Ligurian current

- (northwestern Mediterranean) using a bio-optical glider. *Limnol. Oceanogr.*, 53, 2210–2225. https://doi.org/10.4319/lo.2008.53.5_part_2.2210
- NIGHTINGALE, P.D., MALIN, G., LAW, C.S., WATSON, A.J., LISS, P.S., LIDDICOAT, M.I., BOUTIN, J., UPSTILL-GODDARD, R.C., 2000. In situ evaluation of air-sea gas exchange parameterizations using novel conservative and volatile tracers. *Glob. Biogeochem. Cycles*, 14, 373–387. <https://doi.org/10.1029/1999GB900091>
- NORRANT, C., DOUGUEDROIT, A., 2006. Monthly and daily precipitation trends in the Mediterranean (1950–2000). *Theor. Appl. Climatol.*, 83, 89–106. <https://doi.org/10.1007/s00704-005-0163-y>
- OBATON, D., 1998. Circulation et modélisation de la Méditerranée Occidentale et du Golfe du Lion - Synthèse des connaissances et des travaux existants (No. DEL/AO/D.0./98.58). IFREMER, France : 87 p.
- OLSEN, A., OMAR, A.M., JEANSSON, E., ANDERSON, L.G., BELLERBY, R.G.J., 2010. Nordic seas transit time distributions and anthropogenic CO₂. *J. Geophys. Res. Oceans*, 115. <https://doi.org/10.1029/2009JC005488>
- ORR, J.C., FABRY, V.J., AUMONT, O., BOPP, L., DONEY, S.C., FEELY, R.A., GNANADESIKAN, A., GRUBER, N., ISHIDA, A., JOOS, F., KEY, R.M., LINDSAY, K., MAIER-REIMER, E., MATEAR, R., MONFRAY, P., MOUCHET, A., NAJJAR, R.G., PLATTNER, G.-K., RODGERS, K.B., SABINE, C.L., SARMIENTO, J.L., SCHLITZER, R., SLATER, R.D., TOTTERDELL, I.J., WEIRIG, M.-F., YAMANAKA, Y., YOOL, A., 2005. Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms. *Nature*, 437, 681–686. <https://doi.org/10.1038/nature04095>
- PALMIERI, J., ORR, J.C., DUTAY, J.-C., BERANGER, K., SCHNEIDER, A., BEUVIER, J., SOMOT, S., 2015. Simulated anthropogenic CO₂ storage and acidification of the Mediterranean Sea. *Biogeosciences BG*, 12, 781–802. <https://doi.org/10.5194/bg-12-781-2015>
- PARK, G.-H., LEE, K., TISHCHENKO, P., MIN, D.-H., WARNER, M.J., TALLEY, L.D., KANG, D.-J., KIM, K.-R., 2006. Large accumulation of anthropogenic CO₂ in the East (Japan) Sea and its significant impact on carbonate chemistry. *Glob. Biogeochem. Cycles*, 20. <https://doi.org/10.1029/2005GB002676>
- PASCUAL, A., BUONGIORNO NARDELLI, B., LARNICOL, G., EMELIANOV, M., GOMIS, D., 2002. A case of an intense anticyclonic eddy in the Balearic Sea (western Mediterranean). *J. Geophys. Res.*, 107. <https://doi.org/10.1029/2001JC000913>
- PENG, T.-H., WANNINKHOF, R., BULLISTER, J.L., FEELY, R.A., TAKAHASHI, T., 1998. Quantification of decadal anthropogenic CO₂ uptake in the ocean based on dissolved inorganic carbon measurements. *Nature*, 396, 560–563. <https://doi.org/10.1038/25103>
- PÉREZ, F.F., FRAGA, F., 1987. A precise and rapid analytical procedure for alkalinity determination. *Mar. Chem.*, 21, 169–182. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(87\)90037-5](https://doi.org/10.1016/0304-4203(87)90037-5)
- PÉREZ, F.F., RÍOS, A.F., RELLÁN, T., ÁLVAREZ, M., 2000. Improvements in a fast potentiometric seawater alkalinity determination. *Cienc. Mar. México*, 26, 463–478. <https://doi.org/10.7773/cm.v26i3.592>
- PESSINI, F., OLITA, A., COTRONEO, Y., PERILLI, A., 2018. Mesoscale eddies in the Algerian Basin: do they differ as a function of their formation site? *Ocean Sci.*, 14, 669–688. <https://doi.org/10.5194/os-14-669-2018>

- PIERROT, D., LEWIS, E., WALLACE, D.W.R., 2006. MS Excel Program Developed for CO₂ System Calculations. ORNL/CDIAC-105a. doi: 10.3334/CDIAC/otg.COSYS_XLS_CDIAC105a.
- PINARDI, N., ZAVATARELLI, M., ADANI, M., COPPINI, G., FRATIANNI, C., ODDO, P., SIMONCELLI, S., TONANI, M., LYUBARTSEV, V., DOBRICIC, S., BONADUCE, 2015. Mediterranean Sea large-scale low-frequency ocean variability and water mass formation rates from 1987 to 2007: A retrospective analysis. *Prog. Oceanogr.*, 132, 318–332. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2013.11.003>
- POISSON, A., CHEN, C.-T.A., 1987. Why is there little anthropogenic CO₂ in the Antarctic bottom water? *Deep Sea Res. Part I, Oceanogr. Res. Pap.*, 34, 1255–1275. [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(87\)90075-6](https://doi.org/10.1016/0198-0149(87)90075-6)
- PUIG, P., SALAT, J., MARTÍN, J., PALANQUES, A., EMELIANOV, M., 2013. Thick bottom nepheloid layers in the western Mediterranean generated by deep dense shelf water cascading. *Prog. Oceanogr.*, 111, 1–23. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2012.10.003>
- PULLAT, I., TAUPIER-LETAGE, I., MILLOT, C., 2002. Algerian Eddies lifetime can near 3 years. *J. Mar. Syst.*, 31, 245–259. [https://doi.org/10.1016/S0924-7963\(01\)00056-2](https://doi.org/10.1016/S0924-7963(01)00056-2)
- RAYNAUD, S., ORR, J.C., AUMONT, O., RODGERS, K.B., YIOU, P., 2006. Interannual-to-decadal variability of North Atlantic air-sea CO₂ fluxes. *Ocean Sci.*, 2, 43–60. <https://doi.org/10.5194/os-2-43-2006>
- REDFIELD, A.C., KETCHUM, B.H., RICHARDS, F.A., 1963. The influence of organisms on the composition of seawater. in *The Sea*. M. N. Hill, Interscience, New York. 2, 26–77.
- REVELLE, R., SUESS, H.E., 1957. Carbon Dioxide Exchange Between Atmosphere and Ocean and the Question of an Increase of Atmospheric CO₂ during the Past Decades. *Tellus*, 9, 18–27. <https://doi.org/10.1111/j.2153-3490.1957.tb01849.x>
- REYGONDEAU, G., GUIEU, C., BENEDETTI, F., IRISSON, J.-O., AYATA, S.-D., GASPARINI, S., KOUBBI, P., 2017. Biogeochemical regions of the Mediterranean Sea: An objective multidimensional and multivariate environmental approach. *Prog. Oceanogr.*, 151, 138–148. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2016.11.001>
- RHEIN, M., SEND, U., KLEIN, B., KRAHMANN, G., 1999. Interbasin deep water exchange in the western Mediterranean. *J. Geophys. Res. Oceans*, 104, 23495–23508. <https://doi.org/10.1029/1999JC900162>
- RIANDEY, V., CHAMPALBERT, G., CARLOTTI, F., TAUPIER-LETAGE, I., THIBAUT-BOTHA, D., 2005. Zooplankton distribution related to the hydrodynamic features in the Algerian Basin (western Mediterranean Sea) in summer 1997. *Deep Sea Res. Part I, Oceanogr. Res. Pap.*, 52, 2029–2048. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2005.06.004>
- RIVARO, P., MESSA, R., MASSOLO, S., FRACHE, R., 2010. Distributions of carbonate properties along the water column in the Mediterranean Sea: Spatial and temporal variations. *Mar. Chem.*, 121, 236–245. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2010.05.003>
- RÍOS, A.F., PEREZ, F.F., FRAGA, F., 2001. Long-term (1977–1997) measurements of carbon dioxide in the Eastern North Atlantic: evaluation of anthropogenic input. *Deep Sea Res. Part II, Top. Stud. Oceanogr.*, 48, 2227–2239. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(00\)00182-X](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(00)00182-X)
- ROBINSON, A. R., 1983. Overview and Summary of Eddy Science, in: Robinson, Allan R. (Ed.), *Eddies in Marine Science, Topics in Atmospheric and Oceanographic Sciences*. Springer Berlin Heidelberg, pp. 3–15.

- ROBINSON, A.R., THEOCHARIS, A., LASCARATOS, A., 2001. Mediterranean Sea Circulation, in: Encyclopedia of Ocean Sciences: Ocean Currents. Steve A. Thorpe and Karl K. Turekian (Ed.). Elsevier, USA, pp. 283–298.
- ROETHER, W., LUPTON, J.E., 2011. Tracers confirm downward mixing of Tyrrhenian Sea upper waters associated with the Eastern Mediterranean Transient. *Ocean Sci.*, 7, 91–99. <https://doi.org/10.5194/os-7-91-2011>
- ROETHER, W., MANCA, B.B., KLEIN, B., BREGANT, D., GEORGOPOULOS, D., BEITZEL, V., KOVAČEVIĆ, V., LUCHETTA, A., 1996. Recent Changes in Eastern Mediterranean Deep Waters. *Science*, 271, 333–335. <https://doi.org/10.1126/science.271.5247.333>
- ROETHER, W., SCHLITZER, R., 1991. Eastern Mediterranean deep water renewal on the basis of chlorofluoromethane and tritium data. *Dyn. Atmospheres Oceans, The Mediterranean Sea*, 15, 333–354. [https://doi.org/10.1016/0377-0265\(91\)90025-B](https://doi.org/10.1016/0377-0265(91)90025-B)
- ROHLING, E.J., BRYDEN, H.L., 1992. Man-induced salinity and temperature increases in western Mediterranean deep water. *J. Geophys. Res. Oceans*, 97, 11191–11198. <https://doi.org/10.1029/92JC00767>
- ROMANO, J.-C., LUGREZI, M.-C., 2007. Série du marégraphe de Marseille : mesures de températures de surface de la mer de 1885 à 1967. *Comptes Rendus Geosci.*, 339, 57–64. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2006.10.003>
- RUBIO, A., TAILLANDIER, V., GARREAU, P., 2009. Reconstruction of the Mediterranean northern current variability and associated cross-shelf transport in the Gulf of Lions from satellite-tracked drifters and model outputs. *J. Mar. Syst.*, 78, S63–S78. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2009.01.011>
- SABINE, C.L., FEELY, R.A., 2001. Comparison of recent Indian Ocean anthropogenic CO₂ estimates with a historical approach. *Glob. Biogeochem. Cycles*, 15, 31–42. <https://doi.org/10.1029/2000GB001258>
- SABINE, C.L., FEELY, R.A., GRUBER, N., KEY, R.M., LEE, K., BULLISTER, J.L., WANNINKHOF, R., WONG, C.S., WALLACE, D.W.R., TILBROOK, B., MILLERO, F.J., PENG, T.-H., KOZYR, A., ONO, T., RIOS, A.F., 2004. The Oceanic Sink for Anthropogenic CO₂. *Science*, 305, 367–371. <https://doi.org/10.1126/science.1097403>
- SABINE, C.L., FEELY, R.A., KEY, R.M., BULLISTER, J.L., MILLERO, F.J., LEE, K., PENG, T.-H., TILBROOK, B., ONO, T., WONG, C.S., 2002. Distribution of anthropogenic CO₂ in the Pacific Ocean. *Glob. Biogeochem. Cycles*, 16, 30-1-30–17. <https://doi.org/10.1029/2001GB001639>
- SABINE, C.L., KEY, R.M., JOHNSON, K.M., MILLERO, F.J., POISSON, A., SARMIENTO, J.L., WALLACE, D.W.R., WINN, C.D., 1999. Anthropogenic CO₂ inventory of the Indian Ocean. *Glob. Biogeochem. Cycles*, 13, 179–198. <https://doi.org/10.1029/1998GB900022>
- SABINE, C.L., TANHUA, T., 2010. Estimation of Anthropogenic CO₂ Inventories in the Ocean. *Annu. Rev. Mar. Sci.*, 2, 175–198. <https://doi.org/10.1146/annurev-marine-120308-080947>
- SALAS, J., MILLOT, C., FONT, J., GARCÍA-LADONA, E., 2002. Analysis of mesoscale phenomena in the Algerian basin observed with drifting buoys and infrared images. *Deep Sea Res. Part I, Oceanogr. Res. Pap.*, 49, 245–266. [https://doi.org/10.1016/S0967-0637\(01\)00052-8](https://doi.org/10.1016/S0967-0637(01)00052-8)

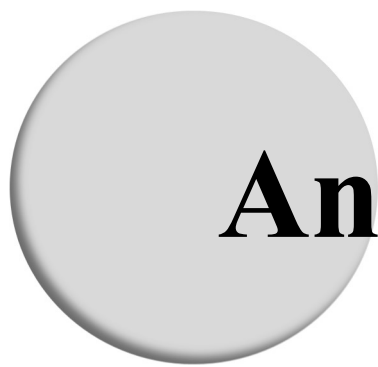
- SAMMARI, C., MILLOT, C., PRIEUR, L., 1995. Aspects of the seasonal and mesoscale variabilities of the Northern Current in the western Mediterranean Sea inferred from the PROLIG-2 and PROS-6 experiments. *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.*, 42, 893–917. [https://doi.org/10.1016/0967-0637\(95\)00031-Z](https://doi.org/10.1016/0967-0637(95)00031-Z)
- SAMMARI, C., MILLOT, C., TAUPIER-LETAGE, I., STEFANI, A., BRAHIM, M., 1999. Hydrological characteristics in the Tunisia–Sardinia–Sicily area during spring 1995. *Deep Sea Res. Part I, Oceanogr. Res. Pap.*, 46, 1671–1703. [https://doi.org/10.1016/S0967-0637\(99\)00026-6](https://doi.org/10.1016/S0967-0637(99)00026-6)
- SANTANA-CASIANO, J.M., GONZALEZ-DAVILA, M., LAGLERA, L.M., 2002. The carbon dioxide system in the Strait of Gibraltar. *Deep Sea Res. Part II, Top. Stud. Oceanogr.*, 49, 4145–4161. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(02\)00147-9](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(02)00147-9)
- SBE, 2010. SBE 43 Dissolved Oxygen Sensor Calibration and Data Corrections using Winkler Titrations (APPLICATION NOTE No. 64-2). Sea-Bird Electronics, Inc., 13431 NE 20th Street Bellevue, WA 98005, USA.
- SCHNEIDER, A., TANHUA, T., KÖRTZINGER, A., WALLACE, D.W.R., 2010. High anthropogenic carbon content in the eastern Mediterranean. *J. Geophys. Res. Oceans*, 115, C12050. <https://doi.org/10.1029/2010JC006171>
- SCHNEIDER, A., WALLACE, D.W.R., KÖRTZINGER, A., 2007. Alkalinity of the Mediterranean Sea. *Geophys. Res. Lett.*, 34. <https://doi.org/10.1029/2006GL028842>
- SCHOTT, F., LEAMAN, K.D., 1991. Observations with Moored Acoustic Doppler Current Profilers in the Convection Regime in the Golfe du Lion. *J. Phys. Oceanogr.*, 21, 558–574. [https://doi.org/10.1175/1520-0485\(1991\)021<0558:OWMADC>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0485(1991)021<0558:OWMADC>2.0.CO;2)
- SCHRÖDER, K., GASPARINI, G.P., TANGHERLINI, M., ASTRALDI, M., 2006. Deep and intermediate water in the western Mediterranean under the influence of the Eastern Mediterranean Transient. *Geophys. Res. Lett.*, 33, L21607. <https://doi.org/10.1029/2006GL027121>
- SCHROEDER, K., CHIGGIATO, J., BRYDEN, H.L., BORGHINI, M., BEN ISMAIL, S., 2016. Abrupt climate shift in the Western Mediterranean Sea. *Sci. Rep.*, 6, 23009. <https://doi.org/10.1038/srep23009>
- SCHROEDER, K., GASPARINI, G.P., TANGHERLINI, M., ASTRALDI, M., 2006. Deep and intermediate water in the western Mediterranean under the influence of the Eastern Mediterranean Transient. *Geophys. Res. Lett.*, 33, L21607. <https://doi.org/10.1029/2006GL027121>
- SCHROEDER, K., JOSEY, S.A., HERRMANN, M., GRIGNON, L., GASPARINI, G.P., BRYDEN, H.L., 2010. Abrupt warming and salting of the Western Mediterranean Deep Water after 2005: Atmospheric forcings and lateral advection. *J. Geophys. Res.*, 115. <https://doi.org/10.1029/2009JC005749>
- SCHROEDER, K., RIBOTTI, A., BORGHINI, M., SORGENTE, R., PERILLI, A., GASPARINI, G.P., 2008. An extensive western Mediterranean deep water renewal between 2004 and 2006. *Geophys. Res. Lett.*, 35, L18605. <https://doi.org/10.1029/2008GL035146>
- SCHULZ, K.G., RIEBESELL, U., 2013. Diurnal changes in seawater carbonate chemistry speciation at increasing atmospheric carbon dioxide. *Mar. Biol.*, 160, 1889–1899. <https://doi.org/10.1007/s00227-012-1965-y>

- SEND, U., FONT, J., KRAHMANN, G., MILLOT, C., RHEIN, M., TINTORÉ, J., 1999. Recent advances in observing the physical oceanography of the western Mediterranean Sea. *Prog. Oceanogr.*, 44, 37–64. [https://doi.org/10.1016/S0079-6611\(99\)00020-8](https://doi.org/10.1016/S0079-6611(99)00020-8)
- SHILLER, A.M., 1981. Calculating the oceanic CO₂ increase: A need for caution. *J. Geophys. Res. Oceans*, 86, 11083–11088. <https://doi.org/10.1029/JC086iC11p11083>
- SIOKOU-FRANGOU, I., ZERVOUDAKI, S., CHRISTOU, E.D., ZERVAKIS, V., GEORGOPOULOS, D., 2009. Variability of mesozooplankton spatial distribution in the North Aegean Sea, as influenced by the Black Sea waters outflow. *J. Mar. Syst.*, 78, 557–575. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2008.12.025>
- SISMA-VENTURA, G., BIALIK, O.M., YAM, R., HERUT, B., SILVERMAN, J., 2017. pCO₂ variability in the surface waters of the ultra-oligotrophic Levantine Sea: Exploring the air–sea CO₂ fluxes in a fast warming region. *Mar. Chem.*, 196, 13–23. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2017.06.006>
- SOMOT, S., SEVAULT, F., DÉQUÉ, M., 2006. Transient climate change scenario simulation of the Mediterranean Sea for the twenty-first century using a high-resolution ocean circulation model. *Clim. Dyn.*, 27, 851–879. <https://doi.org/10.1007/s00382-006-0167-z>
- SORGENTE, R., OLITA, A., ODDO, P., FAZIOLI, L., RIBOTTI, A., 2011. Numerical simulation and decomposition of kinetic energy in the Central Mediterranean: insight on mesoscale circulation and energy conversion. *Ocean Science*, 7, 503–519. <https://doi.org/10.5194/os-7-503-2011>
- SPARNOCCHIA, S., GASPARINI, G.P., ASTRALDI, M., BORGHINI, M., PISTEK, P., 1999. Dynamics and mixing of the Eastern Mediterranean outflow in the Tyrrhenian basin. *J. Mar. Syst.*, 20, 301–317. [https://doi.org/10.1016/S0924-7963\(98\)00088-8](https://doi.org/10.1016/S0924-7963(98)00088-8)
- STÖVEN, T., 2011. Ventilation processes of the Mediterranean Sea based on CFC-12 and SF₆ measurement. Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Germany.
- SWEENEY, C., GLOOR, E., JACOBSON, A.R., KEY, R.M., MCKINLEY, G., SARMIENTO, J.L., WANNINKHOF, R., 2007. Constraining global air-sea gas exchange for CO₂ with recent bomb ¹⁴C measurements. *Glob. Biogeochem. Cycles*, 21, GB2015. <https://doi.org/10.1029/2006GB002784>
- SWIFT, J.H., 2010. Reference-quality water sample data: notes on acquisition, record keeping, and evaluation (The GO-SHIP Repeat Hydrography Manual: A collection of expert Reports and Guidelines No. IOCCP Report N14).
- TAILLANDIER, V., D'ORTENZIO, F., ANTOINE, D., 2012. Carbon fluxes in the mixed layer of the Mediterranean Sea in the 1980s and the 2000s. *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.*, 65, 73–84. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2012.03.004>
- TAKAHASHI, T., BROECKER, W.S., LANGER, S., 1985. Redfield ratio based on chemical data from isopycnal surfaces. *J. Geophys. Res. Oceans*, 90, 6907–6924. <https://doi.org/10.1029/JC090iC04p06907>
- TAKAHASHI, T., OLAFSSON, J., GODDARD, J.G., CHIPMAN, D.W., SUTHERLAND, S.C., 1993. Seasonal variation of CO₂ and nutrients in the high-latitude surface oceans: A comparative study. *Glob. Biogeochem. Cycles*, 7, 843–878. <https://doi.org/10.1029/93GB02263>
- TAKAHASHI, T., SUTHERLAND, S.C., WANNINKHOF, R., SWEENEY, C., FEELY, R.A., CHIPMAN, D.W., HALES, B., FRIEDERICH, G., CHAVEZ, F., SABINE, C., WATSON, A., BAKKER, D.C.E., SCHUSTER, U., METZL, N., YOSHIKAWA-

- INOUE, H., ISHII, M., MIDORIKAWA, T., NOJIRI, Y., KÖRTZINGER, A., STEINHOFF, T., HOPPEMA, M., OLAFSSON, J., ARNARSON, T.S., TILBROOK, B., JOHANNESSEN, T., OLSEN, A., BELLERBY, R., WONG, C.S., DELILLE, B., BATES, N.R., DE BAAR, H.J.W., 2009. Climatological mean and decadal change in surface ocean pCO₂, and net sea–air CO₂ flux over the global oceans. *Deep Sea Res. Part II, Top. Stud. Oceanogr.*, 56, 554–577. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2008.12.009>
- TANHUA, T., HAINBUCHER, D., SCHROEDER, K., CARDIN, V., ÁLVAREZ, M., CIVITARESE, G., 2013. The Mediterranean Sea system: a review and an introduction to the special issue. *Ocean Sci.*, 9, 789–803. <https://doi.org/10.5194/os-9-789-2013>
- TANHUA, T., HEUVEN, S. VAN, KEY, R.M., VELO, A., OLSEN, A., SCHIRNICK, C., 2010. Quality control procedures and methods of the CARINA database. *Earth Syst. Sci. Data*, 2, 35–49. <https://doi.org/10.5194/essd-2-35-2010>
- TESTOR, P., 2002. Etude lagrangienne de circulations tourbillonnaires de submésos et mésoéchelle en Méditerranée occidentale sur la base d'observations et de simulations numériques : phénoménologie et interaction avec la circulation générale (Thèse de doctorat). Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, France : 153 p.
- TESTOR, P., BERANGER, K., MORTIER, L., 2005a. Modeling the deep eddy field in the southwestern Mediterranean: The life cycle of Sardinian eddies. *Geophys. Res. Lett.*, 32. <https://doi.org/10.1029/2004GL022283>
- TESTOR, P., COPPOLA, L., MORTIER, L., 2011. MOOSE-GE 2011- Téthys II. Lab. Oceanogr. Clim. UMR 7159 LOCEAN UMR 7159 CNRS IRD Univ. Pierre Marie Curie MNHN Inst. Pierre Simon Laplace. <https://doi.org/10.17600/11450160>
- TESTOR, P., GASCARD, J.C., 2003. Large-scale spreading of deep waters in the Western Mediterranean Sea by submesoscale coherent eddies. *J. Phys. Oceanogr.*, 33, 75–87. [https://doi.org/10.1175/1520-0485\(2003\)033<0075:LSSODW>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0485(2003)033<0075:LSSODW>2.0.CO;2)
- TESTOR, P., SEND, U., GASCARD, J.-C., MILLOT, C., TAUPIER-LETAGE, I., BÉRANGER, K., 2005b. The mean circulation of the southwestern Mediterranean Sea: Algerian Gyres. *J. Geophys. Res. Oceans*, 110, C11017. <https://doi.org/10.1029/2004JC002861>
- THE ROYAL SOCIETY, 2005. Ocean acidification due to increasing atmospheric carbon dioxide., The Clyvedon Press Ltd. ed. The Royal Society, London : 68 p.
- THOMAS, H., ITTEKKOT, V., 2001. Determination of anthropogenic CO₂ in the North Atlantic Ocean using water mass ages and CO₂ equilibrium chemistry. *J. Mar. Syst.*, 27, 325–336. [https://doi.org/10.1016/S0924-7963\(00\)00077-4](https://doi.org/10.1016/S0924-7963(00)00077-4)
- TOURATIER, F., AZOUZI, L., GOYET, C., 2007. CFC-11, ¹⁴C and ³H tracers as a means to assess anthropogenic CO₂ concentrations in the ocean. *Tellus B*, 59, 318–325. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0889.2006.00247.x>
- TOURATIER, F., GOYET, C., 2011. Impact of the Eastern Mediterranean Transient on the distribution of anthropogenic CO₂ and first estimate of acidification for the Mediterranean Sea. *Deep Sea Res. Part I, Oceanogr. Res. Pap.*, 58, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2010.10.002>
- TOURATIER, F., GOYET, C., 2009. Decadal evolution of anthropogenic CO₂ in the northwestern Mediterranean Sea from the mid-1990s to the mid-2000s. *Deep Sea Res. Part I, Oceanogr. Res. Pap.*, 56, 1708–1716. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2009.05.015>

