HAL
open science

Dépôts atmosphériques en Méditerranée : quelle réponse de la biogéochimie marine ?

Eva Ternon

To cite this version:

Eva Ternon. Dépôts atmosphériques en Méditerranée : quelle réponse de la biogéochimie marine ?. Sciences de l'environnement. UPMC - Université Paris 6 Pierre et Marie Curie, 2010. Français. NNT : . tel-01424881

HAL Id: tel-01424881

https://hal.science/tel-01424881v1

Submitted on 3 Jan 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE (PARIS VI)

LABORATOIRE D'OCEANOGRAPHIE DE VILLEFRANCHE

Présentée par

Eva TERNON

En vue de l'obtention du grade de Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie

Spécialité : Océanographie (Biogéochimie marine)

Sujet de thèse :

Dépôts atmosphériques en Méditerranée : quelle réponse de la biogéochimie marine ?

Soutenue le : 2 Avril 2010

Devant le Jury composé de :

M. Xavier Durrieu de Madron	Directeur de recherche CNRS	Rapporteur
Mme Géraldine Sarthou	Directrice de recherche	Rapporteur
M. Alain Saliot	Professeur	Examinateur
M. Serge Heussner	Directeur de recherche CNRS	Examinateur
Mme Karine Desboeufs	Maître de conférence	Examinatrice
M. Aloys Bory	Maître de conférence	Examinateur
Mme Cécile Guieu	Directrice de recherche CNRS	Directeur de thèse

Remerciements

Un grand merci à Cécile Guieu qui a relevé le challenge avec moi d'effectuer cette thèse sur 2 années. Merci pour ton accueil et ta disponibilité.

Je voudrais aussi remercier Katia Laval, Patrick Raimbault, et plus particulièrement Alain Saliot qui m'ont soutenu dans mes démarches d'évolution.

Merci à Géraldine Sarthou et Xavier Durrieu de Madron d'avoir été les rapporteurs de ce travail, et à Alain Saliot, Serge Heussner, Karine Desboeufs et Aloys Bory d'avoir fait partie du jury de soutenance.

Je remercie par ailleurs Louis Legendre pour son accueil au sein du Laboratoire d'Océanographie de Villefranche-sur-Mer ainsi que Michel Glass et Fauzi Mantoura, directeurs successifs de l'Observatoire de Villefranche-sur-Mer.

Un merci très particulier et infini à Marie-Dominique Loÿe-Pilot pour son aide de tous les jours, sa disponibilité, sa gentillesse, merci pour tout ce travail commun qui n'aurait peut-être pas vu le jour sans elle.

Un merci très affectueux à Nathalie Leblond pour sa générosité, sa gentillesse, son amitié … Merci de m'avoir accompagné tout au long de ces deux années, toujours dans la bonne humeur !

Un merci tout autant affectueux et immense à Jacques Chiavérini, Francis Louis, Sophie Bonnet, Céline Ridame et Elvira Pulido-Villena qui m'ont apporté beaucoup beaucoup, autant d'un point de vue scientifique et technique qu'amical.

Merci à mes colocs' de bureau, successivement Tristan Harmel et Lars Heimbürger pour les bons moments passés ensemble, les bonnes discussions et surtout pour m'avoir supporté pendant les moments de stress …

Merci au trio des fourneaux et à Maïta, figures amies quotidiennes …

Merci à tous les marins de l'Atalante et tous les scientifiques de la campagne BOUM pour leur aide et les bons moments passés à bord.

Un merci particulier à mon père, mon metteur en page préféré, à ma mère, grande supportrice de tous les jours, ainsi qu'aux frangines & frangin ....

Merci à tous les gens qui m'ont soutenu par ailleurs et qui se reconnaîtront …

Dépôts atmosphériques en Méditerranée : quelle réponse de la biogéochimie marine ?

Dans les régions océaniques hauturières oligotrophes LNLC, comme la Méditerranée, l'atmosphère constitue la principale source d'éléments nutritifs, et joue potentiellement un rôle dans le cycle du carbone marin. En 2008, l'atmosphère estivale en Méditerranée était constituée d'un « bruit de fond » relativement uniforme spatialement, mélange d'aérosols naturels et anthropiques. Les éléments nutritifs libérés par la dissolution des aérosols ont stimulé l'activité autotrophe. La production primaire résultante est de même intensité dans le cas d'un dépôt mixte « orage mixte d'été » ou saharien naturel : la labilité des éléments nutritifs associés aux aérosols mixtes est plus importante. Bien que stimulée par un dépôt atmosphérique, l'activité diazotrophe en été est restée faible. Le carbone organique induit par l'augmentation de l'activité biologique suite à un dépôt mixte, est exporté sous forme de POC, augmentant l'efficacité de l'export de carbone en période estivale. L'implication des évènements sahariens dans le cycle du carbone se réalise aussi à travers la formation « d'évènements lithogéniques » : fort export associé de POC – particules lithogéniques suite à des phénomènes d'agrégation en surface. Ces évènements sont générés (1) en hiver, du fait de l'approfondissement de la couche de mélange, (2) épisodiquement, en lien avec l'occurrence d'évènements sahariens extrêmes. L'export de carbone attribué à un « évènement lithogénique » peut représenter jusqu'à deux fois celui mesuré en période de bloom, pic annuel de l'activité biologique. Les dépôts atmosphériques, et en particulier les évènements sahariens extrêmes, jouent donc un rôle prépondérant dans le cycle du carbone en Méditerranée et doivent être pris en compte dans la modélisation des écosystèmes de façon à pouvoir appréhender l'impact de leur évolution, en lien avec les changements environnementaux actuels.

Mots clefs : Méditerranée, dépôts atmosphériques, LNLC, flux marin particulaire, production primaire

Atmospheric deposition in the Mediterranean: what is the response from the oceanic biogeochemistry?

In LNLC open ocean regions such as the Mediterranean, the atmosphere constitutes the main pathway for nutrients and could thus play a role in the oceanic carbon cycle. In summer 2008, the Mediterranean atmosphere was composed of mixed aerosols from both natural and anthropogenic sources, forming a "background", spatially uniform. Nutrients released from aerosol and Saharan dust dissolution in seawater stimulated autotrophic activity. Both, Saharan event and "summer rain", enhanced primary production with a similar intensity: nutrient solubility was higher for mixed aerosols. Although diazotrophic activity was stimulated by atmospheric deposition, it remained very low. Organic carbon resulting from atmospherically induced primary production was exported as POC flux, increasing carbon export efficiency in summer. Saharan events are involved in the carbon cycle dynamic through the formation of "lithogenic events", high export of POC-lithogenic material due to aggregation processes in surface waters. Those events can be generated (1) in winter, triggered by the mixed layer deepening, and (2) punctually, when extreme Saharan events occurred. Carbon export associated to those "lithogenic events" can represent twice as much as the quantity exported during the spring bloom period, annual peak of biological activity. Atmospheric deposition, and in particular extreme events, do play a major role in carbon cycle dynamic in the Mediterranean Sea and have to be integrated in ecosystem modelling in order to anticipate the impact of their evolution, within environmental changes.

Key Words: Mediterranean, atmospheric deposition, LNLC, marine particulate flux, primary production.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 1

1 FONCTIONNEMENT DE L'ECOSYSTEME OLIGOTROPHE 2

2 APPORTS ATMOSPHERIQUES 5

3 VERS UN DEREGLEMENT DES ECOSYSTEMES ? 6

4 CAS PARTICULIER DE LA MEDITERRANEE 9

5 OBJECTIFS DE LA THESE 12

CHAPITRE I MATERIEL ET METHODES 15

1 PRELEVEMENT ET STOCKAGE DES ECHANTILLONS 16
1.1 Echantillonnage des particules sahariennes / aérosols 16
1.1.1 Aérosols utilisés dans le cadre de la campagne océanographique BOUM 16
1.1.2 Dans le cadre de l'étude à DYFAMED 21
1.2 Echantillonnage de l'eau de mer 23
1.3 Echantillonnage des particules sédimentant dans la colonne d'eau 24
1.3.1 Description technique des pièges à particules 24
1.3.2 Description technique du mouillage des pièges 25
1.3.3 Traitement des échantillons avant analyse 26

2 TECHNIQUES D'ANALYSE DES ECHANTILLONS 27
2.1 Analyse des échantillons atmosphériques 27
2.1.1 Protocole de minéralisation 27
2.1.2 Mesures du phosphore en spectrophotometrie à long chemin optique 28
2.2 Analyse des échantillons dissous 30
2.2.1 Dosage du Fer dissous 30
2.2.2 Mesure du carbone organique dissous 31
2.2.3 Mesure d'abondance des bactéries hétérotrophes, des autotrophes eucaryotes (pico et nano) et des cyanobactéries (*Synechococcus* et *Prochlorococcus*). 33
2.2.4 Mesures de la production primaire (par maquage ^{13}C) et de la fixation d'azote (par marquage ^{15}N) 33
2.3 Analyse des échantillons particulaires (aérosols de la campagne BOUM et pièges à particules à DYFAMED) 33
2.3.1 Mesure du Carbone et de l'Azote Total à l'analyseur CHN 33
2.3.2 Mesure des éléments Al, Fe et Ca 34
2.3.3 Calcul de composition de la matière 35

CHAPITRE II CARACTERISATION DE L'AEROSOL ET DE SES EFFETS SUR LA BIOGEOCHIMIE DES EAUX DE SURFACE EN MEDITERRANEE ESTIVALE 37

1 OBJECTIFS GENERAUX DE LA CAMPAGNE BOUM 41

2 PRESENTATION DE LA ZONE D'ETUDE 42

3 METHODOLOGIE DES EXPERIENCES SIMULANT UN DEPOT D'AEROSOLS DANS L'EAU DE MER PENDANT LA CAMPAGNE BOUM 47
3.1 Expériences de dissolution 47
3.2 Expériences de fertilisation 48

4 DISSOLUTION DES NUTRIMENTS DES AEROSOLS DANS L'EAU DE MER: CAS DU FER 51
4.1 RESULTATS DES EXPERIENCES 52

4.1.1 Contenu en fer des aérosols 52
4.1.2 Conditions initiales dans les eaux de la couche mélangée de surface 53
4.1.3 Concentrations de fer atmosphérique dans l'eau de mer et pourcentages de dissolution 54
4.2 DISCUSSION DES RESULTATS 55
4.2.1 Facteurs atmosphériques 56
4.2.2 Facteurs océaniques – Ligands organiques 58

5 LONGITUDINAL VARIABILITY OF THE BIOGEOCHEMICAL ROLE OF AEROSOLS IN THE MEDITERRANEAN 61
5.1 Résumé en français 61
5.2 Article 61

6 CONCLUSIONS 92

CHAPITRE III ROLE PHYSICO-CHIMIQUE DES DEPOTS ATMOSPHERIQUES. 96

1 CARACTERISATION DE LA ZONE D'ETUDE DYFAMED – ATMOSPHERE ET COLONNE D'EAU 100
1.1 L'atmosphère : choix et caractéristiques des sites d'étude 100
1.2 La colonne d'eau : caractéristiques hydrologiques et biogéochimiques du site DYFAMED 101
1.2.1 Evolution temporelle de l'hydrologie 101
1.2.2 Evolution temporelle de la biologie 103

2 THE IMPACT OF SAHARAN DUST ON THE PARTICULATE EXPORT IN THE WATER COLUMN OF THE NORTH WESTERN MEDITERRANEAN SEA 107
2.1 Résumé en Français 107
2.2 Article 108

3 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 125
3.1 Rôles et devenir des particules minérales dans la colonne d'eau 125
3.2 Modélisation de l'export de POC en Méditerranée 127

CHAPITRE IV CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 130

1 SYNTHESE 131
1.1 Rôle biogéochimique des dépôts atmosphériques en période estivale (LNLC) 131
1.2 Rôle et devenir des particules minérales atmosphériques dans l'export de matière particulaire – influence sur le cycle du carbone marin 133

2 QUELLE EVOLUTION POUR L'ECOSYSTEME MEDITERRANEEN ? 134

3 PERSPECTIVES 137

REFERENCES 140

ANNEXE 156

LISTE DES FIGURES

INTRODUCTION

Figure 1. Concentration moyenne en chlorophylle a ($mg.m^3$) des océans vue par satellite - NASA – SeaWIFS (Sea-Viewing Wide Field – of – view Sensor). En cerclé de rouge, exemples de zones oligotrophes LNLC. 3

Figure 2. Distribution des nutriments inorganiques dissous à la surface de l'océan mondial: a). nitrate ($\mu mol.L^{-1}$) and b). phosphate ($\mu mol.L^{-1}$) (Ocean Atlas 2005 : http://www.nodc.noaa.gov/OC5/indprod.html). En cerclé de rouge, les principales zones LNLC. 4

Figure 3. Flux de particules minérales ($g.m^{-2}.an^{-1}$) à l'océan mondial réalisé à partir d'un composite de trois modèles (Ginoux et al., 2001 ; Mahowald et Luo, 2003 ; Tegen et al., 2004) faisant correspondre les observations de dépôts, les concentrations in situ et la profondeur optique satellitaire (Jickells et al., 2005). 8

Figure 4. Comparaison du dépôt atmosphérique d'azote réactif (Nr) ($mg\ N.m^{-2}.an^{-1}$) – principalement d'origine anthropique – modélisé pour les années 1860 (gauche) et 2000 (droite) (Duce et al., 2008). 8

CHAPITRE I

Figure I. 1. Zone de prélèvement des poussières sahariennes 17

Figure I. 2. Prélèvement des aérosols au cours de la campagne BOUM – Collecteur d'aérosols. 18

Figure I. 3. Schéma d'une vue externe du collecteur d'aérosols mis au point par Francis Louis et Thibaut Wagener (LOV). 19

Figure I. 4. Mât météo sur lequel est installé le collecteur aérosols - Atalante 20

Figure I. 5. Collecteur atmosphérique du Cap Ferrat 22

Figure I. 6. Collecteurs atmosphériques des sites Corses, avec de gauche à droite : Ile Rousse, Ponte Leccia et Ostriconi. 23

Figure I. 7. Tuyau de pompage propre. 24

Figure I. 8. Trappes à sédiments avec le détail des 24 godets fixés sur le plateau tournant. ... 25

Figure I. 9. Ligne de mouillage des pièges à particules. 26

Figure I. 10. Photographie de particules provenant d'un piège à sédiment du site DYFAMED, fraction > 1mm. Zoom numérique = 1/3, grossissement : 10,08 27

CHAPITRE II

Figure II. 1.Trajet (noir) et localisation des stations (cercles blancs et rouges) effectués au cours de la campagne BOUM sur une carte indiquant les concentrations moyenne en chlorophylle a en Juin et Juillet 2008 issues des données du satellite MODIS (E. Bosc, communication personnelle). Le long de ce transect, des stations de durées différentes ont été réalisées : 3 stations longues (A, B et C au centre des tourbillons anticycloniques : points rouges) et 27 stations courtes (1 à 27 : points blancs). En rouge et jaune, les trajets approximatifs des campagnes PROSOPE, MINOS et CYCLOPS 42

Figure II. 2. Coupe longitudinale de a). Salinité (psu) et b) Température (°C) le long du transect BOUM (0 km = Marseille et 3000 km = station C). Les données CTD ont été acquises et traitées par Claudie Marec et Louis Prieur. A, B, C et 17 : stations A, B, C et 17.44

Figure II. 3. Coupe longitudinale de a). densité (AOU, µmol.kg^{-1}) et b) fluorescence (*in situ* fluorescence unit) le long du transect BOUM (0 km = Marseille et 3000 km = station C). Données CTD acquises et traitées par Claudie Marec et Louis Prieur. A, B, C et 17 : stations A, B, C et 17. 45

Figure II. 4. Coupe longitudinale du phosphore et de l'azote le long du transect BOUM : a). PO_4 et b). NO_3 + NO_2. Données acquises et traitées par Mireille Pujo-Pay et Louise Oriol. A, B, C et 17 : stations A, B, C et 17. 46

Figure II. 5. Photo du bac d'incubation utilisé pour les expériences de dissolution et fertilisation. On distingue à travers le filtre de lumière les bouchons septum des bouteilles. Sur la gauche du bac, le tuyau installé signale le système de refroidissement. 49

Figure II. 6.Schéma des expériences simultanées de fertilisation et de dissolution. A noter que les aérosols utilisés dans les expériences de dissolution et de fertilisation réalisées à un site sont issus d'une même série d'échantillonnage. 50

Figure II. 7. (A) Fer dissous d'origine atmosphérique dans les expériences de dissolution à T48h, résultats des expériences en duplicats, et (B) les mêmes données exprimées en pourcentage de dissolution du fer de chaque aérosol (en duplicats). La valeur (*) n'est pas considérée pour les raisons évoquées dans le texte. Les barres d'erreurs correspondent à l'écart-type des valeurs issues des triplicats de mesures réalisées sur chaque échantillon. 54

Figure II. 8. Solubilité du fer (%) vs masse insoluble des aérosols (µg.m^{-3}) introduits, en échelle log-log pour A). Baker et Jickells, 2006 et B). cette étude. Dans cette étude, des duplicats d'expérience ont réalisés sauf pour AER 2 (figuré = point). 57

Figure II. 9. Dissolution du fer atmosphérique en fonction de la quantité de fer introduit (cette étude, résultats de duplicats d'expérience, sauf pour l'échantillon AERO2 (figuré = point). . 58

Figure II. 10. Dissolution du fer atmosphérique (%) vs concentration en DOC (µM) de l'eau de mer (A) pour cette étude – avec des filtres aérosols, (B) dans Wagener et al., 2008b – avec un analogue d'aérosols. A noter le facteur 1000 qui existe entre les % de dissolution du fer des deux études (axe des ordonnées)..... 60

CHAPITRE III

Figure III. 1. A) Couche de mélange (m) entre 0 et 2500 m, B) Température (°C) pour la couche 0 – 200m, pour la période de 2003 à 2007 à DYFAMED (http://www.obs-vlfr.fr/sodyf/). 102

Figure III. 2. Evolution de la PP (g C.m^{-2}.j^{-1}) déduite des observations satellitaires de la couleur de l'eau (Bosc, pers.com.) et des flux de POC (g C.m^{-2}.j^{-1}) d'après les mesures sur la matière collectée dans les pièges à sédiments à 200 et 1000 m, au site DYFAMED pendant les années 2003 à 2007. A noter, le facteur 60 qui existe entre l'échelle des productions et celle des flux de POC, qui indique qu'une intense reminéralisation du carbone organique particulaire a lieu au-dessus de 200 m, notamment en période de forte activité biologique. 104

Figure III. 3. Evolution mensuelle du Fp ratio calculé pour chaque année entre 2003 et 2007, à partir des données de pigment, mesurés lors des campagnes mensuelles DYFAMED (http://www.obs-vlfr.fr/sodyf/) et BOUSSOLE (http://www.obs-vlfr.fr/Boussole/). La variabilité des valeurs observée pour un même mois est due à l'espacement temporel des campagnes réalisées dans le cadre de ces 2 programmes (par exemple début et fin Mars en 2005). A noter que faute de prélèvements, il n'existe pas de données pour les mois suivants : Janvier et Août 2003, Mai 2004 et Août 2006. 105

Figure III. 4. Schéma récapitulatif des processus d'agrégation et d'export impliquant les poussières sahariennes, la matière organique et l'activité zooplanctonique (pelotes fécales) – en Méditerranée. Modifié d'après Burd et Jackson, (2009) afin de prendre en compte les processus mis en évidence par notre étude..... 127

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE II

Tableau II. 1. Concentration totale en particules (µg.m^{-3}), concentration en fer total (ng.m^{-3}) et pourcentage de fer anthropique (%, détail du calcul dans la légende de la Table 1 de l'article) des aérosols AER 2, 4 à 8 prélevés pendant BOUM et utilisés dans les expériences de dissolution. La masse insoluble des aérosols est principalement attribuée à du matériel lithogénique en Méditerranée (Loÿe-Pilot et Martin, 1996) pouvant être tracée par l'aluminium (7.1 % de masse poussières sahariennes, Guieu et al., 2002). Le facteur d'enrichissement du fer a été calculé à partir d'un rapport $(Fe/Al)_{crustal}$ = 0.63 (Guieu et al., 2002). Les échantillons AER 3, 9 et 10 ne sont pas présentés car non utilisés pour les expériences de dissolution (description détaillée de leurs caractéristiques dans la Table 1 de l'article). AER 1 n'a pas été échantillonné du fait de vents non propices et donc non analysé. 52

Tableau II. 2. Concentrations en DFe et DOC aux stations marines échantillonnées en lien avec les aérosols utilisés dans le cadre des expériences de dissolution. 53

LISTE DES ABBREVIATIONS

ADIOS :	Atmospheric Deposition and Impact of pollutants
ALOHA :	A Long – term Oligotrophic Habitat Assessment
ASLO:	American Society of Limnology and Oceanography
BATS :	Bermuda Atlantic Time – Series
BOUM :	Bio-géochimie de l'Oligotrophie à l'Ultra – oligotrophie en Méditerranée
CHARMEX :	the Chemistry-Aerosol MEditerranean Experiment
CYBER :	Cycles Biogéochimiques, Environnement et Ressources
CYCLOPS :	CYCLing of phOsPhoruS in the eastern Mediterranean
DUNE :	a DUst experiment in a low Nutrient, low chlorophyll Ecosystem
DYFAMED :	DYnamique des Flux Atmosphériques en MEDiterrannée
FIA :	Flow Injection Analysis
HNLC :	High Nutrient Low Chlorophyll
HYSPLIT :	Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory
IAEA :	International Atomic Energy Agency
IMBER :	Integrated Marine Biogeochemistry and Ecosystem Research
INSU:	Institut National des Sciences de l'Univers
JGOFS :	Joint Global Ocean Flux Study
LEFE :	Les Enveloppes Fluides et l'Environnement
LNLC :	Low Nutrient Low Chlorophyll
MERMEX :	Marine Ecosystems Response in the Mediterranean EXperiment
MINOS:	MEditerranean Investigations of Oligotrophic Systems
MODIs:	Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer
PROSOPE :	PROductivity of Oceanic PElagic Systems
SeaWIFs:	Sea-viewing Wide Field-of-View Sensor
SESAME :	Southern European Seas : Assessing and Modelling Ecosystem changes
SOLAS :	Surface Ocean – Lower Atmosphere Study

INTRODUCTION

L'étude des interactions océan – atmosphère constitue un des axes majeurs de l'océanographie actuelle, regroupant une communauté scientifique pluridisciplinaire (océanographes, atmosphériciens) autour de programmes spécifiques, comme SOLAS (Surface Ocean – Lower Atmosphere Study). En tant que trait d'union entre les continents (sources d'émission) et les océans (réceptacles), l'atmosphère est une zone d'échange privilégiée et ses interactions avec le milieu marin sont nombreuses : échanges de gaz et d'énergie, dépôts de particules et d'éléments d'intérêt biogéochimique. Certaines régions océaniques, dites oligotrophes, sont particulièrement sensibles aux forçages atmosphériques et à leurs implications dans le cycle du carbone marin. Cette étude se focalise sur un nombre restreint de ces forçages (dépôts de particules et d'éléments d'intérêt biogéochimique) communément appelés « dépôts atmosphériques », avec pour ambition de fournir des éléments de réponse quant à leurs implications dans le fonctionnement d'un écosystème à dominance oligotrophe.

1 FONCTIONNEMENT DE L'ECOSYSTEME OLIGOTROPHE

Les régions les plus oligotrophes de l'océan mondial se divisent en deux types d'environnements avec d'une part les zones High Nutrient Low Chlorophyll (HNLC) et d'autre part les zones Low Nutrient Low Chlorophyll (LNLC).

Les zones LNLC se caractérisent par une activité biologique très faible (concentration de surface en chlorophylle a < 0.1 $mg.m^{-3}$, Carr et al., 2006, Figure 1) due à une carence en éléments nutritifs essentiels (Figure 2 a et b). Considérées comme des déserts biologiques, ces régions océaniques principalement constituées de tourbillons subtropicaux, n'ont reçu jusqu'à présent que peu d'intérêt de la part de la communauté scientifique. Pourtant, elles constituent plus de 60 % de la superficie totale de l'océan mondial et contribuent pour plus de 30 % de la production océanique globale (Longhurst et al., 1995). La production primaire y est dominée par des organismes de petite taille comme le picoplancton, adapté aux fortes limitations biogéochimiques qui caractérisent ces environnements. Longtemps considérés comme trop petits pour jouer un rôle dans le cycle du carbone marin (Michaels et Silver, 1988), l'influence de ces organismes sur l'export de carbone a été récemment réévaluée (Richardson et Jackson, 2007). Contrairement aux idées reçues, les zones LNLC participent donc activement au bilan global de carbone, justifiant l'intérêt scientifique des dernières décennies porté à la compréhension du fonctionnement de ces écosystèmes.

Bien qu'une certaine connaissance de la biogéochimie des zones LNLC ait été acquise grâce à la mise en service de trois stations d'observation longue durée (BATS (Bermuda Atlantic Time-Series), depuis 1954 en Mer des Sargasses – HOTS (Hawaii Ocean Time-Series), depuis 1988 dans le Pacifique Nord – DYFAMED (Dynamique des Flux Atmosphériques en MEDiterranée), depuis 1987 en Méditerranée), l'impact des limitations nutritives sur l'écosystème reste encore mal quantifié.

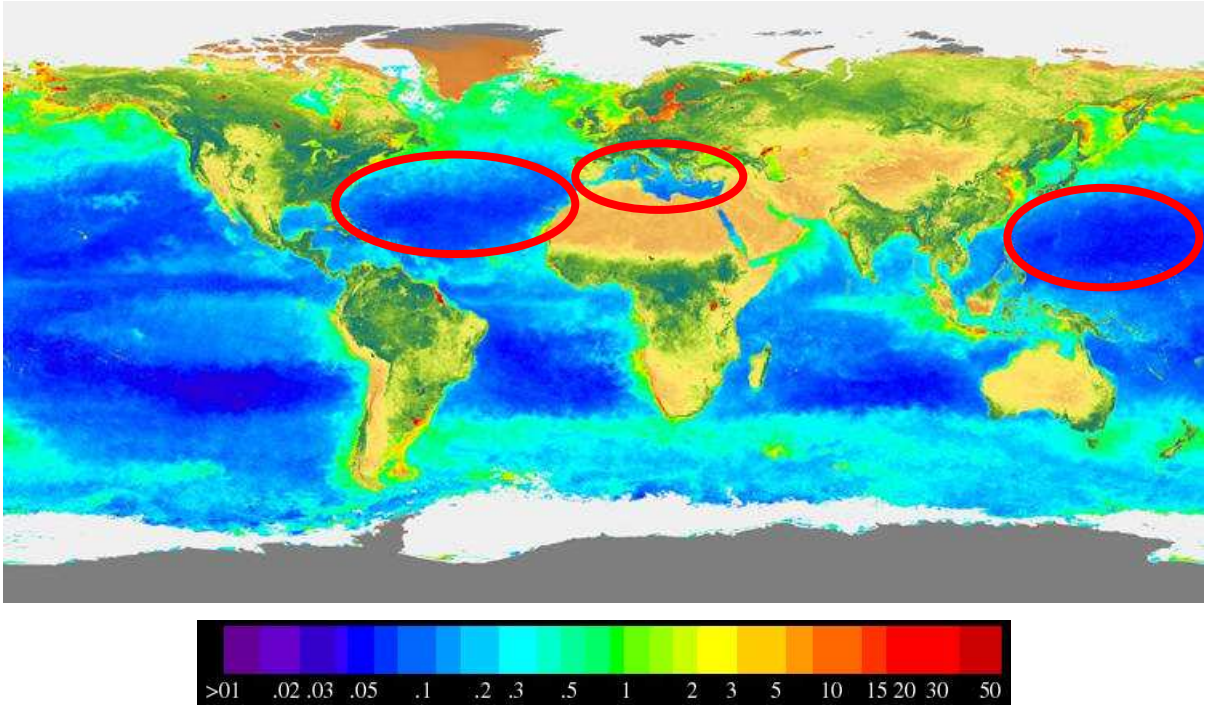


Figure 1. Concentration moyenne en chlorophylle a (mg.m^3) des océans vue par satellite - NASA – SeaWIFS (Sea-Viewing Wide Field – of – view Sensor). En cerclé de rouge, exemples de zones oligotrophes LNLC.

Dans tout environnement, la biodisponibilité des éléments nutritifs (N, P, Si, Fe …) est nécessaire à l'activité photosynthétique : l'absence d'un seul de ces éléments peut limiter l'activité biologique de toute une zone océanique. Un exemple notoire est donné par les zones HNLC, qui malgré un stock de macronutriments (azote, phosphore) pléthorique, présentent de très faibles concentrations en chlorophylle. Selon l'hypothèse émise dès 1988 par Martin et Fitzwater, et vérifiée depuis par de vastes opérations expérimentales (de Baar et al., 2005 ; Boyd et al., 2007), l'activité phytoplanctonique de ces régions riches en macronutriments est limitée par l'absence d'un seul micronutriment : le fer (Martin, 1990).

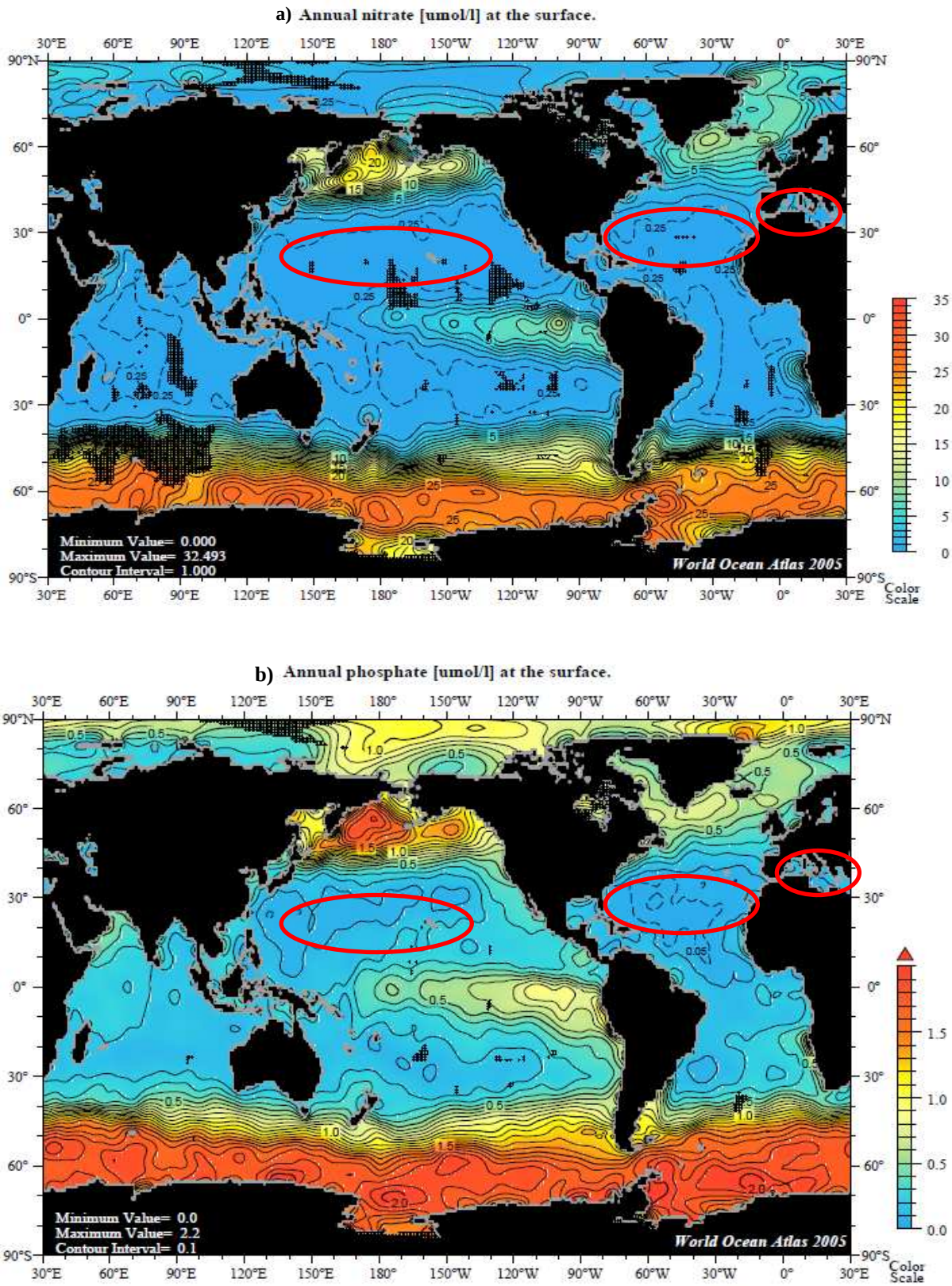


Figure 2. Distribution des nutriments inorganiques dissous à la surface de l'océan mondial: a). nitrate (µmol.L^{-1}) and b). phosphate (µmol.L^{-1}) (Ocean Atlas 2005 : http://www.nodc.noaa.gov/OC5/indprod.html). En cerclé de rouge, les principales zones LNLC.

2 APPORTS ATMOSPHERIQUES

Les aérosols et gaz atmosphériques contiennent des éléments nutritifs essentiels aux cycles biogéochimiques et aux écosystèmes océaniques. Parmi ces éléments nutritifs 'atmosphériques' pouvant limiter la production phytoplanctonique, on peut citer l'azote (sous forme de nitrate et d'ammonium), le phosphore et de nombreux métaux dont le fer.

Deux principaux groupes d'aérosols peuvent être distingués, en lien avec leur source : les aérosols terrigènes d'origine désertique et, depuis l'avènement de l'ère industrielle, les aérosols d'origine anthropique. De nature variable, on discerne plusieurs types d'aérosols anthropiques : carbonés issus de combustion fossiles et d'activités industrielles ou encore sulfatés issus de l'émissions de gaz par l'industrie.

De quelque nature qu'ils soient, les principales zones sources d'aérosols se situent dans l'hémisphère nord (Prospero et al., 2002 ; Duce et al., 2008):

- Les cartes de flux de poussières désertiques à l'océan (Duce et al., 1991 ; Jickells et al., 2005 – Figure 3) indiquent que les zones sources majeures d'aérosols naturels se situent dans des régions arides ou semi-arides qui occupent 1/3 de la surface terrestre (Jickells et al., 2005). L'Afrique du Nord (Sahara), la Péninsule Arabique, l'Asie centrale et la Chine (désert du Gobi) constituent les sources majeures de l'hémisphère nord, et l'Australie, l'Amérique du Sud (Patagonie) et l'Afrique du Sud, celles de l'hémisphère sud.
- Si l'on considère les dépôts d'azote anthropique atmosphériques à l'océan comme représentatifs des émissions atmosphériques humaines globales, la Figure 4 montre que ces dernières proviennent en majeure partie des grandes régions industrialisées comme l'Europe, l'Amérique du Nord et l'Asie (Duce et al., 2008).

La source de l'aérosol est déterminante quant à la solubilité des éléments d'intérêt biogéochimique qui lui sont associés, dans l'eau de mer. Du fait d'un pH plus faible, d'une taille moindre et de la présence de sels (sulfate, nitrates, sels d'acides organiques), les éléments associés aux aérosols d'origine anthropique sont plus solubles que les éléments associés aux aérosols d'origine minérale. A ce jour, la part naturelle et anthropique des nutriments atmosphériques tels que P, N, Fe contenue dans les aérosols reste mal estimée. A l'échelle globale, des travaux récents de modélisation estiment que le phosphore (Mahowald et al., 2008) et le fer (Jickells et al., 2005) trouvent leur source principalement dans les aérosols désertiques (~95%) tandis que l'azote serait constitué jusqu'à 80 % d'aérosols anthropiques (Galloway et al., 2004 ; Duce et al., 2008). Cependant, le mélange et l'homogénéisation des masses d'air terrigènes et anthropiques conduisent à la création

d'aérosols « mixtes » (Loÿe-Pilot et Morelli, 1988 ; Loÿe-Pilot et al, 1990) dont les caractéristiques physico-chimiques favorisent la mise en solution comme le phosphore et le fer, alors potentiellement plus disponibles pour l'activité biologique marine.
Les connaissances quant à la géochimie de ces aérosols mixtes restent parcellaires, justifiant les études consacrées à la détermination de leur composition, répartition et évolution pendant le transport (voir par exemple Desboeufs et al., 2001 ; Yuan et al., 2008). **Par ailleurs, la nature et l'amplitude des interactions entre les aérosols mixtes et les cycles biogéochimiques marins restent mal estimées et ne sont à ce jour que peu intégrées dans les modèles écosystémiques.**

3 VERS UN DEREGLEMENT DES ECOSYSTEMES ?

L'évolution actuelle et future des émissions atmosphériques en lien avec le changement global pourrait venir perturber les interactions océan – atmosphère. Le dérèglement des cycles biogéochimiques marins induit par ces perturbations pourrait se révéler particulièrement important dans les environnements LNLC (Duce et al., 2008).

