

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



MEMOIRE DE POST-GRADUATION EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE  
MAGISTER

OPTION : Géorisques et Aménagement du Littoral

**Estimation de la pénétration du carbone  
anthropique en Méditerranée : Evaluation des  
méthodes et de leurs incertitudes**

Présenté par :

M<sup>lle</sup> KERAGHEL Mehdiya Asma

Soutenu le 11/12/2014, devant le jury suivant :

<b>M. HAMDI Boualem</b>	Professeur (ENSSMAL)	<b>Président</b>
<b>M<sup>lle</sup> LOUANCHI Ferial</b>	Professeur (ENSSMAL)	<b>Promotrice</b>
<b>M. BOULAHIDID Mostefa</b>	Professeur (ENSSMAL)	<b>Examineur</b>
<b>M. GUERFI Mokhtar</b>	Maître de Conférences (ENSSMAL)	<b>Examineur</b>

**Promotion : 2014**



وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

المدرسة الوطنية العليا لعلوم البحر و تهئية الساحل

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



MEMOIRE DE POST-GRADUATION EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE  
MAGISTER

OPTION : Géorisques et Aménagement du Littoral

**Estimation de la pénétration du carbone  
anthropique en Méditerranée : Evaluation des  
méthodes et de leurs incertitudes**

Présenté par :

M<sup>lle</sup> KERAGHEL Mehdiya Asma

Soutenu le 11/12/2014, devant le jury suivant :

<b>M. HAMDI Boualem</b>	Professeur (ENSSMAL)	<b>Président</b>
<b>M<sup>lle</sup> LOUANCHI Ferial</b>	Professeur (ENSSMAL)	<b>Promotrice</b>
<b>M. BOULAHIDID Mostefa</b>	Professeur (ENSSMAL)	<b>Examineur</b>
<b>M. GUERFI Mokhtar</b>	Maître de Conférences (ENSSMAL)	<b>Examineur</b>

**Promotion : 2014**



## 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 et à ma sœur, vous qui représentez mon monde

A mes amis

« 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 près ou de loin, à l'élaboration de ce mémoire :

Je voudrais tout d'abord témoigner ma gratitude à ma promotrice, le professeur Ferial LOUANCHI pour avoir proposé un thème aussi pertinent ainsi que 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. HAMDI qui a fait l'honneur de présider cette soutenance ainsi qu'aux membres du jury, Dr. GUERFI et Pr. BOULAHIDID pour avoir accepté d'examiner ce travail. Merci pour vos remarques pertinentes qui ne font qu'enrichir le contenu de ce mémoire.

Je réitère mes remerciements à l'égard du Dr. GUERFI pour avoir ouvert la post-graduation « Géorisques et Aménagement du littoral » et pour nous avoir fourni une excellente formation de base et une bonne atmosphère de travail.

Je remercie également, les personnes qui ont contribué à l'acquisition et à la mise à disposition des données océanographiques et atmosphériques qui ont été nécessaires à l'élaboration de ce travail de recherche.

Merci à toute l'équipe du laboratoire de Sidi Fredj pour leur accueil, disponibilité et collaboration. Merci à Mohamed ZERROUKI.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à l'équipe de la bibliothèque de l'ENSSMAL pour leur disponibilité et orientations.

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 encren 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 petite sœur Mimi, pour ses encouragements continus et soutient.

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

# SOMMAIRE

<b>Introduction .....</b>	<b>16</b>
<b>1 Généralités .....</b>	<b>19</b>
1.1 Le Carbone .....	19
1.1.1 Cycle du carbone.....	19
1.1.2 Carbone anthropique .....	20
1.1.3 Système des carbonates.....	25
1.2 Zone d'étude : La Méditerranée .....	30
1.2.1 Choix de la zone d'étude.....	30
1.2.2 Géomorphologie.....	31
1.2.3 Hydrogéologie.....	33
<b>2 Matériel et méthodes .....</b>	<b>38</b>
2.1 Matériel : Données utilisées .....	38
2.1.1 DYFAMED (1998-2000) .....	38
2.1.2 METEOR M51/2 (2001) .....	38
2.1.3 BOUM (2008) .....	39
2.1.4 METEOR, M84/3 (2011) .....	39
2.1.5 Données MEDAR/MEDATLAS II (1950-2000).....	39
2.1.6 Données atmosphériques.....	40
2.2 Méthodes d'estimation du carbone anthropique .....	42
2.2.1 Evolution des méthodes directes .....	43
2.2.2 Estimation du C <sup>ant</sup> en Méditerranée.....	44
2.2.3 Méthodes sélectionnées.....	44
2.3 Etude hydrologique .....	53
2.3.1 Traitements des données brutes.....	53
2.3.2 Détermination des masses d'eau .....	53
2.3.3 Calcul de l'âge des masses d'eau .....	53
2.3.4 Détermination des rapports molaires.....	54
2.4 Etude de sensibilité.....	54

2.5	Etude de l'acidification de la Méditerranée .....	55
2.6	Le Flux de CO <sub>2</sub> à l'interface air-mer.....	55
<b>3</b>	<b>Résultats et Discussions .....</b>	<b>57</b>
3.1	Etude hydrologique .....	57
3.1.1	Détermination des masses d'eau .....	57
3.1.2	Distribution des paramètres physicochimiques.....	61
3.1.3	Régressions linéaires multiparamétriques .....	64
3.1.4	Calcul des âges et du déséquilibre moyen .....	72
3.1.5	Détermination des rapports stœchiométriques .....	74
3.2	Estimations directes du carbone anthropique en Méditerranée.....	75
3.2.1	Comparaison entre les méthodes d'estimation du carbone anthropique .....	76
3.2.2	Inventaire du carbone anthropique en Méditerranée.....	86
3.3	Etude de sensibilité.....	90
3.4	Evaluation des méthodes de calcul du carbone anthropique.....	92
3.4.1	Paramétrisation.....	92
3.4.2	Incertitudes communes.....	93
3.4.3	Incertitudes propres à chaque méthode .....	97
3.5	Etude de l'acidification des eaux de la Méditerranée.....	98
3.6	Evaluation du flux air-mer de CO <sub>2</sub> .....	104
	<b>Conclusions générales .....</b>	<b>107</b>
	<b>Bibliographie.....</b>	<b>110</b>
	<b>Glossaire .....</b>	<b>125</b>
	<b>Annexe .....</b>	<b>127</b>
	<b>Table des matières .....</b>	<b>156</b>
	<b>Résumé .....</b>	<b>160</b>

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure 1 :</b> Perturbation du cycle global du carbone, causée par l'activité anthropique, moyennée sur la décennie 2004-2013 (Gt C/an). Source : Le Quéré et al. (2014).....	20
<b>Figure 2:</b> a/ Evolution des concentrations du CO <sub>2</sub> et du CH <sub>4</sub> atmosphériques et de la température durant le dernier cycle climatique (mesures effectuées sur la carotte du site Vostok) (Lorius et al., 1990) ; b/ Teneurs mensuelles en CO <sub>2</sub> atmosphérique (en ppm) enregistrées au niveau de la station d'Assekrem (Tamanrasset, Algérie: latitude : 23,27°N, longitude : 5,63°E, altitude : 2710m; du 12-09-1995 au 29-12-2013) d'après la NOAA/ESRL et l'ONM. ....	22
<b>Figure 3 :</b> Les deux modes d'invasion du CO <sub>2</sub> dans l'océan: Pompe physique et biologique (Guy et Saugier, 2008) .....	23
<b>Figure 4:</b> Schéma d'un modèle biologique océanique du carbone ; COD : Carbone Organique Dissous ; COP : Carbone Organique Particulaire ; CID : Carbone Inorganique Dissous (Mémery, 2014).....	24
<b>Figure 5:</b> Equilibre du système des carbonates (Copin-Montégut, 1996).....	26
<b>Figure 6:</b> Variation en fonction du pH des rapports [CO <sub>2</sub> ] / TCO <sub>2</sub> , [HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] / TCO <sub>2</sub> et [CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ] / TCO <sub>2</sub> en % dans une eau de salinité 35 et à 25°C sans échange avec l'atmosphère. Le domaine des pH habituels des eaux de mer (7,5 à 8,6) est délimité par des tirets (Copin-Montégut, 2011). ....	27
<b>Figure 7:</b> Géographie de la mer Méditerranée. Bal: Iles Baléare ; Sar: Sardaigne; Sic: Sicile; Cre: Crête; Cyp: Chypre; Rho: Rhodes; Pel: Péloponnèse; Cor: Corse; DetG : Détroit de Gibraltar ; CanS : Canal de Suez ; DetD : Détroit des Dardanelles ; DetB : Détroit du Bosphore. Les principaux systèmes de vent, de gauche à droite: Tramontane ; Mistral ; Bora ; Meltem. Les principales rivières se déversant dans la Méditerranée, de gauche à droite : l'Ebre, le Rhône, le Pô, le Nile ainsi que la mer noire (Keraghel, 2014). ....	32
<b>Figure 8 :</b> Circulation de l'eau atlantique AW (Millot et Taupier-Letage, 2005).....	35
<b>Figure 9 :</b> Circulation de la LIW (Millot et Taupier-Letage, 2005). L'isoligne représente les 500m de profondeur .....	36
<b>Figure 10 :</b> Circulation des eaux profondes méditerranéennes (Millot et Taupier-Letage, 2005)	36
<b>Figure 11:</b> Carte représentant la grille de découpage de la Méditerranée (Keraghel, 2014) .....	41
<b>Figure 12:</b> Schéma synthétique des différentes méthodes développées pour l'estimation du carbone anthropique dans l'océan (M : Méthode).....	42
<b>Figure 13:</b> Schéma explicatif du principe des méthodes de <i>back-calculation</i> (Chen et Millero). Source : Lo Monaco (2006), modifié .....	45
<b>Figure 14:</b> Schéma conceptuel de la méthode ΔC*. Lo Monaco (2006), modifié .....	50

<b>Figure 15:</b> Schéma conceptuel de la méthode TrOCA. Lo Monaco (2006), modifié .....	52
<b>Figure 16:</b> Diagramme $\theta$ -S de la campagne M84/3 (2011). A gauche, le bassin occidental et à droite, le bassin oriental .....	59
<b>Figure 17:</b> Distribution de la salinité et de la température sur une section est/ouest de la Méditerranée.....	61
<b>Figure 18:</b> Distribution de l'UAO et des sels nutritifs sur une section est/ouest de la Méditerranée .....	63
<b>Figure 19:</b> Les tendances de corrélation de l'AT et du TCO <sub>2</sub> fonction de la température, salinité et UAO (Année 2000). E : Est, W : Ouest .....	65
<b>Figure 20:</b> Les tendances de corrélation de l'AT et du TCO <sub>2</sub> fonction de la température, salinité et UAO (Année 2010). E : Est, W : Ouest .....	66
<b>Figure 21:</b> Distribution de l'AT sur une section est/ouest (2000 et 2010) .....	68
<b>Figure 22:</b> Evolution des concentrations de l'AT en surface entre 2000 et 2010 et corrélation avec la distribution de la salinité .....	69
<b>Figure 23:</b> Evolution de la concentration du TCO <sub>2</sub> entre la période préindustrielle et les années de référence 2000 et 2010 .....	70
<b>Figure 24:</b> Evolution des concentrations du TCO <sub>2</sub> en surface entre 2000 et 2010 et corrélation avec la distribution de la chlorophylle-A .....	71
<b>Figure 25:</b> Evolution des concentrations de TCO <sub>2</sub> à travers le temps.....	75
<b>Figure 26:</b> Comparaison entre les distributions du C <sup>ant</sup> , piégé par la Méditerranée entre la période préindustrielle et l'année 2000 et 2010, sur une section est/ouest .....	77
<b>Figure 27:</b> A gauche : Valeurs du C <sup>ant</sup> piégé entre la période préindustrielle et 2010, calculées par les cinq méthodes ; A droite : Profil vertical de distribution des CFC-12 (Année 2011 : M84/3)	78
<b>Figure 28:</b> Distribution du C <sup>ant</sup> calculé par les trois méthodes C <sup>o</sup> , $\Delta C^*$ et TrOCA .....	79
<b>Figure 29:</b> Comparaison entre les caractéristiques physicochimiques des deux bassins (Année 2010): a/ Carbone anthropique ; b/ TCO <sub>2</sub> ; c/ Température ; d/ Pression partielle du CO <sub>2</sub> ; e/ CFC-12 .....	82
<b>Figure 30:</b> Comparaison entre le C <sup>ant</sup> piégé entre 2000 et 2010 calculé par les différentes méthodes directes .....	84
<b>Figure 31:</b> Evolution de la distribution des CFC-12 en picomol/kg entre 2001 (M51/2) et 2011 (M84/3) : a et b : sur une section transméditerranéenne, c : sur un profil vertical.....	85
<b>Figure 32:</b> Comparaison entre les profils du C <sup>ant</sup> piégé entre 2000 et 2010 calculé par cinq méthodes.....	86

<b>Figure 33:</b> a/ Distribution des centres de grilles sur un fond de carte bathymétrique et hydrologique ; b/ Distribution de l'inventaire du $C^{ant}$ en Méditerranée (Tg de C) ; c/ Distribution de l'inventaire pondéré par la profondeur maximale de chaque case (Gg C).....	89
<b>Figure 34:</b> Distribution du $C^{ant}$ calculé par la méthode de la soustraction directe en utilisant différentes paramétrisations .....	91
<b>Figure 35:</b> Evolution de la concentration d'AT entre la climatologie de 2000 et de 2010 : a/ sur un profil vertical ; b/ sur une section transméditerranéenne ; c/ en surface .....	96
<b>Figure 36:</b> Evolution du $\Delta pH$ entre : a/ la période préindustrielle et l'année 2000 ; b/ les années 2000 et 2010 .....	99
<b>Figure 37:</b> Evolution du pH entre la période préindustrielle et 2010 sur une section est/ouest..	102
<b>Figure 38:</b> Evolution du pH entre la période préindustrielle et 2010 en surface et comparaison avec la distribution de la température de surface .....	103
<b>Figure 39:</b> Relation $TCO_2/AT$ pour les années 2000 et 2010 .....	104
<b>Figure 40:</b> Evolution du $\Delta pH$ et du flux de $CO_2$ entre 2000 et 2010 .....	105



## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau 1:</b> Bilan global de carbone en Gt C/an (Denman et al., 2007) .....	19
<b>Tableau 2:</b> Contributions relatives à l'effet de serre de différents gaz atmosphériques .....	21
<b>Tableau 3 :</b> Caractéristiques physico-chimiques des masses d'eau méditerranéennes (Nacef, 2006) .....	33
<b>Tableau 4:</b> Caractéristiques des différentes masses d'eau identifiées pour les trois campagnes ..	60
<b>Tableau 5:</b> Régressions linéaires multiparamétriques utilisées (E : Est, W : Ouest).....	67
<b>Tableau 6:</b> Equations des régressions linéaires multiparamétriques pour l'estimation des sels nutritifs .....	67
<b>Tableau 7 :</b> Gammes de densité avec âge et $\Delta C^{\text{dis}}$ moyen correspondants .....	72
<b>Tableau 8:</b> Rapports stœchiométriques des campagnes BOUM et M84/3 (E: bassin Est, W: bassin Ouest) .....	74
<b>Tableau 9:</b> Statistiques de base sur le calcul du $C^{\text{ant}}$ par les cinq méthodes (Année 2000 et 2010) .....	78
<b>Tableau 10:</b> Corrélations de Spearman entre cinq méthodes d'estimation du $C^{\text{ant}}$ .....	79
<b>Tableau 11:</b> Inventaire du $C^{\text{ant}}$ piégé par la Méditerranée par les différentes méthodes .....	87
<b>Tableau 12:</b> Inventaire du $C^{\text{ant}}$ en fonction des différentes paramétrisations .....	90
<b>Tableau 13:</b> Statistiques des valeurs du $\Delta p\text{H}$ obtenues et comparaison avec les travaux antérieurs de Touratier et associés .....	99

## LISTE DES EQUATIONS

(1) Réaction chimique de la dissolution du CO <sub>2</sub> atmosphérique .....	26
(2) Réaction chimique de la formation d'acide carbonique.....	26
(3) Réaction chimique de la formation de bicarbonates.....	26
(4) Réaction chimique de la formation de carbonates.....	26
(5) Equilibre chimique du système des carbonates .....	26
(6) Réaction chimique de la formation de carbonates de calcium .....	26
(7) Loi de Henry pour le CO <sub>2</sub> .....	27
(8) Calcul de la fugacité du CO <sub>2</sub> .....	27
(9) Calcul du carbone inorganique total .....	28
(10) Calcul de l'alcalinité totale.....	28
(11) Calcul du pH.....	29
(12) Calcul du pH, Echelle NBS .....	29
(13) Calcul du pH, Echelle des protons libres.....	29
(14) Calcul du pH, Echelle totale .....	29
(15) Calcul des termes de calcul du pH, Echelle totale.....	29
(16) Calcul du pH, Echelle de l'eau de mer.....	29
(17) Calcul des termes de calcul du pH, Echelle SW .....	29
(18) Calcul de la contribution biologique .....	46
(19) (20) Calcul des termes de l'équation de calcul du C <sup>bio</sup> .....	46
(21) Calcul du C <sup>ant</sup> par la méthode de la soustraction directe .....	47
(22) Calcul du carbone anthropique par la méthode de Chen et Millero .....	48
(23) Calcul du traceur de Gruber.....	49
(24) Calcul du carbone anthropique par la méthode de Gruber .....	49
(25) Calcul du déséquilibre air-mer en CO <sub>2</sub> .....	49
(26) Equation détaillée pour le calcul du déséquilibre .....	49
(27) Formule abrégée de Gruber .....	49
(28) Calcul du carbone anthropique par la méthode de Gruber (1998) .....	50

(29) Réaction chimique de la reminéralisation de la matière organique (Redfield) .....	51
(30) Calcul du traceur TrOCA .....	51
(31) Calcul du terme "a" .....	51
(32) Calcul du traceur TrOCA préindustriel .....	51
(33) Calcul du carbone anthropique par la méthode TrOCA .....	51
(34) Calcul amélioré de TrOCA préindustriel.....	52
(35) Calcul amélioré du C <sup>ant</sup> par la méthode TrOCA .....	52
(36) Formule finale de calcul du C <sup>ant</sup> par la méthode TrOCA .....	52
(37) Réaction chimique de la minéralisation de la matière organique selon Anderson (1995) .....	54
(38) Calcul du flux de CO <sub>2</sub> à l'interface air-mer .....	55
(39) Calcul de l'erreur associée au calcul de l'inventaire .....	86

## LISTE DES SYMBOLES

<b>Symbole</b>	<b>Définition</b>	<b>Dimension</b>
<b>T</b>	Température	°C ou Kelvin (K)
<b>S</b>	Salinité	-
<b><math>\theta</math></b>	Température potentielle	°C ou Kelvin (K)
<b><math>C^{ant}</math></b>	Carbone anthropique	$\mu\text{mol/kg}$
<b>AT</b>	Alcalinité Totale	$\mu\text{mol/kg}$
<b><math>AT^\circ</math></b>	Alcalinité Totale préformée	$\mu\text{mol/kg}$
<b><math>TCO_2</math></b>	Carbone Inorganique Total	$\mu\text{mol/kg}$
<b><math>TCO_2^\circ</math></b>	Carbone Inorganique Total préformé	$\mu\text{mol/kg}$
<b>UAO</b>	Utilisation Apparente d'Oxygène	$\mu\text{mol/kg}$
<b><math>C^{bio}</math></b>	$TCO_2$ produit par la contribution biologique	$\mu\text{mol/kg}$
<b><math>C^{0,PI} / C^{eq,280}</math></b>	$TCO_2$ préformé préindustriel	$\mu\text{mol/kg}$
<b><math>O_2</math></b>	Concentration de l'oxygène dissous	$\mu\text{mol/kg}$
<b><math>O_2^\circ</math></b>	Concentration de l'oxygène dissous préformé	$\mu\text{mol/kg}$
<b><math>C^{eq,t}</math></b>	$TCO_2$ en équilibre avec l'atmosphère au temps t	$\mu\text{mol/kg}$
<b><math>C^{dis}</math></b>	Déséquilibre air-mer en $CO_2$	$\mu\text{mol/kg}$
<b><math>C^{0,t}</math></b>	Carbone préformé au temps t	$\mu\text{mol/kg}$
<b>pH</b>	Potentiel Hydrogène	Unités de pH
<b><math>FCO_2</math></b>	Flux de $CO_2$	$\text{mmol.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$
<b><math>fCO_2</math></b>	Pression partielle du $CO_2$	$\mu\text{mol/l}$



## LISTE DES ACRONYMES

<b>CDIAC</b>	<b>Carbon Dioxide Information Analysis Center</b>
<b>NBS</b>	<b>National Bureau of Standard</b>
<b>GES</b>	<b>Gaz à Effet de Serre</b>
<b>GIEC ou</b>	<b>Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat</b>
<b>IPCC</b>	<b>Intergovernmental Panel on Climate Change</b>
<b>PRG</b>	<b>Potentiel de Réchauffement Global</b>
<b>CRM</b>	<b>Certified Reference Material</b>
<b>CTD</b>	<b>Conductivity, Temperature, Depth</b>
<b>BOUM</b>	<b>Biogéochimie de l'Oligotrophie à l'Ultra-oligotrophie de la Méditerranée</b>
<b>DYFAMED</b>	<b>DYnamique des Flux Atmosphériques en MEDiterranée</b>
<b>GAW</b>	<b>Global Atmospheric Watch</b>
<b>NOAA</b>	<b>National Oceanic and Atmospheric Administration</b>
<b>ESRL</b>	<b>Earth System Research Laboratory</b>
<b>ENEA</b>	<b>Agence nationale Italienne pour le développement des nouvelles technologies, des énergies et du développement économique durable</b>
<b>ONM</b>	<b>Office National de Météorologie</b>
<b>PNUE</b>	<b>Programme des Nations Unies pour l'Environnement</b>
<b>PAM</b>	<b>Plan d'Action pour la Méditerranée</b>
<b>EMT</b>	<b>Eastern Mediterranean Transient</b>
<b>CFC</b>	<b>ChloroFluoroCarbone</b>
<b>AW (MAW)</b>	<b>Atlantic Water (ou Modified Atlantic Water)</b>
<b>LSW</b>	<b>Levantine Surface Water</b>
<b>ASW</b>	<b>Adriatic Surface Water</b>
<b>LIW</b>	<b>Levantine Intermediate Water</b>
<b>WIW</b>	<b>Western Mediterranean Intermediate Water</b>
<b>WMDW</b>	<b>Western Mediterranean Deep Water</b>
<b>TDW</b>	<b>Tyrrhenian Deep Water</b>
<b>EMDW</b>	<b>Eastern Mediterranean Deep Water</b>
<b>AeDW</b>	<b>Aegian Deep Water</b>
<b>TrOCA</b>	<b>Traceur combinant Oxygène, Carbone et Alcalinité</b>



# **Introduction**

## INTRODUCTION

La modification de la composition chimique de l'atmosphère depuis le début de l'ère industrielle est sans équivalent au cours de l'ère quaternaire, tant par son amplitude, que par la vitesse des évolutions constatées. En effet, depuis le début de la révolution industrielle, la concentration du CO<sub>2</sub> atmosphérique a dépassé celles qui définissaient les 420 000 ans précédant du système terrestre (180-280 ppm ; Falkowski et al., 2000) pour atteindre en 2014, d'après les dernières estimations du Centre d'Analyse des Informations du Dioxyde de carbone (CDIAC, 2014), les 395ppm (Particules Par Million).

Comme conséquence de la combustion des carburants fossiles, une moyenne de 35,9±1,5 gigatonnes de carbone (Gt C) a été émise chaque année dans l'atmosphère entre 2004 et 2013 (Le Quéré et al., 2014). Avec une absorption qui atteint environ 9,5±1,8Gt de carbone par an, l'océan joue un rôle crucial dans la séquestration du CO<sub>2</sub> anthropique ainsi que dans la mitigation de ses impacts.

Un effort croissant a été déployé, depuis les années 1990, pour quantifier et comprendre le rôle de l'océan mondial dans la séquestration de ce carbone (Programme WOCE). Plusieurs campagnes océanographiques ont été organisées à travers ce dernier pour mesurer la distribution des différentes propriétés du système des carbonates (TCO<sub>2</sub>, AT, pH et pCO<sub>2</sub>). Malgré ces efforts de recherches, le cycle du carbone inorganique dans les régions côtières et dans les mers régionales, reste encore méconnu, notamment dans la mer Méditerranée.

Avec l'augmentation de la pression anthropique sur les écosystèmes méditerranéens marins, plusieurs études effectuées, ces dernières années, ont révélées d'importants changements dans la circulation et dans les propriétés physiques de la Méditerranée (diminution du niveau de la mer, Tsimplis et al., 2000 ; apparence d'un nouveau site de formation d'eaux profondes au sud de la mer Egée, Roether et al., 1996; augmentation de la salinité et de la température dans les eaux intermédiaires et profondes dans l'ouest de la Méditerranée, Béthoux et al., 1990) mais aussi dans la composition chimique (augmentation de la concentration des phosphates et des nitrates dans les couches profondes du bassin occidental ; Béthoux et al., 2002). Les causes de ces changements majeurs et les conséquences sur le fonctionnement des écosystèmes de la mer Méditerranée sont continuellement débattues dans la littérature (Béthoux et al., 2002; Skliris et al., 2007). Il est donc difficile de déterminer si ces changements sont liés à une augmentation globale ou régionale de la pression anthropique (Touratier et Goyet, 2009).

Afin de mieux comprendre ces phénomènes, une estimation du carbone anthropique séquestré par la Méditerranée s'avère nécessaire. Dans ce contexte, plusieurs essais ont été réalisés ces dernières années, d'abord à l'échelle régionale (Touratier et Goyet, 2009; Schneider et al., 2010) puis à l'échelle de tout le bassin après l'acquisition des données des campagnes allemandes et françaises : METEOR et BOUM (Touratier et Goyet, 2011 ; Touratier et al., 2012). Ces dernières études ont prouvé la contamination complète des eaux méditerranéennes par le carbone anthropique. Néanmoins, plusieurs questions restent toujours en suspens, notamment quant-à **la meilleure méthode d'estimation du carbone anthropique en Méditerranée**. En effet, telles que souligné

par Sabine et al. (1999), des précautions doivent être prises concernant l'application de ces approches dans de nouvelles régions afin d'éviter de commettre des erreurs dans l'estimation du carbone anthropique.

Nous avons essayé de résoudre cette problématique en répondant aux questions suivantes :

- Que pourrait être une bonne définition de la distribution du TCO<sub>2</sub> préindustriel en Méditerranée ?
- Quel est l'inventaire de carbone anthropique séquestré par la Méditerranée ? Que représente cet inventaire à l'échelle régionale ?
- Quelles sont les erreurs associées aux méthodes existantes (C°;  $\Delta C^*$ ; TrOCA) ?
- A combien évalue-t-on l'effet de la pénétration du carbone anthropique sur le pH et sur l'alcalinité en Méditerranée ?

Ce mémoire s'articule autour de trois chapitres :

Le premier chapitre développe dans un premier temps, une synthèse bibliographique sur le cycle du carbone, ses caractéristiques dans l'eau ainsi que la fraction anthropique de ce dernier et son impact sur le milieu marin. Dans un second temps, une présentation succincte de la zone d'étude (la Méditerranée) avec ses principales caractéristiques hydrologiques et géomorphologiques est abordée.

Le second chapitre aborde la méthodologie adoptée pour la réalisation de ce travail avec une présentation des données utilisées et des méthodes de calcul du carbone anthropique (Soustraction directe, C°,  $\Delta C^*$ , TrOCA originale et TrOCA modifiée).

Dans le dernier chapitre, les résultats obtenus sont discutés à la lumière des connaissances actuelles dans le domaine puis comparés avec les résultats de travaux antérieurs. A la fin de cet exercice d'inter-comparaison, des conclusions sont tirées quant-à-la méthode la plus appropriée pour l'estimation du carbone anthropique en Méditerranée.



# **Généralités**

# 1 GENERALITES

## 1.1 Le Carbone

Cette partie sera consacrée au devenir du CO<sub>2</sub> dissous dans l'eau de mer, ce qui implique des rappels sur les échanges air-mer, la solubilité des gaz et les équilibres chimiques des différentes formes du carbone. Nous examinerons, par la suite, comment les pompes physique et biologique assurent le transfert du carbone échangé avec l'atmosphère vers les eaux profondes et le sédiment. Cette capacité de l'océan à emmagasiner une partie du CO<sub>2</sub> hors de la couche superficielle d'échange permanent avec l'atmosphère définit la capacité de ce puits à absorber une partie de l'excès de CO<sub>2</sub> (carbone anthropique).

### 1.1.1 Cycle du carbone

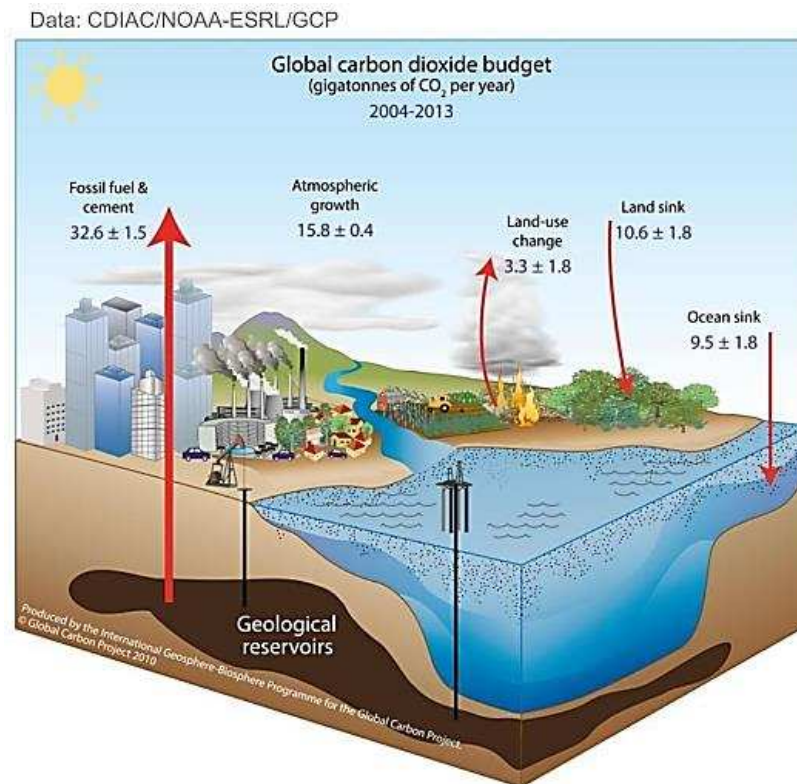
#### 1.1.1.1 Cycle global

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. Le carbone se rencontre sous forme de dioxyde de carbone dans l'atmosphère et dans l'océan, de molécules organiques dans la biosphère continentale et aquatique, et enfin, comme composant minéral de matériaux solides carbonatés dans les sols, les sédiments et les roches (Guy et Saugier, 2008).

D'un point de vue quantitatif, pour les années 2004 à 2013,  $32,6 \pm 1,5$  Gt ( $1 \text{ Gt} = 10^{15} \text{ g}$ ) de CO<sub>2</sub> sont émises annuellement par la combustion du charbon et du pétrole, et  $3,3 \pm 1,8$  Gt par la déforestation. La moitié de ces émissions anthropiques de CO<sub>2</sub> restent stockées dans l'atmosphère, soit environ  $15,8 \pm 0,4$  Gt. Cela signifie que la différence, soit environ 20,1 Gt, est absorbée par les deux autres réservoirs qui sont en contact avec l'atmosphère: l'océan qui absorbe environ  $9,5 \pm 1,8$  Gt de carbone par an (Le Quéré et al., 2014) et la biosphère continentale qui absorbe le reste, soit  $10,6 \pm 1,8$  Gt (Tab.1 et Fig.1). Le niveau futur du CO<sub>2</sub> atmosphérique dépend de l'évolution de ces processus de régulation: on peut par exemple supposer qu'un océan plus chaud absorbera moins de carbone, mais qu'au contraire la végétation continentale pourra croître de manière plus importante dans une atmosphère plus riche en dioxyde de carbone.

**Tableau 1:** Bilan global de carbone en Gt C/an (Denman et al., 2007)

	1980-1989	1990-1999	2000-2005
Augmentation atmosphérique	$3,3 \pm 0,1$	$3,2 \pm 0,1$	$4,1 \pm 0,1$
Emissions (fossiles + ciment)	$5,4 \pm 0,3$	$6,4 \pm 0,4$	$7,2 \pm 0,3$
Flux net océan-atmosphère	$-1,8 \pm 0,8$	$-2,2 \pm 0,4$	$-2,2 \pm 0,5$
Flux net terre-atmosphère	$-0,3 \pm 0,9$	$-1,0 \pm 0,6$	$-0,9 \pm 0,6$
Ainsi fractionné :			
Changement d'usage des terres	1,4 (0,4 à 2,3)	1,6 (0,5 à 2,7)	-
Puits terrestre résiduel (puits manquant)	-1,7 (-3,4 à 0,2)	-2,6 (-4,3 à -0,9)	



**Figure 1 :** Perturbation du cycle global du carbone, causée par l'activité anthropique, moyennée sur la décennie 2004-2013 (Gt C/an). Source : Le Quéré et al. (2014)

L'utilisation des données de surveillance de l'atmosphère à elles seules ne permet pas l'estimation d'inventaires précis. Il est aussi clair que d'un point de vue pratique, l'océan est le candidat le plus prometteur pour cette surveillance. En effet, « des analyses méticuleuses des enregistrements du CO<sub>2</sub> atmosphérique et océanique peuvent donner une bonne estimation de la magnitude de l'échange terrestre net de CO<sub>2</sub>, au moins avec une précision semblable à celle de la surveillance directe de la surface du sol. La biosphère terrestre est considérée comme le puits manquant » (Sundquist, 1993). De ce fait, les chercheurs s'intéressent de plus en plus à développer des méthodes d'estimation du carbone anthropique séquestré par l'océan mondial de la façon la plus pratique et la moins onéreuse possible.

## 1.1.2 Carbone anthropique

Cette partie va passer en revue les différentes sources de carbone anthropique dans l'atmosphère, l'évolution temporelle de ces teneurs ainsi que les processus contrôlant l'introduction de ce carbone dans l'eau de mer et ses conséquences sur le milieu et sur les écosystèmes marins.

### 1.1.2.1 Le CO<sub>2</sub> et l'effet de serre

Contrairement à l'effet de serre naturel bénéfique qui maintient la température moyenne de la terre à +15°C en rendant par-là la vie possible sur cette planète, l'effet de serre additionnel (anthropique) accentue cet effet par la modification de la composition chimique de l'atmosphère par l'addition de grandes quantités de gaz à effet de serre (GES).

Afin de comparer l'impact de ces gaz sur le réchauffement planétaire, le GIEC (Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat) propose l'indice PRG (Potentiel de Réchauffement Global). Le PRG est un indice permettant d'évaluer la contribution relative au réchauffement climatique de l'émission d'un (01) kg de gaz à effet de serre par comparaison avec l'émission d'1kg de CO<sub>2</sub> pendant une période déterminée qui est en général de 100 ans. Par définition, le PRG à 100 ans du CO<sub>2</sub> est fixé à 1 (Tab.2).

Néanmoins, ces gaz ne possèdent pas tous la même durée de vie dans l'atmosphère ni des rôles équivalents sur le plan radiatif et n'ont pas par-là les mêmes capacités d'absorption du rayonnement infrarouge terrestre. Il est donc important de considérer aussi bien leur concentration que leur capacité à absorber les rayonnements infrarouges.

En effet, si le CO<sub>2</sub> est moins important que le méthane en termes d'absorbance des rayonnements infrarouges, il est beaucoup plus important en termes de concentration ; Son émission annuelle a augmentée, entre 1970 et 2004, de près de 80%, de 21 à 38 Gigatonnes (Gt), ce qui représente 77% des émissions anthropiques de GES en 2004. De façon générale, les émissions anthropiques totales ont augmentées depuis la période de pré-industrialisation jusqu'à l'année 2004 de 70% (GIEC, 2007).

**Tableau 2:** Contributions relatives à l'effet de serre de différents gaz atmosphériques

Source : Guy et Saugier (2008) et GIEC (2007).

Gaz	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CFC <sub>11</sub>	CFC <sub>12</sub>	N <sub>2</sub> O
<b>Contribution (2004)</b>	76,7%	14,3%	1,1%		7,9%
<b>Concentration préindustrielle</b>	280ppm	0,7ppm	0ppt		275ppb
<b>Concentration (2005)</b>	379ppm	1,77ppm	-	538ppt	311ppb
<b>Durée de vie dans l'atmosphère</b>	50-200ans	12ans	65ans	100ans	120ans
<b>PRG à 100ans</b>	1	23	-	6500	310

ppm : particule par million, ppb : particule par milliard, ppt : particule par milliard (million de millions)

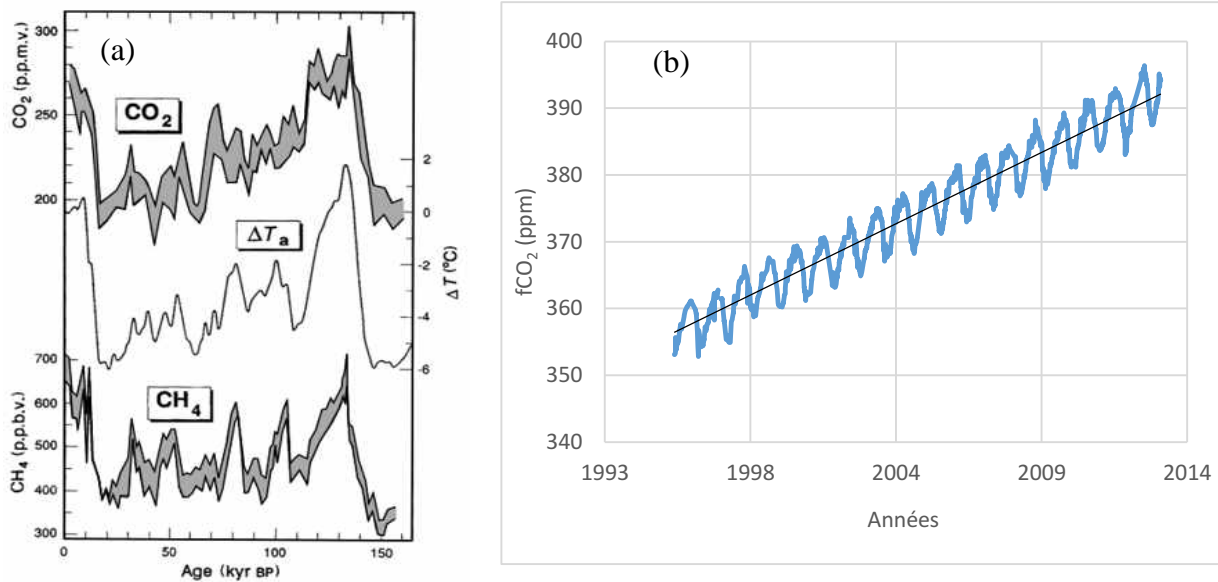
L'augmentation générale des concentrations de CO<sub>2</sub> est due principalement à l'utilisation de carburants fossiles (production d'énergie 25,9%, transport 13,1%, industrie 19,4%) et à moindre mesure aux modifications d'utilisation des terres. L'augmentation des concentrations de CH<sub>4</sub> et de N<sub>2</sub>O est due beaucoup plus au développement du secteur agricole (GIEC, 2007).

### 1.1.2.2 Evolution de la teneur atmosphérique en CO<sub>2</sub>

La composition chimique de l'atmosphère en dioxyde de carbone est bien connue sur des périodes de temps très longues, grâce aux mesures qui ont pu être effectuées dans les glaces de l'Antarctique et du Groenland. Ceci a permis de reconstituer le climat passé. 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 CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>. Le CO<sub>2</sub> atmosphérique a varié entre 200 et 280 ppm. Ces variations étant associées à l'alternance entre des périodes glaciaires et interglaciaires, plus chaudes sur le dernier million d'année. La valeur de 280ppm s'est

stabilisée à  $\pm 10$  ppm à la fin du XIII<sup>ème</sup> siècle (Barnola et al., 1995), avant l'essor de la population et de l'économie mondiale durant la période industrielle (Fig.2.a).

Ces reconstitutions paléoclimatiques illustrent donc bien l'étroite corrélation entre le bilan d'énergie à la surface de la planète et la teneur atmosphérique en gaz carbonique, et elles montrent que si le cycle naturel du carbone est susceptible de variations importantes, celles-ci restent lentes à l'échelle d'une vie humaine.



**Figure 2:** a/ Evolution des concentrations du CO<sub>2</sub> et du CH<sub>4</sub> atmosphériques et de la température durant le dernier cycle climatique (mesures effectuées sur la carotte du site Vostok) (Lorius et al., 1990) ; b/ Teneurs mensuelles en CO<sub>2</sub> atmosphérique (en ppm) enregistrées au niveau de la station d'Assekrem (Tamanrasset, Algérie: latitude : 23,27°N, longitude : 5,63°E, altitude : 2710m; du 12-09-1995 au 29-12-2013) d'après la NOAA/ESRL et l'ONM.

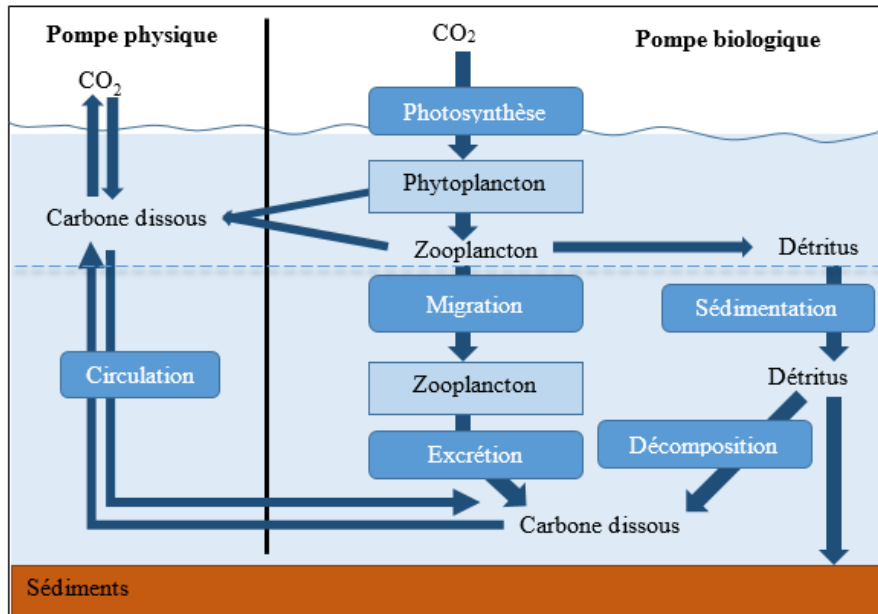
Du fait de l'activité humaine, la teneur atmosphérique en CO<sub>2</sub> a augmenté de 30% par rapport à la teneur naturelle existant avant le début de l'ère industrielle. Depuis 1958, des stations de mesures systématiques de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère ont été installées, d'abord à Mauna Loa (Hawaï) et plus récemment à l'échelle globale, avec plus de 60 stations réparties dans le monde entier, de sorte que les teneurs de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère sont relativement bien connues.

Ces mesures ont mis en évidence une augmentation rapide de la concentration du CO<sub>2</sub> atmosphérique d'environ 0,5% par an (soit 1,5ppm/an). La concentration de ce gaz en juin 2014 a atteint les **401,14 ppm** au niveau de l'observatoire de Mauna Loa (NOAA) et **394.19 ppm** au niveau de la station d'Assekrem à Tamanrasset (NOAA) (Fig.2.b).

### 1.1.2.3 Processus contrôlant la pénétration du carbone dans l'eau de mer

La concentration du carbone dans l'eau de mer est contrôlée principalement par deux processus : la pompe biologique et la pompe physique (Fig.3).

Il s'agit de deux puits avec, chacun deux étapes. La première étape consiste en une accumulation du CO<sub>2</sub> dans la couche de surface, soit par transfert physique, soit par photosynthèse. Il n'est pas faux de dire que la photosynthèse qui utilise le CO<sub>2</sub> dissous dans l'eau, dépend de la pompe physique. Si celle-ci s'arrêtait, il n'y aurait plus de photosynthèse car elle n'utilise pas directement le CO<sub>2</sub> atmosphérique. La seconde étape est le départ du CO<sub>2</sub> vers les eaux profondes par plongée d'eau et mélange vertical mais également par sédimentation du matériel biogénique.



**Figure 3** : Les deux modes d'invasion du CO<sub>2</sub> dans l'océan: Pompe physique et biologique (Guy et Saugier, 2008)

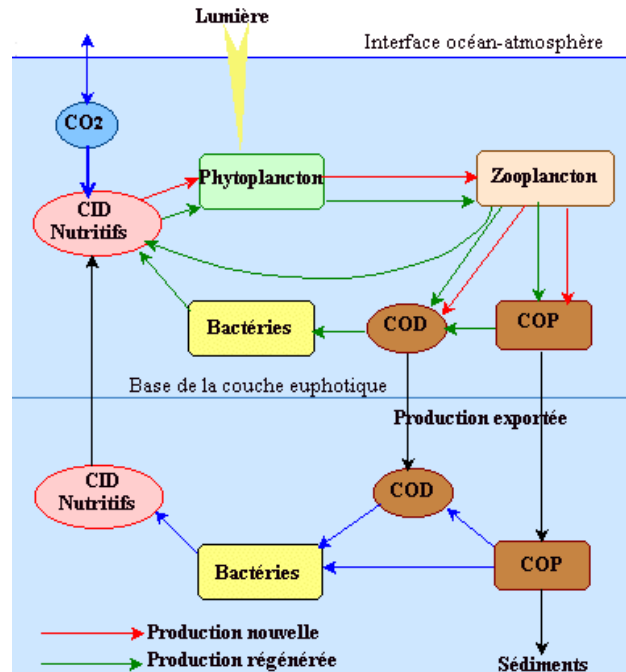
### 1.1.2.3.1 Pompe biologique

Les processus biologiques qui modifient la concentration des différents constituants du système des carbonates dans l'eau de mer sont, principalement :

- ***the soft-tissue pump*** : Photosynthèse, respiration/reminération de la matière organique.

Les algues unicellulaires composant le phytoplancton sont les principales responsables de l'incorporation du carbone inorganique, c'est-à-dire de la production primaire, en milieu océanique. La matière organique minéralisée en surface par l'activité des bactéries et du zooplancton va alimenter "en circuit fermé" la partie de la production primaire appelée production régénérée. Celle-ci est entretenue par des nutriments produits directement dans la couche euphotique (Fig.4). Le carbone transitant par ce circuit est isolé peu de temps de l'atmosphère (Guy et Saugier, 2008). Toutefois, environ un dixième de cette masse est exporté vers les eaux profondes, c'est la production exportée. C'est cette exportation de matière vers les eaux profondes, et non pas directement la production primaire, qui détermine l'efficacité de la pompe biologique (Quéguiner, 2008).

➤ **Pompe des carbonates** : Formation et dissolution des tests calcaires ( $\text{CaCO}_3$ ) des organismes marins. Dans la couche supérieure des océans, l'équilibre entre le calcaire et les hydrogénocarbonates est légèrement favorable au maintien du  $\text{CaCO}_3$ , alors qu'à plus grande profondeur, l'augmentation de la pression hydrostatique entraîne sa dissolution.



**Figure 4:** Schéma d'un modèle biologique océanique du carbone ; COD : Carbone Organique Dissous ; COP : Carbone Organique Particulaire ; CID : Carbone Inorganique Dissous (Mémery, 2014)

### 1.1.2.3.2 Pompe physique

➤ **Echanges air-mer** : Les transferts de gaz à l'interface air-mer, qui sont des processus lents affectant la pression partielle de  $\text{CO}_2$  dans les eaux superficielles, font que la plupart des eaux de surface ne sont pas en équilibre gazeux avec l'atmosphère : elles constituent donc soit des sources soit des puits de carbone pour l'atmosphère (pompe de solubilité). Ces échanges sont régis principalement par le gradient de concentration en  $\text{CO}_2$  entre l'atmosphère et l'océan, la température ainsi que par les variables qui décrivent l'état de l'interface air-mer (conditions atmosphériques et climatiques : vitesse du vent qui intensifie les échanges, la présence de glace ou de surfactants qui les freinent, le déferlement des vagues).

➤ **Circulation thermo-haline** : la plongée d'eaux froides très denses au niveau de certaines régions océaniques permet la séquestration d'une grande partie du carbone atmosphérique qui est piégé pour de longue période de temps le long du circuit parcouru par la masse d'eau jusqu'à son prochain contact avec l'atmosphère.

### 1.1.2.4 Conséquences de l'augmentation de la concentration du carbone dans l'océan

La perturbation engendrée par l'effet de serre additionnel pourrait être à l'origine de fluctuations climatiques dont on mesure mal les conséquences. Divers scénarios d'évolution climatique

prévoient un réchauffement de la planète de 1,5 à 5,8°C d'ici 2100 par rapport à 1990, si l'augmentation du CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère continue à se poursuivre au rythme actuel (GIEC, 2001).

Les conséquences du changement climatique sont de plus en plus marquées sur la planète, on compte parmi celles-ci (GIEC, 2007):

- Des perturbations météorologiques telles que l'augmentation de la température moyenne de la planète et la modification de la répartition des précipitations et des saisons ;
- L'élévation du niveau de la mer : Sur l'ensemble de la planète, le niveau moyen de la mer s'est élevé de 1,8 (1,3-2,3) mm/an en moyenne entre 1961 et 2003, et d'environ 3,1 (2,4-3,8) mm/an en moyenne entre 1993 et 2003. On ne peut dire à l'heure actuelle si l'accélération du rythme qui a été constatée entre 1993 et 2003 traduit une variation décennale ou un renforcement de la tendance à long terme. On estime que, depuis 1993, l'élévation du niveau de la mer est imputable pour 57 % environ à la dilatation thermique des océans, pour 28 % environ à la fonte des glaciers et des calottes glaciaires et, pour le reste, à la rétraction des nappes glaciaires polaires;
- La fonte des glaces : Les données satellitaires disponibles depuis 1978 montrent que l'étendue annuelle moyenne des glaces a diminué de 2,7 (2,1-3,3) % par décennie dans l'océan Arctique, avec un recul plus marqué en été (7,4 ±2,4 % par décennie).
- L'augmentation de l'activité cyclonique tropicale ;
- Des perturbations de la circulation thermo-haline, régulatrice du climat mondial ;
- L'acidification des océans par la diminution du pH de 0,1 unités de pH. Des projections faites sur la base des scénarios développés par le GIEC prévoient une réduction moyenne du pH de 0,14 à 0,35 durant le 21<sup>ème</sup> siècle. Cette acidification aura des impacts négatifs sur la formation des tests calcaires des organismes marins.

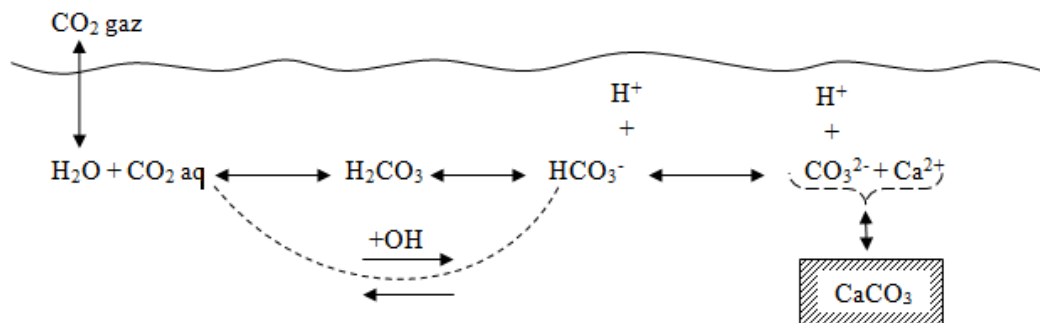
### 1.1.3 Système des carbonates

#### 1.1.3.1 Spéciation du système des carbonates

En milieu océanique, le dioxyde de carbone, CO<sub>2</sub>, qui représente la majeure partie des composés carbonés minéraux gazeux, est présent sous la forme de :

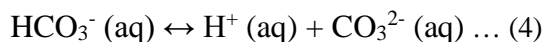
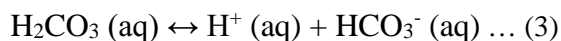
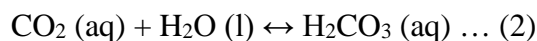
- Dioxyde de carbone dissous (CO<sub>2 aq</sub>) ;
- Acide carbonique (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) ;
- Hydrogénocarbonates ou bicarbonates (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) ;
- Carbonates (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>).

En effet, le CO<sub>2 aq</sub>, qui est un diacide, se lie avec une molécule d'eau pour former de l'acide carbonique (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) qui se dissocie, d'abord en ions bicarbonates (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), puis en ions carbonates (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) (Fig.5).



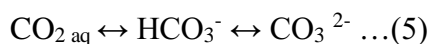
**Figure 5:** Equilibre du système des carbonates (Copin-Montégut, 1996)

Le système des carbonates, responsable du pouvoir tampon de l'eau de mer, est régi par les équilibres suivants (Annexe 1):



La distinction analytique entre les espèces : CO<sub>2</sub> (aq) et H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (aq) est difficile (concentration négligeable de l'acide carbonique), d'où, généralement, la combinaison de leur deux concentrations sous le terme de CO<sub>2</sub><sup>\*</sup> (aq). Dans la suite de ce mémoire l'utilisation du terme CO<sub>2</sub> aq fait référence au CO<sub>2</sub><sup>\*</sup> (aq).

Delà, les espèces chimiques composant le système des carbonates peuvent être résumées par l'équilibre chimique suivant :



Les ions CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> peuvent précipiter pour former du carbonate de calcium selon la réaction:

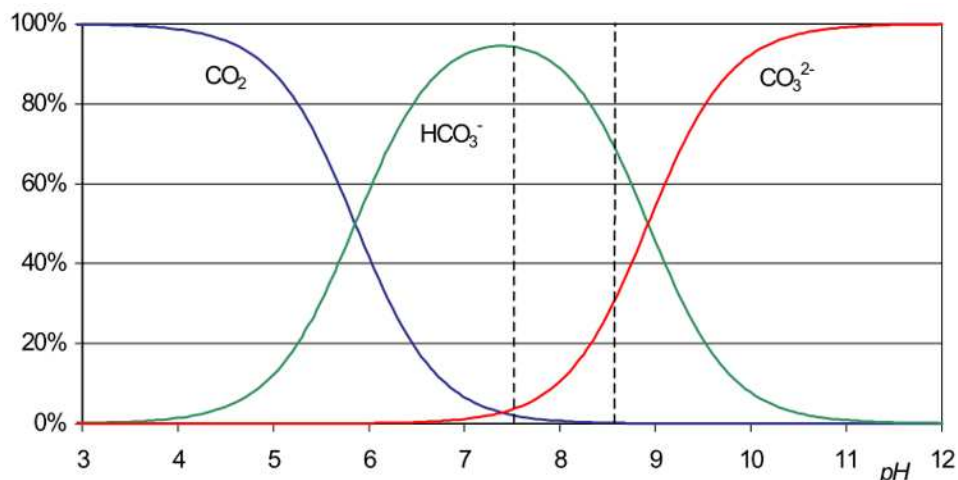


Pour les pH habituels de l'eau de mer (7,5 à 8,6), l'ion bicarbonate prédomine largement sur l'ion carbonate et sur le CO<sub>2</sub> aq (Fig.6). Voilà, notamment, pourquoi l'état d'équilibre gaz-liquide est si lent à s'établir : il se fait par l'intermédiaire d'une espèce, le CO<sub>2</sub> aq.

Les bicarbonates (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) constituent environ 90% du carbone inorganique total, les carbonates (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), 9%, le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), 1% et l'acide carbonique (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) les 0,001% restants (Fig.6).

D'une manière générale, les équilibres chimiques dans l'eau de mer sont réalisés simultanément. Neuf (09) entités chimiques, nommées variables, sont concernées, à savoir : pCO<sub>2</sub>, [CO<sub>2</sub> aq], [H<sup>+</sup>] ou pH, [OH<sup>-</sup>], [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>], [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>], [B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>], TCO<sub>2</sub>, AT. 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 : le pH, la  $p\text{CO}_2$ , le  $\text{TCO}_2$  et l'AT. Les variables restantes sont déduites par calcul.



**Figure 6:** Variation en fonction du pH des rapports  $[\text{CO}_2] / \text{TCO}_2$ ,  $[\text{HCO}_3^-] / \text{TCO}_2$  et  $[\text{CO}_3^{2-}] / \text{TCO}_2$  en % dans une eau de salinité 35 et à  $25^\circ\text{C}$  sans échange avec l'atmosphère. Le domaine des pH habituels des eaux de mer (7,5 à 8,6) est délimité par des tirets (Copin-Montégut, 2011).

### 1.1.3.2 La pression partielle de $\text{CO}_2$ ( $p\text{CO}_2$ )

Les gaz atmosphériques, notamment le dioxyde de carbone, peuvent être assimilés à des gaz parfaits. Dans les conditions d'équilibre avec l'atmosphère, ils se dissolvent dans l'eau de mer à des concentrations inférieures à  $0,001 \text{ mol.kg}^{-1}$  et obéissent à la loi des solutions diluées, dite loi de Henry (équilibre  $\text{CO}_2 \text{ gaz} \leftrightarrow \text{CO}_2 \text{ aq}$ ) :

$$[\text{CO}_2]_{\text{aq}} = k_0 \times p\text{CO}_2 \dots (7)$$

Où le  $p\text{CO}_2$  est la pression partielle du  $\text{CO}_2$  dans la phase gazeuse (le produit de la fraction molaire du  $\text{CO}_2$  et de la pression totale) et  $K_0$ , le Coefficient de solubilité du  $\text{CO}_2$  (constante de Henry), en  $\mu\text{mol.kg}^{-1}.\mu\text{atm}^{-1}$ . Ce dernier est affecté par la température, la nature du gaz, la salinité et à moindre mesure par la pression.

Si la pression partielle de  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère varie peu dans l'espace ( $\pm 10 \mu\text{atm}$ ), elle couvre une gamme étendue dans l'océan superficiel, allant de 150 à 750  $\mu\text{atm}$ .

Pour une démarche plus rigoureuse, la fugacité, plutôt que la pression partielle de  $\text{CO}_2$ , doit être considérée pour prendre en considération le caractère non idéal de la phase gazeuse (Weiss, 1974 ; DOE, 1994; Handbook, 2008). La fugacité est exprimée par la formule suivante (Handbook, 2008):

$$f(\text{CO}_2) = \left( \frac{n_i}{\sum n_i} \right) \cdot \left( P_t - \frac{h}{100} \cdot p\text{H}_2\text{O} \right) \cdot \exp\left( \frac{[B_{\text{CO}_2} + 2\theta_{\text{CO}_2\text{-air}}] \cdot P_t}{RT} \right) \dots (8)$$

Avec :  $x_{\text{CO}_2} = n_i / \sum n_i$ : fraction molaire (ppm);  $h$  : Humidité relative en %;  $T$  : température de surface en  $^\circ\text{K}$ ;  $S$  : salinité de surface;  $P_t$  : pression atmosphérique totale à l'interface air-mer (atm) avec

1atm=1013 mbar; R : constante des gaz parfaits :  $8,314 \text{ J.K}^{-1}$  ;  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 24,4543 - 67,4509 (100/T) - 4,8489 \ln(T/100) - 0,000544 \cdot S$  ;

$B_{\text{CO}_2} (\text{cm}^3/\text{mol}) = -1636,75 + 12,0408 T - 0,0327957 T^2 + 3,16528 \cdot 10^{-5} T^3$  avec T en Kelvin (Weiss, 1974);  $\delta_{\text{CO}_2\text{-AIR}} (\text{cm}^3/\text{mol}) = 57,7 - 0,118 T$  (T : température de surface en Kelvin) ;

### 1.1.3.3 Le carbone inorganique total (TCO<sub>2</sub>, CT ou DIC)

Plus de 95% du carbone se trouve dans l'océan sous forme de carbone inorganique dissous (DIC : *Dissolved Inorganic Carbone*), plus communément appelé CO<sub>2</sub> total (TCO<sub>2</sub>). Il se présente comme la somme des concentrations des espèces du carbone inorganique dissous dans l'eau de mer.