- TOURATIER, F., GOYET, C., 2004a. Definition, properties, and Atlantic Ocean distribution of the new tracer TrOCA. *J. Mar. Syst.*, 46, 169–179. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2003.11.016>
- TOURATIER, F., GOYET, C., 2004b. Applying the new TrOCA approach to assess the distribution of anthropogenic CO₂ in the Atlantic Ocean. *J. Mar. Syst.*, 46, 181–197. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2003.11.020>
- TOURATIER, F., GOYET, C., HOUPERT, L., DE MADRON, X.D., LEFEVRE, D., STABHOLZ, M., GUGLIELMI, V., 2016. Role of deep convection on anthropogenic CO₂ sequestration in the Gulf of Lions (northwestern Mediterranean Sea). *Deep Sea Res. Part I, Oceanogr. Res. Pap.*, 113, 33–48. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2016.04.003>
- TOURATIER, F., GUGLIELMI, V., GOYET, C., PRIEUR, L., PUJO-PAY, M., CONAN, P., FALCO, C., 2012. Distributions of the carbonate system properties, anthropogenic CO₂, and acidification during the 2008 BOUM cruise (Mediterranean Sea). *Biogeosciences Discuss.*, 9, 2709–2753. <https://doi.org/10.5194/bgd-9-2709-2012>
- TREGUER, P., LECORRE, P., 1975. Manuel d'analyse des sels nutritifs dans l'eau de mer. Utilisation de l'AutoAnalyser II Technicon. 2nd ed. Univ. Bretagne Occidentale, Laboratoire de Chimie marine, Brest, France : 109 p.
- TSIMPLIS, M., ZERVAKIS, V., JOSEY, S.A., PENEVA, E., STRUGLIA, M.V., STANEV, E., LIONELLO, P., MALANOTTE-RIZZOLI, P., ARTALE, V., THEOCHARIS, A., TRAGOU, E., OGUZ, T., 2006. Changes in the oceanography of the Mediterranean Sea and their link to climate variability, in: Lionello, P., Malanotte-Rizzoli, P., Boscolo, R. (Eds.), *Mediterranean Climate Variability*. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, pp. 227–282.
- UPPSTRÖM, L.R., 1974. The boron/chlorinity ratio of deep-sea water from the Pacific Ocean. *Deep Sea Res. Oceanogr. Abstr.*, 21, 161–162. [https://doi.org/10.1016/0011-7471\(74\)90074-6](https://doi.org/10.1016/0011-7471(74)90074-6)
- VARGAS-YÁÑEZ, M., MOYA, F., GARCÍA-MARTÍNEZ, M.C., TEL, E., ZUNINO, P., PLAZA, F., SALAT, J., PASCUAL, J., LÓPEZ-JURADO, J.L., SERRA, M., 2010. Climate change in the Western Mediterranean Sea 1900–2008. *J. Mar. Syst.*, 82, 171–176. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2010.04.013>
- VÁZQUEZ-RODRÍGUEZ, M., TOURATIER, F., LO MONACO, C., WAUGH, D.W., PADIN, X.A., BELLERBY, R.G.J., GOYET, C., METZL, N., RÍOS, A.F., PÉREZ, F.F., 2009. Anthropogenic carbon distributions in the Atlantic Ocean: data-based estimates from the Arctic to the Antarctic. *Biogeosciences*, 6, 439–451. <https://doi.org/10.5194/bg-6-439-2009>
- VIGNUDELLI, S., 1997. Potential use of ERS-1 and Topex/Poseidon altimeters for resolving oceanographic patterns in the Algerian Basin. *Geophys. Res. Lett.*, 24, 1787–1790. <https://doi.org/10.1029/97GL01546>
- VOLPE, G., NARDELLI, B.B., CIPOLLINI, P., SANTOLERI, R., ROBINSON, I.S., 2012. Seasonal to interannual phytoplankton response to physical processes in the Mediterranean Sea from satellite observations. *Remote Sens. Environ.*, 117, 223–235. <https://doi.org/10.1016/j.rse.2011.09.020>
- WANNINKHOF, R., 2014. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean revisited. *Limnol. Oceanogr. Methods*, 12, 351–362. <https://doi.org/10.4319/lom.2014.12.351>

- WANNINKHOF, R., 1992. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. *J. Geophys. Res. Oceans*, 97, 7373–7382. <https://doi.org/10.1029/92JC00188>
- WANNINKHOF, R., ASHER, W.E., HO, D.T., SWEENEY, C., MCGILLIS, W.R., 2009. Advances in quantifying air-sea gas exchange and environmental forcing. *Annu. Rev. Mar. Sci.*, 1, 213–244. <https://doi.org/10.1146/annurev.marine.010908.163742>
- WANNINKHOF, R., DONEY, S.C., PENG, T.-H., BULLISTER, J.L., LEE, K., FEELY, R.A., 1999. Comparison of methods to determine the anthropogenic CO₂ invasion into the Atlantic Ocean. *Tellus B, Chem. Phys. Meteorol.*, 51, 511–530. <https://doi.org/10.3402/tellusb.v51i2.16335>
- WANNINKHOF, R., MCGILLIS, W.R., 1999. A cubic relationship between air-sea CO₂ exchange and wind speed. *Geophys. Res. Lett.*, 26, 1889–1892. <https://doi.org/10.1029/1999GL900363>
- WANNINKHOF, R., 2014. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean revisited. *Limnology and Oceanography: Methods*, 12, 351–362. <https://doi.org/10.4319/lom.2014.12.351>
- WANNINKHOF, R., TRIÑANES, J., 2017. The impact of changing wind speeds on gas transfer and its effect on global air-sea CO₂ fluxes. *Glob. Biogeochem. Cycles*, 31, 961–974. <https://doi.org/10.1002/2016GB005592>
- WDCGG [WWW Document], 2018. World Data Cent. Greenhouse Gases. URL <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, 203–215. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(74\)90015-2](https://doi.org/10.1016/0304-4203(74)90015-2)
- WEISS, R.F., PRICE, B.A., 1980. Nitrous oxide solubility in water and seawater. *Mar. Chem.*, 8, 347–359. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(80\)90024-9](https://doi.org/10.1016/0304-4203(80)90024-9)
- YILMAZ, A., DE LANGE, G., DUPONT, S., FINE, M., FOWLER, S.W., GATTUSO, J.P., GAZEAU, F., GEHLEN, M., GOYET, C., JEFFREE, R., MONTAGNA, P., REES, A.P., REYNAUD, S., RODOLFO-METALPA, R., ZIVERI, P., BRIAND, F., 2008. Impacts of acidification on biological, chemical and physical systems in the Mediterranean and Black Seas. N° 36 in CIESM Workshop Monographs [F. Briand Ed.]. CIESM Publisher, Monaco: 124 p.
- YILMAZ, A., EDIGER, D., BASTURK, O., TUGRUL, S., 1994. Phytoplankton fluorescence and deep chlorophyll maxima in the northeastern mediterranean. *Oceanol. Acta*, 17, 69–77.
- YOOL, A., OSCHLIES, A., NURSER, A.J.G., GRUBER, N., 2010. A model-based assessment of the TrOCA approach for estimating anthropogenic carbon in the ocean. *Biogeosciences*, 7, 723–751. <https://doi.org/10.5194/bg-7-723-2010>



Annexes

Annexe 1

Le système des carbonates dans l'eau de mer

Tableau A1 : Système des carbonates dans l'eau de mer

Système des carbonates dans l'eau de mer				
Spéciation et équilibres chimiques				
$CO_{2(aq)} \leftrightarrow H_2CO_3 \leftrightarrow HCO_3^- \leftrightarrow CO_3^{2-}$ Avec : $[CO_2^*] = [CO_{2(aq)}] + [H_2CO_3]$	$CO_2(g) \leftrightarrow CO_2^*(aq)$, $K_0 = [CO_2^*] / f(CO_2)$	$CO_2^*(aq) + H_2O(l) \leftrightarrow HCO_3^- + H^+$ $K_1 = [H^+] \times [HCO_3^-] / [CO_2^*]$	$HCO_3^-(aq) \leftrightarrow H^+(aq) + CO_3^{2-}(aq)$ $K_2 = [H^+] \times [CO_3^{2-}] / [HCO_3^-]$	$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons CaCO_3(s) \downarrow$ $K_{ps} = [CO_3^{2-}] \times [Ca^{2+}]$
Grandeurs mesurables				
Grandeurs	Pression partielle du CO_2 (pCO_2)	Alcalinité Totale (TA ou AT)	Carbone inorganique Total (TCO ₂)	potentiel Hydrogène (pH)
Définition	Le produit de la fraction molaire du CO_2 et de la pression totale	L'alcalinité mesure la capacité de résister à une attaque acide, donc à une baisse du pH. L'alcalinité totale se définit dans l'eau de mer comme l'excès de bases (accepteurs de protons) sur les acides (donneurs de protons), soit le nombre de milliéquivalents de protons nécessaires à la neutralisation des bases contenues dans un litre d'eau (convention de Lowry-Brønsted).	Plus de 95 % du carbone se trouve dans l'océan sous forme de carbone inorganique dissous. Il se présente comme la somme des concentrations des espèces du carbone inorganique dissous dans l'eau de mer	Le pH mesure l'activité des protons en solution. Il reflète l'état thermodynamique des couples acide/base du système du CO_2 Echelles du pH : NBS, protons libres, protons totaux, eau de mer
Unité	μatm	$\mu mol\ kg^{-1}$ milliEquivalent/L (meq/L) ou en °KH (unité allemande) avec 1 meq/L = 2.8 °KH	$\mu mol\ kg^{-1}$	Unité de pH ou : pas d'unité
Formule de calcul	$[CO_2]_{aq} = k_0 \times pCO_2$	$AT = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [B(OH)_4^-] + [OH^-] - [HPO_4^{2-}] - 2[PO_4^{3-}] + [SiO(OH)_3^-] + [NH_3] + [HS^-] + \dots - [H^+] - [F^-] - [HSO_4^-] - [HF] - [H_3PO_4] - \dots$ AT abrégée = $[HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [B(OH)_4^-] + [OH^-] - [H^+]$ AC (Alcalinité des Carbonates) = $[HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}]$	$TCO_2 = [CO_{2(aq)}] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$	$pH = -\log [H^+]$
Méthode de mesure	Absorption Infra-rouge	Potentiométrie	Coulométrie	<ul style="list-style-type: none"> Potentiométrie ; Spectrophotométrie
Facteurs contrôlant la valeur du paramètre dans l'eau de mer	<ul style="list-style-type: none"> Température qui est commandée par des processus physiques (la pCO_2 augmente fortement avec la température, d'environ 4% par °C) ; Concentration en carbone inorganique dissous (TCO₂) et Alcalinité Totale (AT), sous la dépendance de mécanismes biologiques ; Précipitation de $CaCO_3$ (augmentation du pCO_2) ; Photosynthèse (diminution de la pCO_2 des eaux de surface). 	<ul style="list-style-type: none"> Précipitation du $CaCO_3$ (diminution de l'AT ; augmentation de la pCO_2 des eaux qui deviennent une source potentielle de carbone pour l'atmosphère ; diminution du TCO₂) ; Dissolution du $CaCO_3$ (augmentation de l'AT) ; Salinité : La distribution de l'alcalinité dans l'océan ouvert, est principalement fonction de la salinité et des facteurs physiques qui régulent la salinité: les mouvements des masses d'eau, le mélange, l'évaporation et les précipitations. Les variations d'alcalinité à salinité constante sont essentiellement dues à des phénomènes biologiques; En surface : Température, salinité et sels nutritifs ; Phénomènes biologiques: Photosynthèse (très légère augmentation de l'alcalinité); Près des embouchures: apports fluviaux. 	<ul style="list-style-type: none"> Photosynthèse (diminution du TCO₂) 	<ul style="list-style-type: none"> Respiration et Oxydation de la matière organique (diminution du pH) Photosynthèse
Grandeurs déduites par calcul				
$B(OH)_3 + H_2O \leftrightarrow B(OH)_4^- + H^+$ $K_B = [B(OH)_4^-] \times [H^+] / [B(OH)_3]$ $BT = [B(OH)_3] + [B(OH)_4^-] \approx 11,88 \cdot 10^{-6} \times S$ $[B(OH)_4^-] = \frac{K_B}{[H^+] + K_B} BT$	$[CO_{2(aq)}] = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1 \cdot [H^+] + K_1 \cdot K_2} \times TCO_2$	$[HCO_3^-] = \frac{K_1 \cdot [H^+]}{[H^+]^2 + K_1 \cdot [H^+] + K_1 \cdot K_2} \times TCO_2$	$[CO_3^{2-}] = \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2 + K_1 \cdot [H^+] + K_1 \cdot K_2} \times TCO_2$	$H_2O \leftrightarrow OH^- + H^+$ $K_E = [OH^-] \times [H^+]$

K_0, K_1, K_2, K_E : Constantes d'équilibre

K_{ps} : Constante de solubilité des carbonates de calcium

Annexe 2

Protocole de mesure de l'AT/TCO₂

La mesure d'AT/TCO₂ est réalisée à l'aide d'un système automatisé basé sur la méthode potentiométrique d'Edmond (1970) qui consiste en un dosage de l'eau de mer par un acide fort dans une cellule étanche à l'air à volume variable pendant le dosage.

Ce système est composé essentiellement d'une burette, d'un pHmètre, d'une cellule de mesure dessinée et réalisée au LOCEAN et d'un microordinateur avec une interface (LabView). Un cryothermostat permet de maintenir l'ensemble cellule, burette, réserve d'acide et échantillons en attente à une température stable entre 20°C et 21°C. Le microordinateur commande la burette, les robinets de la cellule et un ensemble d'électrovannes. Il fait également l'acquisition du potentiel aux électrodes et du volume de la burette (Figure A1 et A2).

La cellule est le lieu où se déroule le dosage proprement dit. C'est un milieu fermé, incompressible, étanche, thermostaté, dont le volume interne est d'environ 100 cm³. La cellule est de forme conique pour optimiser les temps de réaction. Le couvercle de la cellule contient plusieurs orifices afin de permettre l'introduction de : deux électrodes au KCl pour le dosage potentiométrique (électrode de référence et électrode de mesure), un thermomètre, une canule d'acide permettant d'injecter l'acide (le titrant), un agitateur pour l'homogénéisation au cours du dosage ainsi qu'un piston qui remonte lors du dosage pour compenser le volume d'acide ajouté.

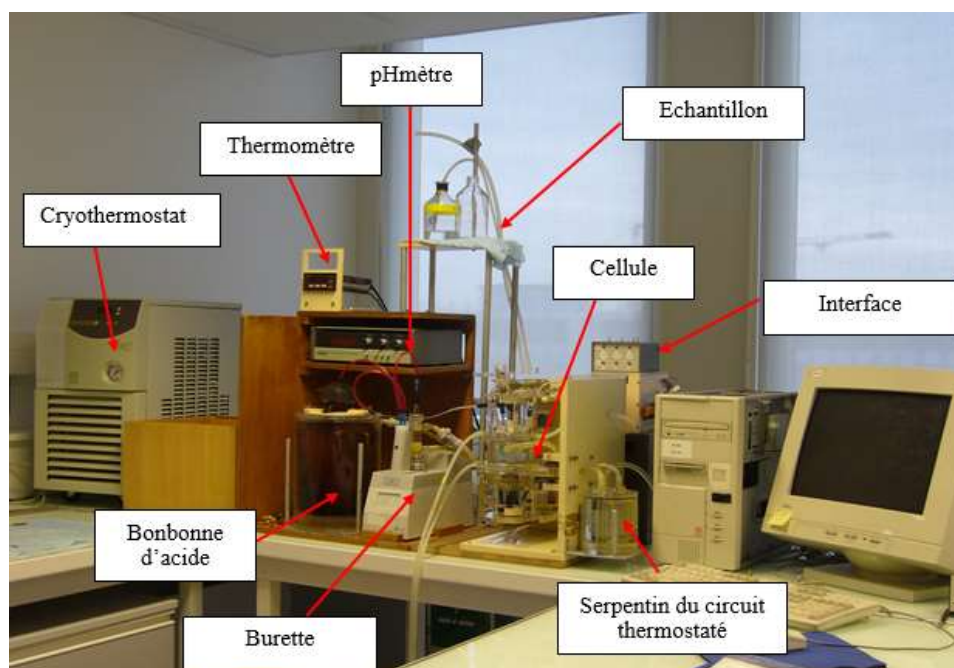


Figure A1 : Photographie du système de mesure AT/TCO₂ du SNAPO-CO₂

En routine, le protocole de mesure se décline comme suit :

- Allumage du cryothermostat ;
- Le flacon est placé en hauteur afin de permettre à l'échantillon de passer dans le système de mesure par simple gravité ;

- Agitation du flacon d'acide et rinçage de la burette trois fois en laissant une grosse bulle s'introduire au premier rinçage afin qu'elle entraîne avec elle les autres bulles déjà formées ;
- On procède ensuite à une mesure sur un martyr (vieille eau de mer) puis sur un étalon pour vérifier le bon fonctionnement du système et la cohérence des résultats (par comparaison avec les mesures étalons précédentes). Si les résultats de l'étalon sont satisfaisants, on passe au dosage des échantillons, sinon on repasse un autre étalon jusqu'à ce que les résultats nous paraissent corrects :
 Une mesure dure en moyenne 20mn et comporte : une introduction d'une grosse bulle d'air qui en s'acheminant dans le système va entraîner toutes les bulles présentes dans le circuit ; deux cycles de rinçage avec l'eau de l'échantillon, le deuxième étant accompagné d'une agitation ; le dosage de l'échantillon piégé dans la cellule (environ 100 ml) avec un acide fort (HCl à 0,1 N avec 35 g de NaCl) ; un rinçage final avec agitation pour éliminer les résidus d'acide.
 Au début de chaque dosage, on indique au programme le numéro d'échantillon, la profondeur de prélèvement ainsi que la salinité. Cette dernière, associée à la température mesurée durant le dosage, permettra par la suite au programme Fortran de calculer les paramètres du système des carbonates (AT, TCO₂ et pH).
- Passage d'un second étalon en milieu de journée ;
- Arrêt du système en mode 'Dernier dosage' (afin de terminer le cycle d'analyse avant la vidange de la cellule pour ne pas laisser sécher les électrodes) ;
- Le cryothermostat est éteint.
- NB : Lors d'un renouvellement d'acide, 10 à 30 rinçages de la burette en circuit fermé sont réalisés.

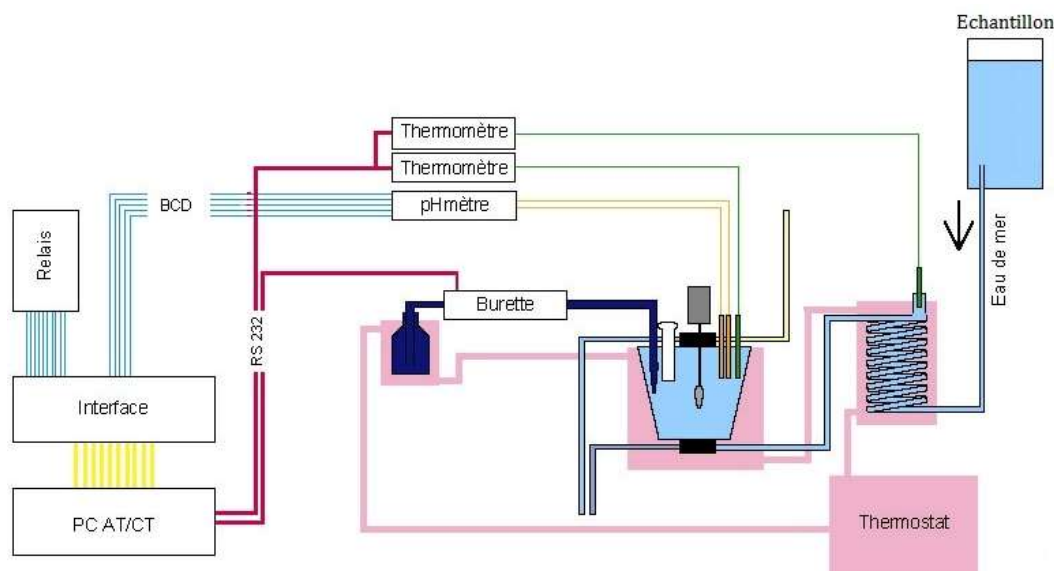


Figure A2 : Schéma du système de mesure AT/ TCO₂ du SNAPO-CO₂

Avant de corriger les mesures brutes d'AT/ TCO₂ avec l'étalon (CRM : Batch 139), une évaluation de l'évolution temporelle de la mesure est indispensable. Ceci est effectué en suivant l'évolution des concentrations d'AT et de TCO₂ de l'étalon durant toute la période de la mesure

(10 jours). Si on ne constate pas de variations importantes (écart-type $< 5 \mu\text{mol/kg}$), les mesures brutes sont corrigées en considérant la moyenne des mesures étalons. Dans le cas contraire, le programme tient compte de la dérive de la mesure étalon. La Figure A3 et A4 montrent les graphes de contrôle de qualité établis à partir des mesures sur les étalons. Les reproductibilités des étalonnages en AT ($2,1 \mu\text{mol/kg}$) et TCO_2 ($2,5 \mu\text{mol/kg}$) sont de l'ordre de grandeur des tolérances fixées au niveau international (D.O.E, 1994; WOCE Operations Manual, 1994). De plus, la dispersion des points ne dépasse pas les $\pm 2\sigma$ pour les deux paramètres (AT et TCO_2) ce qui correspond à une faible dérive dans le temps.