Les environnements désertiques sont particulièrement sensibles aux évolutions du climat : les changements des cycles hydrologiques et/ou de la couverture végétale affectent la production de particules minérales (Zender et al., 2003) comme le montrent des études de carottes de glaces et sédiments. Ainsi, au cours de la dernière glaciation, les flux d'aérosol minéral étaient deux à vingt fois supérieurs aux niveaux actuels (Petit et al., 1990 ; Röthlisberger et al., 2004). Actuellement, l'impact causé par des activités agricoles (déforestation, élevage intensif, mauvaises pratiques agricoles) sur la production d'aérosol reste mal évalué. Certaines études récentes estiment une augmentation de 50 % de flux d'aérosols (Mahowald et Luo, 2003 ; IPCC, 2007) tandis que d'autres suggèrent des valeurs inférieures (Tegen et al., 2004). De plus, les activités humaines (industries dont l'incinération des déchets, agriculture, transport) génèrent des rejets atmosphériques importants qui engendrent des flux croissants de phosphore (Mahowald et al., 2008) et d'azote (Duce et al., 2008) à l'océan ouvert. Par ailleurs, l'émission de précurseurs acides comme le SO_2 et/ou les NOx a pour effet de diminuer le pH des pluies, facilitant la solubilisation des éléments contenus dans les espèces minérales, comme par exemple le fer (Desboeufs et al., 2005). **Ainsi, l'observation précise des variations à long terme des dépôts atmosphériques est nécessaire afin de déceler les tendances à venir et leur possible impact.**

Cette évolution du flux atmosphérique de nutriments à l'océan ouvert peut conduire à des modifications des rapports stœchiométriques des océans et des lacs (notamment N : P – Elser et al., 2009). Ces changements peuvent altérer l'agencement des espèces, la taille et la distribution du phytoplancton. Par exemple, une (co)-limitation en fer et phosphore diminuerait l'activité des organismes diazotrophes dans les océans tropicaux (Falkowski et al., 1998 ; Mills et al., 2004). Une diminution de la diversité phytoplanctonique conduirait à l'apparition de nouvelles limitations, notamment dans les zones préalablement carencées en éléments nutritifs. C'est ainsi que l'augmentation de l'abondance et de l'activité des organismes diazotrophes a modifié le système des limitations biogéochimiques de l'océan oligotrophe Pacifique Nord, passant d'une limitation par l'azote à un environnement contrôlé par le phosphore (Karl et al., 1997). A contrario, le comblement de certaines limitations pourrait bénéficier à certaines régions océaniques : Duce et al. (2008) estiment que les flux actuels d'azote atmosphériques anthropiques supportent jusqu'à 0.3 Pg $C.an^{-1}$ de la production nouvelle, c'est-à-dire 10 fois plus qu'en 1860.

Les perturbations du fonctionnement des écosystèmes marins induites par l'évolution des dépôts atmosphériques pourraient donc engendrer une altération de l'export de carbone et de l'efficacité de la pompe biologique : augmentation/diminution de la consommation et du CO_2 atmosphérique selon les zones. L'hétérogénéité des cycles biogéochimiques des diverses régions océaniques oblige à considérer individuellement les réponses de chaque région aux changements environnementaux. A cet effet, une meilleure connaissance de ces cycles et de leurs interactions avec les dépôts atmosphériques est pré-requise, notamment en ce qui concerne les régions LNLC.

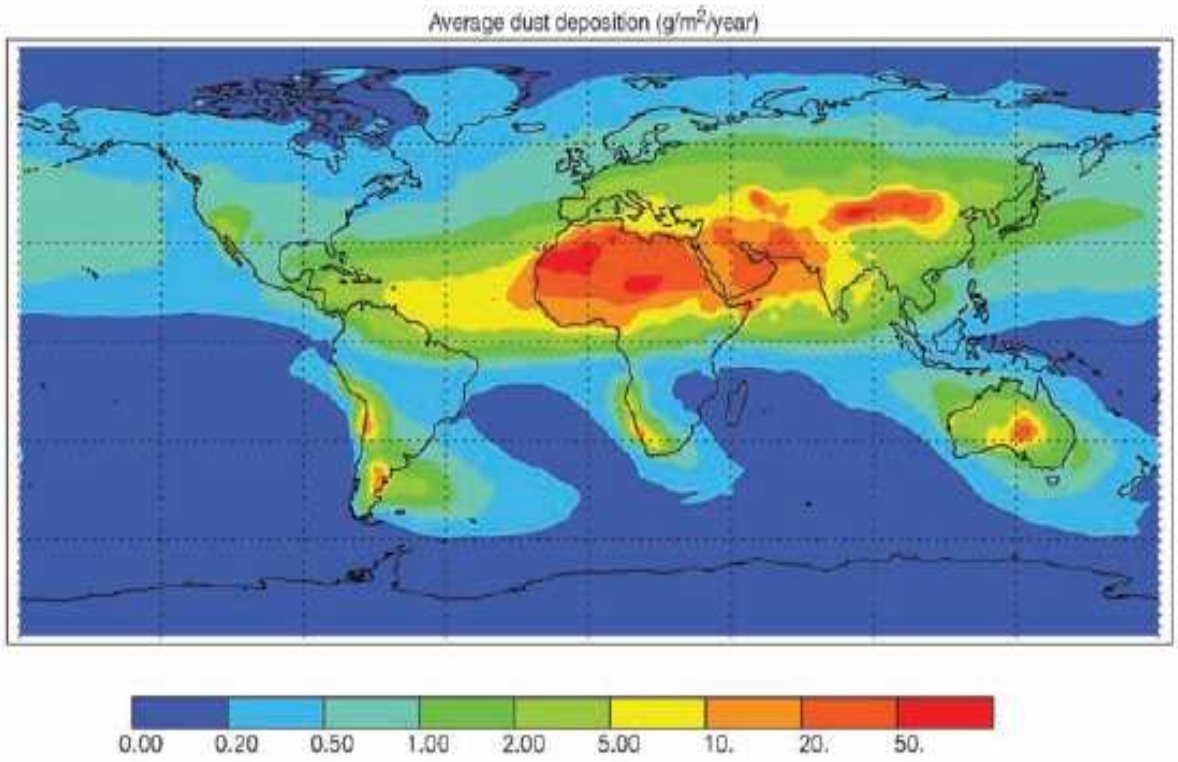


Figure 3. Flux de particules minérales (g.m^{-2}.an^{-1}) à l'océan mondial réalisé à partir d'un composite de trois modèles (Ginoux et al., 2001 ; Mahowald et Luo, 2003 ; Tegen et al., 2004) faisant correspondre les observations de dépôts, les concentrations in situ et la profondeur optique satellitaire (Jickells et al., 2005).

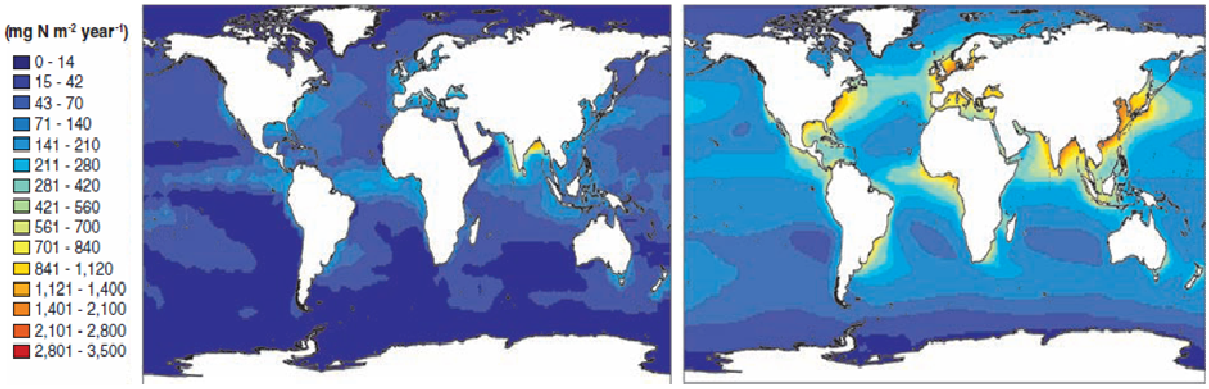


Figure 4. Comparaison du dépôt atmosphérique d'azote réactif (Nr) (mg N.m^{-2}.an^{-1}) – principalement d'origine anthropique – modélisé pour les années 1860 (gauche) et 2000 (droite) (Duce et al., 2008).

4 CAS PARTICULIER DE LA MEDITERRANEE

En raison d'un régime saisonnier caractéristique des milieux tempérés, la Méditerranée se caractérise par une succession de situations trophiques au cours de l'année. En particulier, la période estivale est marquée par un régime oligotrophe de type LNLC (pendant 5 à 8 mois selon les années) pouvant être très important, notamment dans le bassin oriental. Mer semi-fermée, ses dimensions géographiques réduites et la proximité des continents la soumettent à des dépôts atmosphériques intenses et contrastés. La Méditerranée constitue donc une zone idéale pour l'étude du rôle joué par les dépôts atmosphériques dans le fonctionnement de l'écosystème LNLC.

Avec une superficie de 9 millions de km², le Sahara produit environ 1133 $Tg.an^{-1}$ d'aérosols sahariens chaque année, ce qui constitue les deux tiers des émissions mondiales de particules minérales dans l'atmosphère (Jickells et al., 2005). A ces particules minérales dont une partie est exportée vers la Méditerranée, viennent s'ajouter d'autres sources potentielles d'aérosols naturels comme les nombreux feux de biomasses au cours de la période estivale (Guieu et al., 2005) ainsi que les émissions volcaniques de l'Etna (Buat-Ménard et Arnold, 1978). Les émissions non naturelles, d'origine anthropique trouvent leur source principalement en Europe (Loÿe-Pilot et al., 1986 ; Bergametti, 1987 ; Chester et al., 1997 ; Kubilay & Saydam, 1995 ; Güllü et al., 2005) mais aussi, et en augmentation, en Afrique du Nord (Guieu et al., sous presse). **Malgré une connaissance précise des sources, la géochimie des aérosols composant l'atmosphère en Méditerranée hauturière reste à ce jour encore à préciser.**

Le dépôt régulier et intense de particules atmosphériques en Méditerranée joue un rôle important dans les cycles biogéochimiques des éléments nutritifs en Méditerranée (azote (Loÿe-Pilot et al., 1990), phosphore (Bergametti et al., 1992) et fer (Bonnet et Guieu, 2006 ; Theodosi et al., sous presse ; Guerzoni et al., 1999). En comblant les (co) - limitations qui caractérisent la période estivale en Méditerranée (Thingstad et al., 1998 ; Krom et al., 2005 ; Herut et al., 2005), les dépôts atmosphériques sont capables de stimuler l'activité des producteurs primaires (Klein et al., 1997 ; Ridame et Guieu, 2002 ; Bonnet et al., 2005 ; Eker-Develi et al., 2006 ; Guieu et al., sous presse), et donc engendrer des flux de carbone à l'océan profond plus importants. **Cette implication des dépôts atmosphériques dans le budget du carbone à travers l'approvisionnement en éléments nutritifs, justifie le besoin d'études complètes sur leurs interactions avec l'écosystème marin Méditerranéen.**

Hors période estivale, le caractère oligotrophe de type LNLC de la Méditerranée diminue, et le potentiel fertilisant des dépôts atmosphériques est restreint (Bonnet et Guieu, 2006 ; Eker-Develi et al., 2006 ; Volpe et al., 2009). Néanmoins, l'occurrence de nombreux évènements sahariens pulsés et épisodiques rythment l'année, pouvant déverser en quelques jours jusqu'à plusieurs dizaines de tonnes de poussières par kilomètre carré à la surface de l'océan (Loÿe-Pilot et Martin, 1996). Les connaissances sur le rôle et le devenir de ces particules introduites dans la colonne d'eau sont très parcellaires, que ce soit en Méditerranée (Buat-Ménard et al., 1989 ; Quétel et al., 1993 ; Migon et al., 2002 ; Zuniga et al., 2008) ou dans d'autres régions océaniques (Neuer et al., 2004). Pour pallier à ce manque, l'accent doit être mis dans un premier temps sur la compréhension des interactions existant entre les particules atmosphériques minérales et la matière particulaire de la colonne d'eau. **En particulier, l'évaluation d'une implication potentielle des particules minérales dans les mécanismes de transfert de la matière organique carbonée, doit permettre d'appréhender l'influence des évènements sahariens sur le cycle du carbone marin.**

Les problématiques développées ci-dessus font actuellement l'objet d'un effort important de la part de la communauté scientifique internationale à travers le développement de grands programmes de recherche internationaux dans lesquels s'inscrit ce travail de thèse :

- Le programme SOLAS (Surface Ocean – Lower Atmosphere Study) traite des interactions physiques et biogéochimiques entre océan et atmosphère.
- Le programme IMBER (Integrated Marine Biogeochemistry and Ecosystem Research) est dédié à l'étude de la sensibilité des cycles biogéochimiques marins et des écosystèmes au changement global, et ce sur une échelle de temps allant de l'année à la décennie. Ce programme est en continuité de JGOFS (Joint Global Ocean Flux Study) qui a permis de nombreuses avancées dans la compréhension du cycle du carbone et la quantification de ses flux dans l'océan.

Cette thèse s'inscrit également dans les questionnements actuels de la communauté française à travers le programme national LEFE - CYBER (Les Enveloppes Fluides et l'Environnement – Cycles Biogéochimiques, Environnement et Ressources), dont les thèmes 1 et 4 relèvent respectivement des programmes IMBER et SOLAS. A travers ces deux thèmes, les études relatives à CYBER se focalisent sur la compréhension des processus qui contrôlent la structure des écosystèmes marins et les cycles biogéochimiques (thème 1) mais aussi sur le rôle fondamental joué par l'atmosphère dans ses échanges avec le milieu marin (thème 4).

D’autres programmes internationaux (récents, en cours ou à venir), spécifiques à la Méditerranée, intègrent aussi les problématiques développées dans le cadre de ce travail : les programmes européens ADIOS (Atmospheric Deposition and Impact of pollutants) exécuté entre 2001 et 2003, et SESAME (Southern European Seas : Assessing and Modelling Ecosystem changes). Enfin, ces thématiques sont également fortement représentées par 2 projets en cours d’élaboration dans le cadre du Chantier Méditerranée MERMEX (Marine Ecosystems Response in the Mediterranean EXperiment) et CHARMEX (the Chemistry-Aerosol MEditerranean Experiment), qui se réaliseront entre 2010 et 2020.

5 OBJECTIFS DE LA THESE

Ce travail de thèse traite des rôles contrastés joués par les apports atmosphériques en Méditerranée, sur les processus biogéochimiques de surface et sur l'export de carbone organique particulaire à travers les questions suivantes :

1. De quelle nature sont les aérosols qui composent l'atmosphère méditerranéenne hauturière en période estivale oligotrophe ? Existe-t-il une variabilité spatiale ?
2. Quel est l'impact des dépôts atmosphériques sur la dynamique de l'écosystème de surface en période oligotrophe ?
3. Quel est le devenir des particules atmosphériques minérales dans la colonne d'eau et leur rôle dans l'export particulaire ? Quelle influence l'introduction de ces particules à l'interface atmosphère – océan a-t-elle sur le cycle du carbone ?

L'approche choisie pour répondre à ces questions est double. **L'approche expérimentale** pour laquelle, des expériences *in vitro* couplées à des observations de terrain ont permis d'aborder les deux premières questions traitant de la variabilité spatiale de la nature des aérosols et de leur impact biogéochimique sur la colonne d'eau en période de stratification et de faible production biologique. Cette partie du travail a été réalisée dans le cadre du projet BOUM (**B**io-géochimie de l'**O**ligotrophie à l'**U**ltra – oligotrophie en **M**éditerranée coordonné par Thierry Moutin, cofinancement SESAME et LEFE-CYBER) dont le temps fort a été la campagne hauturière le long d'un transect Est-Ouest en Méditerranée en juin-juillet 2008. **L'observation** par l'analyse conjointe de deux séries temporelles de quatre années : une série de mesures des dépôts atmosphériques en Corse et au Cap Ferrat et une série de mesures de la sédimentation particulaire issues de collectes par des pièges à particules à 200m et 1000m au site DYFAMED en Mer Ligure (IAEA/INSU, site marin DYFAMED) a permis de traiter la dernière question.

Ce manuscrit s'articule autour de 4 chapitres :

- le chapitre I présente les méthodes d'échantillonnage et les techniques d'analyses,
- le chapitre II traite du rôle biogéochimique des dépôts atmosphériques (naturels et anthropiques) sur la couche de surface en période oligotrophe sur l'ensemble de la Méditerranée,
- le chapitre III s'intéresse au rôle physico-chimique joué par les dépôts atmosphériques dans l'export de matière vers les couches profondes en Mer Ligure, au cours des périodes oligotrophes et non oligotrophes,

- le chapitre IV constitue une conclusion des travaux et présente les perspectives envisagées.

CHAPITRE I

MATERIEL ET METHODES

L'ensemble des échantillonnages et des mesures faites au cours de cette thèse ont été réalisées en condition « ultra-propres » (Bruland et al., 1979) : en salle blanche en laboratoire et en container chimie propre embarqué au cours des campagnes océanographiques. Ces deux types de laboratoires sont maintenus en surpression d'air filtré et on y pénètre vêtu d'une blouse synthétique, d'une charlotte, de sabots internes à la salle et de gants. Toutes les manipulations se font sous une hotte à flux laminaire.

L'ensemble du matériel utilisé au cours des différentes manipulations aura subi des lavages successifs au savon *DECON® Neutracon*™, à l'acide HCl 10% puis à l'acide HCl *Merck*™ *Suprapur*® 1%. Toutes les opérations de rinçage entre deux lavages se font avec de l'eau ultra-pure (*Millipore*™, eau *Milli-Q*®). Le matériel est ensuite séché sous hotte à flux laminaire puis conservé dans un double emballage de sacs plastiques jusqu'à utilisation.

Pour le cas particulier des pièges à sédiments, les éléments mesurés étant plus concentrés dans les échantillons, les lavages sont moindres : des bains successifs au *DECON® Neutracon*™, et au HNO_3 *Merck*™ *Suprapur*® 65% avec passage aux ultrasons suivi d'un rinçage prolongé (3 fois) à l'eau Milli-Q. Le matériel est ensuite séché sous hotte à flux laminaire puis conservé dans des sachets plastiques fermés hermétiquement.

1 PRELEVEMENT ET STOCKAGE DES ECHANTILLONS

Trois niveaux d'échantillonnage ont été nécessaires pour réaliser ce travail de thèse :

- atmosphérique avec la collecte des aérosols (campagne BOUM),
- couche de surface océanique pour la mesure de paramètres biogéochimiques et la réalisation d'expériences de dissolution et d'ajouts d'aérosols (campagne BOUM),
- couches profondes de la colonne d'eau (200 et 1000 m) pour la mesure du flux particulaire marin.

1.1 Echantillonnage des particules sahariennes / aérosols

1.1.1 Aérosols utilisés dans le cadre de la campagne océanographique BOUM

Les expériences (dissolution et ajouts) réalisées pendant la campagne BOUM ont nécessité l'utilisation de deux types d'aérosols atmosphériques : un analogue d'aérosol « vieilli » (poussières sahariennes DOUZ décrit dans Guieu et al. soumis) et des aérosols échantillonnés in situ au cours de la campagne sur des filtres. Le dispositif de collecte et de traitement de ces deux types d'échantillons atmosphériques est décrit ci-après.

Collecte des poussières sahariennes DOUZ

Toutes les étapes concernant les poussières sahariennes DOUZ ont été réalisées par les membres du LISA-UMR 7583 (Laboratoire Inter-Universitaire des Systèmes Atmosphériques). En particulier, l'étape de vieillissement a été menée par Karine Desboeufs. L'originalité de ces analogues d'aérosols saharien réside dans le fait qu'ils ont été « vieillis », c'est-à-dire qu'ils ont subit une suite de transformations simulant les processus physico-chimiques qui ont lieu dans l'atmosphère au cours du transport des poussières sahariennes.

Zone de collecte : Ces poussières sont originaires de Tunisie, dans la partie orientale du Sahara, à Douz (Figure I. 1).

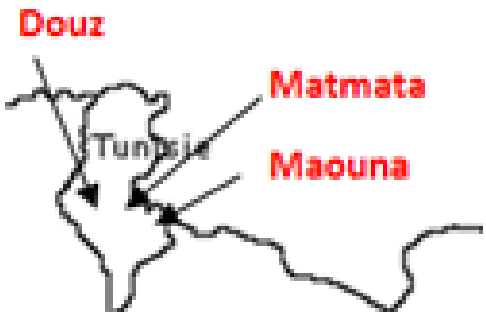


Figure I. 1. Zone de prélèvement des poussières sahariennes

Le site de collecte se situe sur l'affluent principal de l'Oued El Hallouf (33°27.7'N, 9°20.8'E). Une fraction fine de sol est prélevée et tamisée à 105°C pendant 24 heures sur des tamis en nylon permettant ainsi de récupérer la fraction inférieure à 20 µm. L'utilisation d'un tamis en nylon se justifie par le caractère peu contaminant de ce matériau. La collecte et le traitement physique ont été menés par F. Dulac (CEA).

***Procédé de vieillissement des poussières sahariennes* :** Les particules crustales subissent des modifications physico-chimiques importantes pendant leur transport qui génèrent une augmentation de la solubilité des éléments qu'elles contiennent (en particulier du fer : Desboeufs et al., 2001). Le procédé de « vieillissement » artificiel des poussières sahariennes consiste à leur faire subir des attaques physico-chimiques successives simulant des cycles d'évapo-condensation (Guieu et al., soumis), afin d'obtenir des particules crustales représentatives de celles transportées dans l'atmosphère méditerranéenne.

Collecte des aérosols pendant la campagne BOUM

L'échantillonnage des aérosols s'est faite tout du long de la campagne BOUM, ce qui a permis de couvrir un transect important de la Mer Méditerranée hauturière.

***Descriptif technique* :** La collecte des aérosols est réalisée à l'aide d'un collecteur d'aérosols développé par F. Louis et T. Wagener au LOV (Figure I. 2 et Figure I. 3) et déjà mis en œuvre lors de la campagne SAZ-SENSE (Wagener, 2007).

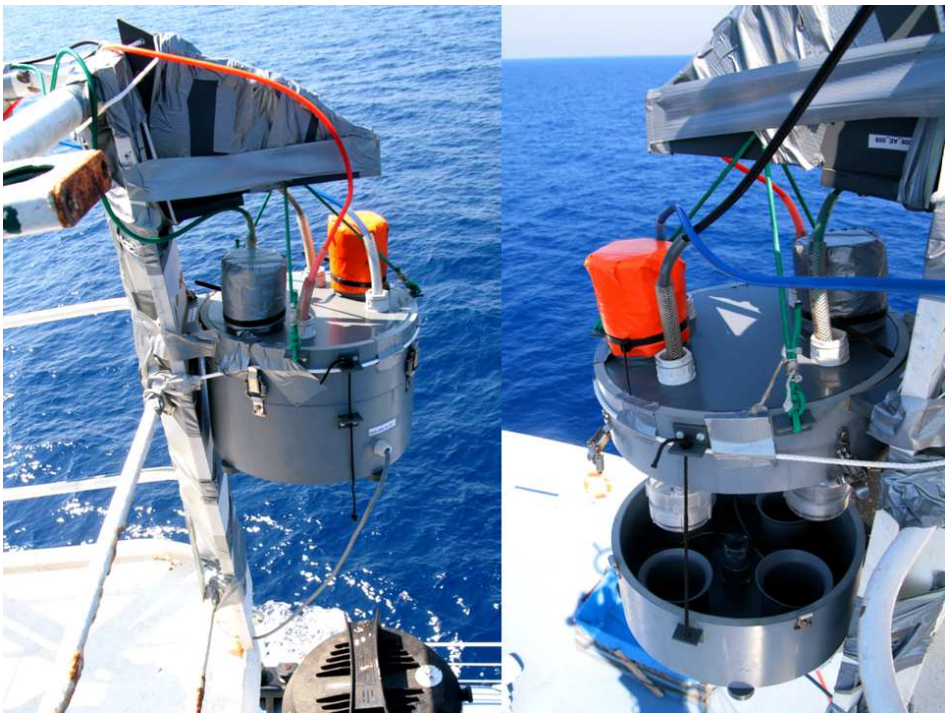


Figure I. 2. Prélèvement des aérosols au cours de la campagne BOUM – Collecteur d'aérosols.

Le collecteur est un récipient cylindrique en PVC composé de 2 parties dont l'ouverture permet l'accès aux portes-filtres situés à l'intérieur (8). La partie supérieure présente 4 orifices (1) de même diamètre que les portes-filtres (d= 1cm), équipés de presse-étoupes qui assurent l'étanchéité, permettant le passage des tuyaux qui relient les porte-filtres aux pompes aspirantes, situées dans un local à l'intérieur du bateau. Deux autres orifices plus larges (2 et 3) permettent de relier le collecteur à un système de circulation d'air propre (entrée et sortie), assurant ainsi une protection des filtres. Cependant au cours de la mission BOUM, ces deux orifices ont été bouchés car non nécessaire au vu des concentrations relativement fortes en fer, aluminium et phosphore de la colonne d'air Méditerranéenne (par comparaison avec des zones comme l'océan austral, Wagener et al., 2008a). La partie inférieure est composée d'une plaque basse solidaire (4), percée de 4 orifices de même diamètre. Cette plaque est doublée à

l'extérieur d'un disque (5) également percé de quatre orifices de même diamètre et monté sur un axe relié à un moteur protégé par un boîtier plastique étanche (6), relié à travers un orifice (7) au boîtier de commande. C'est ce moteur qui permet de faire pivoter le disque externe sur la plaque basse du collecteur. A l'intérieur du collecteur, les 4 portes-filtres (8) sont maintenus au-dessus des 4 orifices de la plaque basse. Ainsi, quand la plaque basse et le disque externe sont en phase, les quatre filtres sont au contact de l'air extérieur.

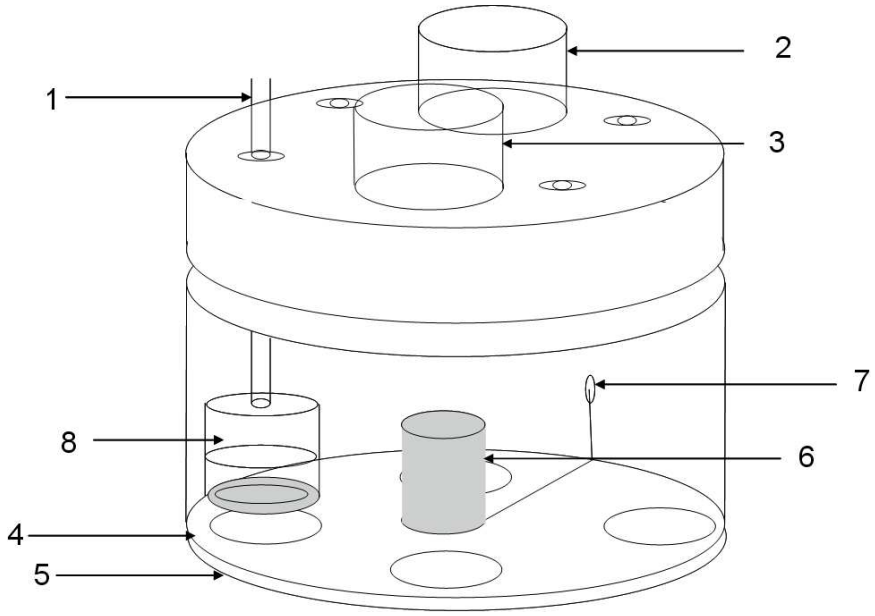


Figure I. 3. Schéma d'une vue externe du collecteur d'aérosols mis au point par Francis Louis et Thibaut Wagener (LOV).

L'asservissement est piloté par un logiciel conçu en langage Pascal Delphi au LOV par E. Leymarie. Ce logiciel intègre les données d'intensité et de direction du vent, mesurées par une girouette installée près du collecteur. Si ces données sont conformes aux conditions prédéfinies, un compte à rebours démarre (60 secondes). Si les conditions changent au cours de ce compte à rebours, ce dernier est arrêté et l'échantillonnage s'arrête. Si les conditions sont stables et toujours favorables, une fois le compte à rebours terminé, l'ordinateur envoie un message (1) au collecteur : le moteur actionnant le disque mobile met les deux disques en face, assurant l'accès à l'air des filtres de prélèvement, puis (2) aux pompes : reliées au porte-filtres et permettant l'aspiration de l'aérosol sur les filtres, elles sont actionnées. Les commandes de l'ordinateur au collecteur sont enregistrées avec les temps correspondants.

Le collecteur d'aérosols a été fixé sur la partie supérieure du mât météo avant de l'Atalante (10 mètres au dessus du pont afin d'éviter toute contamination éventuelle par les fumées du bateau, Figure I. 4).

Figure I. 4. Mât météo sur lequel est installé le collecteur aérosols - Atalante

***Mise en œuvre et utilisation des filtres* :** Les quatre filtres installés dans les quatre portes-filtres du collecteur ont un diamètre de 47 mm et une porosité de 0.45 µm et sont en polycarbonate. Ces filtres étant hydrophiles, ils sont préalablement nettoyés en les trempant dans une solution d'acide chlorhydrique *Merck Suprapur* à 2%, rincés abondamment à l'eau ultra-pure puis séchés sous hotte à flux laminaire. Ils sont stockés dans des boîtes de Pétri neuves et propres. L'insertion des filtres dans les portes filtres se fait à l'aide de pinces plastiques propres dans le container chimie propre, sous la hotte à flux laminaire. On transporte les portes-filtres montés avec les filtres jusqu'au collecteur dans un sac plastique et leur mise en place dans le collecteur nécessite le port de gants. La récupération des filtres en fin d'échantillonnage s'effectue de la même façon, en sens inverse : les portes filtres sont retirés du collecteur avec des gants, emballés dans un sac plastique, acheminés jusqu'au

container propre sous la hotte à flux laminaire. Les filtres sont alors retirés des portes-filtres à l'aide de pinces plastiques propres et stockés dans leurs boîtes de Pétri. Les boîtes de Pétri contenant les échantillons sont ensuite stockées dans des sachets plastiques, au sec et à l'abri de la lumière, dans l'attente du traitement/analyse.

Sur les 4 filtres récoltés lors de chaque échantillonnage, trois d'entre eux serviront à la réalisation d'expériences de dissolution et de fertilisation (Chapitre II). Le filtre restant sera analysé afin de déterminer les caractéristiques chimiques des aérosols (Chapitre II).

1.1.2 Dans le cadre de l'étude à DYFAMED

Un troisième jeu de donnée atmosphérique est formé par la série temporelle de dépôts atmosphériques qui est issue de prélèvements atmosphériques en Corse et à Cap Ferrat entre Mars 2003 et Décembre 2006 (Chapitre III). L'élaboration de cette série temporelle est le fruit de travaux réalisés par Marie-Dominique Loÿe-Pilot (pour les années 2003 et 2005 en Corse), par Sophie Bonnet (année 2004 à Cap Ferrat) et par Elvira Pulido-Villena (années 2006, Cap Ferrat). Un descriptif des sites et des protocoles de collecte sont donnés pour les deux sites.

Site du Cap Ferrat

Une station de prélèvement atmosphérique située sur l'extrémité de la péninsule du Cap Ferrat (43°41'N, 7°19'30''E, 130 m) a été installée depuis plus de 20 ans. Située à 6 km de la ville de Nice, à une altitude de 138 m, ce site est représentatif des dépôts atmosphériques en Méditerranée (Guerzoni et al., 1999 ; Migon et al., 2002). Les données de dépôts atmosphériques de ce site ont été fournies par Sophie Bonnet (LOV) pour l'année 2004 (Bonnet and Guieu, 2006) et par Elvira Pulido-Villena (LOV) pour l'année 2006 (Pulido-Villena et al., 2008). Le protocole d'échantillonnage est identique pour les deux années et peut être consulté dans les articles cités ci-dessus ainsi que dans la thèse de Sophie Bonnet (Bonnet, 2005). La collecte se fait avec un pas de temps de 15 jours dans un collecteur situé à 3 mètres au-dessus du sol. Ce collecteur est composé d'un flacon en polycarbonate de 4 L et d'un entonnoir dont la surface de collecte est de 113 cm² (Figure I. 5). La fraction insoluble du dépôt atmosphérique est collectée sur des filtres polycarbonates de porosité 0.2 µm puis pesés sur une balance de précision (1/100 de mg).

Figure I. 5. Collecteur atmosphérique du Cap Ferrat

En Corse

Trois sites de prélèvements atmosphériques gérés par Marie-Dominique Loÿe-Pilot, ont permis d'accéder au dépôt atmosphérique total sur des pas de temps allant de l'évènement à 2 semaines : 2 sites côtiers, Ostriconi (42°40', 9°04'E, 60 m d'altitude) et Ile Rousse (42°38'N, 8°55'E, 135 m d'altitude) et un site rural, Ponte Leccia (23km de la mer, 42°29'N, 9°12'E ; 200 m d'altitude). Les collecteurs (Figure I. 6) de l'Ostriconi et de Ponte Leccia sont faits d'un pluviomètre type Météo France dont l'ouverture, située à 1.7 m au-dessus du sol, est de 400 cm². Ils restent ouverts en permanence et collectent le dépôt total. Le collecteur de l'Ile Rousse est un pluviomètre « Wet and dry » (ARS 1000 de la société MTX) ; les récipients de collecte ont une section de collecte de 683 cm² qui est située à 1.2 m au dessus du sol; pour 2003 les fractions insolubles des 2 seaux « humide » et « sec » sont additionnées ; pour 2005 le pluviomètre a fonctionné en dépôt total sur un seul seau. La fraction insoluble du dépôt atmosphérique est collectée sur des filtres pré-pesés en polycarbonate de porosité 0.4 µm puis pesés sur une balance de précision (1/10 de mg). La contribution des particules sahariennes au dépôt total est estimée selon Loÿe-Pilot and Martin (1996).

Les données de dépôt atmosphérique de ces 3 sites n'étant pas encore publiées, elles ne seront pas présentées en détail dans le cadre de cette thèse. Les valeurs de dépôts pour les années 2003 et 2005 sont respectivement issues des sites Ostriconi et Ile Rousse.

Figure I. 6. Collecteurs atmosphériques des sites Corses, avec de gauche à droite : Ile Rousse, Ponte Leccia et Ostriconi.

1.2 Echantillonnage de l'eau de mer

De l'eau de mer de surface a été échantillonnée à plusieurs reprises au cours de la campagne BOUM pour la réalisation d'expériences ou la mesures de paramètres biogéochimiques. L'échantillonnage a été fait en conditions « ultra-propres » à l'intérieur du container de chimie propre installé sur le pont arrière du navire océanographique l'Atalante.

Des prélèvements ont été réalisés dans la couche superficielle (0-40 m) de la colonne d'eau en utilisant une pompe à soufflet en Teflon (*ASTI*) actionnée par de l'air comprimé du bord (à pression réglable). L'eau arrive jusqu'à la pompe via un tuyau Nalgene en polyéthylène tressé long de 70 mètres et lesté à son extrémité de prélèvement. Ce tuyau est immergé et maintenu éloigné de la coque du bateau grâce à un bras muni d'une poulie en bois à son extrémité. Le tuyau peut être ainsi descendu et remonté manuellement aux profondeurs souhaitées. Entre deux prélèvements, le tuyau est stocké dans une caisse, à l'abri d'éventuelles contaminations en métaux ou autres. La Figure I. 7 illustre ce système de prélèvement.

La pompe Teflon qui se trouve dans le container chimie propre présente deux types de sorties, permettant de collecter de l'eau non filtrée ou de l'eau filtrée selon les paramètres à échantillonner. La sortie filtrée comporte à son extrémité une cartouche de filtration en acétate de cellulose Sartorius Sartobran-P-capsule 0.2 µm. L'amorçage du pompage se fait sous une pression de 3.5 bars mais par la suite, lors des prélèvements la pression est diminuée à 2.5 bars afin d'éviter l'éclatement des organismes phytoplanctoniques au cours de leur passage dans la pompe. Avant le premier prélèvement, le système est rincé par pompage d'eau de mer

pendant 45 minutes puis à chaque prélèvement pendant 15 min. Le matériel utilisé pour la collecte de l'eau est rincé 3 fois à l'eau de mer avant prélèvement.

Figure I. 7. Tuyau de pompage propre.

1.3 Echantillonnage des particules sédimentant dans la colonne d'eau

Cette phase d'échantillonnage du flux particulaire a été réalisée au cours des années 2003 à 2007 (avant mon arrivée en thèse), dans le cadre du service d'observation S.O.DYF (Marty, J.C), en partenariat avec l'AIEA (International Atomic Energy Agency à Monaco, Miquel, J.C.). Les pièges à particules sont mouillés au site DYFAMED (43°25'N, 07°52'E), localisé sur des fonds marins de 2350 m, en Mer Ligure sur la radiale Nice-Calvi (28 milles des côtes), et leur gestion est réalisée par le S.O DYFAMED (actuellement MOOSE depuis 2006).