Contrairement aux vitesses d'échanges gaz-liquide qui sont à l'échelle de temps de quelques jours, les cinétiques des réactions entre les espèces dissoutes sont à l'échelle du centième de seconde. Isolée ou non de l'atmosphère, l'eau de mer constitue un milieu dans lequel CO<sub>2 aq</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> sont en équilibre permanent (Copin-Montégut, 2011). C'est pourquoi il s'avère pratique de se référer au carbone inorganique total (TCO<sub>2</sub>) exprimé par l'équation (Handbook, 2008):

$$TCO_2 = [CO_{2\text{ aq}}] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \dots (9)$$

Le TCO<sub>2</sub> est une grandeur directement mesurable par coulométrie. Cette technique consiste en l'acidification de l'échantillon, l'extraction du CO<sub>2</sub> sous forme gazeuse et la mesure de sa quantité.

### 1.1.3.4 L'Alcalinité Totale (AT)

L'eau de mer est naturellement alcaline, d'un pH aux alentours de 8,2. L'alcalinité mesure la capacité d'une solution à résister à une attaque acide, donc à une baisse du pH. Elle représente donc la somme des molécules capables de se lier à un acide pour le neutraliser.

L'alcalinité totale est définie selon Dickson (1981) comme étant : « le nombre de moles des ions hydrogène équivalent à l'excès d'accepteurs de protons (bases formées à partir d'acides faibles avec une constante de dissociation  $K \leq 10^{-4,5}$  à 25°C et à une force ionique de zéro) par rapport aux donneurs de protons (acides avec  $K > 10^{-4,5}$ ) dans un (01) kilogramme d'échantillon ».

Selon la convention de Lowry-Brönsted, 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.

L'alcalinité totale (AT) est exprimée par l'équation (Handbook, 2008):

$$AT = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [B(OH)_4^-] + [OH^-] - [HPO_4^{2-}] + 2[PO_4^{3-}] + [SiO(OH)_3^-] + [NH_3] + [HS^-] + \dots - [H^+]_F - [HSO_4^-] - [HF] - [H_3PO_4] - \dots \dots (10)$$

Où, les points correspondent à des espèces non identifiées ou rares dont la concentration peut être négligée. Le  $[H^+]_F$  est la concentration libre de l'ion hydrogène.

### 1.1.3.5 Le pH

Le pH est la forme la plus communément utilisée pour reporter la concentration de l'ion hydrogène dans l'eau de mer. En d'autres termes, le pH mesure l'activité des protons en solution. Il est exprimé par l'expression :

$$pH = -\log [H^+] \dots (11)$$

Gouverné essentiellement par le système des carbonates, le pH des eaux de surface hauturières varie généralement entre 8 et 8,3. Le pH est un indicateur des processus biologiques et physiques qui ont lieu dans la colonne d'eau, car il y reflète l'état thermodynamique des couples acide/base du système du CO<sub>2</sub>.

Toutefois l'eau de mer est tamponnée par le système d'équilibre entre espèces carbonatées et les processus évoqués ci-dessus ne causent qu'un faible changement de pH (< 0,1 unité de pH), ce qui exige une mesure très précise du pH (Clayton et al., 1995; Dickson, 1993).

Dans la pratique, le pH mesuré dépend des solutions étalons de référence choisies. Plusieurs échelles de pH ont été définies en fonction de ce choix :

- Le pH dans l'échelle NBS (National Bureau of Standard) (Bates, 1973) est basé sur des tampons de faible force ionique et de composition fort éloignée de celle du milieu marin (tampons NBS). Il s'exprime par :

$$pH_{(NBS)} = -\log [H^+] \dots (12)$$

- Dans l'échelle des protons libres (Khoo et al., 1977; Ramette et al., 1977), le pH est défini par:

$$pH_F = -\log [H^+]_F \dots (13)$$

- L'échelle des protons totaux, pH<sub>T</sub> tient compte des protons associés aux sulfates (Dickson, 1993; Hansson, 1973). Les mesures de pH faites sur cette échelle doivent être calibrées par rapport à des solutions tampons contenant des sulfates.

$$pH_T = -\log [H^+]_T = -\log ([H^+]_F (1 + [SO_4^{2-}]_T / K(HSO_4^-))) \dots (14)$$

$$\approx -\log ([H^+]_F + [HSO_4^-]), \text{ où } [SO_4^{2-}]_T = [SO_4^{2-}] + [HSO_4^-] \dots (15)$$

- L'échelle de l'eau de mer (SWS, Sea Water Scale) prend en compte à la fois les sulfates et les fluorures présents dans l'eau de mer (Dickson et Millero, 1987; Dickson et Riley, 1979):

$$pH_{SWS} = -\log [H^+]_{SWS} = -\log ([H^+]_F (1 + [SO_4^{2-}]_T / K(HSO_4^-) + [F^-]_T / K(HF))) \dots (16)$$

$$\approx -\log ([H^+]_F + [HSO_4^-] + [HF]) \text{ où } [F^-]_T = [F^-] + [HF] \dots (17)$$

Afin de minimiser l'erreur due au potentiel de jonction résiduel, il faut que la force ionique de la solution standard s'approche de celle de la solution à tester; ce qui est réalisable en utilisant comme solution tampon une eau de mer artificielle de salinité connue : solution tris, 2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol (Dickson, 1993; Hansson, 1973; Ramette et al., 1977).

## 1.2 Zone d'étude : La Méditerranée

Le but de cette partie est de décrire les principales caractéristiques géomorphologiques et hydrologiques de la Méditerranée en abordant les différents éléments de la circulation générale des eaux.

La mer Méditerranée est une mer intercontinentale semi-fermée, 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). Elle doit son nom au fait qu'elle est littéralement une «mer au milieu des terres», en latin *Medius terrae*.

### 1.2.1 Choix de la zone d'étude

Les scientifiques se sont, depuis toujours, intéressés à l'étude de cette mer du fait de ses caractéristiques particulières qui reflètent et/ou influencent (directement ou indirectement) tous les processus océaniques à l'échelle mondiale.

Les caractéristiques de la Méditerranée en font une mer qui détient un large potentiel de séquestration du carbone anthropique (i.e. alcalinité et température importantes, circulation générale très active). En effet, les inventaires du carbone anthropique ( $C^{\text{ant}}$ ) de la colonne d'eau sont plus élevés en Méditerranée que n'importe où ailleurs dans l'océan mondial et le stockage du  $C^{\text{ant}}$  représente une portion significative des émissions anthropiques de  $\text{CO}_2$  (Tanhua, 2012).

En résumé, notre choix s'est porté sur la Méditerranée pour les raisons suivantes (Doglioli, 2011):

- Un modèle à échelles spatiale et temporelle réduites de la circulation globale ; La Méditerranée réunit sur une zone relativement peu étendue un échantillonnage assez complet de la diversité des processus qui interviennent dans le cycle du carbone à l'échelle globale.
- Une analogie avec d'autres mers « méditerranéennes » : la mer Noire, la mer Baltique, le golfe Persique, la mer Rouge, la mer du Japon, etc. ;
- Une influence sur la circulation globale : A Gibraltar, les eaux de la Méditerranée et de l'Atlantique se croisent. Les eaux atlantiques entrent en surface dans la Méditerranée et les eaux méditerranéennes, plus denses, sortent vers l'Atlantique par le fond du détroit en formant une veine d'eau méditerranéenne. Dans certaines conditions, cette veine donne naissance à des tourbillons qui vont ensuite se propager à travers l'Atlantique. En effet, d'après Goyet et Ait-Ameur (2006), la mer Méditerranée est une source significative de  $\text{CO}_2$  pour l'Atlantique avec un export net de carbone inorganique de 0,02 à 0,07 Pg C/an, ce qui équivaut à une quantité de carbone anthropique de 0,032 à 0,066 Pg C/an, soit 4,8% du  $\text{TCO}_2$  sortant de la Méditerranée par le détroit de Gibraltar ;
- Un moyen de prévision des impacts des changements climatiques à plus grande échelle;
- Une grande importance économique.

### 1.2.2 Géomorphologie

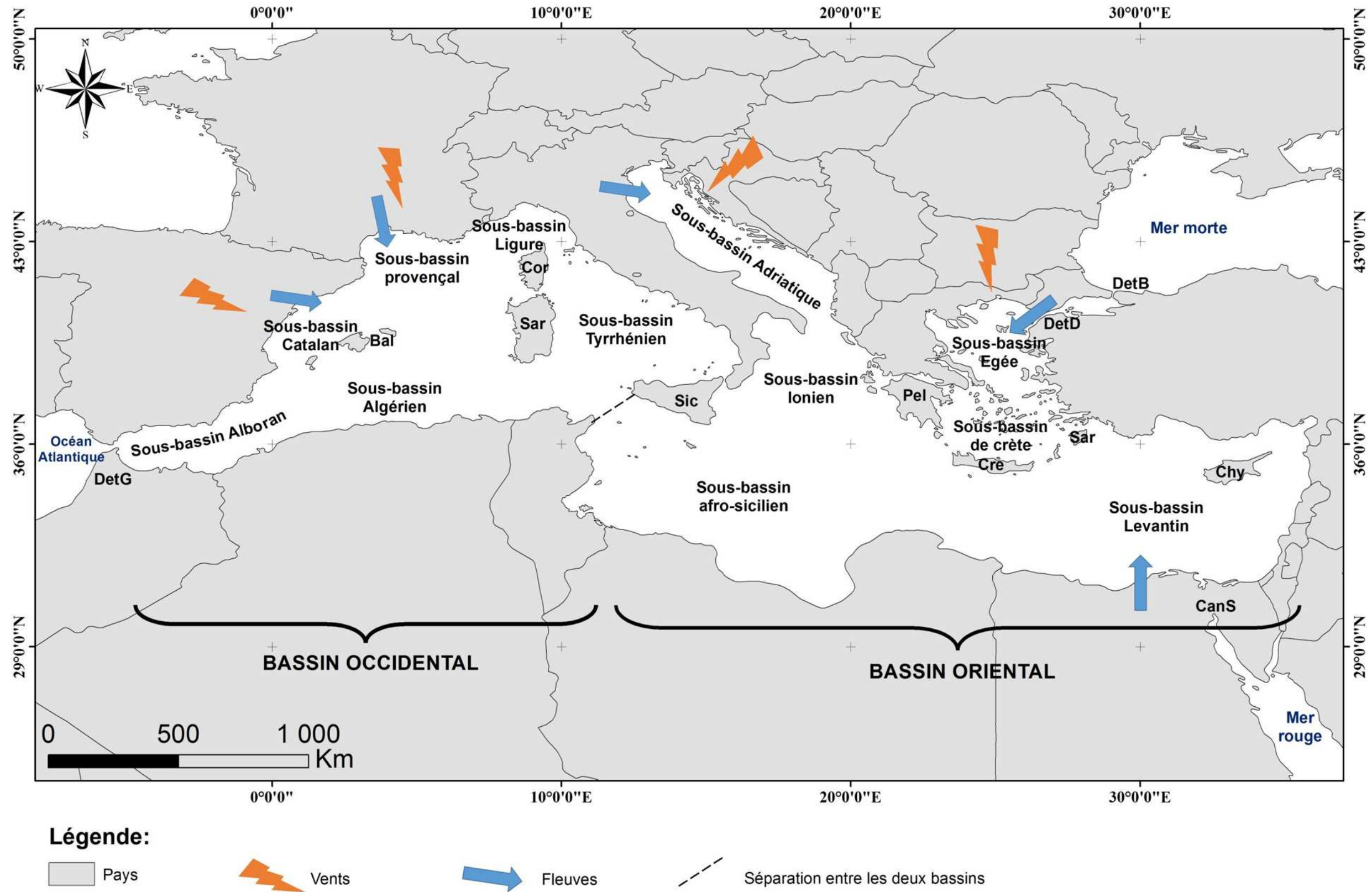
La Méditerranée est enserrée dans des reliefs tourmentés, dont les seules liaisons avec les mers et océans adjacents sont :

- La liaison avec l'océan Atlantique par le détroit de Gibraltar à l'ouest (14km de largeur avec un seuil situé à 300m de profondeur), d'où son caractère de mer semi-fermée;
- La liaison avec la mer Noire à l'est par les détroits des Dardanelles (moins de 200m) et du Bosphore (moins de 50m) ;
- La liaison avec la mer Rouge au sud-est par le canal de Suez ; ouverture artificielle et récente (22,5m de profondeur).

Située en zone tempérée, la Méditerranée couvre d'est en ouest une longueur de 3 800 kilomètres (entre 5°W et 37°E). Sa largeur maximale est de 1600 kilomètres (entre 30°N et 45°N). Son volume est de 3 700 000 km<sup>3</sup>. La Méditerranée est alimentée par quelques grands fleuves, dont les plus importants sont le Pô (Italie), le Rhône (France), l'Ebre (Espagne) et le Nil (Egypte).

La topographie du fond Méditerranéen est très complexe et joue un rôle important dans la circulation des eaux dans cette mer. La Méditerranée se divise en deux bassins bien individualisés, séparés par des hauts fonds situés entre la Sicile et la Tunisie (35km de large avec un seuil de 300m): la Méditerranée occidentale et la Méditerranée orientale. Eux-mêmes nettement compartimentées en sous bassins (ou mers). Ces subdivisions ont une influence très importante sur les courants et sur les propriétés en température et salinité des masses d'eau (Fig.7) (Doglioli, 2011):

- **Le bassin occidental** : recouvre une superficie d'environ 0,85 million de km<sup>2</sup> et présente une profondeur moyenne de 1500m. 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 bassin nord, composé lui-même de la mer Ligure, du golfe du Lion et de la mer catalane. Enfin, à l'est de la Corse et de la Sardaigne, se trouve la mer Tyrrhénienne dont les fonds en certains points, dépassent 3 500m. Ce bassin profond ne compte presque pas de plateaux continentaux et se caractérise par des talus continentaux abrupts.
- **Le bassin oriental** : recouvre environ 1,65 million de km<sup>2</sup>. Il est plus étiré et plus profond. La profondeur maximale de la Méditerranée atteint 5 121 mètres dans la fosse de Matapan, en mer Ionienne. Le bassin oriental possède une plate-forme continentale plus étendue que celle du bassin occidental. Il est constitué de six sous-bassins : l'Adriatique, l'Ionien, l'Egée, le Levantin, l'Afro-sicilien et le sous bassin de Crète.



**Figure 7:** Géographie de la mer Méditerranée. Bal: Iles Baléares ; Sar: Sardaigne; Sic: Sicile; Cre: Crète; Cyp: Chypre; Rho: Rhodes; Pel: Péloponnèse; Cor: Corse; DetG : Détroit de Gibraltar ; CanS : Canal de Suez ; DetD : Détroit des Dardanelles ; DetB : Détroit du Bosphore. Les principaux systèmes de vent, de gauche à droite: Tramontane ; Mistral ; Bora ; Meltem. Les principales rivières se déversant dans la Méditerranée, de gauche à droite : l'Ebre, le Rhône, le Pô, le Nile ainsi que la mer noire (Keraghel, 2014).

### 1.2.3 Hydrogéologie

#### 1.2.3.1 Eaux-types de la Méditerranée

De façon générale, la Méditerranée est caractérisée 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), à mi-profondeur l'eau levantine intermédiaire ou LIW (Levantine Intermediate Water) et au fond l'eau méditerranéenne profonde (WMDW, AdDW, AeDW). Sont adjointes à celles-ci d'autres masses d'eau plus localisées.

Le tableau ci-dessous reprend en résumé les différentes masses d'eau de la Méditerranée ainsi que leurs caractéristiques principales de température et de salinité (Tab.3).

**Tableau 3 :** Caractéristiques physico-chimiques des masses d'eau méditerranéennes (Nacef, 2006)

Masses d'eau	Nomination	Abréviation	T (°C)	Salinité
Eau profonde de l'Adriatique : formée dans le sud de l'Adriatique. Connue par SAWD. C'est une composante principale de l'EMDW	Adriatic Deep Water	ADW	13,3	38,7
Eau de surface de l'Adriatique, influencée par les eaux du fleuve : le « Pô »	Adriatic Surface Water	ASW	11	38,3
Eau de surface d'origine Atlantique, connue aussi par MAW, NAW, ...	Atlantic Water	AW	15,4	36,15
Eau de surface originaire de la mer noire	Black Sea Water	BSW	26	34,6
Eau intermédiaire de Crète	Cretan Intermediate Water	CIW	14,5	38,9
Eau profonde de Crète, impliquée récemment dans EMDW et indiquée aussi sous CSOW	Cretan Deep Water	CDW	14,9	38,8
Eau profonde de la Méditerranée Est. Formée au sud de la mer Adriatique	Eastern Mediterranean Deep Water	EMDW	13,6	38,7
Eau bordée de la Méditerranée Est, appelée parfois EMDW au détroit de Sicile	Eastern Mediterranean Overflow Water	EOW	14 à 23	37,5
Eau profonde du bassin levantin. Formée dans le nord-ouest de ce bassin	Levantine Deep Water	LDW	14,9	38,9
Eau intermédiaire du bassin levantin	Levantine Intermediate Water	LIW	14 à 15	39,1
Eau de surface du bassin levantin	Levantine Surface Water	LSW	16 à 26	39
Eau de subsurface à la sortie de la Méditerranée (Détroit de Gibraltar)	Mediterranean Overflow Water	MOW	13	38,4
Eau profonde de l'adriatique nord, connue par NADW	North Adriatic Deep Water	NADDW	2 à 3	35
Eau profonde de la mer Tyrrhénienne	Tyrrhenian Deep Water	TDW	13,8	38,7
Eau intermédiaire de la Méditerranée Ouest. C'est l'eau intermédiaire d'hiver dans le bassin Ouest.	Western Mediterranean Intermediate Water	WIW	12,5 à 13	38
Eau profonde de la Méditerranée Ouest	Western Mediterranean Deep Water	WMDW	12,8	38,5

### 1.2.3.2 Circulation des masses d'eau

La circulation générale de la mer Méditerranée est complexe. Elle est composée de trois échelles spatiales prédominantes qui interagissent entre elles : l'échelle du bassin (y compris la circulation thermo-haline verticale), l'échelle du sous bassin et la méso-échelle. Cette complexité est due à différents forçages tels que les fortes influences topographiques et côtières et les processus dynamiques internes.

La Méditerranée est caractérisée par; des courants libres, des courants côtiers et des jets qui bifurquent, serpentent, s'élargissent et forment des tourbillons annulaires ; des gyres cycloniques et anticycloniques permanents et récurrents à l'échelle du sous bassin ainsi que des tourbillons petits mais énergétiques à méso-échelle (Robinson et al., 2001).

Les schémas proposés à ce jour pour la circulation de la Méditerranée ne sont pas en parfait accord. La circulation des eaux décrite dans ce qui suit est celle proposée par Millot et Taupier-Letage (2005). A titre comparatif, les schémas de circulation proposés par le programme POEM sont complètement différents, voire opposés aux précédents.

D'une manière générale, les deux bassins de la mer Méditerranée agissent comme des machines à transformer l'eau de l'Atlantique (AW) en différents types d'eau méditerranéenne (MW) (Millot et Taupier-Letage, 2005). La circulation de l'AW qui longe 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 MW qui se forment dans les deux bassins sont obligées de sortir à travers des seuils peu profonds (canal de Sicile et détroit de Gibraltar).

#### 1.2.3.2.1 Moteurs 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 et contribue au forçage de la circulation cyclonique des masses d'eau superficielles et intermédiaires sur l'ensemble du bassin occidental (Millot, 1987 ; Millot, 1991). Le deuxième moteur responsable de la circulation et de la modification des masses d'eau 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 ( $1\text{ Sv} = 10^6 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) (Millot et Taupier-Letage, 2005).

#### 1.2.3.2.2 Eaux de surface

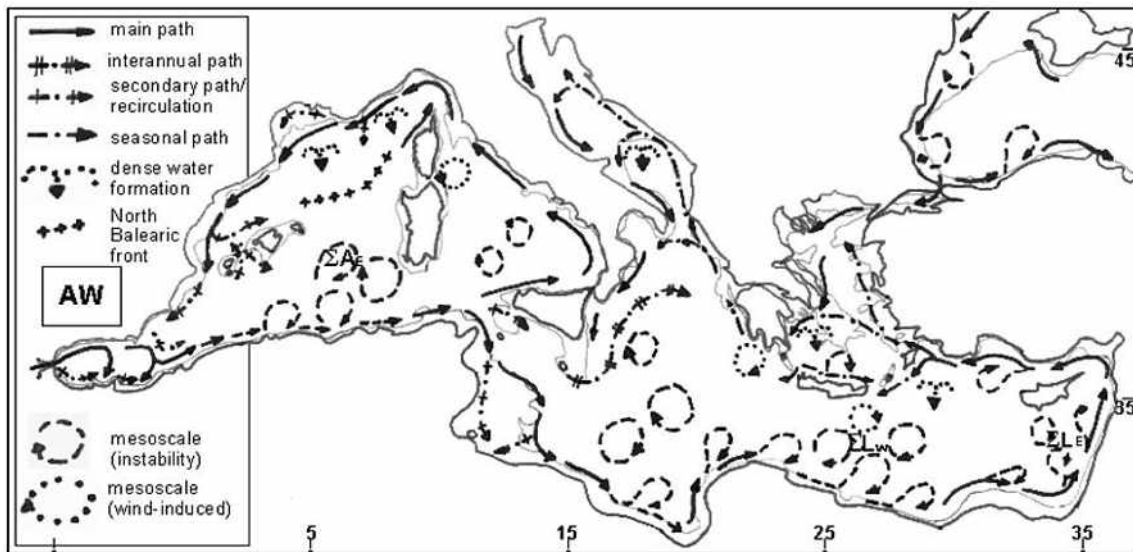
L'eau atlantique (AW) est l'eau d'origine atlantique qui pénètre en surface dans le bassin méditerranéen par le détroit de Gibraltar. L'écoulement de cette eau d'ouest en est, peut être repéré par un minimum de salinité, signature de son origine atlantique.

Cette masse d'eau concerne une couche de quelques centaines de mètres d'épaisseur et circule principalement dans les zones côtières d'ouest en est tout d'abord pour ensuite remonter vers le nord en un circuit cyclonique (gyre) dans le bassin occidental et oriental. Elle est sujette à évaporation (interactions avec l'atmosphère) ainsi qu'à des mélanges avec les eaux atlantiques plus

anciennes et les couches plus profondes le long de son parcours, ce qui a pour effet de changer ses caractéristiques, d'où son nom d'eau atlantique modifiée (MAW).

Ces eaux peuvent bifurquer en veines ou en branches. Dans la partie sud de chaque bassin, ces gyres sont nettement instables (les courants Algérien et Libyo-égyptien) et génèrent des tourbillons anticycloniques à méso-échelle qui suivent parfois des circuits et/ou systèmes spécifiques (Fig.8).

En plus de l'eau Atlantique (AW), le bassin oriental, est caractérisé par la présence d'autres masses d'eau superficielles plus localisées, telles que l'eau levantine de surface (LSW) et l'eau adriatique de surface (ASW).

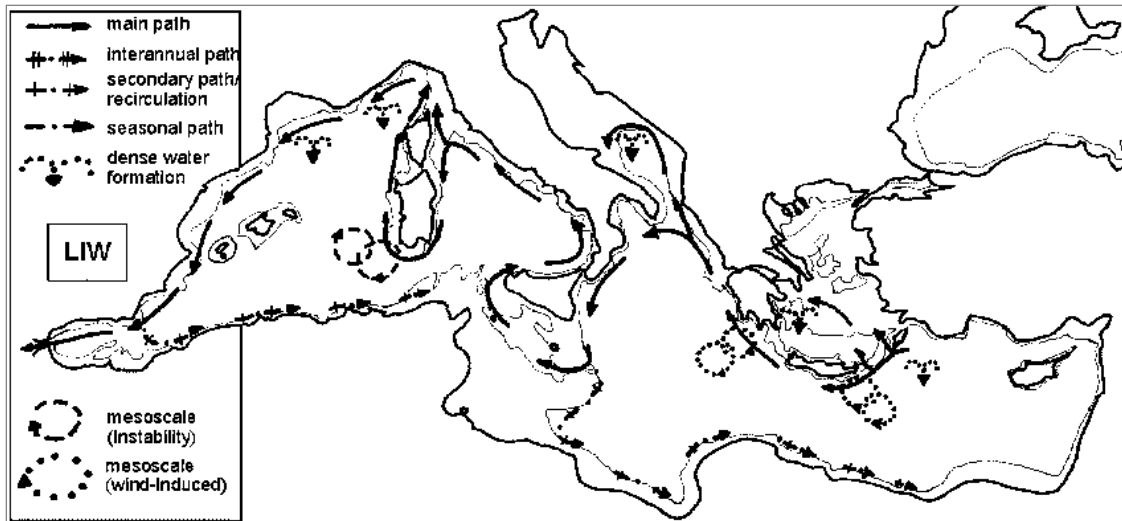


**Figure 8 :** Circulation de l'eau atlantique AW (Millot et Taupier-Letage, 2005)

### 1.2.3.2.3 Eaux intermédiaires

L'eau levantine intermédiaire est le résultat de la convection hivernale aux alentours de l'île de Rhodes et de Chypre et probablement dans d'autres zones de la mer Levantine en Méditerranée orientale. A sa source, cette masse d'eau se situe entre 150 et 400 m de profondeur et est caractérisée par une température comprise entre 15 et 16°C et une salinité s'étalant de 38,95 à 39,05. Cette eau chaude et salée pénètre dans le bassin Ouest par le détroit de Sicile, suit un circuit cyclonique et en sort par le détroit de Gibraltar (Fig.9). Ses limites en profondeur atteignent les 1300m en mer Tyrrhénienne ainsi que le long des côtes Ouest de la Sardaigne et de la Corse. L'eau levantine est essentiellement caractérisée par sa salinité qui est la plus importante de Méditerranée occidentale. Sa température et salinité varient peu le long de son parcours dans le bassin (Obaton, 1998).

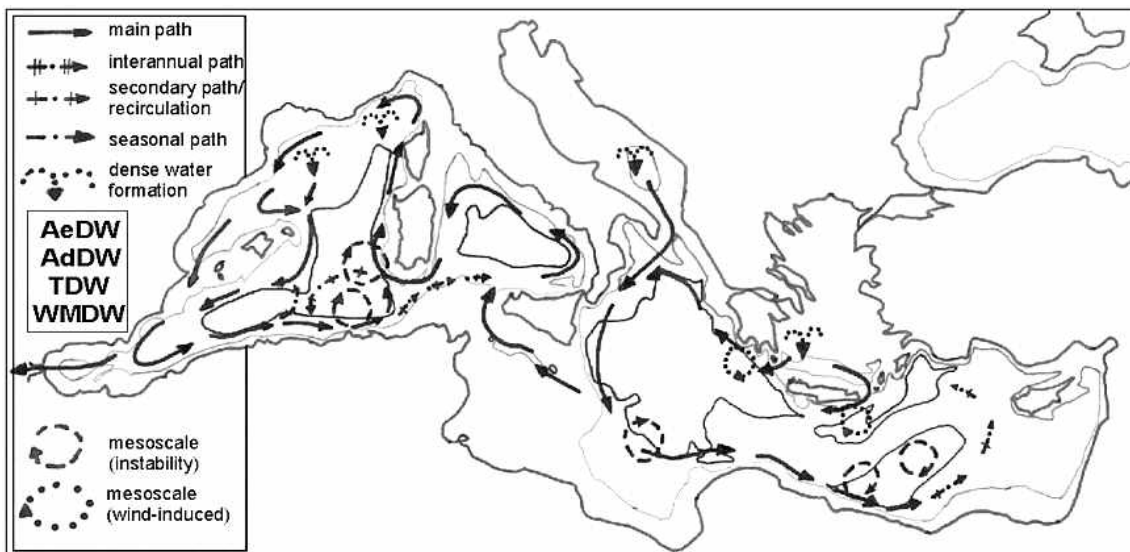
D'autres eaux intermédiaires sont rencontrées en Méditerranée telles que la CIW (Cretan Intermediate Water) en mer Egée et la WIW (Winter Intermediate Water) dans le Liguro-Provençal, mais il est très difficile de les distinguer des masses d'eau qui les entourent en raison de leur faible volume.



**Figure 9** : Circulation de la LIW (Millot et Taupier-Letage, 2005). L'isoligne représente les 500m de profondeur

#### 1.2.3.2.4 Eaux profondes

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). Par conséquent, l'AW devenant très dense (environ 29), commence à couler en profondeur. Ces eaux profondes (AeDW, AdDW et WMDW) se forment d'un mélange entre AW et LIW. Ce phénomène se déroule dans des zones spécifiques, en général dans la partie nord des deux bassins méditerranéens (Fig.10). Ces eaux profondes suivent une circulation cyclonique dans les deux bassins oriental et occidental.



**Figure 10** : Circulation des eaux profondes méditerranéennes (Millot et Taupier-Letage, 2005)



**Matériel**

**&**

**Méthodes**

## **2 MATERIEL ET METHODES**

### **2.1 Matériel : Données utilisées**

L'étude qui va suivre est réalisée sur la base de données historiques récoltées entre 1998 et 2011. Ces données sont issues de plusieurs campagnes océanographiques réalisées en Méditerranée dans le cadre de programmes internationaux, à savoir les campagnes : DYFAMED (1998-2000), METEOR 51/2 (2001), BOUM (2008) et METEOR 84/3 (2011).

Sur ces quatre campagnes, les sondes CTD sont calibrées de manière très précise et la comparaison avec les mesures annexes de salinité ainsi que le traitement des résultats par des programmes spécifiques assurent une bonne qualité des mesures de la physique. Les mesures des paramètres biogéochimiques se basent sur l'utilisation de standards internationaux pour la calibration, notamment les matériaux de référence certifiés CRM (Certified Reference Material) pour la mesure du TCO<sub>2</sub> et de l'AT (Dickson et al., 2003) ainsi que sur des protocoles de mesure standards et approuvés par la communauté scientifique internationale, d'où l'homogénéité et la possibilité d'inter-comparaison de leurs données.

Des données de MEDAR/MEDATLAS II (1950 à 2000) ont aussi été utilisées pour l'estimation d'une climatologie moyenne de la Méditerranée. Des données de pressions partielles atmosphériques des CFCs et du CO<sub>2</sub> ont également servi pour l'estimation de l'âge des masses d'eau et pour le calcul du carbone anthropique, respectivement.

#### **2.1.1 DYFAMED (1998-2000)**

DYFAMED (DYnamique des Flux Atmosphériques en MEDiterranée) est un site d'observation fixe situé au Nord de la Méditerranée occidentale et plus précisément, dans la zone centrale de la mer Ligure (43°25'N ; 07°52'E) par 2350m de profondeur. Ce Service d'Observation mis en place dans le cadre du Programme JGOFS France (Joint Global Ocean Flux Study, maintenant PROOF) a pour objectif de comprendre les variations à long terme des processus liés au cycle du carbone et plus généralement, d'étudier les conséquences de la modification du climat sur la mer Méditerranée en pérennisant des séries temporelles.

Dans la présente étude, les données utilisées sont celles qui s'étalent entre 1998 et 2000. Cette série temporelle est basée sur la réalisation de campagnes mensuelles de mesures physiques (CTD) et d'échantillonnage de paramètres biogéochimiques de base (O<sub>2</sub> dissous, AT, TCO<sub>2</sub>) à l'aide des navires de l'INSU (Korotneff, Téthys II).

#### **2.1.2 METEOR M51/2 (2001)**

La campagne M51, réalisée par la Fondation Allemande de la Recherche, a été divisée en quatre (04) sections (ou legs). La section concernée par la présente étude est la section n°2 qui couvre la totalité de la Méditerranée avec un meilleur recouvrement du bassin oriental. Le principal objectif du leg 2 de la campagne M51 est l'étude de l'hydrographie et de la planctologie de la Méditerranée Est et plus précisément l'influence de la circulation thermo-haline modifiée sur la distribution des paramètres biogéochimiques.

Au cours de cette campagne, qui s'est déroulée du 18 Octobre au 11 Novembre 2001, (49) stations CTD ont été occupées dont (44) stations hydrologiques. Sur ces stations, seulement (43) ont inclus un échantillonnage pour les CFCs, (33) pour l'hélium et le tritium, (42) pour l'oxygène dissous et (15) pour le TCO<sub>2</sub> et l'AT.

### **2.1.3 BOUM (2008)**

La campagne française BOUM (Biogéochimie de l'Oligotrophie à l'Ultra-oligotrophie de la Méditerranée) s'est déroulée durant l'été 2008, du 20 Juin au 22 Juillet, à bord du R/V L'Atalante de l'Ifremer et a compris un transect longitudinal de plus de 3 000 km qui s'étend du bassin Levantin au nord-ouest du bassin Liguro-provençal.

Cette campagne s'est focalisée sur plusieurs questions d'intérêt actuel, à savoir : la description des paramètres biogéochimiques et de la diversité biologique en Méditerranée ; La production et le devenir de la matière organique dans des environnements oligotrophes contrastés ; La représentation des principaux flux biogéochimiques et de la dynamique du réseau trophique planctonique.

BOUM a compté (39) stations hydrologiques qui fournissent la distribution des propriétés physiques et biogéochimiques pertinentes: la température, la salinité, l'oxygène dissous, le TCO<sub>2</sub>, l'AT et les sels nutritifs.

### **2.1.4 METEOR, M84/3 (2011)**

La campagne allemande METEOR 84 a été divisée en cinq sections (legs) entre la mer Noire, la Méditerranée et l'océan Nord-Est Atlantique. Le leg concerné par la présente étude est le troisième leg, durant lequel, des variables physiques et chimiques ont été mesurées le long d'une section océanographique à travers toute la Méditerranée en couvrant ses principaux sous bassins. La campagne M84/3, qui s'est déroulée du 5 au 28 Avril 2011, a compris (61) stations hydrologiques.

Les principaux objectifs de cette campagne consistent en : L'acquisition de données pour une vue synoptique de la distribution des propriétés océanographiques à travers toute la Méditerranée ; La détermination des changements de la circulation et de la ventilation ainsi qu'une meilleure estimation du carbone anthropique stocké par la Méditerranée (Tanhua, 2012).

Un grand nombre de paramètres a été mesuré durant la campagne M84/3 dont : la Salinité, la température, le système des carbonates (TCO<sub>2</sub>, AT, pH), les nutriments, l'oxygène dissous, les traceurs transitoires (CFC-12, SF<sub>6</sub>) ainsi que l'Hélium et le tritium.

Les caractéristiques des trois campagnes océanographiques utilisées ainsi que les méthodes d'échantillonnage et protocoles de mesure sont reportés en annexe 2 et 3.

### **2.1.5 Données MEDAR/MEDATLAS II (1950-2000)**

L'objectif principal du projet MEDAR/MEDATLAS II est de mettre à la disposition des chercheurs une base de données in-situ multidisciplinaire et compréhensible sur la Méditerranée et la mer Noire. Ceci à travers une large coopération entre les pays du pourtour méditerranéen.

L'utilisation de la base de données MEDAR/MEDATLAS II dans la présente étude revient à son aspect riche et homogène (voir Annexe 4).

Dans un premier temps, un recueil des moyennes mensuelles des données brutes de 1950 à 2000 a été effectué pour le bassin Ouest et Est. Ceci correspond respectivement aux travaux de Boudjakdji (2008) et Ait-Ouferoukh (2009). Dans ce contexte, le traitement des données MEDAR/MEDATLAS II s'est effectué en deux étapes : 1/ Le découpage de la zone d'étude en grilles (25 zones pour le bassin Ouest, de 34,5°N à 44,5°N et de 7°W à 9°E, et 75 zones pour le bassin Est, 29,5°N à 45,5°N et de 9°E à 37°E) ; 2/ La réalisation des climatologies à l'aide d'un programme informatique développé sur MATLAB. Ce dernier a permis de calculer au niveau de chaque grille une moyenne mensuelle pour chaque profondeur (25 niveaux de profondeur, de 0 à 4000m), pour les huit (08) paramètres extraits (Température, Salinité, Oxygène, Nitrate, Nitrite, Phosphate, Silicate, Chlorophylle-a).

Dans un second temps, à partir des résultats de ces deux travaux antérieurs, la Méditerranée a été découpée en une grille de 100 zones de 2° de longitude par 2° de latitude chacune (Fig.11). Au niveau de chaque case, une moyenne sur les 50 ans de données pour chaque paramètre, a été calculée pour chaque niveau de profondeur. Ce calcul est réalisé à l'aide d'un programme informatique écrit sur Fortran.

### 2.1.6 Données atmosphériques

**Données de pCO<sub>2</sub> atmosphérique :** Les données, de la pression partielle du carbone atmosphérique, utilisées dans cette étude sont issues des enregistrements historiques réalisés de façon continue à la station Mauna Loa (Hawaï, NOAA ; de 1959 à 2014) qui représente bien les valeurs du pCO<sub>2</sub> rencontrées dans l'hémisphère Nord, dont la Méditerranée.

A titre comparatif, les données des stations d'Assekrem (Tamanrasset, Algérie : NOAA/ESRL et ONM) et de Lampedusa (Italie : ENEA), récoltées dans le cadre du programme GAW (Global Atmosphere Watch) démontrent une évolution assez semblable du pCO<sub>2</sub> pour les trois stations. Ceci revient à la rapidité du mélange de l'atmosphère qui est d'environ une année.

**Données des pCFCs atmosphériques:** Les concentrations historiques des CFCs (CFC-12, SF<sub>6</sub>) de l'hémisphère Nord ont été obtenues à partir du site de la NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) et plus précisément au niveau du laboratoire « Earth System Research Laboratory, Global Monitoring Division ». Cette série temporelle s'étend de 1910 à 2014.

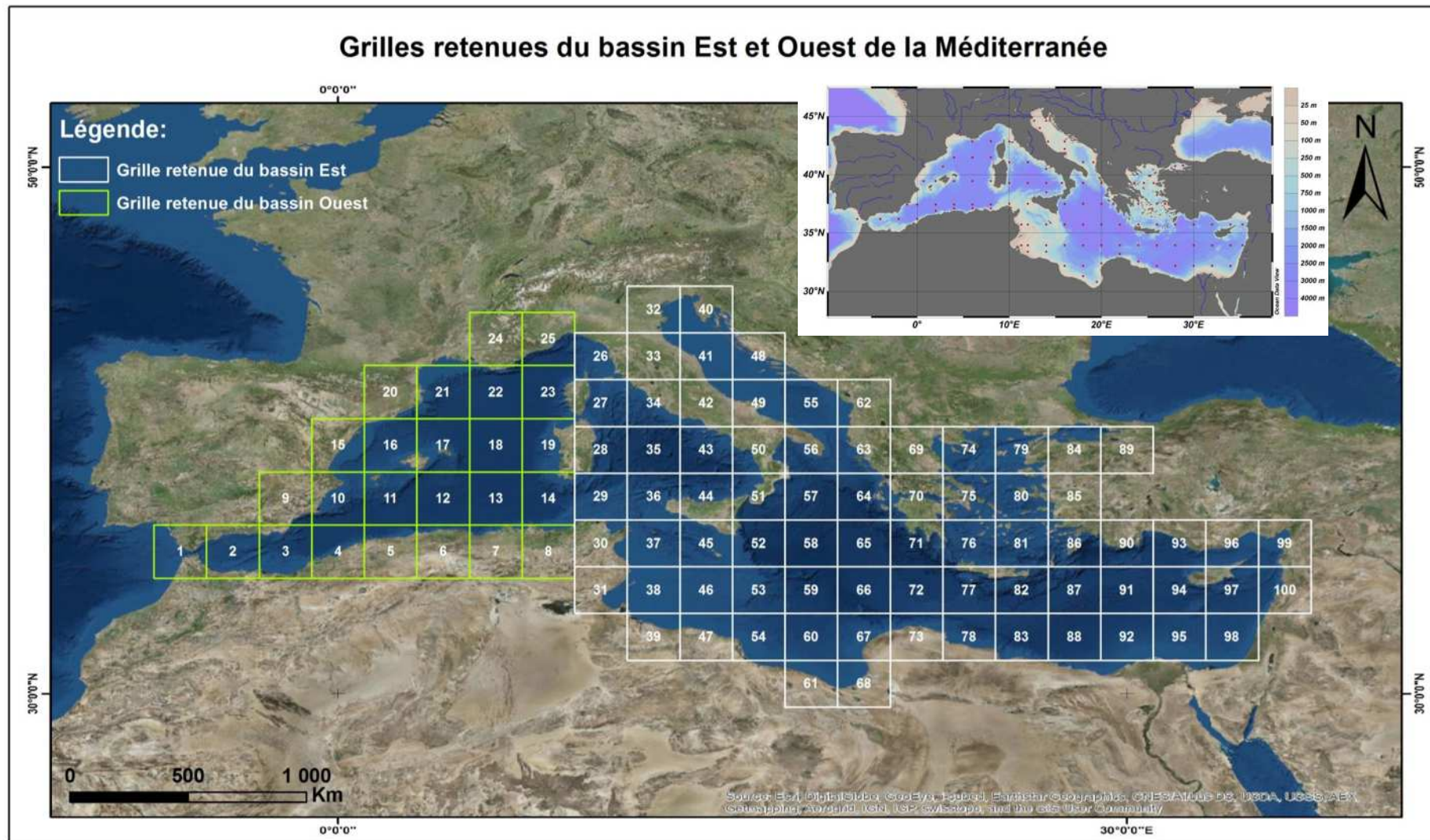
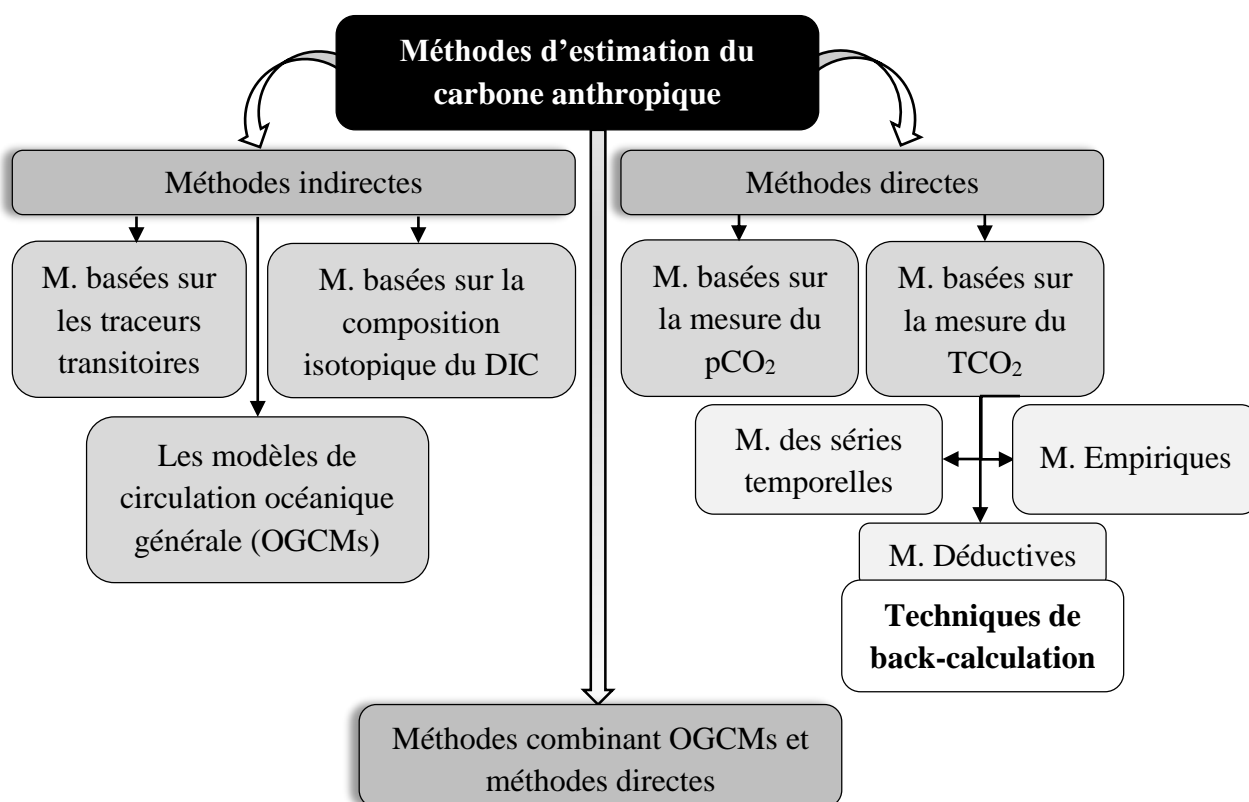


Figure 11: Carte représentant la grille de découpage de la Méditerranée (Keraghel, 2014)

## 2.2 Méthodes d'estimation du carbone anthropique

Il est difficile d'évaluer le signal anthropique du carbone inorganique dissous  $\text{TCO}_2$  du fait que ce dernier est 100 fois plus faible que celui du  $\text{TCO}_2$  naturel, qui présente des sources et des puits biochimiques complexes et mal-connus (Hall et al., 2004).

L'estimation du  $\text{CO}_2$  anthropique peut être effectuée, principalement, par deux approches différentes: les méthodes indirectes et les méthodes directes (Fig.12).



**Figure 12:** Schéma synthétique des différentes méthodes développées pour l'estimation du carbone anthropique dans l'océan (M : Méthode)

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  $\text{CO}_2$  océanique dans un large réservoir de carbone (Gruber et al., 1996).

Depuis 1978, plusieurs méthodes directes ont été développées. Cette nouvelle approche consiste à estimer l'inventaire du  $\text{CO}_2$  anthropique stocké à l'intérieur des océans en se basant sur les mesures du carbone inorganique total ( $\text{TCO}_2$ ).

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 renvoyés en annexe 5.

### 2.2.1 Evolution des méthodes directes

Bien que les concepts biogéochimiques à la base de la technique de back-calculation soient connus depuis au moins un demi-siècle, les premières estimations de carbone anthropique dans l'océan datent seulement de la fin des années 1970 avec l'acquisition des données GEOSECS. En effet, pour mettre en pratique le principe de back-calculation, il a fallu attendre de disposer de mesures biogéochimiques suffisamment précises pour permettre de séparer la part anthropique du carbone inorganique total, le carbone anthropique représentant moins de 5% du TCO<sub>2</sub> (Lo Monaco, 2006).

La méthode directe initiale mise au point pour l'estimation de l'invasion du CO<sub>2</sub> anthropique, publiée indépendamment par Brewer (1978) et Chen et Millero (1979), fut appliquée à l'océan Atlantique. Cette approche a été testée, par la suite, dans différentes régions océaniques, surtout par Chen et collaborateurs en y apportant quelques améliorations (e.g. Poisson et Chen, 1987; Chen, 1993a, Chen, 1993b). Cependant, la méthode de Chen ayant aussi attiré de vives critiques (e.g. Shiller, 1981 ; Shiller, 1982 ; Broecker et al., 1985), elle fut laissée de côté pendant presque quinze ans au bénéfice des méthodes indirectes. La technique de back-calculation est réapparue dans les années 1990 avec l'acquisition d'un nouveau jeu de données global de plus haute précision (WOCE/JGOFS).

Dans cette même période, la méthode de Chen a été reprise par Gruber pour être modifiée de manière à se débarrasser de certaines hypothèses dont la validité avaient été remise en cause, donnant ainsi naissance à une deuxième méthode : la méthode du  $\Delta C^*$  basée sur un traceur semi-conservatif  $\Delta C^*$  et sur le calcul de l'âge des masses d'eau. Cette nouvelle méthode, aussi appelée méthode de Gruber, a d'abord été testée dans l'Océan Atlantique Nord (Gruber et al., 1996), puis dans tout le bassin Atlantique (Gruber, 1998). Sabine et al. (2004) étend cette méthode à l'échelle globale en donnant une estimation de l'inventaire total du C<sup>ant</sup> dans l'océan pour l'année de référence 1994 de  $118 \pm 19$  Pg de carbone.

Plus récemment, Thomas et Ittekkot (2001) ont développé un modèle plus simple que celui de Gruber qui requière des données de température, de salinité, de pCO<sub>2</sub> atmosphérique et d'âge pour l'estimation du C<sup>ant</sup>. Cette approche qui a d'abord été appliquée sur deux sections de WOCE dans l'Atlantique Nord, a été étendue, par la suite, à l'échelle globale par les mêmes auteurs.

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<sub>2</sub> anthropique sur cette période de temps.

L'année suivante, Goyet et al. (1999) développent une autre approche basée sur une analyse multiparamétrique optimale du mixing, 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 ». Cette approche a été appliquée pour la première fois à l’océan Atlantique.

Une nouvelle technique d’estimation du carbone anthropique est définie par Friis en 2006. Cette dernière est beaucoup plus orientée vers la thermodynamique que les méthodes antécédentes et est basée sur la technique de back-calculation 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).

### 2.2.2 Estimation du $C^{\text{ant}}$ en Méditerranée

L’intérêt porté par la communauté scientifique au  $C^{\text{ant}}$  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 1990 à 2000) du  $C^{\text{ant}}$ , au niveau du site DYFAMED, a été réalisée à l’aide de la méthode TrOCA (Touratier et Goyet, 2009). 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 pour calculer des régressions linéaires multiparamétriques du  $\text{TCO}_2$  et de l’AT qu’ils ont appliquées sur la base de données MEDAR/MEDATLAS II (Touratier et Goyet, 2011). Aït-Ameur (2007), Huertas et al. (2009) et Rivaro et al. (2010) ont aussi appliqué l’approche TrOCA pour l’estimation du  $C^{\text{ant}}$  dans le détroit de Gibraltar et dans différents endroits à travers la Méditerranée.

En 2012, Touratier et al. 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. Schneider et al. (2010) se basent sur une méthode indirecte pour estimer le  $C^{\text{ant}}$  piégé par le bassin oriental (Méthode TTD : Transiant Time Distribution) avec une première estimation de l’inventaire global du  $C^{\text{ant}}$  en Méditerranée.

### 2.2.3 Méthodes sélectionnées

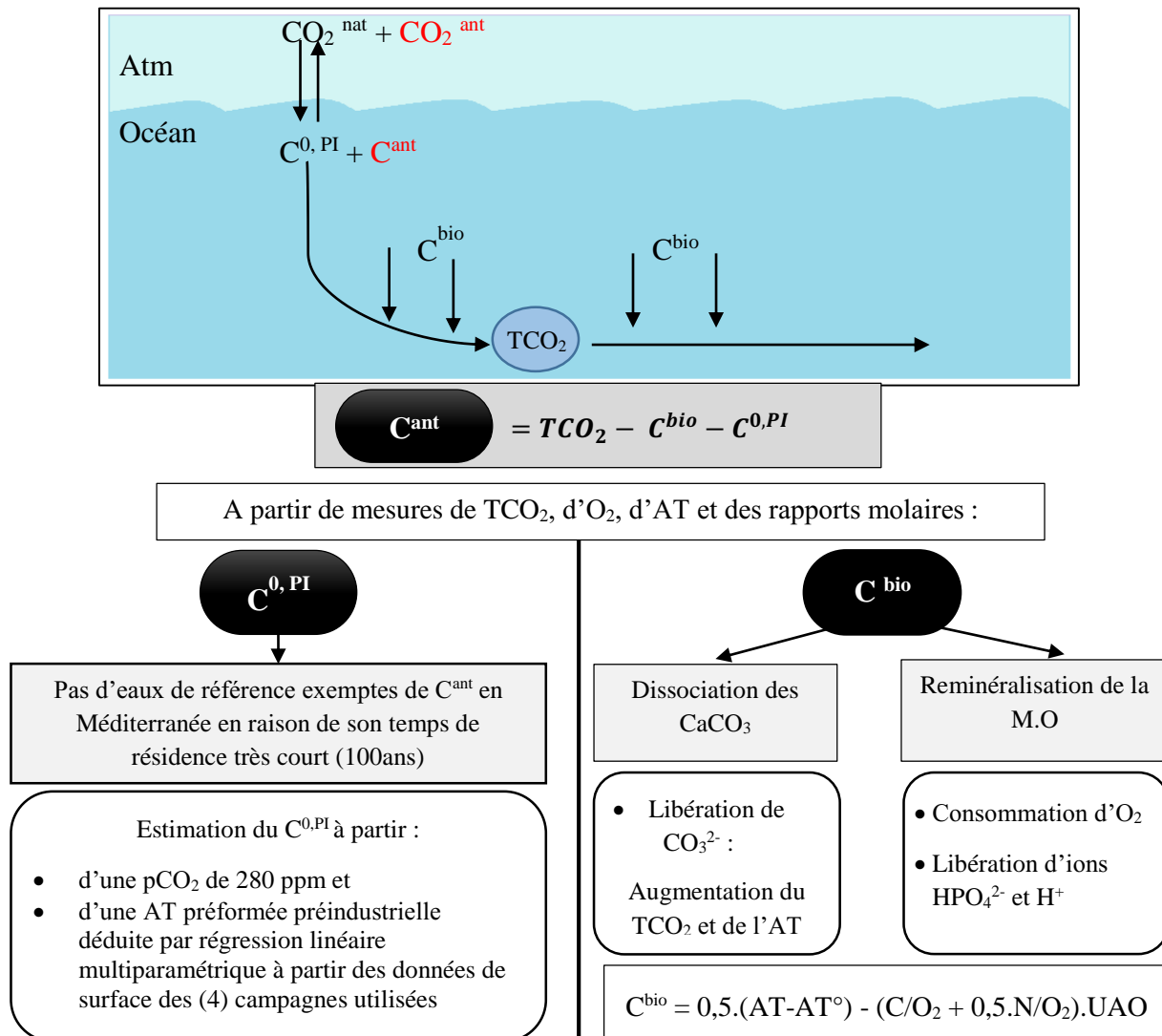
Une étude comparative, de différentes méthodes d’estimation du  $C^{\text{ant}}$  ayant pénétré dans la mer Méditerranée depuis la période préindustrielle, s’avère nécessaire afin de donner une meilleure estimation des quantités séquestrées par cette mer qui arbore des caractéristiques très particulières.

Afin de réaliser cet exercice d’inter-comparaison, cinq méthodes directes sont retenues: La méthode des séries temporelles (soustraction directe); La méthode de Chen et Millero ( $C^\circ$ ); La méthode de Gruber ( $\Delta C^*$ ); La méthode de Touratier et al. (2007) (TrOCA) ainsi qu’une variante de cette dernière. Ce choix est justifié 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 sont, à l’exception de la méthode TrOCA, des méthodes de « *Back-calculation* ». Ces dernières sont basées sur le même principe : Les concentrations du  $\text{TCO}_2$  mesurées 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) (Fig.13).

Toutes les techniques de back-calculation, y compris la méthode TrOCA, 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  $C^{ant}$ .



**Figure 13:** Schéma explicatif du principe des méthodes de *back-calculation* (Chen et Millero). Source : Lo Monaco (2006), modifié

### 2.2.3.1 Paramétrisation

#### 2.2.3.1.1 Estimation de la contribution biologique

La formulation de la contribution biologique ( $C^{bio}$ ), qui est la même dans les méthodes  $C^0$  et  $\Delta C^*$ , fait intervenir des mesures d'oxygène ( $O_2$ ), d'alcalinité (TA) 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> dus à la dissolution des CaCO<sub>3</sub> sont déduits de la comparaison entre l'alcalinité de l'échantillon (AT) et l'alcalinité préformée (AT<sup>0</sup>). La libération d'ions HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et H<sup>+</sup>, 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<sub>2</sub>. A l'opposé, le cycle biogéochimique de l'oxygène est entièrement gouverné par la pompe biologique ; Le TCO<sub>2</sub> généré par reminéralisation de la matière organique peut être déduit de la consommation d'oxygène en utilisant le rapport molaire C/O<sub>2</sub>. L'augmentation totale de TCO<sub>2</sub> peut donc être formulée de la façon suivante:

$$C^{bio} = 0,5 \Delta AT - (C/O_2 + 0,5 N/O_2) \cdot \Delta O_2 \dots (18)$$

$$\text{Avec: } \Delta AT = AT - AT^0 \text{ et } \Delta O_2 = O_2^o - O_2^{mes} = UAO \dots (19) \text{ et } (20)$$

Où, C<sup>bio</sup> : carbone produit par l'activité biologique ; AT<sup>mes</sup> et AT<sup>0</sup> correspondent, respectivement, à l'alcalinité mesurée et à l'alcalinité préformée ; O<sub>2</sub><sup>mes</sup> et O<sub>2</sub><sup>o</sup> : représentent l'oxygène dissous mesuré et l'oxygène dissous préformé, respectivement ; C/O<sub>2</sub> et N/O<sub>2</sub> : rapports molaires.

### 2.2.3.1.2 Estimation du carbone préformé préindustriel

Le carbone préformé préindustriel (C<sup>0,PI</sup>), qui désigne la concentration de TCO<sub>2</sub> en équilibre avec l'atmosphère préindustrielle, est déterminé par calcul en fonction de la température, de la salinité et de l'alcalinité des eaux en contact avec l'atmosphère préindustrielle. Cela est réalisé en considérant une pression partielle du CO<sub>2</sub> préindustrielle de 280ppm et une alcalinité préformée constante déduite par régression multiparamétrique fonction des données de surface (0-150m) des traceurs conservatifs (salinité et/ou température) des quatre campagnes utilisées.

Le calcul du C<sup>0,PI</sup> est effectué à l'aide d'un programme Fortran, développé par l'équipe de recherche du Laboratoire de Conservation et de Valorisation des Ressources Marines (CVRM) sous la direction du Pr. Louanchi. Ce programme se base, pour le calcul des constantes d'équilibre K<sub>1</sub> et K<sub>2</sub>, sur les recommandations de la dernière version du handbook de Dickson (Handbook, 2008), soit sur les polynômes de Mehrbach (1973), modifiés par Lueker et al. (2000), en utilisant l'échelle totale du pH. Ce programme de calcul est basé sur des itérations multiples ayant pour but d'arriver à une convergence et à une cohérence de tous les paramètres du système des carbonates.

### 2.2.3.1.3 Normalisation des données

La normalisation des données n'a pas été jugée nécessaire du fait de l'utilisation d'une climatologie méditerranéenne commune pour le calcul du carbone anthropique des deux années de référence ; 2000 et 2010. En effet, les estimations d'alcalinité totale et de carbone inorganique total sont obtenues par régressions multiparamétriques fonction de la salinité, de la température potentielle et de l'UAO de la climatologie reconstituée à partir de 50ans de données.

### 2.2.3.2 Méthode des séries temporelles

#### 2.2.3.2.1 Principe

Cette méthode qui paraît très prometteuse pour l'estimation du carbone anthropique en Méditerranée consiste à effectuer une soustraction directe de la concentration du  $\text{TCO}_2$  entre deux périodes de temps. La différence devrait représenter le carbone anthropique piégé durant cette période. Peng et al. (1998) sont les premiers à avoir utilisé cette méthode.

$$C^{ant} = \text{TCO}_2^{\text{préind}} - \text{TCO}_2^{\text{année de référence}} \dots (21)$$

Où :  $\text{TCO}_2^{\text{préind}}$  est le carbone inorganique total préindustriel qui correspond au  $\text{TCO}_2^{0,PI} + C^{\text{bio}}$  ; Le  $\text{TCO}_2^{\text{année de référence}}$  est le carbone inorganique total de l'année de référence considérée.

#### 2.2.3.2.2 Régressions linéaires multiparamétriques

La méthode des séries temporelles utilise les mesures de  $\text{TCO}_2$  effectuées à un certain point dans le temps pour développer des équations prédictives basées sur la régression linéaire multiple du  $\text{TCO}_2$  observé et des paramètres mesurés simultanément ( $\theta$ , S,  $\text{O}_2$ , AT, PO). Goyet et Davis (1997) ont démontré qu'en dessous de la couche de mélange (MLD : Mixed Layer Depth : 300m), le  $\text{TCO}_2$  pouvait être décrit en utilisant la relation :  $\text{TCO}_2 = a + b\theta + c \text{UAO} + dS$ .

Ces relations multiparamétriques empiriques ont démontrées leur efficacité pour les grandes échelles spatiales. De plus, leur utilisation réduit les effets compliqués de la variabilité naturelle dans la détermination des tendances temporelles (e.g. Wallace, 1995).

En effet, cette technique de régression a déjà été appliquée pour la Méditerranée, par Touratier et Goyet (2009) pour les données du point DYFAMED, Louanchi et al. (2009) pour les données de M51/2 puis par Touratier et Goyet (2011). Ces derniers, étendent cette approche à toute la Méditerranée en utilisant les données de DYFAMED combinées à celles de M51/2.