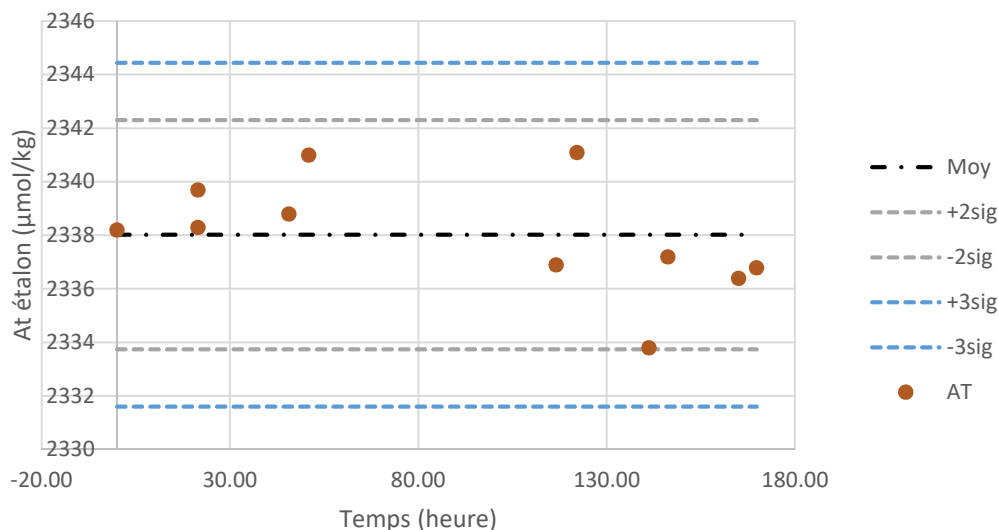


Figure A3 : Evolution des concentrations d'AT de l'étalon durant la période de dosage pour 166 échantillons (Sig= sigma ou écart-type, σ)

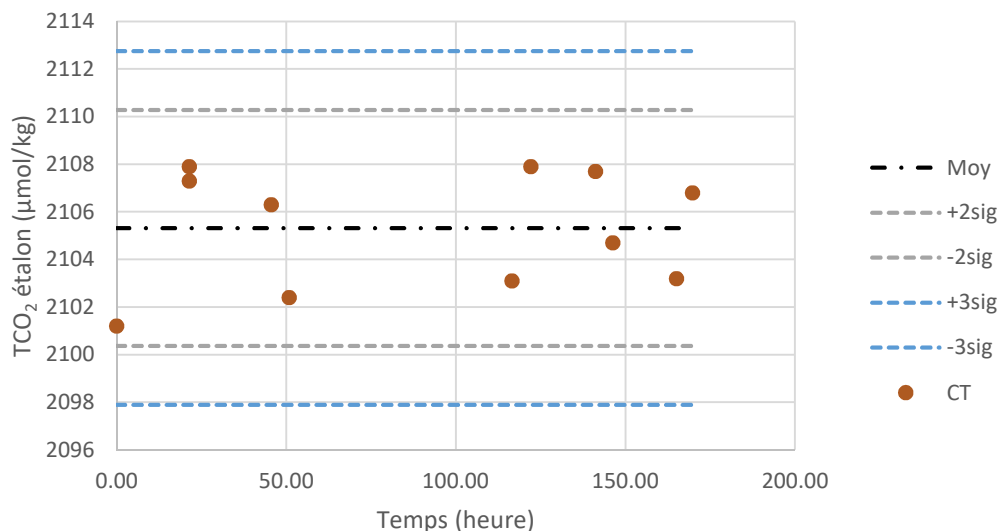


Figure A4 : Evolution des concentrations de TCO_2 de l'étalon durant la période de dosage pour 166 échantillons (Sig= sigma ou écart-type, σ)

Annexe 3
Principes, Avantages et inconvénients des différentes approches de l'estimation du carbone anthropique
Tableau A2: Avantages et inconvénients des différentes approches de l'estimation du carbone anthropique (Keraghel, 2014), d'après les travaux de Friis (2006)

		Principe	Avantage	Inconvénient
Approche indirecte		Utilisation des traceurs transitoires, de la composition isotopique du carbone inorganique total ou d'OGCMs pour estimer le carbone anthropique	<ul style="list-style-type: none"> Nécessite la mesure d'un nombre réduit de paramètres 	<ul style="list-style-type: none"> Problème avec les différents temps d'équilibre des traceurs en comparaison avec celui du CO₂ ; Les mécanismes de distribution spécifique des rapports (ou substances) à l'intérieur de l'océan ; Incertitudes sur la précision de la conversion des résultats du traceur à la quantification du CO₂.
Approche directe	Méthode des séries temporelles	Cette méthode se base sur la détermination des changements temporels des inventaires de carbone	<ul style="list-style-type: none"> Facilité de la méthode Mesure d'un seul paramètre (TCO₂) 	<ul style="list-style-type: none"> La variabilité spatiale et temporelle naturelle du TCO₂ qui couvre le signal anthropique ; Requière une haute fréquence d'échantillonnage
	Méthodes Empiriques	Utilisation de différents modèles mathématiques et des combinaisons paramétriques pour la quantification de l'augmentation du TCO ₂	<ul style="list-style-type: none"> Indépendantes des approximations thermodynamiques et mécanistiques 	<ul style="list-style-type: none"> Méthode trop indépendantes des concepts biogéochimiques pour fournir une utilisation directe et synergique des résultats des différentes méthodes.
	Méthodes Déductives	Représentées par les Techniques de <i>back-calculation</i> . Ces méthodes se basent sur l'idée de séparation du carbone anthropique du carbone inorganique dissous total qui a été mesuré, en utilisant des concepts biogéochimiques et des algorithmes.	<ul style="list-style-type: none"> la transparence des hypothèses thermodynamiques, des mécanismes biogéochimiques ainsi que des algorithmes et du paramétrage ; Avantage synergétique : chaque étape, des méthodes déductives et des modèles, peut être sujette à une investigation par modèle. 	<ul style="list-style-type: none"> Ne considèrent pas les changements de l'inventaire océanique du carbone dus aux changements physiques ou biologiques tels que l'augmentation de la température de surface des océans, la hausse du niveau de la mer, la diminution de la calcification globale. La plupart des méthodes ne considèrent pas la couche euphotique

Annexe 4

Climatologie de la Méditerranée occidentale de l'année 2011

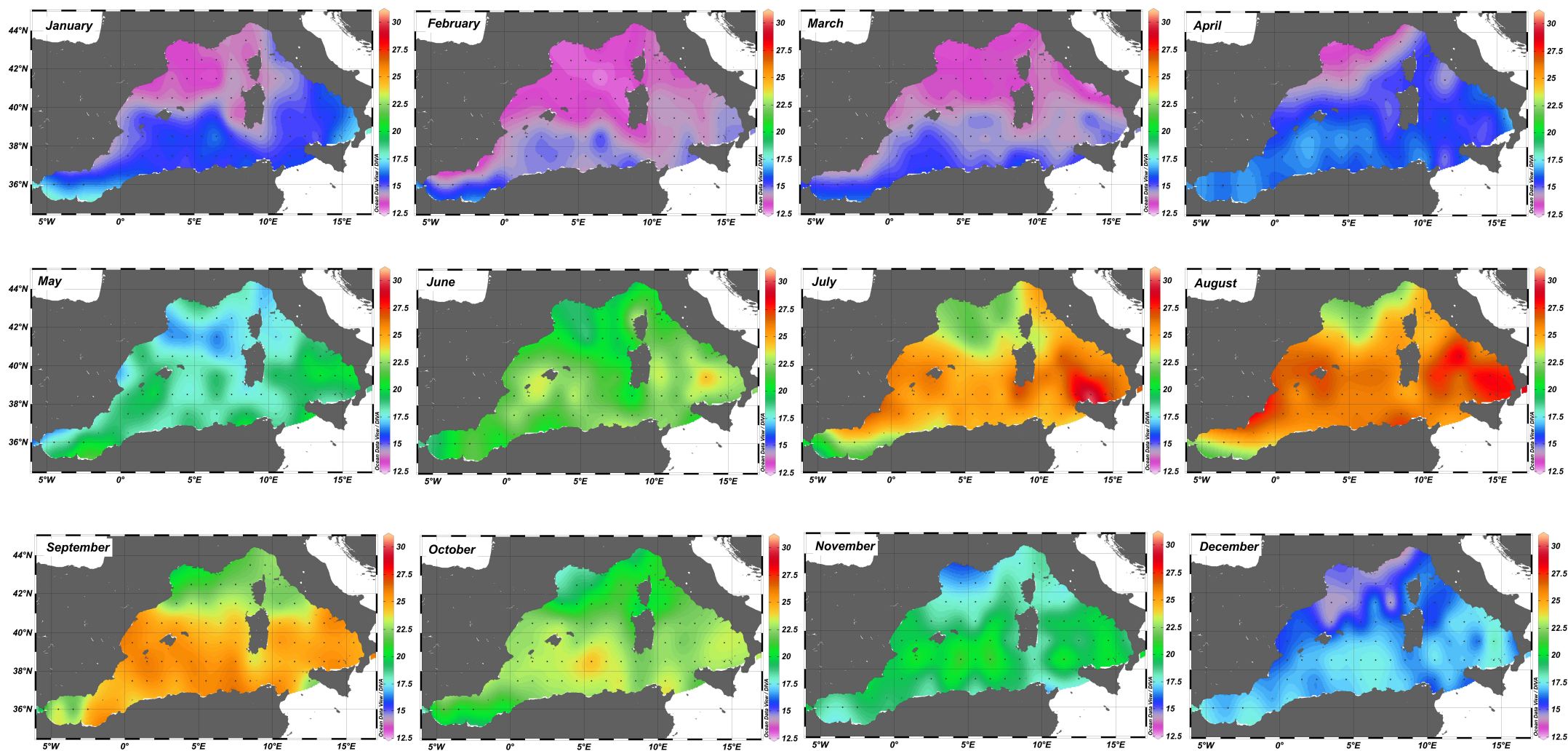


Figure A5 : Climatologie de la température pour l'année 2011

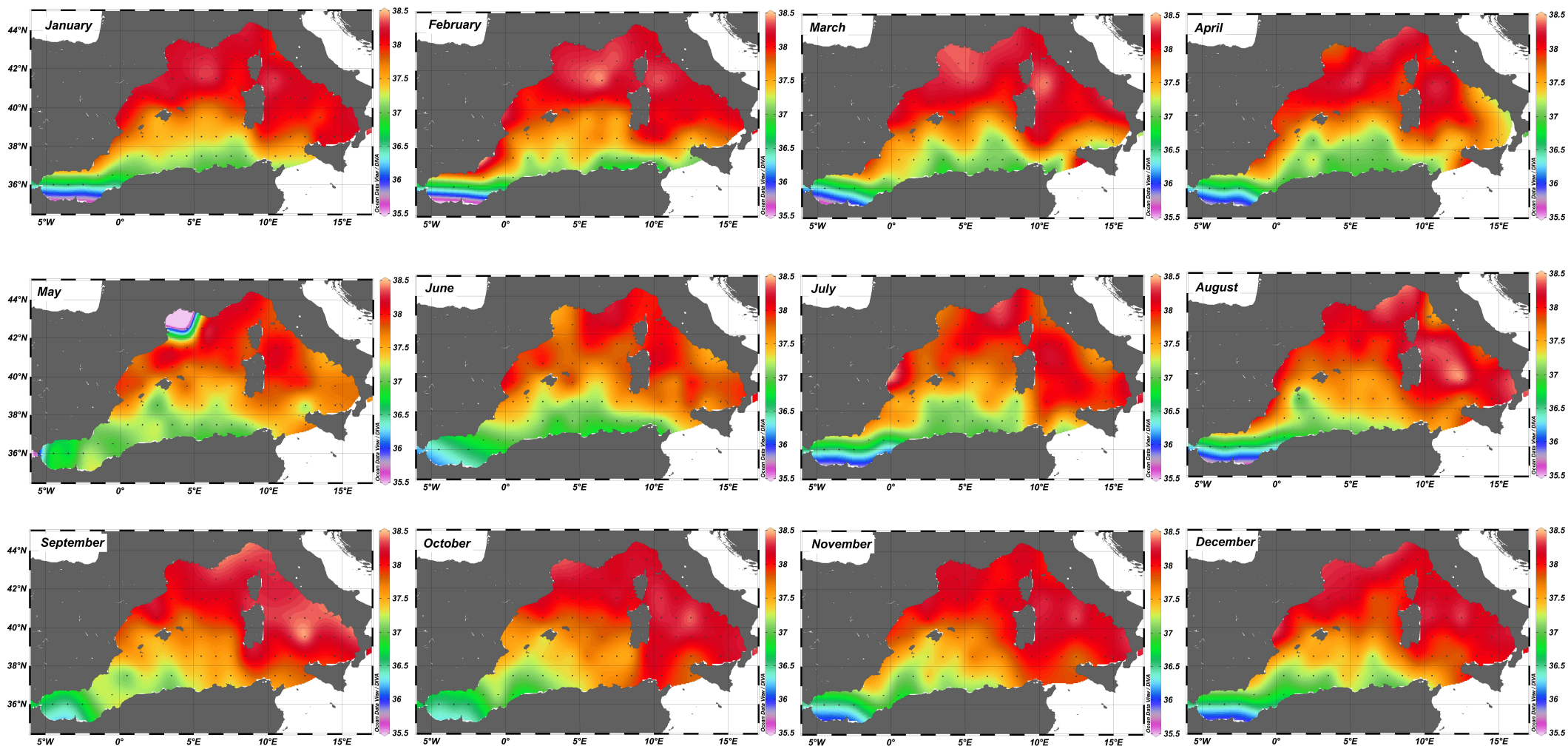


Figure A6 : Climatologie de la salinité pour l'année 2011

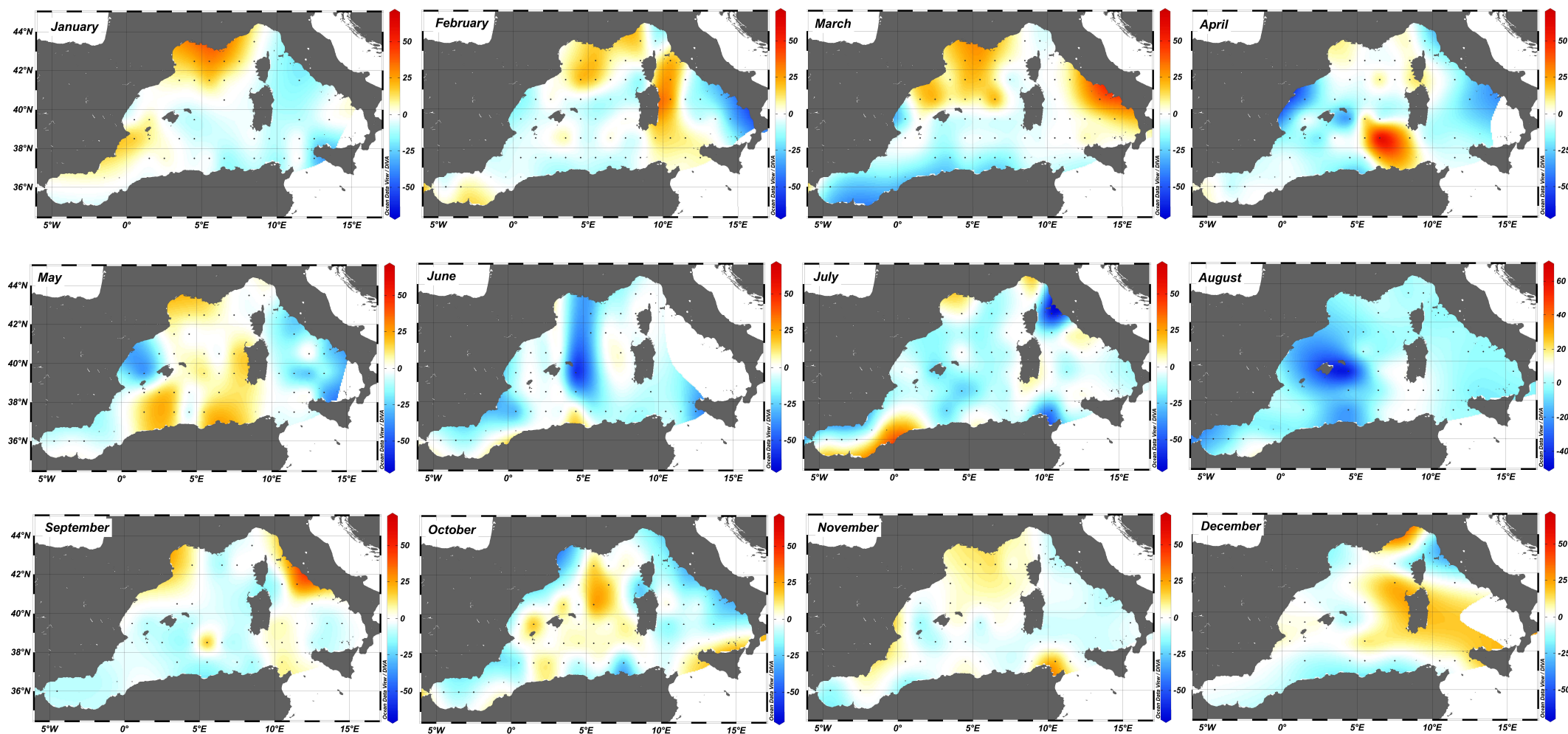
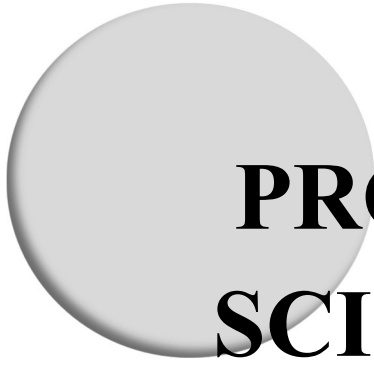


Figure A7 : Climatologie de l'UAO pour l'année 2011



**PRODUCTION
SCIENTIFIQUE**



Carbonate system properties and anthropogenic carbon inventory in the Algerian Basin during SOMBA cruise (2014): Acidification estimate



Mehdia Asma Keraghel^{a,*}, Ferial Louanchi^a, Mohamed Zerrouki^a, Malik Aït Kaci^a, Nadira Aït-Ameur^a, Matthieu Labaste^b, Hervé Legoff^b, Vincent Taillandier^c, Romaina Harid^d, Laurent Mortier^b

^a CVRM: Laboratoire de Conservation et de Valorisation des Ressources Marines, Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral (ENSSMAL), Station de recherche de Sidi Fredj, Algeria

^b LOCEAN: Laboratoire d'Océanographie et du Climat: Expérimentations et Approches Numériques, Unité Mixte de Recherche 7159 CNRS/IRD/Université Pierre et Marie Curie/MNHN, Institut Pierre Simon Laplace, place Jussieu, 75252 Paris, France

^c LOV: CNRS, Laboratoire d'Océanographie de Villefranche, Sorbonne Universités, Villefranche-sur-Mer, France

^d ECOSYSMarL: Laboratoire des Écosystèmes Marins et Littoraux, ENSSMAL, Station de recherche de Sidi Fredj, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:

Algerian Basin
Carbonate system
Anthropogenic carbon inventory
Acidification
Mesoscale activity

ABSTRACT

Recent studies have provided a better understanding of carbonate system parameters and their spatial and temporal variability in several areas of the Mediterranean Sea. This study uses a new dataset that covered the entire Algerian Basin during the summer of 2014 (SOMBA cruise) to describe the distribution of carbonate system parameters. The findings show that almost the entire basin was a source of CO₂ to the atmosphere during the studied period. Besides the well-known TrOCA (Tracer combining Oxygen, Carbon and total Alkalinity) approach, the study proposes new parametrization for the standard back calculation method to assess the anthropogenic carbon concentration. The results of both approaches yield similar distributions and concentration ranges (81 ± 4.3 and 69 ± 5.2 μmol/kg, respectively). This study assesses the errors for both approaches and emphasizes the importance of mesoscale and submesoscale structures on anthropogenic carbon sequestration and the distribution of carbonate parameters in the Algerian Basin. It shows that these features enhance basin ventilation and acidification. The first inventory of the anthropogenic carbon trapped by the Algerian Basin is estimated at $0.44\text{--}0.53 \pm 0.06$ Pg C, based on the new dataset.

1. Introduction

The Mediterranean Sea (MS) plays a relevant role in anthropogenic carbon (C^{ant}) sequestration because it is highly sensitive to global warming and climate change (Álvarez et al., 2014; Touratier et al., 2012). The MS has built up larger C^{ant} inventories throughout its water column than the global ocean (Lee et al., 2011; Schneider et al., 2010). This is caused by its elevated Total Alkalinities (TA), a Revelle Factor of ~9 in surface waters, and its active water circulation. Moreover, many authors showed that the MS is a source of CO₂ to the Atlantic Ocean (e.g., Aït-Ameur and Goyet, 2006; Huertas et al., 2009), whence the growing interest in assessing the sequestered C^{ant} into this marginal sea during the last few decades (Malanotte-Rizzoli et al., 2014).

The scientific community took an interest in the amount of sequestered C^{ant} in the MS in the early 2000s. The temporal evolution of C^{ant} concentrations, from the mid-1990 to the mid-2000, was studied at the DYFAMED (Dynamique des Flux Atmosphériques en Méditerranée) site using the TrOCA approach (Touratier and Goyet, 2009). This work was later expanded throughout the MS by Touratier and Goyet (2011) using the METEOR M51/2 dataset (2001). Schneider et al. (2010) applied an indirect method to the same dataset to estimate the amount of C^{ant} trapped in the eastern basin of the MS (TTD Method: Transient Time Distribution). Aït-Ameur and Goyet (2006), Huertas et al. (2009), and Rivaro et al. (2010) also applied the TrOCA approach to estimate the C^{ant} concentrations in the Strait of Gibraltar and other locations around the MS. In 2012, Touratier et al. (2012) re-estimated the C^{ant}

* Corresponding author at: National Higher School of Marine Sciences and Coastal Management (ENSSMAL), Campus Universitaire de Dely Ibrahim, Bois des Cars, B.P. 19, 16320 Alger, Algeria.

E-mail addresses: ma.keraghel@enssmal.dz (M.A. Keraghel), f.louanchi@enssmal.dz (F. Louanchi), m.zerrouki@enssmal.dz (M. Zerrouki), m.ait-kaci@enssmal.dz (M. Aït Kaci), matthieu.labaste@locean-ipsl.upmc.fr (M. Labaste), hervé.legoff@locean-ipsl.upmc.fr (H. Legoff), taillandier@obs-vlfr.fr (V. Taillandier), r.harid@enssmal.dz (R. Harid), mortier@locean-ipsl.upmc.fr (L. Mortier).

<https://doi.org/10.1016/j.marchem.2020.103783>

Received 3 July 2019; Received in revised form 4 March 2020; Accepted 15 March 2020

Available online 19 March 2020

0304-4203/ © 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

concentrations based on the BOUM dataset (Biogéochimie de l'Oligotrophie à l'Ultra-oligotrophie de la Méditerranée) collected in 2008. This study compared two direct approaches, the TrOCA and the MIX—optimum multiparameter MIXing analysis—to estimate the C^{ant} accumulation at about $0.8\text{--}1.2 \mu\text{mol.kg}^{-1}.\text{yr}^{-1}$. In 2013, the MedSea dataset (Mediterranean Sea Acidification in A Changing Climate) allowed Hassoun et al. (2015a) to record C^{ant} concentrations as high as $102 \mu\text{mol/kg}$ through the TrOCA approach. Such high values indicate the acidification of the MS being between -0.15 and -0.05 pH units (Hassoun et al., 2015a; Touratier and Goyet, 2011). This places the MS at the top of the most acidified marine ecosystems (Touratier et al., 2012). The C^{ant} concentrations in the MS were also estimated using either a high-resolution regional model (Palmiéri et al., 2015) or the temporal variations of the stable carbon isotope ratio of dissolved inorganic carbon in the Levantine Basin (Sisma-Ventura et al., 2016).

The aforementioned studies highlighted the important role of the western MS in trapping C^{ant} , particularly, in the Algerian Basin (AB). They promoted a better understanding of the basin's role in the regional carbon cycle and C^{ant} sequestration. The AB's complex mesoscale features (the Algerian Current, anticyclonic eddies, cyclonic gyres) are essential for spreading the Modified Atlantic Waters (MAW) in the MS and modulating the trophic regime of the AB. Nevertheless, the effects of these physical structures on the carbonate system and its anthropogenic fraction have not been studied thoroughly (e.g., Moutin and Prieur, 2012). This region has seldom been investigated by oceanographic cruises over the past few decades (e.g., the METEOR cruises in October 2001 and April 2011, the BOUM in June 2008, and the MedSea in May 2013). Additionally, these cruises have not covered important areas of the AB.