1.3.1 Description technique des pièges à particules

Une illustration globale et détaillée des trappes à sédiments (Technicap, PPS 5) est donnée par la Figure I. 8 :

- Un collecteur de forme conique présentant une surface de collecte de 1 m². Une grille en nid d'abeille à la surface du cône empêche l'entrée de gros organismes,
- Un plateau circulaire sur lequel viennent se visser 24 godets de 280 ml permettant de récolter la matière particulaire. Les godets sont placés séquentiellement sous le cône et restent en position d'échantillonnage pendant un pas de temps déterminé, grâce à un

moteur. Chaque godet est rempli d'eau de mer filtrée et d'un poison (ici solution à 2% formaldéhyde tamponnée au borate de sodium), ce qui permet de maintenir la solution au pH de l'eau de mer,

- Une unité de contrôle qui programme l'activation du moteur suivant le pas d'échantillonnage.

Figure I. 8. Trappes à sédiments avec le détail des 24 godets fixés sur le plateau tournant.

1.3.2 Description technique du mouillage des pièges

L'ensemble du système de piège à particules est fixé sur une ligne de mouillage (Figure I. 9), l'un à 200 et l'autre à 1000 m de profondeur. Une mesure continue de la direction et de l'intensité des courants à proximité des pièges est réalisée par deux courantomètres RCM Aanderaa placés aux deux profondeurs. Chaque ensemble piège-courantomètre a sa propre flottabilité pour maintenir les trappes en position et pour leur assurer une flottabilité positive en cas de rupture de la ligne (Miquel et al., 1994). Par ailleurs, la tension de la ligne est assurée dans la partie supérieure du mouillage grâce à une importante flottaison. Un lest en profondeur maintient le tout.

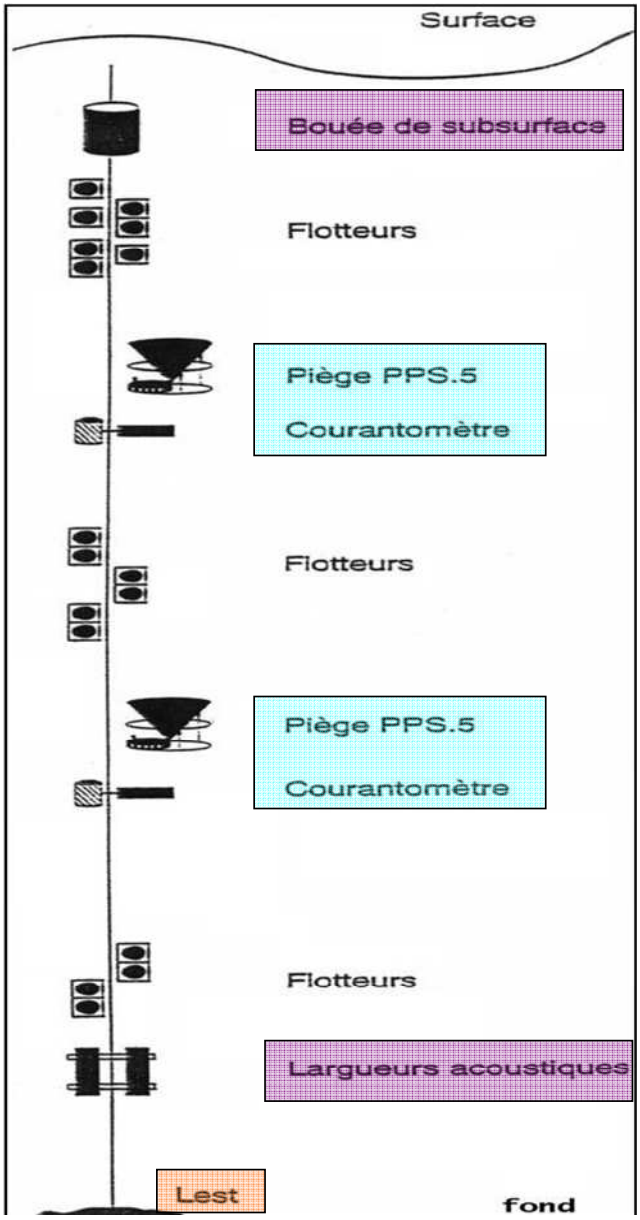


Figure I. 9. Ligne de mouillage des pièges à particules.

L'autonomie maximale de cette installation est de 18 mois (durée d'autonomie du moteur). Une balise Argos et un flash sont placés sur la bouée de sub-surface, permettant de repérer le piège, notamment lors de sa relève. Après la relève du piège, les 24 godets sont récupérés et conservés à 4°C jusqu'à leurs traitements et analyses.

1.3.3 Traitement des échantillons avant analyse

Observation

L'échantillon brut est dans un premier temps observé à la loupe binoculaire afin de déterminer sa composition en organismes planctoniques (tels que les copépodes, les gastéropodes, pelotes fécales, Figure I. 10). Tous les organismes nageurs, susceptibles d'être entrés activement dans

le piège sont retirés avec une pince propre afin de ne pas contaminer l'échantillon. Ces nageurs seront par la suite conservés dans le formol.

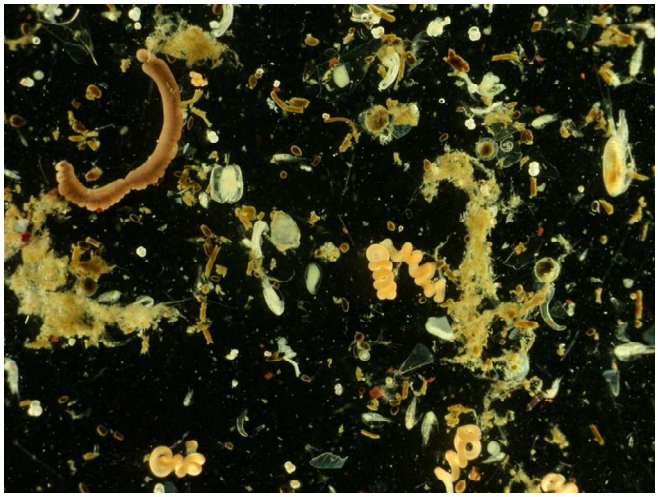


Figure I. 10. Photographie de particules provenant d'un piège à sédiment du site DYFAMED, fraction > 1mm. Zoom numérique = 1/3, grossissement : 10,08

Traitement

Afin d'éliminer toute trace de sel, l'échantillon préalablement trié est lavé 3 fois par centrifugation, puis lyophilisé. Le sédiment sec obtenu permet de quantifier le flux de masse (exprimé en $mg.m^{-2}.j^{-1}$), par pesée de la matière sèche sur une balance de précision (1/100 de mg). Les différents composants (Carbonates, Matière organique, Matière lithogénique, Silice biogénique) de cette matière récoltée sont déterminés par différentes techniques analytiques, décrites plus loin dans ce chapitre.

2 TECHNIQUES D'ANALYSE DES ECHANTILLONS

Les analyses réalisées dans le cadre de cette thèse font appel à des procédures et des techniques analytiques variées du fait de la variété des paramètres et des milieux (atmosphère et eau – matière dissoute et particulaire) étudiés.

2.1 Analyse des échantillons atmosphériques

2.1.1 Protocole de minéralisation

Les échantillons d'aérosols collectés sur BOUM ont été les seuls échantillons d'origine atmosphériques à avoir été traités et analysés dans le cadre de cette thèse. Avant analyse, ces filtres échantillons doivent subir une minéralisation (protocole acide) via deux attaques acides selon le protocole suivant :

- la première consiste à détruire la matière organique en plaçant les filtres dans un flacon Teflon® de 5 mL contenant 1.5 mL de de HNO_3 suprapur, 65% *Merck*™.
- La seconde attaque acide permet d'éliminer le reste de matière organique et les silicates encore présents. Cette attaque se fait par ajout de 0.5 mL de HNO_3 65 % suprapur *Merck*™ et de 0.5 mL de HF 40 % suprapur *Merck*™.

Après chaque attaque acide, les flacons Teflon contenant les échantillons sont placés dans des bombes Savillex ® en Teflon ® de 100 mL résistantes aux fortes pressions et sont évaporés à l'étuve pendant plus de 4-5 heures à une température de 150°C (selon le protocole décrit par Journel, 1998). Ce protocole de minéralisation est aussi appliqué à trois blancs réactifs, trois blancs filtres et deux standards de sédiment (GBW07313: marine sediment from National Research Centre for Certified Reference Materials of China). Le résidu de la minéralisation est repris dans des flacons de 15 mL avec 3 fois 5 mL de HNO_3 0.1 N suprapur. Afin de bien récupérer tout le résidu du filtre, on peut utiliser les ultra-sons.

Après leur minéralisation, une aliquote des échantillons a été envoyé au CEREGE - UMR 6635 (Centre Européen de la Recherche et de l'Enseignement de Géosciences et de l'Environnement) pour l'analyse de l'aluminium, du fer et du calcium. Le principe de la méthode ICP-AES ainsi que les détails techniques de l'appareil et des analyses sont présentés dans la section « analyses des sédiments de DYFAMED » (partie 2.3.1) de ce chapitre. Les analyses de phosphore ont été réalisées sur l'aliquote restante au LOV, à l'aide de la technique LWCC présentée ci-après.

2.1.2 Mesures du phosphore en spectrophotometrie à long chemin optique

Du fait des très basses concentrations en phosphore inorganique dissous (DIP) rencontrées dans les aérosols en Mer Méditerranée au cours de l'été, l'utilisation d'une technique de mesure permettant de mesurer le DIP à un niveau nano-molaire s'est révélée nécessaire. Les mesures sont donc effectuées par une méthode d'analyse en spectrophotométrie (Murphy and Riley, 1962) adaptée avec un long chemin optique (Long Waveguide Capillary Cell – LWCC, World Precision Instrument, Inc.) décrite par Zhang and Chi (2002) et optimisée par Pulido-Villena et al. (2010).Cette technique a d'ores et déjà été appliquée en Méditerranée avec succès par Krom et al. (2005) et Pulido-Villena et al. (2010).

Echantillonnage : Du fait des très basses concentrations en phosphates de nos échantillons, les prélèvements et analyses ont été réalisées en conditions ultra-propres : le matériel a été lavé à l'acide HCl au préalable et la manipulation des échantillons est réalisée sous hotte à

flux laminaire et dans un container propre. Les échantillons (filtres aérosols) sont stockés dans des boîtes de Pétri, au noir, avant d'être minéralisé (description du procédé plus haut).

Mesures : L'appareil utilisé est un Ocean Optics couplé à un logiciel Spectrasuite® non automatisé. L'échantillon est transporté grâce à une pompe péristaltique et via un capillaire de 2 mètres jusqu'au spectrophotomètre.

Principe de la méthode : Cette méthode est basée sur la réaction colorée des ions orthophosphates avec un réactif acide (H_2SO_4, normalité 0.25N) contenant des ions molybdates, antimoines. Le complexe phosphomolybdique formé à l'issue de cette réaction est réduit par l'acide ascorbique et prend une couleur bleue qui présente un maximum d'adsorption à 710 nm (Zhang et Chi, 2002). La loi de Beer-Lambert permet de déduire la concentration à partir de la mesure d'absorbance.

Etalonnage : L'étalonnage se fait à partir d'une solution fille de phosphate de concentration 1.2 µM obtenue à partir d'une solution mère de 1 g/L (Merck) diluée dans de l'eau acidifiée (HNO_3, 0.01 N – même matrice que pour les échantillons minéralisés). Les étalons sont alors préparés dans de l'eau de mer filtrée (0.2 µ) pauvre en phosphates prélevée au cours de la campagne BOUM. La courbe d'étalonnage comprend 6 points, de 16.9 à 300 nM.

Blanc : Le blanc réactif de la machine est déterminé à partir du mélange de l'eau de mer filtrée utilisée pour la calibration et de tous les réactifs. Sa valeur, moyenne de 4 blancs, est de 8 nmol $P.L^{-1}$. Ce blanc réactif, réalisé pour chaque série d'analyse sera retranché aux valeurs des échantillons analysés de la série correspondante.
Le blanc filtre issu de la minéralisation est déterminé à partir de l'analyse des 3 filtres vierges ayant subit les mêmes étapes de lavage et de minéralisation que les échantillons. Défini comme blanc atmosphérique, ce blanc filtre est égal à 0.06 µg P/filtre soit 44 pmol P/m^3.

Limite de détection : correspond à 3 fois l'écart type du blanc réactif, soit 2.7 $nmol.L^{-1}$.

Limite de quantification : correspond à 10 fois l'écart type du blanc, soit 9 $nmol.L^{-1}$.

Contrôle : La référence de l'appareil est déterminée avec de l'eau acidifiée HNO_3 (0.01 N), avant les analyses. La valeur de la référence, enregistrée par le logiciel Spectrasuite, est automatiquement retranchée à toutes les mesures faites a posteriori.

2.2 Analyse des échantillons dissous

Tous les échantillons prélevés au cours de la campagne BOUM ont été analysés *a posteriori* au LOV dans le courant de l'année 2008 – 2009, mis à part les mesures de $^{13}C/^{15}N$ et d'abondance bactérienne qui ont été effectuées au LOBB à Banyuls-sur-Mer et au LEMAR à Brest respectivement.

2.2.1 Dosage du Fer dissous

Echantillonnage : Tout le matériel a subi des lavages successifs à l'acide HCl puis les flacons de prélèvements ont été remplis d'eau acidifiée en attendant l'échantillonnage. Selon le type de mesure, les échantillons sont prélevés (i) directement à la sortie filtrée de la pompe (pour les profils) ou (ii) sont filtrés sur des polycarbonates (0.2 µ) préalablement lavés à l'acide (pour les expériences). Ces échantillons sont prélevés en duplicats dans des flacons Nalgene™ en polyéthylène basse densité de 60 mL (préalablement lavés à l'acide HCl) et sont immédiatement acidifiés à pH 2 avec 60 µl de HCl Merck™ Ultrapur® puis stockés à 4°C dans l'obscurité.

Mesures : Les mesures de fer dissous (DFe) sont effectuées par une méthode d'analyse en injection de flux (*Flow Injection Analysis – FIA*) avec détection par chimiluminescence selon la méthode décrite par Obata et al. (1993) et optimisée par Bonnet (2005).

Principe de la FIA : le principe de la FIA est basé sur un processus de chimiluminescence. L'énergie produite par la décomposition oxydative du luminol (5-amino-2,3-dihydro-1,4-phtalazinedione) par du peroxyde d'hydrogène permet, en milieu basique, d'exciter les molécules qui en retournant à leur état fondamental, restituent l'énergie acquise via une émission de photons dans le domaine visible. Ces photons sont détectés par un photo-multiplicateur. Cette réaction est catalysée par la présence de fer. Afin d'augmenter les limites de détection, le fer est pré-concentré avant analyse. Cette étape est basée sur l'aptitude de la résine 8-hydroxyquinoléine (8-HQ) de se lier au fer dissous à des pH > 4 – 5, et de le libérer à des pH inférieurs.

Chaque réactif est injecté en flux continu et se mélange aux autres réactifs puis à l'échantillon au fur et à mesure de sa progression dans le circuit. En fin de circuit, un photomultiplicateur détecte les photons émis par le flux. Avant l'analyse, le pH de l'échantillon est remonté à 5 par ajout d'ammoniac et d'une solution d'acétate d'ammonium. Le fer de l'échantillon est pré-concentré sur la résine 8-HQ pendant un temps déterminé, afin d'augmenter sa

concentration et de réduire les effets de matrice liés à la présence de sels majeurs dans l'échantillon. Après élution de la colonne le fer peut être mesuré : l'augmentation de la quantité de photons émis (proportionnellement à la quantité de fer dissous dans l'échantillon) est alors détectée par le photo-multiplicateur.

Etalonnage : L'analyse de l'eau de mer par cette méthode présente des effets de matrice, d'où l'importance d'une calibration en utilisant de l'eau de mer. L'étalonnage est réalisé avec une solution standard de fer (III) ajoutée à une eau de mer filtrée, pauvre en fer. La série d'étalons crée comporte les points suivants : 0, 0.3, 0.6, 0.9, 1.5 nM.

Blanc : La valeur du blanc correspond à la somme du blanc réactif et du blanc de l'appareil. Les valeurs de blancs sont comprises entre 34 ± 1 pM sur l'ensemble des séries réalisées (avec un blanc par série d'analyses). Cette valeur de blanc est ensuite déduite à chaque échantillon de la même série.

Limite de détection : valeur moyenne de 13 ± 8 pM sur (6 échantillons).

Contrôle : Le contrôle est réalisé à chaque série d'analyse à l'aide d'un standard interne au laboratoire ; pour les analyses réalisées au cours de cette thèse, une eau filtrée (0.2 µ) prélevée à DYFAMED en Mai 2008 à une profondeur de 10 m a été mesurée à chaque série d'analyse. La moyenne des valeurs de contrôle obtenues au cours des différentes séries d'analyse est de 0.73 ± 0.13 nM.

2.2.2 Mesure du carbone organique dissous

Echantillonnage : tout le matériel utilisé est en verre et a été préalablement lavé puis grillé (450°C pendant 5 heures) dans un four à moufle au LOV afin d'éliminer toute trace de matière organique. Le matériel est stocké, emballé dans une double couche de papier aluminium. Les échantillons (10 mL) sont filtrés sur 0.2 µ (filtres GF'F grillés) et prélevés en triplicats dans des ampoules à sceller puis acidifiés à pH < 2 avec une solution d'acide phosphorique à 85%. Les ampoules sont ensuite scellées à l'aide d'une flamme et stockées à 4°C dans l'obscurité avant d'être analysés.

Mesures : Les mesures du carbone organique dissous (DOC) sont réalisées avec un *Shimadzu TOC-VCPH Total Carbon Analyser* (dont le principe est rappelé ci-dessous) en mer au cours de la campagne BOUM pour une partie des échantillons et au LOV pour les échantillons qui

n'auront pas eu le temps d'être analysés à bord. Chaque triplicat d'échantillon a systématiquement été analysé à deux reprises.

Principe de l'analyse : Le carbone total dissous est formé par la somme du carbone organique et inorganique dissous. Afin d'éliminer le carbone inorganique dissous, l'appareil de mesure fait buller de l'air dans l'échantillon acidifié (pH < 3). L'équilibre des carbonates étant déplacé du fait de l'acidification, le CO_2 dissous est formé puis entraîné par le flux d'air. Seul reste le carbone organique dissous dans l'échantillon. Une fraction de l'échantillon est injectée dans une colonne à combustion chauffé à 680 °C en présence d'un catalyseur d'oxydation. La matière organique dissoute est oxydée en CO_2. Un flux vecteur traverse le tube de combustion et entraîne les produits de l'oxydation. La quantité de CO_2 produite, une fois purifiée, est déterminée par spectroscopie d'absorption non-dispersive dans l'infrarouge.

Blanc : Le blanc est déterminé à partir des valeurs de deux contrôles (LCW et DSW, standards externes de concentration en DOC connue). On soustrait les valeurs nominales des LCW et DSW (descriptions dans « contrôle ») à leurs valeurs obtenues lors de l'analyse. Les résultats des deux soustractions sont additionnés puis divisés par deux, donnant alors la valeur du « blanc machine ». Sur une moyenne de 9 échantillons, les blancs des différentes séries d'analyses présentent une valeur de 2.3 ± 1.6 µM (n =7). Ces valeurs de blancs sont systématiquement soustraites aux valeurs de DOC mesurées dans les échantillons des mêmes séries.

Etalonnage : L'étalonnage se réalise à partir d'une solution mère de biphtalate de potassium standard diluée dans de l'eau Milli-Q et acidifiée avec du H_3PO_4, 85%. Une série de 4 étalons sont analysés : 0, 50, 100 et 200 µM.

Contrôle : Deux solutions standard externes certifiées et fournies par *Hansel Laboratory, Bermuda Biological Station* ont été utilisées. Le LCW (Low Carbon Water) a une valeur nominale de 2 µM-C et le DSW (Deep Sea Water) de 44.5 µM-C. Ces deux standards permettent de calculer la valeur du blanc.

Limite de détection : On définit la limite de détection comme trois fois l'écart type du blanc, soit 1.6 µM.

2.2.3 Mesure d'abondance des bactéries hétérotrophes, des autotrophes eucaryotes (pico et nano) et des cyanobactéries (*Synechococcus* et *Prochlorococcus*).

Echantillonnage : Pour les échantillons d'abondance (bactérienne, procaryotes et pico et nano eucaryotes), 4 mL d'eau de mer sont prélevés à la pipette dans des cryotubes de 5 ml libellés. Le traitement (fixation au formaldéhyde) et le stockage (à -80°C) ont été réalisés à bord de la mission BOUM par P. Catala.

Analyses : Les analyses ont été réalisées par P. Catala, à Banyuls-sur-mer (LOBB) par cytométrie en flux (type FACSCalibur (BD)) dont la méthodologie est décrite dans (Obernosterer et al., 2005). La taille maximale des organismes détectés est d'environ 20 µm.

2.2.4 Mesures de la production primaire (par maquage ^{13}C) et de la fixation d'azote (par marquage ^{15}N)

Echantillonnage : un volume de 4.1 à 4.3 L est filtré sur des filtres GF'F préalablement grillés et stockés dans du papier aluminium. Une fois la filtration terminée, les filtres sont insérés à l'aide de pinces métalliques dans des tubes ependorf libellés. Ces tubes placés sur un portoir sont laissés ouverts dans une étuve à 60°C pendant 12h.

Analyses : Les analyses ont été réalisées par S. L'Helguen au LEMAR, Brest, par spectromètrie de masse (Delta plus, ThermoFischer Scientific, Bremen, Germany) couplé à un analyseur élémentaire (Flash EA, ThermoFisher Scientific) via une interface de type III. Une description précise et détaillée des protocoles de prélèvement et d'analyse des échantillons est fournie dans l'encadré Méthodologie du chapitre II, et dans l'article du chapitre II.

2.3 Analyse des échantillons particulaires (aérosols de la campagne BOUM et pièges à particules à DYFAMED)

Une partie des échantillons des pièges à particules a été traitée par l'IAEA (Mars 2003 – Novembre 2005) et l'autre partie au LOV (Novembre 2005 – Février 2007). Ainsi, le protocole d'analyse n'est pas strictement le même pour toute la série des échantillons considérés dans ma thèse. Toute cette partie sera reprise en détail dans l'article du chapitre III.

2.3.1 Mesure du Carbone et de l'Azote Total à l'analyseur CHN

Pour les échantillons des pièges collectés entre Mars 2003 et Novembre 2005, les mesures de carbone (total et organique), hydrogène et azote (CHN) ont été réalisées par les membres du laboratoire de l'IAEA sur un analyseur de type CHN VarioEl elemental microanalyser. Pour

les échantillons des pièges collectés entre Novembre 2005 et Mars 2007, les analyses de carbone (total uniquement), d'hydrogène et d'azote total ont été réalisées par Nathalie Leblond (responsable technique service national Cellule Piège) au LOV sur un analyseur de type CHN Perkin Elmer 2400.

2.3.2 Mesure des éléments Al, Fe et Ca

Protocole d'attaque acide:

La minéralisation des sédiments issus des pièges à particules a été réalisée par Nathalie Leblond (LOV) avant mon arrivée en thèse. Le protocole est très similaire à celui utilisé pour la minéralisation des filtres aérosols de la campagne BOUM décrite dans la partie 2.1.1 de ce chapitre à la différence près que 20 mg de chaque échantillon sont utilisés.

Mesures en ICP-AES (Inductively Coupled Plasme – Atomic Emission Spectroscopy) pour les éléments Al, Fe et Ca

Appareil : ICP-AES de type JY 38S Ultrace au LOV (Al, Fe, Ca dans les échantillons de pièges) et ICP-AES de type JY Horiba type Ultimate au CEREGE (Al et Fe dans les échantillons d'aérosols de BOUM) : nous avons du recourir au service d'analyse du CEREGE, l'appareil du LOV étant tombé en panne avant ces analyses.

Principe de l'analyse : Les échantillons sont introduits dans un plasma (gaz partiellement ou totalement ionisé et électriquement neutre) sous forme d'aérosols. Ce plasma va d'une part atomiser les échantillons (obtention d'atomes libres et volatilisation de l'échantillon) et d'autre part exciter ces atomes libres (par réaction avec les particules qu'il contient). Les atomes excités dans le plasma libèrent de l'énergie sous forme de photons, caractéristiques de l'atome considéré. Ainsi, le nombre de photons émis est proportionnel au nombre d'atomes excités de l'élément et une analyse quantitative de cet élément devient alors possible.

Blanc : Les blancs s'effectuent avec une solution de HNO_3, 0.1 N et présentent des valeurs inférieures ou égales à la limite de détection des trois éléments (2 ppb pour le fer, 9 ppb pour l'aluminium et 4 ppb pour le calcium) pour les analyses réalisées au LOV et au CEREGE.

Etalonnage : Pour les analyses réalisées au LOV et au CEREGE, deux solutions filles standard filles de concentration 1000 ppb pour l'aluminium/fer et de 5000 ppb pour le calcium ont été utilisées pour la fabrication des étalons. Cette solution standard, diluée dans

une matrice de HNO_3, 0.1 N permettent de construire une droite de calibration à 6 points : 10, 50, 100, 150, 200 et 250 ppb.

Limite de détection : La limite de détection est définie comme 3 fois l'écart type du blanc (matrice HNO_3, 0.1 N). Elle est de 6 ppb pour le fer, 9 ppb pour l'aluminium et 4 ppb pour le calcium au LOV. Elle est de 15 ppb pour l'aluminium et 5ppb pour le fer au CEREGE.

Validation des analyses par des matériaux de référence : le même sédiment de référence (GBW 07313 : marine sediment from National Research Centre for Certified Reference Materials of China) est utilisé pour étalonner les analyses faites au LOV et au CEREGE. Ce sédiment de référence a subit les mêmes traitements que les échantillons : il permet de mesurer l'efficacité de la minéralisation et la précision de la mesure. Le pourcentage d'efficacité est variable selon les éléments (103 +/- 2 % pour le fer, 95 +/- 1 % pour l'aluminium et 96+/- 2 % pour le calcium, n=8 au LOV et 95-115 % pour l'aluminium et 93-103 % pour le fer, n=2 au CEREGE). Un autre contrôle réalisé avec les blancs réactifs permet de détecter une éventuelle contamination des échantillons au cours de la minéralisation.

2.3.3 Calcul de composition de la matière

La matière particulaire est composée de carbonates ($CaCO_3$), de matière organique (OM), de matière lithogénique et d'opale (BSi), dont l'estimation relative des fractions peut être déterminée par le biais de calculs, eux-mêmes réalisés à partir des résultats des analyses chimiques. Une description de ces calculs est fournie à la page 4 de l'article du Chapitre III.

CHAPITRE II

CARACTERISATION DE L'AEROSOL ET DE SES EFFETS SUR LA BIOGEOCHIMIE DES EAUX DE SURFACE EN MEDITERRANEE ESTIVALE

La question du rôle des apports atmosphériques dans le fonctionnement des écosystèmes océaniques préoccupe de nombreux biogéochimistes depuis plusieurs décennies et ce, à travers des programmes internationaux tels que SOLAS ou IMBER et la réalisation de projets à l'échelle internationale, dans lesquels la communauté française a été très active (citons par exemple EROS2000, ADIOS), et nationale (BOA, DUNE). Malgré cet effort de recherche relativement récent, de nombreuses interrogations demeurent, notamment en ce qui concerne l'impact des apports atmosphériques, riches en éléments d'intérêt biogéochimique sur le cycle du carbone.

Le lien entre apports atmosphériques et réponse de l'activité biologique reste encore mal quantifié, en particulier en Méditerranée. Or, cette dernière présente le paradoxe d'avoir une couche de surface très appauvrie en éléments nutritifs une grande partie de l'année (en été) ; alors qu'elle constitue une des régions océaniques qui reçoit les dépôts atmosphériques les plus importants au monde (Guerzoni et al., 1999).

Les composés atmosphériques (aérosols + gaz) qui apportent des éléments nutritifs en Méditerranée sont issus principalement de deux sources : anthropique et crustale. Le dépôt de ces aérosols et des gaz à la surface de la mer peut se faire soit de façon ponctuelle et associé à des retombées humides, soit de façon plus continue par dépôt sec, lié à la chute naturelle des aérosols sous l'effet de la gravité et la diffusion des gaz. Les dépôts secs sont majoritaires en été (Kouvarakis et al., 2001 ; Markaki et al., 2003), malgré l'occurrence de quelques évènements pluvieux intenses qui lessivent l'atmosphère, pouvant apporter des quantités considérables d'éléments nutritifs à la couche mélangée de surface : jusqu'à >3000 $\mu mol.m^{-2}$ d'azote inorganique dissous (Loÿe-Pilot et al., 1990) et 17 $\mu mol.\ m^{-2}$ de phosphore inorganique dissous (Migon et Sandroni, 1999). Grâce à des efforts de collecte relativement récents, effectués pour certains d'entre eux dans le cadre de grands projets scientifiques (EROS2000 dans la partie nord-occidentale, ou plus récemment, ADIOS sur l'ensemble du pourtour Méditerranéen), une première estimation de la nature, de la fréquence et de l'intensité des retombées sèches et humides en Méditerranée a pu être établie. Néanmoins, les données restent à ce jour très parcellaires, en particulier pour ce qui concerne la caractérisation de l'aérosol et des retombées en zone hauturière. Or, c'est très particulièrement cette zone de mer ouverte qui est la plus sensible à l'apport d'éléments nutritifs nouveaux via les dépôts atmosphériques, et ce notamment en été. En effet, durant cette saison (~6 mois), la forte stratification des eaux et la faible productivité des eaux de surface font de la Méditerranée un environnement LNLC. La couche mélangée de surface n'est épaisse que de

quelques mètres (D'Ortenzio et al., 2005) et est isolée physiquement du reste de la colonne d'eau, ce qui réduit très fortement la diffusion verticale. Progressivement, l'activité biologique épuise le stock d'éléments nutritifs (Marty et al., 2002 ; Migon et al., 2002 ; Moutin et al., 2002) et l'atmosphère devient alors la principale source d'éléments nutritifs nouveaux au système.

La dissolution des éléments macro- et micro-nutritifs tels que le phosphore, l'azote et le fer atmosphérique, et leur mise à disposition (bio-disponibilité) pour la communauté biologique pourraient avoir des conséquences sur la productivité phytoplanctonique et à plus large échelle, sur la séquestration du carbone par l'écosystème méditerranéen. A ce jour, l'impact de l'apport externe atmosphérique d'éléments nutritifs dissous sur l'activité des organismes phytoplanctoniques (Klein et al., 1997 ; Bonnet et al., 2005 ; Herut et al., 2005 ; Eker-Develi et al., 2006) et bactériens (Pulido-Villena et al., 2008) de la couche mélangée de surface a fait l'objet d'un nombre limité d'études et les principales communautés biologiques bénéficiaires restent encore mal définies. Dans ce contexte, les organismes fixateurs d'azote font l'objet de nombreuses questions. En effet, selon certaines auteurs, l'activité des diazotrophes pourrait être à l'origine du fort rapport N : P qui caractérise les eaux profondes méditerranéennes (Béthoux et Copin-Montégut 1986), alors que d'autres l'expliquent par l'importance des apports d'azote atmosphérique (Loÿe-Pilot et al., 1990, Kouvarakis et al., 2001) ou par le déséquilibre du rapport N/P des apports atmosphériques (Markaki et al., 2003, Markaki et al., sous presse). Jusqu'à présent très peu de données sont disponibles en Méditerranée pour les taux de fixation d'azote (Rees et al., 2006 ; Sandroni et al., 2007 ; Ibello et al., 2010 ; Ternon et al., en préparation ; Ridame et al., en préparation) et l'identification des organismes diazotrophes (Le Moal et Biegala, 2009). Par ailleurs, il existe à ce jour peu d'évidence permettant de supposer l'implication d'un éventuel forçage atmosphérique en tant que source d'éléments nutritifs venant combler les limitations des organismes diazotrophes, comme cela a pu être montré en Atlantique Nord (Mills et al., 2004).

Dans ce contexte, les objectifs de ce chapitre sont les suivants :

1. Obtenir une description spatiale des caractéristiques chimiques des aérosols et une estimation quantitative des dépôts secs en Méditerranée hauturière pendant la période oligotrophe,
2. déterminer et paramétrer les processus de dissolution du fer de l'aérosol en fonction de la variabilité spatiale de la biogéochimie de l'eau de surface Méditerranéenne,

3. examiner s'il existe un rôle fertilisant des apports atmosphériques sur les producteurs primaires, en particulier les organismes diazotrophes.

L'ensemble de l'étude présentée dans ce chapitre a été menée dans le cadre du projet BOUM (**B**io-géochimie de l'**O**ligotrophie à l'**U**ltra – oligotrophie en **M**éditerranée) coordonné par Thierry Moutin (voir encadré) dans le cadre des programmes LEFE-CYBER et SESAME. Le temps fort de ce projet a été une campagne trans-Méditerranée à bord du N/O Atalante pendant lequel le travail présenté ici a été réalisé.

La présentation générale de la campagne ainsi que le point 2 constituent la 1ère partie de ce chapitre. Les points 1 et 3 font l'objet d'un article en préparation (qui sera soumis à Limnology and Oceanography) qui est présenté en 2ème partie du chapitre.

1 OBJECTIFS GENERAUX DE LA CAMPAGNE BOUM

La campagne BOUM (**B**io-géochimie de l'**O**ligotrophie à l'**U**ltra – oligotrophie en **M**éditerranée) s'est déroulée du 16 Juin au 20 Juillet 2008 à bord du N/O Atalante (IFREMER). Coordonnée par Thierry Moutin (LOBP, Marseille), cette campagne a consisté en un transect aller-retour de 3000 km, de l'embouchure du Rhône à l'Ouest (43°N 4°E) jusqu'au mont Eratosthène (33°N 32°E) à l'Est de la Méditerranée, en passant par le détroit de Sicile (Figure II. 1). Les principaux objectifs de cette campagne sont mentionnés dans l'encadré II.1.

Encadré II.1. La campagne BOUM poursuivait les 3 principaux objectifs suivants :

- donner une description longitudinale de la biogéochimie et de la diversité biologique en Mer Méditerranée
- étudier la production et le devenir de la matière organique dans des environnements oligotrophes contrastés
- caractériser les principaux flux biogéochimiques et la dynamique du réseau trophique planctonique en fonction du degré d'oligotrophie

Ce projet, en accord avec les questions d'intérêt actuel (initiées par JGOFS et reprises par IMBER), a pour ambition de comprendre et déterminer les processus de régulation et d'interaction des stocks de carbone (C) et des nutriments (P, N, Si et Fe) dans la couche éclairée en fonction des caractéristiques trophiques du site. L'originalité de ce projet réside dans une approche couplée (expérimentale et modélisatrice) de la problématique qui permettrait de comprendre les interactions entre cycles biogéochimiques et dynamique du réseau trophique planctonique ainsi que leurs implications dans le contrôle de séquestration du carbone. Une description de chaque environnement permet d'examiner la réponse de chaque système à des perturbations (i.e ajouts pulsés de nutriments).

Le projet BOUM est soutenu par les programmes SESAME et LEFE-CYBER. En mer, l'équipe scientifique faisait intervenir 33 personnes issues de 10 laboratoires français, 8 laboratoires internationaux (USA, Grèce, Espagne, Norvège, Tchéquie, Canada).

Site Web: http://www.com.univ-mrs.fr/BOUM/?lang=fr

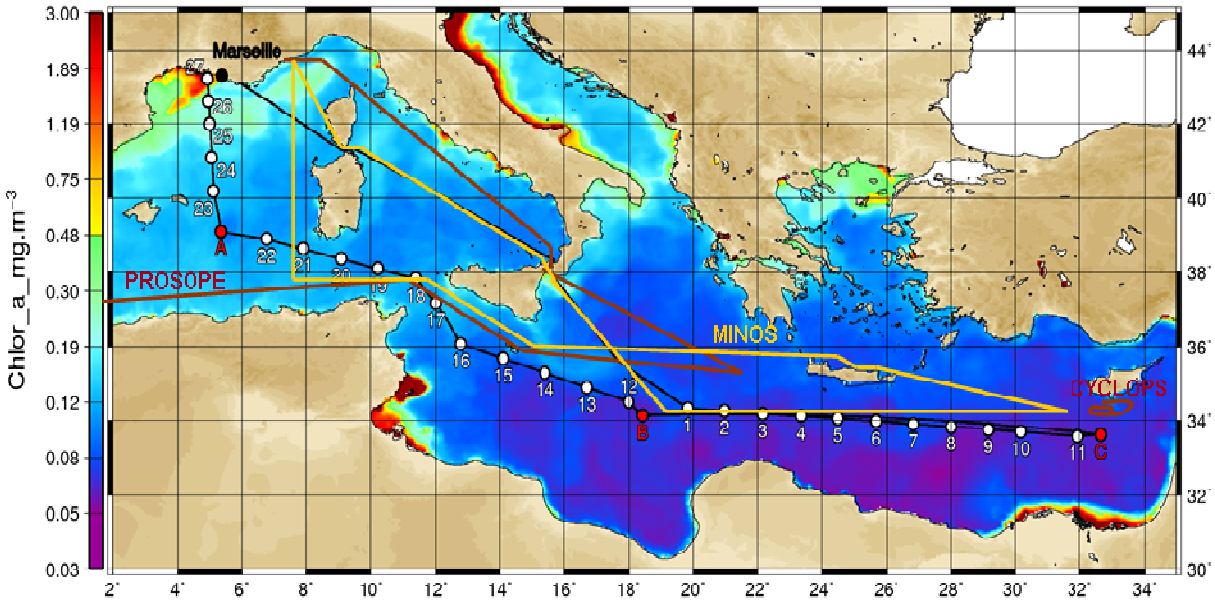


Figure II. 1.Trajet (noir) et localisation des stations (cercles blancs et rouges) effectués au cours de la campagne BOUM sur une carte indiquant les concentrations moyenne en chlorophylle a en Juin et Juillet 2008 issues des données du satellite MODIS (E. Bosc, communication personnelle). Le long de ce transect, des stations de durées différentes ont été réalisées : 3 stations longues (A, B et C au centre des tourbillons anticycloniques : points rouges) et 27 stations courtes (1 à 27 : points blancs). En rouge et jaune, les trajets approximatifs des campagnes PROSOPE, MINOS et CYCLOPS

2 PRESENTATION DE LA ZONE D'ETUDE

La Méditerranée présente la caractéristique de posséder un gradient d'oligotrophie important d'Ouest en Est, visible sur la carte de concentrations en chlorophylle a (Figure II. 1). Ceci implique qu'il existe une variabilité des processus biogéochimiques et biologiques selon un gradient longitudinal pour lequel le projet BOUM doit fournir de nouveaux indices quant à l'identification et la compréhension des interactions fondamentales entre la biogéochimie marine et les écosystèmes. Les campagnes MINOS (Mai 1996), PROSOPE (Septembre 1999) et CYCLOPS (Mai 2002) ont fourni des données précieuses en période stratifiée sur les processus biogéochimiques dans différentes zones de la Méditerranée (Figure II. 1). Cependant, pour une question de date et/ou de parcours, ces campagnes n'ont pas permis de couvrir l'ensemble du gradient estival d'oligotrophie. Le programme SESAME qui englobe entre autres les campagnes BOUM et TRANSMED – VECTOR (Juin 2007) constitue à ce jour le projet le plus complet pour l'étude des processus biogéochimiques et leur variabilité en fonction du degré d'oligotrophie observé en Méditerranée.