L'utilisation Apparente d'Oxygène (UAO) a été calculée en utilisant la solubilité calculée par la formule de Benson et Krause (1984) (Annexe 6). Le traceur conservatif PO est calculé selon Broecker (1974) en prenant en considération les rapports molaires de la reminéralisation de la matière organique tels qu'exprimés par Anderson et Sarmiento (1994):  $\text{PO} = \text{O}_2 + 170 \text{PO}_4$ .

Ces régressions multiparamétriques ont été effectuées en considérant d'abord la Méditerranée dans son ensemble puis en séparant entre les données des deux bassins Est et Ouest. Ceci a été appliqué d'une part sur les données regroupées de DYFAMED (1998-2000) et de METEOR 51/2 (2001) afin d'obtenir une moyenne de l'année 2000 et d'une autre part, sur les données de BOUM (2008) et METEOR 84/3 (2011) afin d'obtenir une moyenne de l'année 2010.

Pour l'année 2000 et pour ne pas que les résultats de régression soit trop influencés par les mesures du point DYFAMED, qui représentent la majeure partie des données récoltées, seulement quatre points de l'année 1999, un point pour chaque saison de l'année, sont retenus et associés avec les données de M51/2 pour effectuer la régression.

Une association des données de surface (0-150m) des quatre campagnes est effectuée par la suite afin d'obtenir une régression générale de l'alcalinité préformée en surface ( $AT^{\circ}$ ) fonction de la salinité et/ou de la température potentielle. Cela est nécessaire du moment où l' $AT$  est supposée constante depuis l'ère préindustriel. A partir de cette alcalinité, et en supposant un  $pCO_2$  préindustriel constant de 280ppm, le calcul du  $TCO_2$  préindustriel est rendu possible.

Dans ce contexte, Lee et al. (2006) ont proposé des relations globales pour l'estimation de l' $AT$  à partir de la salinité et de la température sur des données d'eau de surface de l'océan global. Cette étude prouve que la température peut expliquer une partie de la variabilité de l' $AT$ .

De plus, plusieurs autres études ont montrées que l' $AT$  est corrélée linéairement avec la salinité dans la mer Méditerranée, ceci s'applique soit à une région spécifique, soit seulement à la couche de surface (Copin-Montégut, 1993; Copin-Montégut et Bégovic, 2002; Schneider et al., 2007 ; Touratier et Goyet, 2009).

Les équations obtenues par régression sont ensuite appliquées à la climatologie de la Méditerranée déduite à partir des données MEDAR/MEDATLASII, afin d'estimer le carbone inorganique total des années 2000 et 2010. La différence entre le  $TCO_2$  calculé pour ces deux années correspond à l'augmentation du  $CO_2$  durant cette période ( $C^{ant}$ ).

### 2.2.3.2.3 Hypothèses

- La pression partielle du  $CO_2$  préindustriel est restée constante dans le temps et dans l'espace durant la période préindustrielle ( $pCO_2=280ppm$ ) ;
- L'alcalinité totale ( $AT$ ) est restée constante depuis la période préindustrielle ;
- Les rapports stœchiométriques sont considérés constants ;
- La Méditerranée est à l'état stationnaire : la circulation générale des masses d'eau n'a pas changée sur les 250 dernières années.

### 2.2.3.3 Méthode de Chen et Millero ( $C^0$ )

#### 2.2.3.3.1 Principe

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

$$C^{ant} = TCO_2 - C^{bio} - C^{0,PI} \dots (22)$$

Où :  $C^{0,PI}$  est le carbone préformé préindustriel,  $C^{bio}$  : est le  $TCO_2$  généré in-situ par les processus biologiques (contribution biologique),  $TCO_2$  :  $TCO_2$  mesuré,  $C^{ant}$  : carbone anthropique.

#### 2.2.3.3.2 Hypothèses

- Les rapports stœchiométriques sont considérées valides partout dans l'océan ;
- Les effets compliqués du mixing et de la lente migration diffusive verticale du  $CO_2$  des eaux de surface ont été négligées ;
- 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 ;
- On considère que pendant l'ère préindustrielle le carbone préformé est resté relativement constant dans l'espace et dans le temps.

### 2.2.3.4 Méthode de Gruber ( $\Delta C^*$ )

#### 2.2.3.4.1 Principe

Cette méthode de back-calculation emploie un traceur semi-conservatif  $\Delta C^*$  qui sans l'invasion de carbone anthropique serait constant le long d'une surface isopycnale si on considère que le transport isopycnal prévaut sur le mélange diapycnal :

$$\Delta C^* = TCO_2 - C^{bio} - C^{eq(280)} \dots (23)$$

$\Delta C^*$  représente la différence de carbone préformé entre le moment de la formation des eaux ( $C^{0,t} = TCO_2 - C^{bio}$ ) et l'ère préindustrielle dans le cas où l'océan est en équilibre avec l'atmosphère ( $C^{eq(280)}$ ). Ce traceur porte en lui deux informations : l'accumulation de carbone anthropique et le déséquilibre air-mer de  $CO_2$  ( $\Delta C^* = C^{ant} + \Delta C^{dis}$ ), d'où (Fig. 14):

$$C^{ant} = TCO_2 - C^{bio} - C^{eq(280)} - \Delta C^{dis} \dots (24)$$

Afin de déterminer le déséquilibre, on émet l'hypothèse selon laquelle le déséquilibre air-mer de  $CO_2$  est stable dans le temps, mais varie dans l'espace. C'est-à-dire que  $\Delta C^{dis}$  est considéré comme constant le long d'une surface isopycnale, mais varie d'une masse d'eau à une autre. Pour cette raison,  $\Delta C^{dis}$  est calculé le long de surfaces isopycnales, ce qui permet de s'affranchir en partie du problème de mélange des masses d'eau. Le  $\Delta C^{dis}$  est estimé de la façon suivante :

$$\Delta C^{dis} = C^{0,t} - C^{eq(t)} = \Delta C^*_t \dots (25)$$

$$\Delta C^{dis} = TCO_2 - C^{bio} - C^{eq(t)} \dots (26)$$

$C^{0,t}$  est le  $TCO_2$  préformé au moment de la formation des eaux au temps (t), déterminé par soustraction de la contribution biologique ( $C^{0,t} = TCO_2 - C^{bio}$ ) et  $C^{eq(t)}$  est le  $TCO_2$  en équilibre avec l'atmosphère au temps (t). Ce terme peut être calculé de la même manière que  $C^{eq(280)}$ , en fonction de la température, de la salinité et de l'alcalinité des eaux en surface pour une fugacité de  $CO_2$  notée  $fCO_2(t)$ . Si le temps (t) est connu à partir de l'âge des masses d'eau,  $fCO_2(t)$  peut être déterminée en se basant sur des enregistrements historiques de  $CO_2$  atmosphérique.

A partir des formules (23) et (26), le  $C^{ant}$  pourrait être estimé en se basant directement sur le  $TCO_2$  à l'équilibre de la façon suivante:

$$C^{ant} = C^{eq(t)} - C^{eq(280)} \dots (27)$$

Dans ce cas,  $C^{ant}$  dépend seulement de la température, de la salinité et de l'alcalinité des eaux en surface au temps (t) ainsi que de l'âge des masses d'eau déterminé en utilisant des mesures de traceurs transitoires comme les CFCs. Néanmoins, Gruber et al. (1996) privilégie l'utilisation d'une moyenne du déséquilibre le long de chaque surface isopycnale.

Trois méthodes de calcul du déséquilibre sont possibles, selon le degré de contamination des eaux en carbone anthropique. Le choix de la méthode dépend donc de l'échelle de temps de la ventilation des surfaces isopycnales (Gruber et al., 1996).

Etant données les caractéristiques de la Méditerranée (temps de résidence relativement court=100ans), le  $\Delta C^{dis}$  est déterminé en calculant le déséquilibre moyen le long des surfaces isopycnales identifiées dans la partie « étude hydrologique » et ce en supposant que toute la Méditerranée est contaminée par le carbone anthropique.

Gruber (1998) a apporté une modification à l'approche développée par Gruber et al. (1996) en considérant le mixing des différentes masses d'eau sur les surfaces isopycnales : Le déséquilibre total air-mer représente alors le mixing des différents déséquilibres air-mer des « n » eaux types :

$$\Delta C_{ant} = \Delta C^* - \sum_{i=1}^n f^i \times \Delta C_{dis}^i(\sigma) \dots (28)$$

Avec :  $f^i$  représente les contributions relatives des différentes masses d'eau ( $\sum f^i=1$ ). La contribution au déséquilibre des différentes masses d'eau est déterminée à partir d'un modèle de mélange et de traceurs conservatifs (e.g. S, T,  $PO_4^*$ , ect.).

Cette amélioration apportée par Gruber (1998) n'a pas été testée dans ce mémoire en raison de la complexité des mélanges des eaux méditerranéennes et de la difficulté d'identification des eaux sources.

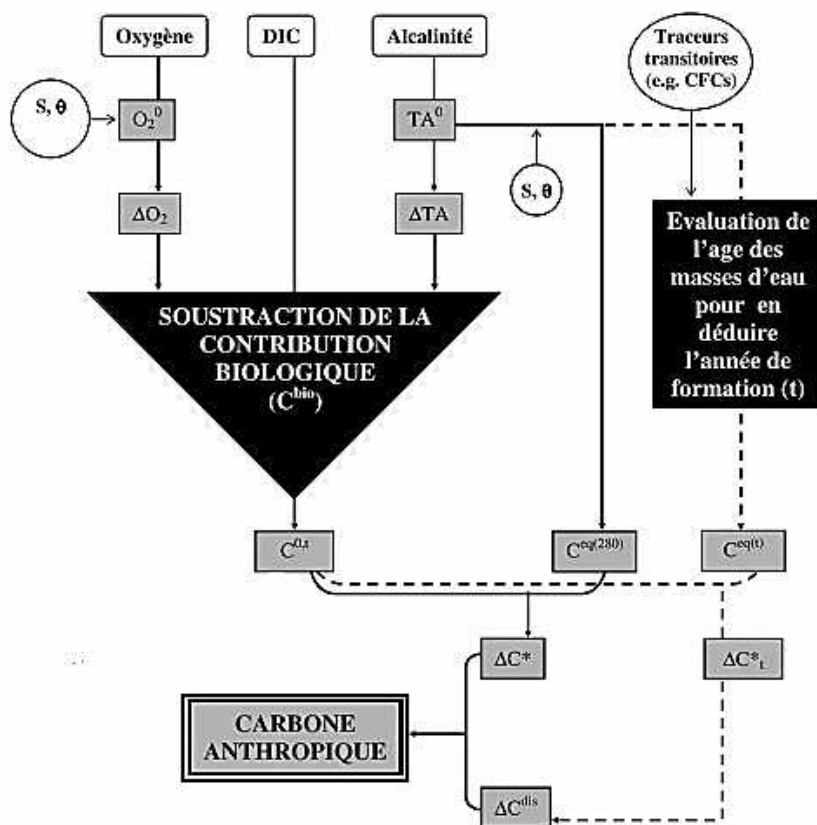


Figure 14: Schéma conceptuel de la méthode  $\Delta C^*$ . Lo Monaco (2006), modifié

### 2.2.3.4.2 Hypothèses

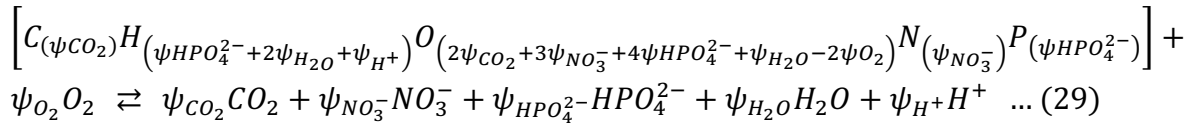
- Le cycle naturel du carbone été à l'état stationnaire avant l'apparition du carbone anthropique ;
- Les rapports stœchiométriques sont constants dans le temps;
- Le transport d'eau se fait majoritairement le long des surfaces isopycnales (même densité) ;
- L'océan est à l'état d'équilibre.
- Le déséquilibre air-mer est resté relativement constant au niveau d'une zone de résurgence d'une surface isopycnale particulière.

### 2.2.3.5 Méthode de Touratier et Goyet (TrOCA)

#### 2.2.3.5.1 Principe

Touratier et Goyet développent, en 2004, un **T**raceur combinant **O**xygène, **C**arbone et **A**lcalinité total (TrOCA). 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 (Fig. 15).

TrOCA se base sur les rapports stoechiométriques. En utilisant une notation symbolique ( $\psi_x$ ) pour les coefficients de l'équation d'oxydation de la matière organique, l'équation 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:

$$TrOCA = O_2 + a \left( TCO_2 - \frac{1}{2}AT \right) \dots (30)$$

$$\text{Avec } a = \frac{\psi_{O_2}}{\psi_{CO_2} + \frac{1}{2}(\psi_{H^+} - \psi_{HPO_4^{2-}})} \dots (31)$$

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

$$TrOCA^0 = O_2^0 + a \left( TCO_2^0 - \frac{1}{2}AT^0 \right) \dots (32)$$

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

$$C_{Ant}^{TrOCA} = \frac{TrOCA - TrOCA^0}{a} \dots (33)$$

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 ( $\theta$ ). 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  $\theta$  et l'AT :

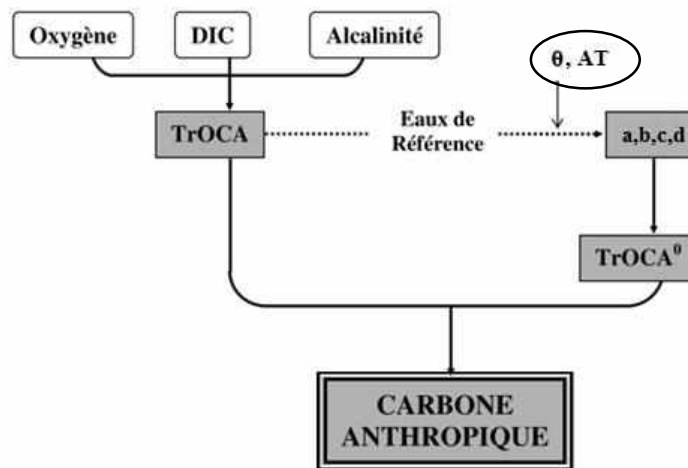
$$TrOCA^0 = e^{(b+c\theta+\frac{d}{AT^2})} \dots (34)$$

$$D'où : C_{Ant}^{TrOCA} = \frac{O_2+a[TCO_2-\frac{1}{2}AT]-e^{(b+c\theta-\frac{d}{AT^2})}}{a} \dots (35)$$

TrOCA<sup>0</sup> 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 est la suivante (Touratier et al., 2007):

$$C_{Ant}^{TrOCA} = \frac{O_2+1,279[TCO_2-\frac{1}{2}AT]-e^{(7,511-(1,087 \times 10^{-2})\theta-\frac{7,81 \times 10^5}{AT^2})}}{1,279} \dots (36)$$

Dans la suite de ce mémoire, une variante de la méthode TrOCA est également testée (TrOCA modifiée). Cette dernière se base sur une paramétrisation plus adaptée à la Méditerranée et ce en utilisant les équations n°30 et 32 (voir partie paramétrisation).



**Figure 15:** Schéma conceptuel de la méthode TrOCA. Lo Monaco (2006), modifié

### 2.2.3.5.2 Hypothèses

- 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.

### 2.2.3.6 Estimation de l'erreur associée au calcul du C<sup>ant</sup>

Une estimation de l'erreur associée à l'utilisation des régressions est effectuée en comparant entre les valeurs mesurées de TCO<sub>2</sub> et les valeurs calculées à partir des données physicochimiques (θ, S, UAO). Une évaluation de l'erreur associée à l'AT est aussi réalisée de la même manière.

La magnitude de cette erreur est un paramètre très important. En effet, l'erreur doit être inférieure à l'ordre de grandeur du signal du carbone anthropique piégé par la Méditerranée pour pouvoir estimer ce dernier.

## 2.3 Etude hydrologique

Avant de procéder au calcul du carbone anthropique, une étude hydrologique à partir des données des quatre campagnes s'avère indispensable afin de mieux caractériser les conditions physico-chimiques spécifiques à la Méditerranée et de calculer les paramètres nécessaires à l'application de la méthode de Gruber (âge des masses d'eau et déséquilibre moyen,  $\Delta C^{\text{dis}}$ ).

### 2.3.1 Traitements des données brutes

Des « tests-qualité » sont appliqués aux données des quatre campagnes utilisés. Ces tests ont été réalisés à l'aide des diagrammes AT-S, AT-T, TCO<sub>2</sub>-S et TCO<sub>2</sub>-T. A la suite de ces derniers, les points suspects ont été écartés.

Une calibration des données d'oxygène dissous de la campagne METEOR M84/3 a aussi été effectuée pour corriger les concentrations obtenues par la sonde CTD en fonction des valeurs mesurées par la méthode Winkler. Pour plus de précautions, les points suspects ont été écartés.

### 2.3.2 Détermination des masses d'eau

Les différentes masses d'eau sont typiquement identifiées en utilisant deux traceurs conservatifs (température potentielle et salinité) par l'analyse des diagrammes  $\theta$ -S. Les diagrammes d'oxygène et d'AT en fonction des traceurs hydrologiques ( $\theta$ , S) ainsi que la littérature existante sur les masses d'eau méditerranéennes ont également servi à cette identification. Par la suite, pour chaque eau-type, est attribuée une gamme de profondeur, de salinité, de température, de densité et d'âge.

Cette classification s'est effectuée selon deux critères principaux :

- Séparation horizontale entre les deux bassins de la Méditerranée (oriental et occidental). Cette classification peut être étendue à l'échelle du sous bassin pour plus de précision ;
- Séparation verticale de la colonne d'eau (eaux de surface : 0-150m, eaux intermédiaires : 150-800m et eaux profondes : supérieures à 800m).

### 2.3.3 Calcul de l'âge des masses d'eau

Afin de déterminer l'âge des masses d'eau, il est possible d'utiliser n'importe quel traceur ou combinaison de traceurs qui contiennent l'information de l'âge de l'eau. Selon les données disponibles dans les deux campagnes M51/2 et M84/3, différentes méthodes de datation peuvent être appliquées : T/He, CFCs (Annexe 7).

Dans ce mémoire, trois techniques différentes de datation sont testées, à savoir : He/T, pCFC-12 et pSF<sub>6</sub>. En se basant sur la cohérence des résultats obtenus et à des fins d'inter-comparabilité entre les âges des deux périodes de temps, les âges retenus sont ceux calculés par la méthode des pressions partielles des CFC-12.

En outre, d'après Watanabe et al. (2003), les techniques utilisant la pression partielle des CFC-12 et SF<sub>6</sub> sont des outils suffisamment puissants pour obtenir l'âge d'une masse d'eau durant les trente dernières années.

### 2.3.4 Détermination des rapports molaires

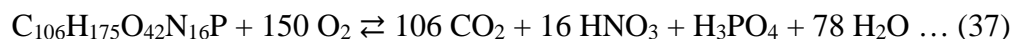
A partir des données de sels nutritifs, d'oxygène dissous et de TCO<sub>2</sub> des campagnes BOUM et M84/3, les rapports molaires de la Méditerranée durant l'été 2008 et le printemps 2011 sont calculés (N/P, Si/P, C/O<sub>2</sub> et N/O<sub>2</sub>) et leurs valeurs discutées. Néanmoins, ces rapports ne sont considérés qu'à titre indicatif en raison de l'éventuel signal anthropique qu'ils contiennent.

Les rapports molaires utilisés pour le calcul de la contribution biologique varient selon l'auteur. 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 (Takahashi et al., 1985; Minster et Boulahdid, 1987; Boulahdid et Minster, 1989; Anderson et Sarmiento, 1994 ; Körtzinger et al., 2001).

Dans la suite de ce mémoire, c'est les rapports d'Anderson (1995) qui sont sélectionnés. Ce choix est motivé par le fait qu'Anderson se base sur la composition de la matière organique qui compose le phytoplancton pour l'estimation des rapports molaires (comme c'est le cas de Redfield et al., 1963) alors que la plupart des autres auteurs les estiment à partir de bases de données collectées durant des campagnes océanographiques. Ces travaux intègrent la composante anthropique des éléments N et P qui n'est pas le résultat de la reminéralisation ou de la respiration du phytoplancton. Sachant que le calcul du carbone anthropique se base sur l'estimation de la reminéralisation de la matière organique d'une masse d'eau afin de quantifier la production biologique du CO<sub>2</sub>, l'approche d'Anderson (1995) paraît donc plus juste d'un point de vue biogéochimique.

Selon Anderson (1995), la composition de la matière phytoplanctonique proposée par Redfield et al. (1963), C<sub>106</sub>H<sub>263</sub>O<sub>110</sub>N<sub>16</sub>P, surestime la composante en Oxygène et en hydrogène du phytoplancton. Les rapports stœchiométriques corrigés sont de l'ordre de C<sub>106</sub>H<sub>175±11</sub>O<sub>42±16</sub>N<sub>16</sub>P, ce qui correspond à la réaction chimique suivante:



## 2.4 Etude de sensibilité

Des études de sensibilité ont été effectuées pour les cinq méthodes directes d'estimation du carbone anthropique (soustraction directe, C<sup>o</sup>, ΔC\*, TrOCA originale et TrOCA modifiée) afin de tester la réponse de ces dernières à des paramétrisations différentes. Ces tests ont compris l'étude de :

- L'effet du choix de l'alcalinité et du carbone inorganique total préformés: Cet effet a été évalué en utilisant, d'abord, les équations de régression obtenues en considérant chaque bassin séparément (occidental et oriental), puis en comparant ces résultats avec ceux obtenus en considérant l'équation de régression basée sur les données de tout le bassin méditerranéen.

- L'effet du choix des rapports stœchiométriques : Les rapports de Körtzinger et al. (2001), qui correspondent aux valeurs revisitées des ratios 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.
- L'effet du choix de l'oxygène préformé : L'hypothèse d'un équilibre air-mer en oxygène est discutée en calculant le carbone anthropique avec une sursaturation en oxygène de 5%. La formation d'eau profonde se fait généralement dans des conditions favorisant une sursaturation en oxygène sous l'effet combiné de la photosynthèse, de la pompe de solubilité et de la pompe physique (basses température, agitation des eaux).

## 2.5 Etude de l'acidification de la Méditerranée

Afin d'évaluer le taux d'acidification de la Méditerranée depuis la période préindustrielle jusqu'à l'année de référence 2010, un programme Fortran a été développé, par l'équipe de recherche du Laboratoire de Conservation et de Valorisation des Ressources Marines (CVRM), pour le calcul du pH et du  $pCO_2$  à partir des données de  $TCO_2$  et d'AT. Ce programme se base, pour le calcul des constantes d'équilibre  $K_1$  et  $K_2$ , sur les recommandations de la dernière version du Handbook de Dickson (Handbook, 2008), soit sur les polynômes de Mehrbach (1973), modifiés par Lueker et al. (2000), en utilisant l'échelle totale du pH. Ce programme de calcul est basé sur des itérations multiples ayant pour but d'arriver à une convergence et à une cohérence de tous les paramètres du système des carbonates. Ces régressions ne sont pas valables pour les salinités inférieures à 30.

## 2.6 Le Flux de $CO_2$ à l'interface air-mer

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

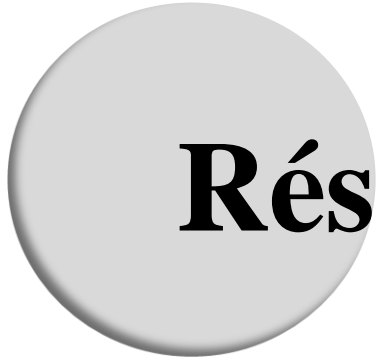
$$FCO_2 = 0,24 k \alpha (fCO_2_{oc\acute{e}an} - fCO_2_{atm}) \dots (38)$$

Où, k: La vitesse de transfert du gaz à l'interface air-mer. Selon Wanninkhof (1992) :  $k = 0,31.V^2.(Sc/660)^{-0.5}$  avec Sc, le nombre de Schimdt pour le  $CO_2$  à la température de l'eau ( $Sc = 2073,1 - 125,62 T + 3,6276 T^2 - 0,043219 T^3$ ) et 660 le nombre de Schimdt à 20°C ;

V : vitesse du vent en (m/s). Un vent moyen de 2,5m/s a été considéré pour la Méditerranée;

$\alpha$  : La solubilité du  $CO_2$  dans l'océan, donnée par l'équation de Weiss (1970) (Annexe 6) ;

$fCO_2_{oc\acute{e}an}$  et  $fCO_2_{atm}$  représentent respectivement, la fugacité du  $CO_2$  dans l'océan et dans l'atmosphère en  $\mu mol/l$ .



**Résultats**

**&**

**Discussions**

### 3 RESULTATS ET DISCUSSIONS

Dans cette partie, les résultats de l'étude hydrologique sont présentés et discutés brièvement. Les méthodes directes d'estimation du  $C^{ant}$  sont aussi évaluées en s'attardant sur les hypothèses sur lesquelles ces dernières sont fondées et les incertitudes qui y sont associées. Pour finir, les résultats de l'état d'acidification de la Méditerranée ainsi que des flux de  $CO_2$  à l'interface air-mer sont exposés.

#### 3.1 Etude hydrologique

##### 3.1.1 Détermination des masses d'eau

Notre premier objectif est de décrire la distribution des principales masses d'eau de la Méditerranée afin de comprendre l'hydrologie de cette mer et son évolution à travers le temps (entre 2001 et 2011).

En se référant aux diagrammes  $\theta$ -S (Fig.16, Annexe 8) ainsi qu'aux sections de distribution de la température et de la salinité (renvoyé en Annexe 9), le système à trois couches qui caractérise la Méditerranée est nettement visible (couche de surface, intermédiaire et de fond). Les eaux-type identifiées pour le bassin oriental sont : l'AW, LSW, LIW, EMDW, AeDW, CDW, ADW et ASW. Le bassin occidental est constitué a priori des AW, LIW, WIW, WMDW et TDW.

Les eaux de surface du bassin Ouest (0-150m) sont marquées par la présence exclusive de l'AW (ou MAW) avec ses basses salinités (de 37,1 au niveau du détroit de Gibraltar à 37,5 à l'est du bassin), signature de son origine atlantique. A travers son cheminement d'ouest en est, l'AW gagne à la fois en salinité et en température. Ceci est la conséquence directe de la balance négative « précipitation-évaporation » et de l'augmentation de la température de surface de cette mer. Au niveau du bassin Levantin, l'AW est recouverte par une couche d'eau plus superficielle, plus chaude et plus saline ( $\theta > 18^\circ C$ ,  $S > 39$ ), les LSW. De l'ASW est aussi détectée au niveau d'une seule station, à la sortie de l'Adriatique. Elle présente des températures et salinités très faibles ( $13^\circ C$  et 38,3 respectivement).

La couche intermédiaire est dominée par l'écoulement vers l'ouest des LIW dont le noyau est à une salinité de 39,1 dans l'est du bassin Levantin entre 150 et 200m de profondeur. Ces eaux qui présentent des températures de  $14^\circ C$  à  $17^\circ C$ , pénètrent plus profondément en progressant vers l'ouest (400m) et entrent dans le bassin Ionien avec une salinité de 38,9. Les LIW sortent ensuite de ce bassin entre 300 et 800m de profondeur avec une salinité de 38,8 pour arriver à l'ouest du bassin occidental avec une salinité de 38,5. Des WIW sont aussi détectées dans le bassin Ouest.

Les eaux profondes du bassin oriental sont caractérisées par la progression des eaux relativement plus denses (plus chaudes et plus salines) originaires du bassin Egée (AeDW) à l'intérieur des eaux de l'EMDW d'origine adriatique qui sont plus froides et moins salines. En effet, le diagramme  $\theta$ -S démontre une inversion dans la température et la salinité pour les densités supérieures à  $29,2 kg/m^3$ . L'influence de ces eaux s'étend plus particulièrement dans l'est du levantin, en-dessous de 1 500m (Roether et al., 2003).

Une masse d'eau correspondant à l'ADW est détectée dans les couches de fond du sous bassin Adriatique (en dessous de 2000m) comme c'est démontré par le minimum de température ( $\theta < 13,4^{\circ}\text{C}$ ) et de salinité ( $S < 38,73$ ) et le maximum d'oxygène. Cette dernière étant la principale composante de l'EMDW.

Au niveau des stations de mesure dans la partie sud de la mer Egée, une autre eau-type se détache : la CDW avec des salinités entre 39 et 39,1 et des températures entre  $14^{\circ}\text{C}$  et  $14,5^{\circ}\text{C}$ .

Deux masses d'eau principales occupent les eaux profondes du bassin Ouest : les TDW et les WMDW, caractérisées par leurs températures très basses (de  $12,5^{\circ}\text{C}$  à  $13,5^{\circ}\text{C}$ ).

D'après Millot et al. (2006), les TDW résultent du mixing entre l'EOW (Eastern Overflow Water) et les WMDW. Les TDW sortent de la mer Tyrrhénienne par le canal de Sardaigne pour se propager, par la suite, sur de larges portions du bassin Algéro-provençal. Puisque la densité des TDW est légèrement inférieure à celle des WMDW, elles évoluent au-dessus de ces dernières. Or, nos constats sont plutôt en accord avec les conclusions de Fuda et al. (2002) qui attribuent aux TDW une autre source (le mélange entre les LIW et les WMDW). Cela permet de former une eau plus profonde que les WMDW qui peut plonger jusqu'à des profondeurs supérieures à 2 000m.

D'une manière générale, en comparant la distribution des masses d'eau des trois campagnes M51/2, BOUM et M84/3, nous remarquons la présence des mêmes eaux-type sur les trois périodes (2001, 2008 et 2011). Néanmoins, les TDW, présentes en 2008 et 2011, n'ont pas été détectées pour la campagne M51/2 (2001), probablement en raison du faible nombre de stations dans le bassin Ouest. De plus, le tracé des trajectoires suivies par chaque campagne permet l'identification de masses d'eau plus régionales ; La CDW (M51/2 et M84/3), la WIW (BOUM et M84/3) ainsi que l'ADW et ASW (M84/3).

A partir de l'analyse des diagrammes  $\theta$ -S et des sections de distribution de la température et de la salinité (Annexe 8, 9), les caractéristiques des différentes masses d'eau identifiées sont résumées dans le tableau ci-dessous (Tab.4):

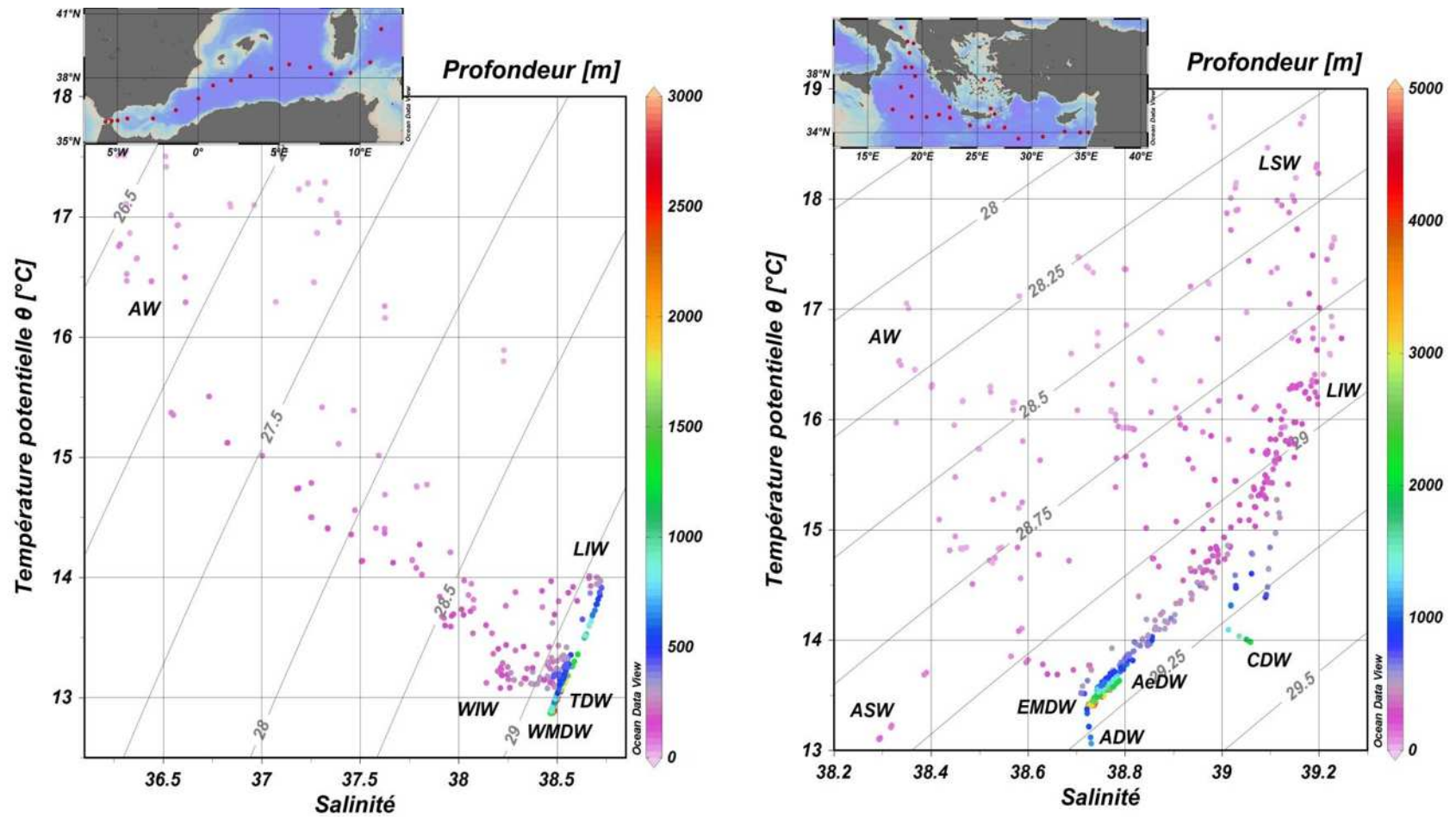


Figure 16: Diagramme  $\theta$ -S de la campagne M84/3 (2011). A gauche, le bassin occidental et à droite, le bassin oriental

**Tableau 4:** Caractéristiques des différentes masses d'eau identifiées pour les trois campagnes

		Masse d'eau	Gamme Profondeur (m)	Gamme Température $\theta$ (°C)	Gamme Salinité S (PSS-78)	Gamme Densité réduite $\sigma$ (kg.m <sup>-3</sup> )
<b>M51-2</b> (automne 2001)	<b>Bassin W</b>	Eaux de surface	0-150	14-23	37,1-38,45	25,5-28,9
		Eaux intermédiaires	150-1200	13-14,47	38,5-38,75	28,9-29,15
		Eaux profondes	1000-3000	12,8-13,2	38,4-38,6	29,15-29,2
	<b>Bassin E</b>	Eaux de surface	0-200	15-26	37,2-38,7	25,4-28,4
			0-120	17-26	39-39,5	26,3-27,7
		Eaux intermédiaires	100-900	13,7-17,9	38,75-39,1	28-29,2
		Eaux profondes	800-3800	13,3-13,7	38,7-38,75	29,2-29,35
			1500-4370	13,4-14,2	38,76-38,82	29,23-29,38
			800-1000	14-14,12	38,86-39	29,2-29,3
<b>BOUM</b> (été 2008)	<b>Bassin W</b>	Eaux de surface	0-150	14-25	37-38,25	25-28,5
		Eaux intermédiaires	100-200	13-13,3	38,1-38,45	28,5-29
			200-770	13-14,5	38,5-38,8	28,95-29,15
		Eaux profondes	750-1500	12,85-13,5	38,46-38,65	29,1-29,11
	1500-2800		12,85-12,90	38,47-38,48	29,11-29,125	
	<b>Bassin E</b>	Eaux de surface	0-200	15-27,5	37,25-38,75	24,5-28,75
			0-50	17,9-26	39,25-39,65	26-28,5
		Eaux intermédiaires	100-500	14-17,5	38,75-39,4	28,5-29,2
		Eaux profondes	500-3000	13,37-13,5	38,71-38,75	29,15-29,2
2000-3000			13,45-13,6	38,76-38,79	29,185-29,21	
<b>M84-3</b> (printemps 2011)	<b>Bassin W</b>	Eaux de surface	0-150	13,5-18	36,25-38,25	26-28,75
		Eaux intermédiaires	150-300	13-13,5	38-38,4	28,75-29
			200-800	13-14	38,5-38,75	29-29,1
			800-3000	12,88-13,5	38,47-38,6	29,1-29,12
		Eaux profondes	1700-3000	12,87-12,9	38,47-38,48	29,1-29,13
	Eaux de surface		0-150	14,5-17,5	38,3-38,75	28,1-28,9
		0-50	17-19	39-39,2	28,1-28,6	
		0-120	13-15	38,3-38,5	28,7-28,9	
	<b>Bassin E</b>	Eaux intermédiaires	100-500	13,7-16,5	39-39,25	28,8-29,15
		Eaux profondes	500-4000	13,25-13,6	38,72-38,8	29,1-29,21
			2000-3000	13,6-14,7	38,72-38,79	29,19-29,2
			800-1100	13-13,3	38,7-38,8	29,2-29,3

### 3.1.2 Distribution des paramètres physicochimiques

La distribution des principales propriétés physicochimiques de la climatologie reconstituée de la Méditerranée (T, S, UAO et sels nutritifs) sont discutées dans ce qui suit.

#### 3.1.2.1 Distribution de la température et de la salinité

La distribution de la salinité est en accord avec celle des principales masses d'eau caractéristiques de la Méditerranée, soit : l'AW dans les eaux de surface du bassin Ouest, les LIW qui prennent naissance dans le bassin levantin pour se propager vers l'ouest ainsi que les eaux profondes : WMDW et EMDW. L'effet de l'épisode de l'EMT (Eastern Mediterranean Transient), ce changement important dans la formation d'eau profonde dans le bassin oriental qui s'est déroulé à la fin des années 1980, n'est pas visible en raison de la moyenne sur 50 ans qui a été effectuée pour la réalisation de cette climatologie. En outre, une anomalie de salinité est remarquée au niveau des eaux profondes du détroit de Gibraltar où la salinité devrait être caractéristique de la Méditerranée (>38), vu qu'à ce niveau de profondeur, c'est les eaux méditerranéennes qui sortent vers l'Atlantique par un courant de flux égale aux flux entrant en surface (Fig.17).

La distribution de la température est caractérisée par une thermocline bien prononcée qui est plus profonde dans le bassin oriental. Cela se répercute également sur les eaux profondes qui sont plus chaudes et plus salées que celles du bassin Ouest. Ces différences reflètent les pré-conditionnements climatiques et hydrologiques de la masse d'eau avant sa plongée.

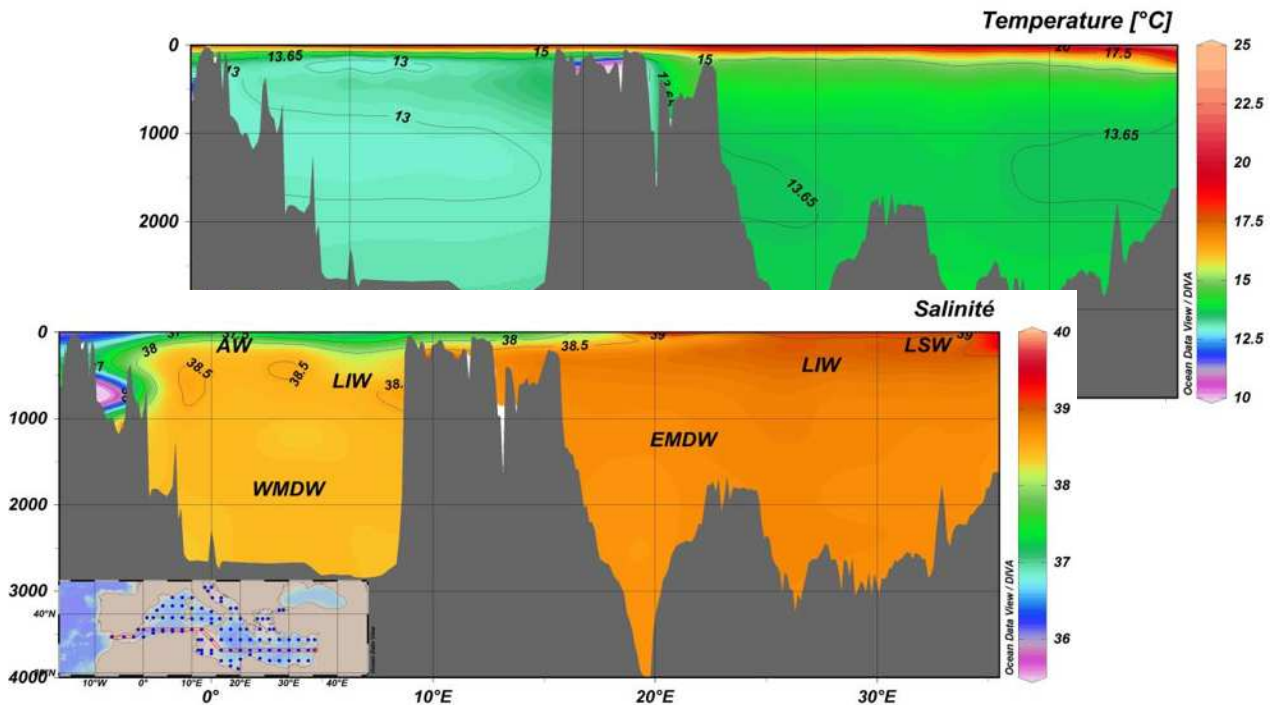


Figure 17: Distribution de la salinité et de la température sur une section est/ouest de la Méditerranée

### 3.1.2.2 Distribution de l'UAO et des sels nutritifs

La distribution de l'UAO sur une section transméditerranéenne est caractérisée par une sursaturation en oxygène pour les eaux de surface ( $-7\mu\text{mol/kg}$  en moyenne) en raison des processus de diffusion à travers l'interface air-mer, de l'introduction physique de l'oxygène sous l'effet des conditions météorologiques (vents) ainsi que de la production d'oxygène par la photosynthèse (Fig.18a).

En dessous de cette couche euphotique de mélange, une nette augmentation de l'UAO avec la profondeur est notée jusqu'à 2000m, probablement, sous l'effet combiné de la respiration et de la reminéralisation de la matière organique. Les eaux intermédiaires sont occupées par une couche qui présente un minimum d' $\text{O}_2$  dans le bassin occidental (entre 150 et 600m). Ces eaux très vieilles correspondent aux LIW qui plongent dans le bassin Levantin et qui évoluent vers le bassin Ouest en présentant des UAO maximales au niveau du bassin Algéro-provençal et du détroit de Gibraltar.

En dessous de 2000m, des eaux présentant des UAO relativement peu élevées correspondent aux eaux profondes nouvellement formées suite à la plongée d'eaux de surface riche en oxygène.

Néanmoins, les eaux profondes du bassin occidental semblent plus oxygénées que celles du bassin oriental. En effet, des valeurs plus élevées d'UAO sont retrouvées dans les eaux intermédiaires et profondes du bassin oriental. Ceci peut être expliqué par un renouvellement plus rapide des eaux du bassin occidental.

Les sels nutritifs (phosphates, silicates et nitrates) présentent une distribution conventionnelle, en accord avec celle de l'UAO, avec des concentrations plus importantes dans les eaux intermédiaires et profondes là où la reminéralisation de la matière organique est dominante avec une forte production de sels (eaux vieilles). Les eaux de surface présentent des concentrations très faibles, en raison de la dominance de l'activité photosynthétique qui nécessite la consommation de sels nutritifs pour les besoins de la production primaire (Fig.18b-d).

Un gradient oligotrophe d'ouest en est peut aussi être observé. Ce dernier est probablement attribué aux différentes sources autochtones de nutriments (du point de vue quantitatif et qualitatif) ainsi qu'aux propriétés hydrodynamiques spécifiques de chaque bassin (Alvarez et al., 2013).

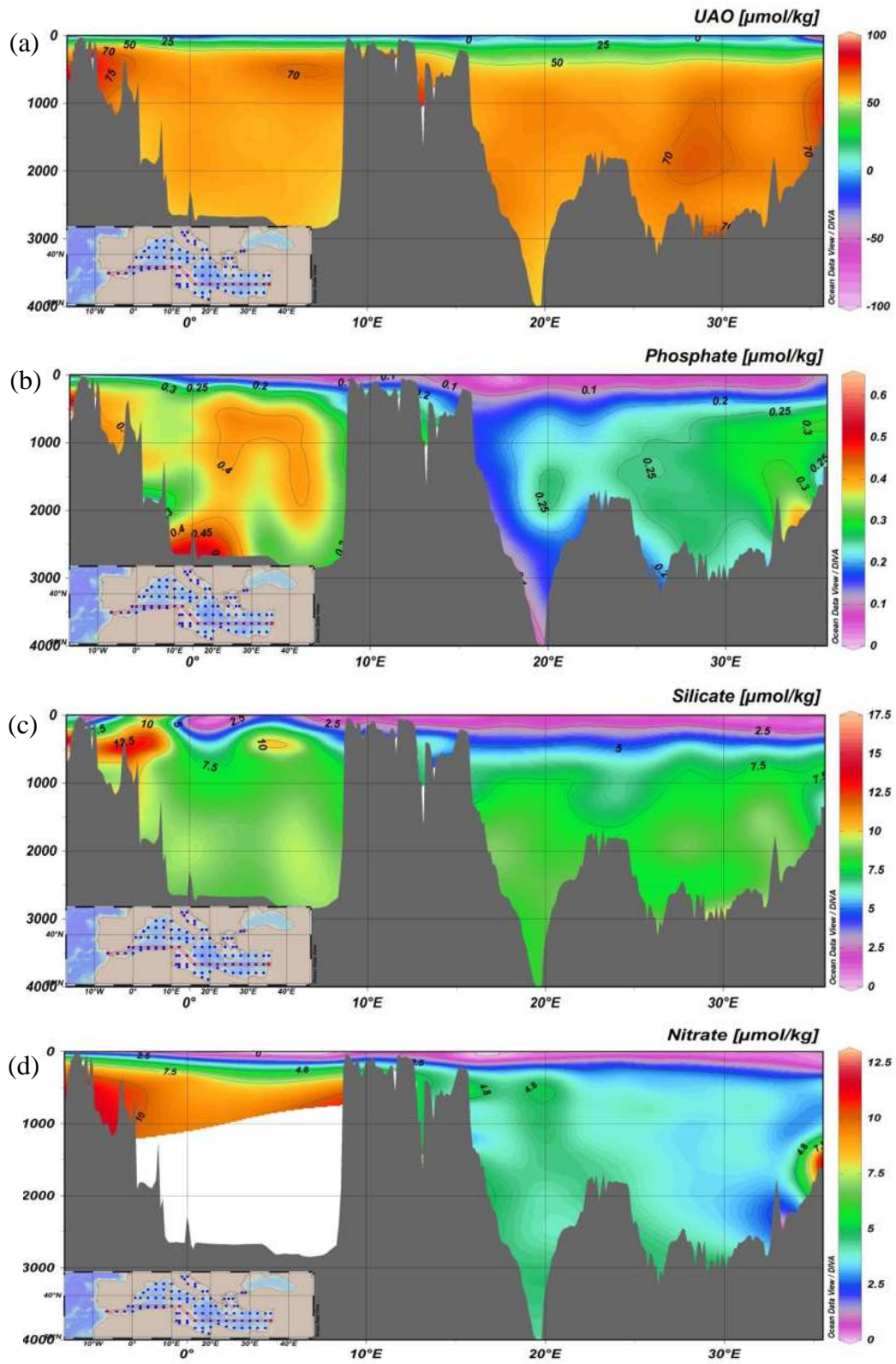


Figure 18: Distribution de l'UAO et des sels nutritifs sur une section est/ouest de la Méditerranée

### 3.1.3 Régressions linéaires multiparamétriques

Avant de développer les résultats des régressions linéaires, une étude des tendances de variation de l'AT et du TCO<sub>2</sub> fonction de la température, de la salinité et de l'UAO est présentée pour les années de référence 2000 (M51/2 et DYFAMED) et 2010 (BOUM et M84/3).

Les graphes n° 19 et 20 ont pour but d'expliquer l'utilisation des paramètres (Température, salinité et UAO) pour l'expression des valeurs de l'AT et du TCO<sub>2</sub>. En effet, la température et la salinité devraient expliquer les variations dues à la physique et l'UAO celles qui sont dues à la biologie.

D'une manière générale, l'AT présente une forte corrélation positive avec la salinité accompagnée d'une légère tendance à la baisse pour des températures élevées. La salinité explique, donc, pour une grande partie la variabilité de l'AT. Ceci est prouvé par le coefficient de corrélation qui est supérieur à (0,8). La température présente une moindre corrélation (voire pas de corrélation), néanmoins, elle pourrait expliquer une partie de la variabilité de l'alcalinité totale (Lee et al., 2006).

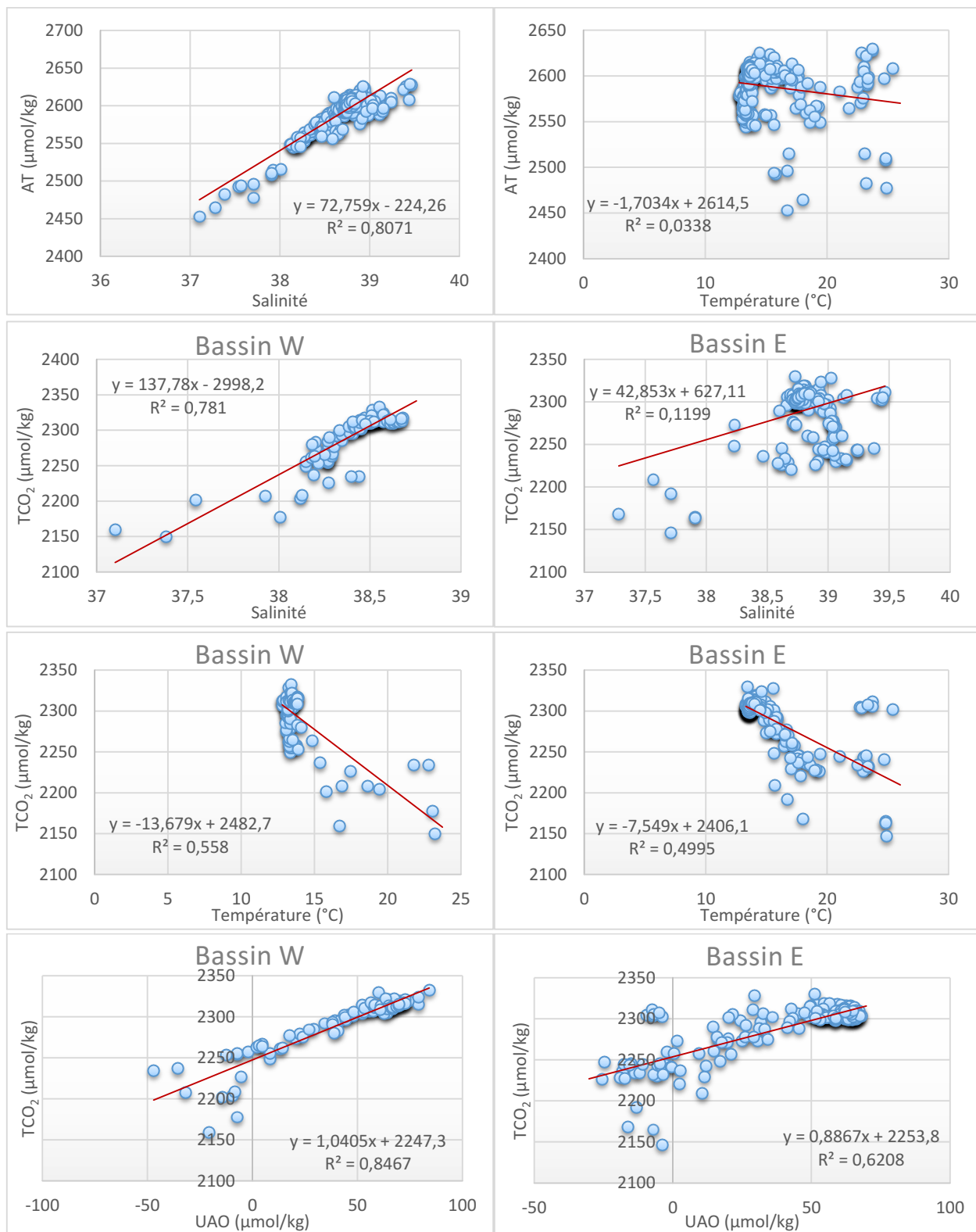
Le TCO<sub>2</sub> présente une corrélation positive avec la salinité et l'UAO et une corrélation négative avec la température. Avec des coefficients de corrélation supérieurs à (0,5) pour le bassin occidental, ces trois paramètres expliquent une grande partie de la variabilité naturelle du TCO<sub>2</sub>. Le bassin oriental présente une structure plus complexe et devrait être subdivisé en sous bassins afin de mieux comprendre la corrélation existante entre le TCO<sub>2</sub> et les paramètres testés.

Les résultats des régressions linéaires multiparamétriques testées pour le calcul du TCO<sub>2</sub> et de l'AT sont reportés en Annexe 10. Les régressions de TCO<sub>2</sub> retenues sont fonction de la salinité, de  $\theta$  et de l'UAO (S,  $\theta$ , UAO) puisque ces dernières présentent le coefficient de corrélation ( $r^2$ ) le plus important. Les régressions qui prennent en compte l'AT n'ont pas été retenues : l'alcalinité étant elle-même obtenue par régression, ceci induira automatiquement une erreur cumulée. De plus, si le coefficient de corrélation n'augmente pas significativement lors de l'ajout d'un autre paramètre à la régression, c'est la régression avec le minimum de paramètres qui est retenue. Cette décision est basée sur la difficulté d'acquisition de données océanographiques.

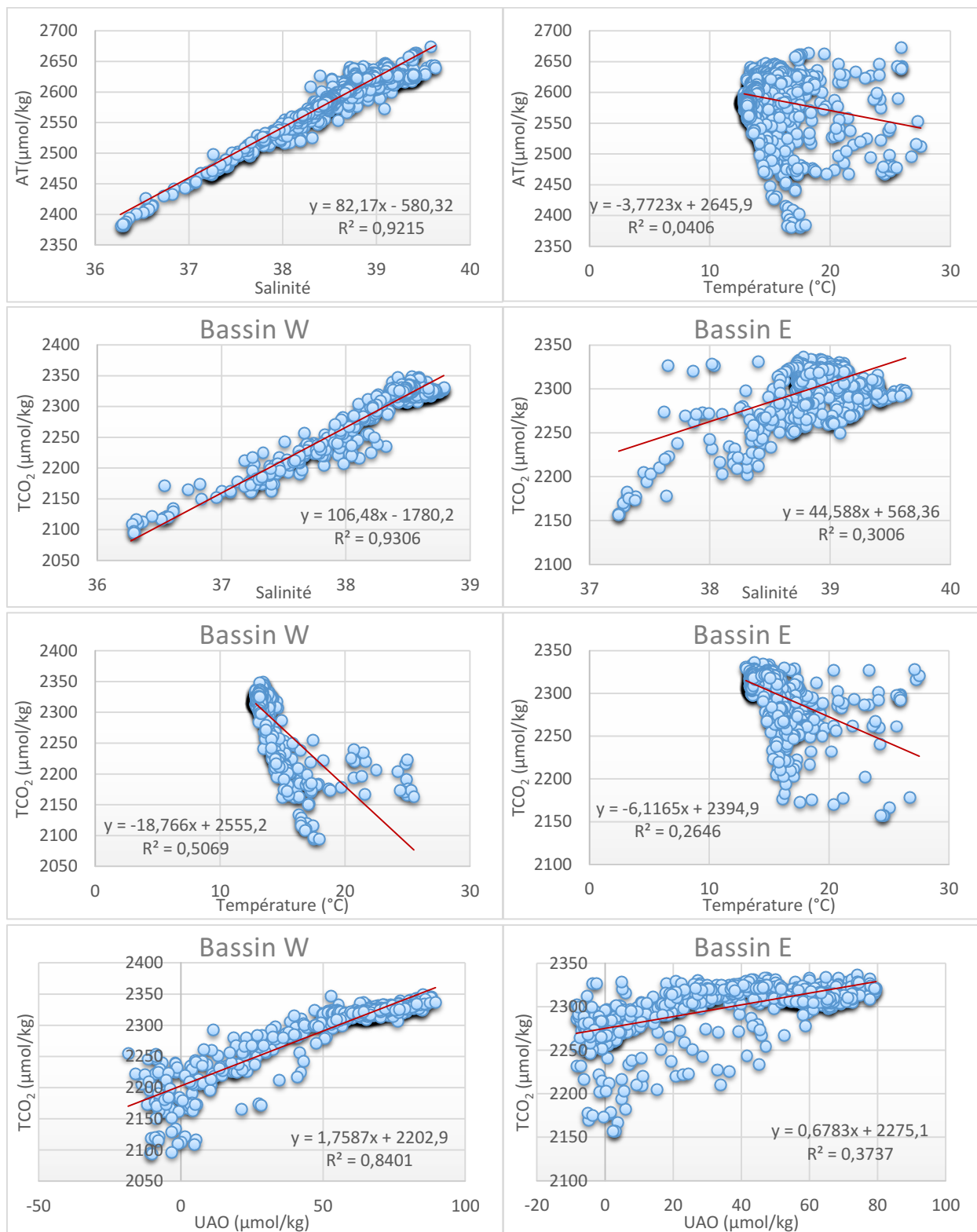
De même, les régressions de l'alcalinité totale retenues sont soit en fonction de la salinité si celles-ci offrent un coefficient de corrélation acceptable, soit en fonction des deux paramètres ; salinité et température potentielle.

La précision de l'estimation du TCO<sub>2</sub> calculé par régression est de l'ordre de **6,15  $\mu\text{mol/kg}$**  (~0,27%). Cette précision est légèrement supérieure à celle obtenue par Touratier et Goyet (2011) pour le TCO<sub>2</sub> en utilisant des régressions à partir des données DYFAMED et M51/2 (6,11  $\mu\text{mol/kg}$ ). En utilisant seulement les données de DYFAMED, Touratier et Goyet (2009) sont arrivés à une précision de 4,7  $\mu\text{mol/kg}$  pour les régressions.

L'alcalinité totale présente, quant-à-elle, une précision de **3,84  $\mu\text{mol/kg}$**  (~0,15%). Cette précision est meilleure que celle obtenue par Touratier et Goyet (2011) (6,08  $\mu\text{mol/kg}$ ) et Touratier et Goyet (2009) (4,5  $\mu\text{mol/kg}$ ).



**Figure 19:** Les tendances de corrélation de l'AT et du TCO<sub>2</sub> fonction de la température, salinité et UAO (Année 2000). E : Est, W : Ouest



**Figure 20:** Les tendances de corrélation de l'AT et du TCO<sub>2</sub> fonction de la température, salinité et UAO (Année 2010). E : Est, W : Ouest

Les équations de régressions multiparamétriques retenues sont résumées dans le tableau suivant:

**Tableau 5:** Régressions linéaires multiparamétriques utilisées (E : Est, W : Ouest)

		Equation	R <sup>2</sup>
2000	Bassin E	$TCO_2 = 54,340 S - 2,799 \theta + 0,680 UAO + 196,331 \pm 6,15$	0,802
		$AT = 75,663S - 3,69 \theta - 280,82 \pm 3,84$	0,895
	Bassin W	$TCO_2 = 64,751 S - 5,998 \theta + 0,481 UAO - 131,919 \pm 6,15$	0,964
		$AT = 91,659 S - 949,147 \pm 3,84$	0,955
	Bassin E+W	$TCO_2 = 39,902 S - 4,094 \theta + 0,615 UAO + 783,079 \pm 6,15$	0,816
		$AT = 77,491 S - 3,199 \theta - 359,730 \pm 3,84$	0,926
2010	Bassin E	$TCO_2 = 46,983 S - 2,03 \theta + 0,553 UAO + 486,077 \pm 6,15$	0,713
		$AT = 72,07 S - 4,175 \theta - 124,124 \pm 3,84$	0,871
	Bassin W	$TCO_2 = 71,284 S - 3,932 \theta + 0,521 UAO - 405,002 \pm 6,15$	0,979
		$AT = 92,69 S - 981,421 \pm 3,84$	0,988
	Bassin E+W	$TCO_2 = 50,477 S - 2,86 \theta + 0,713 UAO + 360,973 \pm 6,15$	0,874
		$AT = 81,788 S - 3,262 \theta - 516,972 \pm 3,84$	0,953
AT° 2000 et 2010	Bassin E	$AT^\circ = 74,555 S - 3,083 \theta - 242,767 \pm 3,84$	0,911
	Bassin W	$AT^\circ = 88,295 S - 817,594 \pm 3,84$	0,986

Pour le calcul du TCO<sub>2</sub> préindustriel, le programme de calcul du système des carbonates prend en considération l'alcalinité des phosphates et des silicates. L'alcalinité de l'ammonium est négligée, vue les concentrations très faibles de ce sel dans les eaux hauturières.