This work benefits from a new dataset collected in the summer of 2014 that completely covers the AB. The SOMBA cruise (Système d'Observations à la mer dans le Bassin Algérien) was conducted in the context of MERMEC (Marine Ecosystems' Response in the Mediterranean Experiment Program) that aims at studying the influence of global warming and anthropogenic activities on the marine ecosystems of the MS (Durrieu de Madron et al., 2011). First, we addressed the spatial distribution of carbonate system parameters in the AB by focusing on the east-west and north-south gradients. Second, the C^{ant} concentration was estimated using the TrOCA approach (Touratier et al., 2007) in addition to a refitted Chen and Millero (1979) method that was parametrized for preindustrial conditions using knowledge on the MS carbonate system acquired over the last two decades. Finally, the C^{ant} concentrations obtained using the two methods were discussed, emphasizing the role of mesoscale activity on the distribution of this parameter. A first estimate of the amount of C^{ant} sequestered by the AB from the preindustrial period to the summer of 2014 was derived from this new dataset.

2. Material and methods

2.1. SOMBA dataset

The SOMBA cruise, dedicated to studying the AB, was conducted between August 14th and September 10th, 2014 on the French R/V "Téthys II" (Mortier et al., 2014). This French-Algerian cruise had four legs, including sampling at 70 hydrological stations along 7 sections (Fig. 1). At each station, an underwater sampling system was lowered from the surface to the bottom. The system included a SeaBird SBE911+ CTD (Conductivity-Temperature-Depth) unit and a carousel of 11 Niskin bottles (12 l each). The temperature and practical salinity were measured with a precision of ± 0.002 °C and ± 0.003 , respectively. The data were pretreated through manual check outs and spike removal. The instrumentation errors were corrected by applying the SBE Data Processing software. The sensors' drift was corrected based on the manufacturer's recommendations, in addition to salinity measurements of discrete samples, taken directly from the Niskin bottles, using

an autosalinometer. The CTD was also interfaced with a dissolved oxygen sensor (SBE43). Each station was sampled over eleven depth levels. Discrete samples were collected for dissolved oxygen (12 stations), Dissolved Inorganic Carbon/Total Alkalinity (DIC/TA) (22 stations) and nutrients (70 stations).

Dissolved oxygen sensor responses were calibrated using daily oxygen measurements performed by Winkler potentiometric titrations, based on Langdon (2010)'s modified method. The sensor's calibration coefficients were statistically adjusted by using multiple Winkler water samples and sensor voltages over a wide range of oxygen calculations (SBE, 2010). Thirty-two duplicates were sampled at different depths with an estimated precision of $1.6 \mu\text{mol/kg}$. Quality control checks were performed for all the parameters, based on the recommendations of the Global Ocean Ship-based Hydrographic Investigations Program (Go-SHIP) (Swift, 2010). Subsequently, the data were flagged using World Ocean Circulation Experiment (WOCE) standards. Only data deemed "good" were selected for this study.

2.2. Geochemical parameters measurements

Carbonate system parameters were sampled in 500 ml borosilicate glass vials (222 samples) and poisoned with 100 μl of a saturated mercuric chloride solution (HgCl_2), based on Dickson et al. (2007)'s recommendations. Subsequently, the samples were analyzed for DIC and TA at the SNAPO- CO_2 Laboratory (Service National d'Analyses des Paramètres Océaniques du CO_2 , France) through closed-cell potentiometric titration, based on the procedure described by Edmond (1970). The non-linear least squares procedure described in DOE (1994) was used to determine equivalent points. Thirteen duplicates were homogeneously sampled over the cruise's time and space scales. Their repeatability was expressed using the short-term standard deviation— $2 \mu\text{mol/kg}$ and $3.3 \mu\text{mol/kg}$ for TA and DIC, respectively. The absolute differences (R) of the duplicate measurements did not exceed the Upper Control Limit described by Dickson et al. (2007) — $\text{UCL} = 3.267 \times R$: $6.5 \mu\text{mol/kg}$ and $10.7 \mu\text{mol/kg}$ for TA and DIC, respectively. Temporal drifts of the concentration of the diluted hydrochloric acid solution were corrected using Dickson Certified Reference Materials (CRM) provided by the University of California- San Diego (batch 139: TA = $2250.8 \pm 0.6 \mu\text{mol/kg}$, DIC = $2023.2 \pm 0.7 \mu\text{mol/kg}$). Nutrient concentrations were determined by an automatic colorimetric procedure with a Technicon Auto Analyzer (Tréguier and LeCorre, 1975) at the MIO Laboratory (Mediterranean Institute of Oceanography- France). The precision of the nitrite, nitrate, soluble reactive phosphate, and silicic acid measurements was 2%, 3–5%, 3–5%, and 5%, respectively while the detection limits were $0.03 \mu\text{M}$, $0.05 \mu\text{M}$, $0.02 \mu\text{M}$, and $0.05 \mu\text{M}$, respectively.

2.3. Carbonate system parameter calculations

Carbonate system properties were sampled at 22 stations of the SOMBA cruise. We computed multiparametric linear regressions for TA and DIC, versus potential temperature (θ), practical salinity (S_p), and Apparent Oxygen Utilization (AOU) to extrapolate discrete TA and DIC measurements over the entire basin. Researchers have already reported a linear relationship between the TA and S_p in the MS (Copin-Montégut and Bégovic, 2002; Hassoun et al., 2015b). Nevertheless, this correlation depends on the region of the MS (e.g., Cossarini et al., 2015) and seems stronger in the AB, characterized by fewer sources of TA variability than the eastern MS (the riverine and the Dardanelle inputs). Lee et al. (2006) also showed that temperature can partly explain TA variability.

DIC variability depends on both physical and biological processes (e.g., Goyet and Davis, 1997) and was expressed against θ , S_p , and AOU. Several equations were tested for TA and DIC interpolations using the SOMBA cruise data, either by accounting for the entire water column or by dividing the dataset into three layers (surface, intermediate, and

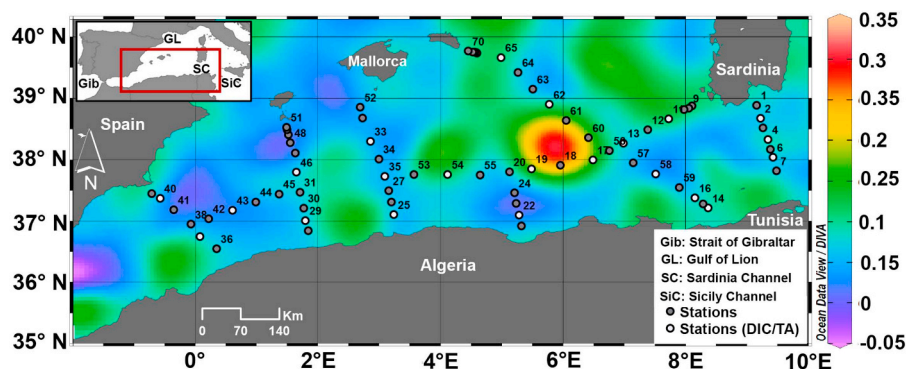


Fig. 1. The distribution of SOMBA cruise stations (white dots correspond to the sampled stations for TA/DIC). The base map represents the Mediterranean Sea gridded Sea Level Anomaly all-sat-merged (L4), expressed in meters for August 16, 2014. The data were downloaded from Copernicus website ("Copernicus Marine Environment Monitoring Service," 2017) and presented using Ocean Data View software (Schlitzer, 2018).

deep waters). Regressions for the eastern and western gyres of the AB were also tested based on Testor et al. (2005)'s findings. Additionally, we evaluated previously published equations for the AB (Gemayel et al., 2015; Hassoun et al., 2015b; Touratier and Goyet, 2009; Touratier and Goyet, 2011). The Root Mean Square Deviation (RMSD) always exceeded 20 $\mu\text{mol/kg}$ for the latter equations. The most appropriate equations for the intermediate and deep waters were found to be (\pm RMSD):

$$TA = 131.005 S_p - 9.118 \theta - 2329.812 (\pm 4.6 \mu\text{mol/kg}) \quad (1)$$

$$DIC = 64.812 S_p - 5.384 \theta + 0.483 AOU - 120.117 (\pm 8.2 \mu\text{mol/kg}) \quad (2)$$

These equations offer an acceptable coefficient of determination (0.62 and 0.98 for TA and DIC, respectively), a mean residual value of 0, and the lowest standard deviation of the residuals (SD_R) and RMSD (4.6 $\mu\text{mol/kg}$ and 8.2 $\mu\text{mol/kg}$ for TA and DIC, respectively) for intermediate and deep layers. This is equivalent to an error of 0.18% and 0.36% for averaged TA and DIC concentrations, respectively. It is within twice the measurement precision (Fig. 2).

TA and DIC data were normalized to the practical salinity based on the procedure developed by Friis et al. (2003). The following equations were applied:

$$NTA = \frac{TA - TA^{S=0}}{S_p} \times S_p^{ref} + TA^{S=0} \quad (3)$$

with $TA^{S=0} = -998 \mu\text{mol/kg}$

$$NDIC = \frac{DIC - DIC^{S=0}}{S_p} \times S_p^{ref} + DIC^{S=0} \quad (4)$$

with $DIC^{S=0} = -2215 \mu\text{mol/kg}$

where $TA^{S=0}$ and $DIC^{S=0}$ are the non-zero freshwater endmembers and S_p^{ref} is the reference salinity (38 for the MS).

The pH on the total proton concentration scale (pH_T) and the partial pressure of CO_2 ($p\text{CO}_2^{sw}$) were calculated using the CO2SYS macro, version 2.1 (Pierrot et al., 2006). The parameters were set to follow the recommendations of Álvarez et al. (2014): equilibrium constants K_1 and K_2 from Mehrbach et al. (1973), as refitted by Dickson and Millero (1987); the sulphate dissociation constant from Dickson (1990); the total boron-salinity relationship from Uppström (1974). The SOMBA silicate and soluble reactive phosphate concentrations with their relevant constants were also used. The air-sea gradient of $p\text{CO}_2$ ($\Delta p\text{CO}_2$), the difference between the oceanic and atmospheric $p\text{CO}_2$ ($p\text{CO}_2^{sw}$ and $p\text{CO}_2^{air}$, respectively), was calculated using the following equations:

$$\Delta p\text{CO}_2 = p\text{CO}_2^{sw} - p\text{CO}_2^{air} \quad (5)$$

$$p\text{CO}_2^{air} = x\text{CO}_2 \times (\text{patm} - p\text{H}_2\text{O}) \quad (6)$$

where $x\text{CO}_2$ is the Atmospheric Carbon Dioxide Dry Air Mole Fraction retrieved from the World Data Centre for Greenhouse Gases ("WDCGG," 2018). Six stations located around the AB were selected to compute the mean $x\text{CO}_2$ for the two periods between 17–31 August and 01–08 September (390 ± 2.8 ppm and 393 ± 2.4 ppm, respectively) (Table 1). patm is the atmospheric pressure, obtained from the NCEP/DOE AMIP-II Daily reanalysis (Reanalysis 2) averages gridded at a 2.5° resolution. The data for this analysis were provided by the NOAA/OAR/ESRL PSD (Kanamitsu et al., 2002). $p\text{H}_2\text{O}$ is the water vapor pressure

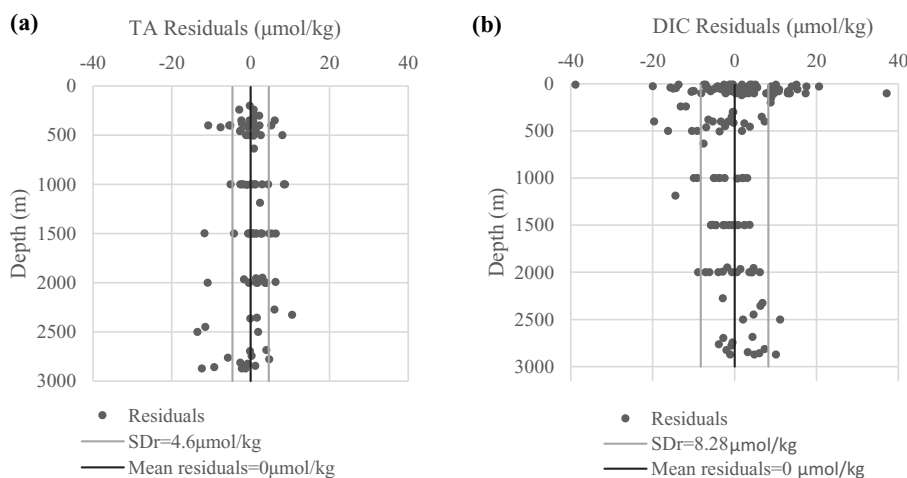


Fig. 2. Vertical variability of Total Alkalinity (a) and Dissolved Inorganic Carbon (b) residuals using the proposed equations. SDr is the Standard Deviation of the residuals.

Table 1Monthly mean atmospheric carbon dioxide dry air mole fraction for the selected stations of CO₂ survey, for August and September 2014.

Measurement stations_code_country	Location (lat/long)	Sampling altitude (m)	Monthly mean xCO ₂ values (ppm) ± uncertainty (SD)	
			17–31 August	01–08 September
Monte Cimone_CMN_Italy	44.16°E/10.68°E	2177	388.55 ± 2.22	391.51 ± 2.21
Plateau Rosa_PRS_Italy	45.93°N/7.7°E	3490	390.62 ± 0.54	391.37 ± 0.96
Puy du dome_PUY_France	45.77°N/2.96	1475	387.82 ± 2.88	393.32 ± 2.16
Lampedusa_LMP_Italy	35.52°N/12.62°E	50	390.24 ± 2.25	395.09 ± 0.02
Assekrem_ASK_Algeria	23.26°N/5.63°E	2715	393.93 ± 0.64	394.75 ± 0.14
Begure_BGU_Spain	3.23°E/41.97°N	13	391.81 ± 3.51	398.32
Mean (all data)			390 ± 2.8	393 ± 2.4
			N = 56 values	N = 23 values

SD: Standard Deviation. N = number of considered measurements to compute the mean.

calculated according to Weiss and Price (1980)'s equation, assuming that the air above the air-sea interface is water saturated.

2.4. Anthropogenic carbon inventory

The AB was divided into a grid of eleven boxes of 2° longitude by 2° latitude each to compute the inventory of its sequestered C^{ant}. A vertical profile of C^{ant} concentrations for each box was calculated by averaging the data from layers of varying thicknesses, ranging from 150 m to the ocean floor, following the MEDAR/MEDATLAS (Mediterranean Data Archaeology and Rescue) vertical grid standard (Eq. (7)). The sum of all the boxes represents the total C^{ant} inventory of the AB. The associated uncertainty was assessed by an error propagation equation.

$$C_{\text{box-inv}}^{\text{ant}}(\text{g C}) = \left[\sum_{i=150\text{m}}^{\text{bottom}} (C_i^{\text{ant}} \times dz_i \times \rho_i) \times 12 / (z_{\text{bottom}} - 150) \right] \times \text{Vol}_{\text{box}} \quad (7)$$

where $C_{\text{box-inv}}^{\text{ant}}$ is the anthropogenic carbon inventory for each box in grams of carbon (g C); C_i^{ant} is the computed anthropogenic carbon concentration (mol/kg); dz_i is the corresponding thickness of the layer (m); ρ_i is water density expressed in kg/m³; 12 is the atomic mass of carbon (g/mol); z_{bottom} is the bottom depth of the profile (m); Vol_{box} is the computed volume of the box (m³), based on the AB bathymetry provided by the General Bathymetric Chart of the Oceans (GEBCO, 2019).

3. Results and discussion

3.1. Anthropogenic carbon and acidification assessment

In this study, we calculated the C^{ant} concentration using two different approaches. First, the back-calculation technique proposed by Chen and Millero (1979). Second, the TrOCA method proposed by Touratier et al. (2007). The methods were selected for their simplicity, data availability, and adaptability to the characteristics of the MS. They were not applied to the mixed surface layer (0–150 m) because of its physical and chemical variability (air-sea exchanges and biological processes).

3.1.1. The Modified Chen and Millero (1979) approach (MCM)

The measured DIC includes a natural (preformed, preindustrial carbon, C^{0,PI}) and an anthropogenic fraction (C^{ant}), in addition to the in-situ DIC generated (or consumed) by biological processes (C^{bio}). Consequently, anthropogenic carbon concentration is calculated as:

$$C^{\text{ant}} = \text{DIC} - C^{\text{bio}} - C^{0,PI} \quad (8)$$

with:

$$C^{\text{bio}} = 0.5 \Delta TA - (C/O_2 + 0.5 N/O_2) \cdot \Delta O_2 \quad (9)$$

$$\Delta TA = TA - TA^0 \quad \text{and} \quad \Delta O_2 = O_2^0 - O_2^{\text{mes}} = \text{AOU} \quad (10)$$

where TA and TA⁰ correspond to the measured and preformed alkalinity, respectively. TA⁰ is calculated by applying Eq. (11), derived from the SOMBA surface data (0–150 m).

$$TA^0 = 93.779 S_p - 0.57 \theta - 1004.765 (\pm 7.5 \mu\text{mol/kg}) \quad (11)$$

C/O₂ and N/O₂ are the molar ratios proposed by Anderson (1995) based on the average composition of planktonic organic matter (C:N:P:O₂ = 106:16:1:–150); O₂^{mes} and O₂⁰ are the measured and preformed dissolved oxygen concentrations, respectively; ΔO₂ can be equated to AOU. The preformed oxygen concentration is usually assumed to be equal to the saturation value with respect to the atmosphere. At the DYFAMED site, 20 years of observational data reveal that seawater is undersaturated with respect to oxygen in winter (Copin-Montégut and Bégovic, 2002; Coppola et al., 2018). Therefore, in this study, the preformed oxygen is assimilated to a seawater undersaturation of 4% that corresponds to the winter mean observations in the deep-water formation area. In the western MS, this area lies in the Gulf of Lion, off the French coast. Seawater oxygen saturation is calculated using the equation of Benson and Krause (1984).

3.1.1.1. Preformed, preindustrial carbon parametrization (C^{0,PI}). All water masses in the MS have already been contaminated by C^{ant} because of their short water renewal time. The preformed, preindustrial DIC concentration (C^{0,PI}) can be determined by assuming a preindustrial partial pressure of CO₂ (pCO₂) of 280 ppm and a constant preformed alkalinity (TA⁰) (Eq. (11)). This simplified parametrization corresponds to the C* of Gruber et al. (1996). This term also accounts for the air-sea disequilibrium of CO₂ when water masses were last in contact with the atmosphere. Several studies in the deep-water formation region show that seawater is undersaturated with respect to CO₂ in winter, with a maximum undersaturation of –80 μatm and a mean value between –30 μatm to –40 μatm, depending on the investigated time-period. This result is based on the in-situ data at the DYFAMED site (Copin-Montégut et al., 2004; Hood and Merlivat, 2001) and on regional model outputs (D'Ortenzio et al., 2008; Taillandier et al., 2012). Thus, computing a preindustrial, preformed DIC from a 280 ppm pCO₂ systematically underestimates the C^{ant} concentration, since it overestimates the C^{0,PI}. Therefore, we chose to compute C^{0,PI} by considering a pCO₂ undersaturation of –30 μatm (water pCO₂ = 250 μatm) during winters for the preindustrial era. We will use the acronym MCM for the Modified Chen and Millero (1979) approach.

3.1.1.2. Sensitivity tests and uncertainty estimation. The MCM approach is based on three main assumptions: 1. biological activity remains constant over time; 2. the MS is at a steady state; 3. the air-sea winter disequilibrium in the deep-water formation area has been constant since the preindustrial period. Sensitivity tests were performed to assess

the errors in the selected parametrization used to calculate C^{ant} concentrations (systematic errors). We conducted four sets of tests:

- The preformed alkalinity was calculated using two equations: Hassoun et al. (2015b)'s equation for the Liguro-Provencal surface waters (0–25 m) derived from the MEDSEA cruise ($TA^0 = 100.72 S_p - 1282.6$) and Copin-Montégut and Bégovic (2002)'s equation for surface waters at the DYFAMED site ($TA^0 = 93.996 S_p - 1038.1$).
- We used another set of stoichiometric ratios (Körtzinger et al., 2001) corresponding to the revised Redfield ratios with a corrected carbon coefficient for the anthropogenic CO_2 (C:N:P:O₂ = 123:17.5:1:–165).
- A 2% undersaturation of seawater was tested instead of 4% for the preformed oxygen concentrations, considering that the oxygen solubility pump may enhance oxygen concentrations in cold surface waters.
- Taillandier et al. (2012) showed that the winter air-sea ΔpCO_2 is decreasing (pCO_2^{atm} is rising faster than that of the ocean). Thus, we tested an undersaturation of –20 μatm ($pCO_2 = 260 \mu\text{atm}$) for the preindustrial situation.

The random error associated with the estimated C^{ant} concentrations was computed through error propagation using the formula described in Gruber et al. (1996), assuming that the errors were independent of each other ($\sigma_{O_2} = 1.6 \mu\text{mol/kg}$, $\sigma_{O_2^0} = 4.9 \mu\text{mol/kg}$, $\sigma_{TA} = 2 \mu\text{mol/kg}$, $\sigma_{TA^0} = 7.5 \mu\text{mol/kg}$, $\sigma_{DIC} = 3.3 \mu\text{mol/kg}$, $\sigma_{C^{0,PI}} = 3 \mu\text{mol/kg}$, $\frac{\sigma_C}{O_2} = 0.0816$, $\frac{\sigma_N}{O_2} = 0.0097$) (Table 2). The RMSD values between the selected and tested parametrizations for the four parameters are reported in Table 3(1). The total error in C^{ant} concentrations was 8.3 $\mu\text{mol/kg}$ with a maximum error of about 12.6 $\mu\text{mol/kg}$ (considering the values of $\sigma_{C^{0,PI}}$ and σ_{TA^0} from Table 3(1)). Subsequently, the retained uncertainty is $\pm 10 \mu\text{mol/kg}$. This is 9.2% of the computed C^{ant} values. Table 3(2) shows that stoichiometric parametrization causes the lowest error on the calculation of C^{ant} concentrations (2.2 $\mu\text{mol/kg}$). Preformed oxygen and TA parametrizations generate an uncertainty of the same order of magnitude (3 $\mu\text{mol/kg}$), whereas the estimate of $C^{0,PI}$ introduces an error of up to 9.4 $\mu\text{mol/kg}$. Nevertheless, the sensitivity tests' results illustrate that systematic errors in estimating C^{ant} concentrations through the MCM approach are acceptable and lie within the estimated random error of 10 $\mu\text{mol/kg}$.

3.1.2. The TrOCA approach

The TrOCA is a semi-conservative-tracer model developed by Touratier and Goyet (2004). The model was later improved to better estimate the preindustrial term $TrOCA^0$ (Touratier et al., 2007), and used by the authors, in combination with three tracers ($\Delta^{14}C$, CFC-11, and 3H), to identify old oceanic water masses that are unaffected by the anthropogenic carbon invasion in the global ocean. The $TrOCA^0$ was computed as a function of two measurable parameters (TA and θ). This

approach assumes constant stoichiometric ratios, TA, and oxygen concentrations (O₂). The anthropogenic carbon concentration is calculated using the following equation:

$$C_{Ant}^{TrOCA} = \frac{O_2 + 1.279 \left[DIC - \frac{1}{2}TA \right] - \exp\left(\frac{7.511 - (1.087 \times 10^{-2})\theta - \frac{7.81 \times 10^5}{TA^2}}{1.279}\right)}{1.279} \quad (12)$$

The estimated uncertainty for this method is $\pm 9.8 \mu\text{mol/kg}$ (8.5% of the C^{ant} maximum value), using the error propagation equation described by Touratier et al. (2007).

3.1.3. Acidification assessment

The change in the AB's pH from the preindustrial period to 2014 (ΔpH) was calculated using the following equation:

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_{2014} - \text{pH}_{\text{preind}} \quad (13)$$

where pH_{2014} is the computed total pH described in section (1.3); $\text{pH}_{\text{preind}}$ is the pH_T of preindustrial era calculated using the preindustrial TA (assuming that TA remains constant over time) and the preindustrial DIC (DIC_{preind}). The latter was estimated by subtracting the computed anthropogenic fraction from the measured DIC:

$$DIC_{\text{preind}} = DIC - C^{\text{ant}} \quad (14)$$

3.2. The distribution of carbonate system properties

3.2.1. Physical settings

A hydrological study was conducted before studying the distribution of the carbonate system parameters. It used θ/S_p diagrams and the vertical distribution of practical salinity (Fig. 3). Consequently, the basin was separated into three layers. First, the surface layer (0–150 m), characterized by Atlantic Waters (AW) that penetrate the AB from the Almeria-Oran front, with an Atlantic salinity signature of 36.7. Fig. 1 reveals active mesoscale activity during the SOMBA cruise, characterized by a significant anticyclonic eddy with a Sea Level Anomaly (SLA) of about 0.35 m centered in the eastern part of the basin at 38.2°N/5.8°E. The Algerian Current shows these baroclinic instabilities throughout its eastward progression (Millot and Taupier-Letage, 2005).