Les données relatives aux paramètres CTD (température, salinité, densité, fluorescence) et biogéochimiques (phosphore et azote inorganiques dissous) sont indiquées pour une couche 0 - 200 m sur les Figure II. 2, Figure II. 3 et Figure II. 4. Les données de fluorescence (Figure II. 3.b) sont totalement en accord avec un approfondissement du maximum profond de chlorophylle d'Ouest en Est classiquement décrit (Moutin et Raimbault, 2002), lui-même associé au gradient d'oligotrophie caractéristique de la Méditerranée (Figure II. 1). Les faibles concentrations en chlorophylle a mesurées en surface sont comprises entre 0.03 et 0.14 $mg.m^{-3}$, issues des mesures satellitaires (Bosc, pers.com.) et de pigments (Leblanc, pers.com.) ; les concentrations sont faibles à indétectables pour le phosphore et indétectables pour l'azote inorganique dissous (Oriol et Pujo-Pay, pers.com.), confirmant le caractère LNLC de la Méditerranée hauturière en été.

Les stations longues (A, B et C) ont été étudiées sur une période de 4 jours et choisies au centre de tourbillons anticycloniques, au sein desquels les processus physiques sont considérés comme étant à l'état stationnaire. A contrario, les stations courtes (numérotées de 1 à 27) ont été étudiées sur quelques heures, le temps de réaliser une CTD profonde. Les 3 stations longues C, B et A ainsi que la station 17 ont été choisies comme sites d'étude dans le cadre de la partie expérimentale de ce travail, et ce du fait des conditions trophiques variées qui y sont rencontrées (de l'ultra-oligotrophie à l'oligotrophie).

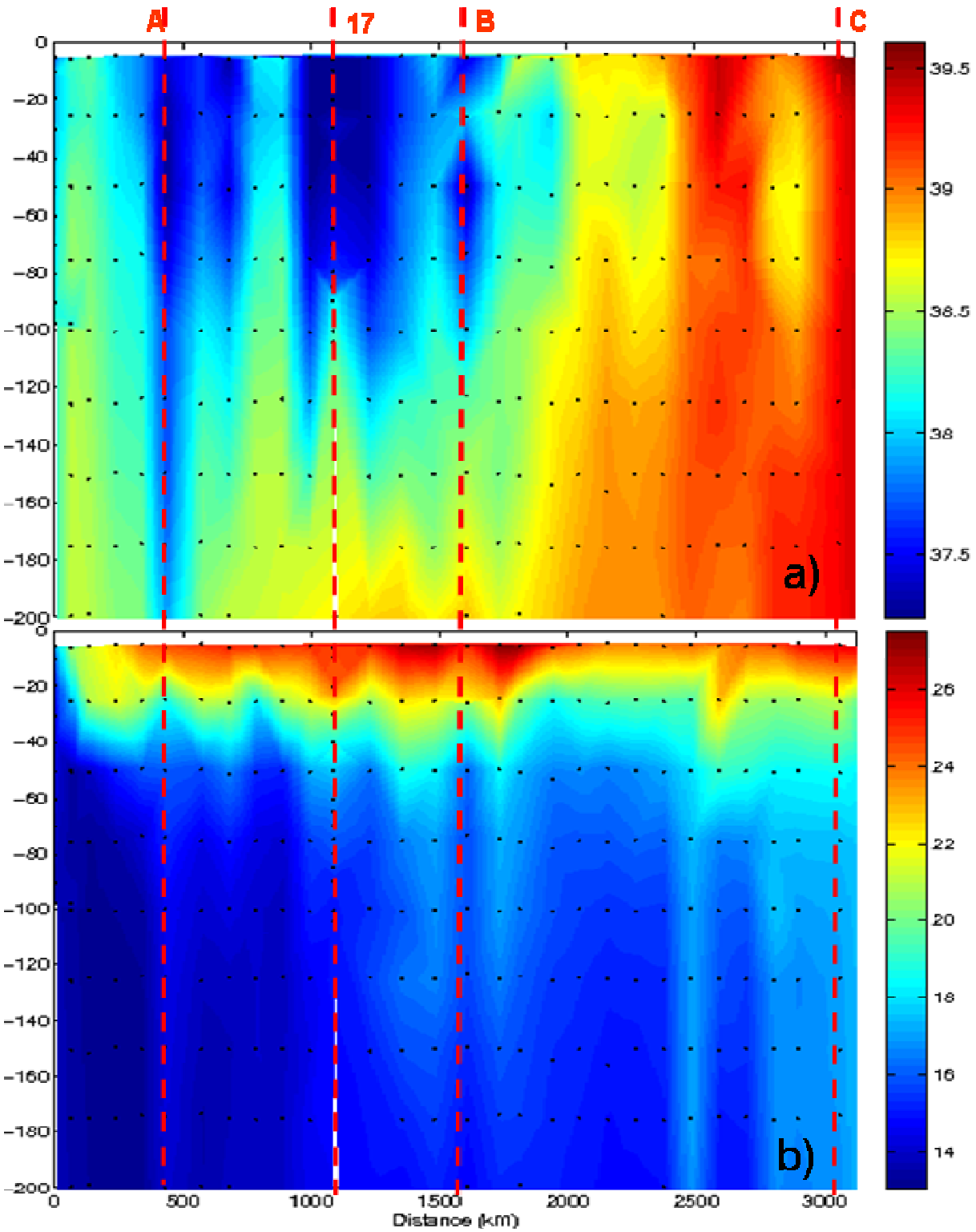


Figure II. 2. Coupe longitudinale de a). Salinité (psu) et b) Température (°C) le long du transect BOUM (0 km = Marseille et 3000 km = station C). Les données CTD ont été acquises et traitées par Claudie Marec et Louis Prieur. A, B, C et 17 : stations A, B, C et 17.

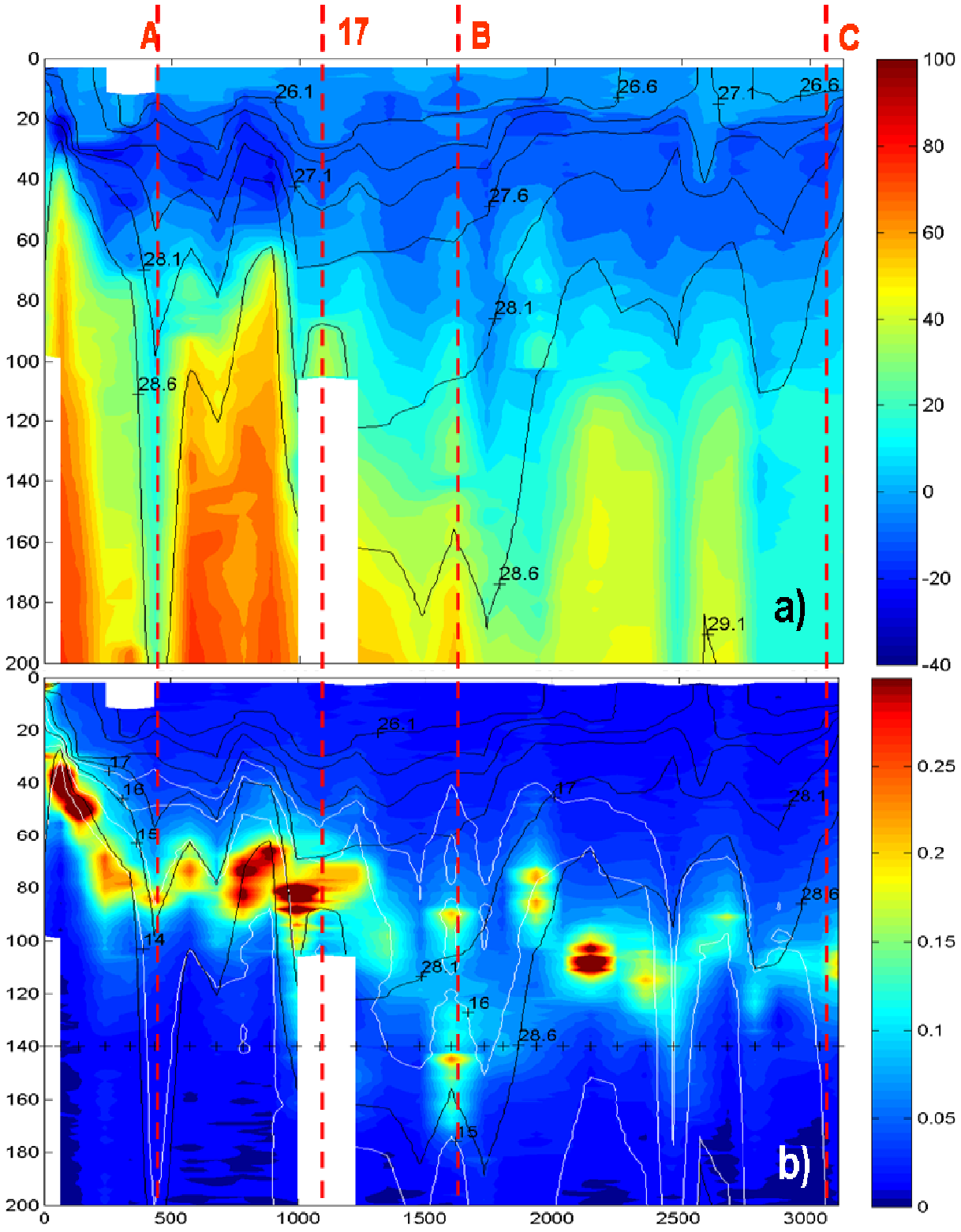


Figure II. 3. Coupe longitudinale de a). densité (AOU, µmol.kg^{-1}) et b) fluorescence (*in situ* fluorescence unit) le long du transect BOUM (0 km = Marseille et 3000 km = station C). Données CTD acquises et traitées par Claudie Marec et Louis Prieur. A, B, C et 17 : stations A, B, C et 17.

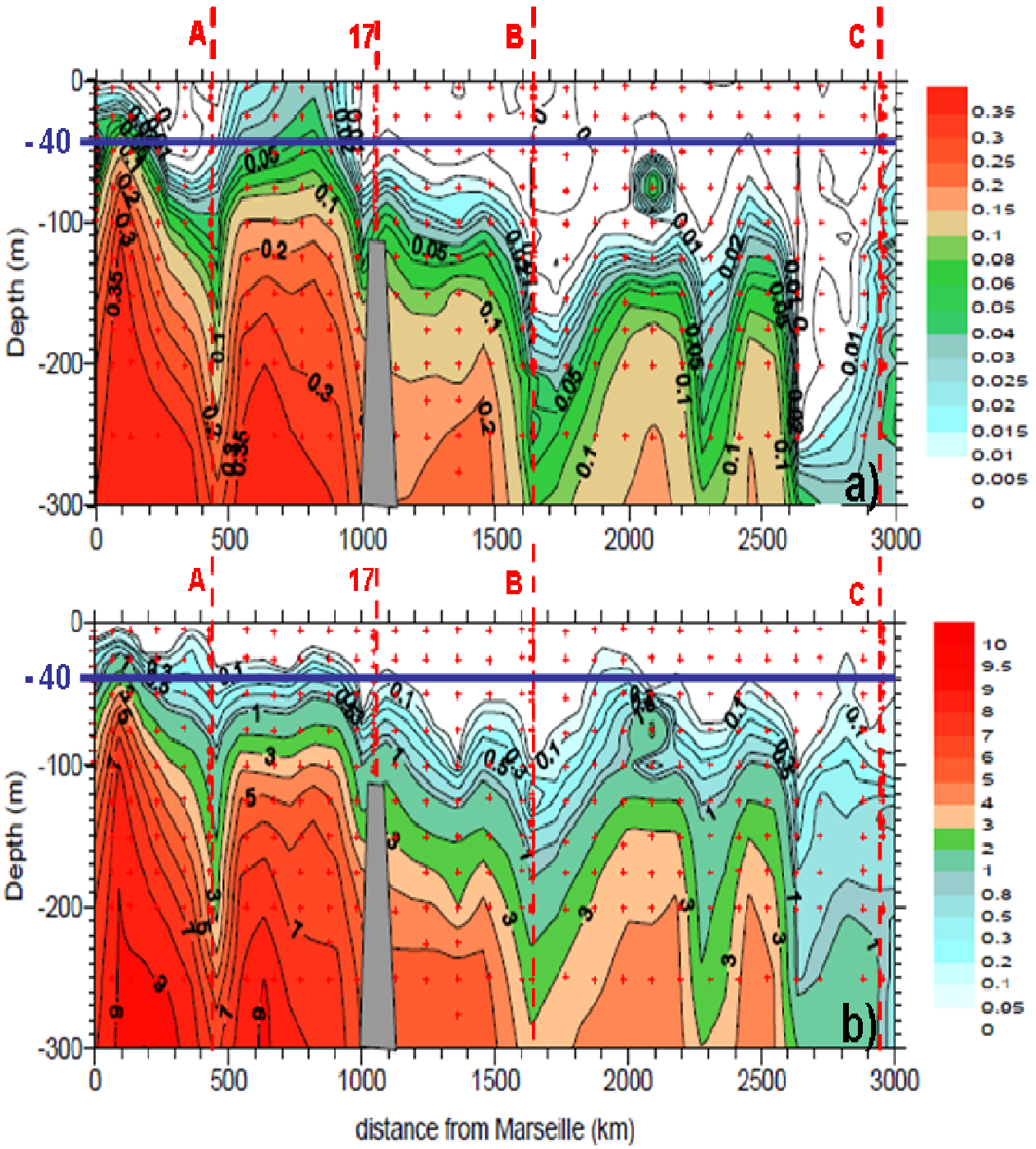


Figure II. 4. Coupe longitudinale du phosphore et de l'azote le long du transect BOUM : a). PO_4 et b). NO_3 + NO_2. Données acquises et traitées par Mireille Pujo-Pay et Louise Oriol. A, B, C et 17 : stations A, B, C et 17.

3 METHODOLOGIE DES EXPERIENCES SIMULANT UN DEPOT D'AEROSOLS DANS L'EAU DE MER PENDANT LA CAMPAGNE BOUM

Au cours de la campagne BOUM, deux types d'expériences ont été réalisées : dissolution dans l'eau de mer des aérosols prélevés à bord du navire dans l'eau de mer et ensemencement de l'eau de surface par des apports atmosphériques d'origine naturelle. **L'originalité de ces expériences provient du fait que pour la première fois en Méditerranée ouverte:**

- **la dissolution des aérosols dans l'eau de mer a été réalisée avec des échantillons d'air prélevés en conditions ultra propres à bord et donc représentatifs de l'atmosphère environnant le milieu marin au moment de l'ensemencement,**
- **l'ensemencement a pu être conduit à la fois avec ces aérosols et un proxy de poussières saharienne ayant subi des cycles d'évapo-condensation représentatifs du transport dans les nuages.**

Parallèlement aux expériences d'enrichissement conduites en microcosmes au cours de la campagne BOUM, la mission DUNE (Juin 2008) avait elle aussi pour objectif de tester la réponse biologique des organismes de la couche de surface à un dépôt saharien important (simulation d'un flux de dépôt de 10 $g.m^{-2}$) mais en utilisant de larges mésocomes. Les poussières sahariennes utilisées pour les ensemencements des deux projets sont les mêmes, permettant *a posteriori* une comparaison des résultats, comme par exemple ceux liés à l'activité des diazotrophes (Ridame et al., en préparation). Grâce à la réalisation simultanée de ces deux projets, une dimension spatiale (BOUM) et temporelle (DUNE) de la réponse biologique à un enrichissement atmosphérique en Méditerranée a pu être considérée.

3.1 Expériences de dissolution

Ces expériences de dissolution en milieu abiotique avaient pour objectif de quantifier et paramétrer la dissolution du fer des aérosols dans des eaux de mer ayant *a priori* le long du transect, des caractéristiques biogéochimiques variables. Ces expériences de dissolutions ont été réalisées parallèlement à des expériences en microcosme de l'eau de surface où l'ensemble de l'assemblage biologique naturel est présent. L'intérêt de cette dissolution expérimentale réside dans le fait qu'elle donne accès aux pourcentages de dissolution du fer atmosphérique dans l'eau de mer, dont l'application dans le cadre des expériences de fertilisation permet l'interprétation d'un éventuel rôle du fer atmosphérique sur les processus biologiques. Ces

expériences de dissolution permettent également d'approfondir les connaissances acquises depuis quelques années sur cette thématique en Méditerranée, en particulier par le LOV (thèse S. Bonnet, thèse T. Wagener).

Quatre filtres d'aérosols ont été prélevés et ce, sur 10 segments du transect (description de l'échantillonnage dans le paragraphe 1.1.1 du chapitre I). L'expérience de dissolution en milieu abiotique a consisté à introduire un demi-filtre d'aérosol dans 300 ml d'eau de mer (filtrée sur 0.2 µm) prélevée à une station géographiquement proche. L'encadré « Méthodologie » donne le détail des étapes de la réalisation de cette expérience de dissolution.

3.2 Expériences de fertilisation

Des expériences d'ensemencement par des aérosols prélevés *in situ* et par des poussières sahariennes vieillies ont été menées à 4 stations pendant la campagne (A, B, C et 17), avec comme objectif d'étudier l'effet d'une fertilisation par les apports atmosphériques sur la dynamique des communautés bactériennes et phytoplanctoniques. Les résultats de ces expériences seront présentés et discutés dans l'article qui sera soumis prochainement à Limnology and Oceanography. L'encadré « Méthodologie » indique les étapes de la réalisation de cette expérience de fertilisation qui seront par la suite reprises de façon plus détaillée dans la partie méthodologie de l'article.

METHODOLOGIE

L'ensemble des manipulations a été réalisé en conditions ultra – propres. Le prélèvement de l'eau, les ajouts d'aérosols dans les bouteilles correspondantes ont été exécutés sous un flux laminaire, dans un container propre embarqué.
Chaque expérience (dissolution + fertilisation) a été réalisée en duplicats. L'eau échantillonnée à 8 mètres de profondeur par pompage propre est récupérée dans des bouteilles en polycarbonate de 300 mL (pour la dissolution), 4.5 L (pour la fertilisation). Ces dernières ont été préalablement lavées à l'acide et abondamment rincées avec de l'eau ultra-pure, puis rincées 3 fois juste avant leur utilisation avec de l'eau de mer filtrée échantillonnée au site de prélèvement. Cette profondeur a été arbitrairement choisie en tenant compte de la profondeur de la couche de mélange mais aussi de la profondeur de la coque du bateau (afin d'éviter les contaminations). Les bouteilles ont ensuite été hermétiquement fermées, le bouchon enrobé de parafilm puis scotché, et mises à incuber 48h à 50 % de lumière ambiante, dans des bacs installés sur le pont avant du navire (Figure II. 5) dont la température est maintenue constante grâce à un système de circulation d'eau pompée en surface (étapes résumées dans la Figure II. 6).

Figure II. 5. Photo du bac d'incubation utilisé pour les expériences de dissolution et fertilisation. On distingue à travers le filtre de lumière les bouchons septum des bouteilles. Sur la gauche du bac, le tuyau installé signale le système de refroidissement.

DISSOLUTION :

Afin d'obtenir des demi-filtres, les filtres entiers ont été découpés à l'intérieur même de leur boîte de pétri. Les demi-filtres aérosols (AERO 2, 4, 5, 6, 7 et 8) sont introduits à l'aide de pinces plastiques propres dans des bouteilles Nalgène préalablement remplies de 300 mL d'eau de mer filtrée (0.2 µ), prélevées en conditions ultra-propres aux stations correspondantes (respectivement C, B, 17 et A). Après 48 heures d'incubation, des sous-échantillons sont prélevés pour la mesure de différents paramètres (fer dissous et carbone organique dissous) selon les techniques d'échantillonnage décrites dans la section 2.2 du chapitre I.

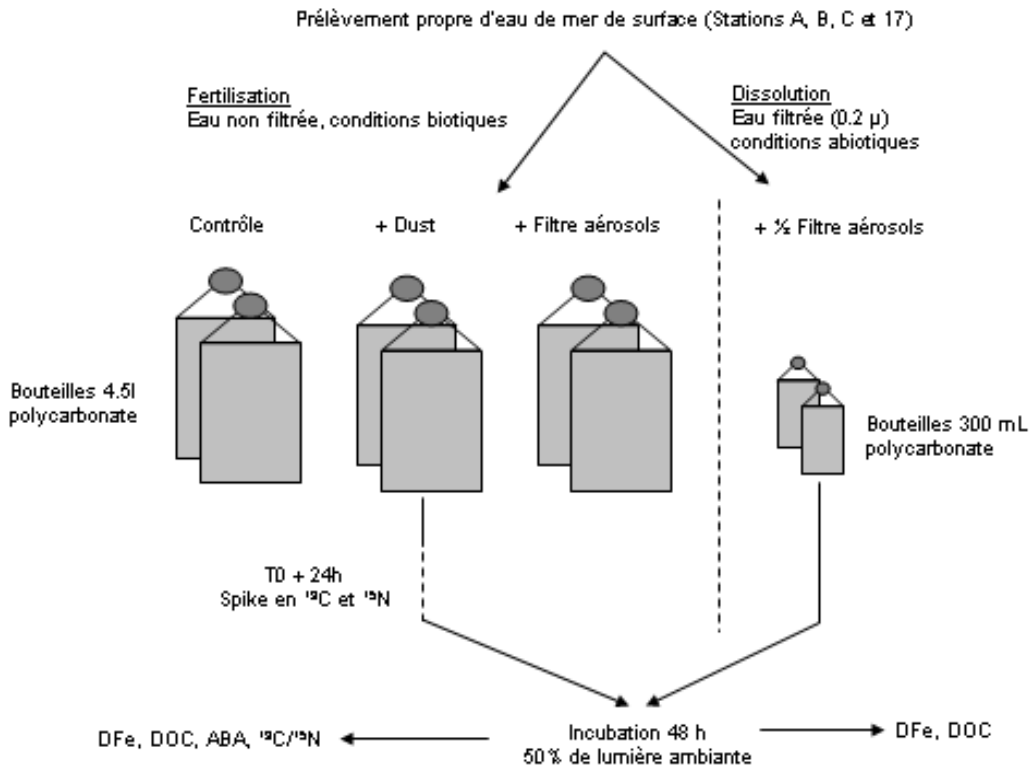


Figure II. 6.Schéma des expériences simultanées de fertilisation et de dissolution. A noter que les aérosols utilisés dans les expériences de dissolution et de fertilisation réalisées à un site sont issus d'une même série d'échantillonnage.

FERTILISATION

Ces expériences en microcosme, sur eau non filtrée (avec l'ensemble de l'assemblage naturel), se déroulent sur une durée de 48h. Deux types de traitements sont réalisés : 2 bouteilles avec un ajout de poussières sahariennes (~1 mg.L^{-1}) et 2 bouteilles avec un filtre entier d'aérosol ayant été collecté peu de temps avant. Les poussières sahariennes utilisées sont les analogues de poussières sahariennes dont le protocole de collecte et de traitement est rappelé dans la partie 1.1.1 du chapitre I. Ces poussières ont été pré-pesées avant la campagne (~5 mg) à l'aide d'une balance de précision et chaque aliquote a été individuellement stocké dans un petit flacon préalablement lavé dans les conditions ultra-propres. Les ajouts de filtres aérosols se font de façon similaire à ce qui est décrit plus haut dans le cadre des expériences de dissolution. Deux bouteilles de contrôle permettent de mesurer l'évolution naturelle des paramètres biogéochimiques dans les microcosmes. Les autres bouteilles sont inoculées à T0 avec les différents ajouts (poussières sahariennes, filtres aérosols) avant d'être bouchées. A T0 + 24h un marquage isotopique est réalisé à travers la paroi « septum » du bouchon des bouteilles (ajout de 2.5 mL de ^{13}C sous forme liquide et de 5 mL de ^{15}N sous forme de gaz) afin de tracer la production primaire (marquage ^{13}C) et la fixation d'azote (marquage ^{15}N). A la fin de l'incubation, un sous-échantillonnage de chaque bouteille est réalisé afin de mesurer le fer dissous (DFe), le carbone organique dissous (DOC), l'abondance bactérienne et l'abondance des autotrophes de taille < 20 µm (ABA). La filtration du volume restant (environ 4.2 L) permet de mesurer la fixation de ^{13}C et ^{15}N sur la phase particulaire. Les techniques d'analyse des différents paramètres sont décrites dans la section 2.2 du chapitre I et dans l'article de ce chapitre.

4 DISSOLUTION DES NUTRIMENTS DES AEROSOLS DANS L'EAU DE MER: CAS DU FER

L'accumulation du fer d'origine atmosphérique dans la couche mélangée de surface en été (Bonnet et Guieu, 2006 ; Theodosi et al., sous presse) est favorable au développement de certaines populations phytoplanctoniques tel que les organismes diazotrophes (Bonnet, 2005) qui ont de forts besoins en fer (Kustka et al., 2003). La solubilité du fer est contrôlée par de nombreuses et complexes interactions au sein de l'atmosphère et de l'océan (Baker et Croot, sous presse et références associées). La biogéochimie de la colonne d'eau, et plus particulièrement son contenu en matière organique, ainsi que les caractéristiques physico-chimiques des aérosols (Paris et al., 2009) influencent le processus de dissolution du fer atmosphérique. La présente étude a pour objet de déterminer expérimentalement (i) la quantité de fer apportée par les aérosols de la Méditerranée en période estivale, et sa fraction dissoute potentiellement disponible pour le biota, et (ii) la contribution des paramètres physico-chimiques (atmosphériques et marins) à la dissolution du fer atmosphérique dans l'eau de mer.

Le premier objectif de ces expériences de dissolution étant de déterminer l'apport en fer dissous (potentiellement bio-disponible) par les aérosols au cours d'une incubation en microcosmes de 48 heures, l'utilisation du protocole « Batch », le plus simple à mettre en œuvre à bord d'une campagne océanographique a été choisi parmi les 3 existants (Leaching, Open Flow, Batch). Ce dernier consiste à mettre en contact en milieu clos et pendant une période de temps déterminée plus ou moins longue (ici 48 heures), une phase particulaire (ici aérosols prélevés à bord) et une phase liquide (ici eau de mer filtrée).

Selon les études reportées dans la littérature, la nature des phases liquides et particulaires employées peut être variable : l'eau utilisée peut être désionisée, marine ou bien marine/désionisée acidifiée, et les particules atmosphériques peuvent être sous forme de standards d'aérosols « purs » (analogues d'aérosols de caractéristiques physico-chimiques connues), ou issu d'un échantillonnage *in situ* sur filtres, par pompage. La majorité des travaux traitant de la dissolution de l'élément fer en milieu marin (Bonnet et Guieu, 2004 ; Wagener, 2007 ; Wagener et al., 2008b et références associées) utilisent des analogues d'aérosols, peu représentatifs des particules atmosphériques naturelles. En effet, toute particule ayant séjourné dans l'atmosphère subit des transformations physico-chimiques qui influencent sa solubilité (pH plus faible, lumière, mélange de différents types de particules…). Or, les proxy d'aérosols utilisés dans les études mentionnées ci dessus n'ont pas

été soumis au transport atmosphérique : les résultats obtenus quant à la solubilité du fer atmosphérique peuvent ne pas être représentatifs de ce qui se passe réellement dans les conditions environnementales 'naturelles'. Dans le cadre de nos expériences, afin de simuler au mieux les conditions naturelles, la dissolution du fer atmosphérique a été réalisée à partir d'eau de mer prélevée en surface pendant la campagne et de filtres d'aérosols, collectés *in situ* dans des zones géographiquement comparables.

4.1 RESULTATS DES EXPERIENCES

4.1.1 Contenu en fer des aérosols

Tableau II. 1. Concentration totale en particules (µg.m^{-3}), concentration en fer total (ng.m^{-3}) et pourcentage de fer anthropique (%, détail du calcul dans la légende de la Table 1 de l'article) des aérosols AER 2, 4 à 8 prélevés pendant BOUM et utilisés dans les expériences de dissolution. La masse insoluble des aérosols est principalement attribuée à du matériel lithogénique en Méditerranée (Loÿe-Pilot et Martin, 1996) pouvant être tracée par l'aluminium (7.1 % de masse poussières sahariennes, Guieu et al., 2002). Le facteur d'enrichissement du fer a été calculé à partir d'un rapport $(Fe/Al)_{crustal}$ = 0.63 (Guieu et al., 2002). Les échantillons AER 3, 9 et 10 ne sont pas présentés car non utilisés pour les expériences de dissolution (description détaillée de leurs caractéristiques dans la Table 1 de l'article). AER 1 n'a pas été échantillonné du fait de vents non propices et donc non analysé.

Filtre Aerosol	Masse reconstituée µg.m^{-3}	Fe ng.m^{-3}	Fer anthropique %
AER2	1.14	61	16
AER4	2.00	102	12
AER5	2.34	115	9
AER6	4.53	179	0
AER7	3.69	173	5
AER8	2.91	120	0

Une description complète et détaillée du contenu et des caractéristiques des aérosols est donnée dans l'article qui suit cette section (Table 1). La masse insoluble reconstituée à partir du traceur 'aluminium', les concentrations en fer particulaire ainsi que le facteur d'enrichissement du fer par rapport à une référence typiquement crustale des aérosols prélevés à bord, sont présentés dans le Tableau II. 1. Les concentrations par unité de volume du fer ne

présentent pas d'évolution majeure d'un échantillon à un autre. Le calcul du facteur d'enrichissement (FE, détail du calcul dans la Table 1 de l'article), qui permet d'estimer la contribution relative de la composante crustale et anthropique d'un élément donné mesuré dans l'échantillon, montre que le fer d'origine crustale est largement majoritaire. L'échantillon AER 2 a une concentration particulaire plus faible (1.14 µg.m^{-3}) que les autres échantillons et présente la fraction anthropique de fer la plus forte (16%). Rappelons cependant que plus la concentration d'aérosol est faible, plus la marge d'erreur dans le calcul du FE est importante.

4.1.2 Conditions initiales dans les eaux de la couche mélangée de surface

La Méditerranée présente un gradient d'oligotrophie d'Ouest en Est durant la saison estivale (Bosc et al., 2004). Ce gradient, observé au cours de la campagne BOUM, reste néanmoins faible : en effet, les concentrations de chlorophylle a mesurées en surface (5 m de profondeur) aux stations étudiées sont comprises entre 0.03 et 0.06 mg.m^{-3} et les concentrations en phosphore et azote inorganique dissous sont inférieures ou égales à la limite de détection. Les conditions initiales en DFe et DOC aux stations étudiées à une profondeur de 8 mètres sont présentées dans le Tableau II. 2. Les concentrations en DFe restent homogènes d'un bassin à l'autre avec une valeur plus forte en station 17, zone de transition entre le Bassin Ouest et Est au niveau du Détroit de Sicile. Les concentrations en DOC présentent un faible gradient d'Ouest en Est pour les stations A, B et C. La station 17 se caractérise par une concentration en DOC plus faible (66 µM) pouvant être liée à l'activité biologique plus forte mesurée à cette station (cf article).

Tableau II. 2. Concentrations en DFe et DOC aux stations marines échantillonnées en lien avec les aérosols utilisés dans le cadre des expériences de dissolution.

Filtre Aerosol	Station Marine	DFe nmol.L^{-1}	DOC µmol.L^{-1}
AER2	STC	1	79
AER4	STB	2	71
AER5	ST17	3	66
AER6	STA	1	68
AER7	STA	1	68
AER8	STA	1	68

4.1.3 Concentrations de fer atmosphérique dans l'eau de mer et pourcentages de dissolution

Le delta DFe présenté sur le graphique (Figure II. 7 a) représente le fer atmosphérique mis en solution au contact de l'eau de mer :

$$\mathbf{DeltaDFe} = \mathbf{Fe}_{\mathbf{dissousT}48} - \mathbf{Fe}_{\mathbf{dissousT}0}$$

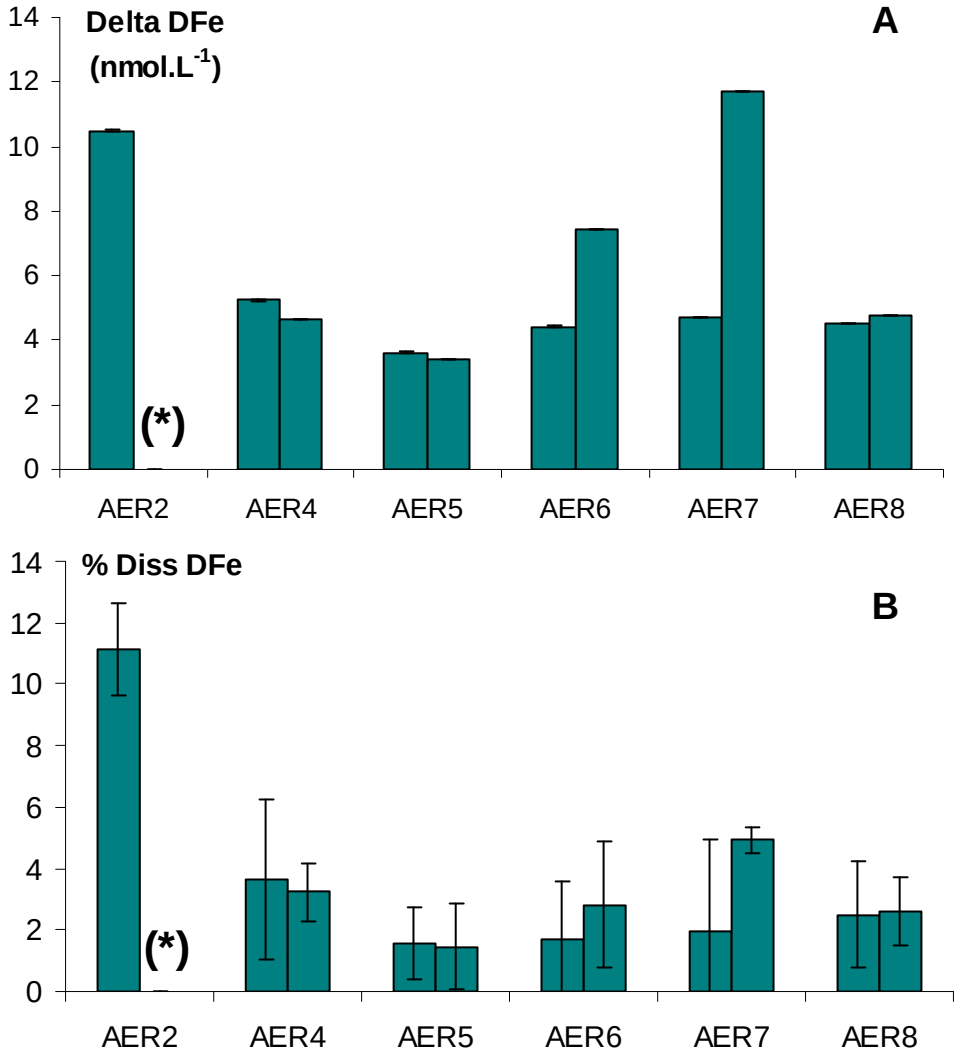


Figure II. 7. (A) Fer dissous d'origine atmosphérique dans les expériences de dissolution à T48h, résultats des expériences en duplicats, et (B) les mêmes données exprimées en pourcentage de dissolution du fer de chaque aérosol (en duplicats). La valeur (*) n'est pas considérée pour les raisons évoquées dans le texte. Les barres d'erreurs correspondent à l'écart-type des valeurs issues des triplicats de mesures réalisées sur chaque échantillon.