Afin de compléter les données manquantes de sels nutritifs (phosphates et silicates) de la climatologie de la Méditerranée, des régressions linéaires multiparamétriques ont été réalisées en combinant les données des deux campagnes BOUM et M84/3. Les régressions sont fonction de la température potentielle, de la salinité ainsi que de l'utilisation apparente d'oxygène afin de prendre en considération l'effet de la physique et de la biologie sur les concentrations de sels nutritifs.

Les coefficients de corrélation sont acceptables (entre 0,664 et 0,865) que ça soit pour la Méditerranée prise dans son ensemble que pour les bassins oriental et occidental pris séparément. Néanmoins, c'est les équations des bassins pris séparément qui sont retenues pour la suite de ce travail. Les équations obtenues sont reportées sur le tableau suivant (Tab.6):

**Tableau 6:** Equations des régressions linéaires multiparamétriques pour l'estimation des sels nutritifs (E : Est, W : Ouest)

BOUM + M84/3	Equation	R <sup>2</sup>
Bassin E+W	$SiO_3 = -0,119 \theta - 1,748.10^{-7} S + 0,086 UAO + 2,409$	0,729
	$PO_4 = -0,003 \theta - 0,05 S + 0,004 UAO + 1,967$	0,747
Bassin E	$SiO_3 = -0,021 \theta - 0,807 S + 0,1 UAO + 31,854$	0,804
	$PO_4 = -0,013 S + 0,003 UAO + 0,509$	0,865
Bassin W	$SiO_3 = -0,125 \theta + 1,265 S + 0,062 UAO - 44,881$	0,664
	$PO_4 = -0,005 \theta - 0,022 S + 0,005 UAO + 0,937$	0,813

### 3.1.3.1 Distribution de l'AT

La distribution de l'alcalinité totale calculée par régressions linéaires multiparamétriques est présentée sur les figures n°21 et 22. D'une manière générale et comme conséquence de son importante salinité, la Méditerranée présente des concentrations d'AT relativement élevées (~2600  $\mu\text{mol/kg}$ ) (Touratier et Goyet, 2011). Ces concentrations sont plus importantes dans les eaux intermédiaires et profondes en raison de la dissolution des carbonates de calcium.

L'influence des eaux atlantiques qui s'écoulent en surface est nettement visible dans le bassin Ouest avec une faible signature d'AT. La même tendance est constatée au niveau du nord du bassin Adriatique et de l'Égée. Ces faibles concentrations sont probablement expliquées par les faibles salinités rencontrées dans ces régions (eau atlantique, apports du Pô, de l'Évros, etc.).

Les eaux du bassin oriental présentent des valeurs relativement plus élevées que celles du bassin occidental et ce sur toute la colonne d'eau. En effet, le bassin oriental est caractérisé par une AT supérieure ou égale à 2600  $\mu\text{mol/kg}$  alors que le bassin Ouest présente une AT inférieure à 2600  $\mu\text{mol/kg}$ . Cette augmentation peut être expliquée par les fortes salinités enregistrées au niveau de ce bassin. En effet, la distribution de l'alcalinité dans l'océan ouvert, est principalement fonction de la salinité et des facteurs physiques qui régulent cette dernière: les mouvements des masses d'eau, le mélange, l'évaporation et les précipitations (Broecker et Peng, 1982). Par contre, les variations d'alcalinité à salinité constante sont essentiellement dues à des phénomènes biologiques. Près des embouchures de fleuves, elles peuvent être dues à des apports fluviaux.

D'après Schneider et al. (2007), les principaux inputs d'AT dans le système méditerranéen sont les rivières et la mer Noire alors que les outputs sont la sédimentation des carbonates de calcium et l'océan Atlantique.

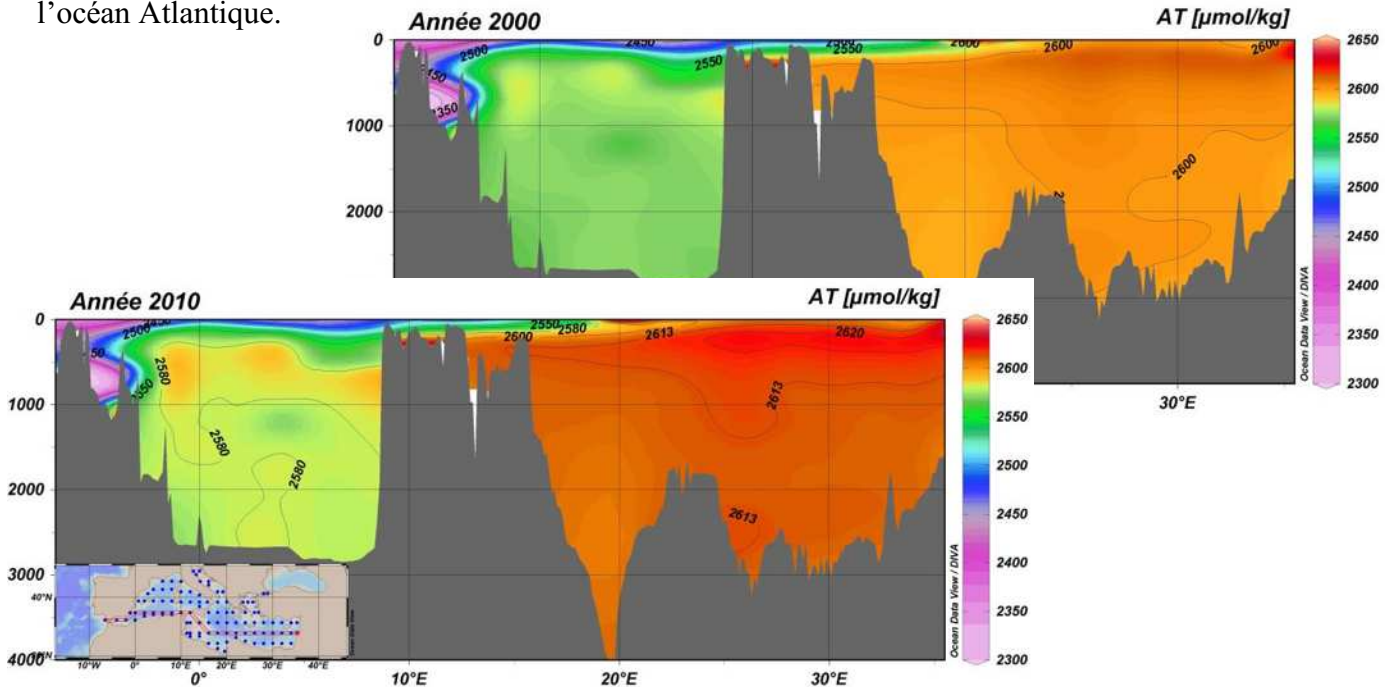
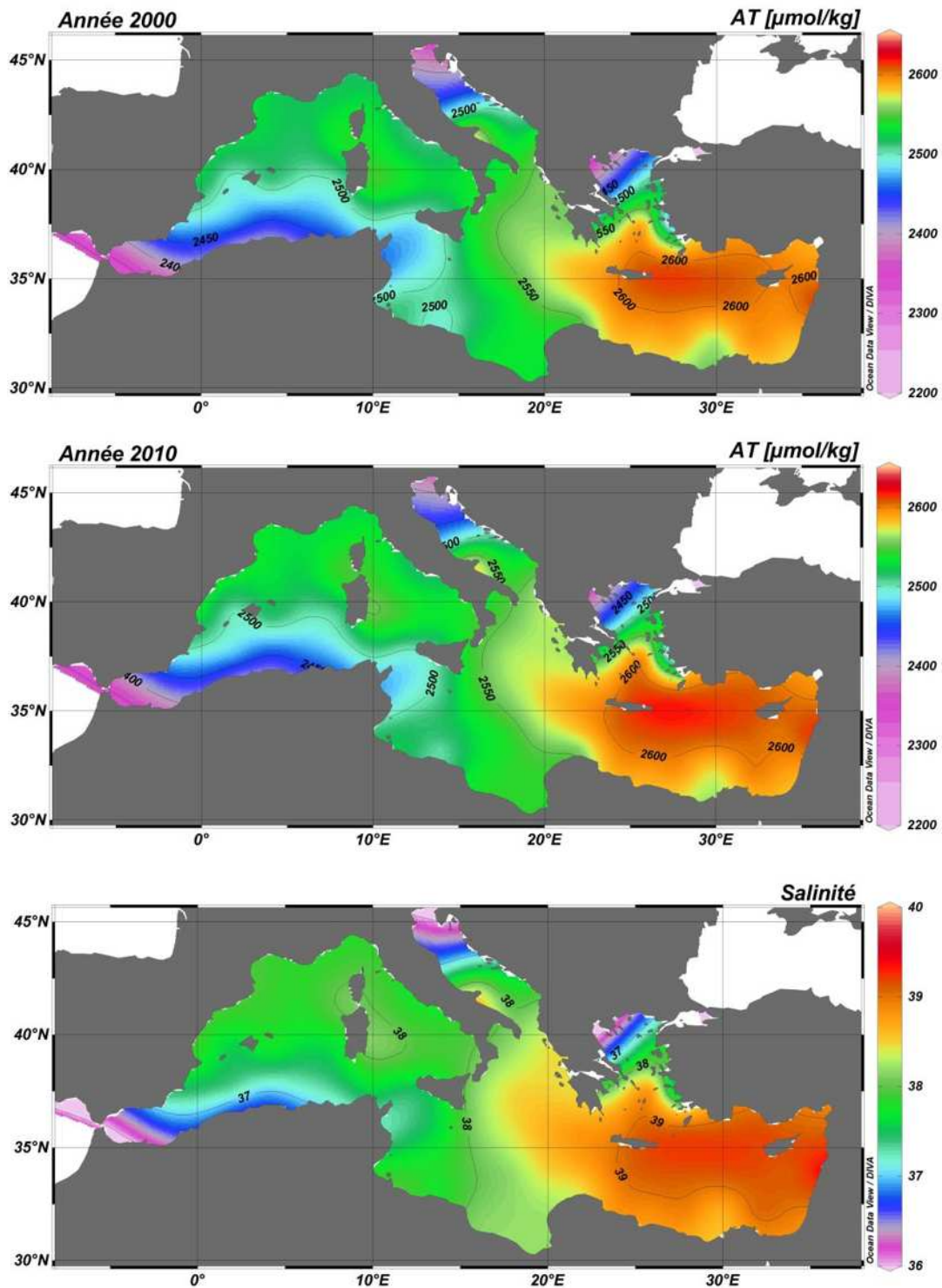


Figure 21: Distribution de l'AT sur une section est/ouest (2000 et 2010)



**Figure 22:** Evolution des concentrations de l'AT en surface entre 2000 et 2010 et corrélation avec la distribution de la salinité

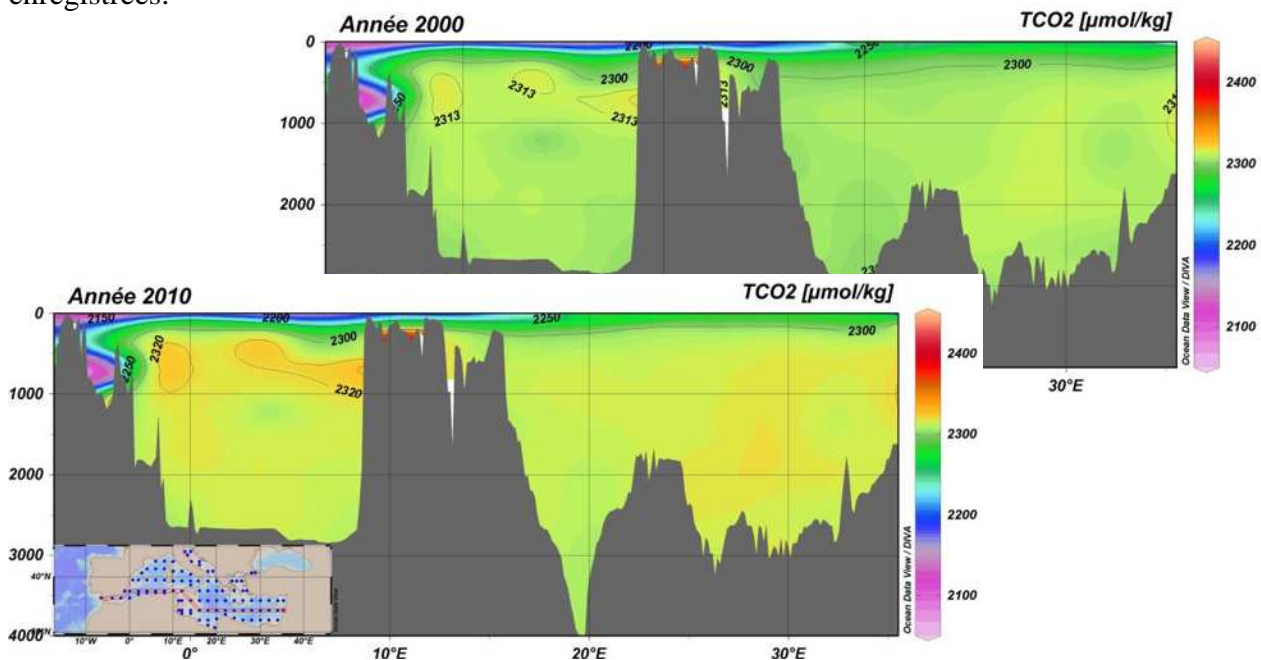
### 3.1.3.2 Distribution du TCO<sub>2</sub>

La distribution du TCO<sub>2</sub> en Méditerranée est caractérisée par une tendance à l'augmentation des concentrations avec la profondeur (Fig.23). En surface, l'activité photosynthétique qui consomme du CO<sub>2</sub> pour la production de matière organique ainsi que la précipitation des CaCO<sub>3</sub> contribuent à la diminution du TCO<sub>2</sub>. Une corrélation de la distribution du TCO<sub>2</sub> en surface avec celle de la chlorophylle-A démontre de faibles concentrations de TCO<sub>2</sub> dans les régions à forte productivité photosynthétique (Adriatique, Egée et à moindre mesure le bassin Algéro-provençal) (Fig.24).

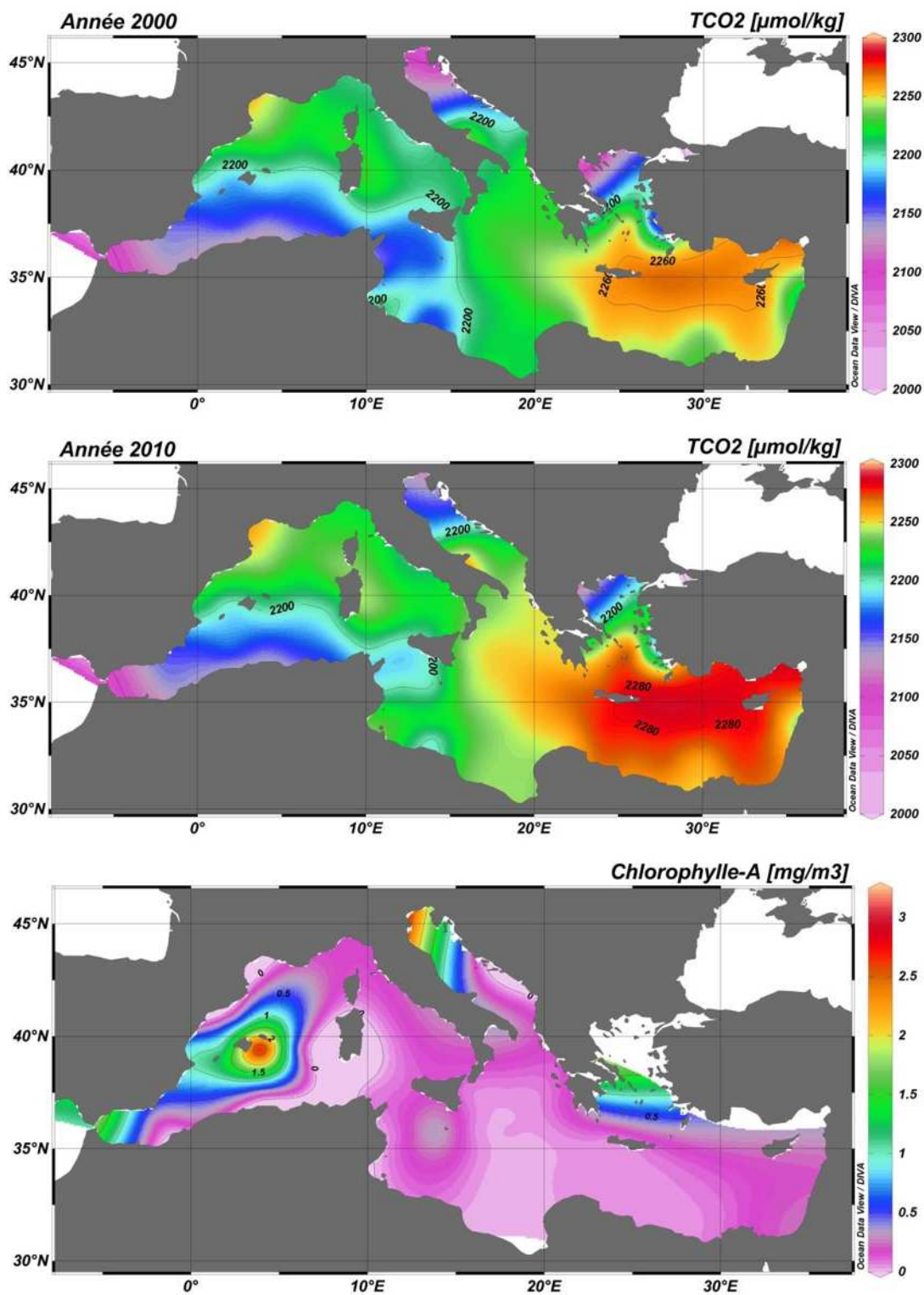
Avec l'augmentation de la profondeur, les taux élevés de TCO<sub>2</sub> sont le résultat direct de la production de CO<sub>2</sub> par la respiration des organismes et de la reminéralisation de la matière organique.

De plus, la distribution du TCO<sub>2</sub> en surface est fortement liée à la distribution de la salinité et donc de l'AT (Fig.22 et 24). En profondeur par contre, on remarque une tendance inverse avec des concentrations en TCO<sub>2</sub> beaucoup plus importantes au niveau du bassin Ouest (>2300μmol/kg). Ce dernier étant plus affecté par l'activité anthropique de par la pression industrielle qui y est concentrée (Touratier et Goyet, 2011). Cette différence peut être expliquée par une pompe physique beaucoup plus efficace dans le bassin Ouest avec une ventilation plus rapide des eaux.

Les distributions de TCO<sub>2</sub> entre 2000 et 2010 sont globalement similaires avec une augmentation significative de ~7μmol/kg dans les eaux intermédiaires et profondes des deux bassins. La comparaison entre la distribution du carbone inorganique en surface entre 2000 et 2010 montre une augmentation des concentrations de ce dernier sur toute la surface de la Méditerranée avec une hausse plus marquée au niveau du bassin oriental là où les salinités les plus élevées sont enregistrées.



**Figure 23:** Evolution de la concentration du TCO<sub>2</sub> entre la période préindustrielle et les années de référence 2000 et 2010



**Figure 24:** Evolution des concentrations du TCO<sub>2</sub> en surface entre 2000 et 2010 et corrélation avec la distribution de la chlorophylle-A

### 3.1.4 Calcul des âges et du déséquilibre moyen

Afin d'appliquer la méthode de Gruber, la détermination de l'âge des différentes gammes de densité et de leur déséquilibre moyen est indispensable.

Les âges des principales masses d'eau pour les années 2000 (M51/2) et 2010 (M84/3), en utilisant les trois méthodes de datation testées (T/He, pCFC-12 et pSF<sub>6</sub>), sont reportés en Annexe 11. Les résultats de la méthode retenue (pCFC-12) sont présentés dans le tableau n°7.

Une fois avoir attribué un âge à chaque gamme de densité, les données historiques des pCO<sub>2</sub> atmosphériques permettent de remonter à la pression partielle de CO<sub>2</sub> de la masse d'eau lorsqu'elle été en contact avec l'atmosphère. Cette donnée, associée à l'alcalinité totale préformée préindustrielle permet le calcul du C<sup>0,t</sup> et par-là, le calcul du ΔC<sup>dis</sup>. Les ΔC<sup>dis</sup> obtenus sont alors moyennés sur chaque gamme de densité. Au total, (22) gammes de densité (ou surfaces isopycnales) sont considérées. Ces dernières sont réparties entre le bassin oriental (14 et 10 gammes pour l'année 2000 et 2010, respectivement) et le bassin occidental (8 et 12 gammes pour l'année 2000 et 2010, respectivement). Les résultats obtenus sont présentés sur le tableau n°7.

Nous remarquons, d'une manière générale, que le déséquilibre présente des valeurs négatives. Cela signifie que les masses d'eau été en sous-saturation par rapport à l'atmosphère avant de plonger. En effet, les épisodes de formation d'eaux profondes en Méditerranée sont caractérisés par des températures très basses qui favorisent la diffusion du CO<sub>2</sub> à l'intérieur de la mer.

Les eaux les plus vieilles semblent présenter les déséquilibres les plus faibles. Une hypothèse éventuelle pour l'explication de ce constat serait la lenteur de la mise en équilibre des concentrations de CO<sub>2</sub> à l'interface air-mer qui est d'autant plus ressentit avec l'augmentation continue des concentrations atmosphériques en CO<sub>2</sub>. En outre, les valeurs du déséquilibre du bassin occidental sont relativement proches (l'écart ne dépasse pas 20 μmol/kg), en raison probablement du renouvellement rapide de ces eaux.

De plus, les écarts-type sont relativement faibles pour le bassin occidental et oriental à l'exception des premières gammes de densité des eaux intermédiaires du bassin Est. Cela pourrait s'expliquer par la dominance d'un mélange isopycnal des masses d'eau méditerranéennes avec un mélange complexe (iso et diapycnal) au niveau des eaux intermédiaires du bassin oriental.

**Tableau 7** : Gammes de densité avec âge et ΔC<sup>dis</sup> moyen correspondants

			Gamme σ	Age CFC-12 (an)		ΔC <sup>dis</sup> moy (μmol/kg)	Nbre
			(kg.m <sup>-3</sup> )	Gamme	Moy		
<b>M51-2 (automne 2001)</b>	<b>Bassin W</b>	Eaux de surface	25,67994-27,79964	0-7,5	3,5	-16,6±2,35	4
			28,29233-28,63975	10,5-15,5	11,2	-21,1±2,7	16
		Eaux intermédiaires	28,71498-28,94385	14,5-15,5	15	-18,2±2,5	42
			29-29,04849	20,5-23,5	21,8	-15,1±2,4	62
			29,06856-29,09613	22,5-25,5	24,2	-12,4±2	144

			Gamme $\sigma$	Age CFC-12 (an)		$\Delta C^{\text{dis}}$ moy	Nbre	
			( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	Gamme	Moy	( $\mu\text{mol}/\text{kg}$ )		
	Eaux profondes		29,09959-29,14997	24,5-31,5	28,2	-9,2±2,3	70	
			29,15003-29,17744	24,5-31,5	30,3	-	-	
			29,18-29,19665	27,5-29,5	28,5	-13,6±1,4	7	
	Bassin E	Eaux de surface		25,4248-27,66401	0-8,5	5,6	-	-
				27,694-28,07153	0-18,5	2,9	-	-
				28,12436-28,32189	0-11,5	5,5	-	-
		Eaux intermédiaires		28,6783-28,7733	9,5-11,5	10,1	-16,6±19	2
				28,77539-28,9556	10,5-14,5	12,1	-33,4±10,3	41
				28,95758-29,04727	11,5-17,5	14,5	-28,6±3,3	68
				29,04913-29,11349	16,5-22,5	18,6	-31,5±3,3	69
				29,11621-29,16068	18,5-27,5	23,1	-31,6±2,5	107
				29,16079-29,18328	25,5-31,5	28,1	-26±2,4	114
				29,18368-29,19328	27,5-33,5	30,9	-26,1±2	49
		Eaux profondes		29,1934-29,23117	28,5-35,5	33,1	-33,1±7,5	72
				29,23161-29,24573	28,5-33,5	31	-41,8±3,2	9
				29,24577-29,26069	27,5-31,5	29,1	-39,5±2,5	4
	29,26108-29,36705		13,5-29,5	27,1	-47,5±6,6	15		
M84-3 (printemps 2011)	Bassin W	Eaux de surface	26,28475-26,74345	0-17,5	12,8	-	-	
			26,75136-27,79008	0-22,5	16,9	-24,7±3,1	4	
			27,79443-28,76028	19,5-24,5	21,4	-21,6±3,1	19	
		Eaux intermédiaires	28,78229-28,96904	22,5-26,5	24,7	-14,5±3,9	47	
			28,96934-29,05298	26,5-30,5	28,4	-10,2±2,8	59	
			29,05569-29,07416	29,5-32,5	31,2	-8,5±2,4	28	
			29,07483-29,09994	32,5-35,5	33,8	-8±1,6	134	
		Eaux profondes	29,10003-29,11298	34,5-37,5	36,5	-4,1±1,5	33	
	29,113-29,11652		34,5-43,5	37,7	-4,6±1	6		
	29,11658-29,12148		32,5-34,5	33,9	-8,9±3,8	15		
	Bassin E	Eaux de surface	28,07672-28,40869	0-19,5	15,1	-	-	
			28,40933-28,69301	0-23,5	16,4	4,6	1	
			28,6952-28,86144	0-27,5	18,6	-18,5±6,2	8	
		Eaux intermédiaires	28,86176-28,98104	15,5-25,5	20,8	-32,6±17,4	51	
			28,98279-29,09402	19,5-38,5	23,5	-25,1±4,5	101	
			29,09606-29,14749	21,-35,5	27,4	-28,1±4,1	79	
			29,1484-29,16137	23,5-37,5	31,2	-28,5±2,5	50	
		Eaux profondes	29,16244-29,17553	23,5-42,5	35,7	-24,5±3,5	68	
			29,17569-29,1806	36,5-42,5	40,2	-22,4±1,1	32	
29,18068-29,19164			35,5-41,5	38,9	-24,2±3,2	54		
29,19167-29,20727			21,5-47,5	36	-25,9±2,5	49		
	29,2116-29,33445	15,5-23,5	20,7	-40,1±4,9	57			

### 3.1.5 Détermination des rapports stœchiométriques

La représentation graphique des données des deux campagnes BOUM et M84/3, a permis le calcul des rapports stœchiométriques de base : N/P, Si/P, C/O<sub>2</sub> et N/O<sub>2</sub>. Les résultats obtenus sont repris dans le tableau ci-dessous (Tab.8):

**Tableau 8:** Rapports stœchiométriques des campagnes BOUM et M84/3 (E: bassin Est, W: bassin Ouest)

	BOUM (été)				M84-3 (printemps)			
	N/P	Si/P	C/UAO	N/UAO	N/P	Si/P	C/UAO	N/UAO
<b>W</b>	23,138 r <sup>2</sup> =0,9676	18,025 r <sup>2</sup> =0,9018	1,6069 r <sup>2</sup> =0,8726	0,1118 r <sup>2</sup> =0,8961	20,537 r <sup>2</sup> =0,9385	19,029 r <sup>2</sup> =0,8251	1,9079 r <sup>2</sup> =0,8296	0,1067 r <sup>2</sup> =0,8681
<b>W</b> (>150m)	20,624 r <sup>2</sup> =0,965	19,834 r <sup>2</sup> =0,8062	1,4937 r <sup>2</sup> =0,8363	0,1194 r <sup>2</sup> =0,7362	17,049 r <sup>2</sup> =0,737	18,643 r <sup>2</sup> =0,4859	0,8056 r <sup>2</sup> =0,6491	0,0745 r <sup>2</sup> =0,3291
<b>E</b>	27,556 r <sup>2</sup> =0,936	33,849 r <sup>2</sup> =0,8179	0,7986 r <sup>2</sup> =0,3635	0,0803 r <sup>2</sup> =0,9223	23,873 r <sup>2</sup> =0,9402	32,309 r <sup>2</sup> =0,8488	0,516 r <sup>2</sup> =0,4759	0,081 r <sup>2</sup> =0,9624
<b>E</b> (>150m)	24,854 r <sup>2</sup> =0,9184	34,234 r <sup>2</sup> =0,7516	0,3959 r <sup>2</sup> =0,203	0,0946 r <sup>2</sup> =0,9091	20,198 r <sup>2</sup> =0,9213	34,054 r <sup>2</sup> =0,7388	-0,0638 r <sup>2</sup> =0,0128	0,0821 r <sup>2</sup> =0,9108
<b>E+W</b>	23,79 r <sup>2</sup> =0,9529	19,173 r <sup>2</sup> =0,6688	1,099 r <sup>2</sup> =0,5355	0,0984 r <sup>2</sup> =0,8518	20,103 r <sup>2</sup> =0,9459	16,826 r <sup>2</sup> =0,6583	1,0957 r <sup>2</sup> =0,4995	0,1032 r <sup>2</sup> =0,8269
<b>E+W</b> (>150m)	21,307 r <sup>2</sup> =0,9548	16,003 r <sup>2</sup> =0,4888	0,7044 r <sup>2</sup> =0,399	0,1187 r <sup>2</sup> =0,7661	17,769 r <sup>2</sup> =0,9412	12,719 r <sup>2</sup> =0,4602	0,2743 r <sup>2</sup> =0,1662	0,1209 r <sup>2</sup> =0,6605

N=NO<sub>2</sub>+NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (la concentration de l'ammonium étant négligeable)

Les rapports N/P obtenus, qui sont de l'ordre de 20, sont en accord avec les rapports attribués à la Méditerranée par Béthoux et al. (1998), Bethoux et al. (1999) et Moutin et Raimbault, 2002. Ce rapport élevé est probablement dû à la fixation de l'azote moléculaire atmosphérique par les cyanobactéries ou par l'adsorption du phosphate sur les particules solides.

La déviation positive du rapport N/P, par rapport au rapport conventionnel de Redfield (16), qui est légèrement plus large dans le bassin oriental, comme cela a été déjà observé par Ribera d'Alcala et al. (2003), suggère l'existence d'une source réutilisable d'azote dont les composés ne contiennent pas de phosphore ou en contiennent mais avec des proportions non-Redfieldiennes. Cette fraction peut dériver de l'azote organique dissous, comme elle peut aussi inclure la matière organique produite par les fixateurs d'azote (Tanhua, 2012).

En outre, la saison durant laquelle chaque campagne a été effectuée est importante dans l'explication de la différence observée entre les valeurs obtenues en 2008 et 2011 (été et printemps, respectivement). En effet, une hypothèse potentielle serait qu'au début du printemps, c'est les floraisons impliquées par les diatomées (NO<sub>3</sub><sup>-</sup> : PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>=16 : 1) qui dominent accompagnées d'un peu de fixation d'azote moléculaire (N<sub>2</sub>) par les cyanobactéries. Avec le temps, les sels nutritifs diminuent et les diatomées disparaissent au profit des cyanobactéries. Avec la dissolution de la matière organique, il y a production de nitrates et phosphates (l'azote ayant deux sources : la dissolution et la fixation du N<sub>2</sub>) ce qui ferait augmenter le rapport N/P en été.

Le rapport Si/P est plus important dans le bassin Est (~34) que dans le bassin Ouest (~19). Cela peut être expliqué par les sources différentes de silicates dans chaque bassin. En effet, la source

principale des silicates dans le bassin oriental correspond aux apports terrigènes de la région ainsi que des retombées sèches atmosphériques (particules de sable expliqué par la nature désertique des pays limitrophes Sud).

La valeur du rapport C/UAO (BOUM) correspond à la valeur obtenue par Anderson (1995) ( $106/150=0,7$ ). En outre, si on compare la valeur de ce rapport entre les deux bassins, on s'aperçoit qu'il est un peu plus important dans le bassin Ouest. Ceci peut s'expliquer par la présence de plus de carbone anthropique dans le bassin occidental. Autrement dit, les eaux du bassin Ouest qui présentent un taux de renouvellement plus rapide possèdent un taux plus important de séquestration du carbone anthropique ( $C^{ant}$ ).

Le rapport N/UAO est de l'ordre de 0,12 pour les deux campagnes. Ce rapport est aussi proche de celui d'Anderson (1995) qui est de ( $150/16=0,106$ ).

En raison, d'une part, du rapprochement des valeurs obtenues par rapport à celles d'Anderson (1995) et d'autres part, des faibles coefficients de corrélations pour les rapports C/UAO et N/UAO, le calcul de la contribution biologique (pour l'estimation du  $C^{ant}$ ) à partir des rapports stœchiométriques présentés ci-dessus ne sera pas testé.

### 3.2 Estimations directes du carbone anthropique en Méditerranée

La distribution du  $TCO_2$  sur trois périodes de temps (préindustrielle, 2000 et 2010) sur un profil vertical, indique une nette augmentation du carbone inorganique total entre la période préindustrielle et la période contemporaine (Fig.25).

De plus, sur les dix ans qui séparent l'année 2000 de l'année 2010, une augmentation considérable du  $TCO_2$  est notée. Ceci pourrait envisager une séquestration plus importante du carbone anthropique par la Méditerranée qui accompagne l'augmentation continue des taux d'émissions atmosphériques de  $CO_2$ .

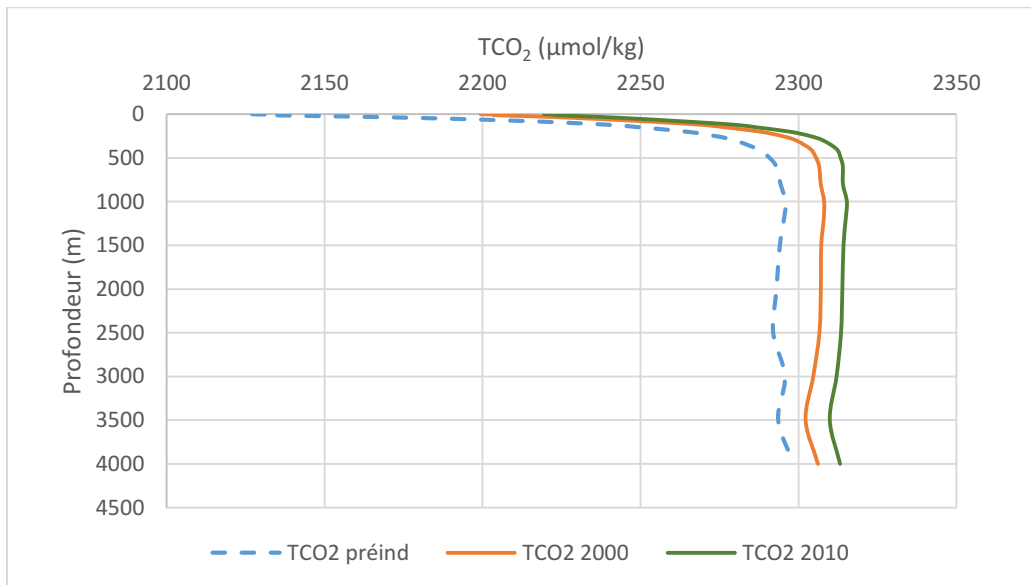


Figure 25: Evolution des concentrations de  $TCO_2$  à travers le temps

### 3.2.1 Comparaison entre les méthodes d'estimation du carbone anthropique

#### 3.2.1.1 Carbone anthropique piégé depuis la période préindustrielle

En s'intéressant d'abord au  $C^{ant}$  piégé par la Méditerranée entre la période préindustrielle et les années 2000 et 2010 (Fig.26), une contamination complète de la Méditerranée par le carbone anthropique est notée sur toute la colonne d'eau.

Une première comparaison entre les différentes méthodes d'estimation du carbone anthropiques indique une convergence d'un point de vue qualitatif (distribution) et une divergence d'un point de vue quantitatif (Wanninkhof et al., 1999; Sabine et Feely, 2001; Coatanoan et al., 2001).

La distribution du carbone anthropique calculé par les cinq méthodes directes, est relativement semblable avec des concentrations plus importantes au niveau des eaux de subsurface qui présentent un pic de concentration au niveau du bassin oriental. Deux hypothèses peuvent expliquer cette tendance : 1/ la circulation de subsurface des eaux méditerranéennes favorise l'accumulation du carbone anthropique dans cette partie du bassin oriental : les AW évoluent d'ouest en est en piégeant de plus en plus de carbone au cours de leur cheminement ; 2/ Les propriétés physicochimiques de ces eaux favorisent l'absorption du  $C^{ant}$  (salinité et température élevées).

En dessous de 500m, une tendance inverse est constatée avec des concentrations en  $C^{ant}$  plus importantes au niveau du bassin occidental, conséquence éventuelle de la ventilation rapide de ce bassin. Ce constat s'applique à toutes les méthodes, à l'exception de celle de Gruber qui présente des concentrations uniformes pour les deux bassins.

Les eaux les plus vieilles (eaux intermédiaires et horizons supérieurs des eaux profondes) sont celles qui présentent le minimum de  $C^{ant}$ . Les eaux de fond, plus jeunes, qui résultent de la plongée d'eau de surface sont relativement plus concentrées en carbone anthropique que les eaux sus-jacentes. Ceci envisage que les eaux de fond seraient un réservoir important de  $C^{ant}$  en Méditerranée et une source éventuelle pour les eaux de l'Atlantique Est. Cette supposition s'accorde avec les constats réalisés par Goyet et Ait-Ameur (2006). En utilisant les données de la campagne SEMANE dans le Golf de Cadiz, ces deux auteurs prouvent que la Méditerranée est une source significative de  $C^{ant}$  pour l'Atlantique avec un débit sortant qui varie entre 0,032 et 0,066 Pg C/an.

En s'intéressant aux gammes de concentration du  $C^{ant}$  de chaque méthode (Tab.9), il apparaît clairement que les méthodes de la soustraction directe, de Chen et de TrOCA modifiée donnent les valeurs les plus proches et les plus faibles de carbone anthropique avec des concentrations qui oscillent entre -6,9 et 64,9  $\mu\text{mol/kg}$  (pour l'année 2010). Le rapprochement des résultats de ces trois méthodes réside dans l'injection d'une paramétrisation commune.

La méthode de Gruber donne des valeurs intermédiaires qui varient entre 24,4 et 74,04  $\mu\text{mol/kg}$ . Les valeurs les plus élevées sont données par la méthode (TrOCA originale) qui présente une gamme de concentration qui oscille entre 27 et 101,2  $\mu\text{mol/kg}$ . Afin de faciliter la comparaison entre les différentes méthodes d'estimation du carbone anthropique, une moyenne a été effectuée pour chaque profondeur de telle sorte à obtenir un seul profil pour chaque méthode (Fig.27).

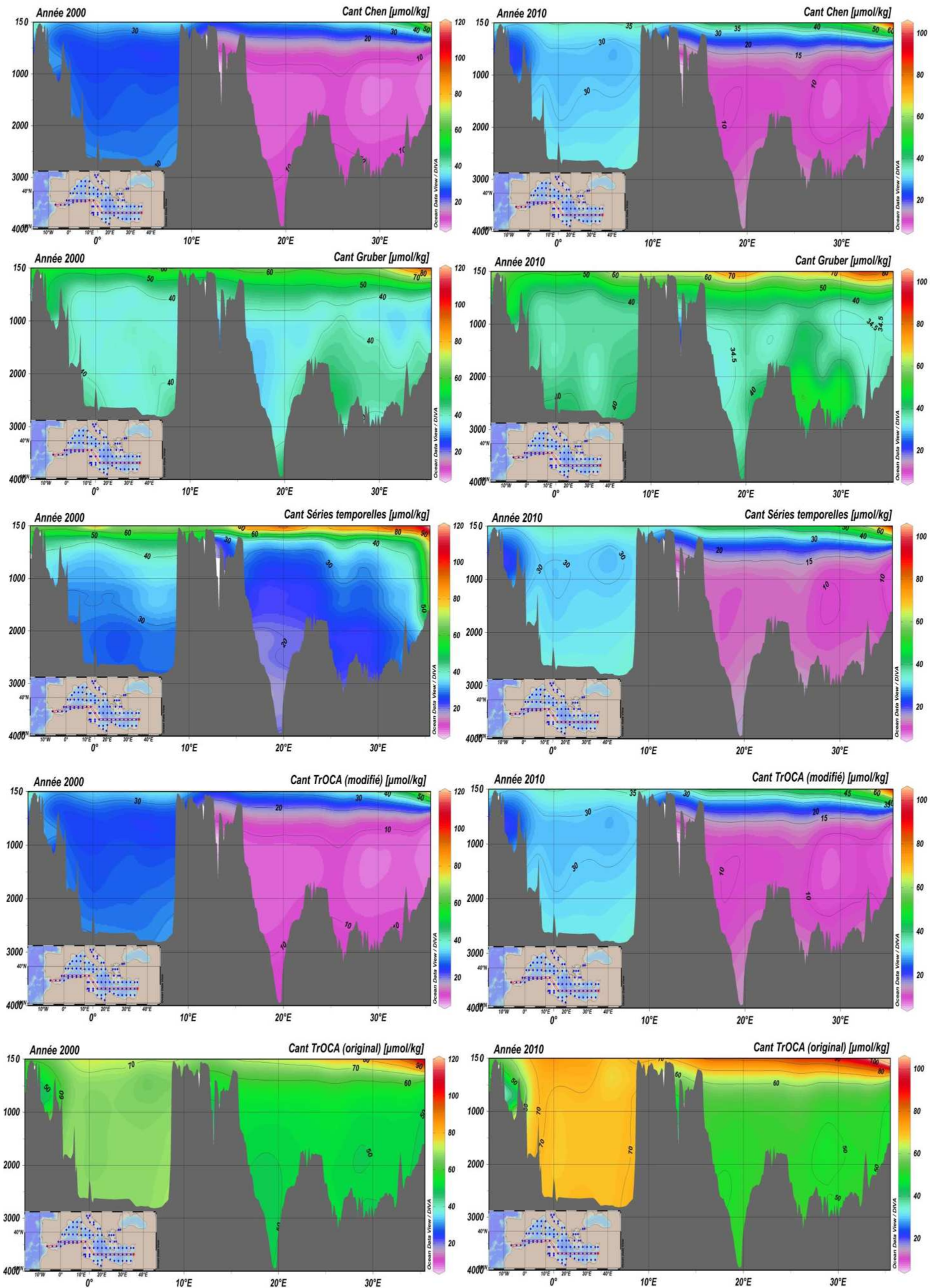
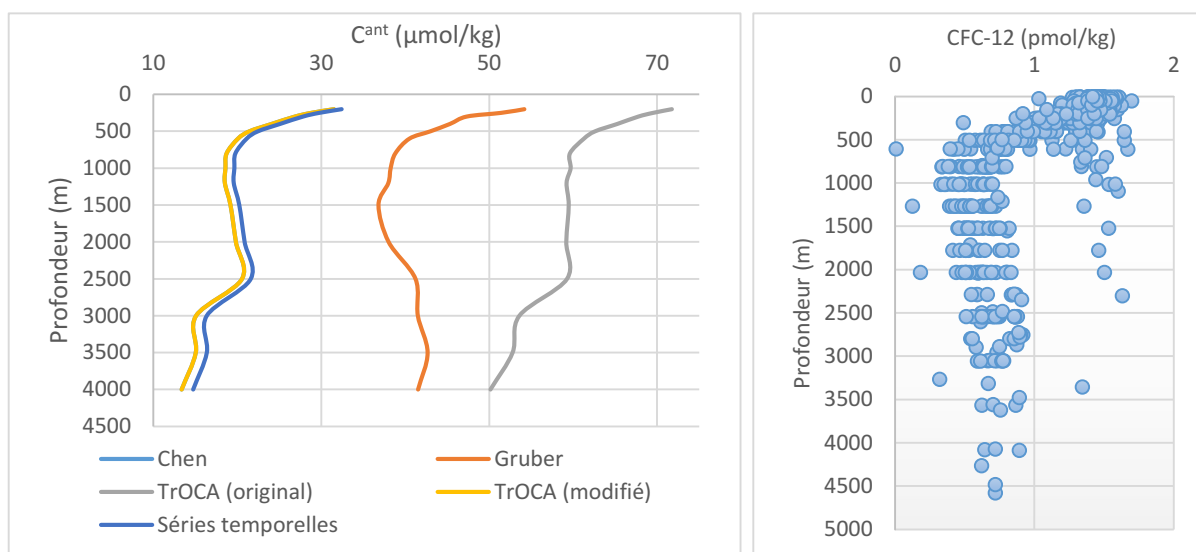


Figure 26: Comparaison entre les distributions du  $C^{ant}$ , piégé par la Méditerranée entre la période préindustrielle et l'année 2000 et 2010, sur une section est/ouest

**Tableau 9:** Statistiques de base sur le calcul du  $C^{ant}$  par les cinq méthodes (Année 2000 et 2010)

	Minimum		Maximum		Moyenne		Ecart-type	
	2000	2010	2000	2010	2000	2010	2000	2010
$C^{ant}$ Chen	-10,4	-8,2	56,6	64,3	19,25	22,3	8,8	10,35
$C^{ant}$ Gruber	33,5	24,4	73,2	74,04	43,15	43,15	6,7	8,3
$C^{ant}$ TrOCA (original)	37,2995	27	94,062	101,2	60,68	62,9	8,12	10,3
$C^{ant}$ TrOCA (modifié)	-10,4	-8,2	56,6	64,3	19,24	22,3	8,8	10,35
$C^{ant}$ soustraction	-15,24	-6,9	53,85	64,9	15,6	23,36	9,27	10,11

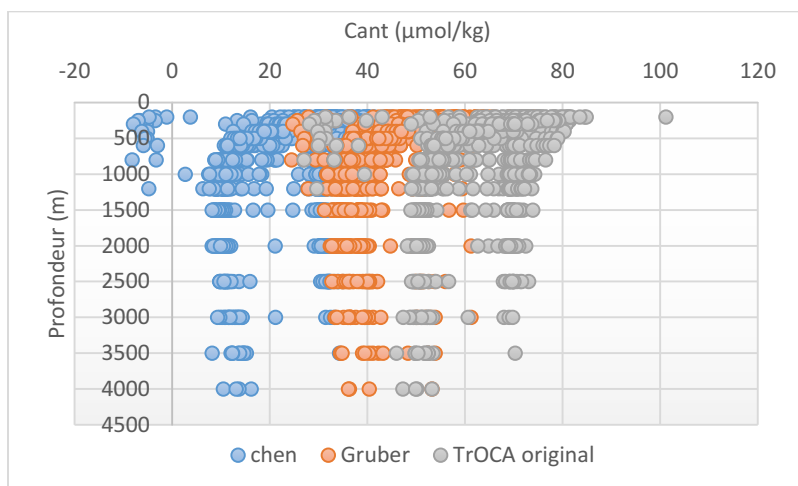

**Figure 27:** A gauche : Valeurs du  $C^{ant}$  piégé entre la période préindustrielle et 2010, calculées par les cinq méthodes ; A droite : Profil vertical de distribution des CFC-12 (Année 2011 : M84/3)

La tendance générale est relativement la même pour les trois méthodes : Chen, TrOCA modifiée et les séries temporelles, avec une correspondance très marquée entre les deux premières méthodes dont les profils se superposent. En outre, les deux variantes de TrOCA, présentent un profil semblable avec une différence de concentrations de près de  $40\mu\text{mol/kg}$  en subsurface.

Le pic des concentrations en carbone anthropique est détecté dans les eaux de subsurface. En dessous de 500m de profondeur, on constate une diminution du  $C^{ant}$ , plus ou moins marquée en fonction de la méthode, qui est suivie d'une légère augmentation à partir de 2000m. Cette distribution peut s'expliquer par la présence d'eaux méditerranéennes relativement vieilles (500-2000m) et d'eaux plus jeune en-dessous qui auraient plongées plus récemment (2 000-2 500m).

A partir de 2 500m, la méthode de Gruber diverge des autres méthodes avec des concentrations en  $C^{ant}$  qui restent relativement élevées. En comparant ces résultats avec le profil des CFC-12 en fonction de la profondeur, la méthode de Gruber semble celle qui se rapproche le plus de la distribution de ce traceur. D'après Touratier et al. (2007), la distribution des traceurs anthropiques (CFC-11,  $\Delta^{14}\text{C}$  et  $^3\text{H}$ ) fournit un outil de force pour l'amélioration de la simple comparaison entre les différentes estimations de la distribution du carbone anthropique. Cela permet, en outre, d'évaluer le réalisme des distributions de ce dernier.

Ce constat suggère que les méthodes TrOCA, Chen et soustraction directe sous-estimeraient le  $C^{\text{ant}}$  pour les eaux de fond. Une telle sous-estimation implique une surestimation du  $\text{TCO}_2$  préindustriel de ces eaux. Néanmoins, cette différence peut aussi s'expliquer par la particularité de la distribution du carbone anthropique par bassin. En effet, la représentation du profil vertical des trois méthodes Chen, Gruber et TrOCA originale non moyennées, indique une distribution relativement semblable à celles des CFC-12 (Fig.28). De plus, les sections de distribution du  $C^{\text{ant}}$  ne montrent pas de tendance à la baisse des concentrations de ce dernier au niveau les eaux profondes. Néanmoins, cette hypothèse sera discutée plus en détail dans la suite de ce travail.



**Figure 28:** Distribution du  $C^{\text{ant}}$  calculé par les trois méthodes  $C^\circ$ ,  $\Delta C^*$  et TrOCA

En appliquant le test statistique de Spearman sur les résultats de carbone anthropique calculés par les cinq méthodes (y compris la variante de la méthode TrOCA), à l'exception de la méthode de Gruber, une très forte corrélation existe entre les résultats des méthodes avec un coefficient de corrélation supérieur à 0,9 (Tab.10).

Malgré la grande différence entre les maximas de concentration du  $\text{CO}_2$  anthropique calculé par la méthode TrOCA originale et Chen/Soustraction directe (101,2; 64,3 et 64,9  $\mu\text{mol/kg}$  respectivement), leur forte corrélation ( $R > 0,96$ ) suggère que les trois méthodes aboutissent à des profils de  $\text{CO}_2$  anthropique similaires dans la forme (même tendance). Ces constats sont en accord avec ceux de Touratier et al. (2007).

**Tableau 10:** Corrélations de Spearman entre cinq méthodes d'estimation du  $C^{\text{ant}}$

	$C^{\text{ant}}$ Chen	$C^{\text{ant}}$ Gruber	$C^{\text{ant}}$ TrOCA (original)	$C^{\text{ant}}$ TrOCA (modifié)	$C^{\text{ant}}$ soustraction
$C^{\text{ant}}$ Chen	1	0,443	<b>0,961</b>	<b>1</b>	<b>1</b>
$C^{\text{ant}}$ Gruber	0,443	1	0,461	0,443	0,45
$C^{\text{ant}}$ TrOCA (original)	<b>0,961</b>	0,461	1	<b>0,961</b>	<b>0,965</b>
$C^{\text{ant}}$ TrOCA (modifié)	<b>1</b>	0,443	<b>0,961</b>	1	1
$C^{\text{ant}}$ soustraction	<b>1</b>	0,45	<b>0,965</b>	1	1

A titre comparatif, Babali (2010) qui a travaillé sur le bassin Algérien, aboutit à des concentrations similaires pour les trois méthodes utilisées.

En appliquant la méthode TrOCA sur des régressions calculées à partir des données DYFAMED et M51/2, Touratier et Goyet (2011) aboutissent pratiquement à des résultats similaires aux nôtres (TrOCA originale) avec des niveaux très élevés de  $C^{\text{ant}}$  retrouvés à travers toute la Méditerranée ( $>37,5\mu\text{mol/kg}$ ) et plus particulièrement dans le bassin Ouest ( $>60\mu\text{mol/kg}$ ). Les concentrations les plus faibles sont rencontrées au niveau des eaux intermédiaires ( $\sim 1500\text{m}$ ) au sud de l'île de Chypre. La couche profonde du bassin oriental est occupée par des eaux contaminées par le  $C^{\text{ant}}$  avec des concentrations supérieures à  $50\mu\text{mol/kg}$ .

Schneider et al. (2010), en utilisant la méthode indirecte d'estimation du  $C^{\text{ant}}$  (TTD : Transient Time Distribution) pour les données de la campagne M51/2, aboutissent à une distribution similaire à la nôtre. Néanmoins les gammes de concentrations diffèrent légèrement avec un minimum de  $20,5\mu\text{mol/kg}$  dans la partie est du bassin oriental au niveau des vieilles eaux intermédiaires. Les concentrations en surface, par contre, sont du même ordre que celles obtenues par la méthode de Chen et de TrOCA modifiée.

Touratier et al. (2012) estiment les concentrations de  $C^{\text{ant}}$  sur les données de la campagne BOUM selon deux méthodes (TrOCA et MIX). Ces méthodes présentent des résultats très similaires, quantitativement et qualitativement, malgré leurs hypothèses, structures et méthodes de calcul qui sont complètement différentes. Les résultats de la méthode MIX estiment des concentrations en  $C^{\text{ant}}$  qui varient entre  $48,8\mu\text{mol/kg}$  (minimum atteint à 2000m dans la mer Ionienne) et  $94,7\mu\text{mol/kg}$  (ce maximum se situe en-dessous de la couche de mélange dans le bassin Ouest).

En outre, en comparant entre trois méthodes TrOCA,  $C^*$  et MIX dans l'océan Indien, Touratier et al. (2007) indiquent que les concentrations du  $\text{CO}_2$  anthropique estimées par l'approche de Gruber et celle de TrOCA dans la couche de subsurface (en dessous de 200 mètres) sont généralement plus importantes que celles estimées avec l'approche MIX. Cette étude indique aussi que la méthode MIX fournit la distribution du  $\text{CO}_2$  anthropique la plus persuasive. Par conséquent, ces auteurs recommandent l'utilisation de cette approche pour les études régionales qui présentent des distributions de masses d'eau pouvant clairement être définies. Par contre, pour les grandes échelles et pour les études de modélisation 2-D et 3-D, la méthode TrOCA serait plus appropriée du fait de sa simplicité et du petit nombre de paramètres requis.

Flesha et al. (2012) qui ont utilisé les données du détroit de Gibraltar et du golf de Cadix sont arrivés à la même conclusion que Huertas et al. (2009), selon laquelle la méthode TrOCA surestimerait le  $C^{\text{ant}}$  dans les MOW. Or, l'exercice d'inter-comparaison entre plusieurs approches ( $\Delta C^*$ ,  $C^\circ$ , TTD, TrOCA et  $\phi C^0_T$  de Vazquez-Rodriguez et al., 2009), réalisé dans l'océan Atlantique par Vazquez-Rodriguez et al. (2009), donne des distributions spatiales et des magnitudes de  $C^{\text{ant}}$  similaires pour toutes les méthodes entre les latitudes  $60^\circ\text{N}$ - $40^\circ\text{S}$ . 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.

Au nord de l'océan Indien, Coatanoan et al. (2001) et Touratier et al. (2007) ont souligné une cohérence dans les résultats de  $C^{\text{ant}}$  calculés par la méthode  $\Delta C^*$  pour les eaux intermédiaires. Pour l'océan Antarctique et Atlantique, Vázquez-Rodríguez et al. (2009) ont montré que l'approche  $\Delta C^*$  sous-estimait le  $C^{\text{ant}}$ . Le même constat est réalisé par Alvarez et al. (2009) dans un travail d'intercomparaison entre cinq méthodes différentes d'estimation du  $C^{\text{ant}}$  ( $\Delta C^*$ , TrOCA, Chen, TTD et un modèle) dans l'océan Indien. Dans le même contexte, Friis (2006) trouve des valeurs de  $C^{\text{ant}}$  estimées par la méthode de Chen beaucoup plus importantes en surface que celles estimées par la méthode de Gruber dans le nord de l'Atlantique avec un inversement de tendance à partir de 2200m.

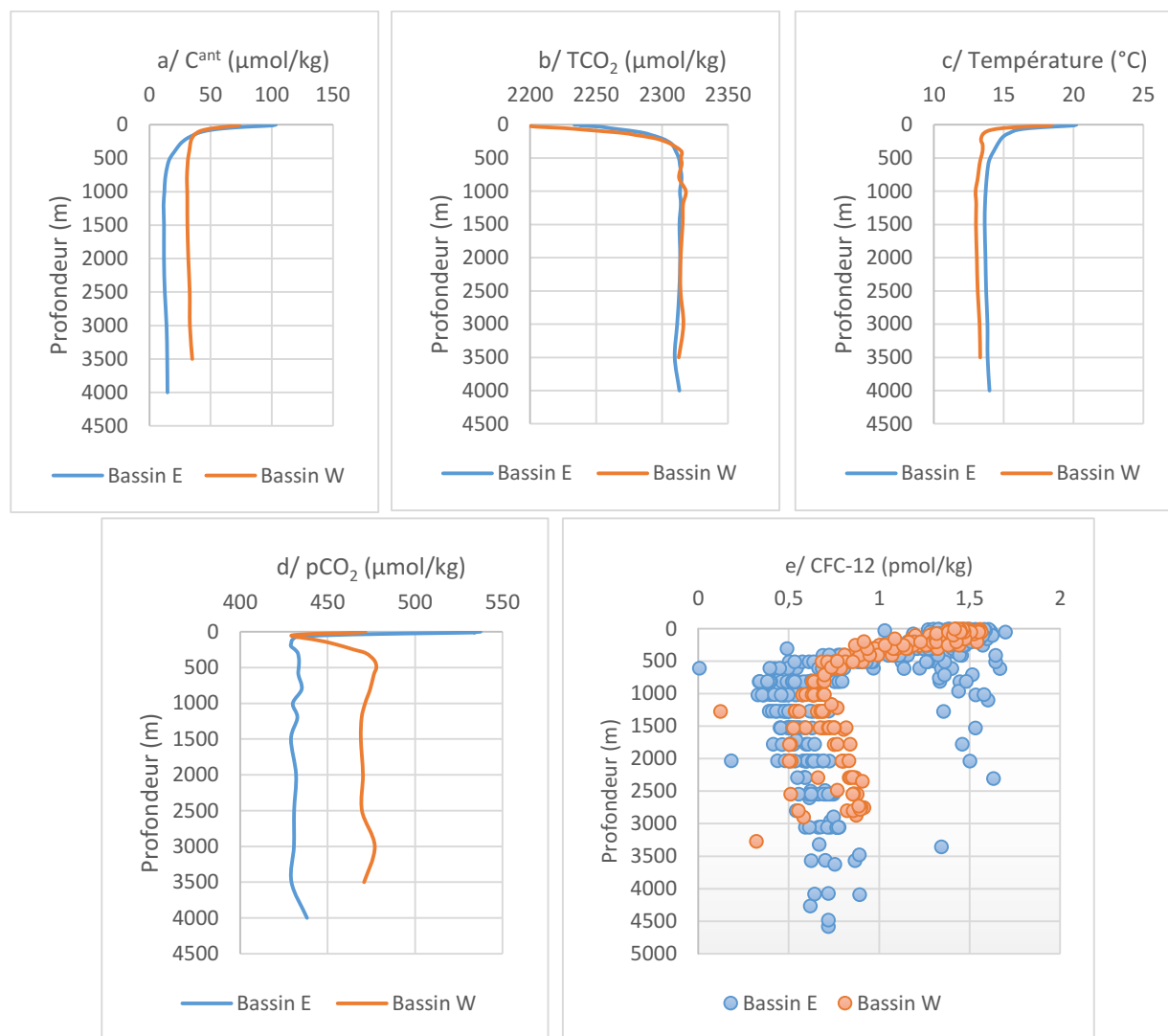
Toutes ces controverses suscitent beaucoup de doutes sur la capacité de l'approche de Gruber ( $\Delta C^*$ ) à estimer le  $C^{\text{ant}}$  en Méditerranée. De plus, avec la pression partielle des CFCs qui décroît lentement dans l'atmosphère depuis 1992-1995 et celle du  $\text{CO}_2$  qui augmente constamment, la méthode  $\Delta C^*$  ainsi que toutes les méthodes qui se basent sur les CFCs (TTD et Vasquez-Rodriguès et al., 2009) ne sont pas appréciables pour l'estimation du  $C^{\text{ant}}$  en Méditerranée (Touratier et al., 2012).