Second, the intermediate layer (150–800 m), mainly marked by the Levantine Intermediate Waters (LIWs) that penetrate the AB through the Sardinian Channel, with temperatures between 13.6 °C and 14.17 °C and salinities between 38.5 and 38.75. The LIWs are characterized by their minimum oxygen concentrations (165–170 $\mu\text{mol/kg}$) and high salinities. They flow northward along the western Sardinian coasts to begin their cyclonic path in the western MS, as described in Millot and Taupier-Letage (2005). Fig. 3(b and d) illustrate the separation between the intermediate waters of the eastern (~4°E–10°E) and the western (~1°W–4°E) parts of the basin, a separation that seems to be related to

Table 2

Error estimation on the anthropogenic carbon concentration calculated using the Modified Chen and Millero approach (MCM).

Error (σ)	Value	Assessment method
σ_{O_2}	1.6 $\mu\text{mol/kg}$	Measurement precision of dissolved oxygen
$\sigma_{O_2^0}$	4.9 $\mu\text{mol/kg}$	RMSD of the preformed oxygen estimated between the selected and the sensitivity test's parametrization (Table 3(1))
σ_{TA}	2 $\mu\text{mol/kg}$	Measurement precision of Total Alkalinity
σ_{TA^0}	7.5 $\mu\text{mol/kg}$	RMSD of Eq. (11)
σ_{DIC}	3.3 $\mu\text{mol/kg}$	Measurement precision of Dissolved Inorganic Carbon
$\sigma_{C^{0,PI}}$	3 $\mu\text{mol/kg}$	The error is deduced by the method of Gruber et al. (1996), by considering a multi-parametric linear regression of $C^{0,PI}$ ($C^{0,PI} = 68.517 S_p - 10.707 \theta + 0.004 \text{AOU} - 270.013$), based on the SOMBA data. The considered error is the residual between the directly calculated and the linearized $C^{0,PI}$ ($\text{RMSD}_{\text{mean}} = 1.5 \mu\text{mol/kg}$; $\text{RMSD}_{\text{max}} = 5 \mu\text{mol/kg}$)
$\frac{\sigma_C}{O_2}$	0.0816	The error is estimated by error propagation of the uncertainties on C, N and O ₂ , given by Anderson (1995)
$\frac{\sigma_N}{O_2}$	0.0097	

O₂: dissolved oxygen; O₂⁰: preformed dissolved oxygen; TA: Total Alkalinity; TA⁰: preformed preindustrial Total Alkalinity; DIC: Dissolved Inorganic Carbon; C^{0,PI}: preformed preindustrial DIC; C/O₂ and N/O₂: Molar ratios; RMSD: Root Mean Square Deviation.

Table 3

(1) Root Mean Square Deviation (RMSD) between the values of the selected and the sensitivity tests' parametrizations for the parameters O_2^0 , TA^0 , and $C^{0,PI}$; (2) RMSD of anthropogenic carbon values between the selected and the sensitivity tests' parametrizations.

		Molar Ratio	O_2^0	TA^0_{1}	TA^0_{2}	TA^0_{mean}	$C^{0,PI}$
(1)	RMSD of the parameters ($\mu\text{mol}/\text{kg}$)	–	4.87	5.05	16.59	10.51	9.38
	N	–	1013	1022	1022	1022	618
(2)	RMSD of C^{anth} ($\mu\text{mol}/\text{kg}$)	2.2	3.8	0.98	5.27	3.1	9.35
	N	618	618	618	618	618	618

N is the number of the considered values; O_2^0 is the preformed, preindustrial oxygen; TA^0_{1} and TA^0_{2} are the tested preformed, preindustrial Alkalinities deduced from the proposed equations of Hassoun et al. (2015b), and Copin-Montégut and Bégovic (2002), respectively. TA^0_{mean} is the mean value of TA^0_{1} and TA^0_{2} ; $C^{0,PI}$ is the preformed, preindustrial DIC.

the AB's two cyclonic gyres mentioned by Testor et al. (2005). The eastern part of the basin is characterized by a thick layer of younger, warmer, and saltier waters, while the western part is characterized by older LIWs that have been mixed with surrounding waters (Hainbucher et al., 2014). The entrainment of less salty, sub-surface waters and portions of LIWs being torn apart at the center of the basin substantiate

the influence of the anticyclonic eddy observed at 6°E, an observation that corroborates Moutin and Prieur (2012) and Millot and Taupier-Letage (2005)'s findings.

Third, the deep layer (800 m–bottom) is represented by homogeneous Western Mediterranean Deep Waters (WMDWs) with a salinity of 38.48 and a temperature of 12.9 °C, in agreement with earlier

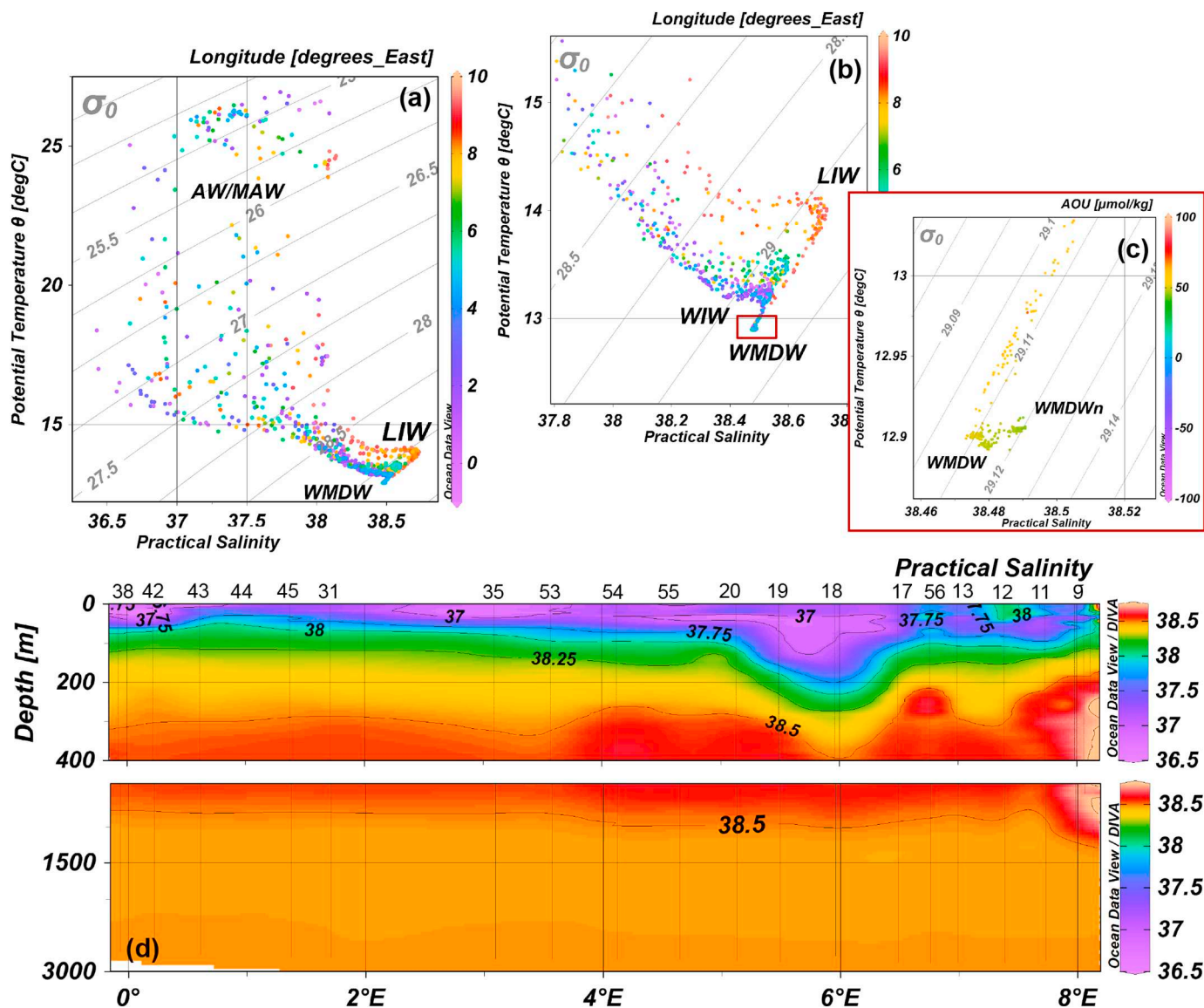


Fig. 3. Theta/Practical Salinity (θ/S_p) diagrams for the entire water column (a); the intermediate layer (b); the deep layer (c). The color bar scales depict longitude in degrees for (a) and (b), and Apparent Oxygen Utilization for (c). (d) is the vertical distribution of salinity along an east-west section during the SOMBA cruise. AW/MAW: Atlantic Waters/Modified Atlantic Waters; LIW: Levantine Intermediate Waters; WIW: Winter Intermediate Waters; WMDW: Western Mediterranean Deep Waters; WMDWn: newly formed Western Mediterranean Deep Waters.

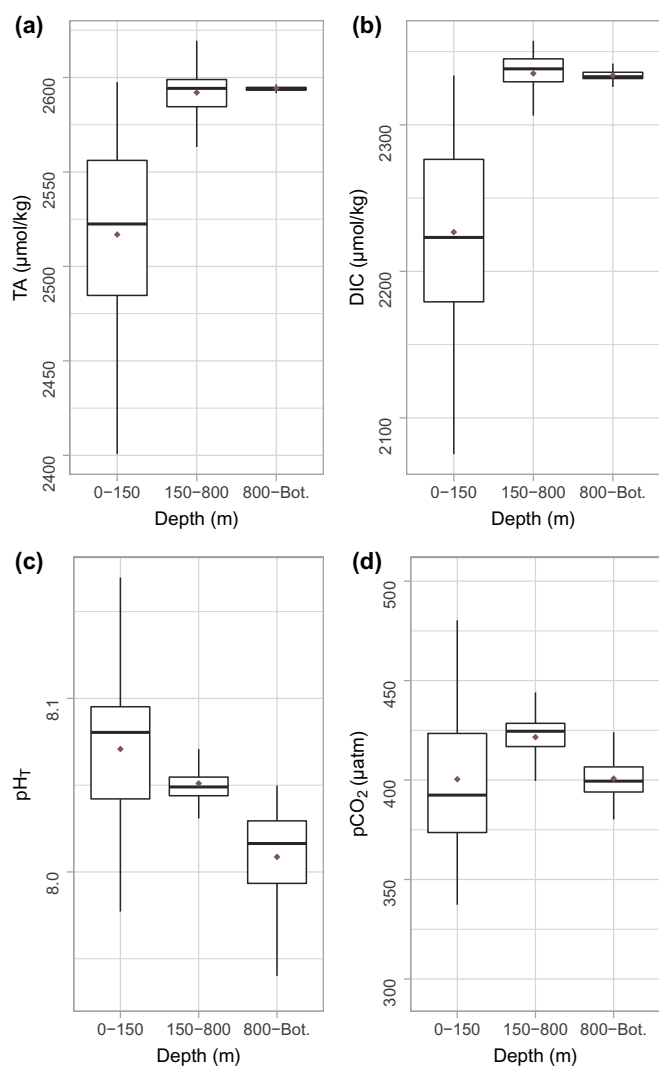


Fig. 4. Boxplots of TA (a), DIC (b), pH_T (c) and pCO₂ (d) for the SOMBA cruise data over three depth layers (surface, intermediate, and deep). The box limits correspond to the first quartile, median, and third quartile, respectively; the straight line represents the minimum and maximum; the black dots are the outliers; the diamond dots correspond to the mean values.

observations (e.g., Béthoux et al., 2002; Schroeder et al., 2010). The bottom of the basin is almost entirely covered by more oxygenated, newly formed WMDWs (WMDWn, Fig. 3c), characterized by slightly higher salinities and temperatures (38.49 and 12.91 °C, respectively) than the usual WMDWs. These waters are probably the result of the Western Mediterranean Transient (WMT) described by Schroeder et al. (2008).

3.2.2. Surface waters (0–150 m)

Surface TA and DIC concentrations range between 2400 and 2600 μmol/kg and between 2275 and 2334 μmol/kg, respectively. Their mean values are 2517 ± 46 μmol/kg and 2227 ± 55 μmol/kg, respectively (Fig. 4). According to Gemayel et al. (2015), summer conditions favor high TA and DIC concentrations in the AB due to the coastal upwellings driven by summer wind regimes (Bakun and Agostini, 2001). Surface pH_T values range between 7.97 and 8.17 with a mean value of 8.07 ± 0.03 , whereas pCO₂ concentrations vary between 294 μatm and 502 μatm with a mean value of 400 ± 35 μatm, as observed by Copin-Montégut and Bégovic (2002) and Rivaro et al. (2010).

Surface AW flowing eastward from Gibraltar in the southern part of

the AB have a low TA and DIC signature (Fig. 5a and c). The waters' increasing salinity causes the increasing eastward and northward gradients of the inflowing waters (Fig. 5h) that gain Mediterranean characteristics along their cyclonic path ($S_p = 36.7$ to 38.5). According to Millero et al. (1998), salinity contributes to 80% of TA variability in surface waters in major ocean basins (Atlantic, Pacific, and Indian Oceans). Cossarini et al. (2015) observed similar distributions of TA in the MS and attributed the north-south gradient to terrestrial inputs. Several researchers noticed similar trends for the DIC distribution using different approaches (e.g., Álvarez et al., 2014; Gemayel et al., 2015; Hassoun et al., 2015b; Schneider et al., 2010). Although our data clearly show that salinity controls the surface TA and DIC variability, the normalized values provide insights about the biogeochemical drivers for these distributions. For instance, the western part of the basin hosts the maximum normalized alkalinities (Fig. 5b), corresponding with oxygen oversaturation (Fig. 5g) and CO₂ undersaturation of the seawater (Fig. 5f). The latter may imply that the slight increase in TA is associated with photosynthetic activity. Moreover, the NDIC distribution presents a decreasing northward gradient. This suggests that the Algerian Current, and thereby the Atlantic waters, are a source of DIC to the MS (Huertas et al., 2009).

Inflowing AW have high pH values (Fig. 5e), likely associated with CO₂ consumption through photosynthesis. This makes the southwestern part of the AB a CO₂ sink in late summer. The surface dissolved oxygen and pCO₂ values are strongly correlated ($R = 0.93$), as also reported by Rivaro et al. (2010). Meanwhile, the more oligotrophic MAWs exhibit lower pH values and are a source of CO₂ to the atmosphere over most of the basin ($\Delta pCO_2 = +75 \pm 29$ μatm) (Fig. 5f). This is probably caused by the high surface temperatures (20–27 °C) in summer (high correlation between pCO₂ and surface temperatures— $R = 0.84$), in agreement with the findings of Bégovic and Copin-Montégut (2002), D'Ortenzio et al. (2008), and Louanchi et al. (2009). The increasing eastward pCO₂ gradient was also observed by several researchers, in response to the increased TA and DIC concentrations (e.g., D'Ortenzio et al., 2008; Gemayel et al., 2015; Rivaro et al., 2010; Taillandier et al., 2012). These authors mainly associate pCO₂ variability with physical processes (water mixing, air-sea exchange, salinity and temperature) and, to a lesser extent, primary production.

3.2.3. Intermediate and deep waters (150 m–bottom)

The TA and DIC concentrations increase with depth and range from 2484 to 2620 μmol/kg and from 2229 to 2357 μmol/kg, respectively (Fig. 4), as corroborated by many studies (Álvarez et al., 2014; Hassoun et al., 2015b; Touratier et al., 2012). The spatial distribution of TA and DIC is related to water mass distributions: maximum TA and DIC concentrations are observed in the older and saltier core of the LIWs at around 450 m (Fig. 6a and c); the WMDWs exhibit lower TA and DIC concentrations because they are younger and better oxygenated by deep-water formation processes. The NTA and NDIC distributions do not provide more insights about their variability, except a few anomalies around 6°E that may be associated with organic matter remineralization in a mesoscale structure (Fig. 6b and d). Such anomalies (higher DIC and lower TA concentrations) were also reported during the BOUM cruise by Touratier et al. (2012). According to Hassoun et al. (2015b), the MS' active overturning circulation enriches deep waters with labile carbon that promotes significant increases in DIC concentration through remineralization. Moreover, convection and advection of dense waters is a more important sink for organic carbon than the sedimentation of particulate matter from the upper layers of the MS (La Ferla et al., 2003).

Fig. 7 shows the latitudinal and longitudinal mean concentrations of DIC and TA for non-normalized and normalized data. The results are presented for three depth layers (surface, intermediate, and deep). The surface longitudinal and latitudinal distributions illustrate important fluctuations (through the error bars) and confirm previous observations—decreasing gradients eastward for both salinity-normalized

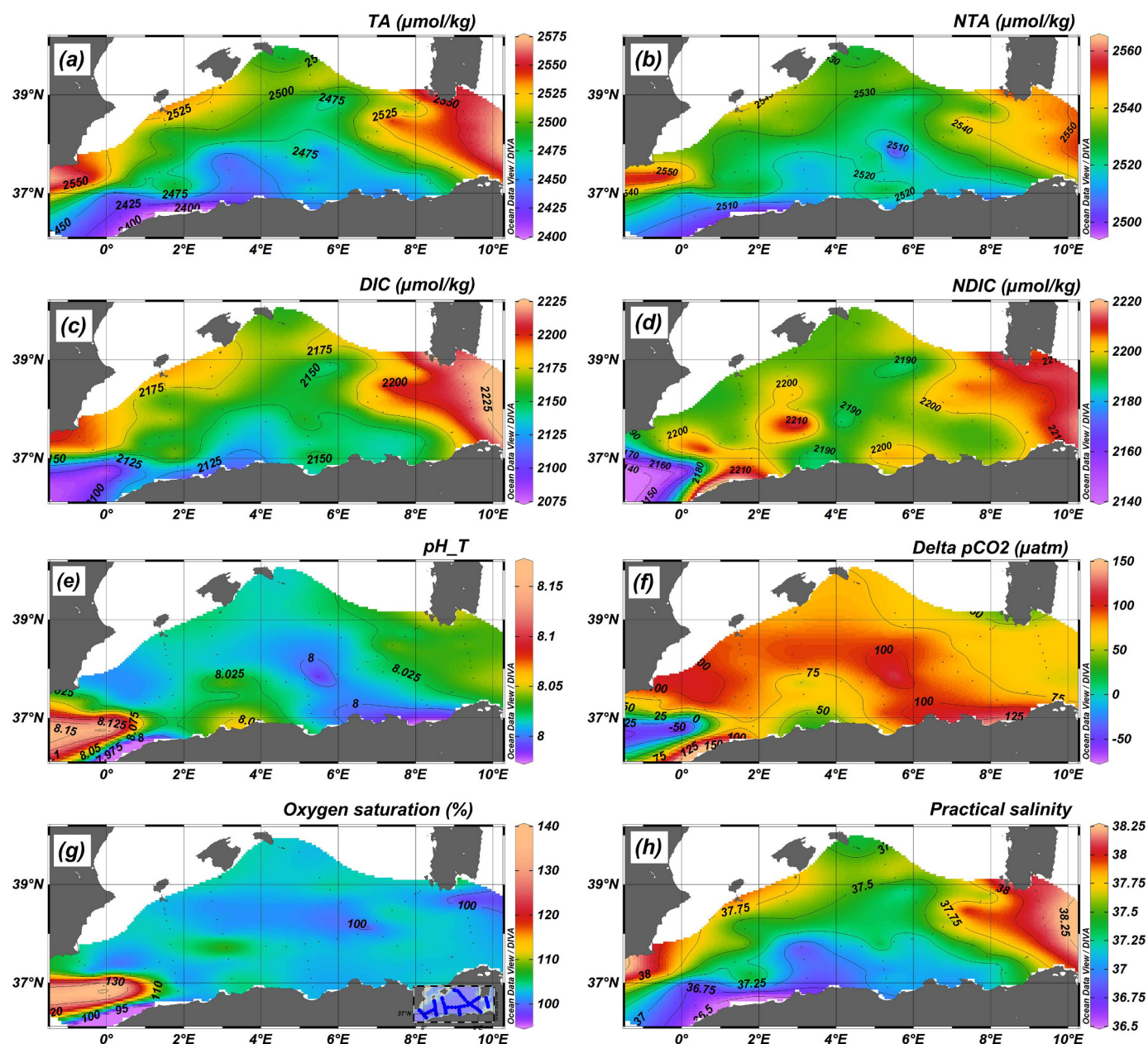


Fig. 5. Surface distribution of TA (a), salinity-normalized TA (b), DIC (c), salinity-normalized DIC (d), pH_T (e), ΔpCO_2 (f), oxygen saturation (g) and practical salinity (h) during the SOMBA cruise.

parameters (NTA, NDIC) (Fig. 7c and d) and a distinct northward decreasing gradient for the NDIC (Fig. 7h). These gradients persist for NDIC in the intermediate layer due to higher organic matter remineralization in older waters. However, the NTA distribution does not show a significant gradient because biological processes do not impact it much. The non-normalized TA and DIC distributions display an eastward gradient in the intermediate and deep waters. This finding contrasts with Lovato and Vichi (2015) and Cossarini et al. (2015), who reported that the eastward gradient of TA and DIC disappears at a depth of 250 m. Deep waters present only small variations within the uncertainty range for both the normalized and non-normalized data.

3.3. Anthropogenic carbon

3.3.1. Anthropogenic carbon distribution

Fig. 8 shows the C^{ant} concentration estimates from the two

approaches. The concentrations are different but display similar spatial distributions. Generally, they reach the highest values in the upper layer (150–250 m) that is in direct contact with the enriched surface waters (TrOCA: 70–115 $\mu\text{mol}/\text{kg}$; MCM: 59–109 $\mu\text{mol}/\text{kg}$). The inflow of old LIWs to the western MS basin in the intermediate layer (400–1000 m) is characterized by the lowest C^{ant} concentrations (TrOCA: 61–99 $\mu\text{mol}/\text{kg}$; MCM: 50–91 $\mu\text{mol}/\text{kg}$). These concentrations increase in deep waters that are continuously renewed by deep-water formation processes in the Gulf of Lion (TrOCA: 69–100 $\mu\text{mol}/\text{kg}$; MCM: 56–83 $\mu\text{mol}/\text{kg}$). Recently, Touratier et al. (2016) provided additional insights about the important role of deep-water formation (convection, cascading) on C^{ant} sequestration in the western MS.