Après une incubation de 48 heures, la concentration en fer dissous de l'eau de mer a augmenté dans toutes les bouteilles, de 3 à 10 nM. Le réplicat de AER 2 (*) n'est pas reporté sur ce

graphique car c'est l'unique bouteille dans laquelle la concentration en fer n'a pas augmenté : le delta DFe et le pourcentage de dissolution calculés pour cet échantillon sont donc nuls. Nous n'avons pas d'hypothèse pour expliquer le processus ou la mauvaise manipulation qui a pu conduire à ce résultat contradictoire avec le reste de la série. La qualité des duplicats d'expérience est bonne sauf pour Aero7 (écart type de 5 nM entre les duplicats).

Rapporté à la concentration totale en fer de l'aérosol, le delta DFe permet de calculer le pourcentage de dissolution du fer atmosphérique :

$$\%_{\mathbf{dissFe}} = \frac{\mathbf{DeltaDFe} \times 100}{(\mathbf{Fe})_{\mathbf{totalaérosol}}}$$

Avec $(Fe)_{total\ aérosol}$ = concentration en fer dissous si 100 % du fer de l'aérosol est dissous dans le volume d'eau de l'expérience.

Les pourcentages de dissolution sont compris entre 1.5 et 11 % selon les bouteilles (Figure II. 7 b).

4.2 DISCUSSION DES RESULTATS

L'existence de protocoles variés réduit le nombre de travaux publiés dont les résultats peuvent être comparés aux nôtres. A ce jour, trois études utilisant un protocole semblable à celui présenté ici (filtres aérosols + eau de mer non acidifiée en batch pour des temps d'incubation allant de 1 heure à 7 jours) peuvent être évoquées : Chester et al. (1993) ; Hsu et al. (2005) ; Guieu et al., 2005. Les valeurs exposées dans ces articles (1-6 %, Chester et al., 1993; 0.1-10 % Hsu et al., 2005; 0.6-2 % et al., 2005a) sont comparables à celles trouvées dans le cadre de la présente expérience (1.5 – 11 %). D'autres études réalisées en batch avec de l'eau de mer et des analogues d'aérosols rapportent des pourcentages de dissolution beaucoup plus faibles pour des temps d'incubation similaires (0.05 – 2.2 % pour un temps d'incubation de 7 jours dans Bonnet et Guieu, 2004; <DL - 0.0018 % dans Wagener et al., 2008b).

Dans ces diverses études, la phase liquide étant de même nature (eau de mer), les différences observées peuvent incomber à la phase particulaire utilisée. En effet, les processus atmosphériques auxquels sont soumis les aérosols sont nombreux et complexes (Baker et Croot, sous presse ; Paris et al., 2009), et peuvent influencer les processus de dissolution des éléments qui leur sont associés.

4.2.1 Facteurs atmosphériques

Processus physico-chimiques dans les nuages

Les processus physico-photochimiques complexes intervenant au cours des cycles nuageux influencent la solubilité du fer associé aux aérosols (Spokes et Jickells, 1995 ; Desboeufs et al., 2001). En effet, lors de leur transport dans la haute atmosphère, les particules atmosphériques subissent des incorporations d'acides tels que le HNO_3 et le SO_2. Ces derniers engendrent d'importantes variations du pH des masses d'air (de 3 pour modérément pollué, à 5.5 pour non polluée ; Keene et Savoie, 1998), et se répètent autant de fois que les particules atmosphériques participent à un cycle d'évapo-condensation dans les nuages. Cet environnement particulièrement acide dans lequel les aérosols évoluent, pourrait de fait augmenter la labilité du fer qu'ils contiennent.

Deux des études évoquées plus haut ont été réalisées en batch, avec de l'eau de mer comme phase liquide mais des analogues d'aérosols comme phase solide (Bonnet et Guieu, 2004 ; Wagener et al., 2008b) : les poudres utilisées dans ces 2 études n'ont pas été soumises au transport atmosphérique et n'ont donc pas été exposées aux attaques physico-chimiques mentionnées, à l'inverse des aérosols collectés au cours de la campagne BOUM. Cette différence de « traitement » physico-chimique peut en partie expliquer les solubilités différentes observées.

Origine des aérosols

L'origine des aérosols peut aussi influencer la solubilité du fer (Baker et al., 2006 ; Journet et al., 2008, Paris et al., 2009). Plusieurs études récentes comparant la dissolution des particules crustales et anthropiques ont montré que la solubilité du fer est plus importante dans les particules d'origine anthropique (Bonnet et Guieu, 2004 ; Hsu et al., 2005). Cette différence de solubilité provient entre autres de l'existence de formes physico-chimiques du fer distinctes entre les particules anthropiques et crustales (Desboeufs et al., 2005). L'origine des aérosols collectés pendant la campagne BOUM fait l'objet d'une discussion importante dans l'article de ce chapitre : ces aérosols sont composés d'un mélange de particules d'origine saharienne et anthropiques. Cependant, aucun lien n'a pu être mis en évidence entre le % de fer anthropique de chaque aérosol et la dissolution du fer de ces mêmes échantillons, la fraction anthropique du fer variant peu d'un échantillon à un autre (Tableau II. 1).

Concentration particulaire des aérosols

Les expériences de laboratoire menées par Bonnet et Guieu (2004) montrent que la dissolution du fer atmosphérique est inversement proportionnelle à la quantité de particules atmosphériques introduites dans l'eau. Une telle relation n'a pu être mise en évidence dans le cadre de la présente expérience du fait de la très faible variabilité de la masse insoluble des aérosols collectés pendant la campagne BOUM. Baker et Jickells (2006) approfondissent cette hypothèse et montrent plus précisément que la solubilité du fer atmosphérique est inversement proportionnelle à la concentration en particules minérales introduites. La faible variabilité des caractéristiques physico-chimiques des aérosols utilisés ne permet pas d'établir de loi de dissolution mais seulement de dégager une tendance conforme aux résultats de Baker et Jickells (2006, Figure II. 8 a) : la Figure II. 8 b indique que la dissolution du fer est inversement proportionnelle à la concentration d'aérosols introduits. A noter, que les pourcentages de dissolution obtenus pour cette étude sont très comparables à ceux obtenus en Atlantique tropical (hémisphères nord et sud ; Baker et Jickells, 2006).

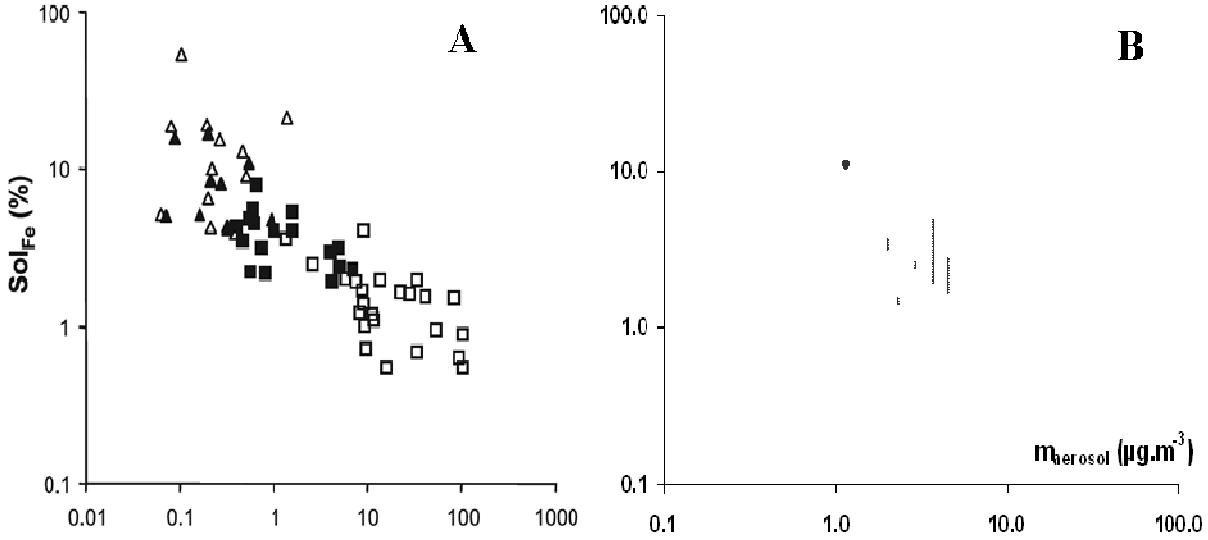


Figure II. 8. Solubilité du fer (%) vs masse insoluble des aérosols (µg.m^{-3}) introduits, en échelle log-log pour A). Baker et Jickells, 2006 et B). cette étude. Dans cette étude, des duplicats d'expérience ont réalisés sauf pour AER 2 (figuré = point).

Une autre relation de même type peut être mise en évidence entre le % de dissolution du fer atmosphérique et la concentration en fer atmosphérique total, introduit par le biais des aérosols (Figure II. 9). Cette relation vient confirmer les résultats obtenus dans Guieu et al.,

2005 qui attribue un % de dissolution de 2 % pour une concentration en fer total égale à ~350 nM (~19 µg.L^{-1}).

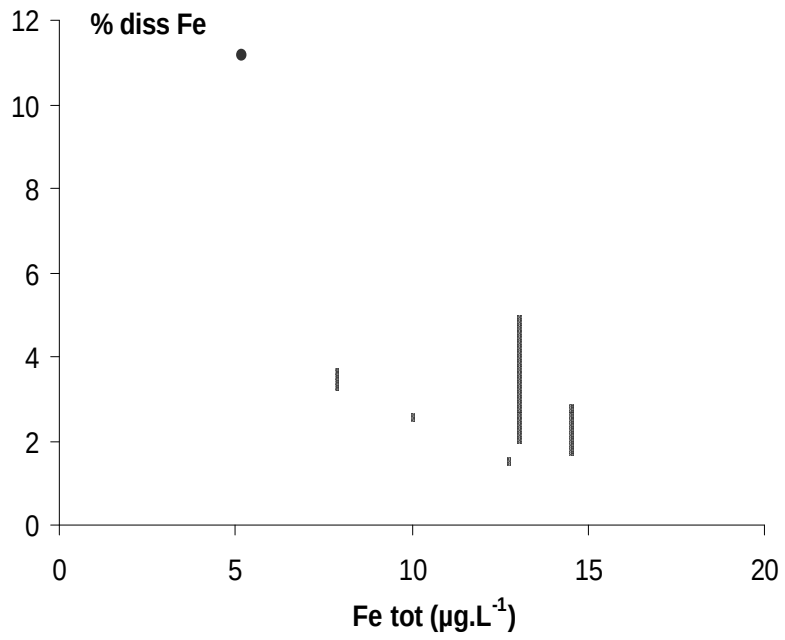


Figure II. 9. Dissolution du fer atmosphérique en fonction de la quantité de fer introduit (cette étude, résultats de duplicats d'expérience, sauf pour l'échantillon AERO2 (figuré = point).

Taille des aérosols

La taille des aérosols pourrait aussi conditionner la solubilité du fer atmosphérique du fait de la variation du rapport surface sur volume variable (Baker et Jickells, 2006). Aucune donnée de taille n'est disponible pour les aérosols prélevés au cours de la campagne BOUM : aucun lien n'a donc pu être établit entre taille des particules atmosphériques et solubilité du fer.

En plus de ces facteurs atmosphériques, d'autres facteurs liés à la qualité biogéochimique des eaux dans laquelle se fait l'apport atmosphérique semblent exercer un contrôle quant à la solubilité du fer atmosphérique dans l'eau de mer.

4.2.2 Facteurs océaniques – Ligands organiques

Naturellement, l'ion ferrique en milieu marin a tendance à s'adsorber sur les particules et/ou à précipiter sous forme d'hydroxydes et d'oxydes de fer. La présence de ligands organiques présentant une très forte affinité pour le fer permet de le maintenir en solution (disponible), en se complexant avec lui. C'est ainsi que plus de 99 % du fer dissous dans l'eau de mer se

trouve sous forme complexée à des ligands organiques Fe (III) – L (Rue et Bruland, 1995 ; Hunter et Boyd, 2007). Ces ligands organiques sont produits par des bactéries (Reid et al., 1993) sous forme de molécules à forte affinité pour le fer (sidérophores). Des études récentes proposent que d'autres molécules, appartenant au réservoir de matière organique dissoute, peuvent potentiellement être complexées au fer (Hiemstra et van Riemsdijk, 2006) et influencer sa dissolution. Les ligands organiques sont donc un composant du réservoir de matière organique dissoute (DOM) dont le contenu est directement lié à l'activité biologique. Dans notre étude, aucune mesure de ligands n'a été réalisée au cours de ces expériences.

Wagener et al. (2008b) observent, au cours d'une série temporelle d'une année en un site donné, que les concentrations en DOC pourraient constituer un bon proxy du contenu en ligands organiques de l'eau de mer : le pourcentage de dissolution du fer atmosphérique est à la fois proportionnel à la concentration en ligands du fer et à la concentration en DOC de l'eau de mer. L'étude conduite par Wagener et al. (2008b) fait intervenir des eaux de mer 'biogéochimiquement' variables, prélevées au même site mais à des saisons différentes et ayant des concentrations en DOC hautement variables (40-80 µM). Les eaux de surface échantillonnées pendant la campagne BOUM se caractérisent au contraire par une faible variabilité de la concentration en DOC d'une station à une autre (66-79 µM). Si cette faible variabilité des concentrations en DOC ne permet pas d'établir une loi robuste pour la présente étude, il existe néanmoins avec ce jeu de données restreint, une relation (r^2 = 0.84) entre pourcentage de fer atmosphérique dissous et concentration en DOC de l'eau de mer (Figure II. 10 b), en bon accord avec les hypothèses de Wagener et al. (2008b, Figure II. 10 a).

Il est intéressant de noter qu'il existe une grande différence entre la pente obtenue dans notre étude (0.68) et celle de Wagener et al. (0.002). La différence de nature et de concentration de la phase particulaire utilisée (crustal pure dans Wagener et al., et aérosol de type mixte dans la présente étude) pourrait être à l'origine de cette différence. En effet, Wagener et al., ont utilisé des analogues d'aérosols sahariens n'ayant pas subi de protocole de simulation de transport atmosphérique, avec une concentration finale de particules de 5 $mg.l^{-1}$ (contre 0.1-0.3 mg l^{-1} dans cette étude), ayant conduit à des % de dissolution extrêmement faibles. Si elle existe, la relation entre contenu en DOC et % de dissolution du fer ne peut être universelle car elle dépend de la nature physico-chimique des particules atmosphériques qui se déposent à la surface de l'eau.

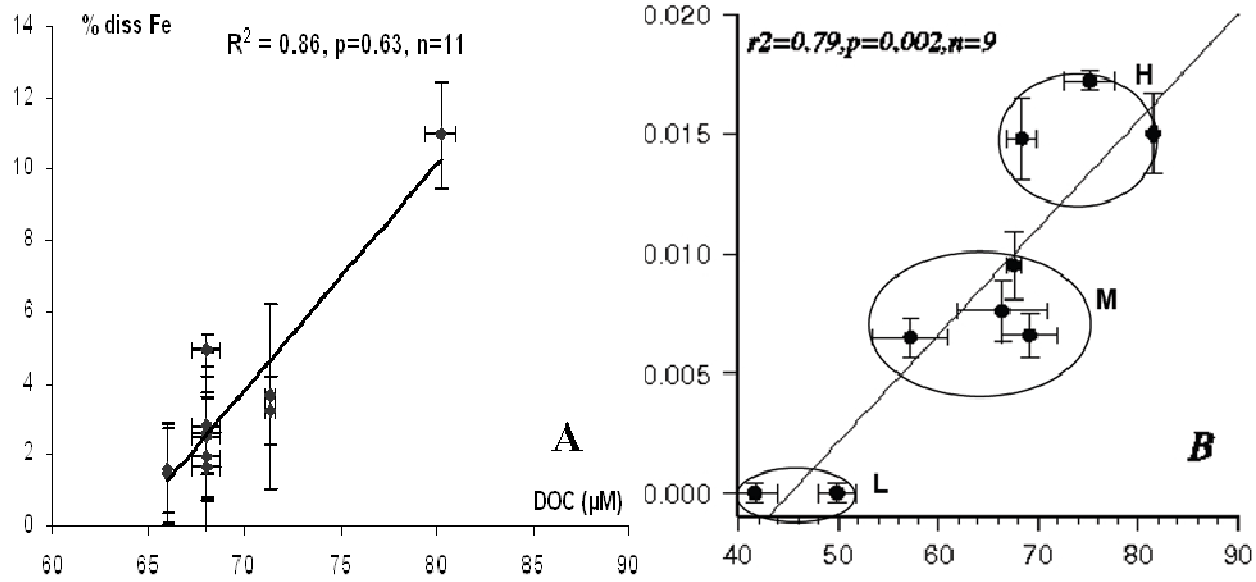


Figure II. 10. Dissolution du fer atmosphérique (%) vs concentration en DOC (µM) de l'eau de mer (A) pour cette étude – avec des filtres aérosols, (B) dans Wagener et al., 2008b – avec un analogue d'aérosols. A noter le facteur 1000 qui existe entre les % de dissolution du fer des deux études (axe des ordonnées).

Malgré la faible variabilité des caractéristiques des aérosols collectés *in situ* et de la concentration en DOC de l'eau de mer échantillonnée aux différentes stations, les résultats de cette étude vont dans le sens d'autres travaux publiés : la solubilité du fer serait inversement proportionnelle à la concentration en particules (Baker et Jickells, 2006) et en fer total (Guieu et al., 2005) des aérosols introduits, et proportionnelle à la concentration de DOC de l'eau de mer (Wagener et al., 2008b).

Ainsi, ces conclusions viennent renforcer certains résultats issus d'études réalisées pour d'autres saisons en Méditerranée ou d'autres environnements et qui tentent d'établir un ensemble de relations concernant la dissolution du fer, dans lesquelles doivent intervenir la quantité et la qualité des aérosols. Cette étape de paramétrisation de la dissolution du fer atmosphérique dans l'eau de mer est particulièrement importante en vue d'être intégrée dans la modélisation des cycles biogéochimiques marins.

5 LONGITUDINAL VARIABILITY OF THE BIOGEOCHEMICAL ROLE OF AEROSOLS IN THE MEDITERRANEAN

5.1 Résumé en français

La Méditerranée est une mer semi-fermée qui se caratérise par une forte stratification thermique en période estivale, pendant laquelle l'atmosphère constitue la source principale d'éléments nutritifs nouveaux à la couche mélangée de surface. Un échantillonnage d'aérosols ainsi que des expériences en microcosmes, réalisées pendant la campagne trans-méditerranéenne BOUM (Juin-Juillet 2008), ont montré que la composition de l'atmosphère méditerranéenne était stable sur ~28 ° en longitude et résultait d'un mélange de particules sahariennes en proportions variables et modestes et anthropiques en proportion constante. Cette composition, stable pendant un mois tout du long du transect, a permit de définir le « bruit de fond » atmosphérique, caractéristique de la période estivale en l'absence d'évènements majeurs tels que les feux ou évènements sahariens.

Après ensemencement avec des aérosols collectés à bord et des analogues de particules sahariennes, la production primaire a augmenté de façon significative à toutes les stations échantillonnées, indiquant que les deux types d'ajouts ont comblé les limitations nutritives. Une solubilité plus importante des éléments nutritifs associés aux aérosols mixtes est probablement à l'origine d'un potentiel fertilisant similaire des particules sahariennes et des aérosols, et ce malgré une différence de masse importante entre les deux ajouts. Bien que les ajouts de particules atmosphériques aient stimulé l'activité diazotrophe aux stations ouest et centrale, celle-ci reste très faible (~ 0.2 nmol $N.l^{-1}.j^{-1}$).

5.2 Article

Longitudinal variability of the biogeochemical role of Mediterranean aerosols

E. Ternon[1], C. Guieu[1], C. Ridame[2], S. L'Helguen[3], P.Catala[4]

[1] *Laboratoire d'Océanographie de Villefranche-sur-mer, CNRS-UPMC, INSU, France*

[2] *LOCEAN, Université Pierre et Marie Curie, Paris, FRANCE*

[3] *Laboratoire de chimie marine, UPR 9042 CNRS Roscoff et université de Bretagne occidentale, place Nicolas-Copernic, Technopôle Brest-Iroise, 29280 Plouzané, FRANCE*

[4] *Observatoire Oceanologique, Universite Pierre et Marie Curie, Institut des Sciences de l'Univers, CNRS URA2071, F-66651 Banyuls-sur-Mer, France*

Keywords: Mediterranean Sea, aerosols, nitrogen fixation, primary production, atmospheric fertilisation, oligotrophic gradient.

1. Abstract

The Mediterranean Sea is a semi-enclosed basin characterized by a strong thermal stratification during summer during which the atmosphere is the main source of new nutrients to the nutrient-depleted surface layer. From aerosol sampling and microcosm experiments performed during the TransMed BOUM cruise (June – July 2008) we showed that the Mediterranean atmosphere composition was homogeneous over ~28° of longitude and was a mixture with a constant proportion of anthropogenic contribution and a variable but modest contribution of crustal aerosols. This quite stable composition over a one month period and a long transect allowed to define the Mediterranean atmospheric "background" characteristic of the summer season in the absence of major Saharan event and fires. Primary production significantly increased at all tested stations after enrichment with aerosols collected on-board and with a Saharan dust analog, indicating that both additions relieved on-going (co)-limitations. The probable higher solubility of nutrients of mixed aerosols could be responsible for the similar fertilizing potential observed for both addition types, despite the different total concentrations of nutrients and particulate mass characterizing both. Although aerosol and dust addition significantly increased the N_2 fixation rates at the western and central stations, diazotrophic activity remained very low (~ 0.2 nmol $N.l^{-1}.d^{-1}$).

Acknowledgments

The work presented here is part of the doctoral dissertation of E.T. (grant of the French Ministère de l'Education Nationale, de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche) and was supported by the French program LEFE-CYBER and the European program SESAME. We warmly thank N. Leblond for her help at sea. We also thank the captain and crew of the R/V Atalante for their work at sea. The authors thank E.Bosc, M.Pujo-Pay and K.Leblanc for providing respectively ocean color data, nutrients concentrations and pigment data. The authors thank E. Pulido-Villena for her helpful comments on the article.

2. Introduction

The Mediterranean Sea is a small Low Nutrient Low Chlorophyll (LNLC) ocean. During summer, as the Mediterranean Sea is characterized by a strong stratification and a sharp thermocline (~10 – 20 m deep; D'Ortenzio et al., 2005), the vertical diffusion of nutrients from below is extremely reduced and the surface mixed layer (SML) is severely nutrient depleted (Moutin et al., 2002; Pulido-Villena et al., 2010). During this period, the Mediterranean oligotrophy exhibits a longitudinal eastward gradient (Moutin and Raimbault, 2002; Bosc et al., 2004) reaching its highest level in the Eastern Mediterranean. The main external source of new nutrients to the SML at that period is the atmosphere which provides both natural (Saharan dust) and anthropogenic aerosols. Although recent satellite measurements suggest that natural Saharan deposition does not play a significant role in the sustainment of the phytoplanktonic dynamics in the Mediterranean Sea (Volpe et al., 2009), experimental evidence of fertilization by atmosphere has been shown. In vitro experiments have shown significant responses to atmospheric deposition of both heterotrophic (see for ex Pulido-Villena et al., 2008) and autotrophic communities (Klein et al., 1997; Bonnet et al., 2005; Eker-Develi et al., 2006). Indeed, atmospheric deposition provides macronutrients as phosphorus (Bergametti et al., 1992; Migon and Sandroni, 1999; Ridame and Guieu, 2002; Markaki et al., 2003) and nitrogen (Loÿe-Pilot et al., 1990; Herut et al., 1999; Kouvarakis et al., 2001; Bonnet et al., 2005; Markaki et al., in press) as well as micronutrients, i.e iron (Bonnet and Guieu, 2006, Theodosi et al., in press) to the SML in the Mediterranean Sea and may then relieve nutrient limitation of both bacterioplankton and phytoplankton encountered during the stratification period (Thingstad et al. 1998).

In this context, the aim of the present study was to investigate the role of atmospheric deposition on the biological activity in the SML during summer, according to the longitudinal gradient of oligotrophy. In particular, we investigated (1) the aerosol composition (P, Fe, Al) and its longitudinal variability, (2) the potential fertilizing effect of new nutrients from

aerosols on biomass and production of autotrophic communities (including diazotrophs), (3) the effect of the mixing of air masses on the fertilizing potential of atmospheric particles, by comparing both aerosol and analog of Saharan dust additions.

3. Material and Methods

The present study was performed during the trans-Mediterranean BOUM (Biogeochemistry of Oligotrophic to Ultra-Oligotrophic Mediterranean, http://www.com.univ-mrs.fr/BOUM/) campaign (18 June – 19 July 2008) which main goal was to improve the Mediterranean ecosystem functioning knowledge, following three main themes: (i) Longitudinal description of the biogeochemistry and the biological diversity, (ii) Production and organic matter fate in contrasted oligotrophic environments and, (iii) Biogeochemical fluxes and trophic web representations as a function of the intensity of the oligotrophy.

3.1 Sampling

All manipulation took place under laminar flow bench inside a clean container and all material was acid-cleaned following trace-metal protocols prior utilization.

Aerosol sampling. Aerosol samples were continuously collected during the BOUM cruise using a device adapted to clean sampling on board of the R/V Atalante (see description in Wagener et al., 2008). Aerosols filters were acid-cleaned with a 2% solution of supra-pure hydrochloric acid (Merck Suprapur grade) and thoroughly rinsed with ultra pure water. Filters were dried under a laminar flow bench and stored in acid-cleaned Petri dishes, in the dark. For each sampling, aerosols were collected simultaneously on four separate 47 mm diameter filters, (0.45 µm porosity polycarbonate membrane) at about $1m^3.h^{-1}$ pumping rate. The total amount of air pumped on each membrane was recorded using volumetric counters. A total of 9 x 4 samples were collected and labelled from Aero 2 to Aero 10 (from the Eastern to the Western Mediterranean, Figure 1). After sampling, one of the 4 collected filters was stored in the dark at ambient temperature (~25 °C) in its Petri dish for further chemical analysis (total concentrations of Al, Fe and P), in the laboratory. Two others filters were devoted to the microcosm experiments that took place on board.

Seawater sampling. Surface seawater was sampled at 4 stations (A, B, C and 17, Figure 1) at 8 m depth (above the base of the surface mixed layer), using a trace-metal clean protocol described in Bonnet and Guieu (2006) allowing to directly pump the seawater inside the clean container. Non-filtered seawater was collected into acid-washed 4.5 L polycarbonate bottles at

stations A, B, C and 17 to perform the microcosm experiments. In addition, filtered seawater (< 0.2 µm – Sartobran cartridge filters) was collected for measurements of initial dissolved iron (DFe) concentration. Samples were acidified to pH 2 (Ultrapur – Merck HCL – 30%) and stored in the dark at 4°C. Non-filtered seawater also was collected for measurements of initial abundances of autotrophic organisms (cyanobacteria, nano- and pico-eukaryotes) and heterotrophic bacteria (ABA). Samples were preserved with 2% formaldehyde according to Trousselier et al., (1995).

3.2 Fertilization experiment

Non-filtered seawater (4.5 L) was immediately amended with two types of aerosols: a whole aerosol filter (Aero 3, 2, 4 and 5, see Figure 1) and a Saharan dust analog (1 $mg.L^{-1}$). Saharan dust used resulted from a physical and chemical treatment in order to have the most representative fine fraction (<20 µm) of Saharan aerosols that have been transported over the Mediterranean Sea (see complete description of the protocol in Guieu et al., submitted). Chemical composition of that Saharan dust analog was: 2.31 % of Fe, 1.15 % of nitrogen and 0.05 % of phosphorus (Guieu et al., submitted). Each treatment (+dust and +aerosol) was performed in duplicate. For each experiment, two unamended bottles were kept as a control. The bottles were capped with septum caps to avoid the presence of air bubbles inside the bottle and sealed with polyvinyl chloride tape. All the bottles were incubated during 48 hours in an on-deck incubator at appropriated irradiance (~50% ambient light level representing the light intensity encountered at 8 m). A running seawater system continuously supplied water from the sea surface to maintain a constant temperature. After 24 hours, 2.5 mL of $H^{13}CO_3^-$ and 5 mL of $^{15}N_2$ gas (99%, EURISOTOP) were added in each bottle for primary production and N_2 fixation determinations (dual $^{13}C/^{15}N_2$ label technique). Bottles were incubated for another 24 hours in the on-deck incubators.

At the end of the experiment, aliquots were taken from all the experimental bottles in order to measure (i) autotrophic organisms and heterotrophic bacterial abundance, and (ii) primary production and N_2 fixation rate.

3.3 Sample treatment and chemical analysis

Acid digestion of aerosol filters. Acid digestion of aerosol samples as well as on three reagent blanks, three filters blanks and two certified reference material (GBW07313: marine sediment from National Research Centre for Certified Reference Materials of China), was performed in the laboratory according protocol described by Journel, (1998).

Aerosol metal analysis. Particulate aluminium and iron were analyzed by ICP-AES Jobin Yvon Horiba (JYH Ultima C) by H. Miche at the CEREGE laboratory, on the acid-digested samples. The detection limit of the apparatus (15 ppb for aluminium and 5 ppb for iron) was well below the lowest concentration of the digested aliquot. Reagents blanks and filters blanks were under the detection limit for both aluminium (Al), and iron (Fe). Reference material recovery was 105-115 % for aluminium and 98-103 % for iron.

Aerosol phosphorus analysis. Phosphorus (P) was analysed in the laboratory from diluted (1/10) acid-digested samples by spectrophotometry (Murphy and Riley, 1962; Zhang and Chi, 2002) using a long waveguide capillary cell (LWCC) of 2-meters long, following the same protocol and analytical parameters as Pulido-Villena et al. (2010). Detection limit, defined as three times the standard deviation of 4 measurements of the reagent blanks, was 2.7 $nmol.L^{-1}$. Digestion reagent blanks and filters blanks values were respectively 15 ± 2 $nmol.L^{-1}$ (n = 3) and 2.0 ± 0.2 nmol $P.filter^{-1}$ (n = 3). Considering 3 times the standard deviation of the filter blanks and an averaged air volume of 45 m^3, these numbers lead to an "aerosol P detection limit" of 12 $pmol.m^{-3}$.

Dissolved iron concentration. 60 mL samples for DFe were filtered on 0.2 µm porosity polycarbonate membrane and analysed by flow injection with online pre concentration and chimiluminescence detection (FIA – CL) following the same protocol, analytical parameters and instrument as Bonnet and Guieu (2006) (in the present study, detection limit (DL) = 12 ± 2 pM and average of 4 measurements of the reagent blanks = 35 ± 8 pM).

ABA: Autotrophic eukaryotes (pico and nano), cyanobacteria (Synechoccocus and Prochloroccocus), and heterotrophic bacteria abundances. ABA were measured at the LOBB by flow cytometry with a FACSCalibur (BD) as described in Obernosterer et al., (2005) and Trousselier et al., (1995). The maximal organism size detected by the apparatus is ~20 µm (nano-eukaryotes). Due to a sampling problem, no abundance data are available at station C.

Primary production and N_2 fixation rates. Seawater (4.2 L) was filtered onto pre-combusted 25mm GF/F filters, and stored at -20°C until analysis. Concentrations of N and C in particulate matter as well as ^{15}N-enrichment in PON and ^{13}C-enrichments in POC were quantified with a mass spectrometer (Delta plus, ThermoFisher Scientific, Bremen, Germany) coupled with a C/N analyzer (Flash EA, ThermoFisher Scientific) via a type III-interface. Standard deviation (SD) was 0.004 and 0.009 µmol L^{-1} for PON and POC, respectively, and

0.0001 atom% and 0.0002 atom% for ^{15}N and ^{13}C enrichments respectively. N_2 fixation rates were calculated by isotope mass balanced as described by Montoya et al. (1996), in parallel with primary production.

Statistical treatment. For the microcosm experiments, numbers obtained for each parameter in the different treatments (control, +aerosol, +dust) were compared using a one-way ANOVA and a Fisher LSD means comparison test (α=0.05).

3.4 Other data used

Air mass back trajectories. Back trajectories are usually used as an approach to determine the origin of air masses carrying the sampled aerosol. In this study, the HYSPLIT (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated trajectory from the NOAA Air Resource Laboratory) model was used (http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php) with reanalysed archive meteorological data (GDAS). Back-trajectory were calculated (1) every day with a finishing point at the ship position at 12h UT and (2) at three altitudes (10, 500 and 1000 m) with a starting time beginning up to 120 hours before the time at the finishing point. The trajectory at 10 m was representative of the vessel mast height where sampling was performed.

4. Results

4.1 Aerosols concentration

In the Mediterranean environment, the aerosol insoluble mass being mainly due to lithogenic material from Saharan origin (Loÿe-Pilot and Martin, 1996), it was thus estimated using aluminium as a lithogenic tracer. Aerosol insoluble mass was estimated considering that the Saharan aerosols contain, on average, 7.1 % aluminium (Guieu et al., 2002a). During the campaign, sampled aerosols exhibited little variations either in their insoluble mass (0.69-4.53 $\mu g.m^{-3}$) or in their total Fe (40-180 $ng.m^{-3}$), Al (50-320 $ng.m^{-3}$) and P (3-16 $ng.m^{-3}$) concentrations (Table 1), contrary to the observations made during the PROSOPE Mediterranean cruise (Guieu et al., 2002b), during which a medium-intensity Saharan event was encountered with Al and Fe concentrations ranging between 140-1940 ng.m-3 and 130-1070 ng.m-3 respectively. (Fe/Al) and (P/Al) ratios respectively ranged between 0.56-0.80 and 0.03-0.16 and were consistent for iron with results reported for similar areas during the PROSOPE cruise ((Fe/Al) = 0.4-1.5; Guieu et al., 2002b). An estimation of the enrichment factor relative to Al (see calculation in the Table 1 caption) showed that aerosol phosphorus was enriched relatively to the crustal reference, in all samples, by a factor 2 to 13 (Table 1).

4.2 Initial features at 8-meters depth

The upper surface mixed layer (SML) remained strongly stratified during the whole cruise (~ 10 meters depth), typical of summer conditions (see D'Ortenzio et al., 2005). Over the whole transect, nitrate and nitrite concentrations in this surface mixed layer were below the detection limit (< 30 nM) and phosphate concentrations were most of the time below the detection limit (< 20 nM) (Pujo-Pay, pers.com.). At sampled stations, dissolved iron concentrations were relatively high, ranging from 1.2 to 2.9 nmol.L^{-1}, and chlorophyll-a concentration ranged from 0.03 µg.L^{-1} at station C to 0.08 µg.L^{-1} at station 17 (Leblanc, pers.com.).

Initial conditions for primary production, N_2 fixation, bacterial abundance and autotrophic prokaryotic and eukaryotic abundances are presented for all stations on Figure 2. Mean primary production was low from 0.70 to 2.81 mg C.m^{-3}.d^{-1} (figure 2-a). Decreasing primary production from station A to station C confirmed the eastward gradient of oligotrophy usually observed at that period (Bosc et al., 2004). Consistently, abundance of small phototrophic organisms such as *Synechococcus*, well adapted to nutrient depleted environments, increased toward the eastern Mediterranean (Figure 2-c) whereas bigger cells less adapted to oligotrophic conditions (see autotrophic pico and nano eukaryotes abundance, figure 2-d) decreased toward the eastern Mediterranean. No *Prochlorococcus* were detected at that sampling depth (8 m) at any station, consistently with Marty et al., (2008) findings (presence below the mixed layer until 90 m deep). Heterotrophic bacterial abundance decreased with increasing oligotrophy (Figure 2 e). Initial N_2 fixation rates were low at the 4 stations (from 0.08 to 0.16 nmol N. L^{-1}.d^{-1}, figure 2-b) and did not allow to depict any trend along the BOUM tested stations. Station 17 appears to be less oligotrophic than the three others with the highest primary production (2.81 mgC.m^{-3}.d^{-1}), N_2 fixation (0.16 nmol N.L^{-1}.d^{-1}), bacterial abundance (3.8 x 10^5 cell.mL^{-1}), *Synechococcus* abundance (5496 cell.mL^{-1}) and autotrophic eukaryotes (357 cell.mL^{-1}).

4.3 Biological response to aerosol addition

4.3.1 Evolution of fluxes.

48h after enrichment, primary production was shown to significantly increase at all stations (Figure 3a, Table 2) in bottles amended by both aerosols (from 95 to 145 %) and dust (from 80 to 135 %). The highest increase was noticed at station 17 with 135 to 145 % for respectively dust and aerosol addition. Despite significant increase after dust and aerosol

addition, primary production after additions (1.3-6.9 mg $C.m^{-3}.d^{-1}$ depending on the experiments) remained typical of oligotrophic environments.

N_2 fixation was shown to significantly increase (Table 2) at station A in bottles amended by both aerosol (+ 157 %) and dust (+ 164 %) and also at station B in bottles amended by aerosols (+ 151%). At the other stations, no significant increase of N_2 fixation was measured after enrichment (Figure 3.b). Despite the significant increase at stations A and B, N_2 fixation rates remained low (about 0.2 nmol $N.L^{-1}.d^{-1}$) after additions.