### **3.2.1.1.1 Comparaison entre le bassin oriental et occidental**

En se basant sur les estimations de  $C^{\text{ant}}$  de la méthode des séries temporelles de l'année 2010, une comparaison est effectuée entre les capacités de séquestration du bassin oriental et du bassin occidental. Cette comparaison indique des concentrations plus importantes en  $C^{\text{ant}}$  au niveau des eaux du bassin Ouest, en-dessous de 150m de profondeur (Fig.29). En surface, c'est le bassin oriental qui présente les concentrations les plus élevées. Cette distribution est en accord avec le profil vertical du  $\text{TCO}_2$  des deux bassins.

Afin d'essayer d'expliquer ces tendance de distribution du  $C^{\text{ant}}$  dans les deux bassins, les profils verticaux de la distribution de la température, des  $\text{pCO}_2$  et des CFC-12 ont aussi été réalisés.

La température relativement élevée des eaux de surface du bassin oriental pourrait expliquer en partie les concentrations élevées en  $C^{\text{ant}}$  de ces eaux. En effet, Friis (2006) constate une corrélation positive entre la température et le carbone anthropique. En d'autres termes, la capacité d'assimilation du  $\text{CO}_2$  anthropique par l'océan diminuerait avec la diminution de la température. Ceci s'oppose à la dépendance de la solubilité du  $\text{CO}_2$  à la température dans le système marin; la solubilité étant plus importante pour les basses températures. Hall et al. (2004) expliquent cette éventuelle tendance par la non-linéarité de la dépendance du  $\text{TCO}_2$  à la température, à la salinité, à l'AT et au  $\text{CO}_2$  atmosphérique.



**Figure 29:** Comparaison entre les caractéristiques physicochimiques des deux bassins (Année 2010): a/ Carbone anthropique ; b/  $\text{TCO}_2$  ; c/ Température ; d/ Pression partielle du  $\text{CO}_2$  ; e/ CFC-12

La capacité d'assimilation du  $\text{CO}_2$  anthropique change non seulement avec la température mais aussi avec le taux de  $\text{pCO}_2$  qui apporte un changement dans la force potentielle de la pompe de solubilité. En effet, les changements de  $\text{TCO}_2$  liés à la température diminuent pour les  $\text{pCO}_2$  élevées. Ce qui équivaut à dire que la dépendance du  $\text{CO}_2$  anthropique à la température est directement liée au changement de la solubilité du  $\text{CO}_2$  à des  $\text{pCO}_2$  élevées (Friis, 2006).

En considérant les concentrations très élevées du  $\text{pCO}_2$  des eaux de surface du bassin oriental, l'hypothèse de la température perd de sa force. Une éventuelle explication des faibles concentrations en  $\text{C}^{\text{ant}}$  des eaux de surface du bassin occidental serait leur origine atlantique (faibles salinités). Les eaux du bassin oriental avec leur salinité élevée séquestre plus de  $\text{C}^{\text{ant}}$ .

D'une autre part, les niveaux de concentrations en CFC-12 qui sont plus importants dans le bassin occidental prouvent la rapidité relative de la ventilation des eaux profondes de ce dernier. Ce taux de renouvellement important, conséquence probablement de la « Western Mediterranean

Transient » (Schneider et al., 2013), explique la séquestration de plus de  $C^{ant}$  dans cette partie de la Méditerranée. De plus, les concentrations relativement faibles d'UAO rencontrées dans le bassin occidental corroborent cette hypothèse.

### 3.2.1.2 Carbone anthropique piégé entre 2000 et 2010

Beaucoup de comparaisons entre les différentes méthodes de back-calculation et/ou les résultats de modèles ont été réalisées par plusieurs auteurs et pour plusieurs régions océaniques : l'Atlantique (Wanninkhof et al., 1999 ; Friis, 2006), l'Indien (Coatanoa et al., 2001 ; Friis, 2006 ; Sabine et Feely, 2001), l'océan Antarctique (Lo Monaco et al., 2005), etc. Néanmoins, ces derniers évitent, généralement, de conclure sur la meilleure méthode à utiliser.

Dans ce contexte, cette partie du mémoire est consacrée à la détermination de la méthode qui correspond le mieux à la réalité. Cet exercice est réalisé en comparant les résultats des estimations du carbone anthropique séquestré entre les années 2000 et 2010 calculés par les quatre méthodes directes utilisées ( $C^o$ ,  $\Delta C^*$ , TrOCA originale et TrOCA modifiée), avec les résultats obtenus par la soustraction directe entre les concentrations du carbone inorganique total des deux années 2000 et 2010. Cette soustraction étant basée sur les données de mesures devrait représenter la quantité réellement séquestrée par la Méditerranée durant cette période (Fig.30).

La méthode de la soustraction directe montre une augmentation du taux de  $C^{ant}$  au niveau de toutes les eaux méditerranéennes et sur tout les niveaux de profondeur avec des concentrations maximales en  $C^{ant}$  dans les eaux de surface du bassin oriental. De fortes concentrations sont aussi notées au niveau des eaux de fond de ce bassin et des eaux intermédiaires et profondes du bassin occidental. Des valeurs négatives sont, néanmoins, notées près du détroit de Gibraltar. Cette tendance correspond probablement à l'anomalie de salinité signalée plus haut dans l'étude hydrologique.

Les sections est/ouest de distribution du  $C^{ant}$  calculé par les différentes méthodes présentent une distribution relativement similaire à celle de la soustraction directe, à l'exception de la méthode de Gruber ( $\Delta C^*$ ) qui n'enregistre presque aucune augmentation des concentrations du  $C^{ant}$  dans les eaux profondes et intermédiaires de la Méditerranée.

L'étude de la distribution des CFC-12 sur une section est/ouest durant l'année 2001 (M51/2) et 2011 (M84/3) indique une nette augmentation des concentrations de ce traceur au niveau des eaux profondes et intermédiaires de la Méditerranée (Fig.31). Cette augmentation est aussi visible sur les profils verticaux de distribution de ce traceur entre 2001 et 2011. Cette évolution des concentrations en CFC-12 prouvent un renouvellement de ces eaux qui a dû s'accompagner par une séquestration de  $C^{ant}$ . Ce constat, ne fait que remettre encore plus en question l'intégrité des résultats de la méthode de Gruber.

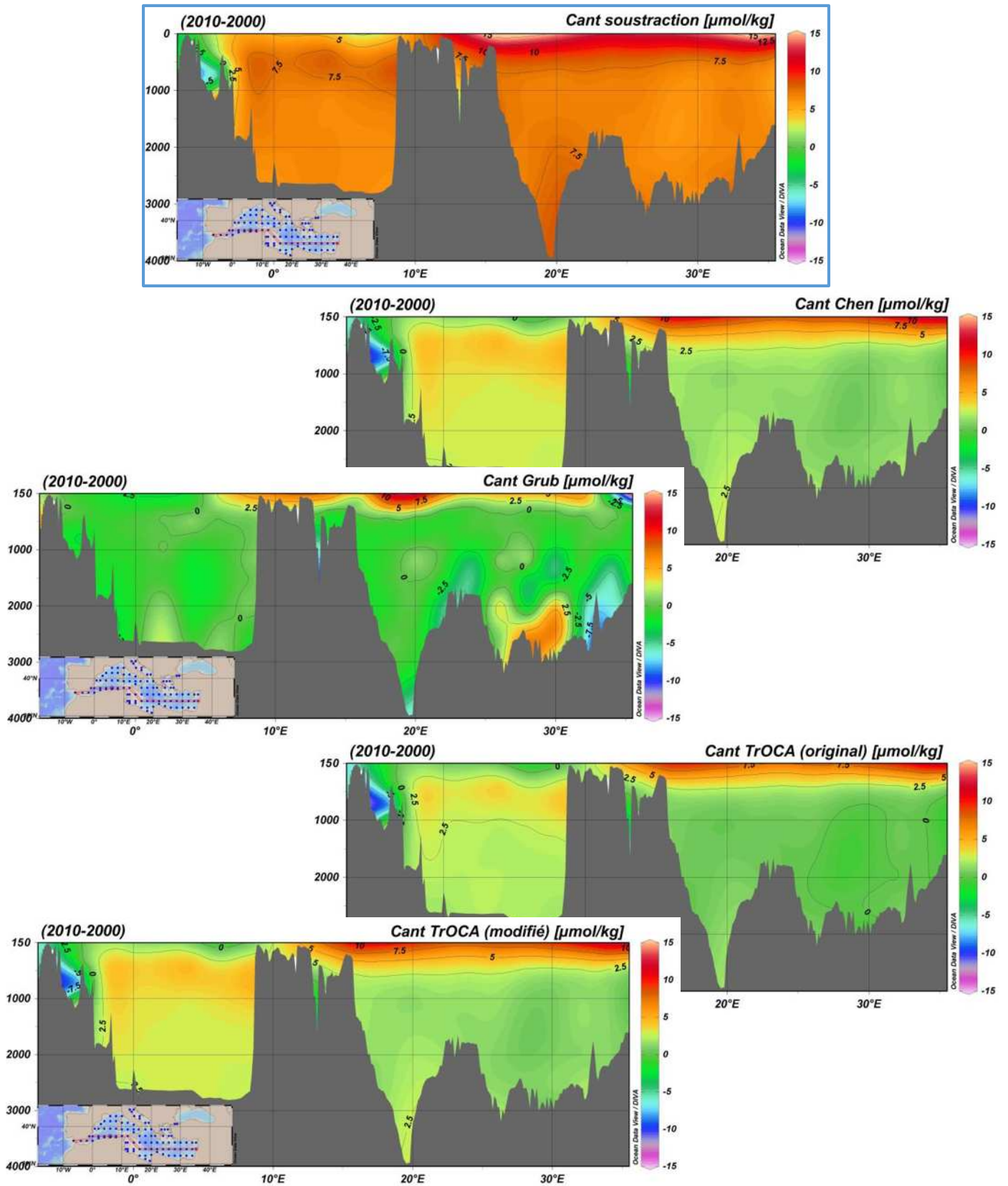
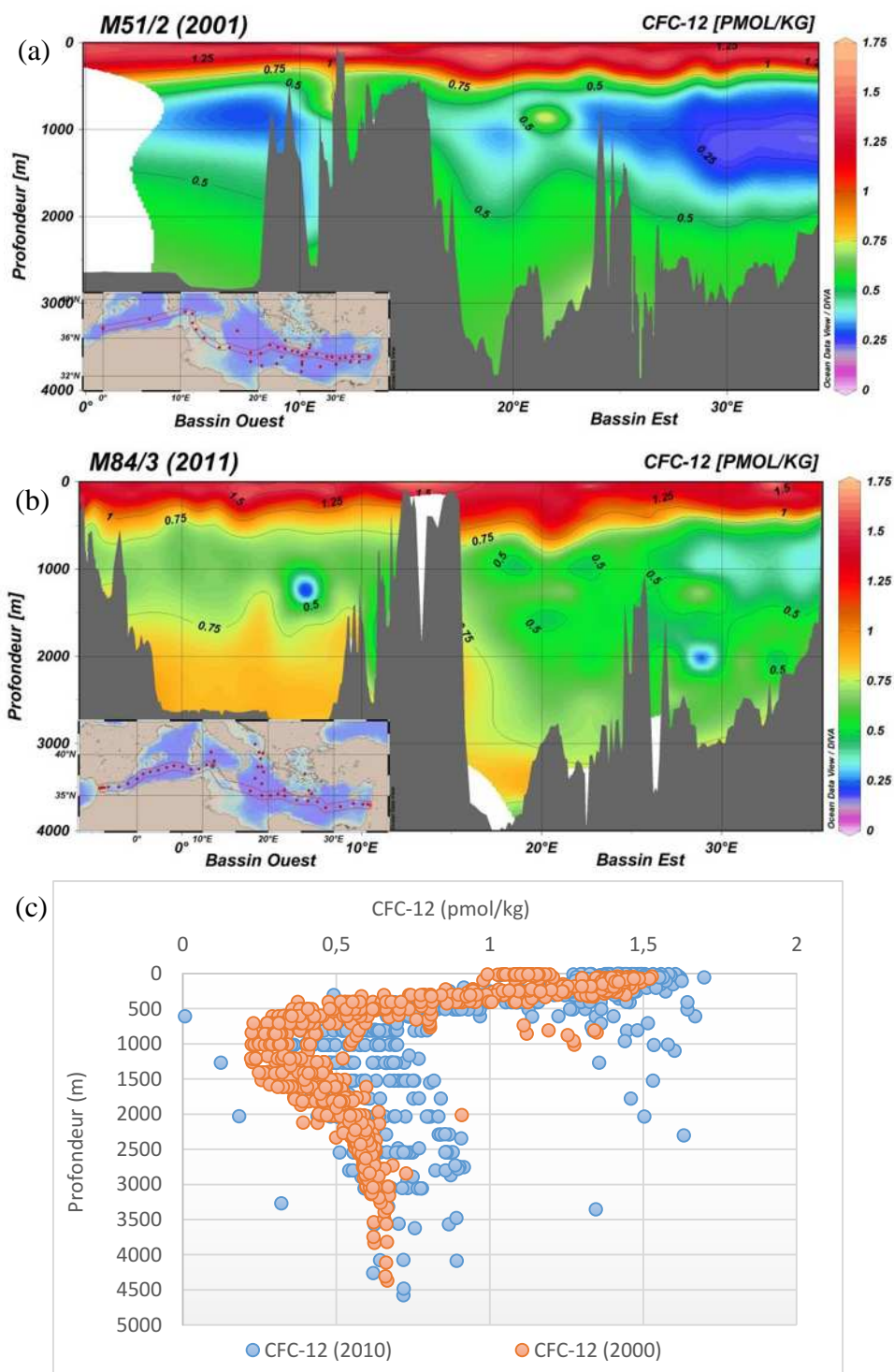


Figure 30: Comparaison entre le  $C^{ant}$  piégé entre 2000 et 2010 calculé par les différentes méthodes directes

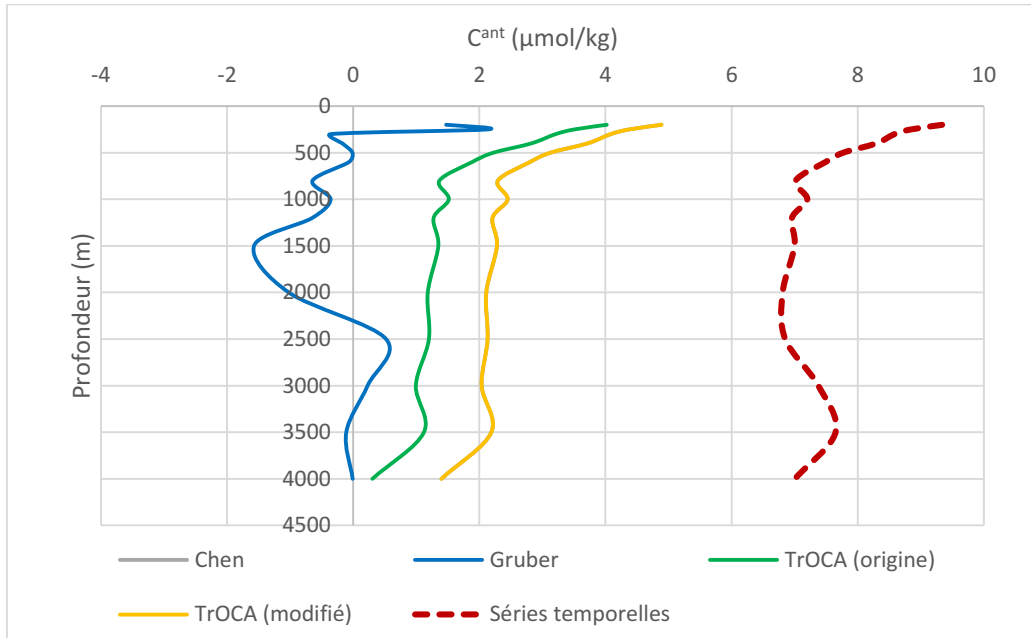


**Figure 31:** Evolution de la distribution des CFC-12 en picomol/kg entre 2001 (M51/2) et 2011 (M84/3) :  
 a et b : sur une section transméditerranéenne, c : sur un profil vertical

La figure n°32 représente les profils des moyennes de concentration du  $C^{\text{ant}}$ , séquestré par la Méditerranée entre 2000 et 2010, calculées pour les cinq méthodes ( $C^{\circ}$ ,  $\Delta C^*$ , TrOCA originale, TrOCA modifiée et la soustraction directe).

Toutes les méthodes présentent des distributions verticales similaires à celle de la méthode de la soustraction directe, à l'exception de la méthode de Gruber qui arbore des valeurs négatives entre 250 et 2 400m.

D'un point de vue quantitatif, la méthode de la soustraction directe se distingue avec des concentrations qui atteignent approximativement le double des estimations des autres méthodes. Néanmoins, c'est la méthode de Chen et de TrOCA modifiée qui présentent les estimations les plus proches de celles de la soustraction directe et qui devraient, par-là, le mieux quantifier la pénétration du  $C^{ant}$  en Méditerranée.



**Figure 32:** Comparaison entre les profils du  $C^{ant}$  piégé entre 2000 et 2010 calculé par cinq méthodes

### 3.2.2 Inventaire du carbone anthropique en Méditerranée

L'inventaire du carbone anthropique total séquestré par la Méditerranée depuis l'ère préindustrielle ainsi qu'entre l'année 2000 et 2010 est calculé et ce pour les résultats des cinq méthodes utilisées (Soustraction directe,  $C^\circ$ ,  $\Delta C^*$ , TrOCA originale et TrOCA modifiée).

Cet inventaire est calculé en intégrant les valeurs de carbone anthropique sur toute la colonne d'eau puis en multipliant les résultats obtenus par la surface de la grille ( $2^\circ$  de longitude x  $2^\circ$  de latitude). Nous obtenons à la fin, après conversion, des Péta-grammes de carbone (Pg C).

L'erreur associée à ces inventaires (**0,27%**) est estimée en étendant l'erreur relative due à l'utilisation des équations de régression du  $TCO_2$ :

$$Erreur_{Inventaire} = \frac{Erreur_{régression}}{TCO_2 \text{ moyen}} \dots (39)$$

Le tableau n°11 résume les résultats d'inventaires calculés par les différentes méthodes directes.

**Tableau 11:** Inventaire du C<sup>ant</sup> piégé par la Méditerranée par les différentes méthodes

Année		Chen	Gruber	TrOCA (original)	TrOCA (modifié)	Séries temporelles
<b>2000</b> - <b>préind</b>	Inventaire C total (Pg C)	<b>0,9±0,002</b>	<b>2,22±0,005</b>	<b>3,15±0,008</b>	<b>0,9±0,002</b>	<b>0,7±0,001</b>
	Inventaire annuel (Tg C)	6±0,016	13,7±0,037	19±0,051	6±0,016	4±0,01
<b>2010</b> - <b>préind</b>	Inventaire C total (Pg C)	<b>1,04±0,002</b>	<b>2,21±0,005</b>	<b>3,24±0,008</b>	<b>1,04±0,002</b>	<b>1,1±0,002</b>
	Inventaire annuel (Tg C)	6,5±0,017	13,8±0,037	20±0,054	6,5±0,018	6,8±0,018
<b>2010</b> - <b>2000</b>	Inventaire C total (Pg C)	0,14±3.10 <sup>-4</sup>	-0,016±4.10 <sup>-5</sup>	0,09±2.10 <sup>-4</sup>	0,14±3.10 <sup>-4</sup>	0,4±0,001
	Inventaire annuel (Tg C)	<b>14±0,038</b>	<b>-1,6±0,004</b>	<b>9±0,024</b>	<b>14±0,038</b>	<b>40±0,108</b>

2000-préind : C<sup>ant</sup> piégé entre la période préindustrielle et l'année 2000

2010-préind : C<sup>ant</sup> piégé entre la période préindustrielle et l'année 2010

2010-2000 : C<sup>ant</sup> piégé entre l'année 2010 et l'année 2000 ;

1 Pg= 1 Petagramme =10<sup>15</sup> g de carbone ; 1Tg= 1Téragramme = 10<sup>12</sup> g de carbone

La comparaison entre les inventaires calculés par les différentes méthodes d'estimation du C<sup>ant</sup> (Tab.11) confirme les résultats précédemment présentés avec un inventaire similaire donné par les méthodes de Chen et de TrOCA modifiée. Cet inventaire concorde également avec celui estimé par la méthode des soustractions directes. D'une manière générale, ces trois méthodes s'accordent sur un inventaire de C<sup>ant</sup> piégé entre la période préindustrielle et 2010 de 1,04 à 1,1±0,002 Pg C.

En parallèle, la méthode de Gruber donne un inventaire total de 2,21±0,005 Pg C. Avec 3,24±0,008Pg de carbone, TrOCA (originale) présente l'inventaire le plus important des cinq méthodes. Ceci corrobore l'éventuelle surestimation du C<sup>ant</sup> par la méthode de Touratier et al. (2007) en Méditerranée.

L'inventaire du carbone anthropique piégé par le bassin oriental et occidental depuis l'ère préindustrielle (calculé par la méthode des séries temporelles pour toute la colonne d'eau), est d'environ 0,7 et 0,63 Pg C respectivement, soit, 52,63% et 47,37% de l'inventaire total de la Méditerranée (1,33±0,004Pg C). Le bassin oriental séquestre plus de C<sup>ant</sup> de par sa plus grande surface et profondeur. Entre 2000 et 2010, la Méditerranée aurait piégé une quantité de 0,14±0,0003 Pg C, soit 14±0,038 Tg C/an.

A titre comparatif, Schneider et al. (2010) estiment l'inventaire du C<sup>ant</sup> séquestré par la Méditerranée en 2001, en utilisant la méthode TTD appliquée aux données de la campagne M51/2, à 1,7±0,4Pg C (contre 0,7 à 0,9Pg C pour notre estimation).

Une estimation plus récente de l'inventaire du carbone anthropique séquestré par la Méditerranée a été effectuée par Palmiéri et al. (2014). Ces auteurs ont utilisé un modèle régional à haute résolution pour aboutir à une séquestration d'1Pg de carbone entre l'année 1800 et 2001. Cet inventaire se rapproche de celui estimé par la méthode de Chen pour l'année 2000 : 0,9±0,002Pg C. Ces auteurs concluent également que l'estimation de l'inventaire effectué par Schneider et al. (2010) surestimerait la quantité de C<sup>ant</sup> piégée.

Selon la même étude, sur les 1Pg de C séquestré, 75% proviennent des échanges air-mer et 25% de l'Atlantique à travers le détroit de Gibraltar. De plus, des tests de sensibilité indiquent que les alcalinités élevées de la Méditerranée par rapport à celles de l'océan mondial, augmente l'inventaire du  $C^{ant}$  de 10%.

D'après CDIAC (2010), 23,109 Pg de carbone ont été émis en Méditerranée depuis l'ère préindustrielle. La Méditerranée séquestre, d'après la méthode des soustractions directes, 1,1 Pg de carbone, soit 4,76% de la quantité émise par l'activité anthropique des pays du pourtour méditerranéen.

Afin d'étudier la répartition spatiale de l'inventaire du  $C^{ant}$  séquestré par la mer Méditerranée, dans un premier temps, un inventaire par grille a été effectué afin de déterminer les zones qui piègent la plus grande quantité de  $C^{ant}$ . Dans un deuxième temps, une pondération de ces inventaires par rapport à la profondeur maximale de chaque case est réalisée. Cette pondération a pour but de s'affroncher des effets de la profondeur dans l'estimation de l'inventaire.

En faisant la corrélation entre la carte bathymétrique et la carte de distribution de l'inventaire par case, il paraît évident que les cases présentant un bas fond océanique séquestrent une quantité plus importante de carbone anthropique (Fig.33a et b). Exception faite pour la mer Tyrrhénienne qui, malgré ses profondeurs importantes (jusqu'à 3 500m), ne présente qu'un très faible inventaire. Ceci peut être la conséquence d'un ralentissement de la formation de l'eau tyrrhénienne profonde (TDW). Dans ce contexte, Alvarez et al. (2014), en se basant sur les mesures de la campagne M84/3, n'ont pas détecté de formation récente de ces eaux.

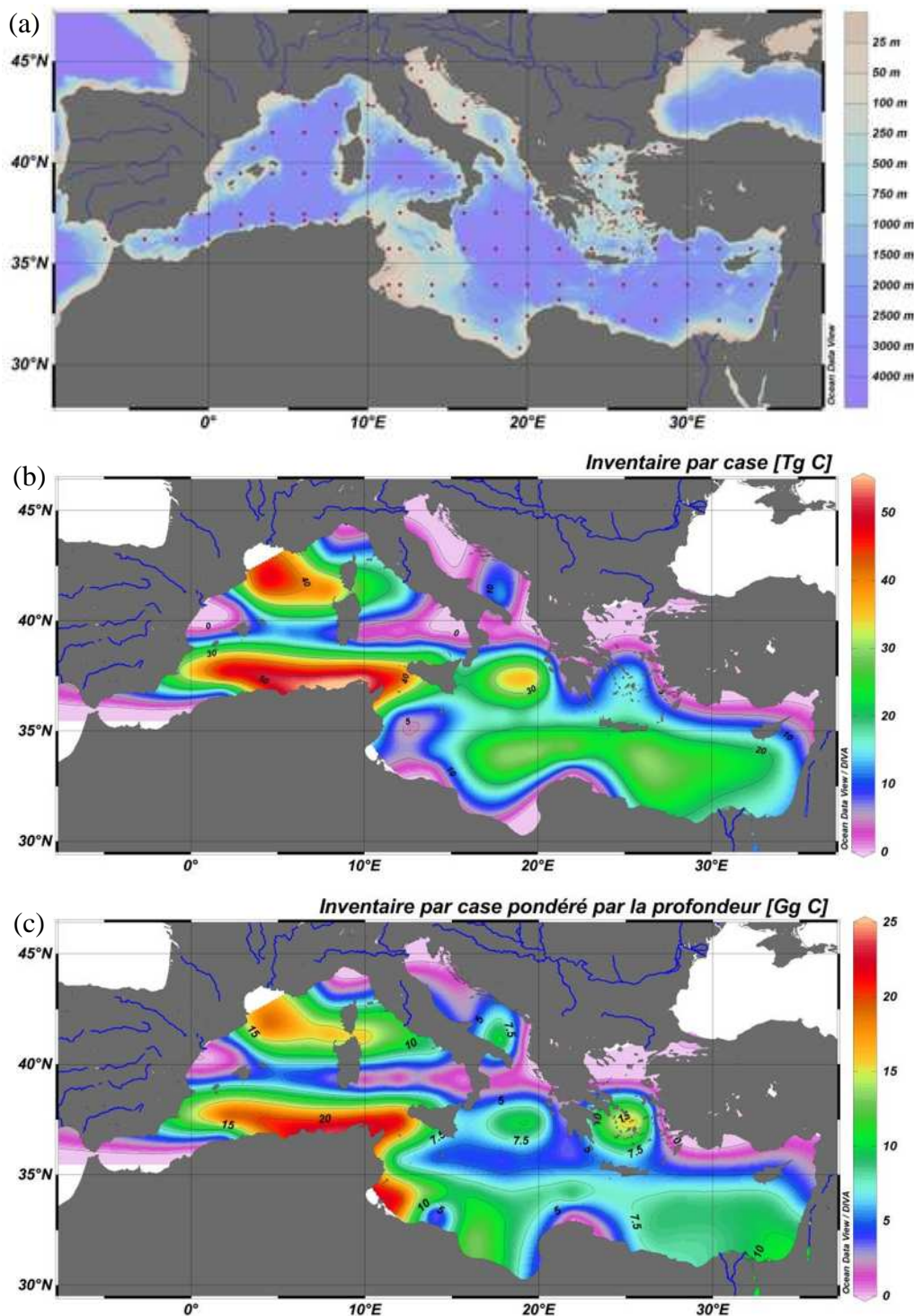
Le canal de Sicile présente lui aussi une anomalie avec un inventaire important malgré sa profondeur réduite (40Tg C). Ces quantités importantes peuvent être le résultat d'un transport du  $C^{ant}$  formé dans le bassin occidental vers le bassin oriental. Cette hypothèse est étayée par la présence d'une langue à concentration importante qui pénètre dans le bassin oriental en suivant la circulation cyclonique des eaux de surface de la Méditerranée dans la figure n°33c.

Les bassins Algérien et Ligure sont les régions qui semblent accumuler les plus grandes quantités de  $C^{ant}$  dans la Méditerranée. Des concentrations relativement importantes sont aussi détectées dans tout le bassin oriental.

En s'intéressant maintenant à la carte des inventaires pondérés par la profondeur (Fig.33c), les trois zones de formations d'eau profonde au nord de la Méditerranée sont nettement visibles avec leurs capacités de stockage du  $C^{ant}$  : le premier pic est détecté au niveau de la mer Ligure avec une grande quantité de  $C^{ant}$  séquestré (>15Gg C), deux autres pics sont détectés au sud des mers Egée et Adriatique avec une moindre capacité de stockage (presque la moitié du premier puits). Ce constat confirme la ventilation plus rapide du bassin occidental.

Un autre pic est aussi visible au centre du bassin Ionien avec une capacité de stockage équivalente à celle de l'Adriatique sud. Cette quantité de  $C^{ant}$  peut être le résultat du flux sortant de l'Adriatique par le canal d'Otranto. Dans une étude des flux du  $C^{ant}$ , calculé par la méthode TrOCA dans cette région, Krasakopoulou et al. (2009) démontrent que l'Adriatique exporte à travers le canal

d'Otranto du carbone naturel et anthropique ( $2,83 \times 10^{13}$  mol C/an) et agit comme source de carbone pour le bassin Ionien.



**Figure 33:** a/ Distribution des centres de grilles sur un fond de carte bathymétrique et hydrologique ; b/ Distribution de l'inventaire du  $C^{ant}$  en Méditerranée (Tg de C) ; c/ Distribution de l'inventaire pondéré par la profondeur maximale de chaque case (Gg C).

Les grandes quantités stoquées dans la partie sud de la Méditerranée pourraient être expliquées par la circulation océanique qui concentre le  $C^{\text{ant}}$  dans ces régions qui sont, a priori, d'importantes zones d'accumulation du carbone anthropique en Méditerranée.

Les tourbillons anticycloniques de surface caractéristiques des bassins du sud de la Méditerranée peuvent aussi jouer un rôle dans la séquestration du  $C^{\text{ant}}$  dans les eaux de surface de ces régions.

### 3.3 Etude de sensibilité

Pour le calcul du  $C^{\text{ant}}$  piégé par la Méditerranée entre la période préindustrielle et l'année 2010, une étude de sensibilité est réalisée en testant différentes paramétrisations des termes sur lesquels pèsent les plus fortes incertitudes.

L'analyse du tableau n°12, indique d'abord que la méthode TrOCA originale est indépendante des valeurs des rapports molaires ainsi que du taux de saturation des eaux en oxygène. Ceci est expliqué par la formule de calcul de cette méthode qui n'est fonction que des quatre paramètres mesurés ( $O_2$ ,  $TCO_2$ , AT et  $\theta$ ).

**Tableau 12:** Inventaire du  $C^{\text{ant}}$  en fonction des différentes paramétrisations

	<b>Chen</b>	<b>Gruber</b>	<b>TrOCA (original)</b>	<b>TrOCA (modifié)</b>	<b>Soustraction directe</b>
<b>Paramétrisation utilisée</b>	<b>1,04±</b>	<b>2,205±</b>	<b>3,24±</b>	<b>1,04±</b>	<b>1,1±</b>
<b>Rapports molaires de Körtzinger et al. (2001)</b>	0,91±0,002	2,197±0,006	3,24±0,009	0,91±0,002	0,91±0,91
% de variation de l'inventaire	12,22%	0,37%	0%	12,22%	17,02%
<b>Sursaturation en O<sub>2</sub> de 5%</b>	0,52±0,001	2,204±0,006	3,24±0,009	0,46±0,001	0,52±0,001
% de variation de l'inventaire	49,88	0,03	0%	55,65%	52,62%
<b>TCO<sub>2</sub> et AT</b>	1,218±0,003	2,226±0,006	3,47±0,009	1,26±0,003	1,26±0,003
% de variation de l'inventaire	16,97%	0,94%	7,04%	21,14%	14,53%

La méthode de Gruber est relativement insensible aux variations des paramètres utilisés avec moins de 1% de variation dans l'inventaire du  $C^{\text{ant}}$ .

L'utilisation des rapports molaires de Körtzinger et al. (2001) pour l'estimation de la contribution biologique induit une diminution de l'inventaire total de  $C^{\text{ant}}$  de près de 15% pour les méthodes TrOCA modifiée, Chen et la soustraction directe.

De même, ces méthodes présentent une variabilité de près de (+18%) en fonction du choix des concentrations préformées du  $TCO_2$  et de l'AT, avec des variations dans l'inventaire total du  $C^{\text{ant}}$  qui peuvent atteindre les 21,14% pour la méthode TrOCA modifiée.

L'utilisation d'une sursaturation en  $O_2$  de 5% induit la plus grande variabilité dans l'inventaire avec une diminution de près de la moitié de la quantité originellement calculée (-50%).

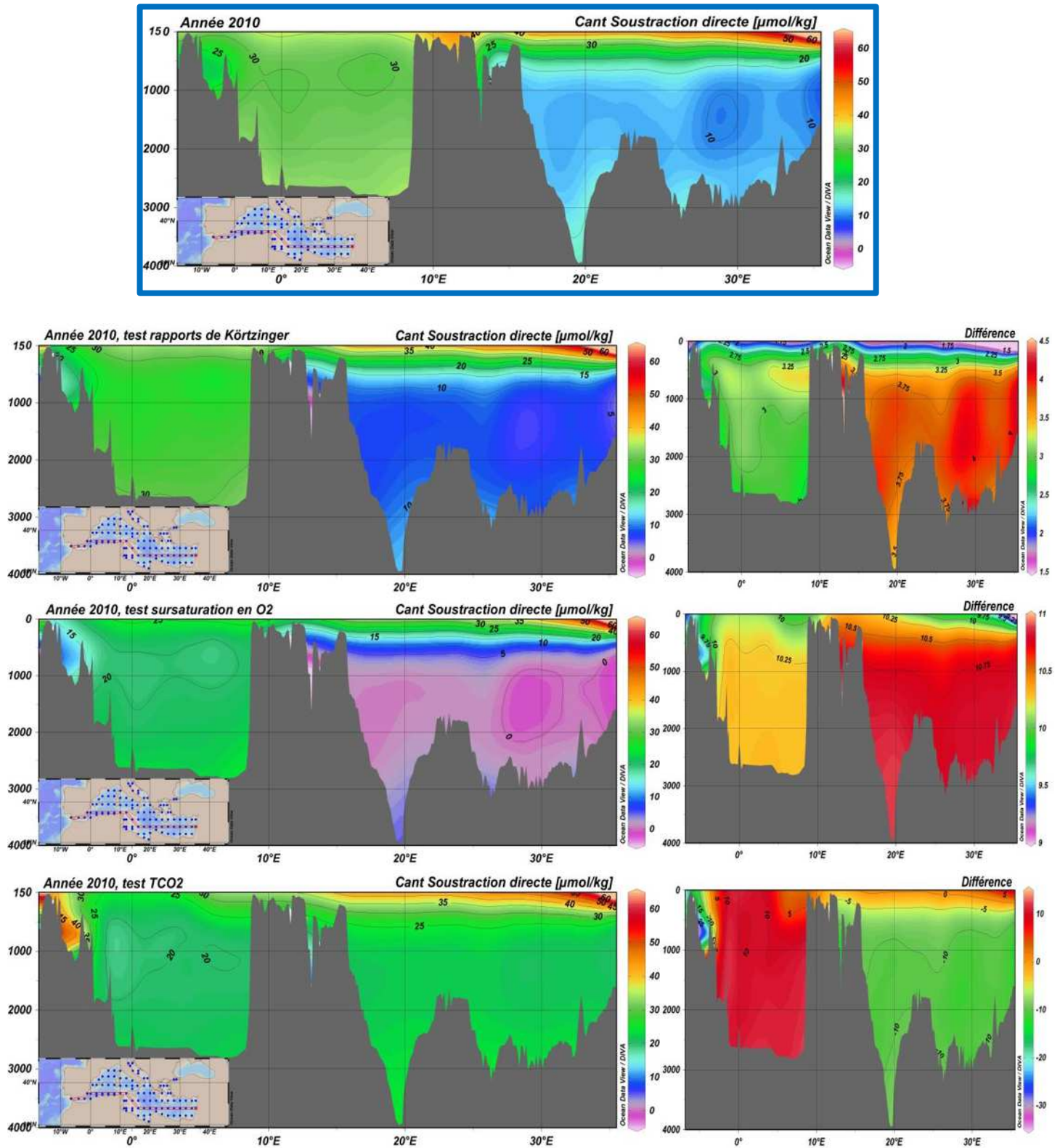


Figure 34: Distribution de  $C^{ant}$  calculé par la méthode de la soustraction directe en utilisant différentes paramétrisations

En s'intéressant à la variation de la distribution du  $C^{ant}$  en fonction des différences paramétrisations, nous constatons, pour toutes les méthodes de calcul: 1/une distribution pratiquement similaire en faisant varier les rapports molaires et le taux de saturation en oxygène ; 2/ une grande variation dans la distribution du  $C^{ant}$  en utilisant les formules de régressions obtenues en considérant les données de tout le bassin méditerranéen avec une quasi-inversion des tendances dans les eaux intermédiaires et profondes. Ces dernières, qui sont les masses d'eau les plus sensibles, présentent des concentrations en  $C^{ant}$  plus élevées dans le bassin oriental (Fig.34). Les eaux de surface sont moins affectées par les différentes paramétrisations.

A titre comparatif, en effectuant une étude de sensibilité semblable sur l'estimation du  $C^{ant}$  dans l'océan Indien Austral, Lo Monaco (2006) trouve que les estimations de  $C^{ant}$  aux hautes latitudes sont très dépendantes du niveau de saturation d'oxygène et peu affectées par le choix des rapports molaires et des concentrations préformées de  $TCO_2$  et d'AT. Ceci est en accord avec nos constats. Néanmoins, les caractéristiques particulières de la Méditerranée et de chacun de ses deux bassins nécessitent plus d'attention quand-à-la détermination du  $TCO_2$  et de l'AT qui conditionnent la distribution du carbone anthropique en Méditerranée.

D'une manière générale, les incertitudes associées au choix des rapports molaires, du  $TCO_2^\circ$ , de l'AT $^\circ$  et du taux de saturation en oxygène des eaux de surface sont en moyenne de 13,82%, 14,92% et 52,7%, respectivement. Une bonne paramétrisation des conditions de saturation en oxygène et des concentrations de  $TCO_2$  et AT des eaux préformées préindustrielles est nécessaire pour une bonne estimation qualitative et quantitative du  $C^{ant}$ .

### **3.4 Evaluation des méthodes de calcul du carbone anthropique**

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 ».

#### **3.4.1 Paramétrisation**

Une bonne paramétrisation des paramètres préindustriels de référence ( $TCO_2^\circ$  et AT $^\circ$ ) est primordiale puisque c'est elle qui établit l'état initial de tout le système. Une sous-estimation du  $TCO_2^\circ$  se répercute par une surestimation systématique du  $C^{ant}$  et vis-versa.

A l'échelle océanique, les termes préformés sont généralement déterminés à partir d'une eau de référence suffisamment vieille pour être exempte de carbone anthropique. Avec un temps de renouvellement qui ne dépasse pas les 100ans, la Méditerranée, comme la présente étude le confirme, est complètement contaminée par le  $C^{ant}$ . La non-disponibilité d'une eau de référence rend les paramétrisations conventionnelles inappropriées pour notre zone d'étude.

L'utilisation d'un  $TCO_2^\circ$  calculé à partir d'une alcalinité supposée constante et d'un  $pCO_2$  de 280ppm semble être la meilleure alternative pour la Méditerranée. Néanmoins, l'utilisation de la relation AT $^\circ$  dérivée à partir des données des campagnes utilisées (DYFAMED, M51/2 : automne, BOUM : été, M84/3 : printemps) n'est pas représentative des valeurs hivernales d'AT $^\circ$  qui sont

très importantes en termes de formation de masses d'eau profondes. En effet, pour les relations de surface (préformées), une attention particulière doit être portée à la saisonnalité des propriétés océaniques (Lo Monaco, 2006).

De plus, les résultats du récent article d'Alvarez et al. (2014), qui se basent sur une surdétermination du système des carbonates en utilisant les mesures effectuées lors de la campagne M84/3 (TCO<sub>2</sub>, AT et pH), recommandent l'utilisation des constantes de Mehrbach et al. (1973) modifiées par Dickson et Millero (1987). Ces dernières seraient celles qui correspondent le mieux aux particularités des eaux Méditerranéennes (températures, salinités et alcalinités élevées).

L'utilisation de ces constantes améliorera certainement l'estimation du carbone anthropique séquestré par la Méditerranée.

### **3.4.2 Incertitudes communes**

Les méthodes de back-calculation et la méthode TrOCA sont fondées sur des principes biogéochimiques communs. Elles sont par conséquent basées sur un certain nombre d'hypothèses communes (Lo Monaco, 2006). Ces hypothèses sont discutées dans ce qui suit :

- **La stationnarité**

Les estimations de carbone anthropique sont obtenues en négligeant la variabilité naturelle du système océanique et les effets indirects de l'augmentation de CO<sub>2</sub> atmosphérique 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...). Dans le contexte du réchauffement global responsable d'un bouleversement de tout le système climatique, l'hypothèse de stationnarité de l'océan apparaît peu plausible (Lo Monaco, 2006). En effet, des preuves de variabilités décennales ont été fournies par diverses études hydrologiques (e.g. Bryden et al., 2003).

Récemment, deux épisodes majeurs du changement de la circulation de la Méditerranée sont à signaler (Tanhua et al., 2013):

- Changement de la zone de formation d'eau profonde de la mer Adriatique vers l'Égée dans le bassin oriental à la fin des années 1980 : « Eastern Mediterranean Transient » ;
- Formation intense d'eau profonde dans la moitié des années 2000s dans le bassin occidental : « Western Mediterranean Transient ».

Adressant ce problème, les simulations réalisées par Raynaud et al. (2005) suggèrent que les variations de la circulation océanique ont un impact relativement réduit sur les flux air-mer du CO<sub>2</sub> 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). De plus, L'utilisation, dans la présente étude, d'une climatologie moyenne de la Méditerranée devrait réduire l'effet de cette variabilité.

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  $C^{\text{ant}}$ .

- **Un mixing isopycnal**

Les effets de la diffusion et du mixing 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), Shiller (1982) 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 mixing de différentes masses d'eau durant leur transit vers le fond peut facilement affecter les méthodes de back-calculation.

De plus, plusieurs études sur terrain ont démontré que le mixing diapycnal ne peut pas être négligé dans certaines régions océaniques : McDougall et Whitehead (1984) ont mis l'accent sur l'effet prédominant du mixing diapycnal affectant le cheminement vers le nord des AABW (AntArctic Bottom Water) au nord de l'équateur. Après la réalisation une expérimentation de libération de traceurs, Ledwell et al. (2000) ont démontré que le mixing diapycnal augmente considérablement à travers une grande partie de la colonne d'eau à l'est du bassin brésilien.

L'étude hydrologique, présentée plus haut, confirme la complexité des mélanges en Méditerranée, notamment par la difficulté rencontrée lors de la détermination des différents eaux-type de cette mer qui est constituée beaucoup plus d'eaux de mélange. Plusieurs auteurs se sont penchés sur l'importance de ce mélange au niveau de régions spécifiques de la Méditerranée (Sarnocchia et al., 1999 ; Sarnocchia et al., 1994 ).

Cela dit, il devrait être possible d'éliminer les effets du mixing par l'utilisation de variantes d'analyses multiparamétriques du mixing 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  $C^{\text{ant}}$ , 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  $\text{CO}_2$  anthropique (e.g. Körtzinger et al., 2001).

D'après Thomas et Ittekkot (2001), les ratios comprenant le carbone sont plus sujets aux erreurs du fait qu'ils sont généralement dérivés à partir de la relation ( $\text{TCO}_2/\text{O}_2$ ) observée durant la photosynthèse ou à partir d'hypothèses stœchiométriques au lieu de l'être à partir de mesures directes de  $\text{TCO}_2$ . Plusieurs des observations qui ont été reportées, fournissent l'évidence que ces

ratios ne sont pas forcément redfieldien (e.g. Takahashi et al., 1985 ; Minster et Boulahdid, 1989). Les incertitudes associées à l'application de ces ratios de reminéralisation induisent des erreurs systématiques élevées dans l'évaluation de la composante du TCO<sub>2</sub> biologique en induisant par-là une erreur dans la détermination du carbone anthropique puisque ce dernier est supposé présenter des concentrations moins importantes que le TCO<sub>2</sub> biologique. De plus, puisqu'en général le C<sup>ant</sup> est supposé diminuer avec l'augmentation de l'UAO, l'erreur due à la conversion TCO<sub>2</sub>/UAO augmente même si les concentrations du C<sup>ant</sup> diminuent. Ce qui équivaut à dire que l'erreur de l'estimation de la composante biologique du TCO<sub>2</sub> excède significativement les concentrations de carbone anthropique dans les eaux profondes.

Wanninkhof et al. (1999) ont montré que l'erreur, due à ces incertitudes, dans la détermination du C<sup>ant</sup>, excède facilement 50%, à l'exception des premières centaines de mètres de la colonne d'eau.

Néanmoins, nous prouvons dans l'étude de sensibilité, en considérant les rapports de Körtzinger et al. (2001), que l'erreur due au choix des rapports molaires équivaut à une surestimation de 15% de l'inventaire total.

De plus, les rapports qui sont utilisés pour le calcul de la contribution biologique correspondent à la reminéralisation de la matière organique. Cette dernière est fonction de la composition du plancton et non pas des concentrations in-situ de ces éléments dans l'eau de mer.

- **Le C<sup>ant</sup>, un traceur passif**

L'approximation selon laquelle le C<sup>ant</sup> pénètre à l'intérieur de l'océan comme un traceur passif et inerte est raisonnable : alors que la distribution en soit du TCO<sub>2</sub> 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 n'altère pas le taux d'assimilation biologique du carbone ni son transport vers le fond (Hall et al., 2004).

- **Un pCO<sub>2</sub> préindustriel constant**

Le carbone préformé préindustriel est supposé constant dans une région particulière. Ce qui est vrai à l'échelle de quelques siècles par rapport aux fluctuations à l'échelle glaciaire-interglaciaire et à l'augmentation de TCO<sub>2</sub> observée dans les dernières décennies (e.g. Peng et al., 1998 ; Sabine et al., 2004). De plus, le temps de résidence des eaux en Méditerranée étant relativement court par rapport à l'océan mondial (100ans), toutes les eaux préformées durant la période préindustrielle devraient présenter des pCO<sub>2</sub> de 280ppm.

- **Concentrations constantes d'oxygène**

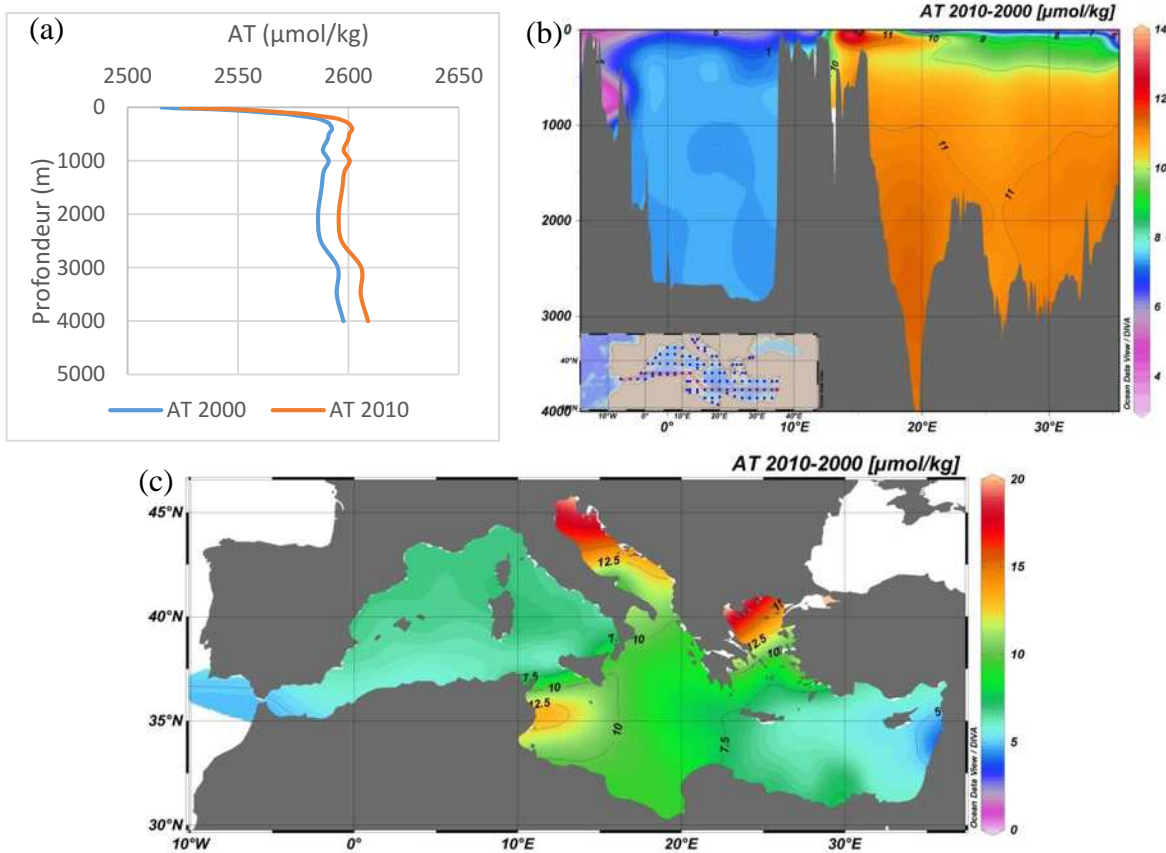
L'oxygène dissous est supposé être non affecté par l'activité humaine. Or, ceci n'est pas vraiment exact, tel que précisé par Manning et Keeling (2006). Néanmoins, en considérant le rapport d'échange spécifique O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> de -1,4 pour la combustion des carburants fossiles (Keeling et Shertz, 1992) et les contributions atmosphériques relatives de l'O<sub>2</sub> et du CO<sub>2</sub> (~21% et 0,04%, respectivement), le réservoir atmosphérique en CO<sub>2</sub> est 500 fois plus sensible à la pression anthropique que l'oxygène (Touratier et al., 2007).

- **Alcalinité constante**

Il faut émettre ici l'hypothèse selon laquelle l'alcalinité des eaux de surface ne varie pas avec l'invasion de CO<sub>2</sub> anthropique. Or, l'ajout de CO<sub>2</sub> (1,1 Pg C) 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 CO<sub>2</sub> anthropique ne devrait pas avoir d'incidence directe sur l'alcalinité préformée (TA<sup>0</sup>) (Gruber et al., 1996).

Afin de vérifier l'amplitude de cette variation, une moyenne des écarts absolus entre l'AT des années 2000 et 2010, a été effectuée. Cette moyenne qui est de l'ordre de **7,15 μmol/kg** (si on prend en considération toute la masse d'eau et 7,9 μmol/kg si on néglige les eaux de surface) laisse envisager une légère augmentation de l'AT avec la pénétration du C<sup>ant</sup>. L'erreur associée à l'estimation de l'alcalinité étant de l'ordre de 3,84 μmol/kg, cette augmentation peut être considérée comme « significative ».

A titre comparatif, la moyenne des écarts absolus entre le TCO<sub>2</sub> des années 2000 et 2010 est de l'ordre de 8,45 μmol/kg si on prend en considération toute la masse d'eau et de 9,06 μmol/kg lorsqu'on néglige les eaux de surface qui présentent les plus grandes variabilités.



**Figure 35:** Evolution de la concentration d'AT entre la climatologie de 2000 et de 2010 : a/ sur un profil vertical ; b/ sur une section transmédierranéenne ; c/ en surface

La figure n°35 illustre le profil vertical moyen de l'alcalinité totale des années 2000 et 2010. Une légère augmentation des concentrations d'AT est notable sur toute la colonne d'eau, en raison probablement de la dissolution des carbonates de calcium sous l'effet de l'acidification des eaux de la Méditerranée.

En profondeur, cette augmentation d'AT au niveau des eaux intermédiaires et profondes du bassin oriental est probablement accentuée par les salinités importantes rencontrées au niveau de ce bassin.

En surface, les hausses les plus importantes sont notées au niveau de la partie ouest du bassin oriental avec deux pics dans l'Egée et l'Adriatique. Ces deux sous bassins sont caractérisés par une forte activité biologique qui s'accompagne par une consommation de CO<sub>2</sub> (voir Fig.24). Ce phénomène peut avoir accentué l'augmentation de l'AT dans ces deux régions.

### **3.4.3 Incertitudes propres à chaque méthode**

#### **3.4.3.1 Méthode C°**

Le principal déficit de cette méthode est l'éventuel manque d'équilibre des masses d'eaux examinées avec le CO<sub>2</sub> atmosphérique ; les eaux de surfaces peuvent ne pas avoir reçu l'empreinte complète du signal du CO<sub>2</sub> atmosphérique. Les valeurs de C<sup>ant</sup> obtenues avec cette méthode seraient surestimées. Selon Friis (2006), un changement du déséquilibre de  $\pm 20$ ppm en pCO<sub>2</sub> équivaut à un changement de près de 10% du signal total du CO<sub>2</sub> anthropique. De ce fait, il semble improbable que l'hypothèse d'un déséquilibre constant en CO<sub>2</sub> soit sans erreurs significatives.

#### **3.4.3.2 Méthode $\Delta C^*$**

La méthode de Gruber suscite deux grandes incertitudes :

- L'hypothèse selon laquelle le déséquilibre air-mer est constant à travers le temps : Le déséquilibre n'est pas resté le même à cause de l'augmentation des concentrations de carbone anthropique dans l'atmosphère. Siegenthaler et Sarmiento (1993) estiment cette variation du déséquilibre air-mer à 5  $\mu\text{mol/kg}$ .
- L'estimation de l'âge des eaux : la détermination de l'âge d'une masse d'eau par les traceurs habituels ne reflète pas son âge réel en raison des mélanges qu'elle a subi depuis qu'elle a quitté la surface (Hagemann, et al., 1998). Ce mixing affecte l'âge obtenu selon l'importance relative des phénomènes d'advection et de diffusion (Thiele et Sarmiento, 1990). Schneider et al. (2013) ainsi que Roether et al (2013) estiment que les âges des masses d'eau estimés par les traceurs doivent être interprétés avec vigilance puisqu'ils ne donnent qu'une approximation de l'âge.

Beaucoup d'études ont démontrées que le mixing tourbillonnaire le long des surfaces isopycnales jouait un rôle majeur dans la propagation des traceurs et doit être pris en considération pour l'interprétation des âges obtenus (e.g., Thiele and Sarmiento, 1990).

Néanmoins, d'après Gruber et al. (1996), l'advection étant considérée comme le principal phénomène contrôlant le transport dans l'océan, la différence entre l'âge calculé par les traceurs et l'âge réel des masses d'eau est considérée comme négligeable.

Matsumoto et Gruber (2005) ont examiné l'exactitude de l'estimation du  $C^{\text{ant}}$  par la méthode  $\Delta C^*$  en comparant ses résultats avec ceux obtenus par simulation à l'aide d'un modèle direct dont les concentrations en  $C^{\text{ant}}$  sont connues. Ces auteurs suggèrent que la méthode  $\Delta C^*$  a tendance à surestimer l'inventaire du  $\text{CO}_2$  anthropique dans les eaux de surface d'environ 10% et de le sous-estimer dans les eaux profondes. Dans l'ensemble, l'inventaire du  $\text{CO}_2$  anthropique par la méthode  $\Delta C^*$  est environ 7% plus important que l'inventaire réel.

### 3.4.3.3 Méthode TrOCA

La formule de calcul du carbone anthropique par cette méthode est fondée sur l'utilisation d'eaux de référence océaniques (eaux profondes de l'océan Indien) qui possèdent des caractéristiques qui ne correspondent pas forcément aux conditions qui régnaient en Méditerranée dans la période préindustrielle. Néanmoins, l'utilisation d'une paramétrisation adéquate devrait résoudre ce problème (TrOCA modifiée).

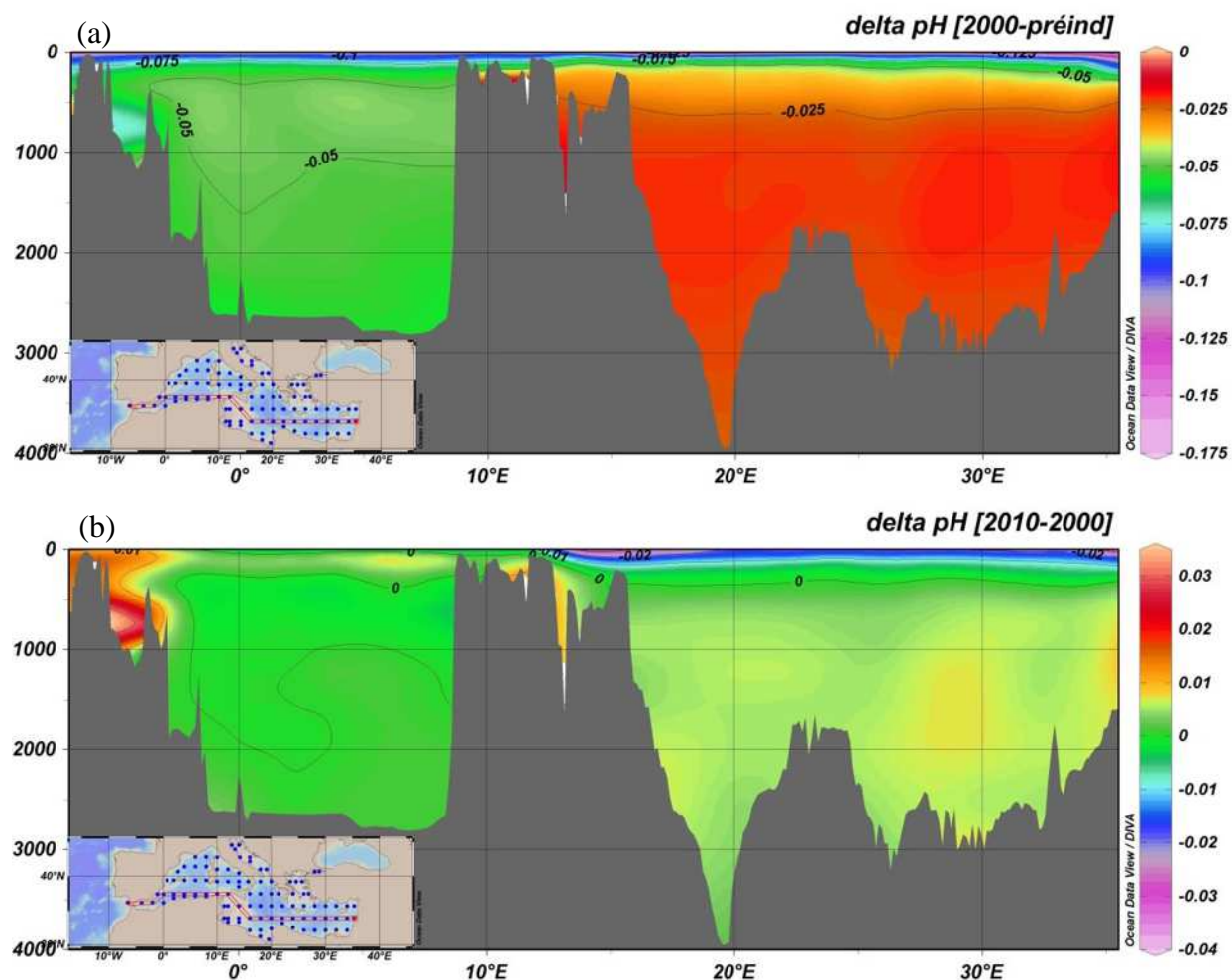
Yool et al. (2010) testent la précision de la méthode TrOCA par l'utilisation de la simulation d'un modèle de circulation océanique générale (OGCM) de la période industrielle (1864-2004). Ces auteurs concluent que l'application d'un jeu de paramètres optimal pour l'estimation du  $C^{\text{ant}}$  entraîne une erreur positive dans l'inventaire supérieure à un facteur de deux, ce qui suggère qu'une paramétrisation « universelle » de TrOCA n'est pas réalisable. L'application de jeux de paramètres régionaux spécifiques causent, en moyenne, une erreur positive supérieure à 50%.