The observed values, similar to those of Hassoun et al. (2015a)'s for the MS in 2013, are higher than earlier estimates (Touratier and Goyet, 2011; Touratier et al., 2012). This increasing trend can be explained by the increasing concentrations of atmospheric and surface water CO_2 , which were confirmed by Marcellin Yao et al. (2016). The intense deep-

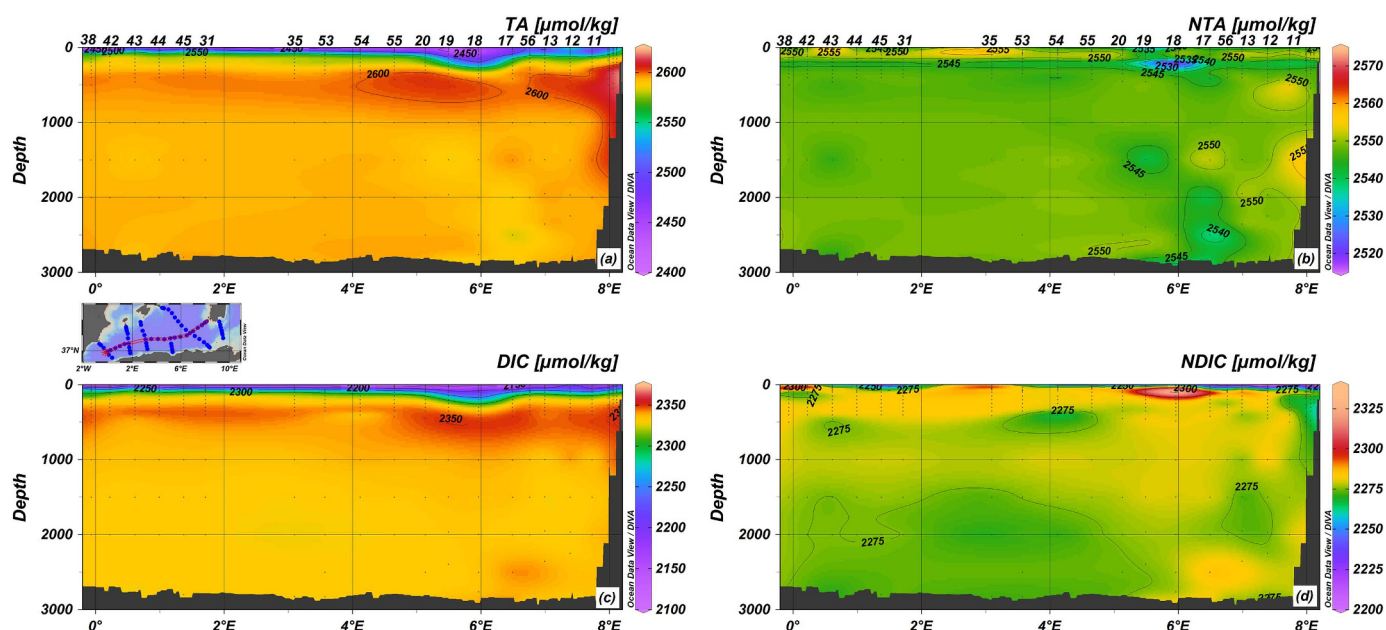


Fig. 6. The vertical distributions of the non-normalized and salinity-normalized TA (a and b, respectively) and DIC (c and d, respectively) along an east-west section during the SOMBA cruise.

water convection and cascading recorded in the western MS between 2005 and 2013 (Houpert, 2013; Puig et al., 2013; Schroeder et al., 2008) could have influenced C^{ant} concentrations in the AB during the SOMBA cruise. The inflowing Atlantic waters may also be a potential source of C^{ant} in the AB (Huertas et al., 2009).

The vertical distribution of AOU (Fig. 8c) shows that the mesoscale structures observed during the SOMBA cruise are characterized by less oxygenated waters and lower C^{ant} concentrations. This is probably caused by anticyclonic eddies that trap older intermediate waters and entrain them to depth. According to Moutin and Prieur (2012), these structures function as closed systems and their vortex barrier prevents large-scale mixing, water advection, and renewal through deep-water formation. Nevertheless, an anomaly with high C^{ant} concentrations can be observed near the anticyclonic eddy at 6°E. It was associated with high DIC and low TA concentrations, while dissolved oxygen concentrations were not significantly anomalous. This could be explained by the entrainment of newly formed waters from their formation area (Gulf of Lion) to the AB by anticyclonic Submesoscale Coherent Vortices (SCV). In fact, Testor and Gascard (2003) observed such physical structures in the AB and demonstrated that SCVs can advect newly formed WMDW over long distances from their source. Their rotation generates transport barriers that drastically reduce lateral exchange between the core and surrounding waters. This improves their efficiency at transporting physical and biogeochemical tracers from their origin (Bosse et al., 2016). These SCVs can also strongly interact with eddies (Testor and Gascard, 2003), which could be the case for the eddy observed at 6°E during the SOMBA cruise. The newly formed and advected waters may be enriched with labile organic carbon that consumes the replenished oxygen through remineralization during their transport. This may explain the lack of a positive dissolved oxygen anomaly. Kessouri et al. (2018) showed that the total organic carbon export to deep waters in the MS' deep-convection area is eight times higher than in the stratified area.

3.3.2. Comparing the selected approaches

The MCM method yields lower C^{ant} concentrations than the TrOCA approach, but within the range of the C^{ant} uncertainty ($\sim 10 \mu\text{mol/kg}$) (Table 4). In the last two decades, the TrOCA approach has proven its efficiency and has been accepted as a reliable method for C^{ant} assessment in the global ocean (Álvarez et al., 2009; Lo Monaco et al., 2005;

Vázquez-Rodríguez et al., 2009) and in the MS (Rivaro et al., 2010; Touratier et al., 2016; Touratier and Goyet, 2009). Nevertheless, some authors suggest that the TrOCA approach might overestimate C^{ant} concentrations (Flecha et al., 2012; Huertas et al., 2009). Recently, Sabine and Tanhua (2010) reviewed the C^{ant} assessment methods and questioned the TrOCA⁰ parametrization and its definition of the preformed values. One may ask: Is the global ocean-based parametrization of the TrOCA⁰ applicable to the MS? Do the MS waters (high salinity and alkalinity concentrations) have the same preindustrial properties as the global ocean? Yool et al. (2010) showed that the TrOCA approach leads to a factor of two error on the global inventory when including marginal seas. Nevertheless, our results show a strong correlation between the TrOCA and the MCM approaches, if the latter uses Mediterranean parametrizations. This suggests that, based on our results and sensitivity tests, the TrOCA approach is a good proxy for C^{ant} assessment in the Western MS. The first source of error in the C^{ant} estimates using the MCM approach is the assessment of CO_2 air-sea disequilibrium. This could lead to a $10 \mu\text{mol/kg}$ uncertainty (Table 3(2)), in agreement with Friis (2006)'s results. In this context, winter undersaturation of the western MS probably increased with the increase in atmospheric $p\text{CO}_2$ (Taillandier et al., 2012). Nevertheless, a recent study by Touratier et al. (2016) shows that during the deep-water convection event in the winter of 2011, the sea-surface waters acted as a source of CO_2 to the atmosphere, whereas under stratified conditions, they acted as a CO_2 sink. Morales-Pineda et al. (2014) also reported an important variability of sea-surface $p\text{CO}_2$ on daily, biweekly, and seasonal scales. These studies, among others, emphasize the complexity and the difficulty of hindcasting the preformed, preindustrial DIC of the MS, implying that a more precise estimate of the real air-sea $p\text{CO}_2$ disequilibrium is essential to better assess C^{ant} concentrations.

Applying the MCM and the TrOCA approaches assumes a constant TA. Nevertheless, recent studies (Cossarini et al., 2015; Gemayel et al., 2015) have found a significant seasonal cycle of the surface TA, mainly driven by physical processes (seasonal cycle of evaporation and vertical mixing): variations reach 30–50 $\mu\text{mol/kg}$ in the AB. These observations emphasize the need to use linear regressions, deduced from winter conditions in the Gulf of Lion for deep waters and from the Levantine Basin for intermediate waters. Finally, back-calculation techniques, including TrOCA, require that the MS be in steady state. However, this is not the case, as demonstrated by Schroeder et al. (2008) and Hassoun

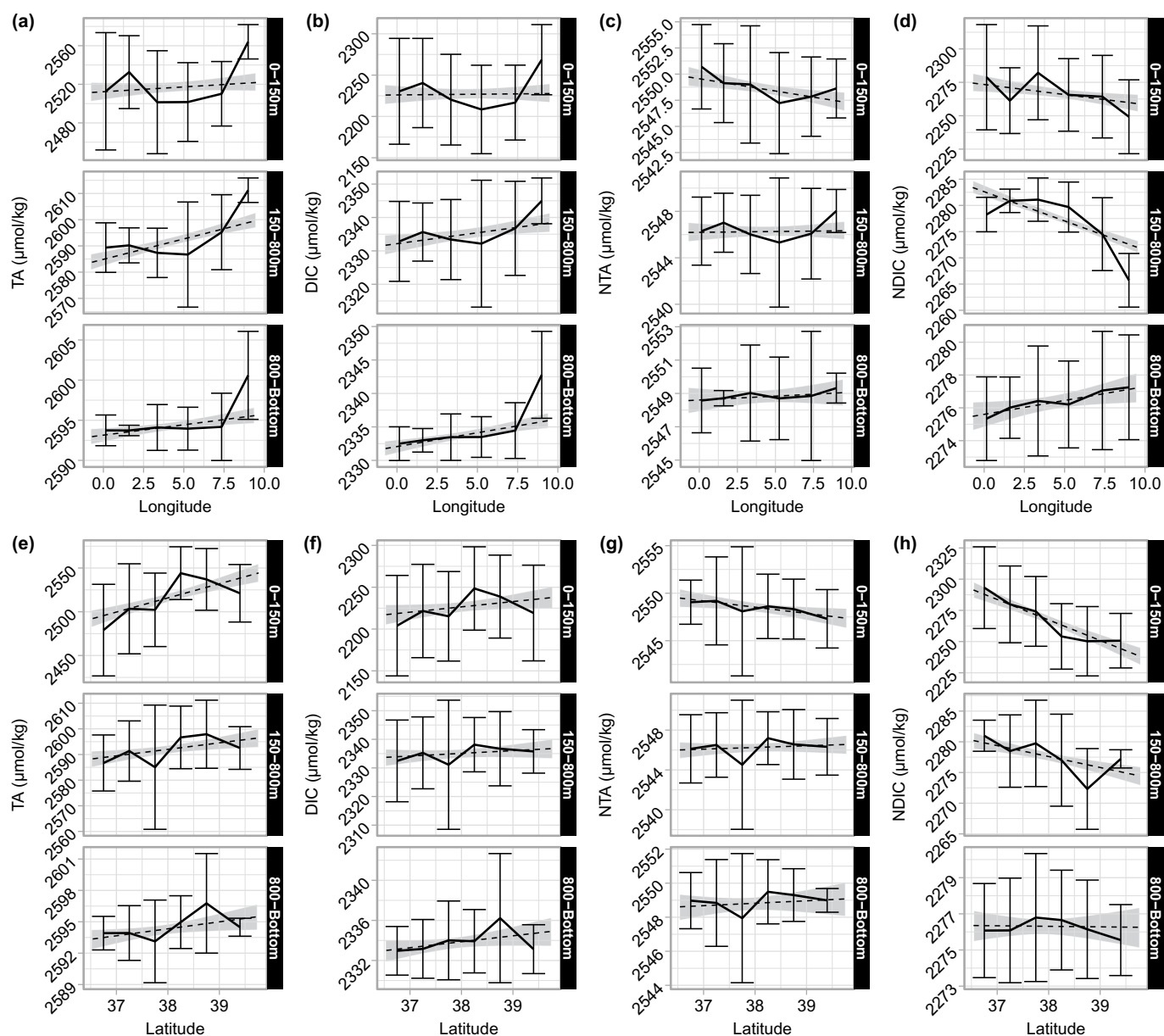


Fig. 7. The mean longitudinal (a, b, c, d) and latitudinal (e, f, g, h) evolution of the non-normalized and normalized TA and DIC concentrations, respectively, for the surface, intermediate, and deep layers. The error bars correspond with the standard deviation and the dashed line is the mean linear trend with its confidence interval (in gray).

et al. (2015b). The error associated with this assumption is particularly hard to assess using simple back-calculation techniques. Nevertheless, Touratier et al. (2012) obtained results similar to those of the TrOCA approach by applying the MIX approach that accounts for the contribution of various water masses in the MS.

3.3.3. Anthropogenic carbon inventory

The estimated metrics and C^{ant} inventory for each box are presented in Table 5. According to our results, the AB sequestered between 0.44 ± 0.06 Pg C (MCM) and 0.53 ± 0.06 Pg C (TrOCA) of C^{ant} from the preindustrial era to the summer of 2014. The magnitude of the estimated C^{ant} inventories is explained by the intrinsic characteristics of the western MS (high alkalinity, short water renewal times, active mesoscale structures, etc.) and the increase in atmospheric $p\text{CO}_2$. Palmiéri et al. (2015) proposed that the high TA concentrations of the MS enhance its C^{ant} inventory by 10% compared to the global ocean. Merlivat et al. (2018) indicated that the accumulated DIC during the

last 20 years represents almost 30% of the total inventory of C^{ant} in the MS and that external factors, such as Atlantic inputs, also play an important role in C^{ant} sequestration by the MS. According to Palmiéri et al. (2015), air-sea exchanges alone could explain 75% of the inventory.

The total inventory of C^{ant} in the MS was estimated at 1.7 ± 0.4 Pg C by Schneider et al. (2010) and 1 Pg C by Palmiéri et al. (2015) for 2001. These two inventories were obtained by different techniques (tracer studies and high resolution model, respectively) and for different spatial and temporal scales. It is thus difficult to compare their results with those of this study. Nevertheless, as Table 6 illustrates, the estimated C^{ant} inventory of the AB is within the range of those reported in many other marginal seas in the North Pacific (Chen et al., 2004) and Atlantic (Jutterström et al., 2008; Olsen et al., 2010) Oceans. The AB is characterized by higher average excess CO_2 per unit area ($1482\text{--}1790$ g $\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$) than other marginal seas and oceans because of its intrinsic properties (like low Revelle Factor): e.g., 400 g $\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$ for the Japan Sea (Park et al., 2006), 800 g $\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$ for the Sulu Sea, and 330 g $\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$ for

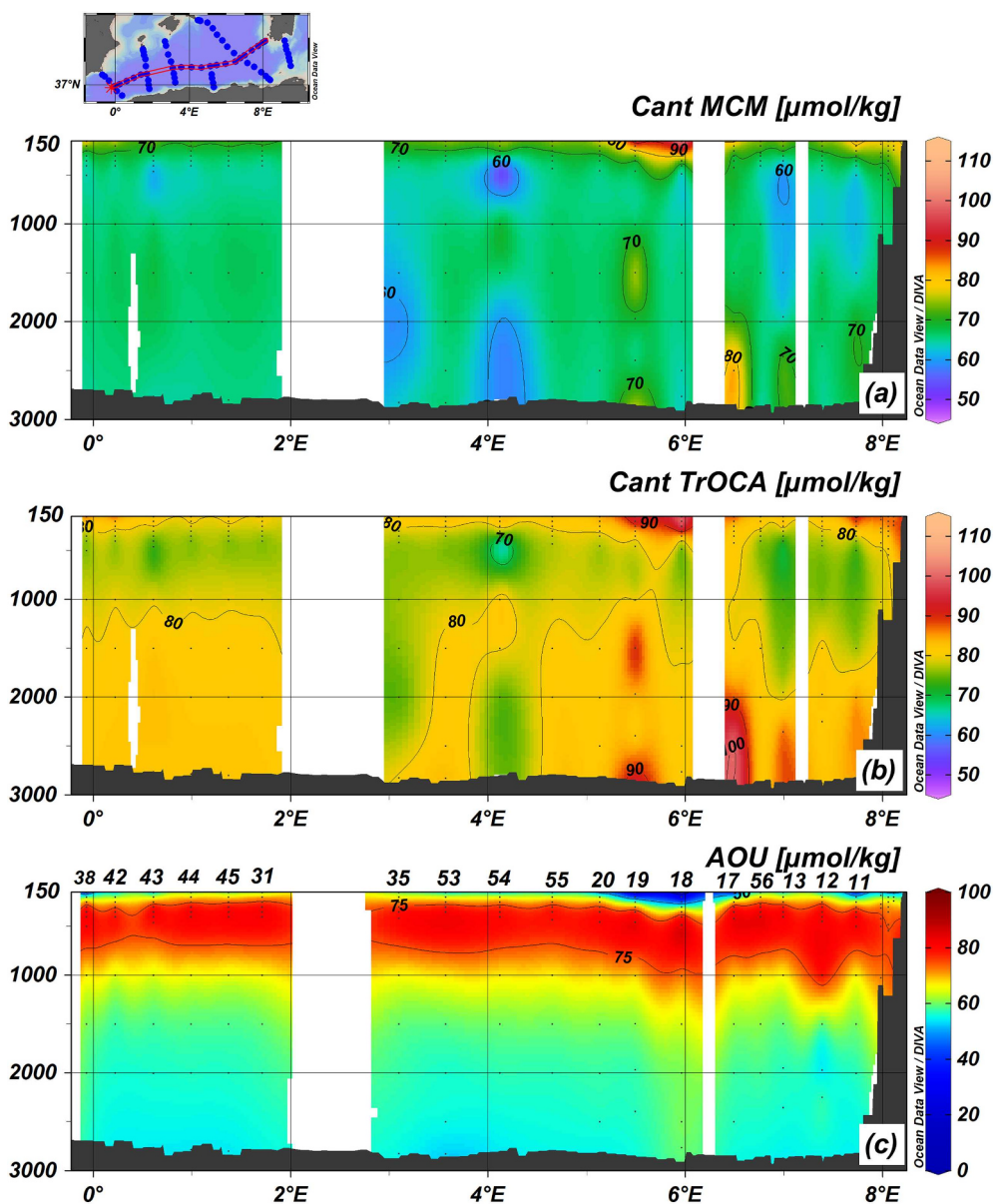


Fig. 8. The vertical distribution along an east-west section of: (a) anthropogenic carbon concentration computed by the TrOCA approach; (b) anthropogenic carbon concentration computed by the MCM approach; (c) Apparent Oxygen Utilization.

Table 4

Descriptive statistics on anthropogenic carbon concentrations using the TrOCA and the MCM approaches, in addition to sensitivity tests results (sen1: preformed oxygen; sen2: molar ratios; sen3 and 4: preformed TA; sen5: air-sea disequilibrium).

	C^{ant} TrOCA ($\mu\text{mol/kg}$)	C^{ant} MCM ($\mu\text{mol/kg}$)	C^{ant_sen1} ($\mu\text{mol/kg}$)	C^{ant_sen2} ($\mu\text{mol/kg}$)	C^{ant_sen3} ($\mu\text{mol/kg}$)	C^{ant_sen4} ($\mu\text{mol/kg}$)	C^{ant_sen5} ($\mu\text{mol/kg}$)
Min.	61	50	46	47	50	55	40
Mean	81	69	65	67	70	74	59
SD	4.3	5.2	5.2	5.2	5.3	5.2	5.2
Max.	115	109	105	108	111	114	100

Min: Minimum, Max: Maximum, SD: Standard Deviation.

the Global Ocean (Chen et al., 2006a).

Fig. 9 shows the horizontal distribution of the C^{ant} inventory in the AB using the two selected approaches in this study (TrOCA and MCM). The lowest sequestered amounts (9–22 Tg C) are observed in the Sardinian Channel and near Ibiza Island, while the highest correspond with the boxes that have the largest volumes (maximum in box 10 with 74–89 Tg C). These results are consistent with Palmiéri et al. (2015)'s observation of an important correlation with bathymetry. The highest

concentrations of C^{ant} per unit volume are observed in the southern and central parts of the AB ($0.82 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ (MCM)– $0.99 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ (TrOCA)) (Table 5). The inventory maxima encountered at these longitudes possibly reflect the active anticyclonic activity in the area. According to Pessini et al. (2018), the southern part of the basin hosts longer-lived eddies that form and terminate between 4.5°E and 6.5°E .

Table 5

Metrics on anthropogenic carbon inventory boxes (surfaces and volumes) and the corresponding sequestered carbon in g/m^3 and Teragram of carbon (Tg C) for the TrOCA and the MCM approaches.

Box	Lat.	Long.	Volume (m^3)	Surface (km^2)	Avr. Depth (m)	C^{ant} TrOCA (g C/m^3)	C^{ant} TrOCA (Tg C)	C^{ant} MCM (g C/m^3)	C^{ant} MCM (Tg C)
1	37	-1	5.84×10^{13}	30,058	1812 ± 997	0.94	55.36	0.78	45.73
2	37	1	7.12×10^{13}	30,935	2377 ± 700	0.93	65.94	0.76	54.32
3	37	3	5.67×10^{13}	23,865	2407 ± 795	0.94	53.56	0.78	44.29
4	37	5	5.34×10^{13}	22,508	2425 ± 735	0.94	50.06	0.78	41.44
5	37	7	4.42×10^{13}	18,915	2291 ± 945	0.99	43.52	0.82	36.23
6	37	9	1.29×10^{13}	12,840	853 ± 963	0.9	11.64	0.75	9.62
7	39	1	1.12×10^{13}	13,830	764 ± 597	0.92	10.24	0.77	8.55
8	39	3	4.72×10^{13}	26,018	1743 ± 991	0.94	44.36	0.78	36.63
9	39	5	9.06×10^{13}	37,527	2535 ± 585	0.94	85.46	0.78	70.60
10	39	7	9.48×10^{13}	38,393	2618 ± 585	0.94	88.8	0.78	73.6
11	39	9	2.42×10^{13}	21,751	1014 ± 820	0.9	21.88	0.75	18.28

3.4. Acidification estimates and CaCO_3 saturation

The difference in pH from the preindustrial era to summer 2014 confirms the high acidification of the AB, with ΔpH values ranging from -0.19 to -0.1 pH unit and a mean value of -0.12 ± 0.008 pH unit (~ -0.0005 pH unit. yr^{-1}) (Table 7). The two approaches used to estimate C^{ant} concentrations yield a similar pH decrease with a mean difference of about 0.01 pH units—almost within the range of the corresponding standard deviations. According to Marcellin Yao et al. (2016), the increasing atmospheric CO_2 accounts for 70% of the decrease in surface pH at the deep-water formation site while the remaining 30% is caused by increasing seawater temperatures. Fig. 10 illustrates the distribution of ΔpH along the east-west section of the SOMBA cruise, which is strongly correlated with the C^{ant} distribution. The oldest water masses (LIWs) are characterized by the lowest acidification, while the newest are enriched with C^{ant} and are the most acidified waters. The anticyclonic eddy at 6°E has an acidification of about -0.13 (MCM) to -0.16 pH unit (TrOCA), probably caused by the submesoscale activity mentioned earlier. It is difficult to conclude on the evolution of the acidification based on a comparison of our results with the literature (Hassoun et al., 2015a; Touratier et al., 2012; Touratier and Goyet, 2011) (Table 7). The previous acidification estimates considered the entire MS, while this study focuses solely on the AB, which is more acidified than the MS' eastern basin (e.g., Hassoun et al., 2015a; Touratier and Goyet, 2011).

The saturation states of waters with respect to calcite (Ω_{ca}) and aragonite (Ω_{ar}) are defined by:

$$\Omega_{\text{ca}(\text{ar})} = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \times [\text{CO}_3^{2-}]}{K_{\text{ca}(\text{ar})}^*} \quad (15)$$

where K^* is the stoichiometric solubility product and $[\text{Ca}^{2+}]$ and $[\text{CO}_3^{2-}]$ are the total calcium and carbonate ion concentrations, respectively.

Table 6

Anthropogenic carbon inventories in different marginal seas (Pg C: Petagram of Carbon). The results of this study are marked in bold.