4.3.2 Evolution of abundances.

Synechococcus abundance was shown to significantly increase only at station A (Figure 3.c, Table 2), in bottles amended by both aerosols (+ 150%) and dust (+ 124%). Although the highest increase was recorded at station 17 (+ 193 % for aerosol addition), statistical test showed that this increase was either not significant in dust or aerosol treatment, probably because of variability between duplicates. No significant increase was found at station B.

Pico- and nanoeukaryote abundance was shown to significantly increase only at station A, in bottles amended by both aerosols and dust (Figure 3.d). No significant increase of the bacterial abundance was measured at either station (Figure 3 e) which is consistent with other studies based on dust addition (Ridame, 2001; Bonnet et al., 2005; Herut et al., 2005). However, those authors clearly showed a stimulation of bacterial production but this parameter was not measured in the present study.

5. Discussion

5.1 Stability of the Mediterranean Aerosol characteristics during 2008 summer

Phosphorus concentrations were very consistent with values reported for samples collected at coastal sites of Mediterranean islands (5-14 ng.m-3 in Corsica, Bergametti et al., 1992 and ~ 4-25 ng.m-3 in Crete, Markaki et al., 2003) and much lower than concentrations reported for coastal populated area (70-85 ng.m-3 in French Riviera, Migon et al., 2001). (P/Al) ratio was mostly consistent with results reported for coastal area in Corsica: from 0.03 (crustal source) to 0.07 (anthropogenic source) in Bergametti et al., (1992). EF_P observed in all samples (2 to 13, Table 1) was consistent with values reported for open sea Mediterranean Sea (1-18, Carbo et al., 2005, CYCLOPS cruise) and coastal area in Corsica Island (2-9, Bergametti, 1989), but slightly above the values reported in regions where aerosols are directly influenced by Saharan dust, such as the tropical Atlantic (~1 according to Baker and Jickells, 2006). Taking

into account that recycled P from marine sources is negligible (< 2%, Bergametti et al., 1992) and that no biomass fires, important source of P (Mahowald et al., 2008; Baker et al., 2006b), occurred at that time in the surrounding Mediterranean area, the P enrichment relative to Al observed in all samples is expected to be from anthropogenic origin (from incinerators, fertilizers, chemicals, detergents and pesticides). According to the P/Al obtained on the BOUM aerosols, 2 groups of samples can be identified: group 1 with P/Al = ~0.03-0.04 and group 2 with P/Al = 0.11).

The homogeneous (P/Al) of group 1 indicates that anthropogenic contribution (58-67 % calculated in table 1) to the total aerosol P is stable during most of the campaign over ~28 ° of longitude, with a variable proportion of crustal contribution. From figure 5a, one can see that air-mass trajectories during the whole cruise originated mainly from Western and Eastern Europe with only one short event with a 1000 m trajectory coming from Tunisa / East Algeria. This corresponded to a very short rain event that was observed on board but we expect that only a very small fraction could have contributed to the composition of AERO 7 and 8. Indeed, our sampling device is designed to sample aerosols, the filter-holders are facing the ground and in this configuration, only particles can be sampled, not rain drops.

Phosphorus in samples from group 2 (Aero 2, 9 and 10) had a stable and low Al content and higher and variable anthropogenic contribution ((P/Al) from 0.05 to 0.16, Figure 4). (P/Al) ratios found for (i) Aero2 was similar to the anthropogenic (P/Al) ratio = 0.07 defined by Bergametti et al. (1992), and (ii) Aero 9 and 10 were similar to the lowest (P/Al) ratios (~0.10-0.20) reported in a coastal area submitted to anthropogenic inputs by Migon et al., (2001). P in samples from group 2 had the highest enrichment factors (4 to 13) with an anthropogenic contribution to total aerosol P of up to 93 % (Aero10, Table 1), typical from coastal regions (90-98 % in Migon et al., 2001). Aero 9 and 10 were collected close to the coast in the north-western Mediterranean (Figure 1), and were potentially the most influenced by European air masses (Figure 5a).

BOUM samples were representative of the Mediterranean atmospheric background, formed by a homogeneous air mass at least over the eastern, the central and the south-western part of the Mediterranean open sea. According to phosphorus data, most of the transect was characterized by a low but variable contribution of crustal origin and a stable anthropogenic contribution, even in the absence of direct Saharan dry event.

5.2 Significant response of the primary production to addition experiments

After addition, primary production significantly increased at all stations up to 1.27 to 6.88 mg $C.m^{-3}.d^{-1}$ (according to the station, Figure 3a), but remained typical of oligotrophic environments (2.31 mg $C.m^{-3}.d^{-1}$ at ALOHA; from Karl et al., 1996). The induced primary production was consistent with values encountered for *in situ* measurements in summer in the Mediterranean (2-9.2 mg $C.m^{-3}.d^{-1}$ over the whole Mediterranean, May-June 1996; Moutin and Raimbault (2002)). Both + dust and +aerosol additions would have provided enough bio-available nutrients, in particular nitrogen (N), phosphorus (P) and iron (Fe), to enhance biological activity. The bio-available fraction of elements carried by both aerosols collected on board and Saharan dust analog can be estimated following two ways: (1) from the uptake by primary producers or (2) from dissolution percentages estimated by other studies.

(1) From uptake

Increase in primary production after dust and aerosol additions ranged between 0.55 to 3.65 mg $C.m^{-3}.d^{-1}$ and 0.75 to 4.36 mg $C.m^{-3}.d^{-1}$ respectively. Assuming a Redfield ratio C: N: P = 106: 16: 1, the required phosphorus and nitrogen for the induced new carbon can be roughly estimated. It is important to note that these estimations are for a new primary production induced between 24h and 48h. Very recent mesocosm experiments testing biological response to the same Saharan dust analog, showed that primary production was highly stimulated after 24 hours incubation (DUNE experiment, Ridame et al., in prep.), indicating a noticeable nutrient consumption between 0 and 24h. Nutrients requirements estimations given here would thus correspond to a minimal need as they do not take into account the 0-24h consumption.

P-needs would have ranged from 0.4 to 1.3 nmol P $.L^{-1}$ at stations (C <B< A), and 3 nmol P $.L^{-1}$ at station 17. Total P inputs in dust and aerosols being respectively 16 and 0.6-3.7 nmol P $.L^{-1}$ (Table 3), the bio-available fraction would represent 2.5 to 18.8 % of total P in Saharan dust analog and 66 to 216 % of total P in aerosols collected on board.

N-needs would have ranged from 7 to 21 nmol N $.L^{-1}$ at stations (C <B< A), and ~48-50 nmol N $.L^{-1}$ at station 17. Total N inputs in dust being ~820 nmol N $.L^{-1}$ (Table 3), the bio-available fraction would represent 0.8 to 6 % of total N in Saharan dust.

(2) From dissolution

Dissolution percentages of P and N were defined in other studies for both Saharan dust analog (35 % for phosphorus with a similar particulate concentration, Pulido-Villena et al., 2008;

~100% for nitrogen in Dekaezemacker, 2009) and aerosols (45% for P in atmospheric particles derived from European air masses, Herut et al., (1999)). . Total N was not measured in aerosols, precluding any estimation of bioavailable DIN from on board sampled aerosols. However, DIN measurements in aerosols, performed in the Cretan Island (Finokalia) by Markaki et al. (2003), showed that the DIN brought by aerosols influenced by anthropogenic air masses (N/NE sector), would lead to an input of 0.8 – 1.1 µmol $N.L^{-1}$, when adding a whole aerosol filter to 4.5 L of seawater, as performed in our experiments. Respectively applied to the different atmospheric additions, these percentages of dissolution would lead to an input of bioavailable P of 6 nM in the dust treatment and of 0.5 (AERO 2, 3 and 4) to 1.2 (AERO5) nmol $P.L^{-1}$ in the aerosols treatment. In the same way, Saharan dust fertilization would lead to an input of bioavailable nitrogen of 0.8 µmol $N.L^{-1}$ (see Table 3).

It is noteworthy that for both P and N, the estimated uptake by primary producers after Saharan dust addition is lower than the estimated dissolvable fractions from Saharan dust. This could be explained by: (i) the actual bio-available fraction is lower that the total soluble nutrients or (ii) a rapid and strong nutrient consumption, in particular P, by the bacterial community as already observed after dust additions (Pulido-Villena, 2009) and (iii) a significant nutrient consumption during the first 24h-incubation.

P inputs estimated from aerosol dissolution could not explain on their own, unless at station C, the P-uptake (deduced from PP measured and theoretical Redfield ratio) by the primary producers measured after incubation. It is important to mention that only inorganic forms of nutrients were considered here, other pool such as organic forms been not taken into account. Furthermore, calculations of P-uptake performed in this study are based on Redfield ratio, probably not adapted to the Mediterranean environment, leading to un-avoiding bias. At last, the dissolution percentage used to estimate the soluble P in aerosols could have been underestimated: Bergametti et al., (1992) found that phosphorus in anthropogenically derived rains in Corsica was 40-100 % under dissolved form.

Although, it was shown that biological activity during the spring bloom can decrease surface waters DFe content to very low concentrations, to the point where subsequent algal growth is Fe limited, in summer, atmospheric Fe accumulates in the surface mixed layer and high concentrations have been reported (Sarthou and Jeandel, 2001; Bonnet and Guieu, 2006; Theodesi et al., in press). High DFe pool in the surface mixed layer over the whole cruise, increased by both aerosol/dust additions, would have prevented autotrophic activity from any

iron limitation in the present experiments (Ridame et al., 2009). However, it could still limit biological processes such as N_2 fixation (Mills et al., 2004), diazotrophic organisms having high iron requirements (Kustka et al., 2003).

5.3 Comparison of the fertilisation effect of an atmospheric dust deposition or a mixed event.

Saharan dust addition (~1 $mg.L^{-1}$) was representative of a realistic dust deposition of 8 g m^{-2} (Loÿe-Pilot and Martin 1996, Guieu et al., in press; Ternon et al., 2010), diluted over the whole 8 m deep surface mixed layer. Aerosol addition (0.01 to 0.04 mg. L^{-1}) was representative of a summer rain characterized by strong scavenging of all the mixed aerosols accumulated in the air column at that time. In term of mass, Saharan dust was introduced in higher proportion than mixed aerosols (by a factor 100), resulting in higher inputs of both total nitrogen and phosphorus. However, the measured increase of atmospherically induced primary production in the +dust treatments was not statistically different from that in the +aerosols treatments (Table 2). Dust and aerosol additions would have provided a similar amount of soluble and available nutrients to the biota, such as phosphorus and nitrogen. The higher ratio [% increase of PP / particles mass] found for aerosols (0.86-2.98) compared to Saharan dust (0.02-0.03) indicates that the proportion of soluble bio-available nutrients released by aerosols is indeed much higher than by Saharan dust.

Mixed aerosols are composed by a mixture of crustal and anthropogenic particles. The latest were shown to present higher solubility than crustal particles (Desboeufs et al., 2001), as anthropogenic carbonaceous increases the solubility of species associated to aerosols, such as metals (Desboeufs et al., 2005). Thus, it is most probable that the mixed character as well as the low mass concentration of BOUM aerosols would have resulted in more labile nutrients. Consequently, DIP and DIN released by aerosol input would have been easily usable by the biota compared to the Saharan dust addition. As a whole, atmospheric deposition from mixed atmospheric events such as ‘summer rain’ or high-intensity Saharan event would induce comparable response by the biota in the Mediterranean surface mixed layer, during summer.

5.4 Effect on community structure

Biological community evolution after additions did not allow determining which biological community beneficiated from atmospheric enrichment. Indeed, unless at station A, no significant increase in neither autotrophic organisms nor heterotrophic bacteria was observed (Figure 3 c, d and e). Two hypotheses can be proposed: (i) while phytoplanktonic activity was

enhanced, the high grazing pressure from heterotrophic nanoflagellates (Caron et al., 1999) stabilized the picophytoplanktonic abundance at stations C, B and 17 and (ii) the technical tool used here (flow cytometer) does not detect organisms bigger than 20 µm. Recent study performed in the north-western Mediterranean found evidence of diatom growth after the occurrence of a humid mixed Saharan event (Ternon et al., 2010), indicating that bigger cells such as micro-phytoplankton could be stimulated by such atmospheric deposition.

5.5 Atmospheric fertilization benefited to N_2 Fixation

Nitrogen fixation was suspected to be a key process in the Mediterranean Sea to explain the high N/P ratio in the deep layers (Béthoux and Copin-Montégut, 1986). Recent measurements performed in the open Mediterranean Sea showed low N_2 fixation rates during summer (in both Western and Eastern basins: 0.05 nmol $N.L^{-1}.d^{-1}$, May-June 2007, in Ibello et al., 2010; in the north-western part: ~4-7.5 nmol $N.l^{-1}.d^{-1}$ in July-August 2004 in Garcia et al., 2007; and 0.5 to 2 nmol $N.l^{-1}.12h^{-1}$ in late summer 2004 in Marty et al., 2008). The weak N_2 fixation rates (0.08-0.16 nmol $N.l^{-1}.d^{-1}$) measured at all stations during the BOUM campaign are in good agreement with the scarce literature data. Additions significantly increased the diazotrophic activity at station A and at station B only for aerosol addition. Nevertheless, these rates remained low after the additions (< 0.30 nmol $N.l^{-1}.d^{-1}$), and could only sustain 0.07 – 1.53 % of the induced primary production (based on a C: N of 8.6; Tuit et al., 2004). As already observed by Mills et al., (2004) in the tropical Atlantic, the relief of nutrient limitations (in particular phosphorus or iron) by an atmospheric input generated a benefit for nitrogen fixer organism. However, this benefit was much lower in the present study than in Mills et al. (2004). There is no way to determine the parameters (nutrients, environmental conditions) that limit nitrogen fixation during summer in the Mediterranean in this study. Limiting parameters could differ from a station to the other, according to the surface layer initial biogeochemical conditions (Ridame et al., in preparation).

6. Conclusion

Conducted during the oligotrophic season, this study provides an aerosol data set covering the whole Mediterranean open sea area. The Transmed BOUM campaign (June – July 2008) was characterized by stable and homogeneous air masses, with the north-western region being more influenced by regional European aerosols. During that period, aerosols were from mixed origins (determined from P – Al correlation), and seem to represent well the Mediterranean

atmospheric background with a constant proportion of anthropogenic contribution and a variable but modest contribution of crustal aerosols.

Atmospheric new nutrient stimulated primary production at all stations by providing new nutrients that would have relieved in part on-going limitations. From this data set, there is no way to determine which community sustained the atmospherically induced primary production. Nitrogen fixation was also shown to be enhanced by atmospheric deposition but remained very low during summer 2008. Limiting factors should be investigated in order to understand this low activity of nitrogen fixers (Ridame et al., in preparation).

The comparison of the potential fertilizing effect of Saharan dust and aerosol emphasis on the fact that mixed aerosols may contain more labile nutrient fraction compared to dust. Increasing anthropogenic activities in the surrounding area would result in more mixed aerosol in the Mediterranean atmosphere, implying that those mixed aerosols have to be considered more in future research concerning potential fertilisation of the ocean surface by atmospheric inputs.

References:

Baker, A.R., Jickells, T., 2006. Mineral particle size as a control on aerosol iron solubility. Geophysical Research Letters 33 (L17608), doi: 10.1029/2006GL026557.

Baker, A.R., Jickells, T.D., Biswas, K.F., Weston, K., French, M., 2006. Nutrients in atmospheric aerosol particles along the Atlantic Meridional Transect. Deep-Sea Research II 53, 1706-1719.

Bergametti, G., 1989. Apport de matière par voie atmosphérique à la Méditerranée occidentale: aspects géochimiques et météorologiques. Thèse de doctorat - Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), pp 296.

Bergametti, G., Remoudaki, E., Losno, R., Steiner, E., Chatenet, B., 1992. Source, transport and deposition of atmospheric phosphorus over the northwestern Mediterranean. Journal of Atmospheric Chemistry 14, 501-513.

Béthoux, J.P., Copin-Montégut, G., 1986. Biological fixation of atmopsheric nitrogen in the Mediterranean Sea. Limnology Oceanography 31 (6), 1353 - 1358.

Bonnet, S., Guieu, C., Chiaverini, J., Ras, J., Stock, A., 2005. Effect of atmospheric nutrients on the autotrophic communities in a low nutrient, low chlorophyll system. Limnology Oceanography 50 (6), 1810-1819.

Bonnet, S., Guieu, C., 2006. Atmospheric forcing on the annual iron cycle in the western Mediterranean Sea: A 1-year survey. Journal of Geophysical research 111, C09010, doi:09010.01029/02005JC003213.

Bosc, E., Bricaud, A., Antoine, D., 2004. Seasonal and interannual variability in algal biomass and primary production in the Mediterranean Sea, as derived from 4 years of SeaWiFS observations. Global Biogeochemical cycles 18 (GB1005, doi:10.1029/2003GB002034), 1 - 17.

Carbo, P., Krom, M.D., Homoky, W.B., Benning, L.G., Herut, B., 2005. Impact of atmopsheric deposition on N and P geochemistry in the southeastern Levantine basin. Deep-Sea Research II 52, 3041-3053.

Caron, D.A., Peele, E.R., Lin Lim E., Dennett, M.R., 1999. Picoplankton and nanoplankton and their trophic coupling in surface waters of the Sargasso Sea south of Bermuda. Limnology and Oceanography, 44(2), 259-272.

Desboeufs, K.V., Losno, R., Colin, J.L., 2001. Factors influencing aerosol solubility during cloud processes. Atmospheric Environment 35, 3529 - 3537.

Dekaezemacker, J., 2009: Impact des aérosols sahariens sur le développement et l'activité des cyanobactéries unicellulaires diazotrophes. Rapport de stage Master, 59 pp.

D'Ortenzio, F., Iudicone, D., Boyer Montegut, C., Testor, P., Antoine, D., Marullo, S., Santoleri, R., Madec, G., 2005. Seasonal variability of the mixed layer depth in the Mediterraenan sea as derived from in situ profiles. Geophysical Research letters 32 (L12605), doi:10.1029/2005GL.022463.

Eker-Develi, E., Kideys, A.E., Tugrul, S., 2006. Role of Saharan dust on phytoplankton dynamics in the northeastern Mediterranean. Marine Ecology Progress Series 314 (61-75), 61-74.

Garcia, N., Raimbault, P., Gouze, E., Sandroni, V., 2007. Fixation de diazote et production primaire en Méditerranée occidentale. C. R. Biologies 329 742–750.

Guieu, C., Bozec, Y., Blain, S., Ridame, C., Sarthou, G., Leblond, N., 2002a. Impact of high Saharan dust inputs on dissolved iron concentrations in the Mediterranean Sea. Geophysical Research Letters 29 (19), 1-4.

Guieu, C., Loÿe-Pilot, M.D., Ridame, C., Thomas, C., 2002b. Chemical characterization of the Saharan dust end-member: Some biogeochemical implications for the western Mediterranean Sea. Journal of Geophysical research 107 (NO. D15, 10.1029/2001JD000582,).

Guieu, C., Loÿe-Pilot, M.D., Benyaya, L., Dufour, A., in press. Spatial variability of atmospheric fluxes of metals (Al, Fe, Cd, Zn and Pb) and phosphorus over the whole Mediterranean from a one-year monitoring experiment; biogeochemical implications. Marine Chemistry doi:10.1016/j.marchem.2009.02.004.

Guieu C., Dulac F., Desboeufs K., Wagener T., Pulido-Villena E., Grisoni J.M, Louis F., Ridame C., Blain S., Brunet C., Bon Nguyen E., Tran S., Labiadh M., Dominici J.M., A new methodology based on large clean mesocosms and simulated dust deposition implemented during the DUNE experiment for quantifying the role of atmospheric inputs onto a low-nutrient, low-chlorophyll marine ecosystem, to be submitted to BIOGEOSCIENCES

Herut, B., Krom, M.D., Pan, G., Mortimer, R., 1999b. Atmospheric input of nitrogen and phosphorus to the Southeast Mediterranean: Sources, fluxes and possible impact. Limnology Oceanography 44 (7), 1683-1692

Herut, B., Zohary, T., Krom, M.D., Mantoura, R.F.C., Pitta, P., Psarra, S., Rassoulzadegan, F., Tanaka, T., Thingstad, T.F., 2005. Response of East Mediterranean surface water to Saharan dust : On-board microcosm experiment and field observations. Deep-Sea Research II 52, 3024-3040.

Ibello, V., Cantoni, C., Cozzi, S., Civitarese, G., 2010. Fist basin-wide experimental results on N2 fixation in the open Mediterranean Sea. Geophysical Research Letters 37 (L03608), doi:10.1029/2009GL041635.

Journel, B., 1998. Apports atmosphériques de métaux en mer Ligure: caractérisation géochimique et devenir dans la colonne d'eau (site DYFAMED). Thèse de doctorat, 200pp.

Karl, D.M., Christian, J.R., Dore, J.E., Hebel, D.V., Letelier, R.M., Tupas, L.M., Winn, C.D., 1996. Seasonal and interannual variability in primary production and particle flux at Station ALOHA. Deep-Sea Research II 43 (2-3), 539 - 568.

Klein, C., Dolan, J., Rassoulzadegan, F., 1997. Experimental examination of the effects of rainwater on microbial communities in the surface layer of the NW Mediterranean Sea. Marine ecology-progress series 158, 41-50

Klein, C., 1998. Apports atmosphériques en azote inorganique dissous en Méditerranée N-O: dépôts sec par les aérosols et effet des précipitations sur le réseau microbien. Thèse de doctorat - Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 121 pp.

Kouvarakis, G., Mihalopoulos, N., Tselepides, A., Stavrakakis, S., 2001. On the importance of atmospheric inputs of inorganic nitrogen species on the productivity of the Eastern Mediterranean Sea. Global Biogeochemical cycles 15 (4), 805-817

Kustka, A., Sanudo-Wilhelmy, S.A., Carpenter, E.J., Capone, D.G., Burns, J., Sunda, W., 2003. Iron requirements for dinitrogen and ammonium-supported growth in cultures of Trichodesmium (IMS101): Comparison with nitrogen fixation rates and iron: carbon ratios of field populations. Limnology Oceanography 48 (5), 1869-1889.

Loÿe-Pilot, M.D., Martin, J.M., 1996. Saharan dust input to the Western Mediterranean: and eleven years record in Corsica. S. Guerzoni & R. Chester (eds). The Impact of Desert Dust Across the Mediterranean. Kluwer A.P., Dordrecht., 191-199

Loÿe-Pilot, M.D., Martin, J.M., Morelli, J., 1990. Atmospheric input of inorganic nitrogen to the Western Mediterranean. Biogeochemistry 9 (117-134).

Mahowald, N.M., Jickells, T., Baker, A.R., Artaxo, P., Benitez-Nelson, C.R., Bergametti, G., Bond, T.C., Chen, Y., Cohen, D.D., Herut, B., Kubilay, N., Losno, R., Luo, C., Maenhaut, W., McGee, K.A., Okin, G.S., Siefert, R.L., Tsukuda, S., 2008. Global distribution of atmopsheric phosphorus sources concentrations and deposition rates, and anthropogenic impacts. Global Biogeochemical cycles 22 (GB4026), doi:10.1029/2008GB003240.

Markaki, Z., Oikonomou, K., Kocak, M., Kouvarakis, G., Chaniotaki, A., Kubilay, N., Mihalopoulos, N., 2003. Atmospheric deposition of inorganic phosphorus in the Levantine Basin, eastern Mediterranean: Spatial and temporal variability and its role in seawater productivity. Limnology Oceanography 48 (4), 1557-1568

Markaki, Z., Loÿe-Pilot, M.D., Violaki, K., Benyahya, L., Mihalopoulos, N., in press. Variability of atmopsheric deposition of dissolved nitrogen and phosphorus in the Mediterranean and possible link to the anomalous seawater N/P ratio. Marine Chemistry doi:10.1016/j.marchem.2008.10.005.

Marty, J.-C., Chiavérini, J., Pizay, M.-D., Avril, B., 2002. Seasonal and interannual dynamics of nutrients and phytoplankton pigments in the western Mediterranean Sea at the DYFAMED time-series station (1991-1999). Deep-Sea Research II 49, 1965-1985

Marty, J.C., Garcia, N., Raimbault, P., 2008. Phytoplankton dynamics and primary production under late summer conditions in the NW Mediterranean Sea. Deep-Sea Research I 55, 1131-1149.

Migon, C., Sandroni, V., 1999. Phosphorus in rainwater: Partitioning inputs and impact on the surface coastal ocean. Limnology Oceanography 44 (4), 1160-1165.

Migon, C., Sandroni, V., Béthoux, J.P., 2001. Atmospheric input of anthropogenic phosphorus to the northwest Mediterranean under oligotrophic conditions. Marine Environmental Research 52, 413-426.

Mills, M.M., Ridame, C., Davey, M., La Roche, J., Geider, R.J., 2004. Iron and phosphorus co-limit nitrogen fixation in the eastern tropical North Atlantic. Nature 429, 292-294.

Montoya, J. P., M. Voss, P. Kahler and D. G. Capone (1996). "A simple, high-precision, high-sensitivity tracer assay for N-2 fixation." AEM, 62(3), 986-993.

Moutin, T., 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 33-34, 273-288.

Moutin, T., Thingstad, T.F., Van Wambeke, F., Marie, D., Slawyk, G., Raimbault, P., Claustre, H., 2002. Does competition for nanomolar phosphate supply explain the predominance of the cyanobacterium Synechococcus? Limnology Oceanography 47 (5), 1562 - 1567.

Murphy, J. and Riley, I.: A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters, Analytical Chimical Acta, 27, 31 – 36, 1962.

Obernosterer, I., Catala, P., Reinthaler, T., Herndl, G.J., Lebaron, P., 2005. Enhanced heterotrophic activity in the surface microlayer of the Mediterranean Sea. Aquatic Microbial Ecology 39 (3), 293 - 302.

Psarra, S., Tselepides, A., Ignatiades, L., 2000. Primary productivity in the oligotrophic Cretan Sea (NE Mediterranean): seasonal and interannual variability. Progress in Oceanography 46, 187-204.

Pulido-Villena, E., Rérolle, V., Guieu, C., 2010. Transient fertilizing effect of dust in P-deficient LNLC surface ocean. Geophysical Research Letters, 37, L01603, doi:10.1029/2009GL041415.

Pulido-Villena, E., Wagener, T., Guieu, C., 2008. Bacterial response to dust pulses in the western Mediterranean: Implications for carbon cycling in the oligotrophic ocean. Global Biogeochemical cycles 22 (GB1020, doi:10.1029/2007GB003091), 1 - 12.

Pulido-Villena, E., C. Guieu and the DUNE team (2009) Saharan dust enhances bacterial mineralization of dissolved organic matter in the Mediterranean Sea. SOLAS Open Science Conference, Barcelona (Spain), Nov. 2009.

Ridame, C., 2001. Rôle des apports atmosphériques d'origine continentale dans la biogéochimie marine : Impact des apports sahariens sur la production primaire en Méditerranée. Thèse de doctorat - Université Pierre et Marie Curie (Paris VI).

Ridame, C., Guieu, C., 2002. Saharan input of phosphate to the oligotrophic water of the open western Mediterranean Sea. Limnology Oceanography 47 (3), 857-869.

Ridame, C., Ternon, E, Guieu, C and L'Helguen S (2009). Impact of a saharan dust input on primary production and n2 fixation in the Mediterranean Sea, Solas international Conference, barcelona, 15-19 november

Ridame, C., Ternon, E., Le Moal, M., Guieu, C., Biegala, I.C., Van Wambeke, F., Catala, P., Lebaron, P., Pujo-Pay, M., in preparation. Biogeochemical factors controlling primary production and N2 fixation in the Mediterranean Sea

Sarthou, G., Jeandel, C., 2001. Seasonal variations of iron concentrations in the Ligurian Sea and iron budget in the Western Mediterranean Sea. Marine Chemistry 74, 115 - 129.

Ternon, E., Guieu, C., Loÿe-Pilot, M.D., Leblond, N., Bosc, E., Gasser, B., Miquel, J.C., Martin, J., accepté. The impact of Saharan dust on the particulate export in the water column of the Norht Western Mediterranean Sea. Biogoesciences

Theodosi, C., Markaki, Z., Mihalopoulos, N., in press. Iron speciation, solubility and temporal variability in wet and dry deposition in the Eastern Mediterranean. Marine Chemistry doi:10.1016/j.marchem.2008.05.004.

Thingstad, T.F., Krom, M.D., Mantoura, R.F.C., Flaten, G.A.F., Groom, S., Herut, B., Kress, N., Law, C.S., Pasternak, A., Pitta, P., Psarra, S., Rassoulzadegan, F., Tanaka, T., Tselepides, A., Wassmann, P., Woodward, E.M.S., Riser, C.W., Zodiatis, G., Zohary, T., 2005. Nature of phosphorus limitation in the ultraoligotrophic environment eastern mediterranean. Science 309.

Thingstad, T.F., Rassoulzadegan, F., 1995. Nutrient limitations, microbial food webs, and 'biological C-pumps': Suggested interactions in a P-limited Mediterranean. Marine Ecology Progress Series 117 (1-3), 299-306.

Troussellier M, Courties C, Zettelmaier S (1995) Flow cytometric analysis of coastal bacterioplankton and picophytoplankton : Fixation and storage effects. Est Coast & Shelf Sci 40:621-633.

Van Wambeke, F., Heussner, S., Diaz, F., Raimbault, P., Conan, P., 2002. Small-scale variability in the coupling/uncoupling of bacteria, phytoplantkon and organic carbon

fluxes along the continental margin of the Gulf of Lions, Northwestern Mediterranean Sea. Journal of Marine Systems 33-34, 411-429

Volpe, G., Banzon, V.F., Evans, R.H., Santoreli, R., Mariano, A.J., Sciarra, R., 2009. Satellite observations of the impact of dust in a low-nutrient, low-chlorophyll region: Fertilization or artifact ? Global Biogeochemical cycles 23 (GB3007), doi:10.1029/2008GB003216.

Wagener, T., Guieu, C., Losno, R., Bonnet, S., Mahowald, N.M., 2008a. Revisiting atmospheric dust export to the southern hemisphere ocean: Biogeochemical implications. Global Biogeochemical cycles 22 (2), GB2006.

Wedepohl, K.H., 1995. The composition of the continental crust. Geochimica and Cosmochimica Acta 59, 1217-1232

Zhang, J. I. A. and Chi J. I., E.: Automated Analysis of Nanomolar Concentrations of Phosphate in Natural Waters with Liquid Waveguide. Environmental Science and Technology, 38, 1048-1053, 2002.

Zohary, T., Herut, B., Krom, M.D., Mantoura, R.F.C., Pitta, P., Psarra, S., Rassoulzadegan, F., Stambler, N., Tanaka, T., Thingstad, T.F., Woodward, E.M.S., 2005. P-limited bacteria but N and P co-limited phytoplankton in the Eastern Mediterranean—a microcosm experiment. Deep-Sea Research II 52, 3011 - 3023

Figure Captions :

Table_1. Characteristics and elemental concentrations in aerosol samples collected during the BOUM cruise. The contribution of anthropogenic sources to atmospheric particulate phosphorus (P) can be calculated in percentage from the enrichment factor (EF), as follows:

$$\mathbf{EF_P} = \frac{[(\mathbf{P})/(\mathbf{Al})]_{\mathbf{aerosol}}}{[(\mathbf{P})/(\mathbf{Al})]_{\mathbf{crustal}}}$$

with $(P)_{aerosol}$, $(P)_{anthro}$ and $(P)_{crustal}$ representing the concentrations of total, anthropogenic and crustal-derived P in the aerosol, respectively. This leads to $\mathbf{P_{aerosol}} = \mathbf{P_{anthro}} + \mathbf{P_{crustal}}$ 1 which gives divided by $1/P_{aerosol}$: $\mathbf{P_{anthro}} / \mathbf{P_{aerosol}} = 1 - \left(\frac{\mathbf{P_{aerosol}}}{\mathbf{P_{crustal}}}\right)$

Assuming $Al_{aerosol} \sim Al_{crustal}$, this expression gives $\left(\frac{\mathbf{P_{anthro}}}{\mathbf{P_{aerosol}}}\right) = 1 - \mathbf{EF_P}$

This ratio, expressed in percentage, gives the anthropogenic component of total P in the atmospheric aerosols.

Table _2. Results of the statistical comparison between the control vs each treatment and the dust treatment vs the aerosol treatment at the end of the experiment (ANOVA-FISHER test) for primary production, N_2 fixation, *Synehcococcus* abundance and autrotrophic pico and nano eukaryotes abundance. No data for abundances at station C due to sampling problem.

NS: the difference between the two treatments is not statistically different; S: the difference between the two treatment is statistically different.

Table_3: Total and soluble P and N input ($nmol.L^{-1}$) from both Saharan dust and aerosol particles. Dissolution percentages values come from other studies mentioned under the table.

Figure_1. BOUM cruise track on surface chlorophyll-a concentration map, realised from satellite measurements performed in June-July 2008 (MODIS data, E. Bosc, pers.com.). On the map was represented: the cruise track (black line), sampled stations (Red and white

circles), aerosol sampling and the stations at which fertilization experiments were performed. The table reminds the aerosols and seawater used for each fertilisation experiment.

Figure_2. Initial biological conditions in control bottles (Primary Production and Nitrogen Fixation) and for the T0 sampling (Autotrophic prokaryotes, pico and nano eukaryotes organisms and bacterial abundance) given for each station before the experiment.

Bacterias, *Synechococcus* and autotrophic organisms are expressed in abundance (cell/mL). Primary production and dinitrogen fixation are fluxes (nmol. $L^{-1}.d^{-1}$)

Initial abundances of bacterias, autotrophic pico- and nano-eukaryotic organisms as well as *Synechococcus* are missing for the experiment performed at station C.

Primary production and nitrogen fixation error bars represent the standard deviation from duplicate incubations (1 and 2) of the control. The errors were calculated as follow:

$$\Delta \mathbf{X} = \mathbf{Mean}\left[\left(\mathbf{Duplicate}_1 ; \mathbf{Duplicate}_2\right) - \mathbf{Mean}\left(\mathbf{Duplicate}_1 ; \mathbf{Duplicate}_2\right)\right]$$

With X the parameter considered and Duplicate 1 and 2 the two bottles incubated.

Figure_3: Evolution in both treatments (+dust and +aerosols) compared to the control at each studied stations for (a) primary production integrated over 24 hours, (b) dinitrogen fixation integrated over 24 hours, (c) *Synechococcus* abundance, (d) Autotrophic eukaryotes abundance, and (e) Bacterial abundance. (*) means that no data is available at station C for the *Synechococcus* community, the pico and nano eukaryotes and the bacterial community (see text).The error bars represent the standard deviation from duplicate incubations.

Figure_4. P/Al ratio versus Al concentration in aerosols collected during the BOUM cruise and in comparable studies (aerosol collected in Mediterranean Islands (Bergametti et al., 1992) or tropical Atlantic (Baker and Jickells, 2006)). Assuming $Al_{aerosol}$ ~ $Al_{crustal}$, an increasing Al concentration for a constant (P/Al) ratio would indicate an increasing crustal content whereas an increasing (P/Al) ratio for a constant Al concentration would indicate an increasing anthropogenic content. Crustal references ((P/Al) = 0.012 for Saharan particles; Guieu et al., 2002a and (P/Al) = 0.008 for the upper continental crust; Wedepohl, 1995) are

also plotted. The black line signals the mean (P/Al) value found for BOUM aerosols (0.03, unless the three no aligned samples).