## 3.5 Etude de l'acidification des eaux de la Méditerranée

Le pH atteint dans les eaux de surface de l'océan mondial près de  $8,27 \pm 0,3$ , gouverné principalement par la température de surface et par les upwelling qui apportent des eaux profondes riches en  $\text{CO}_2$  (Raven et al., 2005).

Depuis l'ère industrielle une diminution du pH de près de 0,1 est notée 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 est mal connu du fait du manque de données sur la distribution du  $\text{TCO}_2$  et de l'AT. Néanmoins, cette acidification devrait être assez élevée du fait des niveaux élevés d'AT combinés à un facteur de Revelle de  $\sim 9$  pour les eaux de surface méditerranéennes, ce qui permettrait d'absorber plus de  $C^{\text{ant}}$  que l'océan ouvert (CIESM, 2008; Goyet et al., 2009).



**Figure 36:** Evolution du  $\Delta\text{pH}$  entre : a/ la période préindustrielle et l'année 2000 ; b/ les années 2000 et 2010

La soustraction du pH préindustriel à partir du pH de l'année de référence 2000 ( $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{2000} - \text{pH}_{\text{préind}}$ ) indique que toutes les masses d'eau de la Méditerranée sont déjà touchées par l'acidification avec un taux moyen de -0,06 unités de pH (de -0,158 à 0,01). Cette acidification est d'autant plus marquée dans les eaux de surface qui sont en contact direct avec les pressions partielles atmosphériques élevées du  $\text{CO}_2$  (échanges air-mer par diffusion et/ou par incorporation physique) et dans les eaux de fond formées par la plongée de ces dernières (Fig.36a et Fig.37).

**Tableau 13:** Statistiques des valeurs du  $\Delta\text{pH}$  obtenues et comparaison avec les travaux antérieurs de Touratier et associés

	$\Delta\text{pH}$ (2000-préind)	Touratier et Goyet (2011)	$\Delta\text{pH}$ (2010-préind)	Touratier et al., 2012
<b>Moyenne</b>	-0,0609	-	-0,0651	-
<b>Min</b>	-0,158	-0,14	-0,193	-0,148
<b>Max</b>	0,01	0,05	0,251	-0,061

Des niveaux importants d'acidification sont aussi notés au niveau des eaux de subsurface et des eaux profondes du bassin occidental (500-2000m) avec un  $\Delta\text{pH}$  qui est toujours inférieur à -0,05, conséquence, probablement, de la ventilation rapide des eaux qui permet de séquestrer plus de carbone anthropique (telle que confirmé par la distribution de l'UAO).

Cette acidification est plus marquée au niveau des eaux profondes du détroit de Gibraltar. Ceci peut s'expliquer par la circulation des eaux du bassin Ouest. En effet, ce détroit est caractérisé par l'affluence en provenance de l'est des vieilles eaux de la LIW et de la WMDW chargées en  $\text{CO}_2$  anthropique et en  $\text{CO}_2$  produit par la dégradation de la matière organique tout au long de leur parcours.

Nos résultats sont en accord avec la première estimation de l'état d'acidification de la Méditerranée qui a été réalisée par Touratier et Goyet (2011) pour l'année de référence 2001 (-0,14 à 0,05) avec une acidification plus importante dans le bassin Ouest (Tab.13).

En 2010, le taux moyen d'acidification est passé à -0,065 avec une acidification plus marquée pour les eaux de surface, conséquence de l'augmentation du  $\text{pCO}_2$  atmosphérique durant cette période (Fig.36b et Fig.37). Néanmoins, on note, en parallèle, une légère augmentation du pH dans les eaux profondes du bassin oriental et du détroit de Gibraltar. Le premier cas peut être expliqué par une diminution de la reminéralisation de la matière organique en raison de la diminution du taux de formation d'eau profonde dans le bassin oriental après l'épisode de l'Eastern Mediterranean Transient (EMT) dont les effets persisteraient encore en 2000. Le second cas peut être dû à un ralentissement de la circulation des LIW dans le bassin Ouest durant cette période.

A titre comparatif, pour l'année de référence 2008 et en utilisant les données de la campagne BOUM, Touratier et al. (2012) trouvent des taux d'acidification de -0,148 à -0,061. Cette différence dans le niveau supérieur d'acidification peut être expliquée par l'effet de la température sur le pH. En effet, Touratier et Goyet (2011) et Touratier et al. (2012) se basent sur les données mesurées de pH lors des deux campagnes M51/2 (automne 2001) et BOUM (été 2008). La présente étude se réfère à une même climatologie représentative de la moyenne des températures des eaux de la Méditerranée sur 50ans. Cette méthode permet de s'affranchir des effets de la variabilité saisonnière pour les eaux de surface et des variabilités à plus long terme des eaux intermédiaires et profondes. Ceci devrait permettre une meilleure comparaison sur des séries temporelles. Néanmoins, l'utilisation d'une température moyenne estampe l'effet d'une éventuelle augmentation des températures des eaux méditerranéennes comme conséquence du réchauffement climatique. Or, l'amplitude de cette augmentation étant encore de faible grandeur, l'utilisation de la climatologie pour l'estimation de l'acidification de la Méditerranée devrait être acceptable.

Une autre hypothèse pour l'explication de la différence du taux supérieur d'acidification serait la méthode de calcul du pH préindustriel. Touratier et al. (2012) le calculent à l'aide de l'AT mesurée supposée constante et d'un  $\text{TCO}_2$  préindustriel calculé en soustrayant les valeurs de  $\text{C}^{\text{ant}}$ , obtenues par la méthode TrOCA, du  $\text{TCO}_2$  mesuré. L'utilisation de la méthode TrOCA qui surestimerait, a priori, le  $\text{C}^{\text{ant}}$  induit une surestimation de l'acidification.

Une estimation récente de l'acidification de la mer Méditerranée a été effectuée par Palmiéri et al. (2014) en utilisant un modèle régional à haute résolution. Ces auteurs concluent que le pH de surface ne varie pas significativement par rapport à la moyenne de l'océan mondial (malgré les concentrations élevées d'AT). En profondeur, le changement du pH est estimé entre -0,005 et -0,06 unités de pH. Ces valeurs sont proches de celles retrouvées dans la présente étude.

La distribution du pH en surface de l'année 2000 (Fig.38) montre des eaux plus acides dans la partie sud du bassin méditerranéen (~7,95) et des pH plus élevés dans la partie nord du bassin (~8). Cette distribution semble aussi valable pour la Méditerranée préindustrielle avec des pH plus élevés (8,2) dans toute la partie nord. Ceci laisse envisager que ce contraste reflète les conditions « normales » de cette mer. Parmi les facteurs qui pourraient expliquer cette distribution ; 1/ la répartition de la température de surface qui est plus importante dans le Sud du bassin et plus basse dans le Nord, 2/ Une activité photosynthétique plus importante dans le nord (consommation de CO<sub>2</sub>).

L'iso-ligne de pH (8) remonte considérablement vers le nord en 2010 prouvant par-là une acidification des eaux de surface de la Méditerranée sur les 10ans. Ceci accompagne l'augmentation des concentrations de carbone anthropique dans cette couche.

En comparant nos résultats avec la valeur typique d'acidification de l'océan mondial (-0,1), la Méditerranée apparaît comme une des régions les plus affectées par l'acidification. Ce constat ne fait que remettre plus en question l'hypothèse d'une alcalinité constante pour les prochaines années.

Afin d'estimer l'effet de la pénétration du CO<sub>2</sub> en excès, Feely et Chen (1982) ont démontré que le CO<sub>2</sub> présentait un effet significatif sur les horizons de saturation de la calcite et de l'aragonite qui deviennent plus superficiels pour un pH plus acide.

D'après CIESM (2008), le problème de l'acidification de la Méditerranée ne se répercuterait 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.

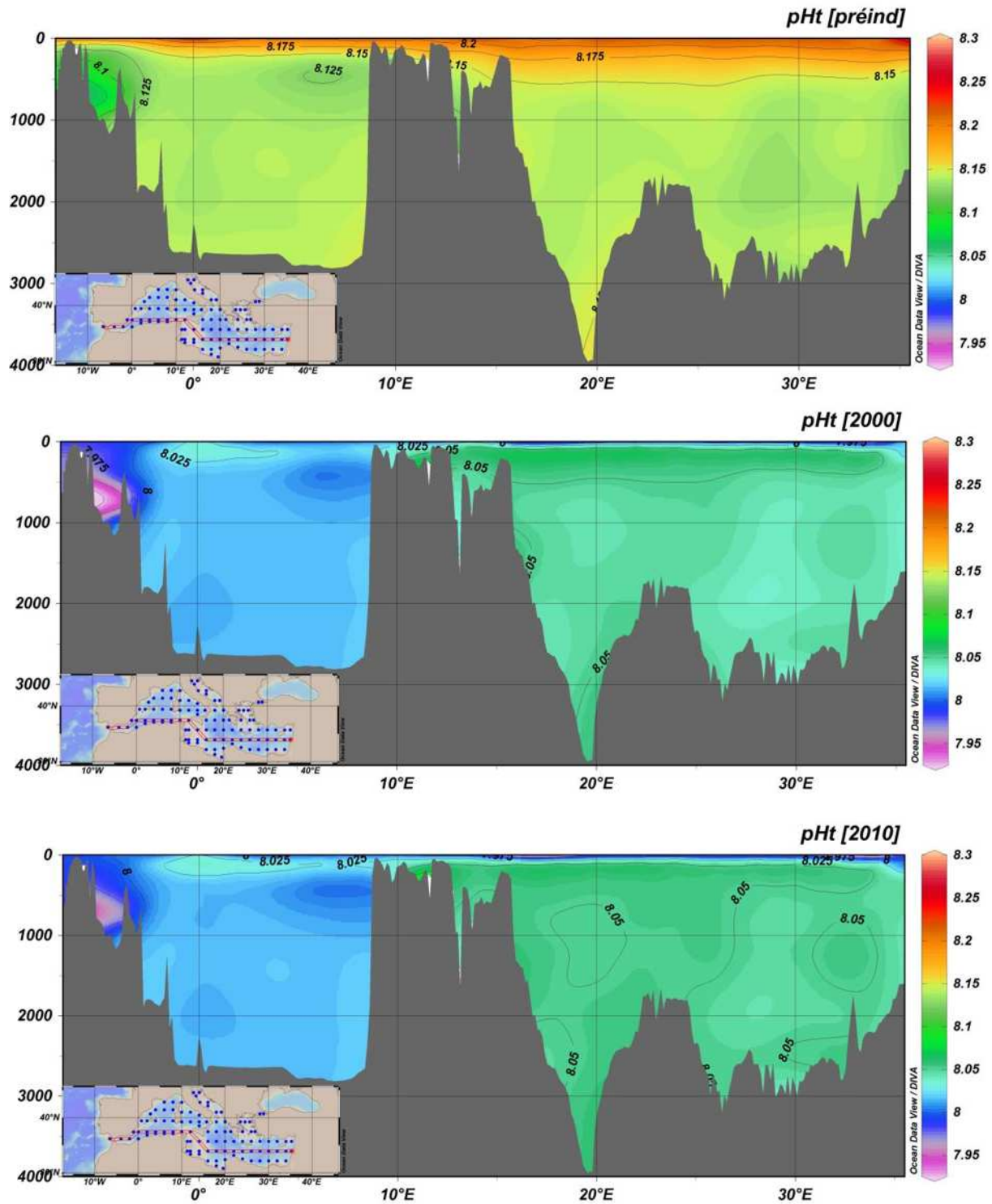
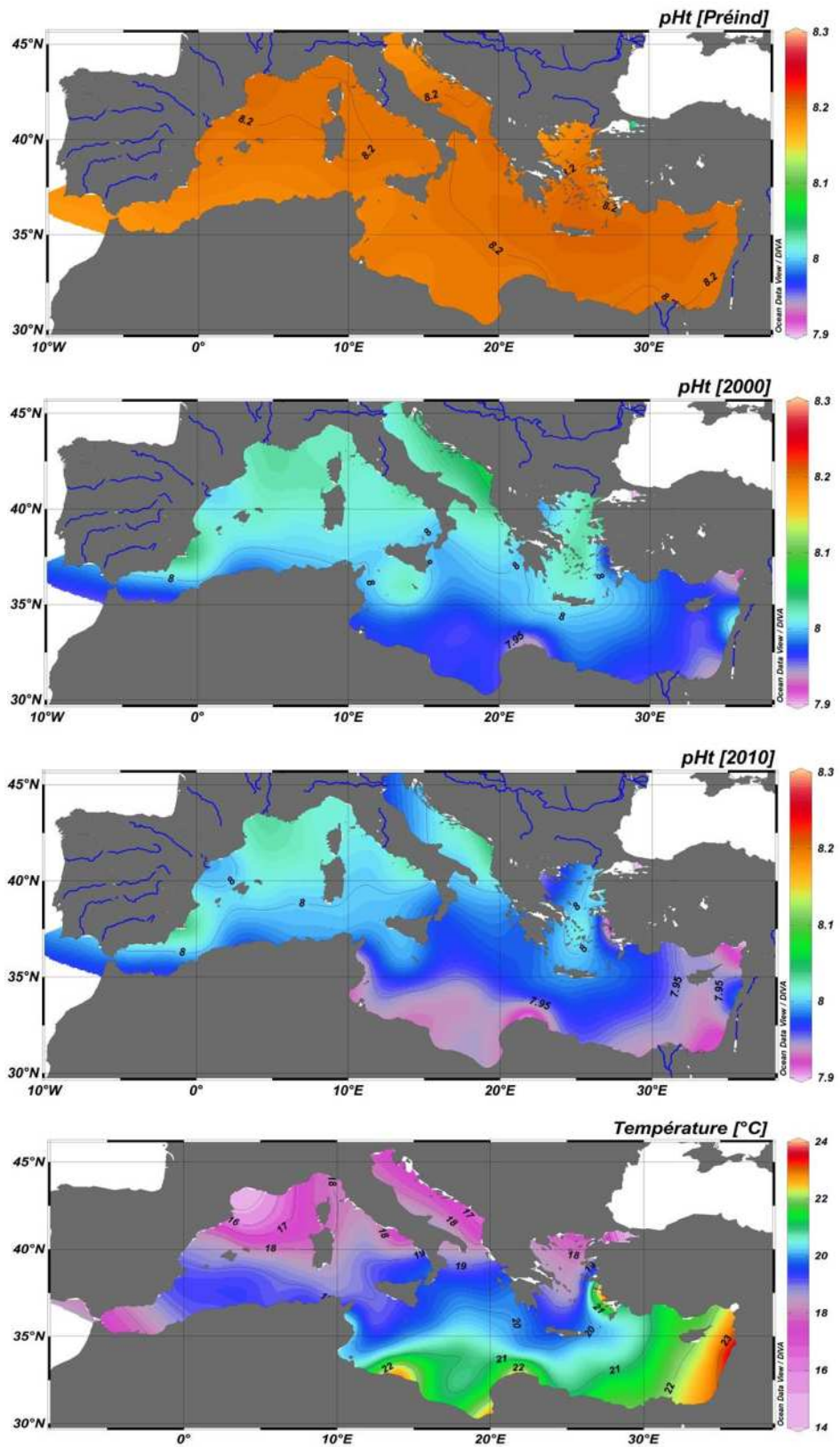


Figure 37: Evolution du pH entre la période préindustrielle et 2010 sur une section est/ouest



**Figure 38:** Evolution du pH entre la période préindustrielle et 2010 en surface et comparaison avec la distribution de la température de surface

### 3.6 Evaluation du flux air-mer de CO<sub>2</sub>

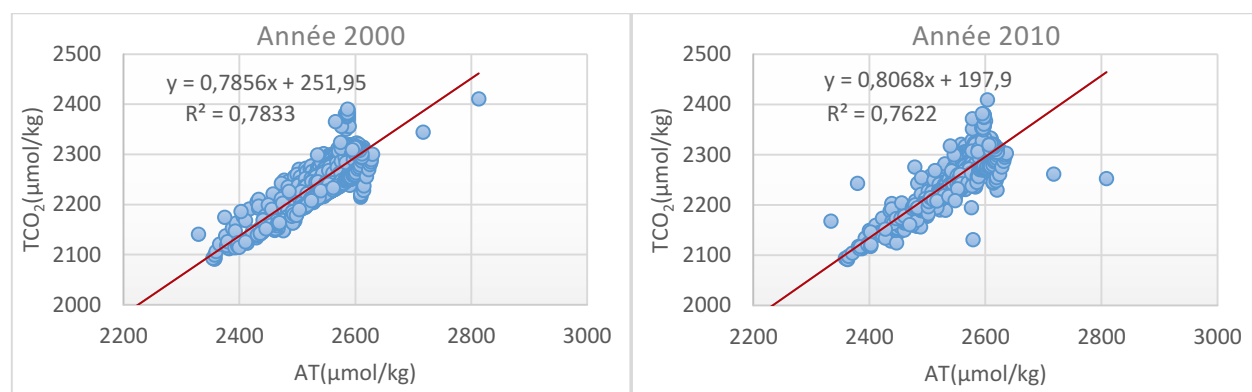
En considérant les valeurs du  $\Delta p\text{CO}_2$  calculé pour l'année 2000 et 2010, la Méditerranée jouait le rôle de source de CO<sub>2</sub> pour l'atmosphère. Ce comportement est dû probablement à la sursaturation des eaux de surface méditerranéennes en CO<sub>2</sub>. Les flux sont plus importants dans la partie sud de cette mer et plus particulièrement dans le sud du bassin oriental avec un  $\Delta p\text{CO}_2$  qui peut atteindre 200  $\mu\text{mol}/\text{kg}$  et un flux de 3  $\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ . Cette tendance est accompagnée par les pH les plus faibles de la Méditerranée et les salinités et températures les plus importantes.

Une légère augmentation du  $\Delta p\text{CO}_2$  ( $\sim 50 \mu\text{mol}/\text{kg}$ ) et du flux de CO<sub>2</sub> est notée sur tout le bassin méditerranéen entre les années 2000 et 2010. Cette augmentation peut être expliquée par l'élévation des concentrations de carbone dans les eaux de surface (pénétration du carbone anthropique).

Une étude menée par Louanchi et al. (2009), qui a permis la reconstruction du TCO<sub>2</sub>, AT et fugacité du CO<sub>2</sub> dans la couche de mélange entre les années 1960 et 1990, a estimé que la Méditerranée est passée d'une source de CO<sub>2</sub> vers l'atmosphère (0,62 Tg C/an) dans les années 60 à un puits dans les années 90 (-1,98 Tg C/an). En parallèle, Taillandier et al. (2012) estiment que la Méditerranée a joué le rôle de source de carbone vers l'atmosphère dans les années 1980 ( $1,5 \cdot 10^{12} \text{molC}/\text{an}$ ) et qu'elle serait proche de l'équilibre dans les années 2000 (léger puit de  $\sim -1,2 \cdot 10^{12} \text{molC}/\text{an}$ ).

D'après l'étude de Louanchi et al. (2009), le cycle annuel de la fugacité du CO<sub>2</sub> 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. De plus, la fugacité du CO<sub>2</sub> est plus sensible aux variations physiques (Température et salinité) qu'aux variations des propriétés biogéochimiques de la Méditerranée.

Selon d'autres auteurs (e.g. Copin-Montégut, 1988), le pCO<sub>2</sub> dans l'eau de mer dépend de la température des eaux et du ratio (TCO<sub>2</sub>/TA). En effet, le pCO<sub>2</sub> des eaux de mer est plus sensible à la température lorsque le ratio (TCO<sub>2</sub>/TA) est proche du un (1) plutôt que du zéro (0) (Goyet et al., 1999). D'après nos résultats (Fig.39), ce ratio oscille entre 0,7 en 2000 et 0,8 en 2010 ce qui étaye l'hypothèse de la dépendance du pCO<sub>2</sub> de surface à la température.



**Figure 39:** Relation TCO<sub>2</sub>/AT pour les années 2000 et 2010

Les flux calculés dans cette étude ne sont à considérer qu'à titre indicatif. Des données plus précises de vents permettront d'améliorer cette estimation.

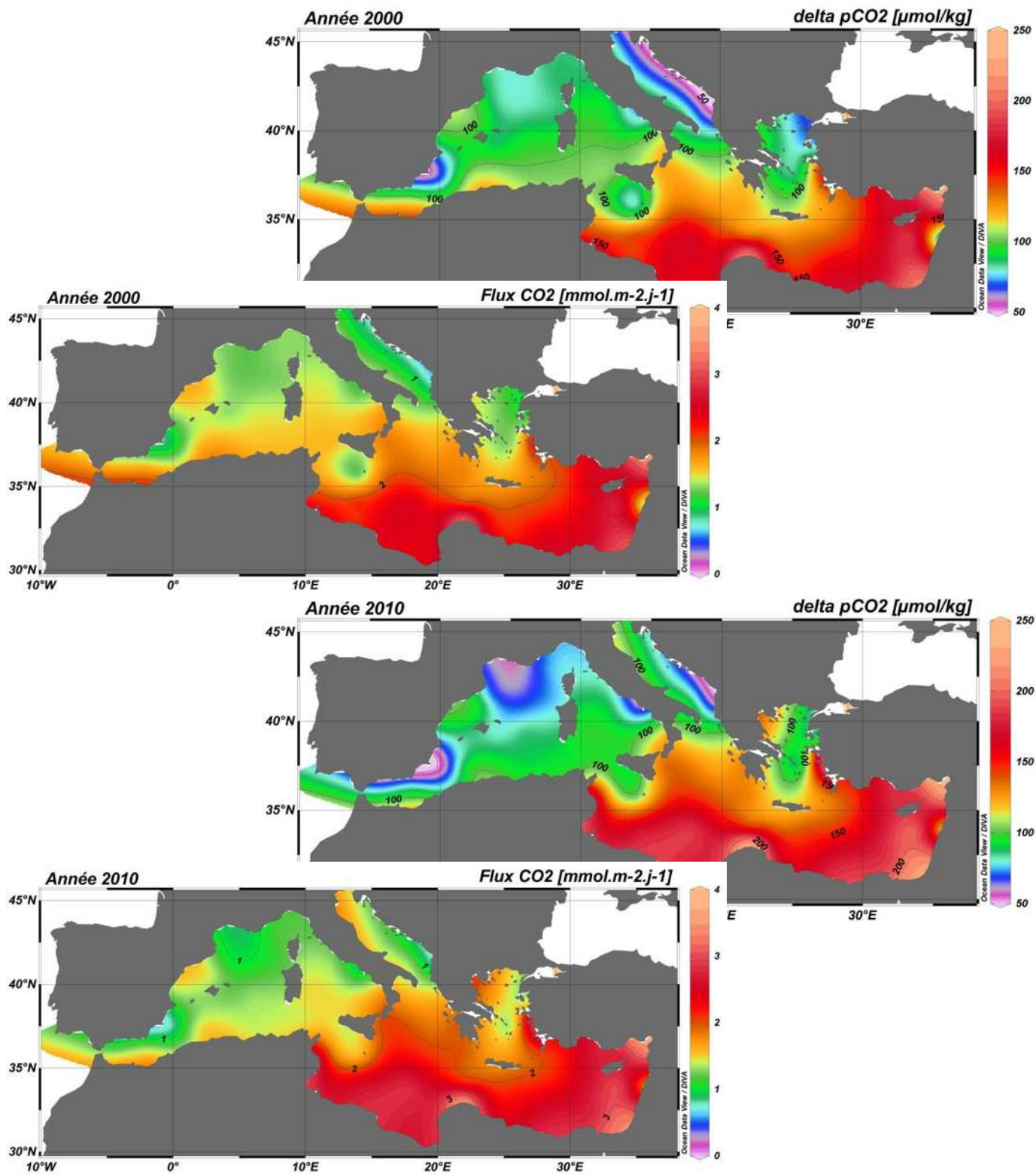
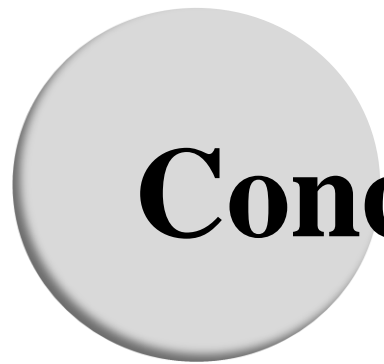


Figure 40: Evolution du  $\Delta p\text{H}$  et du flux de  $\text{CO}_2$  entre 2000 et 2010



# **Conclusion**

## CONCLUSIONS GENERALES

La mer Méditerranée, cette mer marginale, qui a une influence considérable sur la circulation de l'océan Atlantique et qui est supposée jouer un rôle stratégique dans la séquestration du  $C^{\text{ant}}$ , a pour longtemps été négligée par rapport à l'océan mondial. Récemment et depuis l'acquisition de données océanographiques de bonne qualité, beaucoup d'études ont abordé cette problématique.

Dans ce contexte, notre étude avait pour but de tester différentes méthodes directes d'estimation du  $C^{\text{ant}}$  et de sélectionner celle qui serait la plus adéquate à la Méditerranée. Cet exercice d'inter-comparaison a compris les méthodes : TrOCA originale, une variante de cette dernière (TrOCA modifiée) et pour la première fois en Méditerranée, les méthodes de Gruber ( $\Delta C^*$ ), de Chen ( $C^\circ$ ) et des soustractions directes.

Les résultats obtenus mettent en évidence la contamination complète de cette mer en  $C^{\text{ant}}$ . Cette tendance est probablement due aux caractéristiques physicochimiques particulières de la Méditerranée : Concentrations élevées d'alcalinité associées à des températures élevées (faible facteur de Revelle); Taux rapide de renouvellement des eaux.

En considérant la méthode de la soustraction directe comme référence, c'est l'approche de Chen et Millero ( $C^\circ$ ) qui semble la plus appropriée pour l'estimation du carbone anthropique séquestré par la Méditerranée. En effet, l'erreur associée à l'estimation de l'âge des masses d'eaux dans la méthode de Gruber et à l'utilisation d'une eau de référence océanique dans la méthode TrOCA, sont deux incertitudes importantes inhérentes à ces approches.

L'inventaire total du  $C^{\text{ant}}$  séquestré par la Méditerranée pour l'année de référence (2010) est de l'ordre de  $1,1 \pm 0,002$  Pg C (d'après la méthode de la soustraction directe) avec une moyenne annuelle, entre les années 2000 et 2010, de  $40 \pm 0,108$  Tg C. Les bassins oriental et occidental piègent, respectivement, 52,63% et 47,37% de cette quantité.

Autrement dit, la Méditerranée a séquestré 4,76% de la quantité de carbone émise par l'activité anthropique des pays du pourtour méditerranéen depuis le début de la révolution industrielle. Cette quantité est répartie d'une manière non uniforme avec deux grands réservoirs au niveau de la mer Ligure et du bassin Algérien probablement en raison de l'efficacité de la pompe physique (formation d'eau profonde au nord; gyres anticycloniques au sud) et biologique (activité photosynthétique) au niveau de ces régions.

Les tests de sensibilité mettent l'accent sur la nécessité d'une bonne paramétrisation pour une estimation qualitative et quantitative adéquate du  $C^{\text{ant}}$ . Ceci passe par la prise en considération des caractères particuliers de chaque bassin. Ces derniers étant deux systèmes différents et interdépendants.

L'étude de l'évolution des valeurs de pH, depuis la période préindustrielle, révèle que toutes les masses d'eau de la Méditerranée seraient déjà touchées par l'acidification avec un taux moyen de -0,06 unités de pH (de -0,193 à 0,251). Cette acidification est d'autant plus marquée dans les eaux de surface qui sont en contact direct avec les pressions partielles atmosphériques élevées du  $\text{CO}_2$

(échanges air-mer par diffusion et/ou par incorporation physique). Une telle tendance, ne fait que remettre plus en question l'hypothèse d'une alcalinité constante pour les prochaines années (entre 2000 et 2010, l'alcalinité a augmenté de près de  $7,15\mu\text{mol/kg}$ ). Néanmoins, ces résultats sont à considérer avec vigilance. En effet, une incertitude de  $20\mu\text{mol/kg}$  dans l'estimation des concentrations du  $C^{\text{ant}}$  affecte l'estimation du taux d'acidification de  $\pm 25\%$  (Touratier et al., 2012).

Entre 2000 et 2010, la Méditerranée a joué, a priori, le rôle de source de  $\text{CO}_2$  pour l'atmosphère en raison de la sursaturation de ses eaux de surface en  $\text{CO}_2$ . Ces concentrations importantes mettent en question la capacité future de séquestration du  $C^{\text{ant}}$  par la Méditerranée. En effet, avec l'augmentation de la pénétration du  $\text{CO}_2$  dans la mer, les concentrations des carbonates vont diminuer, ce qui va faire diminuer l'effet tampon de l'eau et par-là sa capacité d'absorption de  $\text{CO}_2$  (Sabine et al., 1999).

Une perspective future, pour l'évaluation du comportement de cette mer durant les prochaines années, serait l'établissement d'un programme de surveillance du carbone de la Méditerranée dont les principaux axes logistiques sont:

- L'amélioration de la paramétrisation de l'alcalinité préformée ( $\text{AT}^\circ$ ) par l'utilisation de données de surface hivernales, période à laquelle les eaux profondes sont formées;
- Des surveillances hydrographiques (campagnes océanographiques) répétées pour le suivi du changement de l'inventaire du  $\text{CO}_2$  en excès. Cela nécessite des surveillances « synoptiques » à l'échelle du bassin combinées à des estimations fixes du transport de  $\text{CO}_2$  au niveau de points stratégiques (détroit de Gibraltar, canal de Sicile, etc.);
- L'utilisation d'une variété de modèles et d'approches géochimiques et empiriques pour l'estimation du  $C^{\text{ant}}$  d'une manière synergique.



# **Bibliographie**

## BIBLIOGRAPHIE

**AÏT-AMEUR, N. (2007).** *Contribution à la quantification du CO<sub>2</sub> anthropique en mer Méditerranée et en mer de Ross*. Université de Perpignan, France : Thèse de doctorat en Océanologie, spécialité: Biogéochimie et Environnement.

**AIT OUFEROUKH, L. (2009).** *Etude de la variabilité décennale de l'oxygène dissous dans le bassin algérien*. ENSSMAL : Mémoire de magister.

**ALVAREZ, M., LO MONACO, C., TANHUA, T., YOOL, A., OSCHLIES, A., BULLISTER, J. L., GOYET, C., METZL, N., 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*. Vol. 6, pp. 681-703.

**ALVAREZ, M., SANLEON-BARTOLOME, H., TANHUA, T., MINTROP, L., LUCHETTA, A., CANTONI, C., SCHROEDER, K., CIVITARESE, G. (2013).** The CO<sub>2</sub> system in the Mediterranean Sea: A basin wide perspective. *Ocean Science Discussions*. Vol. 10.

**ALVAREZ, M., SANLEON-BARTOLOME, H., TANHUA, T., MINTROP, L., LUCHETTA, A., CANTONI, C., SCHROEDER, K., CIVITARESE, G. (2014).** The CO<sub>2</sub> system in the Mediterranean Sea: a basin wide perspective. *Ocean Science*. Vol. 10, pp. 69–92.

**ANDERSON, L. A. et SARMIENTO, J. L. (1994).** Redfield ratios of remineralization determined by nutrient data analysis. *Global Biogeochemical Cycles*. The American Geophysical Union. Vol. 8, 1, pp. 65-80.

**ANDERSON, L. A. (1995).** Note on the hydrogen and oxygen content of marine phytoplankton. Vol. 42, 9, pp. 1675-1680.

**BABALI, N. (2010).** *Contribution à l'étude du cycle du carbone dans le bassin algérien*. ENSSMAL. ENSSMAL : Mémoire de magister. Mémoire de magister.

**BARNOLA, J.M., ANKLIN, M., PORCHERON, J., RAYNAUD, D., SCHWANDER, J., STAUFFER, B. (1995).** CO<sub>2</sub> evolution during the last millenium as recorded by Antarctic and Greenland ice. *Tellus*. Vol. 47B, pp. 264-272.

**BATES, R. G. (1973).** *Determination of pH. Theory and practice*. New-York : ed. Wiley.

**BEGOVIC, M. 2011.** *Contribution à l'étude du système des carbonates en Méditerranée: Distribution et variation spatio-temporelle de la pression partielle de CO<sub>2</sub> dans les eaux superficielles du bassin Liguro-Provinçal*. Paris, France.

**BENSON, B. B. et KRAUSE, D. (1984).** The concentration and isotopic fractionation of oxygen dissolved in freshwater and seawater in equilibrium with atmosphere. *Limnology and Oceanography*. The American Society of Limnology and Oceanography, Inc. Vol. 29, 3, pp. 620-632.

**BETHOUX, J. P., GENTITLI, B., RAUNET, J., TAILLIEZ, D. (1990).** Warming trend in the western Mediterranean Deep Water. *Nature*. Nature Publishing Group. Vol. 347, pp. 660-662.

- BETHOUX, J. P., MORIN, P. et RUIZ-PINO, D. P. (2002).** Temporal trends in nutrient ratios: chemical evidence of Mediterranean ecosystem changes driven by human activity. *Deep-Sea Research II*. Elsevier Science Ltd. Vol. 49, pp. 2007-2016.
- BÉTHOUX, J. P., MORIN, P., CHAUMERY, C., CONNAN, O., GENTILI, B., RUIZ-PINO, D. (1998).** Nutrients in the Mediterranean Sea, mass balance and statistical analysis of concentrations with respect to environmental change. *Marine Chemistry*. Elsevier Science B.V. Vol. 63, pp. 155-169.
- BETHOUX, J.P., GENTILI, B., MORIN, P., NICOLAS, E., PIERRE, C., RUIZ-PINO, D. (1999).** The Mediterranean Sea: a miniature ocean for climatic and environmental studies and a key for the climatic functioning of the North Atlantic. *Progress in Oceanography*. Elsevier Science Ltd. Vol. 44, pp. 131-146.
- BOUDJAKDJI, M. (2008).** *Etude du cycle biogéochimique du carbone dans le bassin algéro-provençal*. ENSSMAL. Mémoire de Magister.
- BOULAHIDJ, M. et MINSTER, J.-F. (1989).** Oxygen consumption and nutrient regeneration ratios along isopycnal horizons in the Pacific Ocean. *Marine Chemistry*. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam. Vol. 26, pp. 133-153.
- BREWER, P. G. (1978).** Direct observation of the oceanic CO<sub>2</sub> increase. *Geophysical Research Letters*. The American Geophysical Union. Vol. 5, 12, pp. 997-1000.
- BROECKER, W. S. (1974).** "NO", a conservative water-mass tracer. *Earth and Planetary Science Letters*. North-Holland Publishing Company. Vol. 23, pp. 100-107.
- BROECKER, W. S. et PENG, T-H. (1982).** *Tracers in the sea*. New York : Lamont-Doherty Geological Observatory.
- BROECKER, W. S., TAKAHASHI, T. et TAKAHASHI, T. (1985).** Sources and flow patterns of deep-ocean waters as deduced from potential temperature, salinity, and initial phosphate concentration. *Journal of Geophysical Research*. Vol. 90, C4, pp. 6925-6939.
- BRYDEN, H. L., MCDONAGH, E. L. et KING, B. A. (2003).** Changes in Ocean Water Mass Properties: Oscillations or Trends? *Science*. Vol. 300.
- BULLISTER, J. L., WISEGARVER, D. P. et MENZIA, F. A. (2002).** The solubility of sulfur hexafluoride in water and sea water. *Deep-Sea Research I*. Pergamon. Vol. 49, pp. 175-187.
- CALDEIRA, K. et WICKETT, M. E. (2003).** Anthropogenic carbon and ocean pH. *Nature*. Vol. 425, p. 365.
- CDIAC. (2014).** *Carbon Dioxide Information Analysis Center*. [En ligne]. [Citation : 28 Novembre 2014.] <http://cdiac.ornl.gov/>.
- CDIAC. (2010).** *Carbon Dioxide Information Analysis Center*. [En ligne]. <http://cdiac.ornl.gov/>.

**CHEN, CHEN-TUNG ARTHUR. (1993b).** The oceanic anthropogenic CO<sub>2</sub> sink. *Chemosphere*. Pergamon Press Ltd. Vol. 27, 6, pp. 1041-1064.

**CHEN, C-T. A. (1993a).** Anthropogenic CO<sub>2</sub> distribution in the north Poacific Ocean. *Journal of Oceanography*. Vol. 49, pp. 257-270.

**CHEN, T-G. et MILLERO, F. J. (1979).** Gradual increase of oceanic CO<sub>2</sub>. *Nature*. Vol. 277, pp. 205-206.

**CIESM. (2008).** *Impacts of acidification on biological, chemical and physical systems in the Mediterranean and Black Seas*. Menton : CIESM Workshop Monographs.

**CLAYTON, T. D., BYRNE, R.H., BRELAND, J.A., FEELY, R.A., MILLERO, F.J., CAMPBELL, D.M., MURPHY, P.P., LAMB, M.F. (1995).** The role of pH measurements in modern oceanic CO<sub>2</sub>-system characterizations: Precision and thermodynamic consistency. *Deep-Sea Research II*. Elsevier Science Ltd. Vol. 42, 2-3, pp. 411-429.

**COATANOVA, C., GOYET, C., GRUBER, N., SABINE, C. L., WARDER, M. (2001).** Comparison of two approaches to quantify anthropogenic CO<sub>2</sub> in the ocean: Results from the northern Indian Ocean. *Global Biogeochemical Cycles*. The American Geophysical Union. Vol. 15, 1.

**COPIN-MONTÉGUT, C. (1988).** A New Formula for the Effect of Temperature on the Partial Pressure of CO<sub>2</sub> in Seawater. *Marine Chemistry*. Elsevier Science Publishers B.V. Vol. 25, pp. 29-37.

**COPIN-MONTÉGUT, C. (1993).** Alkalinity and carbon budgets in the Mediterranean Sea. *Global Biogeochemical Cycles*. The American Geophysical Union. Vol. 7, 4, pp. 915-925.

**COPIN-MONTEGUT, C. et BEGOVIC, 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<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> exchanges. *Deep-Sea Research II*. Elsevier Science Ltd. Vol. 49, pp. 2049–2066.

**COPIN-MONTÉGUT, G. (1996).** *Chimie de l'eau de mer*. Paris : Institut Océanographique.

**COPIN-MONTEGUT, G. (2011).** Physique et chimie marines. [www.obs-vlfr.fr](http://www.obs-vlfr.fr). [En ligne] 13 Avril 2011. [Citation : 26 Janvier 2014.] [http://www.obs-vlfr.fr/Enseignement/enseignants/copin/Porte\\_marine.html](http://www.obs-vlfr.fr/Enseignement/enseignants/copin/Porte_marine.html).

**DENMAN, K.L., BRASSEUR, G., CHIDTHAISONG, A., CIAIS, P., COX, P.M., DICKINSON, R.E., HAUGLUSTAINE, D., HEINZE, C., HOLLAND, E., JACOB, D., LOHMANN, U., RAMACHANDRAN, S., DA SILVA DIAS, P.L., WOFYSY, S.C., ZHANG, X. (2007).** *Couplings Between Changes in the Climate System and Biogeochemistry*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA : In: S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor, H.L. Miller (eds.), *Climate Change*

2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate.

**DICKSON, A. G. et MILLERO, F. J. (1987).** A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media. *Deep-Sea Research*. Pergamon Journals Ltd. Vol. 34, 10, pp. 1733-1743.

**DICKSON, A. G. (1993).** pH buffers for sea water media based on the total hydrogen ion concentration scale. *Deep-Sea Research*. Pergamon Press Ltd. Vol. 40, 1, pp. 107-118.

**DICKSON, A. G. (1981).** An exact definition of total alkalinity and a procedure for the alkalinity and total inorganic carbon from titration data. *Deep-Sea Research*. Pergamon Press Ltd. Vol. 28A, 6, pp. 609-623.

**DICKSON, A. G. et RILEY, J. P. (1979).** The estimation of acid dissociation constants in seawater media from potentiometric titrations with strong base. *Marine Chemistry*. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam. Vol. 7, pp. 89-99.

**DICKSON, A. G., AFGHAN, J.D. et ANDERSON, G.C. (2003).** Reference materials for oceanic CO<sub>2</sub> analysis: a method for the certification of total alkalinity. *Marine Chemistry*. Elsevier. Vol. 80, pp. 185 – 197.

**DOE. (1994).** *Handbook of Methods for the Analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in seawater; version 2*. ORNL/CDIAC-74 : Dickson, Andrew G. & Goyet, Catherine, eds.

**DOGLIOLI, A.M. (2011).** *Notes sur la circulation générale en Méditerranée pour le cours d'Océanographie générale*. Centre d'océanographie de marseille, Université de la Méditerranée. Marseille, France.

**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 Modelling*. Elsevier Science Ltd. Vol. 4, pp. 89–120.

**FALKOWSKI, P., SCHOLES, R. J., BOYLE, E., CANADELL, J., CANFIELD, D., ELSER, J., GRUBER, N., HIBBARD, K., HÖGBERG, P., LINDER, S., MACKENZIE, F. T., MOORE III, B., PEDERSEN, T., ROSENTHAL, Y., SEITZINGER, S., SMETACEK, V., STEFFEN, W. (2000).** The Global Carbon Cycle: A Test of Our Knowledge of Earth as a System. *Science*. Vol. 290.

**FEELY, R. A. et CHEN, C.-T. A. (1982).** The effect of excess CO<sub>2</sub> in the calculated calcite and aragonite saturation horizons in the NorthEast Pacific. *Geophysical Research Letters*. The American Geophysical Union. Vol. 9, 11, pp. 1294-1297.

**FLESHA, 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 Cadiz. *Journal of Marine Systems*. Elsevier B.V. A. Vol. 92, pp. 67–75.

**FLETCHER, S. E. M., GRUBER, N., JACOBSON, A. R., DONEY, S. C., DUTKIEWICZ, S., GERBER, M., FOLLOWS, M., JOOS, F., LINDSAY, K., MENEMENLIS, D., MOUCHET, A., MÜLLER, S. A., SARMIENTO, J. L. (2006).** Inverse estimates of anthropogenic CO<sub>2</sub> uptake, transport and storage by the ocean. *Global Biogeochemical Cycles*. The American Geophysical Union. Vol. 20, pp. GB2002 de 1-16.

**FRIIS, K. (2006).** A review of marine anthropogenic CO<sub>2</sub> definitions: introducing a thermodynamic approach based on observations. *Tellus*. Blackwell Munksgaard. Vol. 58B, pp. 2-15.

**FUDA, J. L., ETIOPE, G., MILLO, C., FAVALI, P., CALCARA, M., SMRIGLIO, G., BOSCHI, E. (2002).** Warming, salting and origin of the Tyrrhenian Deep Water. *Geophysical Research Letters*. The American Geophysical Union. Vol. 29, 19, pp. 1-4, 4-4.

**GARCIA-CASTELLANOS, D., ESTRADA, F., JIMÉNEZ-MUNT, I., GORINI, C., FERNÁNDEZ, M., VERGÉS, J., DE VICENTE, R. (2009).** Catastrophic flood of the Mediterranean after the Messinian salinity crisis. *Nature*. Vol. 462, pp. 778-781.

**GIEC. (2001).** *Changements climatiques 2001: Rapport de synthèse*. Genève, Suisse : Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat.

**GIEC. (2007).** *Changements climatiques 2007: Rapport de synthèse*. Genève, Suisse : Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat.

**GOYET, C. et AIT-AMEUR, N. (2006).** Distribution and transport of natural and anthropogenic CO<sub>2</sub> in the Gulf of Cadiz. *Deep-Sea Research II*. Elsevier Ltd. Vol. 53, pp. 1329–1343.

**GOYET, C. et DAVIS, D. (1997).** Estimation of total CO<sub>2</sub> concentration throughout the water column. *Deep-Sea Research I*. Elsevier Science Ltd. Vol. 44, 5, pp. 859-811.

**GOYET, C., COATANOAN, C., EISCHEID, G., AMAOKA, T., OKUDA, K., HEALY, R., TSUNOGAI, S. (1999).** Spatial variation of total CO<sub>2</sub> and total alkalinity in the northern Indian Ocean: A novel approach for the quantification of anthropogenic CO<sub>2</sub> in the seawater. *Journal of Marine Research*. Vol. 57, pp. 135-163.

**GRUBER, N. (1998).** Anthropogenic CO<sub>2</sub> in the Atlantic Ocean. *Global Biogeochemical Cycles*. The American Geophysical Union. Vol. 12, 1, pp. 165-191.

**GRUBER, N., SARMIENTO, J. L. et STOCKER, T. F. (1996).** An improved method for detecting anthropogenic CO<sub>2</sub> in the oceans. *Global Biogeochemical Cycles*. The American Geophysical Union. Vol. 10, 4, pp. 809-837.

**GUY, J. et SAUGIER, B. (2008).** *Les puits de carbone*. Paris : Lavoisier.

- HAGEMANN, R., TREUIL, M. et ANDRIE, C. (1998).** *Introduction à la géochimie et ses applications. Tome 2: Transferts des éléments, évolution géochimique des domaines exogènes, Chapitre X.* CEA, Collection enseignement. France : Commissariat à l'Energie atomique.
- 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 CO<sub>2</sub> disequilibrium. *Global Biogeochemical Cycles.* The American Geophysical Union. Vol. 18.
- HANDBOOK. (2008).** *Guide all in one du système des carbonates.* s.l. : Dickson, Andrew G., Sabine, Christopher L., Christian, James R., eds.
- HANSSON, I. (1973).** A new set of pH-scales and standard buffers for sea water. *Deep-Sea Research.* Pergamon Press. Vol. 20.
- HUERTAS, I. E., RIOS, A. F., GARCIA-LAFUENTE, J., MAKAOUI, A., RODRIGUEZ-GALVEZ, S., SANCHEZ-ROMAN, A., ORBI, A., RUIZ, J., PEREZ, F. F. (2009).** Anthropogenic and natural CO<sub>2</sub> exchange through the strait of Gibraltar. *Biogeosciences.* Vol. 6, pp. 647–662.
- JENKINS, W. J. (1987).** <sup>3</sup>H and <sup>3</sup>He in the Beta Triangle: Observations of Gyre Ventilation and Oxygene Utilisation Rates. *Journal of Physical Oceanography.* American Meteorological Society. Vol. 17, pp. 763-783.
- JUPIN, H. (1996).** *Les fondamentaux: le cycle du carbone.* Paris : Hachette supérieur.
- KEELING, R. F. et SHERTZ, S. R. (1992).** Seasonal and interannual variations in atmospheric oxygen and implications for the global carbon cycle. *Nature.* Vol. 358, pp. 723-727.
- KHOO, K.H., RAMETTE, R.W., CULBERSON, C.H. ET BATES, R.G. (1977).** Determination of hydrogen ion Concentrations in Seawater from 5 to 40 C: Standard Potentials at Salinities from 20 to 45 pour mille. *Analytical Chemistry.* Vol. 49, 1, pp. 29-34.
- KÖRTZINGER, A., HEDGES, J. I. et QUAY, P. D. (2001).** Redfield ratio revised: removing the biasing effect of anthropogenic CO<sub>2</sub>. *Limnology and Oceanography.* American Society of Limnology and Oceanography, Inc. Vol. 46, 4, pp. 964–970.
- KRASAKOPOULOU, E., SOUVERMEZOGLOU, E. et GOYET, C. (2009).** *Applying the TrOCA approach to assess anthropogenic CO<sub>2</sub> fluxes in the Otranto Strait (E. Mediterranean): 9th Symposium on Oceanography & Fisheries - Proceedings, Volume I.*
- LACOMBE, H., GASCARD, J. C., GONELLA, J., BÉTHOUX, J. P. (1981).** Response of the Mediterranean to the water and energy fluxes across it's surface, on seasonal and interannual scales. *Oceanologica Acta.* Gauthier-Villars. Vol. 4, 2, pp. 247-255.
- LE QUÉRÉ, R., MORIARTY, R.M., ANDREW, G.P., PETERS, P., CIAIS, P., FRIEDLINGSTEIN, S.D., JONES, S., SITCH, P., TANS, A., ARNETH, T.A., BODEN, L., BOPP, Y., BOZEC, J.G., CANADELL, F., CHEVALLIER, C.E., COSCA, I., HARRIS, M.,**

- HOPPEMA, R.A., HOUGHTON. (2014).** Global carbon budget 2014. *Earth Syst. Sci. Data Discuss.* Copernicus Publications. Vol. 7, pp. 521–610.
- LEDWELL, J. R., MONTGOMERY, E. T., POLZIN, K. L., ST. LAURENT, L. C., SCHMITT, R. W., TOOLE, J. M. (2000).** Evidence for enhanced mixing over rough topography over rough topography. *Nature.* Macmillan Magazines Ltd. Vol. 403, pp. 179-182.
- LEE, KI., 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. *Geophysical Research letters.* The American Geophysical Union. Vol. 33, L19605.
- LISS, P. S. et MERLIVAT, L. (1986).** The role of air-sea exchange. *Geochemical Cycling.* P. Buat-Ménard. pp. 113-127.
- LO MONACO, C. (2006).** Etude du carbone anthropique dans l'océan Indien Austral: Distribution et variabilité décennale. *Thèse de doctorat à l'Université de Paris 6, Spécialité: Biogéochimie marine.* Paris, France.
- LO MONACO, C., GOYET, C., METZL, N., POISSON, A., TOURATIER, F. (2005).** Distribution and inventory of anthropogenic CO<sub>2</sub> in the Southern Ocean: Comparison of three data-based methods. *Journal of Geophysical Research.* The American Geophysical Union. Vol. 110.
- LORIUS, C., JUOZEL, J., RAYNAUD, D., HANSEN, J., LE TREUT, H. (1990).** The ice-core record: climate sensitivity and future greenhouse warming. *Nature.* Vol. 347, pp. 139-145.
- LOUANCHI, F., BOUDJAKDJI, M. et 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. *Journal of Marine Science.* Oxford Journals. Vol. 66, pp. 1538-1546.
- LUEKER, T. J., DICKSON, A. G. et KEELING, C. D. (2000).** Ocean pCO<sub>2</sub> calculated from dissolved inorganic carbon, alkalinity, and equations for K<sub>1</sub> and K<sub>2</sub>: Validation based on laboratory measurements of CO<sub>2</sub> in gaz and seawater at equilibrium. *Marine Chemistry.* Elsevier Science B.V. Vol. 70, pp. 105-119.
- MANNING, A. C. et KEELING, R. F. (2006).** Global oceanic and land biotic carbon sinks from the Scripps atmospheric oxygen flask sampling network. *Tellus.* Blackwell Munksgaard. Vol. 58B, pp. 95-116.
- MATSUMOTO, K. et GRUBER, N. (2005).** How accurate is the estimation of anthropogenic carbon in the ocean? An evaluation of the C\* method. *Global Biogeochemical Cycles.* The American Geophysical Union. Vol. 19.
- MCDUGALL, T. J. et WHITEHEAD, J. A. (1984).** Estimates of the Relative Roles of Diapycnal, Isopycnal and Double-Diffusive Mixing in Antarctic Bottom Water in the North Atlantic. *Journal of Geophysical Research.* The American Geophysical Union. Vol. 89, C6, pp. 10,479-10,483.

- MCNEIL, B. I., MATEAR, R. J., KEY, R. M., BULLISTER, J. L., SARMIENTO, J. L. (2003).** Anthropogenic CO<sub>2</sub> Uptake by the Ocean Based on the Global Chlorofluorocarbon Data Set. *Science*. Vol. 299, pp. 235-239.
- MEHRBACH, C. (1973).** *measurement of aparent disocition constants of carbon acide in seawater at atmospheric pressure*. Oregon State University : Thesis for the degre of Master of Science.
- MÉMERY, L. (2014).** Sciences de la terre. [En ligne]. [Citation : 14 01 2014.] [http://acces.ens-lyon.fr/acces/terre/CCCIC/ressources/oce\\_synth2](http://acces.ens-lyon.fr/acces/terre/CCCIC/ressources/oce_synth2).
- MILLERO, F. (2013).** *Chimical Oceanograohy, 4th Edition*. New York : CRC Press.
- MILLOT, C. (1987).** Circulation in the western mediterranean sea. *Oceanologica Acta*. Gauthier-Villars. Vol. 10, 2, pp. 143-149.
- MILLOT, C. et TAUPIER-LETAGE, I. (2005).** Circulation in the Mediterranean Sea. *Hdb Env Chem*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Vol. 5, pp. 29-66.
- MILLOT, C. (1991).** Mesoscale and seasonal variabilities of the circulation in the western Mediterranean. *Dynamics of Atmospheres and Oceans*. Elsevier Science Publishers B.V. Vol. 15, pp. 179-214.
- 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 Research I*. Vol. 53, pp. 656–666.
- MINSTER, J.-F. et BOULAHIDID, M. (1987).** Redfield ratios along isopycnal surfaces- a complementary study. *Deep-Sea Research*. Pergamon Journals Ltd. Vol. 34, 12, pp. 1981-2003.
- MOUTIN, T. et RAIMBAULT, P. (2002).** Primary production, carbon export and nutrients availability in western and eastern Mediterranean Sea in early summer 1996 (MINOS cruise). *Journal of Marine Systems*. Elsevier Science B.V. Vol. 33-34, pp. 273-288.
- NACEF, L. (2006).** *Etude des variations statio-temporelles des flux de chaleur à l'interface air-mer en méditerranée: Application à la prévision climatique*. ENSSMAL. Mémoire de Magister en Océanologie.
- OBATON, D. (1998).** *Circulation et modélisation de la Mediterranée occidentale et du Golf du Lion: Synthèse des connaissances et des travaux existants*. Direction de l'environnement et de l'aménagement littoral, IFREMER. France.
- 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*. Vol. 437, pp. 681-686.

**ORR, J. C., MAIER-REIMER, E., MIKOLAJEWICZ, U., MONFRAY, P., SARMIENTO, J. L., TOGGWEILER, J. R., TAYLOR, N. K., PALMER, J., GRUBER, N., SABINE, C. L., LE QUÉRÉ, C., KEY, R. M., BOUTIN, J. (2001).** Estimates of anthropogenic carbon uptake from four tree-dimensional global ocean models. *Global Biogeochemical Cycles*. Vol. 15, 1, pp. 43-60.

**PALMIÉRI, J., ORR, J. C., DUTAY, J.-C., BÉRANGER, K., SCHNEIDER, A., BEUVIER, J., SOMOT, S. (2014).** Simulated anthropogenic CO<sub>2</sub> uptake and acidification of the Mediterranean Sea. *Biogeosciences Discussions*. pp. 1-55.

**PENG, T.-H. et BROECKER, W. S. (1985).** The utility of Multiple tracer distribution in the calibrating models for uptake of anthropogenic CO<sub>2</sub> by the ocean thermocline. *Journal of Geophysical Research*. The American Geophysical Union. Vol. 90, C4, pp. 7023-7035.

**PENG, T.-H., WANNINKHOF, R., BULLISTER, J. L., FEELY, R. A., TAKAHASHI, T. (1998).** Quantification of decadal anthropogenic CO<sub>2</sub> uptake in the ocean based on dissolved inorganic carbon measurements. Vol. 396, pp. 560-563.

**PNUE/PAM. (2012).** *Etat de l'environnement marin et côtier de la Méditerranée*. Athènes : PNUE/PAM - Convention de Barcelone.

**POISSON, A. et CHEN, C.-T. A. (1987).** Why is there little anthropogenic CO<sub>2</sub> in the Antarctic bottom water ? *Deep-Sea Research*. Pergamon journals Ltd. Vol. 34, 7, pp. 1255-1275.

**QUÉGUINER, B. (2008).** *Le cycle océanique de l'azote*. Centre d'Océanographie de Marseille. pp. 21-22.

**RAMETTE, R.W., CULBERSON, C.H. et BATES, R.G. (1977).** Acid-Base Properties of Tris(hydroxymethyl)aminomethane (Tris) Buffers in Seawater from 5 to 40 °C. *Analytical Chemistry*. Vol. 49, 6, pp. 867-870.

**RAVEN, J., CALDEIRA, K., ELDERFIELD, H., HOEGH-GULDBERG, O., LISS, P., RIEBESELL, U., SHEPHERD, J., TURLEY, C., WATSON, A. (2005).** *Ocean acidification due to increasing atmospheric carbon dioxide*. London : The Clyvedon Press Ltd, Cardiff, UK.

**RAYNAUD, S., AUMONT, O., RODGERS, K. B., YIOU, P., ORR, J. C. (2005).** Interannual-to-decadal variability of North Atlantic air-sea CO<sub>2</sub> fluxes. *Ocean Science Discussions*. Vol. 2, pp. 437-472.

**REDFIELD, A.C., KETCHUM, B.H. et RICHARDS, F.A. (1963).** The influence of organisms on the composition of seawater. in *The Sea*. M. N. Hill, Interscience, New York. Vol. 2.

**RIBERA D'ALCALA, M., CIVITARESE, G., CONVERSANO, F., LAVEZZA, R. (2003).** Nutrient ratios and fluxes hint at overlooked processes in the Mediterranean Sea. *Journal of Geophysical Research*. The American Geophysical Union. Vol. 108, C9.

- 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. *Marine Chemistry*. Elsevier B.V. Vol. 121, pp. 236-245.
- ROBINSON, A.R., LESLI, W.G., THEOCHARIS, A., LASCARATOS, A. (2001).** *Ocean currents/Mediterranean Sea circulation*. s.l. : Academic Press, Indira.
- ROETHER, W., ALMUS, U., BULSIEWICZ, K., CHRISTIANSEN, C., DEPONTE, D., GERTMANN, I., HALSBAND-LENK, C., HERUT, B., HOLLERMANN, J., HUHNS, O., KAHL, G., KLATT, O., KLEIN, B., KOPPELMANN, R., KRESS, N., LAHAJNAR, N., MANCA, B.B., NEUGEBOHRN, L., SCARAZZATO, P., SCHATTENHÖFER, M., STREU, P., TRUSCHEIT, T., WARNKEN, C., ZIMMERMANN-TIMM, H. (2003).** *Cruise report: Cruise N° 51, Leg 2*. Institut für Meereskunde der Universität Hamburg. Hamburg, Allemagne : Institut für Meereskunde der Universität Hamburg.
- ROETHER, W., MANCA B., BENIAMINO, R., KLEIN, B., BREGANT, D., GEORGOPOULOS, D., BEITZE, V., KOVACEVIC, V., LUCHETTA, A. (1996).** Recent Changes in Eastern Mediterranean Deep Waters. *Science*. Vol. 271, pp. 333-335.
- ROETHER, W., JEAN-BAPTISTE, P., FOURRE, E., SÜLTENFUß, J. (2013).** The transient distributions of nuclear weapon-generated tritium and its decay product  $^3\text{He}$  in the Mediterranean Sea, 1952–2011, and their oceanographic potential. *Ocean Science*. Vol. 9.
- ROY-BARMAN, M. et JEANDEL, C. (2011).** *Géochimie marine : Circulation océanique, cycle du carbone et changement climatique*. Vuibert.
- SABINE, C. L. et FEELY, R. A. (2001).** Comparison of recent Indian Ocean anthropogenic CO<sub>2</sub> estimates with a historical approach. *Global Biogeochemical Cycles*. The American Geophysical Union. Vol. 15, 1.
- 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 CO<sub>2</sub>. *Science*. Vol. 305, pp. 367-371.
- 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 CO<sub>2</sub> inventory of the Indian Ocean. *Global Biogeochemical Cycles*. The American Geophysical Union. Vol. 13, 1, pp. 179-198.
- SARMIENTO, J. L. et GRUBER, N. (2006).** *Ocean Biogeochemical Dynamics*. New Jersey, USA : Princeton University Press and copyrighted.
- SCHNEIDER, A., TANHUA, T., KÖRTZINGER, A., WALLACE, D. W. R. (2010).** High anthropogenic carbon content in the eastern Mediterranean. *Journal of Geophysical Research*. The American Geophysical Union. Vol. 115.

**SCHNEIDER, A., TANHUA, T., ROETHER, W., STEINFELDT, R. (2013).** Changes in ventilation of the Mediterranean Sea during the past 25 yr. *Ocean Science Discussions*. Vol. 10, pp. 1405–1445.

**SCHNEIDER, A., WALLACE, D. W. R. et KÖRTZINGER, A. (2007).** Alkalinity of the Mediterranean Sea. *Geophysical Research Letters*. The American Geophysical Union. Vol. 34, L15608.

**SHILLER, A. M. (1981).** Calculating the Oceanic CO<sub>2</sub> Increase: A Need for Caution. *Journal of Geophysical Research*. The American Geophysical Union. Vol. 86, C11, pp. 11083-11088.