Marginal seas	Year	C^{ant} inventory (Pg C)	Surface ($\times 10^6 \text{ km}^2$)	Calculation method	Reference
Mediterranean Sea	2001	1.7 ± 0.4	2.5	TTD	(Schneider et al., 2010)
	2001	1		Regional Model	(Palmieri et al., 2015)
Algerian Basin	2014	$0.44\text{--}0.53 \pm 0.06$	0.28	Chen and Millero (1979) and TrOCA	Current study
Bering Sea	1980	0.21 ± 0.05	1.1	Chen and Millero (1979)	(Chen, 1993)
Okhotsk Sea	1998	0.18 ± 0.08	1.01	Chen and Millero (1979)	(Chen and Tsunogai, 1998)
Japan Sea	1992	0.31 ± 0.05	0.74	Chen and Millero (1979)	(Chen et al., 1995)
	1999	0.40 ± 0.06		Tracer based technique (chlorofluorocarbon)	(Park et al., 2006)
East China and Yellow Seas	1992	0.07 ± 0.02	0.9	Chen and Millero (1979)	(Chen et al., 2004)
South China Sea	1999	0.6 ± 0.15	1.1	Chen and Millero (1979)	(Chen et al., 2006b)
Sulu Sea	1996	0.28	0.35	Chen and Millero (1979)	(Chen et al., 2006a)
Nordic Seas (Norwegian and Greenland Seas)	1990	0.85	~ 2.6	Chen and Millero (1979)	(Chen et al., 1990)
	2002	1.2		Method combining nutrients and CFC data	(Jutterström et al., 2008)
	2002	$0.9\text{--}1.4$		TTD	(Olsen et al., 2010)

Variations of the calcite and aragonite saturation states ($\Delta\Omega_{\text{ca}}$ and $\Delta\Omega_{\text{ar}}$, respectively) were calculated by subtracting the calculated values for the summer of 2014 from the preindustrial values. The mean values of $\Delta\Omega_{\text{ca}}$ and $\Delta\Omega_{\text{ar}}$ are -0.9 to -1.06 ± 0.15 for calcite and -0.59 to -0.69 ± 0.09 for aragonite (Table 7). These results are consistent with those of Hassoun et al. (2015a). Nevertheless, despite the important acidification of the basin, Table 7 clearly shows that waters of the AB remain oversaturated with respect to calcite and aragonite throughout its water column, with mean saturation states of 2.4–4.5 and 1.6–2.9, respectively. These results agree with those of Álvarez et al. (2014) and Hassoun et al. (2015a) in the MS, and Chen et al. (2006b) in the South China Sea. In marginal seas, where waters have lower temperatures and TA than the MS, carbonate mineral undersaturation can be observed below 1000 m (e.g., Chen et al., 1995). Near calcite and aragonite saturation states were observed in the western MS ($\Omega_{\text{ca}} = 2.5$ and $\Omega_{\text{ar}} = 1.5$) during a cruise in 1976 (Millero et al., 1979). According to our results, CaCO_3 oversaturation in the MS will probably persist for a few more centuries (Goyet et al., 2016). The increase in the CaCO_3 saturation state of waters caused by temperature increase will partly compensate for water acidification as the stoichiometric solubility product of calcium carbonate (K^*) decreases with increasing temperatures caused by global warming, and the faster temperature increase in the MS.

4. Conclusion

This study, the first to cover the AB in its entirety, was based on a new dataset collected in the summer of 2014 (SOMBA cruise) to better understand the carbonate chemistry and distribution of C^{ant} in the AB. It revealed the influence of biological activity on the distribution patterns of TA and DIC (e.g., photosynthesis and remineralization), in addition to the well-known surface east-west and south-north gradients in the basin. During the summer of 2014, the AB was a source of CO_2 to

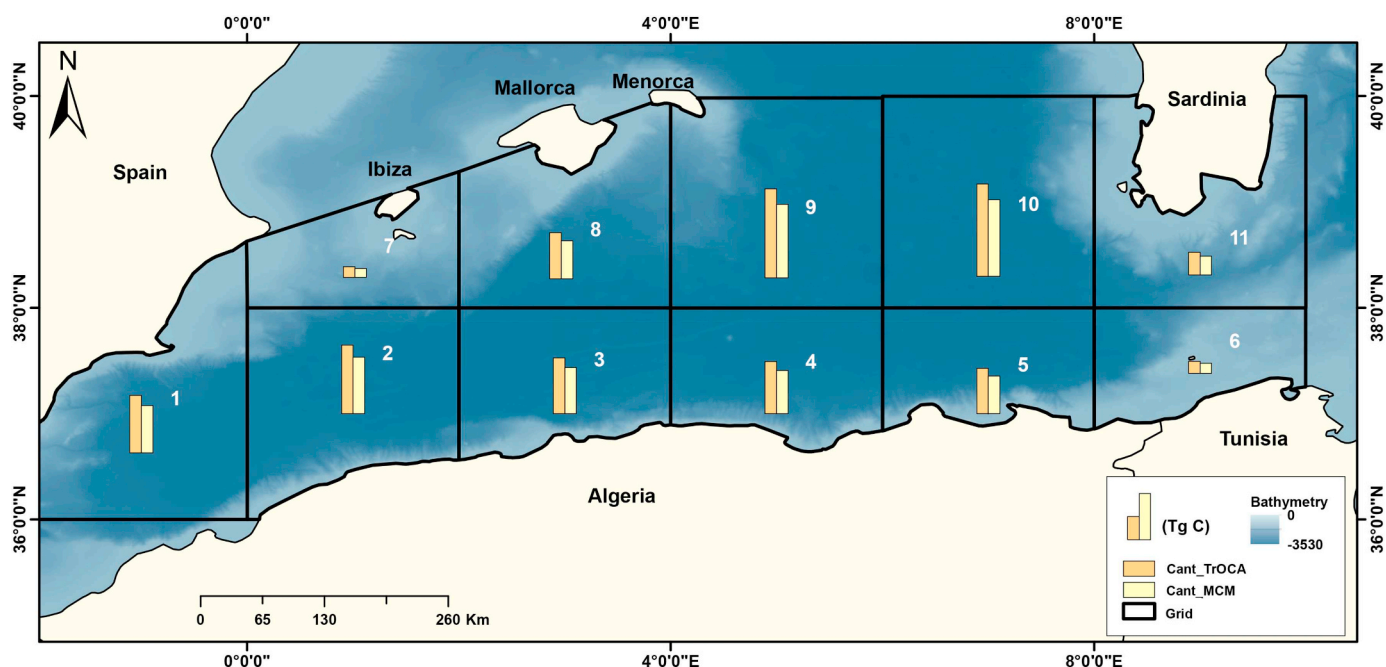


Fig. 9. The distribution of anthropogenic carbon inventory in the Algerian Basin using two approaches; the TrOCA (orange) and the MCM (yellow). The numbers correspond to box identification numbers and the blue scale bar to bathymetry. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 7

The Mean variation of pH (ΔpH) and seawater saturation states in regards to calcite ($\Delta\Omega_{\text{Ca}}$) and aragonite ($\Delta\Omega_{\text{Ar}}$), between the preindustrial era and the summer of 2014.

Parameter	Min.	Mean value	Max.	SD
$\Delta\text{pH}_{\text{MCM}}$	-0.19	-0.115	-0.083	± 0.008
$\Delta\text{pH}_{\text{TrOCA}}$	-0.199	-0.134	-0.101	± 0.007
Ω_{Ca} 2014	2.414	3.806	4.514	± 0.501
Ω_{Ar} 2014	1.603	2.464	2.909	± 0.306
Ω_{Ca} preind (MCM)	3.143	4.712	5.764	± 0.644
$\Delta\Omega_{\text{Ca}}$ (MCM)	-1.564	-0.907	-0.567	± 0.156
Ω_{Ca} preind (TrOCA)	3.307	4.868	5.816	± 0.639
$\Delta\Omega_{\text{Ca}}$ (TrOCA)	-1.644	-1.063	-0.722	± 0.149
Ω_{Ar} preind (MCM)	2.087	3.051	3.718	± 0.394
$\Delta\Omega_{\text{Ar}}$ (MCM)	-1.008	-0.587	-0.376	± 0.097
Ω_{Ar} preind (TrOCA)	2.197	3.152	3.747	± 0.39
$\Delta\Omega_{\text{Ar}}$ (TrOCA)	-1.06	-0.688	-0.479	± 0.091
Previous studies (Mediterranean Sea)				
$\Delta\text{pH}_{2001}^{\text{TrOCA}}$ (Touratier and Goyet, 2011)	-0.05	-	0.14	-
$\Delta\text{pH}_{2001}^{\text{Model}}$ (Palmiéri et al., 2015)	-0.06	-	-0.005	-
$\Delta\text{pH}_{2008}^{\text{TrOCA}}$ (Touratier et al., 2012)	-0.148	-	-0.061	-
$\Delta\text{pH}_{2013}^{\text{TrOCA}}$ (Hassoun et al., 2015a)	-0.156	-	-0.055	-

The table shows the results considering the anthropogenic carbon computed by both the TrOCA and the MCM approaches.

SD: Standard deviation; N = 618: number of considered data.

the atmosphere, but the southwestern part of the basin was a CO_2 sink because of its higher biological activity, as corroborated by the high oxygen concentrations.

The vertical distribution of C^{ant} concentrations is related to the distribution of the main water masses and their respective ages. Nevertheless, this distribution is locally affected by active mesoscale and submesoscale processes in the AB, processes that play an important role in enhancing carbon transport to deep waters. This paper also

shows that the two tested approaches (MCM and TrOCA) yield relatively similar C^{ant} distributions and concentration ranges ($\sim 50\text{--}115 \mu\text{mol/kg}$). Nevertheless, the MCM requires a proper parametrization of the preindustrial air-sea disequilibrium because the latter generates high uncertainties on C^{ant} concentration estimates in the AB. Moreover, the preindustrial parametrization of DIC ($\text{C}^{0,\text{PI}}$) has to be assessed more rigorously for deep and intermediate waters, such as by including winter measurements of carbonate system parameters in the area of deep and intermediate water formation.

The sequestered C^{ant} inventory of the AB is about $0.44\text{--}0.53 \pm 0.06 \text{ Pg C}$ (from the preindustrial era to 2014) and is mainly conditioned by the intrinsic characteristics of the MS, the bathymetry, and mesoscale processes in the region (anticyclonic eddies). The accumulation of C^{ant} due to the increasing atmospheric CO_2 concentrations and the quick renewal of deep waters (2005–2013) caused an acidification ranging from -0.19 to -0.1 pH units. Nevertheless, the AB waters remain oversaturated with respect to calcite and aragonite. This oversaturation will probably persist as the increase of sea surface temperatures partially compensates for the acidification.

Declaration of competing interest

None.

Acknowledgments

The SOMBA-GE cruise was the product of an Algerian/French collaboration under the MerMex program, promoted by the I-MOOSE initiative within the framework of MISTRALS. We thank the captains and crew of the R/V Téthys, Benyahia Boudjellal, and Azzouz Mekki for their commitment on-board. We are particularly grateful to the SNAPO- CO_2 laboratory, especially Jonathan Fin, Claire Lo Monaco, and Nicolas Metzl for their high quality measurements. We would also like to thank Dr. Sofiane Soukane for his help on a previous version of the manuscript. Comments from the two anonymous, journal reviewers and

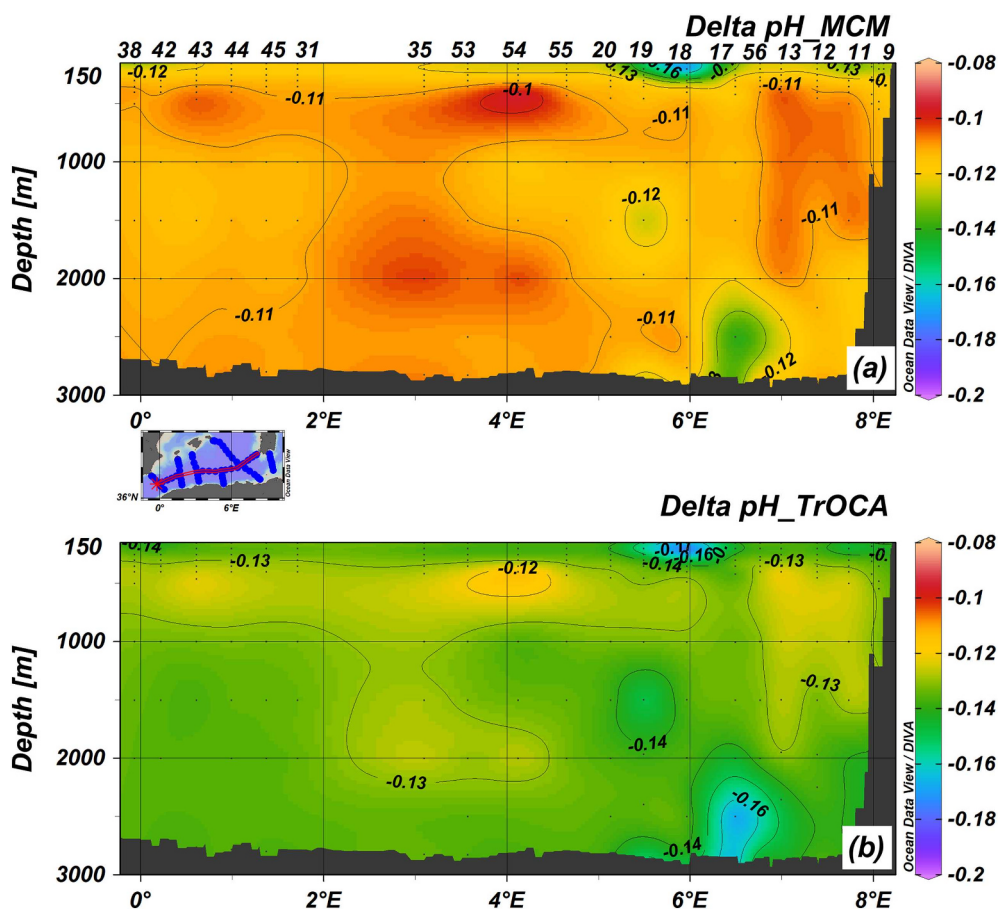


Fig. 10. East-west vertical distribution of ΔpH computed using anthropogenic carbon concentration values of the MCM (a) and the TrOCA (b) approaches.

Associate Editor Alfonso Mucci helped enhance the quality of the manuscript, we warmly thank them. The SOMBA cruise and geochemical parameter measurements were funded by the French Ministry of foreign affairs (MAEDI) under the ENVIMED program [grant number 2014, 2834-CIRMED].

References

- Ait-Ameur, N., Goyet, C., 2006. Distribution and transport of natural and anthropogenic CO_2 in the Gulf of Cádiz. *Deep-Sea Res. II Top. Stud. Oceanogr.* 53, 1329–1343. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2006.04.003>.
- Álvarez, M., Lo Monaco, C., Tanhua, T., Yool, A., Oschlies, A., Bullister, J.L., Goyet, C., Tourtair, F., McDonagh, E., Bryden, H.L., 2009. Estimating the storage of anthropogenic carbon in the subtropical Indian Ocean: a comparison of five different approaches. *Biogeosciences (BG)* 6, 681–703. <https://doi.org/10.5194/bg-6-681-2009>.
- Álvarez, M., Sanleón-Bartolomé, H., Tanhua, T., Mintrop, L., Luchetta, A., Cantoni, C., Schroeder, K., Civitarese, G., 2014. The CO_2 system in the Mediterranean Sea: a basin wide perspective. *Ocean Sci.* 10, 69–92. <https://doi.org/10.5194/os-10-69-2014>.
- Anderson, L.A., 1995. On the hydrogen and oxygen content of marine phytoplankton. *Deep-Sea Res. I Oceanogr. Res. Pap.* 42, 1675–1680. [https://doi.org/10.1016/0967-0637\(95\)00072-E](https://doi.org/10.1016/0967-0637(95)00072-E).
- Bakun, A., Agostini, V.N., 2001. Seasonal patterns of wind-induced upwelling/downwelling in the Mediterranean Sea. *Sci. Mar.* 65, 243–257.
- Bégovic, M., Copin-Montégut, C., 2002. Processes controlling annual variations in the partial pressure of CO_2 in surface waters of the central northwestern Mediterranean Sea (Dyfamed site). *Deep-Sea Res. II Top. Stud. Oceanogr.* 49, 2031–2047.
- Benson, B.B., Krause, D., 1984. The concentration and isotopic fractionation of oxygen dissolved in freshwater and seawater in equilibrium with the atmosphere. *Limnol. Oceanogr.* 29, 620–632. <https://doi.org/10.4319/lo.1984.29.3.0620>.
- Béthoux, J.P., Morin, P., Ruiz-Pino, D.P., 2002. Temporal trends in nutrient ratios: chemical evidence of Mediterranean ecosystem changes driven by human activity. *Deep-Sea Res. II Top. Stud. Oceanogr.* 49, 2007–2016.
- Bosse, A., Testor, P., Houpert, L., Damien, P., Prieur, L., Hayes, D., Taillandier, V., Durrieu de Madron, X., d'Ortenzio, F., Coppola, L., Karstensen, J., Mortier, L., 2016. Scales and dynamics of Submesoscale Coherent Vortices formed by deep convection in the northwestern Mediterranean Sea. *J. Geophys. Res. Oceans* 121, 7716–7742. <https://doi.org/10.1002/2016JC012144>.
- Chen, C.-T.A., 1993. Carbonate chemistry of the wintertime Bering Sea marginal ice zone. *Cont. Shelf Res.* 13, 67–87. [https://doi.org/10.1016/0278-4343\(93\)90036-W](https://doi.org/10.1016/0278-4343(93)90036-W).
- Chen, G.-T., Millero, F.J., 1979. Gradual increase of oceanic CO_2 . *Nature* 277, 205–206. <https://doi.org/10.1038/277205a0>.
- Chen, C.T.A., Tsunogai, S., 1998. Carbon and nutrients in the ocean. In: *Asian Change in the Context of Global Climate Change: Impact of Natural and Anthropogenic Changes in Asia on Global Biogeochemical Cycles*, pp. 271–307.
- Chen, C.-T.A., Jones, E.P., Lin, K., 1990. Wintertime total carbon dioxide measurements in the Norwegian and Greenland seas. *Deep-Sea Res. A. Oceanogr. Res. Pap.* 37, 1455–1473. [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(90\)90137-K](https://doi.org/10.1016/0198-0149(90)90137-K).
- Chen, C.-T.A., Wang, S.-L., Bychkov, A.S., 1995. Carbonate chemistry of the Sea of Japan. *J. Geophys. Res. Oceans* 100, 13737–13745. <https://doi.org/10.1029/95JC00939>.
- Chen, C.-T.A., Andreev, A., Kim, K.-R., Yamamoto, M., 2004. Roles of continental shelves and marginal seas in the biogeochemical cycles of the North Pacific Ocean. *J. Oceanogr.* 60, 17–44. <https://doi.org/10.1023/B:JOCE.0000038316.56018.d4>.
- Chen, C.-T.A., Hou, W.-P., Gamo, T., Wang, S.L., 2006a. Carbonate-related parameters of subsurface waters in the West Philippine, South China and Sulu Seas. *Mar. Chem.* 151–161. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2005.05.008>.
- Chen, C.-T.A., Wang, S.-L., Chou, W.-C., Sheu, D.D., 2006b. Carbonate chemistry and projected future changes in pH and CaCO_3 saturation state of the South China Sea. *Mar. Chem.* 101, 277–305. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2006.01.007>.
- Copernicus Marine Environment Monitoring Service, 2017. Copernicus. [WWW Document] [dataset] URL: <http://marine.copernicus.eu/services-portfolio/access-to-products/> accessed 3.20.17.
- Copin-Montégut, C., Bégovic, M., 2002. Distributions of carbonate properties and oxygen along the water column (0–2000 m) in the central part of the NW Mediterranean Sea (Dyfamed site): influence of winter vertical mixing on air-sea CO_2 and O_2 exchanges. In: *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography, Studies at the DYFAMED (France JGOFS) Time-Series Station, N.W. Mediterranean Sea* 49, pp. 2049–2066. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(02\)00027-9](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(02)00027-9).
- Copin-Montégut, C., Bégovic, M., Merlivat, L., 2004. Variability of the partial pressure of CO_2 on diel to annual time scales in the Northwestern Mediterranean Sea. *Mar. Chem.* 85, 169–189. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2003.10.005>.
- Coppola, L., Legendre, L., Lefèvre, D., Prieur, L., Taillandier, V., Riquier, E.D., 2018. Seasonal and inter-annual variations of dissolved oxygen in the northwestern Mediterranean Sea (DYFAMED site). *Prog. Oceanogr.* 162, 187–201.
- Cossarini, G., Lazzari, P., Solidoro, C., 2015. Spatiotemporal variability of alkalinity in the Mediterranean Sea. *Biogeosciences* 12, 1647–1658. <https://doi.org/10.5194/bg-12-1647-2015>.
- Dickson, A.G., 1990. Thermodynamics of the dissociation of boric acid in synthetic