Figure_5. Air mass back trajectories computed a) at 10 m for the whole cruise, b) at 1000 m for Aero 7 and 8 (Saharan rain event)

Sample Name	Latitude		Longitude		Volume pumped	Al	Fe	P	Aerosol mass	EF_P	P anthropogenic
	Begining	End	Begining	End	m3	$ng.m^{-3}$	$ng.m^{-3}$	$ng.m^{-3}$	$\mu g.m^{-3}$		%
AERO 2	35°54 N	33° 41 N	17°22 E	30°09 E	46	81	61	4	1.14	4	78
AERO 3	33°41 N	33°38 N	30°09 E	32°38 E	48	118	90	3	1.66	2	58
AERO 4	33° 38 N	33°43 N	32°38 E	32°18 E	42	142	102	4	2.00	2	59
AERO 5	33°43 N	33°59 N	32°18 E	18°06 E	60	166	115	6	2.34	3	67
AERO 6	33°58 N	33° 58 N	18° 03 E	18° 32 E	44	321	179	11	4.53	3	64
AERO 7	33°58 N	36°45 N	18°32 E	12°17 E	41	262	173	9	3.69	3	66
AERO 8	36°45 N	39°19 N	12°17 E	05°20 E	45	207	120	7	2.91	3	66
AERO 9	39°19 N	40°09 N	05°20 E	05°06 E	58	49	40	5	0.69	9	89
AERO 10	40°09 N	43°17 N	05°06 E	05°22 E	18	97	78	16	1.37	13	93

TABLE 1

	17	A	B	C
Production Primaire				
Dust vs Control	S	S	S	S
Aerosol vs Control	S	S	S	S
Dust vs Aerosol	NS	NS	NS	NS
Synechococcus				
Dust vs Control	NS	S	NS	no data
Aerosol vs Control	NS	S	NS	no data
Dust vs Aerosol	NS	NS	NS	no data
Eukaryotes				
Dust vs Control	NS	S	NS	no data
Aerosol vs Control	NS	S	NS	no data
Dust vs Aerosol	NS	NS	NS	no data
Diazotrophes				
Dust vs Control	NS	S	NS	NS
Aerosol vs Control	NS	S	S	NS
Dust vs Aerosol	NS	NS	NS	NS

TABLE 2

	Particle Mass $mg.L^{-1}$	Composition %	Total concentration $nmol.L^{-1}$	Estimated dissolution %	Dissolved Concentration $nmol.L^{-1}$
Saharan dust	1				
N		1.15	821	100[1]	821
P		0.05	16	35 [2]	6
Aerosols	0.01- 0.03				
N		-	-	-	800-1100[4]
P		0.2-0.38	0.6-3.7	45 [3]	0.3-1.6

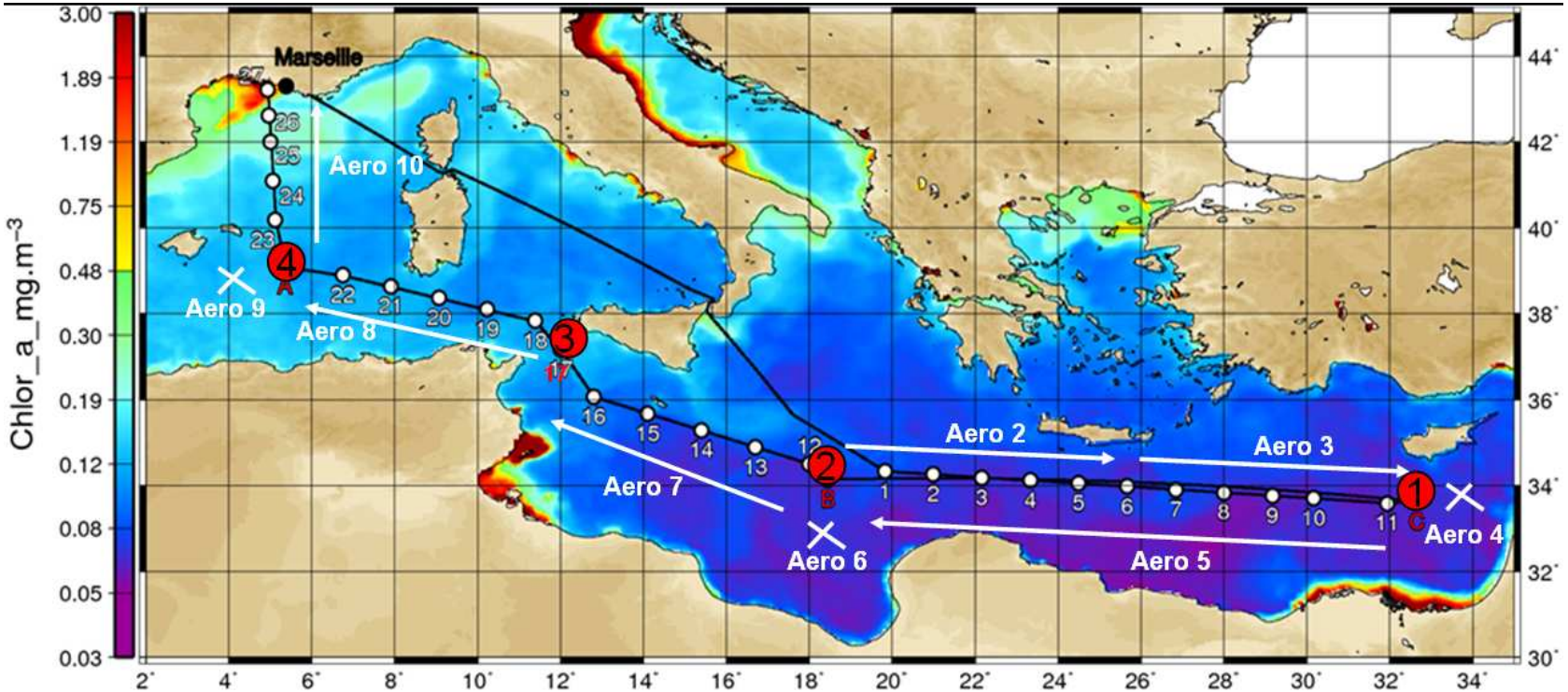
[1] : Dekaezemacker, 2009

[2] : Pulido-Villena et al., 2010

[3] : Herut et al., 1999

[4] : Markaki et al., 2003

TABLE 3



Fertilisation experiment	Seawater Sampling	Aerosol Sampling
1 (+ dust, + aero)	Station C	Aero 2
2 (+ dust, + aero)	Station B	Aero 4
3 (+ dust, + aero)	Station 17	Aero 5
4 (+ dust, + aero)	Station A	Aero 3

FIGURE 1

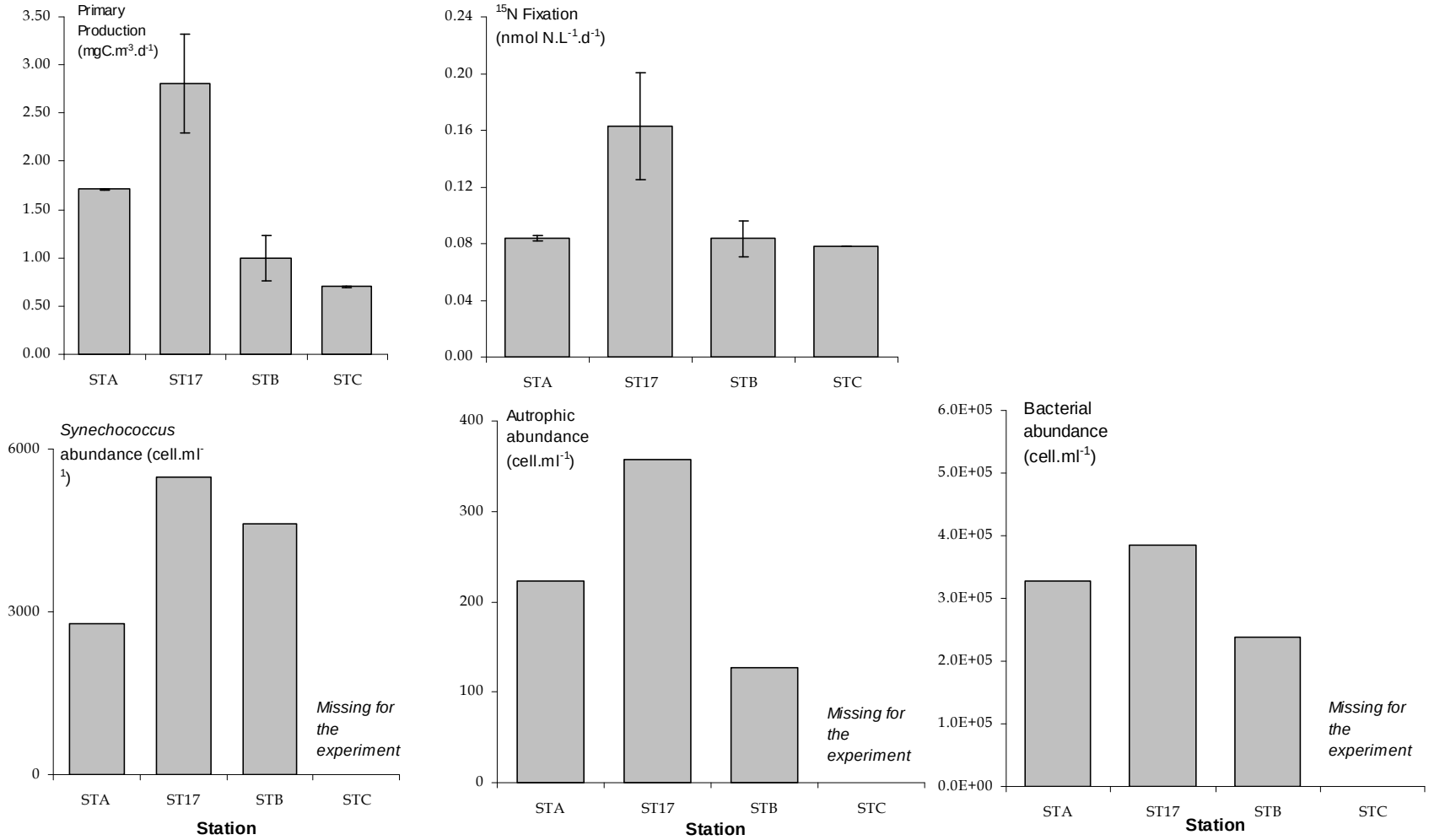

Primary Production (mgC.m-3.d-1)
3.50
3.00
2.50
2.00
1.50
1.00
0.50
0.00
STA
ST17
STB
STC
15N Fixation (nmol N.L-1.d-1)
0.24
0.20
0.16
0.12
0.08
0.04
0.00
STA
ST17
STB
STC
Synechococcus abundance (cell.ml-1)
6000
3000
0
Missing for the experiment
STA
ST17
STB
STC
Station
Autrophic abundance (cell.ml-1)
400
300
200
100
0
Missing for the experiment
STA
ST17
STB
STC
Station
Bacterial abundance (cell.ml-1)
6.0E+05
5.0E+05
4.0E+05
3.0E+05
2.0E+05
1.0E+05
0.0E+00
Missing for the experiment
STA
ST17
STB
STC
Station

FIGURE 2

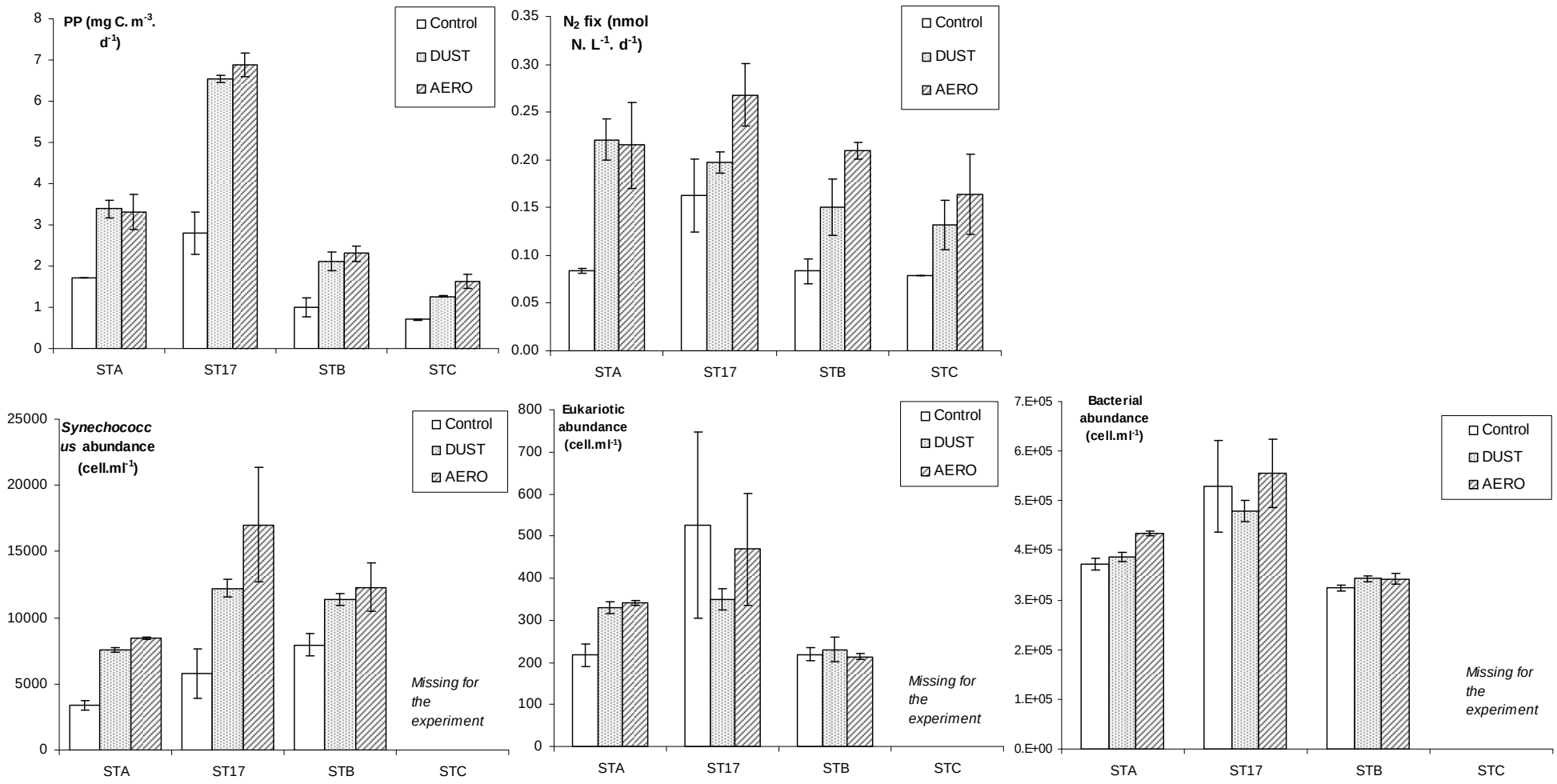

PP (mg C. m-3. d-1)
N2 fix (nmol N. L-1. d-1)
Synechococcus abundance (cell.ml-1)
Eukariotic abundance (cell.ml-1)
Bacterial abundance (cell.ml-1)
Control
DUST
AERO
STA
ST17
STB
STC
Missing for the experiment

FIGURE 3

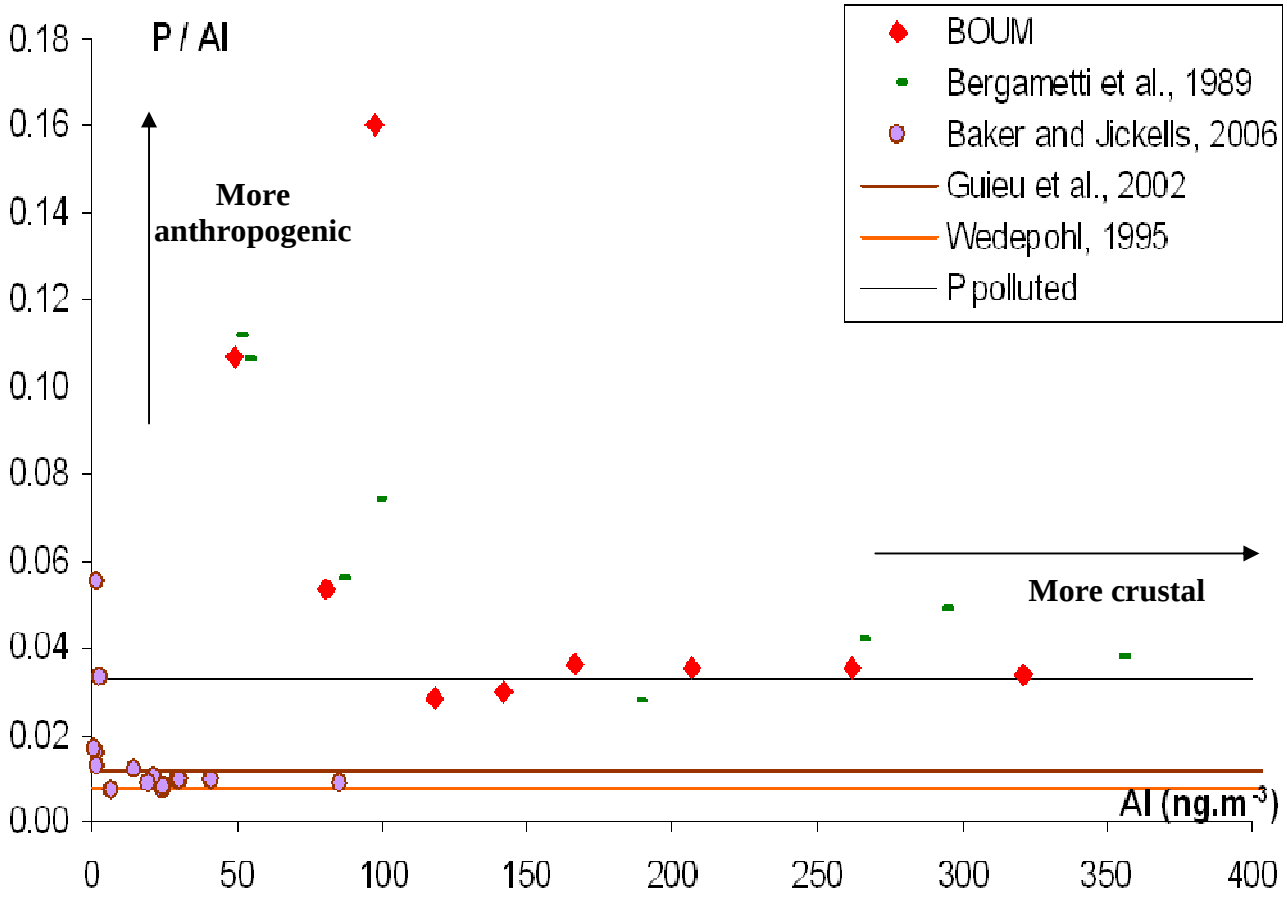

P / Al
0.18
0.16
0.14
0.12
0.10
0.08
0.06
0.04
0.02
0.00
More anthropogenic
More crustal
Al (ng.m-3)
0
50
100
150
200
250
300
350
400
BOUM
Bergametti et al., 1989
Baker and Jickells, 2006
Guieu et al., 2002
Wedepohl, 1995
P polluted

FIGURE 4

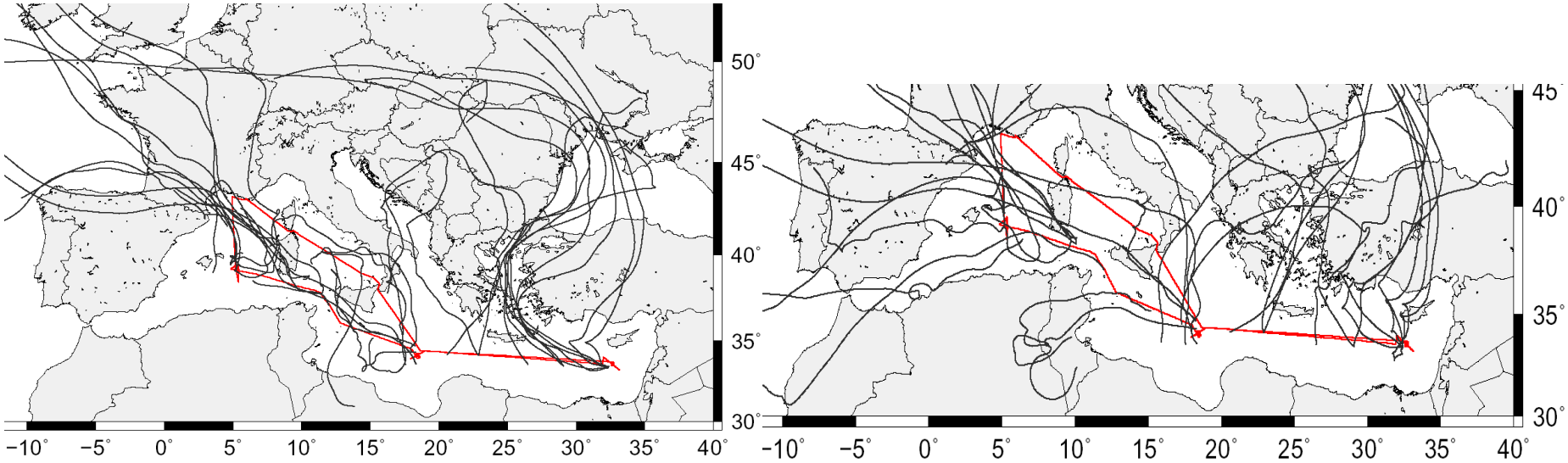


FIGURE 5- a (left) and b (right)

6 CONCLUSIONS

L'étude menée pendant la campagne BOUM a permis de mieux appréhender le rôle des dépôts atmosphériques en Méditerranée oligotrophe sur (1) les cycles biogéochimiques (en particulier du fer, avec une évolution des connaissances nécessaires à la paramétrisation de la dissolution), et (2) sur la dynamique des communautés biologiques de surface (en particulier les diazotrophes).

La collecte d'aérosols réalisée a permis de déterminer les caractéristiques physico-chimiques de l'aérosol en période estivale et de quantifier la contribution des sources anthropiques et crustales. Les résultats indiquent que pendant toute la durée de la campagne (1 mois), les aérosols présentent une faible concentration massique (0.7 – 4.5 $\mu g.m^{-3}$) et sont constitués d'un mélange de particules anthropiques (contribution stable) et de particules minérales d'origine saharienne (contribution faible mais variable). En l'absence d'évènements sahariens majeurs et de feux de forêt, l'atmosphère méditerranéenne en été se caractérise par un « bruit de fond » (mixture d'aérosols crustaux et anthropiques en faibles quantités) qui résulte de la rencontre et de l'homogénéisation de masses d'air venues d'Europe et d'Afrique du Nord qui mettent en moyenne 4 à 6 jours à traverser la Méditerranée (Kallos et al., 1998).

La collecte d'aérosols effectuée au cours de la campagne trans-méditerranéenne BOUM constitue à ce jour le jeu de données en mer hauturière et en période estivale le plus complet en ce qui concerne le fer, l'aluminium et le phosphore particulaire. La comparaison de nos résultats avec ceux obtenus pour des études menées sur des îles de Méditerranée (Crète – Markaki et al., 2003 ; sous presse et Corse – Bergametti, 1987 ; Bergametti et al., 1992 ; Losno, 1989) indique que la composition de l'atmosphère en mer ouverte et sur ces îles est très comparable. Le développement d'un échantillonnage simultané des retombées dans diverses îles de la Méditerranée ouverte (Corse, Crète, Baléares, Sicile, Chypre) permettrait donc d'établir de façon relativement précise les dépôts atmosphériques en Méditerranée hauturière. L'avantage d'une telle démarche par rapport à une campagne océanographique est l'établissement d'une série temporelle couvrant la variabilité intra-annuelle et interannuelle de ces retombées. De telles études sont envisagées dans le cadre du Chantier Méditerranée en particulier dans le cadre de l'action CHARMeX (The Chemistry-Aerosol Mediterranean Experiment).

L'étude menée dans ce chapitre fournit par ailleurs des valeurs de pourcentage de dissolution du fer atmosphériques dans l'eau de mer (1.5 – 11 %), représentatives de ce qui est

généralement observé pour des aérosols d'origine mixte (Guieu et al., 2005). En effet, l'origine mixte des aérosols facilite la dissolution des éléments qui les composent en augmentant leur solubilité (en particulier le fer : Desboeufs et al., 2005 ; Bonnet, 2005). D'autres paramètres comme le contenu en fer des aérosols eux-mêmes et la quantité de carbone organique dissous de l'eau de mer influencent la dissolution du fer atmosphérique dans le milieu marin, venant confirmer les résultats d'autres études (Backer et Jickells, 2006 ; Guieu et al., 2005 ; Wagener et al., 2008b). Néanmoins, la composition des aérosols de BOUM ainsi que la biogéochimie des eaux utilisées étant relativement stable d'un échantillon à l'autre, ce résultat doit être considéré avec précaution.

Les expériences d'enrichissement effectuées dans cette étude ont permis de tester la réponse de l'assemblage naturel présent dans les eaux de surface à cette époque, à un ensemencement d'origine atmosphérique. Pour ce faire, deux types d'ajouts ont été réalisés avec d'une part des particules minérales sahariennes et d'autre part les aérosols collectés à bord pendant la campagne.

Les résultats indiquent que ces ajouts réalistes induisent une augmentation significative de la production primaire dans toutes les zones de la Méditerranée (+ 80 à 150 %). Il est particulièrement intéressant de noter que les deux types d'ajouts (analogues d'aérosols sahariens ou aérosols mixtes) induisent une réponse biologique similaire, malgré des concentrations en particules introduites très différentes. La contribution anthropique dans la composition des aérosols BOUM engendrerait une mise en solution facilitée des éléments nutritifs les rendant ainsi plus bio-disponible. D'une façon plus générale, ces résultats mettent en évidence les effets comparables sur l'écosystème oligotrophe de l'occurrence d'évènements (1) saharien d'intensité forte et (2) orageux humide d'été.

Les taux de fixation d'azote mesurés au cours de la présente étude montrent que les ajouts atmosphériques induisent une croissance significative de l'activité des organismes diazotrophes dans certaines zones de la Méditerranée (notamment le bassin occidental). Néanmoins, malgré une stimulation significative (+ 151 à 164 %), les taux restent faibles (< 0.3 nmol $N.L^{-1}.jr^{-1}$). Au vu de ces résultats, il apparaît que la saison estivale ne constitue pas une période favorable au développement des organismes diazotrophes, ce processus semble n'intervenir que d'une manière très restreinte au sein de l'écosystème estival méditerranéen. La détermination des éléments limitant l'activité des fixateurs d'azote en Méditerranée estivale fera l'objet d'un deuxième article à paraître dans l'issue spéciale de BOUM, dont je serais deuxième auteur (Biogeochemical factors controlling primary production and nitrogen

fixation in the Mediterranean Sea. Ridame, C., Ternon, E., Le Moal, M., Guieu, C., Biegala, I., Van Wambeke, F., Catala, P., Lebaron, P., Pujo-Pay, M.).

Aucune identification des espèces autotrophes bénéficiaires de l'ajout de particules atmosphériques, n'a pu être réalisée, constituant une des limites de cette étude. Il serait intéressant à l'avenir d'étudier la réponse du microplancton, via des mesures de pigments, puisqu'il est suspecté d'être stimulé par les dépôts atmosphériques mixtes (Ternon et al., 2010).

Les résultats obtenus au cours des campagnes DUNE et BOUM, réalisées en parallèle mais avec des procédés expérimentaux différents (respectivement des larges mésocosmes (en triplicat) et des microcosmes (en duplicat)) révèlent une certaine similitude dans l'intensité de la réponse biologique (production primaire, fixation d'azote) à un enrichissement atmosphérique. Malgré ces ressemblances, il est important d'évoquer la limite de l'expérimentation en microcosmes en lien avec les problèmes de reproductibilité des duplicats (souvent engendrés par des effets de confinement). A terme, il serait souhaitable que ce type d'expérience d'enrichissement soit effectué en mésocosmes, qui sont plus représentatifs du milieu naturel et pour lesquels l'ensemble de l'assemblage, y compris les plus hauts niveaux trophiques, peut être étudié.

Du fait de leur impact sur la dynamique phytoplanctonique en période oligotrophe, les retombées atmosphériques, en particulier de type mixte, pourraient jouer un rôle important en termes d'export de carbone depuis la surface vers les couches profondes. Afin de quantifier cet impact de façon précise, une étude complémentaire a été réalisée à l'aide de séries temporelles synchrones du flux atmosphérique se déposant à la surface et du flux particulaire marin s'exportant en profondeur. Les résultats obtenus, présentés dans le chapitre suivant, ont permis de déterminer les rôles joués par les particules minérales d'origine saharienne dans le cycle du carbone en Méditerranée.

CHAPITRE III

ROLE PHYSICO-CHIMIQUE DES DEPOTS ATMOSPHERIQUES

Les résultats obtenus dans le chapitre précédent mettent en évidence le potentiel fertilisant des retombées atmosphériques intenses (pluies saharienne ou mixte) dans la couche mélangée de surface. Cette fertilisation génère une augmentation significative de la production primaire pouvant se traduire en quantité de matière organique. Par ailleurs, la levée des (co)-limitations nutritives permet dans certains cas le développement de plus grosses cellules phytoplanctoniques, qui, du fait de leur taille, sont plus efficaces en termes d'export de carbone vers les couches profondes (Guidi et al., 2010). La question essentielle de la quantité de carbone organique induite par la fertilisation qui est exportée vers la profondeur demeure, et sa résolution permettrait de quantifier l'influence des dépôts atmosphériques dans le cycle du carbone et donc d'appréhender son rôle dans le fonctionnement de la pompe biologique.

La pompe biologique est un mécanisme complexe qui définit le transport du carbone organique particulaire (POC), produit par la photosynthèse dans la couche euphotique, depuis la zone épipélagique jusque dans les profondeurs de l'océan mondial (Volk et Hoffert, 1985). Le POC peut être constitué de formes vivantes ou non comme les pelotes fécales, les détritus, les TEP mais aussi de matière mucilagineuse colonisée par des organismes zooplanctoniques tel que les appendiculaires (De la Rocha et Passow, 2007). Au cours de son export, il a été mis en évidence dans différentes zones de l'océan ouvert que plus de 90 % de ce carbone organique est reminéralisé sous forme inorganique et réinjecté dans la colonne d'eau. La majeure part de cette reminéralisation a lieu dans la « Twilight Zone » (Boyd et al., 2008), zone mésopélagique située entre 100 et 1000 m de profondeur. Du fait de l'augmentation actuelle de la concentration du CO_2 atmosphérique (Le Quéré et al., 2009), la pompe biologique océanique est l'objet de toutes les attentions. Sigman et Boyle (2000) rapportent en effet, qu'une augmentation de l'intensité de la pompe biologique au cours du dernier maximum glaciaire a été accompagnée d'une diminution de 30 µatmosphères de la concentration en CO_2 atmosphérique. La quantité de CO_2 séquestrée par l'océan sous forme de carbone organique pouvant être déterminée via l'export de POC, une meilleure quantification du transfert et de la reminéralisation de ce dernier est nécessaire.

De nombreux efforts de compréhension quant aux mécanismes impliqués dans l'export et la reminéralisation du POC ont été réalisés ces dernières décennies (Honjo et al., 2008 et références associées) grâce au programme international JGOFS. Des modèles cherchant à prédire de manière quantitative et mécanistique le profil profond de reminéralisation du carbone organique ont été élaboré (Martin et al., 1987 ; Armstrong et al., 2002 ; François et

al., 2002). Cependant, certains paramètres pouvant influencer le flux de POC ne sont par pris en compte dans ces modèles faute de connaissances. C'est le cas entre autres des particules minérales d'origine désertique : outre leur rôle fertilisant en environnement oligotrophe qui pourrait induire une augmentation de la quantité de carbone organique exporté, la partie insoluble de ces particules (~1 – 20 µm) pourrait intervenir dans les mécanismes de l'export (Hamm, 2002 ; Neuer et al., 2004 ; Passow et De la Rocha, 2006, Ploug et al., 2008).

Le manque de connaissances et de données à ce sujet constitue un réel handicap quant à la paramétrisation de la pompe biologique dans des environnements intensément soumis aux dépôts atmosphériques tels que la Méditerranée. Or, dans le cadre du changement global, la fréquence et l'intensité de ces apports sahariens pourraient évoluer (Mahowald et Luo, 2003 ; Tegen et al., 2004). Afin de pouvoir appréhender l'impact des changements environnementaux sur la pompe biologique en Mer Méditerranée, la compréhension et la quantification de l'influence des particules sahariennes sur le flux particulaire marin est nécessaire.

Pour ce faire, nous avons entrepris une comparaison de séries temporelles atmosphérique et marine synchrones, obtenues dans des sites géographiquement proches. Plusieurs études ont précédemment cherché à mettre en évidence le lien entre flux atmosphérique et flux marin en Méditerranée Occidentale sur de courtes échelles temporelles (1 mois à une année selon les études : Fowler et al., 1987 ; Buat-Ménard et al., 1989 ; Quétel et al., 1993 ; Migon et al., 2002 ; Zuniga et al., 2007 et Lee et al., 2009). Cependant, la durée limitée des périodes présentées dans ces études ne permet pas d'avoir accès à la variabilité saisonnière et interannuelle qui caractérise ces types de flux. La particularité de notre étude réside dans le fait que nous disposons de 4 années consécutives, sans interruption d'échantillonnage. En plus de ces séries synchrones, les sorties mensuelles au site DYFAMED des services d'observation DYFAMED et BOUSSOLE nous donnent accès à plusieurs paramètres biogéochimiques des 200 premiers mètres de la colonne d'eau qui vont aider à l'interprétation des données.

Les objectifs de ce chapitre sont les suivants :

- Comprendre le rôle joué par les évènements sahariens sur la composition et l'intensité du flux particulaire marin,
- Etudier le devenir des particules sahariennes dans la colonne d'eau,
- Quantifier leur participation au bilan de carbone, notamment via la production de matière organique induite par la fertilisation atmosphérique sur l'assemblage naturel dans les eaux de surface.

Le plan de ce chapitre est le suivant :

- description des conditions hydrologiques et biologiques des années 2003 à 2007 du site d'étude,
- présentation de l'article « *The impact of Saharan dust on the particulate export in the water column of the North Western Mediterranean Sea* », accepté pour publication à *Biogeosciences*,

1 CARACTERISATION DE LA ZONE D'ETUDE DYFAMED – ATMOSPHERE ET COLONNE D'EAU

1.1 L'atmosphère : choix et caractéristiques des sites d'étude

Un échantillonnage du flux de dépôt atmosphérique au site DYFAMED même n'est malheureusement pas envisageable. La Mer Ligure étant encadrée par la Corse et le sud de la France continentale, on a considéré que les stations littorales du Nord Ouest Corse (Ostriconi, Ile Rousse, Ponte Leccia, collaboration MD Loÿe-Pilot, ENS Paris) et du Sud Est de la France (Cap Ferrat) sont représentatives du site DYFAMED en termes de retombées atmosphériques. Cependant, les particules sahariennes étant transportées en panaches qui souvent ne recouvrent qu'une partie de la Méditerranée (Moulin et al., 1997 ; Sciarra et al., 2003), il est possible que dans certains cas, les flux enregistrés à Cap Ferrat ou en Corse ne soient pas identiques au site DYFAMED. Cette incertitude pourrait être levée par le biais d'observations satellites. Néanmoins, les fortes retombées sahariennes en Méditerranée occidentale sont généralement accompagnées de pluie (Loÿe-Pilot et Martin, 1996) et donc associées à une épaisse couverture nuageuse qui rend difficile l'observation satellitaire.
Mais de fait, une comparaison des flux atmosphériques échantillonnés des deux côtés de la mer ligure pour les années 1991-92, 92/93 1999, 2004 et 2006 montre que les retombées sahariennes sont généralement synchrones sur les deux bords de la mer ligure et qu'il existe peu de différences en terme de flux annuel et par évènement (Loÿe-Pilot, communication personnelle à partir des données de Corse : Loÿe-Pilot, données non publiées, et de Cap Ferrat : Ridame, 2001 ; Bonnet et Guieu, 2006 ; Pulido-Villena et al., 2008).

Les sources des aérosols aux sites d'échantillonnage atmosphérique en Corse et au Cap Ferrat sont les mêmes que dans toute la Méditerranée (Loÿe-Pilot et al., 1986 ; Loÿe-Pilot et Morelli, 1988 ; Chester et al., 1993 ; Guieu et al., sous presse) : (1) les activités humaines qui sont responsables d'un bruit de fond anthropique, avec des sources principalement sur la bordure Nord ; (2) les émissions sporadiques de poussières désertiques sahariennes ; la Méditerranée est parmi les régions océaniques du globe qui reçoivent les plus importants dépôts de particules minérales (Guerzoni et al., 1999), et (3) le recyclage des sels marins. Une autre source est constituée par les feux de biomasse, principalement en été (Guieu et al., 2005), période pendant laquelle le pourtour méditerranéen connaît de fréquents incendies en lien avec les périodes de sécheresse.

Dans le cadre de cette thèse, les années 2003 à 2007 ont été étudiées et les données brutes des flux marins peuvent être consultées dans l'annexe 1.

1.2 La colonne d'eau : caractéristiques hydrologiques et biogéochimiques du site DYFAMED

La Méditerranée est soumise au régime saisonnier des milieux tempérés se traduisant par une succession de configurations hydrologiques contrastées au cours de l'année. Cette évolution du régime hydrologique est le principal paramètre qui contraint la biogéochimie de la colonne d'eau et plus particulièrement de la couche de surface. Le site DYFAMED a fait l'objet d'une étude approfondie pendant près de 20 ans (1991-2007) dans le cadre d'un programme d'observation labélisé par l'INSU. Des missions mensuelles ont permis de décrire avec précision l'évolution temporelle des caractéristiques hydrologiques et biogéochimiques de ce site que ce soit à l'échelle décennale ou annuelle (Marty et al., 2002 ; Marty et Chiaverini, 2002 ; Bonnet and Guieu, 2006 ; Sandroni et al., 2007 ; Pulido-Villena et al, 2008 et 2010 ; Wagener et al., 2008b), corroborées par des observations satellites de la « couleur de l'eau » (Bosc et al., 2004).