**SHILLER, A. M. (1982).** Reply. *Journal of Geophysical Research*. The American Geophysical Union. Vol. 87, C3.

**SIEGENTHALER, U. et SARMIENTO, J. L. (1993).** Atmospheric carbon dioxide and the ocean. *Nature*. Vol. 365, pp. 119-125.

**SKLIRIS, N., SOFIANOS, S. et LASCARATOS, A. (2007).** Hydrological changes in the Mediterranean Sea in relation to changes in the freshwater budget: A numerical modelling study. *Journal of Marine Systems*. Elsevier B.V. Vol. 65, pp. 400–416.

**SPARNOCCHIA, S., GASPARINI, G.P., ASTRALDI, M., BORGHINI, M., PISTEK, P. (1999).** Dynamics and mixing of the Eastern Mediterranean outflow in the Tyrrhenian basin. *Journal of Marine Systems*. Elsevier Science B.V. Vol. 20, pp. 301–317.

**SPARNOCCHIA, S., MANZELLA, G. M. R. et LA VIOLETTE, P. E. (1994).** The Interannual and Seasonal Variability of the MAW and LIW Core Properties in the Western Mediterranean Sea. *Coastal and Estuarine Studie*. The American Geophysical Union. Vol. 46, pp. 177-194.

**STOCKER, T. F., BROECKER, W. S. et WRIGHT, D. G. (1994).** Carbon uptake experiments with a zonally-averaged global ocean circulation model. *Tellus*. Munksgaard. Vol. 46B.

**SUNDQUIST, E. T. (1993).** The Global Carbon Dioxide Budget. *Science*. Vol. 259, 5097, pp. 934-941.

**TAILLANDIER, V., D'ORTENZIO, F. et ANTOINE, D. (2012).** Carbon fluxes in the mixed layer of the Mediterranean Sea in the 1800s and the 2000s. *Deep-Sea Research I*. Elsevier Ltd. Vol. 65, pp. 73-84.

**TAKAHASHI, T., BROECKER, W. S. et LANGER, S. (1985).** Redfield ratio based on chemical data from isopycnal surfaces. *Journal of geophysical Research*. The American Geophysical Union. Vol. 90, C4, pp. 6907-6924.

**TANHUA, T. (2012).** *Repeat hydrography in the Mediterranean Sea, Cruise No. 84, Leg 3*. Institut für Meereskunde der Universität Hamburg. Hamburg, Allemagne : Institut für Meereskunde der Universität Hamburg. Cruise Report.

**TANHUA, T., HAINBUCHER, D., SCHROEDER, K., CARDIN, V., ALVAREZ, M., CIVITARESE, G. (2013).** The Mediterranean Sea system: a review and introduction to the special issue. *Ocean Science*. Vol. 9, pp. 789–803.

**THIELE, G. et SARMIENTO, J. L. (1990).** Tracer Dating and Ocean Ventilation. *Journal of Geophysical Research*. The American Geophysical Union. Vol. 95, C6, pp. 9377-9391.

**THOMAS, H. et ITTEKKOT, V. (2001).** Determination of anthropogenic CO<sub>2</sub> in the North Atlantic Ocean using water mass ages and CO<sub>2</sub> equilibrium chemistry. *Journal of Marine Systems*. Elsevier. Vol. 27, pp. 325-336.

**TOURATIER, F. et GOYET, C. (2004a).** Definition, properties, and Atlantic Ocean distribution of the new tracer TrOCA. *Journal of Marine Systems*. Elsevier, Vol. 46, pp. 169-179.

**TOURATIER, F. et GOYET, C. (2004b).** Applying the new TrOCA approach to assess the distribution of anthropogenic CO<sub>2</sub> in the Atlantic Ocean. *Journal of Marine Systems*. Elsevier. Vol. 46, pp. 181-197.

**TOURATIER, F., AZOUZI, L. et GOYET, C. (2007).** CFC-11, delta <sup>14</sup>C and <sup>3</sup>H tracers as means to assess anthropogenic CO<sub>2</sub> concentrations in the ocean. *Tellus*. BlackwellMunksgaard, Vol. 59B, pp. 318-325.

**TOURATIER, F. et GOYET, C. (2009).** Decadal evolution of anthropogenic CO<sub>2</sub> in the northwestern Mediterranean Sea from the mid-1990s to the mid-2000s. *Deep-Sea Research I*. Vol. 56, pp. 1708-1716.

**TOURATIER, F. et GOYET, C. (2011).** Impact of the Eastern Mediterranean Transient on the distribution of anthropogenic CO<sub>2</sub> and first estimate of acidification for the Mediterranean Sea. *Deep-Sea Research I*. Vol. 58, pp. 1-15.

**TOURATIER, F., GUGLIELMI, V., GOYET, C., PRIEUR, L., PUJO-PAY, M., CONAN, P., FALCO, C. (2012).** Distribution of the carbonate system properties, anthropogenic CO<sub>2</sub>, and acidification during the 2008 BOUM cruise (Mediterranean Sea). *Biogeosciences Discussions*. Vol. 9, pp. 2709–2753.

**TSIMPLIS, M. N. et BAKER, T. F. (2000).** Sea level drop in the Mediterranean Sea: An indicator of deep water salinity and temperature changes? *Geophysical Research Letters*. The American Geophysical Union. Vol. 27, 12, pp. 1731-1734.

**UNESCO, SCOR Working Group 51. (1988).** *UNESCO technical papers in marine science n°54: The acquisition, calibration, and analysis of CTD data*. Paris : UNESCO.

**VAZQUEZ-RODRIGUEZ, M., TOURATIER, F., LO MONACO, C., WAUGH, D. W., PADIN, X. A., BELLERBY, R. G. J., GOYET, C., METZL, N., RIOS, A. F., PEREZ, F. F. (2009).** Anthropogenic carbon distributions in the Atlantic Ocean: data-based estimates from the Arctic to the Antarctic. *Biogeosciences*. Vol. 6, pp. 439-451.

**WALLACE, D. W. R. (1995).** *monitoring global ocean carbone inventories, Ocean Observing System Development Panel, background report number 5.* Oceanographic and Atmospheric Sciences Division, Department of Applied science, Texas A&M University , College Station. TX, 54pp. 54 pp : Texas A&M university, College station TX, USA.

**WANNINKHOF, R. (1992).** Relationship between wind speed and gas exchange avec the ocean. *Journal of Geophysical Research.* The Americain Geophysical Union. Vol. 97, C5, pp. 7373-7382.

**WANNINKHOF, R., DONEY, S. C., PENG, T.-H., BULLISTER, J. L., LEE, K., FEELY, R. A. (1999).** Comparison of methods to determine the anthropogenic CO<sub>2</sub> invasion in the Atlantic Ocean. *Tellus.* Munksgaard. Vol. 51B.

**WARNER, M.J. et WEISS, R.F. (1985).** Solubilities of Chlorofluorocarbons 11 and 12 in water and sea water. *Deep-Sea Research.* Pergamon Press Ltd. Vol. 32, 12, pp. 1485-1497.

**WATANABE, Y. W., SHIMAMOTO, A. et ONO, T. (2003).** Comparison of Time-Dependent Tracer Ages in the Western North Pacific: Oceanic Background Levels of SF<sub>6</sub>, CFC-11, CFC-12 and CFC-113. *Journal of Oceanography.* The Oceanographic Society of Japan. Vol. 59, pp. 719-729.

**WEISS, R. F. et PRICE, B. A. (1980).** Nitrous oxide solubility in water and Seawater. *Marine Chemistry.* Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam. Vol. 8, pp. 347-359 .

**WEISS, R.F. (1974).** carbon dioxide in water and seawater: The solubility od a non ideal gaz. *Marine Chemistry.* Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam. Vol. 2, pp. 203--215.

**WEISS, R.F. (1970).** Solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and sea water. Vol. 17, pp. 721-735.

**YOOL, A., OSCHLIES, A., NURSER, A.J.G., GRUBER, N. (2010).** A model-based assessment of the TrOCA approach forestimating anthropogenic carbon in the ocean. *Biogeosciences.* Vol. 7, pp. 723–751.

### **Bases de données**

**Données des pCFCs atmosphériques :** Bullister, J.L. 2011. Atmospheric CFC-11, CFC-12, CFC-113, CCl<sub>4</sub> and SF<sub>6</sub> Histories. [http://cdiac.ornl.gov/ftp/oceans/CFC\\_ATM\\_Hist/](http://cdiac.ornl.gov/ftp/oceans/CFC_ATM_Hist/). Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, US Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee. doi: 10.3334/CDIAC/otg.CFC\_Hist.

**Données du pCO<sub>2</sub> atmosphérique :** Site officiel du GAW (Global Atmospheric Watch), World data center for green house gases en collaboration avec la NOAA/ESRL et de l'ONM (pour le site Askrem) et de l'ENEA (pour le site de Lampedusa). <http://ds.data.jma.go.jp/gmd/wdcgg/cgi-bin/wdcgg/catalogue.cgi>.

**DYFAMED:** The DYFAMED time series have been provided by the Oceanological Observatory of Villefranche-sur-Mer (L.Coppola). This project is funded by CNRS-INSU and ALLENI through the MOOSE observing network. <http://www.obs-vlfr.fr/dyfBase/>

**MEDAR/MEDATLAS II:** MEDAR Group (2002) MEDATLAS/2002 database. Mediterranean and Black Sea database of temperature salinity and bio-chemical parameters. Climatological Atlas, IFREMER, 2002, 4 CDroms; IFREMER, NCMR-HNODC, IEO, SHOM, ICES (1997) MEDATLAS 1997 - Mediterranean Hydrological Atlas - A MAST Supporting Initiative (MAS2-CT93-0074), IFREMER, 12/1997, 3 CDroms. [http://www.ifremer.fr/medar/cdrom\\_database.htm](http://www.ifremer.fr/medar/cdrom_database.htm).

**METEOR 51/2:** Schneider, B. and W. Roether. 2007. Meteor 06MT20011018 cruise data from the 2001 cruises, CARINA Data Set. <http://cdiac.ornl.gov/ftp/oceans/CARINA/Meteor/06MT512/>. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, US Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee. doi: 10.3334/CDIAC/otg.CARINA\_06MT20011018.

**METEOR 84/3:** Tanhua, T., M. Alvarez and L.Mintrop. 2012. Carbon Dioxide, Hydrographic, and Chemical Data Obtained During the R/V Meteor MT84\_3 Mediterranean Sea Cruise (April 5.- April 28, 2011). [http://cdiac.ornl.gov/ftp/oceans/CLIVAR/Met\\_84\\_3\\_Med\\_Sea/](http://cdiac.ornl.gov/ftp/oceans/CLIVAR/Met_84_3_Med_Sea/). Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, US Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee. doi: 10.3334/CDIAC/OTG.CLIVAR\_06MT20110405.

**BOUM :** The acquisition of Boum data were funded through CNRS (Centre National de Recherche Scientifique)-INSU (Institut National des Sciences de l'Univers) grants. [http://www.obs-vlfr.fr/proof/php/x\\_datalist.php?xxop=boum&xxcamp=boum](http://www.obs-vlfr.fr/proof/php/x_datalist.php?xxop=boum&xxcamp=boum).

### Logiciels

Schlitzer, R., Ocean Data View, <http://odv.awi.de>, 2012



# **Glossaire**

## GLOSSAIRE

**Anomalie de densité ( $\sigma$ )** : la salinité et la température déterminent, avec la pression la masse volumique ou densité ( $\rho$ ) de l'eau de mer. Afin de simplifier l'écriture des valeurs de la densité, les océanographes utilisent une expression, l'anomalie de densité, qui est définie comme étant :

$$\sigma = \rho - 1000$$

**Branche (Branch)**: le terme branche est utilisé pour désigner un écoulement ramifié, semblable à une branche d'arbre, qui se propage vers le large pour disparaître dans la partie centrale d'un sous bassin (contrairement à la veine qui suit la topographie).

**Certified Reference Materials (CRMs)** : normes utilisés pour vérifier la qualité et la traçabilité métrologique des produits, pour valider les méthodes analytiques de mesure, ou pour l'étalonnage des instruments. Un matériau de référence certifié est une forme particulière de la norme de mesure ([http://en.wikipedia.org/wiki/Certified\\_reference\\_materials](http://en.wikipedia.org/wiki/Certified_reference_materials)).

Un CRM est un matériau de référence, caractérisé par une procédure métrologique valable pour une ou plusieurs propriétés spécifiées, accompagnés d'un certificat qui fournit la valeur de la propriété spécifiée, son incertitude associée, et une déclaration de la traçabilité métrologique (<http://www.amis.co.za/information?start=1>).

**Densité potentielle** : densité de l'eau ramenée à la pression atmosphérique.

**Effet de serre** : La surface de la terre est chauffée par le rayonnement solaire, qui est principalement constitué de la lumière visible. L'énergie absorbée par la surface terrestre est réémise vers l'espace sous forme de rayonnement infrarouge. En absence d'atmosphère, la température moyenne à la surface de la terre serait de  $-18^{\circ}\text{C}$ . La différence est liée à la présence dans l'atmosphère de gaz à effet de serre comme  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ . Ces gaz absorbent le rayonnement infrarouge et le réémettent vers le sol. C'est ce recyclage d'énergie qui maintient une température élevée à la surface de la terre. Grâce à l'effet de serre, la température moyenne à la surface de la terre est de  $+15^{\circ}\text{C}$ . Il s'agit là d'un effet de serre naturel et bénéfique (Roy-Barman, et al., 2011).

**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  $\text{pCO}_2$  dans l'atmosphère et la variation relative de  $\text{TCO}_2$  correspondante, à alcalinité, température et salinité constantes dans l'eau de mer en équilibre avec l'atmosphère:

$$R = (\Delta \text{pCO}_2 / \text{pCO}_2) / (\Delta \text{TCO}_2 / \text{TCO}_2)_{\text{T,TA}}$$

**Gyres** : Les gyres sont des composante de la circulation induis par le vent, le forçage thermohalin et/ou les structures topographiques, telles que les détroits qui sont clairement forcées par la bathymétrie à l'échelle du bassin et du sous bassin. Dans le bassin d'Alboran ils tournent en sens anticyclonique (i.e. dans le sens des aiguilles d'une montre), principalement à cause de l'orientation du détroit de Gibraltar, tandis qu'ailleurs ils tournent en sens cyclonique par effet de Coriolis. Une partie d'une gyre peut être instable.

**Isopycne** : une surface sur laquelle la densité est constante.

**Jet** : Un jet est généralement un courant plus étroit, stable et intense.

**Température potentielle ( $\theta$ )** : pour comparer des températures mesurées à différentes profondeurs, on calcule la température potentielle, qui est la température de l'eau ramenée à la pression atmosphérique, c'est-à-dire quand elle était en contact avec l'atmosphère. En d'autres termes, la température potentielle d'un fluide est celle qu'il aurait si on comprimait/détendait celui-ci adiabatiquement (sans échange de température et de sel avec le milieu) vers un niveau de pression standard. Pour l'estimer, on corrige la température mesurée in situ de l'eau de l'effet de la pression : comme la pression réchauffe les fluides, la température potentielle est de ce fait toujours plus basse (de l'ordre de  $0,1^\circ\text{C}/\text{km}$ ) que la température in situ :  $\theta = T - \int_0^p \frac{\partial T}{\partial p} \Big|_{s,\eta} dp$

T : température, p : pression, la dérivée s'effectue à salinité et entropie  $\eta$  constante.

**Test de Spearman** : En statistique, la corrélation de Spearman (nommée d'après Charles Spearman), ou rho de Spearman, est étudiée lorsque deux variables statistiques semblent corrélées sans que la relation entre les deux variables soit de type affine. Elle consiste à trouver un coefficient de corrélation, non pas entre les valeurs prises par les deux variables mais entre les rangs de ces valeurs. Elle permet de repérer des corrélations monotones. Il faut également souligner que la corrélation de Spearman utilise les rangs plutôt que les valeurs exactes. Cette corrélation est utilisée lorsque les distributions des variables sont asymétriques.

**Tourbillon (eddies)** : ce sont des phénomènes générés soit par des processus qui déstabilisent les courants longeant le talus (cas du courant algérien), soit par le rotationnel du vent créé par des effets de l'orographie. Ils sont soit cycloniques, soit anticycloniques et ne sont pas bloqués par la bathymétrie et peuvent se déplacer. Ce sont des structures dites de méso-échelle (de l'ordre de 10 à 100 km de diamètre) qui peuvent être classifiées comme petits (jusqu'à ~50 km), moyennes (50-150 km) et grandes (150-250 km).

**Veine** : le terme veine est utilisé pour désigner une bifurcation du gyre, guidée en générale par la topographie, qui suit un parcours spécifique et/ou rencontre un processus spécifique et qui peut éventuellement rejoindre d'autres veines en aval.



# **ANNEXES**

## Sommaire des Annexes

<b>Liste des Figures</b> .....	129
<b>Liste des Tableaux</b> .....	130
<b>Annexe 1</b> : Système des carbonates dans l'eau de mer .....	131
<b>Annexe 2</b> : Distribution des stations de mesure des quatre campagnes utilisées .....	132
<b>Annexe 3</b> : Paramètres mesurés et protocoles/appareils de mesure au cours des campagnes .....	133
<b>Annexe 4</b> : Control qualité des données MEDAR/MEDATLAS II et distribution géographique des données.....	138
<b>Annexe 5</b> : Principes, Avantages et inconvénients des différentes approches de l'estimation du carbone anthropique .....	142
<b>Annexe 6</b> : Calcul de l'UAO et des solubilités.....	144
<b>Annexe 7</b> : Calcul de l'âge des masses d'eau .....	145
<b>Annexe 8</b> : Diagramme $\theta/S$ des campagnes M51/2 (2001) et BOUM (2011).....	147
<b>Annexe 9</b> : Distribution des paramètres physicochimiques des campagnes M51/2, BOUM et M84/3 .....	149
<b>Annexe 10</b> : Résultats de calcul des régressions linéaires multiparamétriques.....	154
<b>Annexe 11</b> : Résultats de calcul des différentes méthodes utilisées pour le calcul de l'âge .....	155

## Liste des Figures

<b>Figure 1:</b> Distribution des stations de mesure de : <b>1/</b> Point DYMAFED (Source: Service d'Observation DYFAMED) ; <b>2/</b> Campagne METEOR M51/2; <b>3/</b> Campagne BOUM. Les stations à courte durée sont indiquées par des nombres (de 1 à 27) ; les trois stations à long terme sont indiquées par A, B et C (Touratier, 2012) ; <b>4/</b> Campagne METEOR 84/3 (Tanhua, 2012). .....	132
<b>Figure 2:</b> Diagramme $\theta/S$ , Campagne M51/2 (Bassin Est à droite et bassin Ouest à gauche)....	147
<b>Figure 3:</b> Diagramme $\theta/S$ , Campagne BOUM (bassin Est à droite et bassin Ouest à gauche)...	148
<b>Figure 4:</b> Evolution de la distribution de la température sur une section E/W entre 2001 et 2011 .....	149
<b>Figure 5 :</b> Evolution de la distribution de la salinité sur une section est/ouest entre 2001 et 2011 .....	150
<b>Figure 6:</b> Evolution de la distribution de l'UAO sur une section est/ouest entre 2001 et 2011 ..	151
<b>Figure 7:</b> Evolution de la distribution de l'AT sur une section est/ouest entre 2001 et 2011.....	152
<b>Figure 8:</b> Distribution du TCO <sub>2</sub> sur une section E/W de la campagne M84/3 .....	153

## Liste des Tableaux

<b>Tableau 1:</b> Système des carbonates dans l'eau de mer .....	131
<b>Tableau 2:</b> Liste des paramètres mesurés et des méthodes utilisées pendant les 15 ans du SO DYFAMED .....	133
<b>Tableau 3:</b> Liste des paramètres mesurés et des méthodes utilisées durant la campagne METEOR 51/2.....	134
<b>Tableau 4:</b> Principaux paramètres mesurés durant la campagne BOUM .....	135
<b>Tableau 5:</b> Paramètres mesurés durant la campagne M84-3 .....	136
<b>Tableau 6:</b> Récapitulatif des caractéristiques des trois campagnes océanographiques utilisées.	137
<b>Tableau 7:</b> Contrôle-qualité des différents paramètres mesurés .....	138
<b>Tableau 8:</b> Distribution géographique des données observées par paramètres.....	140
<b>Tableau 9:</b> Avantages et inconvénients des différentes approches de l'estimation du carbone anthropique (Friis, 2006).....	142
<b>Tableau 10:</b> Récapitulatif des caractéristiques des méthodes d'estimation du carbone anthropique utilisées dans cette étude .....	143
<b>Tableau 11:</b> Constantes de la formule de solubilité (pression atm.=1 atm, humidité relative=100%) .....	144
<b>Tableau 12:</b> Résultats des régressions linéaires multiparamétriques testées (les régressions retenues sont en gris).....	154
<b>Tableau 13:</b> Résultats de calcul des différentes méthodes utilisées pour le calcul de l'âge .....	155

## Annexe 1 : Système des carbonates dans l'eau de mer

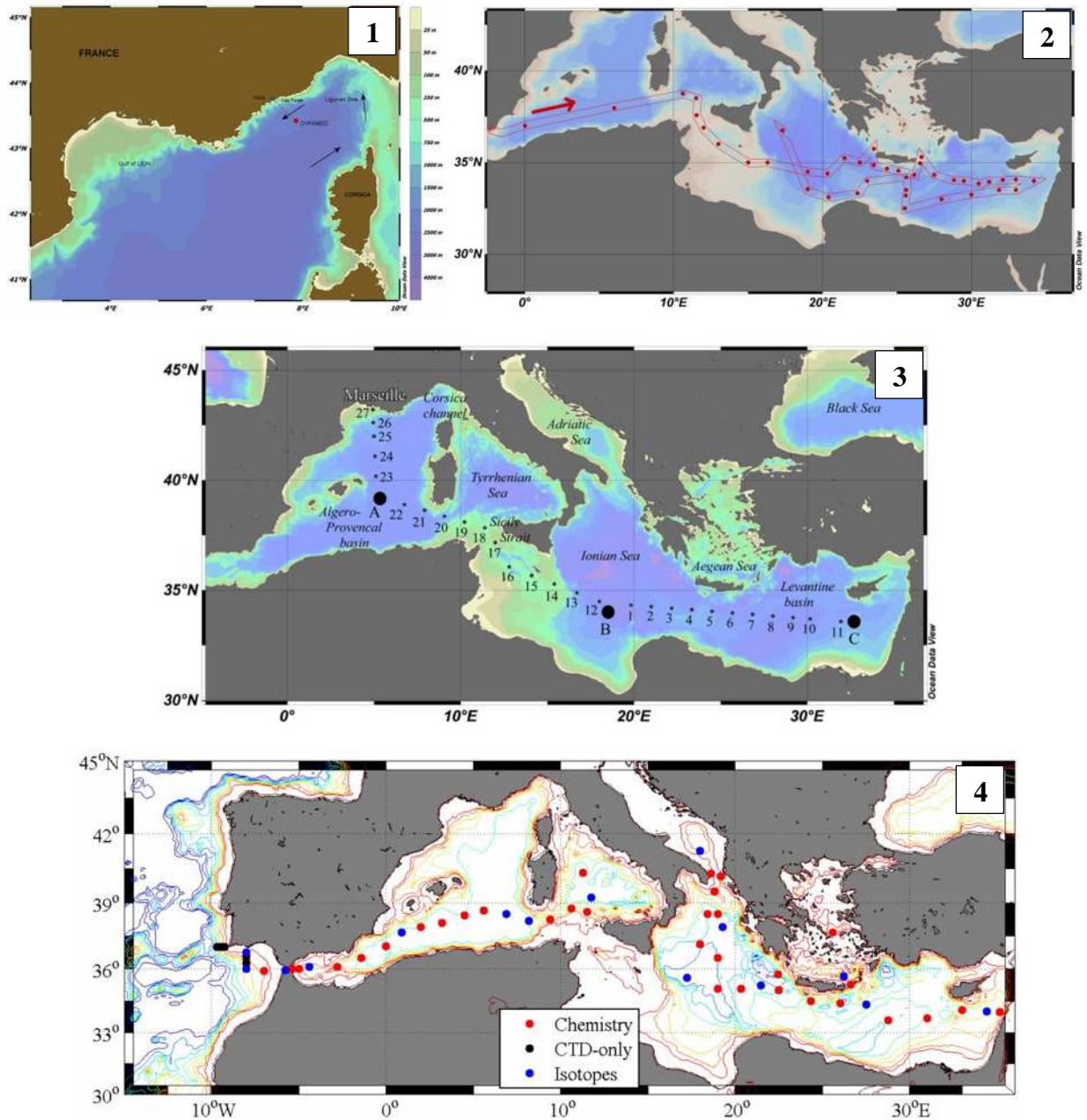
Tableau 1: Système des carbonates dans l'eau de mer

Système des carbonates dans l'eau de mer				
Spéciation et équilibres chimiques				
$\text{CO}_{2\text{aq}} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-}$ Avec : $[\text{CO}_2^*] = [\text{CO}_{2\text{aq}}] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$	$\text{CO}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{CO}_2^*(\text{aq})$ , $K_0 = [\text{CO}_2^*] / f(\text{CO}_2)$	$\text{CO}_2^*(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ $K_1 = [\text{H}^+] \times [\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_2^*]$	$\text{HCO}_3^-(\text{aq}) \leftrightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ $K_2 = [\text{H}^+] \times [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-]$	$\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{CaCO}_3(\text{solide}) \downarrow$ $K_{\text{ps}} = [\text{CO}_3^{2-}] \times [\text{Ca}^{2+}]$
Grandeurs mesurables				
Grandeurs	Pression partielle du $\text{CO}_2$ ( $\text{PCO}_2$ )	Alcalinité Totale (TA ou AT)	Carbone inorganique Total ( $\text{TCO}_2$ )	potentiel Hydrogène (pH)
<b>Définition</b>	Le produit de la fraction molaire du $\text{CO}_2$ et de la pression totale	L'alcalinité mesure la capacité de résister à une attaque acide, donc à une baisse du pH. L'alcalinité représente la somme des molécules capables de se lier à un acide pour le neutraliser	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 $\text{CO}_2$ . Echelles du pH : NBS, protons libres, protons totaux, eau de mer
<b>Unité</b>	$\mu\text{atm}$	$\mu\text{mol kg}^{-1}$ milliEquivalent/L (meq/L) ou en °KH (unité allemande) avec $1 \text{ meq/L} = 2.8 \text{ °KH}$	$\mu\text{mol kg}^{-1}$	PSU ou pas d'unité
<b>Formule de calcul</b>	$[\text{CO}_2]_{\text{aq}} = k_0 \times \text{pCO}_2$	$\text{AT} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$ AT abrégée = $[\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$ AC (Alcalinité des Carbonates) = $[\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$	$\text{TCO}_2 = [\text{CO}_{2\text{aq}}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$	$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$
<b>Méthode de mesure</b>	Absorption Infra-rouge	Potentiométrie	Coulométrie	<ul style="list-style-type: none"> <li>Potentiométrie ;</li> <li>Spectrophotométrie</li> </ul>
<b>Facteurs contrôlant la valeur du paramètre dans l'eau de mer</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Température qui est commandée par des processus physiques (la <math>\text{pCO}_2</math> augmente fortement avec la température, d'environ 4% par °C);</li> <li>Concentration en carbone inorganique dissous (CID) et Alcalinité Totale (AT), sous la dépendance de mécanismes biologiques;</li> <li>Précipitation de <math>\text{CaCO}_3</math> (augmentation du <math>\text{pCO}_2</math>);</li> <li>Photosynthèse (diminution de la <math>\text{pCO}_2</math> des eaux de surface).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Précipitation du <math>\text{CaCO}_3</math> (diminution de l'AT ; augmentation de la <math>\text{pCO}_2</math> des eaux qui deviennent une source potentielle de carbone pour l'atmosphère ; diminution du <math>\text{TCO}_2</math>);</li> <li>Dissolution du <math>\text{CaCO}_3</math> (augmentation de l'AT);</li> <li>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 (Broecker, et al., 1982). Les variations d'alcalinité à salinité constante sont essentiellement dues à des phénomènes biologiques;</li> <li>En surface : Température, salinité et sels nutritifs ;</li> <li>Phénomènes biologiques: Photosynthèse (très légère augmentation de l'alcalinité);</li> <li>Près des embouchures: apports fluviaux.</li> </ul>	Photosynthèse (diminution du $\text{TCO}_2$ )	<ul style="list-style-type: none"> <li>Respiration et Oxydation de la matière organique (diminution du pH)</li> <li>Photosynthèse</li> </ul>
Grandeurs déduites par calcul				
$\text{B}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{B}(\text{OH})_4^- + \text{H}^+$ $K_B = [\text{B}(\text{OH})_4^-] \times [\text{H}^+] / [\text{B}(\text{OH})_3]$ $\text{BT} = [\text{B}(\text{OH})_3] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] \cong 11,88 \cdot 10^{-6} \times S$ $[\text{B}(\text{OH})_4^-] = \frac{K_B}{[\text{H}^+] + K_B} \text{BT}$	$[\text{CO}_{2\text{aq}}] = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 \cdot [\text{H}^+] + K_1 \cdot K_2} \times \text{TCO}_2$	$[\text{HCO}_3^-] = \frac{K_1 \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_1 \cdot [\text{H}^+] + K_1 \cdot K_2} \times \text{TCO}_2$	$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_1 \cdot K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 \cdot [\text{H}^+] + K_1 \cdot K_2} \times \text{TCO}_2$	$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{OH}^- + \text{H}^+$ $K_E = [\text{OH}^-] \times [\text{H}^+]$

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

 $K_{\text{ps}}$  : Constante de solubilité des carbonates de calcium

**Annexe 2: Distribution des stations de mesure des quatre campagnes utilisées**



**Figure 1:** Distribution des stations de mesure de : **1/** Point DYMAFED (Source: Service d'Observation DYFAMED) ; **2/** Campagne METEOR M51/2; **3/** Campagne BOUM. Les stations à courte durée sont indiquées par des nombres (de 1 à 27) ; les trois stations à long terme sont indiquées par A, B et C (Touratier et al., 2012) ; **4/** Campagne METEOR 84/3 (Tanhua, 2012).

**Annexe 3: Paramètres mesurés et protocoles/appareils de mesure au cours des campagnes**
**Tableau 2:** Liste des paramètres mesurés et des méthodes utilisées pendant les 15 ans du SO DYFAMED

Paramètres	Méthodes de mesure et/ou instruments
<b>Profils CTD (Sea-Bird SBE 911 Plus), rosette (SBE32 Carrousel), 12 bouteilles à 12L</b>	
Température	Thermistor SeaBird SBE3 plus
Salinité	Conductivity sensor SeaBird SBE911 plus
Profondeur	Pressure sensor Digiquartz SeaBird 911 plus
Oxygène dissous	SeaBird SBE43 DO sensor
Fluorescence	Chelsea Aquatracka MKIII Fluorimeter
<b>Echantillons d'eau</b>	
Oxygène	Winkler Titration dans les conditions préconisées par Murray and Riley (1969).
Nitrate, Nitrite, Phosphate, Silicate	Autoanalyser Alliance Inst.
Carbone particulaire	High-temperature Combustion Leco
Azote particulaire	High-temperature Combustion Leco
Pigments phytoplanctoniques	HPLC
Bactéries	Flow cytometry
CO <sub>2</sub> total	Dosage potentiométrique d'Edmond, 1970
Alcalinité totale	Dosage potentiométrique d'Edmond, 1970
Carbone organique dissous	High-temperature Combustion (HTCO)
Azote dissous	Oxydation UV, Autoanalyser
<b>Production et flux</b>	
Production primaire	In situ Let GO, <sup>14</sup> C
Flux particulaire	Moored sediment traps (Technicap PPS 5)
Masse	Filets à plancton (WP2), Gravimetry
Carbone particulaire	High-temperature Combustion Leco
<b>Mesures atmosphériques</b>	
Dépôt total : Al, Na, Zn	ICP AES
<b>Hydrologie</b>	
Courants	Courantomètres RCM (Anderaa)
<b>Météorologie (Météo-France)</b>	
Température de l'air et des eaux de surface	Bouée à la Côte d'Azur
Vents (vitesse et direction), pression	

**Tableau 3:** Liste des paramètres mesurés et des méthodes utilisées durant la campagne METEOR 51/2

Paramètres	Méthodes de mesure et/ou instruments
<b>Profils CTD</b>	
Les méthodes utilisées pour la collecte et l'analyse des données CTD sont, généralement, celles décrites par les articles techniques de l'UNESCO sur les sciences de la mer (UNESCO, 1988).	
<b>Température</b>	Oceanographic thermometer S/N 1709, as primary, and S/N 1717, as secondary (-5 ÷ 35 °C, ± 0.002 °C)
<b>Salinité</b>	Electrical conductivity sensor S/N 1487, as primary, and S/N 1489, as secondary (0 ÷ 7 Siemens/m, ± 0.001 S/m) 8400A Guildline Autosol bench-salinometer (± 0.001) pour la calibration
<b>Oxygène dissous</b>	Beckman polarographic dissolved oxygen sensor S/N 130514, (0 ÷ 15 ml/l, ± 0.1 ml/l)
<b>Profondeur</b>	Paroscientific digiquartz pressure transducer (0 ÷ 10000 psia, 0.015 % F.S.);
<b>Transmission de lumière</b>	Chelsea, Mk III Aquatracka Fluorometer (0-96 µg/l of Chl, ± 3% of reading)
<b>Haute dispersion et fluorescence</b>	Sea Tech light scattering S/N 242, (0 ÷ 33 mg/l, ± 0.01 F.S.)
<b>Echantillons d'eau : 24 bouteilles Niskin (10L) montées sur une rosette SBE Carousel Water Sampler</b>	
<b>CFCs (CFC-11, CFC12, CFC-113)</b>	Chromatographie à phase gazeuse (Bulsiewicz et al., 1998)
<b>Isotopes Tritium</b>	Helium-ingrowth method
<b>Isotopes Helium</b>	Spectromètre de masse à gaz noble
<b>Oxygène dissous</b>	Titration de Carpenter-Winkler (Carpenter, 1965) et un radiomètre à titre automatique (TTT80) : précision de 0,3%
<b>Nutriments</b>	Technicon autoanalyseur II (AA-II) à flux segmenté. Précision : nitrate + nitrite, phosphate et acide silicique : 0,02 ; 0,003 et 0,06 µM, respectivement. Limite de détection : 0,075 ; 0,008 et 0,03 µM pour le nitrate + nitrite, phosphates et acide silicique respectivement.
<b>δ<sup>18</sup>O</b>	ISOPREP-18
<b>δD</b>	Spectromètre de masse VG
<b>Isotopes stables : <sup>13</sup>C et <sup>18</sup>C</b>	Spectrométrie de masse
<b>TCO<sub>2</sub></b>	Dosage Potentiométrique
<b>Alcalinité totale</b>	Dosage potentiométrique
<b>Flux</b>	
<b>Courant</b>	Ocean Surveyor 75kHz-ADCP (Acoustic Doppler Current Profiler)

**Tableau 4:** Principaux paramètres mesurés durant la campagne BOUM

Paramètres	Méthodes de mesure et/ou instruments
<b>Hydrodynamique et optique</b>	
Température, salinité	CTD SBE 911
Courant Horizontal sur profil vertical	LADCP 300 Khz (INSU) monté sur Rosette Résolution : 2m
Courant Horizontal	ADCP (75 KHz, 300 KHz à bord du navire)
SST and SSS	Thermosalinographe SBE 21
Direction et vitesse du vent, température de l'air, humidité, radiation solaire.	Station météo à bord
<i>Upwelling radiance and irradiance</i>	Radiomètre TRIOS (350 nm to 900 nm chaque 3 nm) monté sur une structure spécifique
<i>Backscattering</i> , atténuation, fluorescence et CTD	<i>Wetlabs optical package</i> monté sur une structure spécifique
Fo, Fm, Fv/Fm, sigma-PSII, tau-PSII, tau-PQ	<i>Custom-built bench-top fast repetition rate fluorometer (FRRf)</i>
<b>Biogéochimie : Rosette avec 23 Bouteilles Niskin (12L), un espace bouteille occupé par le mini PVM et l'ISUS</b>	
<b>Nitrate</b>	
Inorganic nutrients concentration : ▶ Nitrate, nitrite, phosphate, acide ortho-silicique ▶ Nitrate (ISUS in situ) ▶ Ammonium ▶ Concentration de Fer dissous	▶ Spectrophotométrie Visible ▶ Spectrophotométrie UV ▶ Fluorescence ▶ Chimiluminescence
TCO <sub>2</sub>	Dosage potentiométrique
TA	Dosage potentiométrique
Oxygène	▶ Méthode de Winkler ▶ SBE43 <i>sensor</i>
Matières Organiques Dissoutes : DOC, DON, DOP	Spectrophotométrie Visible après digestion
Matières Particulaires : ▶ COP ▶ NOP, POP, BSi and LSi ▶ C, N, P, Mg, Fe, analyses élémentaires	▶ CHN ▶ Spectrophotométrie Visible après filtration et digestion ▶ Spectroscopie à Fluorescence Rayons-X
TOC	Oxydation catalytique à haute température
Carbohydate	Liquid chromatography High Pressure Anionic Exchange Chromatography / Pulsed Amperometric Detection (HPAEC-PAD)

**Tableau 5:** Paramètres mesurés durant la campagne M84-3

Paramètres	Méthodes de mesure et/ou instruments
<b>Hydrologie</b>	
Courants	<i>IADCP-2 system</i> attaché à la rosette: 2 ADCPs de WORKHORSE type WHM300 + Sentinel (serial no. 14109, 14411) fabriqué par <i>RD instruments</i> , fonctionne à une fréquence de 300 kHz.
<b>Biogéochimie : Rosette SeaBird à 24 bouteilles</b>	
Température	<i>SeaBird SBE 911</i> (2 capteurs; SBE 3-02/F et SBE 3plus) Thermomètre digital à renversement (SBE 35RT) a été ajouté à la sonde pour des fins de calibration. Précision : 0,002°C
Salinité	<i>SeaBird SBE 911</i> (2 capteurs: type SBE 4-02/0) Salinomètre de type <i>Guildline Autosal Salinometer</i> (Model 8300A, Serial N°49.904) pour la calibration. Précision : 0,003
SST and SSS	Thermosalinographe SBE 21 installé sur le bateau
Profondeur	Capteur de pression (SBE 410K-105) Altimètre (PSA 916D)
Fluorescence	Fluoromètre (Seapoint)
Concentration des nutriments inorganiques: Nitrites, nitrates, phosphates et silicates	<i>QUAATRO AUTO-ANALYZER</i> de <i>SEAL analytics</i> Précision: Nitrate 0,08; Phosphate 0,007; Silicate 0,10 µmol kg <sup>-1</sup>
TCO <sub>2</sub>	Dosage Potentiométrique <i>SOMMA # 014 ; UIC COULOMETER type 5012</i> Précision: ±0,6 µmol/kg
TA	Double end point potentiometric technique Méthode : Pérez et Fraga (1987) améliorée par Pérez et al., 2002 TITRANDO 808 METROHM Précision : ±0,6 µmol/kg
pH	Double-wavelength spectrophotometric procedure Méthode de Clayton and Byrne (1993) Précision: ±0.0012
Oxygène dissous	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ Méthode potentiométrique de Winkler modifiée par Langdon (2010) : <i>808 Titrande Metrohm Potentiometric Titrator</i></li> <li>▶ CTD-O<sub>2</sub> (2 capteurs : SBE 43 et ARO-CAV)</li> </ul>
CFC-12 et SF <sub>6</sub>	GAS CHROMATOGRAPH / PURGE-AND-TRAP (GC/PT) systems Précision: CFC-12 (0,65% puis 0,34%) et SF <sub>6</sub> (1%)

**Tableau 6:** Récapitulatif des caractéristiques des trois campagnes océanographiques utilisées

Campagnes		DYFAMED	METEOR 51/2	BOUM	METEOR 84/3	MEDAR/MEDATLAS II
<b>Nomination</b>		DYnamique des Flux Atmosphériques en MEDiterranée	METEOR : Nom du navire 51/2 : numéro de l'expédition/numéro du leg	Biogéochimie de l'Oligotrophie à l'Ultra-oligotrophie de la Méditerranée	METEOR : Nom du navire 84/3 : numéro de l'expédition/numéro du leg	MEDAR/MEDATLAS II (Mediterranean Data Archaeology and Rescue & Mediterranean Atlas)
<b>Nationalité</b>		Française	Allemande	Française	Allemande	Méditerranéenne
<b>Programme de recherche</b>		JGOFS France (Joint Global Ocean Flux Study, maintenant PROOF)	-	LEFE action CYBER, SESAME	-	GODAR (Global Ocean Data Archeology and Rescue)
<b>Navire</b>		Korotneff, Téthys II (de l'INSU)	RV Meteor	Atalante (de l'Ifremer)	RV Meteor	-
<b>Durée</b>		1991-2007	18 Octobre - 11 Novembre 2001	20 Juin - 22 Juillet 2008	5 au 28 Avril 2011	1950-2000
<b>Zone</b>		Site DYNAMED (43°25N – 07°52E) : nord de la méditerranée occidentale	L'ensemble de la Méditerranée avec plus de stations dans la méditerranée orientale	L'ensemble de la Méditerranée (deux sections : est-ouest à travers la Méditerranée + Nord-sud au niveau du bassin algéro-provençal)	L'ensemble de la Méditerranée (tous les sous-bassins à l'exception du canal de Sicile)	L'ensemble de la Méditerranée (participation de tous les pays riverains)
<b>Objectifs</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>L'étude des variations hydrologiques et biogéochimiques de l'échelle saisonnière à décennale ;</li> <li>L'évaluation de la réponse de l'écosystème aux apports atmosphériques et aux forçages climatiques et environnementaux à long terme ;</li> <li>L'étude des effets des forçages météorologiques et l'estimation des échanges air-mer de CO<sub>2</sub>.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Etudier l'influence de la circulation thermohaline modifiée sur la distribution des paramètres et sur la caractérisation chimique des masses d'eau ;</li> <li>Déterminer les changements spatiaux dans la composition C/N et leur relation avec les rapports N/P dissous dans la masse d'eau profonde ;</li> <li>Déterminer l'importance de la silice biogénique ainsi que son cycle dans ce domaine oligotrophe ;</li> <li>Etudier la distribution de δ<sup>18</sup>O et δD à travers la Méditerranée orientale afin d'obtenir plus d'informations sur les sources des masses d'eau</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Description des paramètres biogéochimiques et de la diversité biologique en méditerranée durant la période où la stratification est maximale.</li> <li>Production et devenir de la matière organique dans des environnements oligotrophes contrastés</li> <li>Représentation des principaux flux biogéochimiques et de la dynamique du réseau trophique planctonique : représentation des interactions, à l'échelle régionale, entre climat, cycles biogéochimiques et écosystèmes marins.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Acquérir des données pour une vue synoptique de la distribution des propriétés à travers toute la Méditerranée en incluant les sous-bassins majeurs ;</li> <li>Utiliser ces données physiques et chimiques pour déterminer les changements de la circulation et de la ventilation ainsi que pour quantifier les changements dans l'inventaire et la distribution des propriétés ;</li> <li>Comblent les lacunes des connaissances actuelles du système des carbonates de la mer Méditerranée et de ses sous-bassins avec une estimation plus précise du carbone anthropique et une quantification du taux de stockage de ce dernier.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Le complément et la sauvegarde de données historiques</li> <li>Créer des bases de données comparables et compatibles en utilisant un protocole commun pour la mise en forme et le contrôle de la qualité</li> <li>Préparer et diffuser des produits qualifiés à valeur ajoutée en utilisant des méthodologies efficace de maillage et de cartographie</li> <li>Améliorer la communication entre les gestionnaires de données et les scientifiques pour améliorer la circulation des données</li> </ul>
<b>Paramètres mesurés + Précision</b>	<b>Température</b>	Thermistor SeaBird SBE3 plus	Oceanographic thermometer (± 0,002 °C)	CTD SBE 911	CTD SBE 911 (± 0,002 °C) Digital Reversing Thermometer)	Selon le protocole commun basé sur les recommandations de l'IOC
	<b>Salinité</b>	Conductivity sensor SeaBird SBE911 plus	Electrical conductivity sensor (± 0,001 S/m)	CTD SBE 911	CTD SBE 911 (± 0,003) Guildline Autosol Salinometer (Model 8300A, Serial N°49.904)	Selon le protocole commun basé sur les recommandations de l'IOC
	<b>Oxygène dissous</b>	Winkler Titration	Titration de Carpenter-Winkler et un radiomètre à titreur automatique (TTT80) : Précision de 0,3%	Winkler titration (SBE43 sensor)	CTD-O <sub>2</sub> Winkler potentiometric method	Selon le protocole commun basé sur les recommandations de l'IOC
	<b>TCO<sub>2</sub></b>	Potentiométrie	Potentiométrie	Potentiométrie	Potentiométrie (0,6 µmol/kg)	/
	<b>AT</b>	Potentiométrie	Potentiométrie	Potentiométrie	Potentiométrie (0,6 µmol/kg)	Selon le protocole commun basé sur les recommandations de l'IOC
	<b>CFCs</b>	/	CFC-11, CFC-12, CFC-113 Chromatographie à phase gazeuse	/	CFC-12 (0,65% puis 0,34%), SF <sub>6</sub> (1%) GAS CHROMATOGRAPH / PURGE-AND-TRAP (GC/PT) systems	/
	<b>He</b>	/	Helium-ingrowth method	/	Non spécifié	/
	<b>Tritium</b>	/	Spectromètre de masse à gaz noble	/	Non spécifié	/
<b>Utilisation des données</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>Régression linéaire multiparamétriques (2000).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Régression linéaire multiparamétriques (2000) pour la climatologie ;</li> <li>Application des méthodes d'estimation du carbone anthropique.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Régression linéaire multiparamétriques (2010) pour la climatologie ;</li> <li>Application des méthodes d'estimation du carbone anthropique.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Régression linéaire multiparamétriques (2010) pour la climatologie ;</li> <li>Application des méthodes d'estimation du carbone anthropique.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Estimation d'une climatologie générale de la Méditerranée (Salinité, Température, oxygène dissous) sur laquelle les régressions vont être appliquées</li> </ul>

#### Annexe 4: Control qualité des données MEDAR/MEDATLAS II et distribution géographique des données

Les paramètres, mesurés régionalement dans le cadre de campagnes océanographiques puis regroupées et standardisées par l'IOC (*Intergovernmental Oceanographic Commission*), sont les paramètres de base nécessaires pour la modélisation des écosystèmes marins. Ces paramètres ont été également choisis en raison des connaissances accumulées sur leur distribution qui permettent l'application des procédures de contrôle qualité.

Des contrôles qualité sont implémentés régionalement et à l'échelle de la Méditerranée en accord avec le protocole commun basé sur les recommandations de l'IOC, ICES (CIEM : Conseil International pour l'Exploration de la Mer) et du programme européen EC/MAST (*Marine Science and Technology*) et ce à travers des vérifications automatiques (objectives) et visuelles (subjectives). Suite à ces contrôles, un *quality flag* sera attribué à chaque valeur numérique. Le produit final est un CD pour la distribution des données aux différents utilisateurs. Ce dernier a été rendu disponible en 2002.

Des statistiques sur les *quality flags* de chaque mesure, paramètre par paramètre, ont été effectuées (Tab n°). Les résultats démontrent que pour la température et la salinité, le nombre de points de données est assez important : plus de 17 millions de points de données pour la température et 11,5 millions de points de données pour la salinité. De plus, le *quality flag* de ces données est relativement bien (plus de 99% des points de données ont été estimé comme « Bonnes » avec un QC flag = 1).

Pour les phosphates, nitrates et silicates, la qualité est suffisamment bonne (satisfaisante). Néanmoins, moins de données existent. Pour les mesures d'oxygène, plus de données fausses ou douteuses sont rencontrées : plus de 23% sur 1 million de points de données. Ceci est dû à certaine CTD pour lesquelles tous les points de données sont considérés comme de mauvaise qualité, car le capteur d'oxygène n'a pas été étalonné.

Pour les autres paramètres (Nitrite, Ammonium, Alcalinité, pH, Chlorophylle, azote total, Phosphore total), à l'exception du sulfure d'hydrogène pour lequel 100% des points de données sont qualifiés de Bons (QC flag=1), la qualité est aussi bonne.

Il faut noter également que les profondeurs de fond sont souvent manquantes, 65% des stations n'ont pas d'informations au niveau de ces profondeurs.


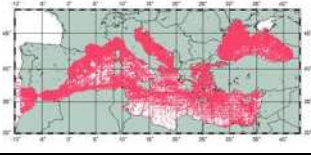
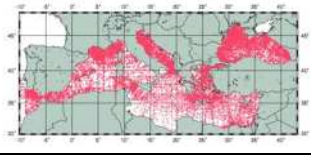
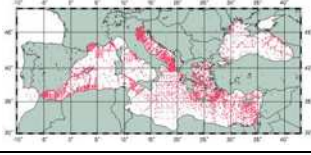
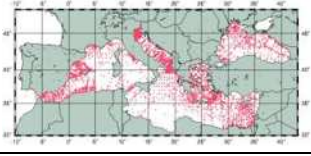
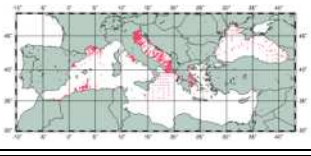
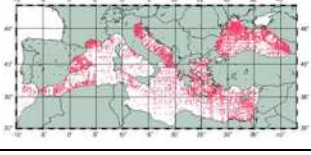
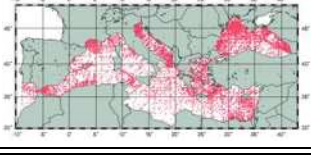
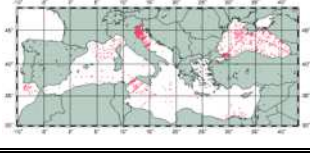
**Tableau 7:** Contrôle-qualité des différents paramètres mesurés


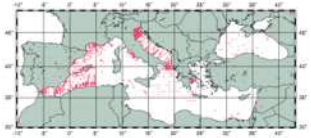

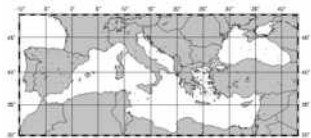

Parameter Name	Flag 0 (no qc)		Flag 1 (good)		Flag 2 (out of statistics)		Flag 3 (doubtful)		Flag 4 (wrong)		Flag 9 (default value)		Nb total of data points
	Nb	%	Nb	%	Nb	%	Nb	%	Nb	%	Nb	%	
Sea temperature	0	0.0	16904033	98.3	28339	0.2	18876	0.1	23989	0.1	220253	1.3	17195490

Parameter Name	Flag 0 (no qc)		Flag 1 (good)		Flag 2 (out of statistics)		Flag 3 (doubtful)		Flag 4 (wrong)		Flag 9 (default value)		Nb total of data points
	Nb	%	Nb	%	Nb	%	Nb	%	Nb	%	Nb	%	
Practical salinity	0	0.0	11144172	97.7	17128	0.2	3144	0.0	221104	0.2	217035	1.9	11402583
Dissolved oxygen	2593	0.2	757638	61.9	39861	3.3	166851	13.6	78694	6.4	178611	14.6	1224248
Nitrate (NO <sub>3-n</sub> )	0	0.0	77858	93.1	2194	2.6	2437	2.9	1109	1.3	56	0.1	83654
Nitrite (NO <sub>2-n</sub> )	0	0.0	74704	98.4	0	0.0	211	0.3	829	1.1	164	0.2	75908
Ammonium	0	0.0	30538	98.4	0	0.0	376	1.2	89	0.3	28	0.1	31031
Silicate	0	0.0	120163	97.2	1383	1.1	373	0.3	1576	1.3	177	0.1	123672
Phosphate	0	0.0	147977	97.2	1625	1.1	2375	1.5	1937	1.3	222	0.1	154136
Alkalinity	0	0	4357	96.0	0	0.0	72	0.5	250	1.7	22	0.1	14701
Ph	3834	2.5	144962	97.7	0	0.0	469	0.3	1215	0.8	285	0.2	150765
Chlorophyll -a total	0	0.0	54360	96.2	4	0.0	3908	6.7	29	0.0	7	0.0	58308
Hydrogen sulphide (H <sub>2</sub> S)	0	0.0	11889	100.0	0	0.0	0	0.0	0	0.0	0	0.0	11889
Total nitrogen	0	0.0	496	92.7	0	0.0	6	1.1	31	5.8	2	0.4	535
Total phosphorus	0	0.0	11040	98.3	0	0.0	1	0.0	182	1.6	7	0.1	11230

Le tableau qui suit représente la distribution spatiale des données et leur abondance relative pour chacun des paramètres mesurés. Les données de salinité, de température et d'oxygène dissous sont les plus abondantes, c'est pour cette raison que les régressions multiparamétriques du TCO<sub>2</sub> et de l'AT ont été calculées préférentiellement en fonction de ces trois paramètres.

**Tableau 8:** Distribution géographique des données observées par paramètres

CODE(S)	PARAMETRE	NOMBRE de PROFILES	DISTRIBUTION GEOGRAPHIQUE
TEMP	SEA TEMPERATURE	284371	
PSAL, SSAL	PRACTICAL SALINITY	118009	
DOX1	DISSOLVED OXYGEN	44928	
NTRA	NITRATE (NO3-N)	10572	
NTRI	NITRITE (NO2-N)	10508	
AMON	AMMONIUM	5239	
SLCA	SILICATE	15920	
PHOS	PHOSPHATE	20761	
ALKY	ALKALINITY	2548	

CODE(S)	PARAMETRE	NOMBRE de PROFILES	DISTRIBUTION GEOGRAPHIQUE
PHPH	PH	14512	
CPHL	CHLOROPHYLL-A TOTAL	4672	
HSUL	HYDROGEN SULPHIDE (H2S)	1843	
NTOT	TOTAL NITROGEN	153	
TPHS	TOTAL PHOSPORUS	2381	

**Annexe 5 : Principes, Avantages et inconvénients des différentes approches de l'estimation du carbone anthropique**
**Tableau 9:** Avantages et inconvénients des différentes approches de l'estimation du carbone anthropique (Friis, 2006)

		Principe	Avantage	Inconvénient
<b>Approche indirecte</b>		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"> <li>Nécessite la mesure d'un nombre réduit de paramètres</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Problème avec les différents temps d'équilibre des traceurs en comparaison avec celui du CO<sub>2</sub> ;</li> <li>les mécanismes de distribution spécifique des ratios (ou substances) à l'intérieur de l'océan ;</li> <li>Incertitudes sur la précision de la conversion des résultats du traceur à la quantification du CO<sub>2</sub>.</li> </ul>
<b>Approche directe</b>	<b>Méthode des séries temporelles</b>	Cette méthode se base sur la détermination des changements temporels des inventaires de carbone	<ul style="list-style-type: none"> <li>Facilité de la méthode</li> <li>Mesure d'un seul paramètre (TCO<sub>2</sub>)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>La variabilité spatiale et temporelle naturelle du TCO<sub>2</sub> qui couvre le signal anthropique;</li> <li>Requière une haute fréquence d'échantillonnage</li> </ul>
	<b>Méthodes Empiriques</b>	Utilisation de différents modèles mathématiques et des combinaisons paramétriques pour la quantification de l'augmentation du TCO <sub>2</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Indépendantes des approximations thermodynamiques et mécanistiques</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Méthode trop indépendantes des concepts biogéochimiques pour fournir une utilisation directe et synergique des résultats des différentes méthodes.</li> </ul>
	<b>Méthodes DédUCTives</b>	Représentées par les Techniques de back-calculation. 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"> <li>la transparence des hypothèses thermodynamiques, des mécanismes biogéochimiques ainsi que des algorithmes et du paramétrage ;</li> <li>Avantage synergétique : chaque étape, des méthodes déductives et des modèles, peut être sujette à une investigation par modèle.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>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.</li> <li>La plupart des méthodes ne considèrent pas la couche euphotique</li> </ul>

**Tableau 10:** Récapitulatif des caractéristiques des méthodes d'estimation du carbone anthropique utilisées dans cette étude

Méthode	Méthode de Chen (C <sup>0</sup> )	Méthode de Gruber (ΔC*)	Méthode TrOCA
Formulée par :	Chen et Millero (1979)	Gruber et al. (1996)	Touratier et al. (2007)
Principe	La méthode se base sur le calcul de la variation du CO <sub>2</sub> total préformé TCO <sub>2</sub> <sup>0</sup> d'une masse d'eau entre le moment de la plongée de la masse d'eau à un temps « t » et sa plongée à l'époque préindustrielle. Cette technique de « back-calculation » consiste à dissocier le carbone inorganique dissous (TCO <sub>2</sub> ) d'origine naturelle du carbone d'origine anthropique (C <sup>ant</sup> ). En dessous de la couche euphotique, les modifications du système du CO <sub>2</sub> vont être dues, essentiellement, à la respiration, la dissolution des carbonates et la reminéralisation de la matière organique. En estimant ces changements et en les soustrayant de la concentration du CO <sub>2</sub> observé, nous pouvons remonter au signal original de l'équilibre atmosphérique du CO <sub>2</sub> .	La méthode de Gruber emploie un traceur semi-conservatif ΔC* qui reflète le piégeage du carbone anthropique et le déséquilibre air-mer lorsque la parcelle d'eau quitte la surface de l'océan et n'est plus en contact avec l'atmosphère.	Cette méthode repose sur le traceur quasi-conservatif TrOCA. Si l'oxygène et l'alcalinité ne varient pas à l'échelle décennale, les variations temporelles de TrOCA (ΔTrOCA) sont directement proportionnelles à l'accumulation de carbone anthropique (ΔTCO <sub>2</sub> ). Cette accumulation totale de C <sup>ant</sup> peut ainsi être déduite de l'augmentation de TrOCA depuis l'ère préindustrielle.
Hypothèses	<ul style="list-style-type: none"> <li>Rapports molaires constants ;</li> <li>Le potentiel effet des sulfures sur l'AT n'a pas été pris en considération ;</li> <li>Les eaux présentant une même température potentielle ont été considérées comme ayant la même AT° et TCO<sub>2</sub><sup>0</sup> ;</li> <li>Les effets compliqués du mixing et de la lente migration diffusive verticale du CO<sub>2</sub> des eaux de surface au régime des eaux profondes ont été négligées ;</li> <li>La relation liant l'alcalinité aux autres traceurs océaniques est restée la même depuis l'ère préindustrielle ;</li> <li>L'océan opère à l'état stationnaire;</li> <li>Pendant l'ère préindustrielle le carbone préformé est resté relativement constant dans l'espace et dans le temps.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Le cycle naturel du carbone été à l'état stationnaire (constant) avant l'apparition du carbone anthropique ;</li> <li>Les ratios du carbone par rapport à l'oxygène et du nitrate par rapport à l'oxygène (r<sub>C:O<sub>2</sub></sub> et r<sub>N:O<sub>2</sub></sub>) durant la photosynthèse, la respiration et la reminéralisations sont constants ;</li> <li>Le transport d'eau se fait majoritairement le long des surfaces isopycnales (même densité) ;</li> <li>Le déséquilibre « efficace » air-mer est resté relativement constant au niveau d'une zone de résurgence d'un intervalle de surface isopycnale particulière.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Rapports stœchiométriques constants avec le temps;</li> <li>L'alcalinité est restée constante depuis l'ère préindustriel ; TA°=TA ;</li> <li>La distribution à grande échelle de l'oxygène à l'intérieur de l'océan est supposée non significativement affectée par l'activité humaine ; O<sub>2</sub><sup>0</sup>=O<sub>2</sub></li> </ul>
Formule de calcul	$C^{ant} = TCO_2 - C^{bio} - C^{0,PI}$ $C^{bio} = 0,5 \Delta TA - (C/O_2 + 0,5 N/O_2) \cdot \Delta O_2$	$C^{ant} = \Delta C^* - \Delta C^{dis}$ $C^{ant} = TCO_2 - C^{bio} - C^{0,PI} - \Delta C^{dis}$ $C^{bio} = 0,5 \Delta TA - (C/O_2 + 0,5 N/O_2) \cdot \Delta O_2$ $\Delta C^{dis} = TCO_2 - C^{bio} - C^{eq(t)} = \Delta C^*_t$	$C_{Ant}^{TrOCA} = \frac{O_2 + 1,279 \left[ TCO_2 - \frac{1}{2} AT \right] - e^{\left( 7,511 - (1,087 \times 10^{-2}) \theta - \frac{7,81 \times 10^5}{AT^2} \right)}}{1,279}$
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> <li>Méthode directe et rapide ;</li> <li>Complément de poids vis-à-vis de la méthode indirecte couteuse en temps qui consiste à déduire des informations sur le CO<sub>2</sub> à partir des données des radio-traceurs ;</li> <li>Cette méthode fournit une estimation de la variabilité spatiale du CO<sub>2</sub> en excès, indépendante des modèles et dont les résultats peuvent servir à la validation des prédictions faites par ces modèles.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Prise en considération du déséquilibre air-mer lors de la plongée de la masse d'eau ;</li> <li>Prise en considération du mixing (Gruber, 1998).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>La simplicité de la méthode TrOCA (avantage pratique) ;</li> <li>Nombre de paramètres requis réduit par rapport aux autres méthodes ;</li> <li>Elle fournit un moyen indépendant pour l'évaluation du C<sup>ant</sup> puisqu'elle ne repose pas sur les mêmes principes que les méthodes de back-calculation ;</li> <li>Un nombre réduit d'hypothèses ;</li> <li>TrOCA complète d'autres traceurs tels que le NO, PO, PO<sub>4</sub><sup>*</sup>, ΔC*, N*, CFCs et le tritium dans l'identification des différentes masses d'eau.</li> </ul>

Définition des termes des équations : C<sup>bio</sup> : contribution biologique ; C<sup>0,PI</sup> : TCO<sub>2</sub> préformé préindustriel ; C<sup>dis</sup> : le déséquilibre ; C<sup>eq(t)</sup> : TCO<sub>2</sub> à l'équilibre avec l'atmosphère au temps t ; O<sub>2</sub> : Concentration de l'oxygène dissous ; TCO<sub>2</sub> : Concentration du carbone inorganique total; TA : Alcalinité Totale ; θ : Température potentielle.