- seawater from 273.15 to 318.15 K. Deep-Sea Res. A. Oceanogr. Res. Pap. 37, 755–766. [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(90\)90004-F](https://doi.org/10.1016/0198-0149(90)90004-F).
- 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. A. Oceanogr. Res. Pap. 34, 1733–1743. [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(87\)90021-5](https://doi.org/10.1016/0198-0149(87)90021-5).
- Dickson, A.G., Sabine, C.L., Christian, J.R., 2007. Guide to Best Practices for Ocean CO₂ Measurements. PICES Special Publication 3, ed, 191 pp.
- DOE, 1994. In: Dickson, A.G., Goyet, C. (Eds.), Handbook of Methods for the Analysis of the Various Parameters of the Carbon Dioxide System in Sea Water, <https://doi.org/10.2172/10107773>. Version 2 (No. ORNL/CDIAC-74).
- D'Ortenzio, F., Antoine, D., Marullo, S., 2008. Satellite-driven modeling of the upper ocean mixed layer and air–sea CO₂ flux in the Mediterranean Sea. Deep-Sea Res. I Oceanogr. Res. Pap. 55, 405–434. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2007.12.008>.
- Durrieu de Madron, X., Guieu, C., Sempéré, R., Conan, P., Cossa, D., D'Ortenzio, F., Estournel, C., Gazeau, F., Rabouille, C., Stemmann, L., Bonnet, S., Diaz, F., Koubbi, P., Radakovitch, O., Babin, M., Baklouti, M., Bancon-Montigny, C., Belviso, S., Bensoussan, N., Bonsang, B., Bouloubassi, I., Brunet, C., Cadiou, J.-F., Carliotti, F., Chami, M., Charmasson, S., Charrière, B., Dachs, J., Doxaran, D., Dutay, J.-C., Elbaz-Poulichet, F., Eléaume, M., Eyrolles, F., Fernandez, C., Fowler, S., Francour, P., Gaertner, J.-C., Galzin, R., Gasparini, S., Ghiglione, J.-F., Gonzalez, J.-L., Goyet, C., Guidi, L., Guizien, K., Heimbürger, L.-E., Jacquet, S.H.M., Jeffrey, W.H., Joux, F., Le Hir, P., Leblanc, K., Lefèvre, D., Lejeunes, C., Lemé, R., Loÿe-Pilot, M.-D., Mallet, M., Méjanelle, L., Mélin, F., Mellon, C., Mérigot, B., Merle, P.-L., Mignon, C., Miller, W.L., Mortier, L., Mostajir, B., Mousseau, L., Moutin, T., Para, J., Pérez, T., Petrenko, A., Poggiale, J.-C., Prieur, L., Pujol-Pay, M., Pulido-Villena, Raimbault, P., Rees, A.P., Ridame, C., Rontani, J.-F., Ruiz Pino, D., Sicre, M.A., Taillandier, V., Tamburini, C., Tanaka, T., Taupier-Letage, I., Tedetti, M., Testor, P., Thébaud, H., Thouvenin, B., Touratier, F., Tronczynski, J., Ulses, C., Van Wambeke, F., Vantrepotte, V., Vaz, S., Verney, R., 2011. Marine ecosystems' responses to climatic and anthropogenic forcings in the Mediterranean. Prog. Oceanogr. 91, 97–166. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2011.02.003>.
- Edmond, J.M., 1970. High precision determination of titration alkalinity and total carbon dioxide content of sea water by potentiometric titration. Deep-Sea Res. Oceanogr. Abstr. 17, 737–750. [https://doi.org/10.1016/0011-7471\(70\)90038-0](https://doi.org/10.1016/0011-7471(70)90038-0).
- Flecha, S., Pérez, F.F., Navarro, G., Ruiz, J., Olivé, I., Rodríguez-Gálvez, S., Costas, E., Huertas, I.E., 2012. Anthropogenic carbon inventory in the Gulf of Cádiz. J. Mar. Syst. 92, 67–75. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2011.10.010>.
- Friis, K., 2006. A review of marine anthropogenic CO₂ definitions: introducing a thermodynamic approach based on observations. Tellus Ser. B Chem. Phys. Meteorol. 58, 2–15. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0889.2005.00173.x>.
- Friis, K., Körtzinger, A., Wallace, D.W.R., 2003. The salinity normalization of marine inorganic carbon chemistry data. Geophys. Res. Lett. 30, 1085. <https://doi.org/10.1029/2002GL015898>.
- GEBCO, 2019. British Oceanographic Data Centre. [WWW Document] [dataset]. URL: https://www.bodc.ac.uk/data/hosted_data_systems/gebco_gridded_bathymetry_data/ accessed 3.26.19.
- Gemayel, E., Hassoun, A.E.R., Benallal, M.A., Goyet, C., Rivaro, P., Saab, M.A.-A., Krasakopoulou, E., Touratier, F., Ziveri, P., 2015. Climatological variations of total alkalinity and total inorganic carbon in the Mediterranean Sea surface waters. Earth Syst. Dyn. Discuss. 6. <https://doi.org/10.5194/esd-6-789-2015>.
- Goyet, C., Davis, D., 1997. Estimation of total CO₂ concentration throughout the water column. Deep-Sea Res. I Oceanogr. Res. Pap. 44, 859–877. [https://doi.org/10.1016/S0967-0637\(96\)00111-2](https://doi.org/10.1016/S0967-0637(96)00111-2).
- Goyet, C., Hassoun, A., Gemayel, E., Touratier, F., Saab, M.A.-A., Guglielmi, V., 2016. Thermodynamic forecasts of the Mediterranean Sea acidification. Mediterr. Mar. Sci. 17, 508–518. <https://doi.org/10.12681/mms.1487>.
- Gruber, N., Sarmiento, J.L., Stocker, T.F., 1996. An improved method for detecting anthropogenic CO₂ in the oceans. Glob. Biogeochem. Cycles 10, 809–837. <https://doi.org/10.1029/96GB01608>.
- Hainbucher, D., Rubino, A., Cardin, V., Tanhua, T., Schroeder, K., Bensi, M., 2014. Hydrographic situation during cruise M84/3 and P414 (spring 2011) in the Mediterranean Sea. Ocean Sci. 10, 669–682. <https://doi.org/10.5194/os-10-669-2014>.
- Hassoun, A.E.R., Gemayel, E., Krasakopoulou, E., Goyet, C., Abboud-Abi Saab, M., Guglielmi, V., Touratier, F., Falco, C., 2015a. Acidification of the Mediterranean Sea from anthropogenic carbon penetration. Deep-Sea Res. I Oceanogr. Res. Pap. 102, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2015.04.005>.
- Hassoun, A.E.R., Gemayel, E., Krasakopoulou, E., Goyet, C., Saab, M.A.-A., Ziveri, P., Touratier, F., Guglielmi, V., Falco, C., 2015b. Modeling of the total alkalinity and the total inorganic carbon in the Mediterranean Sea. J. Water Resour. Ocean Sci. 24–32. <https://doi.org/10.11648/j.wros.20150401.14>.
- Hood, E.M., Merlivat, L., 2001. Annual to interannual variations of fCO₂ in the north-western Mediterranean Sea: results from hourly measurements made by CARIOCA buoys, 1995–1997. J. Mar. Res. 59, 113–131. <https://doi.org/10.1357/002224001321237399>.
- Houpert, L., 2013. Contribution to the Study of Transfer Processes from the Surface to the Deep Ocean in the Mediterranean Sea Using In Situ Measurements (thesis). Université de Perpignan Via Domitia, France.
- Huertas, I.E., Ríos, A.F., García-Lafuente, J., Makouli, A., Rodríguez-Gálvez, S., Sánchez-Román, A., Orbi, A., Ruiz, J., Pérez, F.F., 2009. Anthropogenic and natural CO₂ exchange through the Strait of Gibraltar. Biogeosciences 6, 647–662. <https://doi.org/10.5194/bg-6-647-2009>.
- Jutterström, S., Jeansson, E., Anderson, L.G., Bellerby, R., Jones, E.P., Smethie, W.M., Swift, J.H., 2008. Evaluation of anthropogenic carbon in the Nordic Seas using observed relationships of N, P and C versus CFCs. Prog. Oceanogr. 78, 78–84. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2007.06.001>.
- Kanamitsu, M., Ebisuzaki, W., Woollen, J., Yang, S.-K., Hnilo, J.J., Fiorino, M., Potter, G.L., 2002. NCEP-DOE AMIP-II Reanalysis (R-2). [dataset].
- Kessouri, F., Ulses, C., Estournel, C., Marsaleix, P., D'Ortenzio, F., Severin, T., Taillandier, V., Conan, P., 2018. Vertical mixing effects on phytoplankton dynamics and organic carbon export in the Western Mediterranean Sea. J. Geophys. Res. Oceans 123, 1647–1669. <https://doi.org/10.1002/2016JC012669>.
- Körtzinger, A., Hedges, J.L., Quay, P.D., 2001. Redfield ratios revisited: removing the biasing effect of anthropogenic CO₂. Limnol. Oceanogr. 46, 964–970. <https://doi.org/10.4319/lo.2001.46.4.0964>.
- La Ferla, R., Azzaro, M., Civitarese, G., Ribera d'Alcalá, M., 2003. Distribution patterns of carbon oxidation in the eastern Mediterranean Sea: evidence of changes in the remineralization processes. J. Geophys. Res. 108, 8111. <https://doi.org/10.1029/2002JC001602>.
- Langdon, C., 2010. Determination of dissolved oxygen in seawater by Winkler titration using the amperometric technique (No. IOCCP Report Number 14. ICPO Publication Series Number 134). In: Hood, E.M., Sabine, C.L., Sloyan, B.M. (Eds.), The GOSHIP Repeat Hydrography Manual: a Collection of Expert Reports and Guidelines.
- Lee, K., Tong, L.T., Millero, F.J., Sabine, C.L., Dickson, A.G., Goyet, C., Park, G.-H., Wanninkhof, R., Feely, R.A., Key, R.M., 2006. Global relationships of total alkalinity with salinity and temperature in surface waters of the world's oceans. Geophys. Res. Lett. 33, L19605. <https://doi.org/10.1029/2006GL027207>.
- Lee, K., Sabine, C.L., Tanhua, T., Kim, T.-W., Feely, R.A., Kim, H.-C., 2011. Roles of marginal seas in absorbing and storing fossil fuel CO₂. Energy Environ. Sci. 4, 1133–1146. <https://doi.org/10.1039/C0EE00663G>.
- Lo Monaco, C., Metzl, N., Poisson, A., Brunet, C., Schauer, B., 2005. Anthropogenic CO₂ in the Southern Ocean: distribution and inventory at the Indian-Atlantic boundary (World Ocean circulation experiment line 16). J. Geophys. Res. Oceans 110. <https://doi.org/10.1029/2004JC002643>.
- Louanchi, F., Boudjakji, M., Nacef, L., 2009. Decadal changes in surface carbon dioxide and related variables in the Mediterranean Sea as inferred from a coupled data-diagnostic model approach. ICES J. Mar. Sci. 66, 1538–1546. <https://doi.org/10.1093/icesjms/66/10/1538>.
- Lovato, T., Vichi, M., 2015. An objective reconstruction of the Mediterranean Sea carbonate system. Deep-Sea Res. I Oceanogr. Res. Pap. 98, 21–30. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2014.11.018>.
- Malanotte-Rizzoli, P., Artale, V., Borzelli-Eusebi, G.L., Brenner, S., Crise, A., Gacic, M., Kress, N., Marullo, S., Ribera d'Alcalá, M., Sofianos, S., Tanhua, T., Theocharis, A., Alvarez, M., Ashkenazy, Y., Bergamasco, A., Cardin, V., Carniel, S., Civitarese, G., D'Ortenzio, F., Font, J., Garcia-Ladona, E., Garcia-Lafuente, J.M., Gogou, A., Gregoire, M., Hainbucher, D., Kontoyannis, H., Kovacevic, V., Kraskapoulou, E., Kroskos, G., Incarbona, A., Mazzocchi, M.G., Orlic, M., Ozsoy, E., Pascual, A., Poulain, P.-M., Roether, W., Rubino, A., Schroeder, K., Siokou-Frangou, J., Souvermezoglou, E., Sprovieri, M., Tintoré, J., Triantafyllou, G., 2014. Physical forcing and physical/biochemical variability of the Mediterranean Sea: a review of unresolved issues and directions for future research. Ocean Sci. 10, 281–322. <https://doi.org/10.5194/os-10-281-2014>.
- Marcellin Yao, K., Marcou, O., Goyet, C., Guglielmi, V., Touratier, F., Savy, J.-P., 2016. Time variability of the North-Western Mediterranean Sea pH over 1995–2011. Mar. Environ. Res. 116, 51–60. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2016.02.016>.
- Mehrbach, C., Culbertson, C.H., Hawley, J.E., Pytkowicz, R.M., 1973. Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure 1. Limnol. Oceanogr. 18, 897–907. <https://doi.org/10.4319/lo.1973.18.6.0897>.
- Merlivat, L., Boutin, J., Antoine, D., Beaumont, L., Golbol, M., Vellucci, V., 2018. Increase of dissolved inorganic carbon and decrease in pH in near-surface waters in the Mediterranean Sea during the past two decades. Biogeosciences 15, 5653–5662. <https://doi.org/10.5194/bg-15-5653-2018>.
- Millero, F.J., Morse, J., Chen, C.-T., 1979. The carbonate system in the western Mediterranean Sea. Deep-Sea Res. A. Oceanogr. Res. Pap. 26, 1395–1404. [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(79\)90007-4](https://doi.org/10.1016/0198-0149(79)90007-4).
- Millero, F.J., Lee, K., Roche, M., 1998. Distribution of alkalinity in the surface waters of the major oceans. Mar. Chem. 60, 111–130. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(97\)00084-4](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(97)00084-4).
- Millot, C., Taupier-Letage, I., 2005. Circulation in the Mediterranean Sea. In: Saliot, A. (Ed.), The Mediterranean Sea, Handbook of Environmental Chemistry. Springer, Berlin Heidelberg, pp. 29–66. <https://doi.org/10.1007/b107143>.
- Morales-Pineda, M., Cózar, A., Laiz, I., Úbeda, B., Gálvez, J.Á., 2014. Daily, biweekly, and seasonal temporal scales of pCO₂ variability in two stratified Mediterranean reservoirs. J. Geophys. Res. Biogeosci. 119, 509–520. <https://doi.org/10.1002/2013JG002317>.
- Mortier, L., Ait-Ameur, N., Taillandier, V., 2014. SOMBA-GE-2014 cruise, Téthys II R/V. 10.17600/14007500.
- Moutin, T., Prieur, L., 2012. Influence of anticyclonic eddies on the biogeochemistry from the oligotrophic to the ultraoligotrophic Mediterranean (BOUM cruise). Biogeosciences 9, 3827–3855. <https://doi.org/10.5194/bg-9-3827-2012>.
- Olsen, A., Omar, A.M., Jeansson, E., Anderson, L.G., Bellerby, R.G.J., 2010. Nordic seas transit time distributions and anthropogenic CO₂. J. Geophys. Res. Oceans 115. <https://doi.org/10.1029/2009JC005488>.
- Palmieri, J., Orr, J.C., Dutay, J.-C., Béranger, K., Schneider, A., Beuvier, J., Somot, S., 2015. Simulated anthropogenic CO₂ storage and acidification of the Mediterranean Sea. Biogeosciences (BG) 12, 781–802. <https://doi.org/10.5194/bg-12-781-2015>.
- Park, G.-H., Lee, K., Tishchenko, P., Min, D.-H., Warner, M.J., Talley, L.D., Kang, D.-J., Kim, K.-R., 2006. Large accumulation of anthropogenic CO₂ in the East (Japan) Sea and its significant impact on carbonate chemistry. Glob. Biogeochem. Cycles 20. <https://doi.org/10.1029/2005GB002676>.
- Pessini, F., Olita, A., Cotroneo, Y., Perilli, A., 2018. Mesoscale eddies in the Algerian Basin: do they differ as a function of their formation site? Ocean Sci. 14, 669–688.

- <https://doi.org/10.5194/os-14-669-2018>.
- Pierrot, D., Lewis, E., Wallace, D.W.R., 2006. MS excel program developed for CO₂ system calculations. In: ORNL/CDIAC-105a, https://doi.org/10.3334/CDIAC/otg.COSYS_XLS_CDIAC105a.
- Puig, P., Salat, J., Martín, J., Palanques, A., Emelianov, M., 2013. Thick Bottom Nepheloid Layers in the Western Mediterranean Generated by Deep Dense Shelf Water Cascading. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2012.10.003>.
- Rivaro, P., Messa, R., Massolo, S., Frache, R., 2010. Distributions of carbonate properties along the water column in the Mediterranean Sea: spatial and temporal variations. *Mar. Chem.* 121, 236–245. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2010.05.003>.
- Sabine, C.L., Tanhua, T., 2010. Estimation of anthropogenic CO₂ inventories in the ocean. *Annu. Rev. Mar. Sci.* 2, 175–198. <https://doi.org/10.1146/annurev-marine-120308-080947>.
- SBE, 2010. SBE 43 Dissolved Oxygen Sensor Calibration and Data Corrections using Winkler Titrations (APPLICATION NOTE No. 64-2). Sea-Bird Electronics, Inc., 13431 NE 20th Street Bellevue, WA 98005, USA.
- Schlitzer, R., 2018. Ocean Data View. odv.awi.de.
- Schneider, A., Tanhua, T., Körtzinger, A., Wallace, D.W.R., 2010. High anthropogenic carbon content in the eastern Mediterranean. *J. Geophys. Res.* 115, C12050. <https://doi.org/10.1029/2010JC006171>.
- Schroeder, K., Ribotti, A., Borghini, M., Sorgente, R., Perilli, A., Gasparini, G.P., 2008. An extensive western Mediterranean deep water renewal between 2004 and 2006. *Geophys. Res. Lett.* 35, L18605. <https://doi.org/10.1029/2008GL035146>.
- Schroeder, K., Josey, S.A., Herrmann, M., Grignon, L., Gasparini, G.P., Bryden, H.L., 2010. Abrupt warming and salting of the Western Mediterranean Deep Water after 2005: Atmospheric forcings and lateral advection. *J. Geophys. Res.* 115. <https://doi.org/10.1029/2009JC005749>.
- Sisma-Ventura, G., Yam, R., Kress, N., Shemesh, A., 2016. Water column distribution of stable isotopes and carbonate properties in the South-eastern Levantine basin (Eastern Mediterranean): vertical and temporal change. *J. Mar. Syst.* 158, 13–25. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2016.01.012>.
- Swift, J.H., 2010. Reference-Quality Water Sample Data: Notes On Acquisition, Record Keeping, and Evaluation. (The GO-SHIP Repeat Hydrography Manual: A collection of expert Reports and Guidelines No. IOCCP Report N14).
- Taillandier, V., D'Ortenzio, F., Antoine, D., 2012. Carbon fluxes in the mixed layer of the Mediterranean Sea in the 1980s and the 2000s. *Deep-Sea Res. I Oceanogr. Res. Pap.* 65, 73–84. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2012.03.004>.
- Testor, P., Gascard, J.C., 2003. Large-scale spreading of deep waters in the Western Mediterranean Sea by submesoscale coherent eddies. *J. Phys. Oceanogr.* 33, 75–87. [https://doi.org/10.1175/1520-0485\(2003\)033<0075:LSSODW>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0485(2003)033<0075:LSSODW>2.0.CO;2).
- Testor, P., Send, U., Gascard, J.-C., Millot, C., Taupier-Letage, I., Béranger, K., 2005. The mean circulation of the southwestern Mediterranean Sea: Algerian Gyres. *J. Geophys. Res.* 110, C11017. <https://doi.org/10.1029/2004JC002861>.
- Touratier, F., Goyet, C., 2004. Applying the new TrOCA approach to assess the distribution of anthropogenic CO₂ in the Atlantic Ocean. *J. Mar. Syst.* 46, 181–197. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2003.11.020>.
- Touratier, F., Goyet, C., 2009. Decadal evolution of anthropogenic CO₂ in the north-western Mediterranean Sea from the mid-1990s to the mid-2000s. *Deep-Sea Res. I Oceanogr. Res. Pap.* 56, 1708–1716. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2009.05.015>.
- Touratier, F., Goyet, C., 2011. Impact of the Eastern Mediterranean Transient on the distribution of anthropogenic CO₂ and first estimate of acidification for the Mediterranean Sea. *Deep-Sea Res. I Oceanogr. Res. Pap.* 58, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2010.10.002>.
- Touratier, F., Azouzi, L., Goyet, C., 2007. CFC-11, ¹⁴C and ³H tracers as a means to assess anthropogenic CO₂ concentrations in the ocean. *Tellus B* 59, 318–325. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0889.2006.00247.x>.
- Touratier, F., Guglielmi, V., Goyet, C., Prieur, L., Pujo-Pay, M., Conan, P., Falco, C., 2012. Distributions of the carbonate system properties, anthropogenic CO₂, and acidification during the 2008 BOUM cruise (Mediterranean Sea). *Biogeosci. Discuss.* 9, 2709–2753. <https://doi.org/10.5194/bgd-9-2709-2012>.
- Touratier, F., Goyet, C., Houpert, L., de Madron, X.D., Lefèvre, D., Stabholz, M., Guglielmi, V., 2016. Role of deep convection on anthropogenic CO₂ sequestration in the Gulf of Lions (northwestern Mediterranean Sea). *Deep-Sea Res. I Oceanogr. Res. Pap.* 113, 33–48. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2016.04.003>.
- Tréguer, P., LeCorre, P., 1975. Manuel d'analyse des sels nutritifs dans l'eau de mer. In: *Utilisation de l'AutoAnalyser II Technicon*, 2nd ed. Univ. Bretagne Occidentale, Laboratoire de Chimie marine, Brest, France.
- Uppström, L.R., 1974. The boron/chlorinity ratio of deep-sea water from the Pacific Ocean. *Deep-Sea Res. Oceanogr. Abstr.* 21, 161–162. [https://doi.org/10.1016/0011-7471\(74\)90074-6](https://doi.org/10.1016/0011-7471(74)90074-6).
- Vázquez-Rodríguez, M., Touratier, F., Lo Monaco, C., Waugh, D.W., Padin, X.A., Bellerby, R.G.J., Goyet, C., Metzl, N., Ríos, A.F., Pérez, F.F., 2009. Anthropogenic carbon distributions in the Atlantic Ocean: data-based estimates from the Arctic to the Antarctic. *Biogeosciences* 6, 439–451. <https://doi.org/10.5194/bg-6-439-2009>.
- WDCGG, 2018. World Data Centre for Greenhouse Gases. [WWW Document] [dataset]. URL: <https://gaw.kishou.go.jp/> accessed 4.23.18.
- Weiss, R.F., Price, B.A., 1980. Nitrous oxide solubility in water and seawater. *Mar. Chem.* 8, 347–359. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(80\)90024-9](https://doi.org/10.1016/0304-4203(80)90024-9).
- Yool, A., Oschlies, A., Nurser, A.J.G., Gruber, N., 2010. A model-based assessment of the TrOCA approach for estimating anthropogenic carbon in the ocean. *Biogeosciences* 7, 723–751. <https://doi.org/10.5194/bg-7-723-2010>.

Résumé

Les études récentes ont permis une meilleure compréhension des paramètres du système des carbonates et de leur variabilité spatio-temporelle en Méditerranée. Cette étude se base sur une nouvelle base de données, qui a couvert l'ensemble du bassin Algérien durant l'été 2014 (SOMBA), et vise à décrire la distribution des paramètres du système des carbonates dans cette zone. Nos résultats montrent que presque la totalité du bassin a agi comme source de CO₂ pour l'atmosphère durant la période étudiée ($+2,33 \pm 2 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$). En plus de la méthode TrOCA (Traceur combinant Oxygène, Carbone et Alcalinité totale), cette étude propose un nouveau paramétrage de la méthode de calcul inverse pour l'estimation du carbone anthropique. Les résultats des deux méthodes aboutissent à des distributions et à des gammes de concentrations similaires ($81 \pm 4,3$ et $69 \pm 5,2 \text{ } \mu\text{mol/kg}$, respectivement). Une estimation des erreurs liées à chaque méthode est également réalisée avec la mise en avant du rôle des structures à méso-échelle dans la séquestration du carbone anthropique et sa distribution dans le bassin Algérien. Les eaux restent sursaturées en carbonates de calcium (CaCO₃) malgré l'acidification du bassin (diminution des valeurs du pH entre -0,19 et -0,1). Une première estimation de l'inventaire du carbone anthropique piégé par le bassin Algérien a également été réalisée ($0,44-0,53 \pm 0,06 \text{ Pg C}$). En 2011, la Méditerranée occidentale a joué, en moyenne, le rôle de source de CO₂ pour l'atmosphère ($+0,17$ à $+0,24 \text{ Térámole C/an}$) ; Le sous bassin Liguro-provençal était un puits de CO₂ alors que l'Alboran était proche de l'équilibre.

Mots clés : Bassin Algérien, Système des carbonates, Carbone anthropique, Acidification, activité à méso-échelle, flux de CO₂

Abstract

Recent studies have provided a better understanding of carbonate system parameters and their spatial and temporal variability in several areas of the Mediterranean Sea. This study uses a new dataset that covered the entire Algerian Basin during the summer of 2014 (SOMBA cruise) to describe the distribution of carbonate system parameters. The findings show that almost the entire basin was a source of CO₂ to the atmosphere during the studied period ($+2.33 \pm 2 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$). Besides the well-known TrOCA (Tracer combining Oxygen, Carbon and total Alkalinity) approach, the study proposes a new parametrization for the standard back calculation method to assess the anthropogenic carbon concentration. The results of both approaches yield similar distributions and concentration ranges (81 ± 4.3 and $69 \pm 5.2 \text{ } \mu\text{mol/kg}$, respectively). This study assesses the errors for both approaches and emphasizes the importance of mesoscale and submesoscale structures on anthropogenic carbon sequestration and the distribution of carbonate parameters in the Algerian Basin. The acidification of the basin ranges between -0.19 and -0.1 pH unit, without affecting the oversaturation state of waters with respect to calcium carbonates. The first inventory of the anthropogenic carbon trapped by the Algerian Basin is estimated at $0.44-0.53 \pm 0.06 \text{ Pg C}$, based on the new dataset. In 2011, the western Mediterranean Sea was a mean source of CO₂ to the atmosphere ($+0.17$ à $+0.24 \text{ Térámole C/an}$). The Liguro-provençal sub-basin was a sink of CO₂ while the Alboran was near the equilibrium.

Keywords: Algerian Basin, Carbonate system, Anthropogenic carbon, Acidification, Mesoscale activity, CO₂ fluxes.

ملخص

قد مكنت الدراسات الحديثة فهما أفضلًا لمعايير نظام الكربونات وتغيراته المكانية والزمانية في البحر الأبيض المتوسط. استندت هذه الدراسة على بيانات جديدة غطت الحوض الجزائري بأكمله خلال صيف 2014 (سومبا) لوصف توزيع مكونات نظام الكربونات. تظهر نتائجنا أن الحوض بأكمله تقريبًا عمل كمصدر لثاني أكسيد الكربون للغلاف الجوي خلال الفترة التي تمت دراستها ($+2.33 \pm 2 \text{ مليمول. متر}^{-2}.\text{يوم}^{-1}$). بالإضافة إلى طريقة TrOCA التي تجمع بين الأكسجين والكربون والقلوية الكلية، تقترح هذه الدراسة تكييفًا جديدًا لطريقة الحساب العكسي لتقدير الكربون البشري المنشأ. نتائج الطريقتين تؤدي إلى توزيعات ونطاقات تركيز مماثلة (81 ± 4.3 و $69 \pm 5.2 \text{ ميكرومول / كغ}$ ، على التوالي). كما تم كذلك في هذه الدراسة تقدير الأخطاء المرتبطة بكل طريقة وإبراز دور الدوران الموضعي للماء في الحوض في عزل الكربون البشري المنشأ وتوزيعه في الحوض الجزائري. تظل المياه فائقة التشبع بـكربونات الكالسيوم (CaCO₃) على الرغم من تحمض الحوض الذي يتراوح بين -0.19 و -0.1 وحدات pH. التقدير الأول لتقييم الكربون البشري المنشأ المعزول من قبل الحوض الجزائري هو $0.44-0.53 \pm 0.06 \text{ بيتاغرام من الكربون}$. في عام 2011، لعب غرب البحر الأبيض المتوسط دور مصدر لثاني أكسيد الكربون للغلاف الجوي ($+0.17$ إلى $+0.24 \text{ نيرامول كربون / سنة}$)، حوض ليغورو-بروفنسال إمتص ثاني أكسيد الكربون في حين أن الألبوران كان قريبًا من التوازن.

كلمات البحث: الحوض الجزائري، نظام الكربونات، الكربون البشري المنشأ، التحمض، الدوران الموضعي للماء، تدفق ثاني أكسيد الكربون