## Annexe 6 : Calcul de l'UAO et des solubilités

**Calcul UAO :**  $CO_2$  est la concentration de l'oxygène ( $\mu\text{mol/l}$ ) à la surface et  $CO_2^*$  représente les valeurs d'oxygène à saturation (solubilité) donnée en  $\mu\text{mol/kg}$  :  $UAO = C_{O_2}^* - C_{O_2}$

### Calcul de la solubilité des gaz dissous dans l'eau de mer :

Pour calculer l'Utilisation Apparente d'Oxygène ainsi que l'âge des masses d'eau, il est nécessaire de calculer la solubilité des gaz suivant :  $O_2$ , He, Ne, CFC-12.

D'après Copin-Montégut (s,d), la solubilité des gaze peut être tirée de tables océanographiques ou calculée à partir d'algorithmes. Selon cette dernière méthode, deux polynômes sont utilisés:

$$\bullet \ln C_g^* = A_1 + A_2 \left(\frac{100}{T}\right) + A_3 \ln\left(\frac{T}{100}\right) + A_4 \left(\frac{T}{100}\right) + S(B_1 + B_2 \left(\frac{T}{100}\right) + B_3 \left(\frac{T}{100}\right)^2) \dots (1)$$

$$\bullet \ln C_g^* = A_1 + A_2 \left(\frac{10^5}{T}\right) + A_3 \left(\frac{10^7}{T^2}\right) + A_4 \left(\frac{10^{10}}{T^3}\right) + A_5 \left(\frac{10^{11}}{T^4}\right) - S(B_1 + \frac{B_2}{T} + B_3 \frac{10^3}{T^2}) \dots (2)$$

$$\bullet \ln C_g^* = A_1 + A_2 \left(\frac{100}{T}\right) + A_3 \ln\left(\frac{T}{100}\right) + A_4 \left(\frac{T}{100}\right)^2 + S(B_1 + B_2 \left(\frac{T}{100}\right) + B_3 \left(\frac{T}{100}\right)^2) \dots (3)$$

d'après Weiss, et al. (1980).

Avec :

**C** : solubilité du gaz ( $\mu\text{mol/kg}$ ) ; **S** : salinité de l'eau ( $\text{g.kg}^{-1}$ )

**T** : température absolue de l'eau :  $T (\text{K}) = \theta (^\circ\text{C}) + 273,15$ , Le calcul de la température potentielle ( $\theta$ ) à l'aide du logiciel ODV en fonction des données de température, salinité et profondeur

**Tableau 11:** Constantes de la formule de solubilité (pression atm.=1atm, humidité relative=100%)

Gaz	A1	A2	A3	A4	A5	B1	B2	B3	Formule	Source
$O_2$ $\mu\text{mol/kg}$	-173,9894	255,5907	146,4813	-22,2040	-	-0,037362	0,016504	-0,0020564	(1)	(Weiss, 1970)
	-135,29996	+1,572288	-6,637149	+1,243678	-8,621061	0,020573	- 12,142	2,3631	(2)	(Benson, et al., 1984)
$CO_2$ $\mu\text{mol/kg}$	-60,2409	+9345,17	23,3585	-	-	0,023517	-0,023656	0,0047036	(1)	(Weiss, 1974)
He $\mu\text{mol/kg}$	-163,4207	216,3442	139,2032	-22,6202	-	-0,044781	0,023541	-0,0034266	(1)	(Copin-Montégut, 2011)
CFC-12 $\text{pmol/kg}$	-220,2120	301,8695	114,8533	-1,39165	-	-0,147718	0,093175	-0,0157340	(3)	(Warner, et al., 1985)
$SF_6$ $\text{pmol/kg}$	-82,1639	120,152	30,6372	-	-	0,0293201	-0,0351974	0,00740056	(1)	(Bullister, et al., 2002)

Pour la solubilité de l'oxygène, les deux méthodes ont été testées et leurs résultats comparés. La différence moyenne entre les deux résultats est de l'ordre de  $0,008 \mu\text{mol/kg}$ . En outre, d'après Millero (2013), l'équation (1) lisse la variabilité de la solubilité des gaz par rapport à la température et à la salinité (Kester, 1975). C'est pour cette raison que la solubilité de l' $O_2$  a été remplacée par les mesures de Benson et al. (1984).

## Annexe 7 : Calcul de l'âge des masses d'eau

### ➤ Détermination des âges par le couple $^3\text{H}/^3\text{He}$

Le Tritium ( $^3\text{H}$  ou T) est l'isotope radioactif de l'hydrogène qui se désintègre avec un temps de demi-vie de 12,43 ans en sa fille stable,  $^3\text{He}$ . Si l'émission du tritium en fonction du temps peut être reconstruite, ce processus de pénétration peut être utilisé dans les études quantitatives des mouvements des masses d'eau à travers l'identification du pic des bombes dans certaines masses. La désintégration et la dispersion du tritium est le principal problème de cette méthode. Ceci peut être dépassé en utilisant la combinaison entre le tritium et l' $^3\text{He}$  généré par la désintégration ( $^3\text{He}$  en excès) (Hagemann, et al., 1998).

L'Hélium (He) est un gaz très volatile ; dans la couche de mélange il s'échappe vers l'atmosphère. Par contre, une fois la masse d'eau entraînée sous la couche de mélange, l'hélium produit par désintégration du tritium est conservé. La concentration initiale de  $^3\text{H}$  (celle au moment où l'eau quitte la surface) est donc donnée par la somme des concentrations du  $^3\text{H}$  et  $^3\text{He}$  dans masse eau.

Suivant la méthode de Jenkins (1987), l'âge d'une parcelle d'eau (temps écoulé depuis le dernier contact de la parcelle d'eau avec l'atmosphère) est calculé par l'équation:

$$T_{T/He} = \lambda^{-1} \cdot \ln \left( 1 + \frac{[{}^3\text{He} (exc)]}{[{}^3\text{H}]} \right)$$

Les crochets représentent la concentration des éléments (en unité tritium UT pour une salinité de 35 :  $1\text{UT}=2,4 \cdot 10^{-15}\text{ml/g}$ ) ;  $\lambda$  correspond à la constante de désintégration du tritium (en unité de temps inversée) :  $1,77 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$  ( $\lambda = \ln 2 / t_{1/2}$  avec  $t_{1/2}$  temps de demi-vie du tritium).

Le calcul de l'Hélium en excès (en TU) est effectué selon l'équation suivante:

$$\Delta {}^3\text{He}_{exc}(\text{TU}) = 4,021 \times 10^{14} \left[ \frac{C(R_M - R_A) + C^*R_A(1 - \alpha)}{\left(1 - \frac{S}{100}\right)} \right]$$

Avec : **C** : La concentration mesurée de l'Hélium en cc(STP)  $\text{g}^{-1}$  (c'est-à-dire, ml/g);

**C\***: La solubilité de l'hélium en ml/g;

**R<sub>M</sub>** : Le ratio isotopique mesuré ;

**R<sub>A</sub>** : Le ratio isotopique atmosphérique ;

**$\alpha$** : L'effet isotopique de solubilité, typiquement 0,985;

**S** : Salinité. Pour une salinité de 35‰,  $1\text{TU-g d}^3\text{He}$  correspond à  $2,40 \times 10^{-15}\text{cc(STP)} {}^3\text{He}$  ;

**100** : Temps de renouvellement de la masse d'eau.

➤ **Détermination des âges par les CFCs**

L'âge apparent de la masse d'eau est déterminé en faisant correspondre à la pression partielle des CFCs ( $pCFC$ ) dans l'eau, les concentrations atmosphériques historiques des CFCs. On évalue ainsi directement à partir d'une courbe, l'âge apparent d'une masse d'eau.

Parmi ces composés, les trois principaux traceurs sont les CFC-12, CFC-11 et CFC-113; ils sont synthétisés industriellement depuis 1928. Les Chlorofluorométhane sont des composés totalement anthropiques. On ne leur connaît pas d'origine naturelle. Ils sont produits et émis majoritairement dans l'hémisphère Nord puis sont rapidement redistribués dans l'atmosphère suivant une distribution latitudinale quasiment uniforme (Hagemann, et al., 1998).

Les fréons (CFCs) ont de remarquables qualités de traceurs :

- Unique origine anthropique relativement bien déterminée ;
- Stabilité chimique dans la basse atmosphère et la colonne d'eau ;
- Distribution atmosphérique homogène latitudinalement ;
- Une méthode d'analyse relativement simple.

Ces distributions temporelles ont été obtenues, à partir de 1975, en utilisant des mesures directes relativement nombreuses; avant 1975 ce sont des estimations des taux d'émission des CFC qui sont utilisées.

En effet, l'estimation de l'âge du traceur ou de son année de formation apparente peut être effectuée soit en se basant sur la pression partielle des CFCs, leur histoire atmosphérique et leurs solubilités (Doney et Bullister, 1992), soit à l'aide des observations océaniques des ratios entre la pression atmosphérique de deux traceurs (tels que  $pCFC-11/pCFC-12$ ) avec leur histoire atmosphérique et leur solubilités (Smethie et al., 1988) (Watanabe, et al., 2003).

- Pour les techniques se basant sur la pression partielle (Doney et Bullister, 1992) :

$$pC_{(t)} = C_{obs}/\alpha(S, T)$$

$$\text{Et } \tau = t_0 - t$$

$pC_{(t)}$  est la pression partielle océanique du traceur à l'année de formation de la masse d'eau (t) sous les conditions d'équilibre air-mer.  $C_{obs}$ ,  $\alpha$ , S, T,  $\tau$ , t,  $t_0$  représente respectivement, les concentrations océaniques observées, la solubilité, la salinité, la température potentielle de l'eau, l'âge de la masse d'eau, année estimée de plongée de la masse d'eau et la date d'observation.

- Pour les techniques utilisant les ratios :

$$[pC_a/pC_b]_{(t)} = [C_{a,obs}/\alpha_a(S, T)]/[C_{b,obs}/\alpha_b(S, T)]$$

Et  $\tau = t_0 - t$  Où a et b font référence au couple de traceur utilisé.

Annexe 8: Diagramme  $\theta/S$  des campagnes M51/2 (2001) et BOUM (2011)

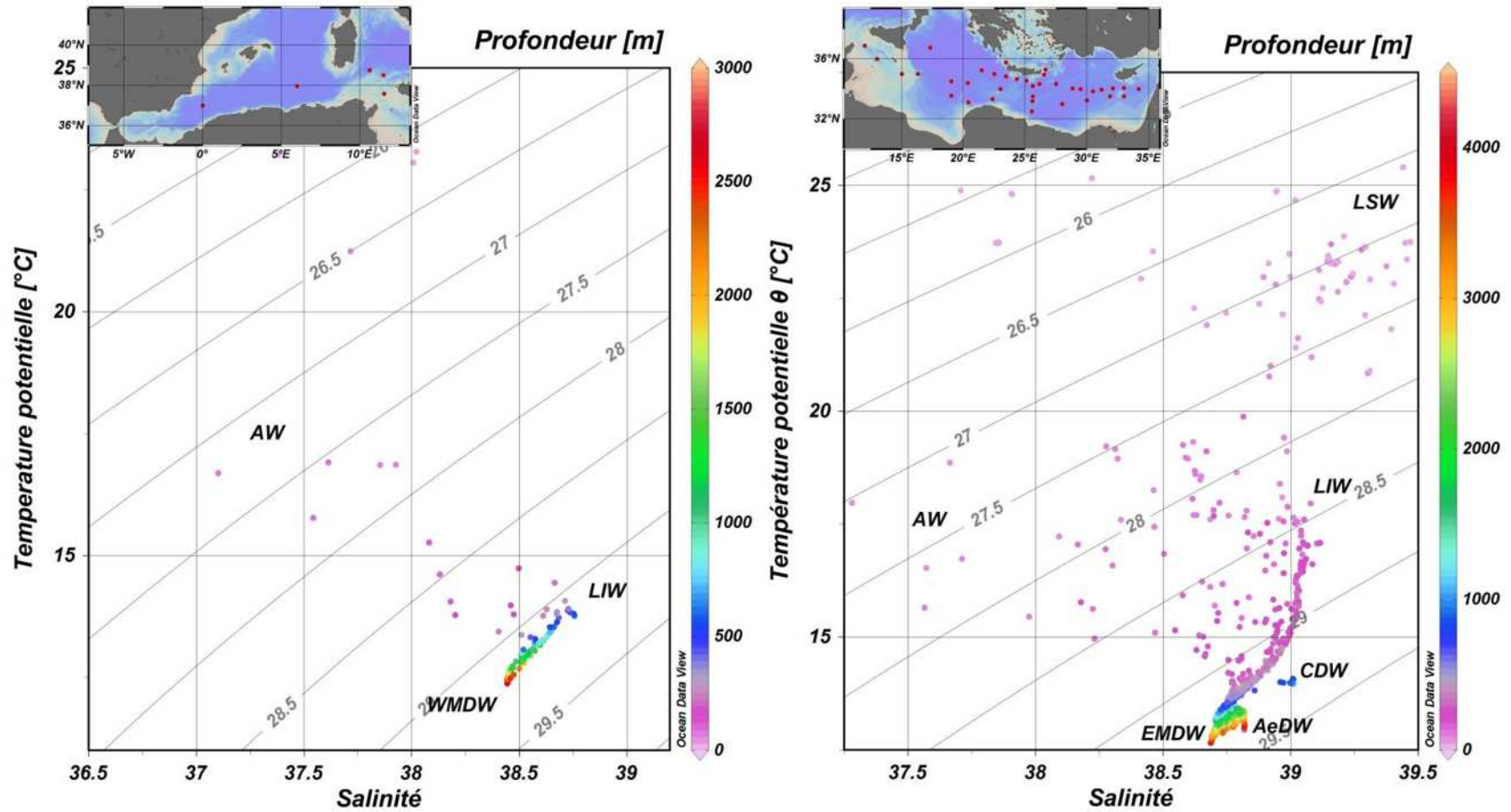


Figure 2: Diagramme  $\theta/S$ , Campagne M51/2 (Bassin Est à droite et bassin Ouest à gauche)

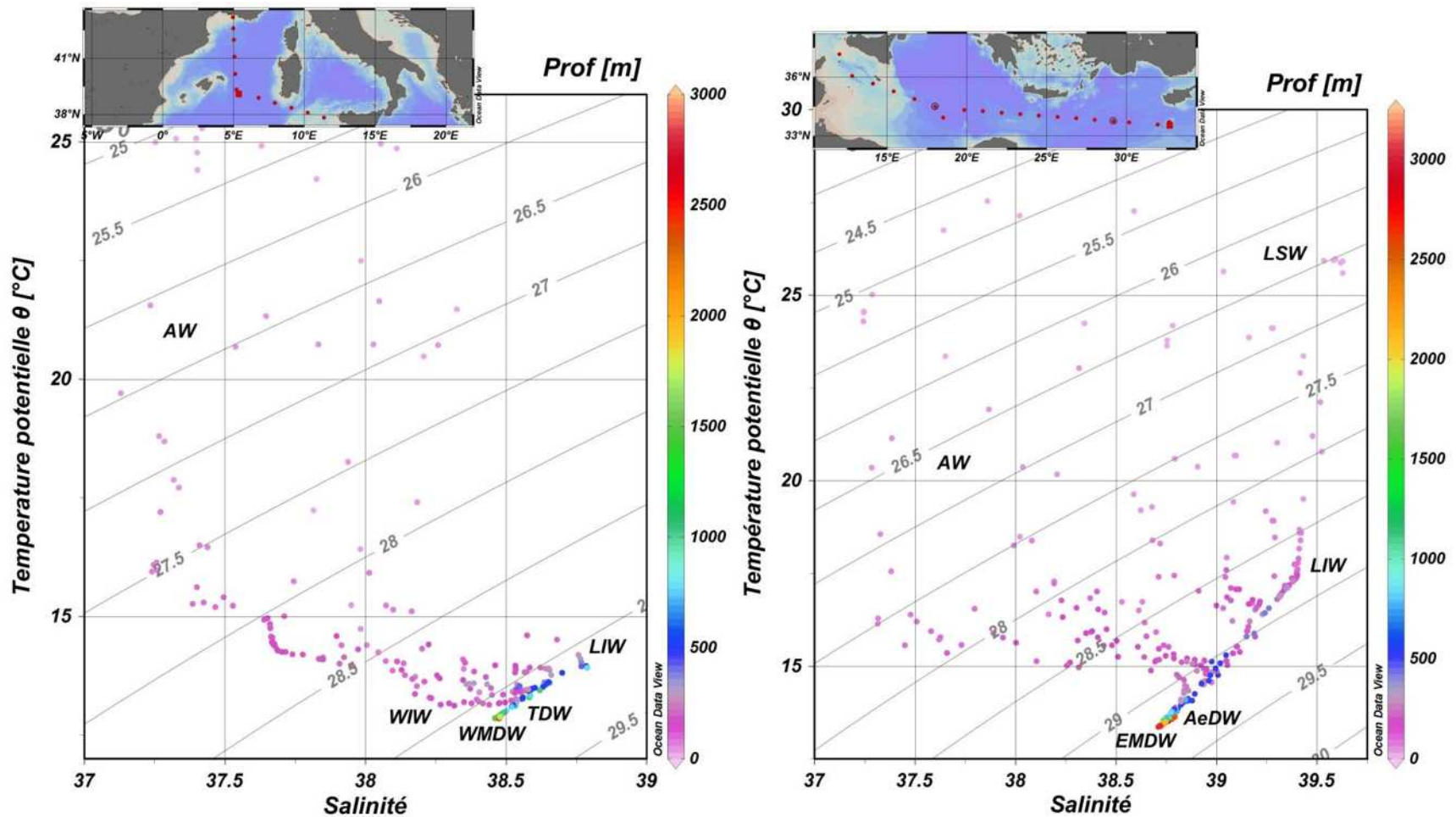
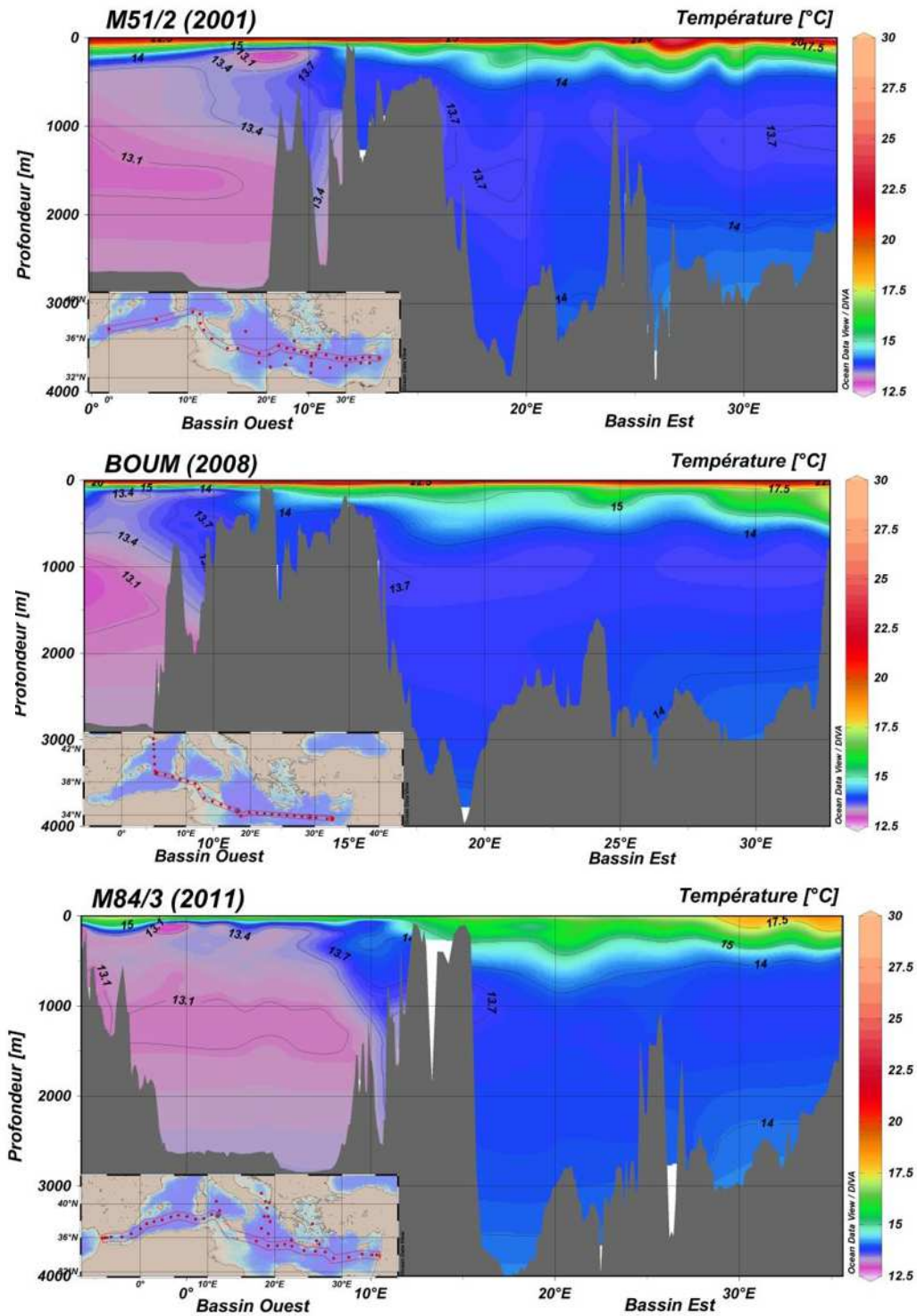


Figure 3: Diagramme  $\theta/S$ , Campagne BOUM (bassin Est à droite et bassin Ouest à gauche)

**Annexe 9: Distribution des paramètres physicochimiques des campagnes M51/2, BOUM et M84/3**



**Figure 4:** Evolution de la distribution de la température sur une section E/W entre 2001 et 2011

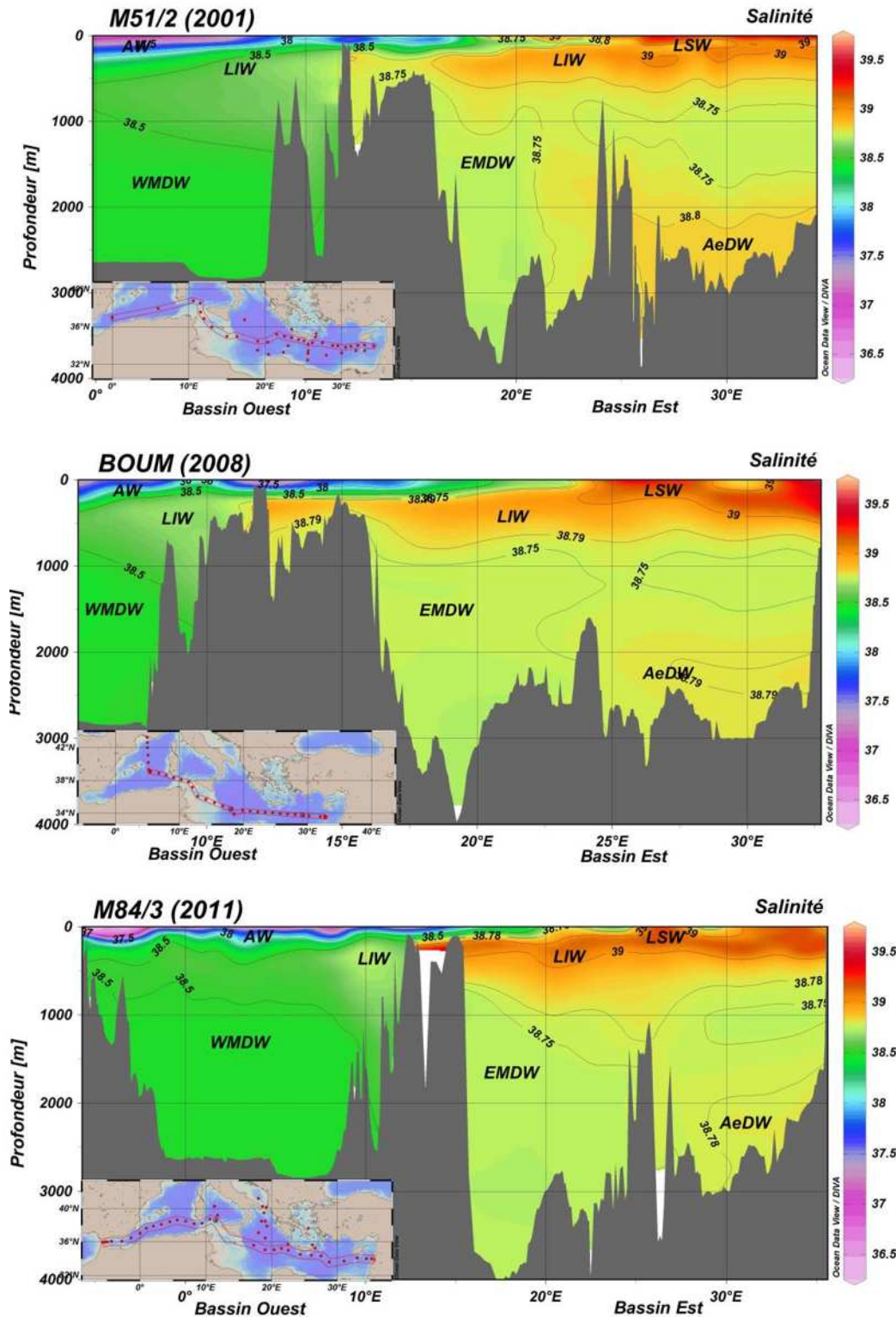


Figure 5: Evolution de la distribution de la salinité sur une section est/ouest entre 2001 et 2011

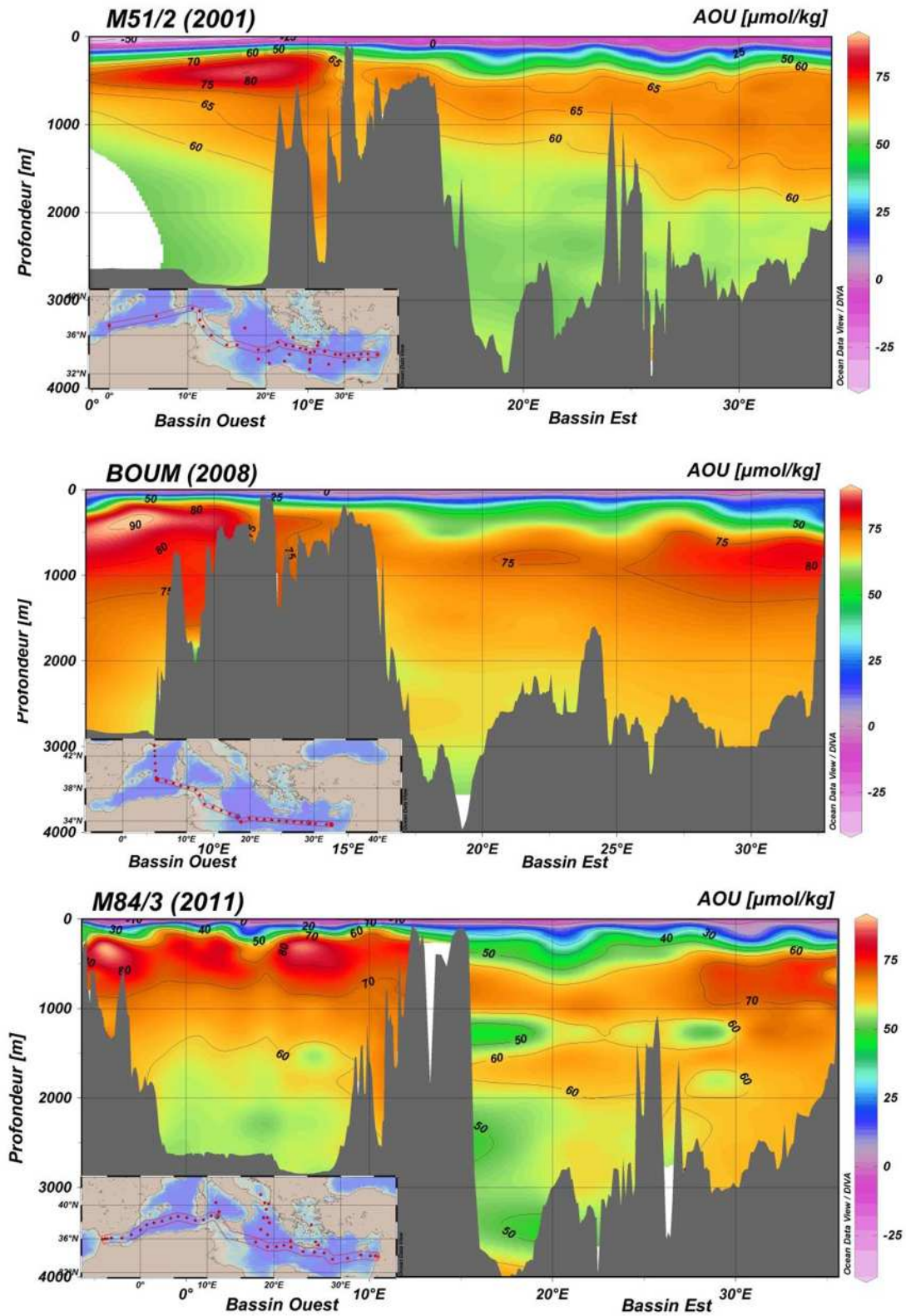


Figure 6: Evolution de la distribution de l'UAO sur une section est/ouest entre 2001 et 2011

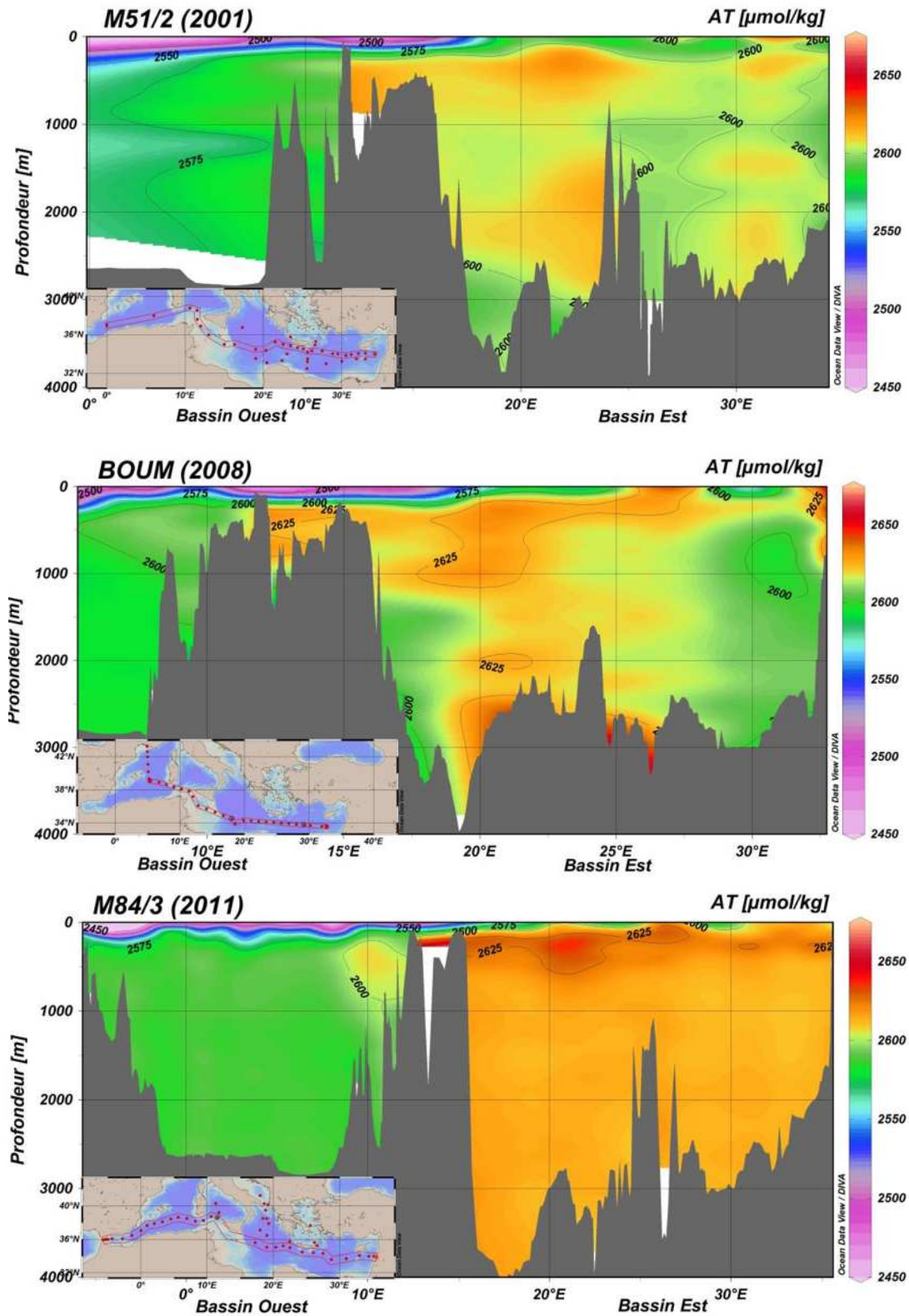


Figure 7: Evolution de la distribution de l'AT sur une section est/ouest entre 2001 et 2011

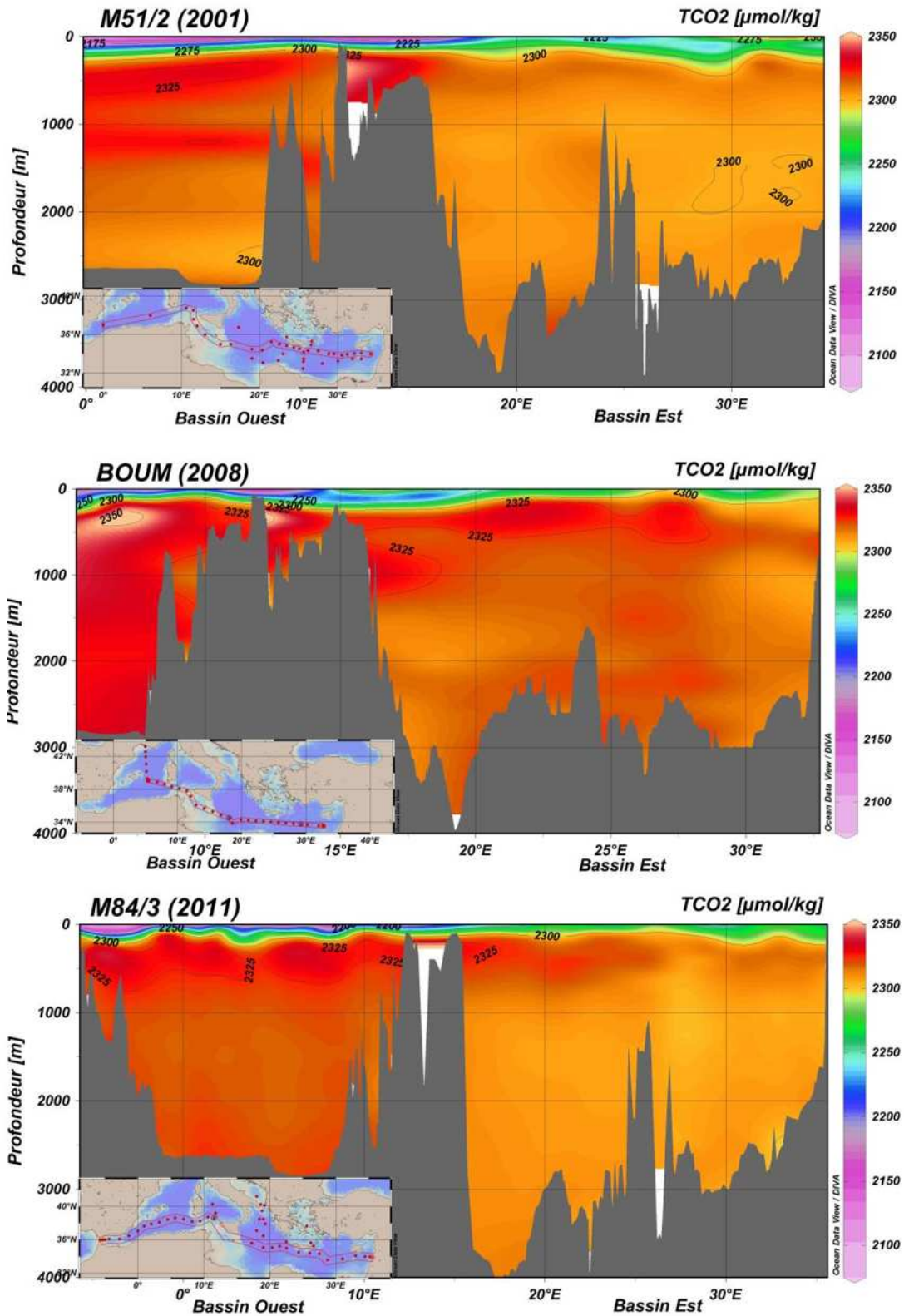


Figure 8: Distribution du TCO2 sur une section E/W de la campagne M84/3

## Annexe 10 : Résultats de calcul des régressions linéaires multiparamétriques

Tableau 12: Résultats des régressions linéaires multiparamétriques testées (les régressions retenues sont en gris)

		2000		2010		
		Equation	R <sup>2</sup>	Equation	R <sup>2</sup>	
E	TCO2	TCO2=f(S,θ)	TCO <sub>2</sub> =63,209S - 8,605 θ -30,682	0,713	TCO <sub>2</sub> =47,713 S - 6,442 θ + 546,778	0,606
		TCO2=f(S,θ,UAO)	TCO <sub>2</sub> =54,340 S -2,799 θ+0,680UAO+196,331	0,802	TCO <sub>2</sub> = 46,983 S - 2,03 θ + 0,553 UAO + 486,077	0,713
		TCO2=f(S,θ,UAO,AT)	TCO <sub>2</sub> = -7,759S-0,848 θ+0,537UAO+0,82AT+452,196	0,829	TCO <sub>2</sub> =-0,807 S - 0,018 θ + 0,457 UAO + 0,668 AT + 571,553	0,767
		TCO2=f(S,θ,UAO,AT,PO)	-	-	TCO <sub>2</sub> =-4,155S-1,017θ+0,325UAO+0,698AT -0,277PO+704,179	0,770
		TCO2=f(θ,S,PO)	-	-	TCO <sub>2</sub> = -6,692 θ + 43,708 S - 0,798 PO + 881,269	0,677
	AT	AT=f(S)	AT=67,769S-31,191	0,647	AT= 70,49 S - 127,525	0,749
		AT=f(S, θ)	AT=75,663S-3,69 θ-280,82	0,895	AT=72,07 S - 4,175 θ - 124,124	0,871
		AT=f(S,PO)	-	-	AT= 70,572 S + 0,004 PO - 131,646	0,749
		AT=f(S,PO,θ)	-	-	AT= 71,756 S - 0,065 PO - 4,183 θ - 97,537	0,871
		AT=f(S)	AT= 70,638 S - 135,288			0,725
		AT°=f(S)	AT°= 73,681 S - 263,963			0,865
		AT°=f(S,θ)	AT°= 74,555 S - 3,083 θ - 242,767			0,911
W	TCO2	TCO2=f(S, θ)	TCO <sub>2</sub> =107,841 S-8,653 θ-1728,612	0,907	TCO <sub>2</sub> = 92,802 S - 5,708 θ - 1176,664	0,961
		TCO2=f(S,θ,UAO)	TCO <sub>2</sub> =64,751 S-5,998 θ+0,481 UAO- 131,919	0,964	TCO <sub>2</sub> =71,284 S - 3,932 θ +0,521 UAO - 405,002	0,979
		TCO2=f(S,θ,UAO,AT)	TCO <sub>2</sub> =75,221 S-6,107 θ+0,480 UAO-0,116 AT-235,366	0,964	TCO <sub>2</sub> =29,748S-3,661 θ+0,504 UAO +0,465 AT - 11,867	0,981
		TCO2=f(S,θ,UAO,AT,PO)	-	-	TCO <sub>2</sub> = 31,592S -3,396 θ+0,513UAO+0,448AT+0,055PO-54,754	0,981
		TCO2=f(θ,S,PO)	-	-	TCO <sub>2</sub> = -5,848 θ + 92,458 S - 0,031 PO -1154,063	0,961
	AT	AT=f(S)	AT= 91,659 S - 949,147	0,955	AT= 92,69 S - 981,421	0,988
		AT=f(S,θ)	AT= 89,167 S - 0,585 θ - 845,290	0,957	AT= 90,951 S - 0,703 θ - 904,999	0,989
		AT=f(S,PO)	-	-	AT=92,633 S +0,08 PO - 998,405	0,988
		AT=f(S,PO,θ)	-	-	AT= 91,374 S + 0,047 PO - 0,501 θ - 935,357	0,988
		AT°=f(S)	AT°= 88,295 S - 817,594			0,986
		AT°=f(S,θ)	AT°= 87,166 S - 0,535 θ - 766,618			0,987
		E+W	TCO2	TCO2=f(S,θ)	TCO <sub>2</sub> =58,071 S - 9,648 θ + 188,948	0,713
TCO2=f(S,θ,UAO)	TCO <sub>2</sub> = 39,902 S - 4,094 θ + 0,615 UAO + 783,079			0,816	TCO <sub>2</sub> = 50,477 S -2,86 θ +0,713 UAO +360,973	0,874
TCO2=f(S,θ,UAO,AT)	TCO <sub>2</sub> =14,473 S -3,240 θ +0,582 UAO + 0,330 AT +900,669			0,820	TCO <sub>2</sub> = 20,595 S -2,095 θ +0,658UAO+0,375AT + 534,801	0,881
TCO2=f(S,θ,UAO,AT,PO)	-			-	TCO <sub>2</sub> =19,005S+0,108 θ+0,749UAO+0,459AT+0,471PO+233,407	0,900
TCO2=f(θ,S,PO)	-			-	TCO <sub>2</sub> = -8,673 θ +59,243 S +0,066PO+ 124,751	0,779
AT	AT=f(S)		AT= 72,792 S - 225,633	0,810	AT= 82,212 S - 582,048	0,923
	AT=f(S,θ)		AT= 77,491 S - 3,199 θ - 359,730	0,926	AT=81,788 S - 3,262 θ - 516,972	0,953
	AT=f(S,PO)		-	-	AT= 83,302 S + 0,103 PO - 647,55	0,922
	AT=f(S,PO,θ)		-	-	AT= 79,62 S - 0,147 PO - 3,615 θ - 394,447	0,954
	AT°=f(S)		AT°=83,071 S - 629,863			0,37
	AT°=f(S,θ)		AT°=84,881 S - 3,45 θ - 641,248			0,38

## Annexe 11 : Résultats de calcul des différentes méthodes utilisées pour le calcul de l'âge

Tableau 13: Résultats de calcul des différentes méthodes utilisées pour le calcul de l'âge

	Masse d'eau	Gamme Prof (m)	Gamme $\theta$ (°C)	Gamme S (PSS-78)	Gamme $\sigma$ (kg.m <sup>-3</sup> )	Age He/T (an)		Age CFC-12 (an)		Age SF6 (an)		
						Gamme	Moy	Gamme	Moy	Gamme	Moy	
<b>M51-2</b> (automne 2001)	<b>Bassin W</b>	E. surface	0-150	14-23	37,1-38,45	25,5-28,9	0-7,41	3,83	0-15,5	6,6	-	-
		E. intermédiaire	150-1200	13-14,47	38,5-38,75	28,9-29,15	16,23-32,02	24,92	14,5-31,5	25,95	-	-
		E. profonde	1000-3000	12,8-13,2	38,4-38,6	29,15-29,2	19,85-35,65	31,16	24,5-31,5	30,12	-	-
	<b>Bassin E</b>	E. surface	0-200	15-26	37,2-38,7	25,4-28,4	0-5,06	1,26	0-18,5	4,28	-	-
			0-120	17-26	39-39,5	26,3-27,7	0-3,38	0,72	0-8,5	5,32	-	-
		E. intermédiaire	100-900	13,7-17,9	38,75-39,1	28-29,2	0-28,67	13,58	6,5-35,5	22,13	-	-
		E. profonde	800-3800	13,3-13,7	38,7-38,75	29,2-29,35	0-26,16	17,74	27,5-35,5	32	-	-
			1500-4370	13,4-14,2	38,76-38,82	29,23-29,38	11,16-22,36	16,21	26,5-28,5	27,6	-	-
			800-1000	14-14,12	38,86-39	29,2-29,3	12,76	12,76	15,5-16,5	16	-	-
<b>BOUM</b> (été 2008)	<b>Bassin W</b>	E. surface	0-150	14-25	37-38,25	25-28,5	-	-	-	-	-	-
		E. intermédiaire	100-200	13-13,3	38,1-38,45	28,5-29	-	-	-	-	-	-
			200-770	13-14,5	38,5-38,8	28,95-29,15	-	-	-	-	-	-
		E. profonde	750-1500	12,85-13,5	38,46-38,65	29,1-29,11	-	-	-	-	-	-
	1500-2800		12,85-12,90	38,47-38,48	29,11-29,125	-	-	-	-	-	-	
	<b>Bassin E</b>	E. surface	0-200	15-27,5	37,25-38,75	24,5-28,75	-	-	-	-	-	-
			0-50	17,9-26	39,25-39,65	26-28,5	-	-	-	-	-	-
		E. intermédiaire	100-500	14-17,5	38,75-39,4	28,5-29,2	-	-	-	-	-	-
		E. profonde	500-3000	13,37-13,5	38,71-38,75	29,15-29,2	-	-	-	-	-	-
2000-3000			13,45-13,6	38,76-38,79	29,185-29,21	-	-	-	-	-	-	
<b>M84-3</b> (printemps 2011)	<b>Bassin W</b>	E. surface	0-150	13,5-18	36,25-38,25	26-28,75	0-22,14	6,03	0-24,5	18,52	0-7,5	2,45
		E. intermédiaire	150-300	13-13,5	38-38,4	28,75-29	6,62-20,64	13,1	22,5-28,5	24,63	28,8-29	28,88
			200-800	13-14	38,5-38,75	29-29,1	25,5-34,12	30,25	29,5-35,5	32,61	14,5-20,5	17,1
		E. profonde	800-3000	12,88-13,5	38,47-38,6	29,1-29,12	28,28-49,13	37,28	33,5-39,5	36,28	18,5-30,5	23,5
	1700-3000		12,87-12,9	38,47-38,48	29,1-29,13	30,9-49,13	36,29	33,5-35,5	34,12	18,5	18,5	
	<b>Bassin E</b>	E. surface	0-150	14,5-17,5	38,3-38,75	28,1-28,9	0-0,5	0,05	0-21,5	16,27	0-8,5	1,68
			0-50	17-19	39-39,2	28,1-28,6	0-0,3	0,15	0-17,5	12,36	0-4,5	2,36
			0-120	13-15	38,3-38,5	28,7-28,9	-	-	19,5	19,5	0,5	0,5
		E. intermédiaire	100-500	13,7-16,5	39-39,25	28,8-29,15	0-31,85	7,18	15,5-28,5	22,95	0,5-18,5	8,25
		E. profonde	500-4000	13,25-13,6	38,72-38,8	29,1-29,21	0-28,97	20,6	22,5-42,5	38,6	8,5-37,5	28,25
			2000-3000	13,6-14,7	38,72-38,79	29,19-29,2	2,8-27,7	18,7	36,5-47,5	38,7	27,5-34,5	30,5
			800-1100	13-13,3	38,7-38,8	29,2-29,3	22,5-25	23,7	19,5-23,5	21,5	16,5-20,5	18,9
			800-2300	14-14,3	39-39,1	29,15-29,35	10,3-11,7	11	20,5-23,5	21,75	7,5-8,5	8,25

## TABLE DES MATIERES

<b>Dedicace.....</b>	<b>4</b>
<b>Remerciments .....</b>	<b>5</b>
<b>Sommaire .....</b>	<b>6</b>
<b>Liste des figures .....</b>	<b>8</b>
<b>Liste des tableaux .....</b>	<b>11</b>
<b>Liste des équations .....</b>	<b>12</b>
<b>Liste des symboles .....</b>	<b>14</b>
<b>Liste des acronymes .....</b>	<b>15</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>16</b>
<b>1 Généralités .....</b>	<b>19</b>
1.1 Le Carbone .....	19
1.1.1 Cycle du carbone .....	19
1.1.1.1 Cycle global .....	19
1.1.2 Carbone anthropique .....	20
1.1.2.1 Le CO <sub>2</sub> et l'effet de serre .....	20
1.1.2.2 Evolution de la teneur atmosphérique en CO <sub>2</sub> .....	21
1.1.2.3 Processus contrôlant la pénétration du carbone dans l'eau de mer.....	22
1.1.2.3.1 Pompe biologique .....	23
1.1.2.3.2 Pompe physique.....	24
1.1.2.4 Conséquences de l'augmentation de la concentration du carbone dans l'océan	24
1.1.3 Système des carbonates .....	25
1.1.3.1 Spéciation du système des carbonates .....	25
1.1.3.2 La pression partielle de CO <sub>2</sub> (pCO <sub>2</sub> ).....	27
1.1.3.3 Le carbone inorganique total (TCO <sub>2</sub> , CT ou DIC).....	28
1.1.3.4 L'Alcalinité Totale (AT).....	28
1.1.3.5 Le pH .....	29
1.2 Zone d'étude : La Méditerranée .....	30
1.2.1 Choix de la zone d'étude .....	30

1.2.2	Géomorphologie.....	31
1.2.3	Hydrogéologie.....	33
1.2.3.1	Eaux-types de la Méditerranée.....	33
1.2.3.2	Circulation des masses d'eau.....	34
1.2.3.2.1	Moteurs de la circulation.....	34
1.2.3.2.2	Eaux de surface.....	34
1.2.3.2.3	Eaux intermédiaires.....	35
1.2.3.2.4	Eaux profondes.....	36
<b>2</b>	<b>Matériel et méthodes.....</b>	<b>38</b>
2.1	Matériel : Données utilisées.....	38
2.1.1	DYFAMED (1998-2000).....	38
2.1.2	METEOR M51/2 (2001).....	38
2.1.3	BOUM (2008).....	39
2.1.4	METEOR, M84/3 (2011).....	39
2.1.5	Données MEDAR/MEDATLAS II (1950-2000).....	39
2.1.6	Données atmosphériques.....	40
2.2	Méthodes d'estimation du carbone anthropique.....	42
2.2.1	Evolution des méthodes directes.....	43
2.2.2	Estimation du C <sup>ant</sup> en Méditerranée.....	44
2.2.3	Méthodes sélectionnées.....	44
2.2.3.1	Paramétrisation.....	45
2.2.3.1.1	Estimation de la contribution biologique.....	45
2.2.3.1.2	Estimation du carbone préformé préindustriel.....	46
2.2.3.1.3	Normalisation des données.....	46
2.2.3.2	Méthode des séries temporelles.....	47
2.2.3.2.1	Principe.....	47
2.2.3.2.2	Régressions linéaires multiparamétriques.....	47
2.2.3.2.3	Hypothèses.....	48
2.2.3.3	Méthode de Chen et Millero (C <sup>0</sup> ).....	48
2.2.3.3.1	Principe.....	48
2.2.3.3.2	Hypothèses.....	48
2.2.3.4	Méthode de Gruber ( $\Delta C^*$ ).....	49

2.2.3.4.1	Principe .....	49
2.2.3.4.2	Hypothèses.....	51
2.2.3.5	Méthode de Touratier et Goyet (TrOCA) .....	51
2.2.3.5.1	Principe .....	51
2.2.3.5.2	Hypothèses.....	52
2.2.3.6	Estimation de l'erreur associée au calcul du $C^{ant}$ .....	52
2.3	Etude hydrologique .....	53
2.3.1	Traitements des données brutes.....	53
2.3.2	Détermination des masses d'eau .....	53
2.3.3	Calcul de l'âge des masses d'eau .....	53
2.3.4	Détermination des rapports molaires.....	54
2.4	Etude de sensibilité.....	54
2.5	Etude de l'acidification de la Méditerranée .....	55
2.6	Le Flux de $CO_2$ à l'interface air-mer.....	55
<b>3</b>	<b>Résultats et Discussions .....</b>	<b>57</b>
3.1	Etude hydrologique .....	57
3.1.1	Détermination des masses d'eau .....	57
3.1.2	Distribution des paramètres physicochimiques.....	61
3.1.2.1	Distribution de la température et de la salinité .....	61
3.1.2.2	Distribution de l'UAO et des sels nutritifs .....	62
3.1.3	Régressions linéaires multiparamétriques.....	64
3.1.3.1	Distribution de l'AT.....	68
3.1.3.2	Distribution du $TCO_2$ .....	70
3.1.4	Calcul des âges et du déséquilibre moyen .....	72
3.1.5	Détermination des rapports stœchiométriques .....	74
3.2	Estimations directes du carbone anthropique en Méditerranée.....	75
3.2.1	Comparaison entre les méthodes d'estimation du carbone anthropique .....	76
3.2.1.1	Carbone anthropique piégé depuis la période préindustrielle.....	76
3.2.1.1.1	Comparaison entre le bassin oriental et occidental.....	81
3.2.1.2	Carbone anthropique piégé entre 2000 et 2010 .....	83
3.2.2	Inventaire du carbone anthropique en Méditerranée.....	86
3.3	Etude de sensibilité.....	90

3.4	Evaluation des méthodes de calcul du carbone anthropique .....	92
3.4.1	Paramétrisation.....	92
3.4.2	Incertitudes communes.....	93
3.4.3	Incertitudes propres à chaque méthode .....	97
3.4.3.1	Méthode C° .....	97
3.4.3.2	Méthode $\Delta C^*$ .....	97
3.4.3.3	Méthode TrOCA .....	98
3.5	Etude de l'acidification des eaux de la Méditerranée.....	98
3.6	Evaluation du flux air-mer de CO <sub>2</sub> .....	104
	<b>Conclusions générales .....</b>	<b>107</b>
	<b>Bibliographie.....</b>	<b>110</b>
	<b>Glossaire.....</b>	<b>125</b>
	<b>Annexes .....</b>	<b>127</b>
	<b>Table des matières.....</b>	<b>156</b>
	<b>Résumé .....</b>	<b>160</b>

## RESUME

Plusieurs études ont démontré une augmentation des taux d'acidification de la Méditerranée en raison de son importante séquestration du carbone anthropique. Il est crucial pour l'avenir des écosystèmes marins de bien évaluer cette pénétration et sa conséquence sur l'acidification des eaux.

Dans cette étude, nous avons comparé entre trois méthodes d'estimation du carbone anthropique: La méthode  $C^\circ$  (Chen et Millero, 1979), la méthode  $\Delta C^*$  (Gruber et al., 1996) et la méthode TrOCA (Touratier et al., 2007). Les résultats de ces approches « indirectes » sont comparés, par la suite, avec une estimation directe de la pénétration du carbone anthropique basée sur des observations in-situ sur dix ans, puis discutés par rapport à leur pertinence dans le contexte de la mer Méditerranée.

Les résultats de cette étude suggèrent que la méthode de Chen et Millero ( $C^\circ$ ) serait la plus appropriée à la Méditerranée. Cette dernière indique une contamination complète de cette mer par le carbone anthropique avec un inventaire total de près de  $1,1 \pm 0,002 \text{Pg C}$  qui se traduit par une acidification moyenne de  $-0,06$  unités de pH (de  $-0,193$  à  $0,251$ ). Cette acidification n'est pas sans effets sur les concentrations d'alcalinité (AT) qui semblent avoir légèrement augmentées entre 2000 et 2010, d'où la nécessité de prendre des précautions par rapport à l'hypothèse d'une alcalinité constante. Toutefois, ces résultats sont à considérer avec vigilance et nécessitent des études plus approfondies dans le futur.

**Mots clés :** Méditerranée, Carbone anthropique, Acidification

## ABSTRACT

There are some insights of increasing acidification in the Mediterranean Sea due to its huge anthropogenic carbon absorption (as shown by some recent studies). It is crucial for the future of the marine ecosystems to better assess this penetration and its consequences on water acidification.

In this study, we compare three methods to estimate the anthropogenic carbon stored by the Mediterranean Sea: the  $C^\circ$  method (Chen and Millero, 1979), the  $\Delta C^*$  method (Gruber et al., 1996) and the TrOCA method (Touratier et al., 2007). The results of these "indirect" approaches are compared to a direct estimate of anthropogenic carbon penetration (based on in situ observations over a decade), and discussed for their relevance in the context of the Mediterranean Sea.

The results of this study suggest that Chen and Millero method should be the most appropriate to the Mediterranean. This method indicates a complete contamination of this sea by anthropogenic carbon with a total inventory of  $1,1 \pm 0,002 \text{Pg C}$ , which corresponds to a mean acidification rate of  $-0,06$  pH units (from  $-0,193$  to  $0,251$ ). This acidification is not without effects on alkalinity (TA) concentrations that appear to have increased slightly between 2000 and 2010, hence the need for caution regarding the hypothesis of a constant alkalinity. However, these results require further studies in the future.

**Keywords:** Mediterranean Sea, anthropogenic carbon, acidification

## ملخص

قد أظهرت العديد من الدراسات زيادة في معدل حموضة البحر الأبيض المتوسط بسبب امتصاصه لكمية كبيرة من الكربون البشري. التقييم الصحيح لهذه الكمية هو في غاية الأهمية بالنسبة لمستقبل النظم الإيكولوجية البحرية.

في هذه الدراسة، قارنا بين ثلاثة طرق لتقدير الكربون البشري: طريقة  $C^\circ$  (Chen et Millero, 1979)، طريقة  $\Delta C^*$  (Gruber et al., 1996) وطريقة TrOCA (Touratier et al., 2007). تتم مقارنة نتائج هذه الطرق "الغير مباشرة" في وقت لاحق مع التقدير المباشر المستند على ملاحظات ميدانية دامت لمدة عشر سنوات ثم تتم مناقشتها وفقا لتناسبها مع خصائص البحر الأبيض المتوسط.

تشير نتائج هذه الدراسة إلى أن طريقة (Chen et Millero) ستكون الأنسب إلى البحر الأبيض المتوسط كما تشير أيضا إلى التلوث الكامل لهذا البحر بالكربون البشري مع مخزون إجمالي يقارب  $1.1 \pm 0.002$  بيتاغرام من الكربون وهو ما يعادل حمض متوسط يساوي  $-0.06$  وحدة حموضة (من  $-0.193$  إلى  $0.251$ ). هذا التحمض ليس بدون تأثير على تركيز القاعدية (TA) الذي سجل زيادة طفيفة بين عامي 2000 و 2010، وبالتالي يجب الاحتياط فيما يتعلق بافتراض القاعدية الثابتة. مع ذلك، ينبغي النظر في هذه النتائج بحرص بما أنها تتطلب مزيدا من الدراسة في المستقبل.

**كلمات البحث:** البحر الأبيض المتوسط، الكربون البشري، تحمض