1.2.1 Evolution temporelle de l'hydrologie

Trois périodes caractéristiques de durée plus ou moins variable selon les années ont été mises en évidence : (1) une période oligotrophe (de Juin à Octobre) pendant laquelle la colonne d'eau est stratifiée et la couche de surface est isolée des eaux profondes par la barrière physique que constitue la thermocline. La diffusion verticale de nutriments depuis les couches profondes est très réduite et l'atmosphère devient la principale source d'éléments nutritifs nouveaux à la couche de surface. (2) Du fait d'importants coups de vent et de la baisse des températures à l'automne, la thermocline est peu à peu érodée jusqu'au déclenchement du mélange hivernal (de Janvier à Mars). Les eaux de surface plus froides et plus denses plongent vers le fond induisant un mélange de la colonne d'eau, plus ou moins important selon les années (i.e 150 m en 2003 et 2300 m en 2006). L'instabilité de la colonne d'eau, ainsi que le manque de lumière, affaiblit l'activité photosynthétique des cellules autotrophes. L'injection d'éléments nutritifs nouveaux dans la couche de surface au cours de cette période permet le développement phytoplanctonique qui caractérise la troisième « saison ». (3) Le réchauffement des températures, permet à la colonne d'eau de se stabiliser dès les premiers mois du printemps (de Mars à Mai). Ces conditions hydrologiques propices, associées à un important stock d'éléments nutritifs et à l'augmentation de la lumière, induisent le

développement d'une floraison algale (bloom). Cette période de bloom prend fin une fois le stock en nutritifs épuisé. La Figure III. 1 illustre pour les années 2003 à 2007 les différentes étapes du cycle hydrologique au site DYFAMED, pour la couche 0 – 200 m.

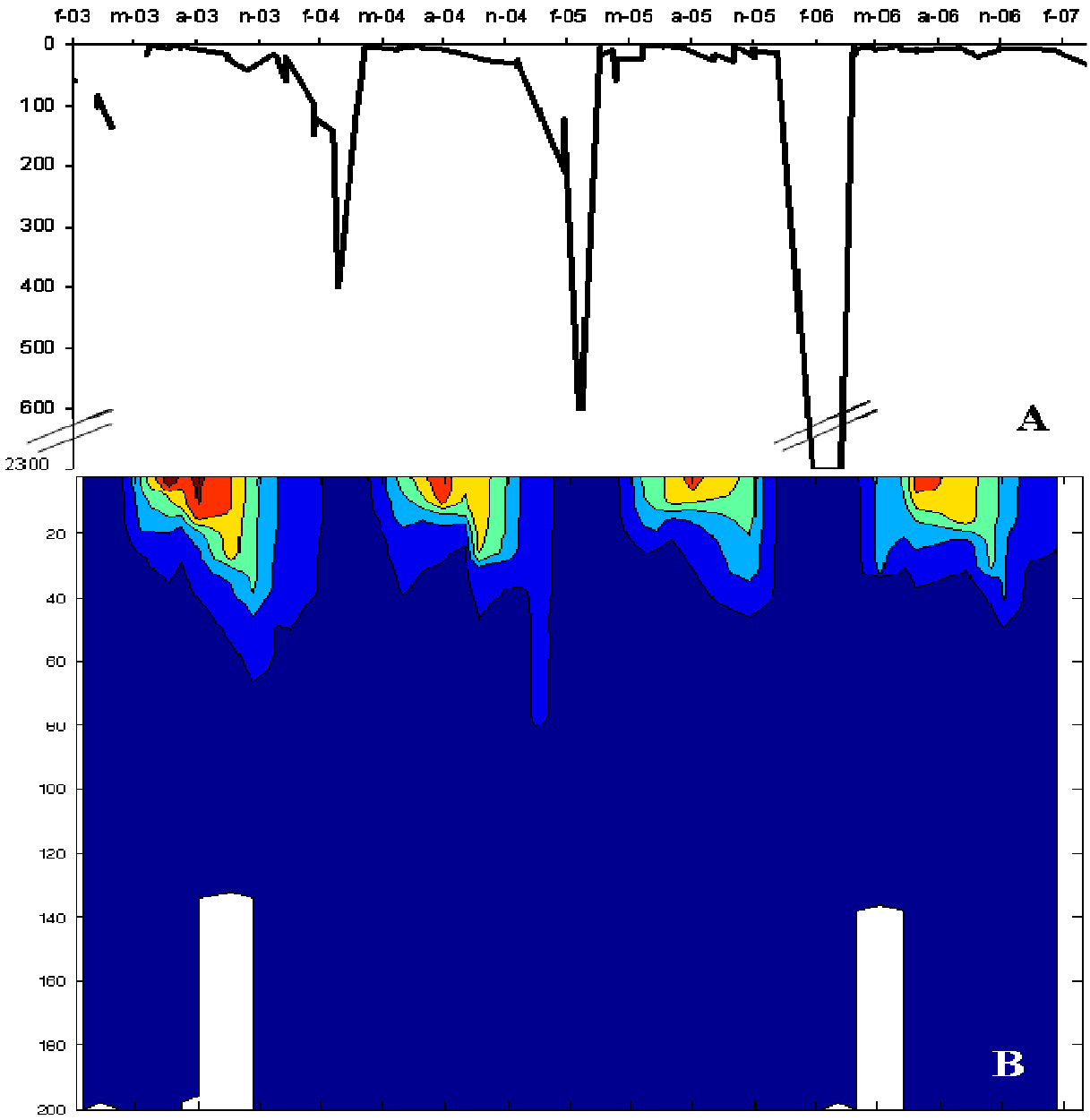


Figure III. 1. A) Couche de mélange (m) entre 0 et 2500 m, B) Température (°C) pour la couche 0 – 200m, pour la période de 2003 à 2007 à DYFAMED (http://www.obs-vlfr.fr/sodyf/).

1.2.2 Evolution temporelle de la biologie

Du fait que l'hydrologie constitue le principal contrôle de l'approvisionnement de la couche euphotique en éléments nutritifs, son évolution saisonnière conditionne l'activité biologique, et en particulier la production primaire.

La production primaire (PP) peut être mesurée *in situ* (mesures discrètes via un marquage au ^{14}C) ou calculée à partir de modèles numériques utilisant comme paramètre d'entrée des images satellites. Ces derniers offrent une résolution temporelle et spatiale plus adaptée à notre étude que des mesures *in situ* discrètes. Le principe de la modélisation de la PP à partir de l'espace est basé sur l'utilisation d'un modèle lumière-photosynthèse (Morel et Berthon, 1989 ; Morel, 1991) et d'images satellites de couleur de l'océan et de SST (Sea Surface Temperature). Les images de couleur de l'océan permettent, via l'utilisation d'algorithmes, d'estimer la concentration en chlorophylle et le PAR (éclairement photo-synthétiquement disponible à la surface), paramètres nécessaires au calcul de la PP. Cette production, intégrée sur la colonne d'eau (épaisseur de la couche euphotique), est ici calculée à partir des images de concentration en chlorophylle de surface du capteur (Sea-viewing Wide Field-of-View Sensor) sur la base du modèle d'Antoine et Morel (1996) adapté par (Bosc et al., 2004). Emmanuel Bosc (IAEA, MEL, Monaco) a appliqué ce modèle aux années 2003 – 2007, à partir d'images composites à 8 jours, d'une résolution spatiale de 9km, et extrait de cette série temporelle les valeurs de PP (g $C.m^{-2}.j^{-1}$) pour la région du site DYFAMED.

L'évolution temporelle de la production primaire déduite des observations de couleur de l'eau (Figure III. 2) présente un fort signal saisonnier et varie entre 105 et 2430 mg $C.m^{-2}.j^{-1}$, avec un maximum et un minimum qui coïncident respectivement avec la période de bloom printanier (maximum en Avril 2005 sur la période d'étude) et le début de l'hiver (minimum en Décembre 2003 sur la période d'étude). Ces valeurs sont très similaires à celles déduites des mesures de production primaire *in situ*, mesurées au même site au cours des missions mensuelles DYFAMED réalisées de 1993 à 1999 (104 à 1826 mg $C.m^{-2}.jr^{-1}$, Marty et Chiavérini, 2002). Au cours de l'année, la Méditerranée nord occidentale passe d'un caractère oligotrophe (été/automne) à mésotrophe (printemps) et présente ainsi une production primaire annuelle moyenne plus forte que celle typiquement trouvée dans les zones oligotrophes.

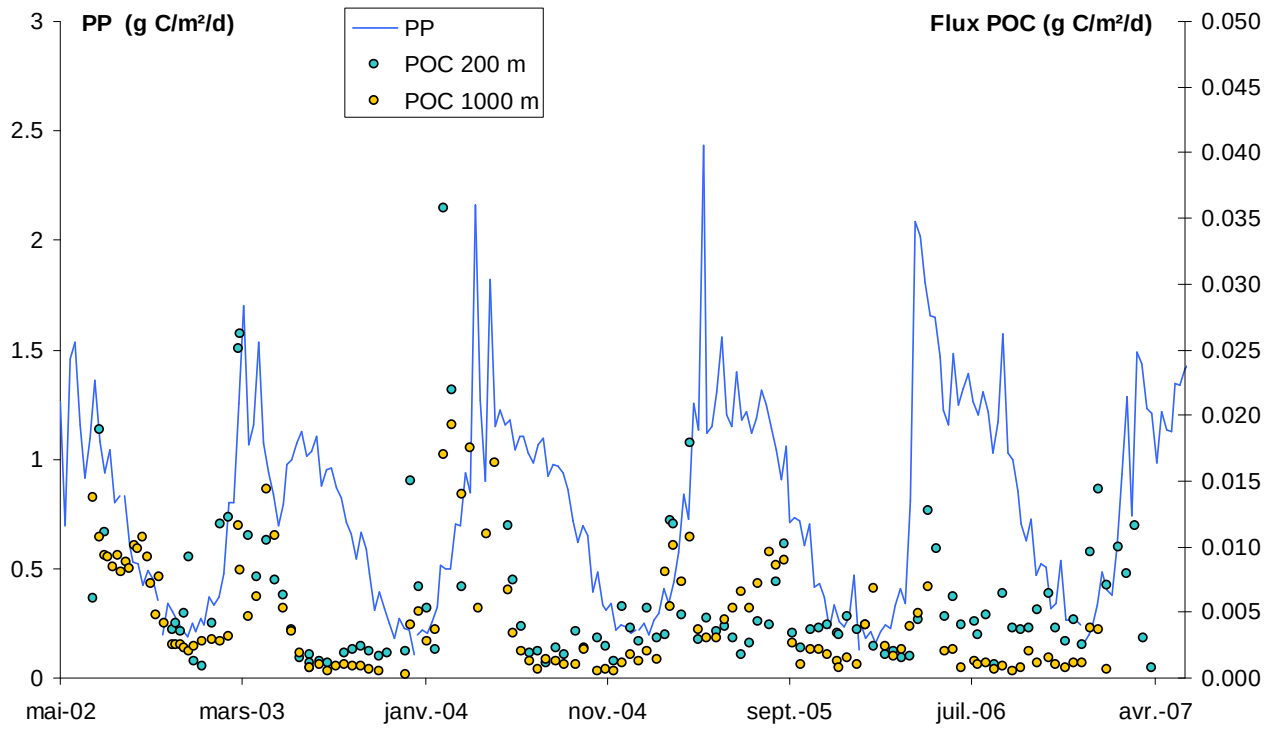


Figure III. 2. Evolution de la PP (g C.m^{-2}.j^{-1}) déduite des observations satellitaires de la couleur de l'eau (Bosc, pers.com.) et des flux de POC (g C.m^{-2}.j^{-1}) d'après les mesures sur la matière collectée dans les pièges à sédiments à 200 et 1000 m, au site DYFAMED pendant les années 2003 à 2007. A noter, le facteur 60 qui existe entre l'échelle des productions et celle des flux de POC, qui indique qu'une intense reminéralisation du carbone organique particulaire a lieu au-dessus de 200 m, notamment en période de forte activité biologique.

La production primaire résulte de la somme de deux types de production : la production régénérée et la production nouvelle (Dugdale et Goering, 1967). Une estimation de la contribution relative de ces deux types de production en fonction des saisons est possible par le biais de l'indice Fp (Claustre, 1994).

Cet indice se base sur le fait que le stock de chlorophylle *a* résulte majoritairement d'une production nouvelle (Eppley et al., 1992). Ainsi, les espèces contribuant à la plus grosse part du stock de chlorophylle *a* sont aussi les principales contributrices de la production nouvelle. Elles sont formées de grosses cellules opportunistes (diatomées, dinoflagellés) qui, en présence de nutriments, prennent l'avantage sur les petites qui elles, dominent plutôt la production régénérée (cyanobactéries, prochlorophytes). Or, à chaque espèce phytoplanctonique correspond un pigment diagnostique (Jeffrey, 1997) dont la mesure permet de déterminer la quantité d'individus en présence. Le Fp ratio prend principalement en

compte la concentration pigmentaire des diatomées et des dinoflagellés (respectivement fucoxanthine et peridinin) selon l'équation suivante (Claustre, 1994) :

$$F_p\text{ratio} = \frac{(\text{fucoxanthine} + \text{peridinine})}{(\text{fucoxanthine} + \text{peridinine} + 19'\text{HF} + 19'\text{BF} + \text{alloxanthine} + \text{TChlb} + \text{zeaxanthine})}$$

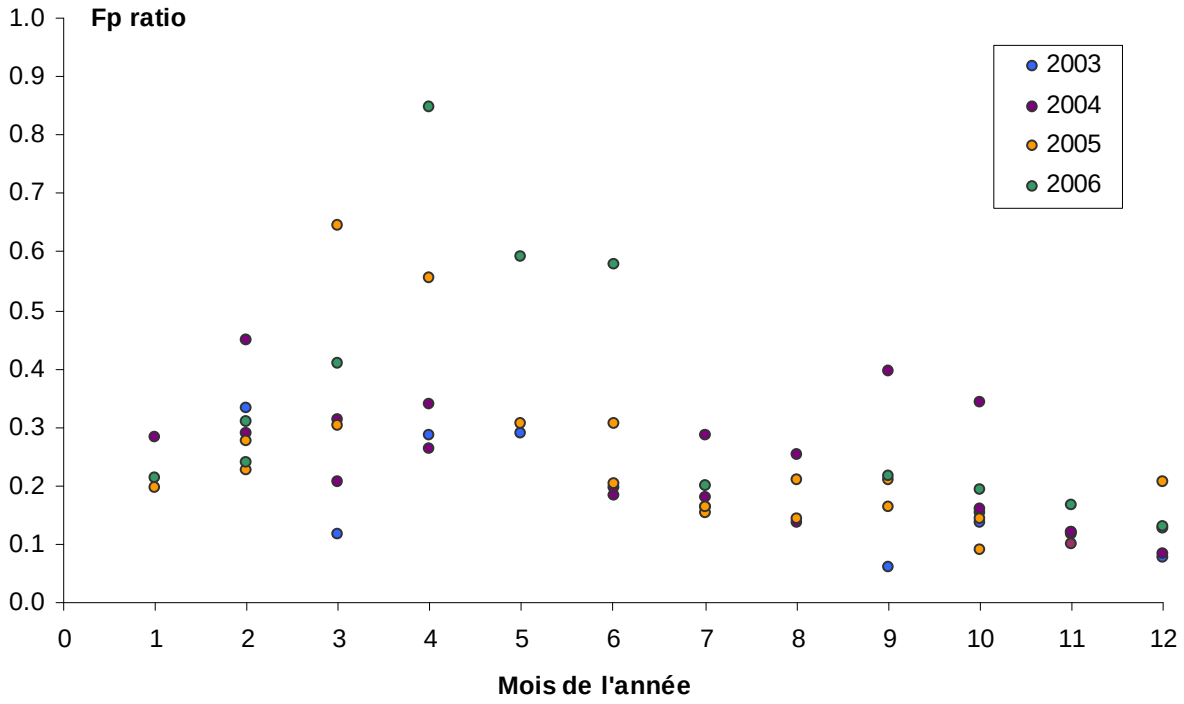


Figure III. 3. Evolution mensuelle du Fp ratio calculé pour chaque année entre 2003 et 2007, à partir des données de pigment, mesurés lors des campagnes mensuelles DYFAMED (http://www.obs-vlfr.fr/sodyf/) et BOUSSOLE (http://www.obs-vlfr.fr/Boussole/). La variabilité des valeurs observée pour un même mois est due à l'espacement temporel des campagnes réalisées dans le cadre de ces 2 programmes (par exemple début et fin Mars en 2005). A noter que faute de prélèvements, il n'existe pas de données pour les mois suivants : Janvier et Août 2003, Mai 2004 et Août 2006.

Du fait de la forte variabilité saisonnière de l'activité biologique en Méditerranée, et notamment au site DYFAMED (de la mésotrophie à l'oligotrophie), le Fp ratio oscille entre 0.05-0.78 selon les périodes de l'année (Marty et al., 2002). Plus précisément, la Figure III. 3 montre pour chaque mois des années qui nous concernent (Mars 2003 à Février 2007) le Fp ratio intégré sur la couche euphotique, calculé à partir des données de pigments mesurés lors de chaque mission mensuelle des services d'observation DYFAMED et BOUSSOLE.

Les résultats issus de ce calcul marquent bien la saisonnalité du site, en accord avec ce qui a été précédemment décrit pour cette même zone : la période mésotrophe de bloom printanier est clairement associée à de la production nouvelle, notamment pour les années 2005 (65 %) et 2006 (85%), et la période estivale stratifiée oligotrophe plutôt associée à de la production régénérée (production nouvelle comprise entre 5 et 30 % globalement pour les mois de juillet et août). Ainsi, le bloom printanier est soutenu en majeure partie par de grosses cellules phytoplanctoniques de type micro-phytoplancton alors que la période stratifiée se caractérise par le développement de petites cellules, adaptées au stress nutritif, comme le pico et le nano-phytoplancton. Du fait de l'existence d'un lien entre la taille des cellules phytoplanctoniques en surface et l'intensité de l'export de carbone organique particulaire dans la colonne d'eau (Guidi et al., 2010), le flux de POC au site DYFAMED est suspectée suivre l'évolution saisonnière du rapport Fp et donc de la part relative des deux types de production.

Le service DYFAMED ayant aussi pour ambition de quantifier le flux de particules exportées à 200 et 1000 m de profondeur en Mer Ligure et d'en déterminer la nature, des pièges à particules (fonctionnement décrit dans le chapitre I) ont été installés de 1991 à 2007, permettant l'élaboration de la plus longue série temporelle de trappe à sédiments en Méditerranée. Le site DYFAMED, protégé par le courant Ligure, est considéré comme une zone 1-D, ne présentant pas de forte advection horizontale (Andersen et Prieur, 2000). Par conséquent, le flux de matière récolté en profondeur ne subit *a priori* pas d'influence continentale issue des côtes du sud de la France ou de Corse.

La Figure III.2 permet une comparaison des flux de POC à 200 et 1000 m avec l'activité des producteurs primaires en surface. Il est intéressant de noter que contrairement à ce que l'on attendait, les périodes dominées par la production nouvelle ne constituent pas les périodes de plus forts flux. De même, certaines périodes associées à la production régénérée montrent des flux de POC plus importants que ceux généralement caractéristiques d'une telle situation trophique. Ainsi, le transfert du POC vers les couches profondes n'est pas directement et simplement lié à l'activité des producteurs primaires en surface. Le développement de programmes internationaux tel que JGOFS ont permis de mettre en évidence certains des mécanismes impliqués dans l'export de POC, constituant une avancée majeure dans la compréhension de la pompe biologique. Qu'en est-il de ces mécanismes au site DYFAMED ? En particulier, quelle est l'influence des particules minérales déposées à la surface par de fréquents évènements sahariens sur l'export de POC ?

2 THE IMPACT OF SAHARAN DUST ON THE PARTICULATE EXPORT IN THE WATER COLUMN OF THE NORTH WESTERN MEDITERRANEAN SEA

Article soumis le 17 Novembre 2009

Accepté le 19 Février 2010

2.1 Résumé en Français

Trois séries temporelles de mesures de dépôts atmosphériques, du flux particulaire marin à 200 m et de biomasse phytoplanctonique (vue par satellite) ont été réalisées de 2003 à 2007 en Mer Ligure (Méditerranée Nord Occidentale). Les dépôts de particules atmosphériques sahariennes se caractérisent par une forte irrégularité temporelle et par l'importance d'un évènement extrême sur la moyenne annuelle totale (11.4 $g.m^{-2}.an^{-1}$ pour les 4 ans étudiés). Le flux de masse total marin moyen est de 31 $g.m^{-2}.an^{-1}$, avec une fraction lithogénique dominante (~37%). Une saisonnalité du flux marin est mise en évidence avec un maximum en hiver, avant le pic du bloom printanier. Les plus forts flux de POC n'ayant pas lieu pendant la période de bloom, aucun lien simple avec l'activité phytoplanctonique de surface n'a pu être trouvé. Au cours des 4 années, les plus forts flux de POC sont synchrones avec les fortes augmentations du flux lithogénique marin induit par des retombées sahariennes récentes (Février 2004, Août 2005) ou formé d'anciennes particules sahariennes stockées dans la couche de surface (Mars 2003, Février 2005) ou encore de matériel lithogénique issu des crues des fleuves se déversant en Mer Ligure (Décembre 2003, rivières Arno, Var et Roya). Ces exports associant des particules lithogéniques et du POC sont appelés « évènements lithogéniques ». Ces derniers résultent de la combinaison de plusieurs mécanismes (convection hivernale ou évènements saharien, en particulier les évènements extrêmes), de l'activité biologique (zooplancton) ou encore de l'agrégation MO – minéral provoquant les effets de ballast. L'existence d' « évènements lithogéniques » en période de stratification a aussi été mise en évidence dans un cas de fertilisation de la couche de surface par un évènement saharien. L'export de POC associé aux évènements lithogéniques serait plus efficace qu'en période de bloom printanier. En effet, si le bloom contribue pour ~25 % du flux de POC total annuel, pas moins de ~45 % de ce flux annuel a été généré en 2004 par l'évènement extrême de Février. Ce résultat met l'accent sur l'importance des « évènement lithogéniques », et en particulier des évènements sahariens extrêmes, en termes d'efficacité d'export de carbone dans la Méditerranée Nord – occidentale.

2.2 Article

Biogeosciences, 7, 809–826, 2010
www.biogeosciences.net/7/809/2010/
© Author(s) 2010. This work is distributed under
the Creative Commons Attribution 3.0 License.

Biogeosciences

The impact of Saharan dust on the particulate export in the water column of the North Western Mediterranean Sea

E. Ternon[1,2], C. Guieu[1,2], M.-D. Loÿe-Pilot[3], N. Leblond[1], E. Bosc[4], B. Gasser[4], J.-C. Miquel[4], and J. Martín[4]

[1]INSU-CNRS, UMR 7093, Laboratoire d'océanographie de Villefranche, 06230 Villefranche-sur-Mer, France
[2]Université Pierre et Marie Curie-Paris 6, UMR 7093, Laboratoire d'océanographie de Villefranche, 06230 Villefranche-sur-Mer, France
[3]CERES-ERTI, Ecole Normale Supérieure, Paris, France
[4]IAEA Marine Environment Laboratories, Monaco

Received: 27 October 2009 – Published in Biogeosciences Discuss.: 17 November 2009
Revised: 12 February 2010 – Accepted: 19 February 2010 – Published: 2 March 2010

Abstract. Simultaneous measurements of atmospheric deposition and of sinking particles at 200 and 1000 m depth, were performed in the Ligurian Sea (North-Western Mediterranean) between 2003 and 2007, along with phytoplanktonic activity derived from satellite images. Atmospheric deposition of Saharan dust particles was very irregular and confirmed the importance of sporadic high magnitude events over the annual average ($11.4\,\mathrm{g\,m^{-2}\,yr^{-1}}$ for the 4 years). The average marine total mass flux was $31\,\mathrm{g\,m^{-2}\,yr^{-1}}$, the larger fraction being the lithogenic one (∼37%). The marine total mass flux displayed a seasonal pattern with a maximum in winter, occurring before the onset of the spring bloom. The highest POC fluxes did not occur during the spring bloom nor could they be directly related to any noticeable increase in the surface phytoplanktonic biomass. Over the 4 years of the study, the strongest POC fluxes were concomitant with large increases of the lithogenic marine flux, which had originated from either recent Saharan fallout events (February 2004 and August 2005), from "old" Saharan dust "stored" in the upper water column layer (March 2003 and February 2005), or alternatively from lithogenic material originating from Ligurian riverine flooding (December 2003, Arno, Roya and Var rivers). Those associated export fluxes defined as "lithogenic events", are believed to result from a combination of forcing (winter mixing or Saharan events, in particular extreme ones), biological (zooplankton) activity, and also organic-mineral aggregation inducing a ballast effect. By fertilising the surface layer, mixed Saharan dust events were shown to be able to induce "lithogenic events" during the stratification period. These events would be more efficient in transferring POC to the deeper layers than the spring bloom itself. The extreme Saharan event of February 2004 exported ∼45% of the total annual POC, compared to an average of ∼25% for the bloom period. This emphasises the role played by these "lithogenic events", and in particular those that are induced by the more extreme Saharan events, in the carbon export efficiency in the Northwestern Mediterranean Sea.

1 Introduction

The Mediterranean Sea is a semi-enclosed basin receiving one of the highest rates of aeolian material deposition in the world (Guerzoni et al., 1999). It receives mineral dust from the Sahara desert in the form of strong pulses, and also continuous anthropogenic aerosol inputs from industrial and domestic activities on both sides of the basin. It also receives lithogenic material from coastal margins and rivers which contribute to the overall pool of lithogenic particles in the water column.

Recent studies have shown the importance of lithogenic particles in the export of the organic matter through the aggregation process (Hamm, 2002; Passow and De la Rocha, 2006; Ploug et al., 2008). Nevertheless, the physical role of large sporadic inputs of mineral dust during extreme Saharan dust events still remains poorly documented.

Correspondence to: C. Guieu
(guieu@obs-vlfr.fr)

Published by Copernicus Publications on behalf of the European Geosciences Union.

Table 1. Atmospheric sampling sites and sampling methodology.

Site	Position	Altitude	Sampling		Collector		Filtration		Preservative	Reference
		m	period	interval	height [1]	type	pre-filtration	membrane type		
Cap Ferrat	43°41' N, 7°19' E	138	2004	2 weeks	3 m	4l. PE [2] bottle + funnel 113 cm²	nylon mesh 20µm	0,2µ polycarbonate	Thymol	Bonnet and Guieu, 2006
			2006	2 weeks	3 m	4l. PE [2] bottle + funnel 302 cm²	nylon mesh 20µm	0,7µ glass fiber GF-F	$HgCl_2$	Pulido-Villena et al., 2008
Ile Rousse	42°38 N, 8°55 E	135	2003 2005	week	1.2 m	Cylindric PE collector - 683 cm²	no	0,4µ polycarbonate	no	This study
Ostriconi	42°40 N, 9°04 E	60	2003 2005	week	1.7 m	Bulk plastic collector Météo France standard rain gauge - 400 cm²	no	0,4µ polycarbonate	no	This study
Ponte Leccia	42°29 N, 9°12 E	200	2003 2005	event	1.7 m	Bulk plastic collector Météo France standard rain gauge - 400 cm²	no	0,4µ polycarbonate	no	This study

[1] height above ground; [2] PE = polyethylene

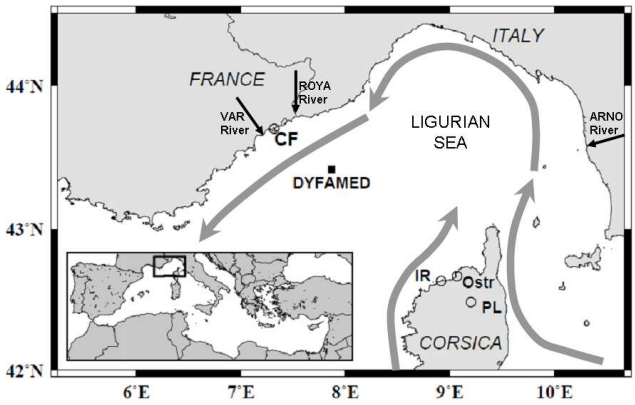


Fig. 1. Atmospheric and marine sampling sites. (Details on each site are available in Table 1; Ostr = Ostriconi; IR = Ile Rousse; PL = Ponte Leccia; CF = Cap Ferrat). Circulation of surface water masses are illustrated by grey arrows. Ligurian rivers are illustrated by black arrows.

The Mediterranean Sea is characterized by strong stratification of the upper water column during at least five months of the year, occurring during the summer period, during which time the atmosphere then becomes the main external source of nutrients for the water surface mixed layer (see Guieu et al., 2010). By influencing the marine nutrient cycle and hence the nutrient budgets of nitrogen, phosphorus, iron (Loÿe-Pilot et al., 1990; Markaki et al., 2003; Krom et al., 2004; Bonnet and Guieu, 2006), these atmospheric inputs can impact on the heterotrophic (Thingstad et al., 1998; Pulido-Villena et al., 2008) and autotrophic production (Klein et al., 1997; Kouvarakis et al., 2001; Bonnet et al., 2005; Guieu et al., 2010) of the Mediterranean Sea. The biological production depends in part on the atmospheric inputs, and so therefore the marine particulate flux should also be indirectly linked to atmospheric deposition via its dependence on the biological production. This is in addition to its more direct link via the sedimentation of insoluble atmospheric particles.

The proximity and the diversity of aerosol sources, as well as the biogeochemistry of the surface layer, make the Mediterranean Sea an excellent natural laboratory to study the transfer of atmospheric lithogenic material and its potential role in the export of carbon. This 4-year time-series of both atmospheric and marine fluxes allows us to investigate (i) the effect of the atmospheric lithogenic deposition on the intensity and composition of the marine flux, (ii) the response of the biota to atmospheric inputs, and the associated marine flux occurring during the summer stratified period, and (iii) the role of lithogenic particles in the transfer of organic matter from the surface to the deeper layers of the water column.

2 Materials and methods

2.1 Atmospheric sampling

Bulk atmospheric deposition samples were collected at coastal sampling sites located on both sides of the Ligurian Sea (Fig. 1): Cap Ferrat on the continental shore line for the years 2004 and 2006 (Bonnet and Guieu, 2006; Pulido-Villena et al., 2008), and at three sites in Corsica (Ostriconi, Ile Rousse and Ponte Leccia) for the years 2003 and 2005. Insoluble particulate atmospheric deposition was obtained by filtration of the samples onto membrane filters (see Table 1 for details) and then determination by weighing. The visual inspection of the filters allows discriminating the origin of long range transported atmospheric particulate matter (Loÿe-Pilot and Martin, 1996). Saharan dust corresponds to red clayey silts whereas particulate matter of anthropogenic origin is made of "black material", which is mainly black carbon (Loÿe-Pilot et al., 1986, 1990). In the case of mixed events with particulate matter of both origins (Loÿe-Pilot and Morelli, 1988; Loÿe-Pilot et al., 1990) the weight of the polluted component, generally very low (<2 mg on filters), was estimated and subtracted from the total weight in order to obtain the contribution of Saharan material.

The Saharan dust fallout is very irregular (Loÿe-Pilot et al., 1986; Loÿe-Pilot and Martin, 1996), and varied from 0.05 to 22 $g\,m^{-2}$ for different events during the study period. The atmospheric sampling sites were considered as representative of the atmospheric deposition actually depositing in the central Ligurian Sea (Fig. 1).

2.2 Marine sampling

Since 1988, marine settling particulates have been collected at the DYFAMED site (43°25′ N 07°52′ E) with 2 multisampling cylindrical sediment traps (Technicap PPS 5, height of 2.3 m-collection surface of 1 m^2) moored at 200 m and 1000 m. This time-series site (http://www.obs-vlfr.fr/sodyf/) is located in an open ocean area (depth = 2330 m), 50 km offshore from the French coast and 130 km from Corsica. Data from the upper trap (200 m) were mainly considered in our study in order to relate observations of a potential increase in primary production induced by atmospheric deposition in the surface mixed layer. Data from the 1000 m sediment traps have only been used on an ad hoc basis.

The 24 trap collector cups were filled with a solution of 2% buffered formaldehyde in filtered seawater in order to prevent in situ microbial degradation and grazing by swimmers. Traps were set to sample sinking particles for consecutive periods ranging between 7 and 15 days. After retrieval of the traps (operated by IAEA up to November 2005, and then by LOV laboratory (Service National "Cellule Piège" INSU), the samples were stored in the dark at 4 °C, until processed. Swimmers were identified and carefully removed, first by sieving through 1500 and 160 µm mesh and then by

handpicking the remainder under a binocular microscope. Any visible material attached to the swimmers was carefully removed as best as possible, to avoid biasing the particulate flux result. The remaining sample was desalted with ultrapure water and freeze-dried for future analyses. Mass flux was measured by weighing the freeze-dried sample five times with the accuracy of the weighing being about 1% over the whole data series (Miquel et al., 1994).

2.3 Particulate matter analysis

Carbon and nitrogen: For the samples treated at the IAEA, total carbon and nitrogen were analysed in duplicates using a VarioEL (CHN) elemental microanalyser on 2–3 mg aliquots of dry samples (Miquel et al., 1994). For samples treated at LOV, the concentration of total carbon and nitrogen was analysed in triplicate with a Perkin Elmer 2400 elemental analyser on 3–4 mg sub-samples of the desiccated samples, all according to Guieu et al. (2005).

Aluminium and calcium were analyzed by ICP-AES Jobin Yvon (JY 138 "Ultrace"), on acid digested samples. The detection limit of the apparatus, defined as 3 times the standard deviation of 10 measurements of the blank (9 ppb for aluminium and 4 ppb for calcium), was well below the lowest concentration of the digested aliquot. The acid digestion was performed in 7 ml Teflon flasks inside an oven (150 °C) and "suprapur" acids were added to 20 mg of sample, following two steps (1 mL 65% HNO_3, and then 500 µL 65% HNO_3, + 500 µL of 40% HF). After each treatment, samples were oven heated at 150 °C for 5 h (see Journel, 1998). Eight aliquots of both blanks and certified reference material (GBW07313: marine sediment from National Research Centre for Certified Reference Materials of China) were digested and analyzed in the same conditions. Results were consistent for the blanks (9 ppb for aluminium and 4 ppb for calcium), and also for the reference material (recovery being 95±1% for aluminium and 96±2% for calcium, n=8).

Reconstitution of the different fractions

Elemental analyses were used to calculate the 4 main fractions of the collected material: carbonates, organic matter, lithogenic material and opal.

Carbonates. For samples treated at the IAEA the organic carbon was measured, after removal of carbonates (1M Phosphoric Acid), by CHN analysis as described above. The inorganic carbon was estimated as the difference between total and organic carbon and the carbonate fraction was calculated as $CaCO_3$=PIC×8.33. For samples treated at the LOV laboratory the carbonate fraction was determined from particulate calcium concentration measured by ICP-AES ($CaCO_3$=2.5×Ca). Particulate inorganic carbon was then deduced from the carbonate fraction (PIC=0.12×$CaCO_3$).

Organic matter. For samples treated at the IAEA, the particulate organic carbon (POC) was analysed by a CHN elemental analyser, as mentioned above. Whereas for those treated at the LOV, the POC was calculated by subtracting the inorganic particulate carbon from the total carbon. The organic matter fraction (OM) was calculated as 2×(% POC).

The lithogenic fraction was estimated from the particulate aluminium concentrations with 3 different assumptions for the aluminium (Al) content of lithogenic particles: Al concentrations are (i) typical of the upper continental crust (Al=7.74%, Wedepohl 1995), (ii) influenced by their Saharan origins (Al=7.1%, Guieu et al., 2002), or (iii) typical of riverine particles (Al=9.4%, Martin and Windom, 1991). Therefore, a range-value of the lithogenic fraction is given using these 3 concentrations.

The opal fraction was calculated as the difference between the total mass, and the sum of the other components ($CaCO_3$+OM+Lithogenic material). Here again, a range is given, resulting from the range of the lithogenic fraction.

2.4 Additional in situ and satellite data

Daily surface chlorophyll concentrations estimated from the NASA sensor MODIS, using reprocessing #4, (carried by AQUA), were spatially averaged by considering all the data from a square of 10 km^2 (around 9 pixels) surrounding the DYFAMED site. Despite the missing data due to clouds, the time series, from March 2003 to end of 2007, reached a temporal cover of up to 60% during that period.

Salinity and water temperature, measured routinely by CTD casts between 0 and 200 m depth during the monthly DYFAMED surveys (43°25′ N, 7°52′ E, http://www.obs-vlfr.fr/sodyf/), and BOUSSOLE cruises (43°22′ N, 7°54′ E, http://www.obs-vlfr.fr/Boussole/), were used to estimate the mixed layer depth. During these cruises, biological measurements such as pigment concentrations were also determined and those discrete data were used to help interpret our results. Physical data such as air and sea surface temperature, sea surface salinity, as well as wind speed and direction were continuously recorded by the Météo France Buoy (close to the DYFAMED site, 43°38′ N, 7°83′ E, http://www.meteo.shom.fr/real-time/html/dyfamed.html).

French riverine data (Var and Roya) were obtained from the free access website of the French governmental hydrological office (http://www.hydro.eaufrance.fr/). The Italian river data (Arno) were obtained from the Servizio Idrologico Regionale – Centro Funzionale – of the Regione Toscana (G. Fiorini, personal communication).

3 Results

3.1 Atmospheric flux

During the 4 years of this study, Saharan dust events covered a huge range of frequency and intensity. Very low (0.05 g m^{-2}) dust flux events occurred relatively often (27 events in 4 years) but there was only one extreme event

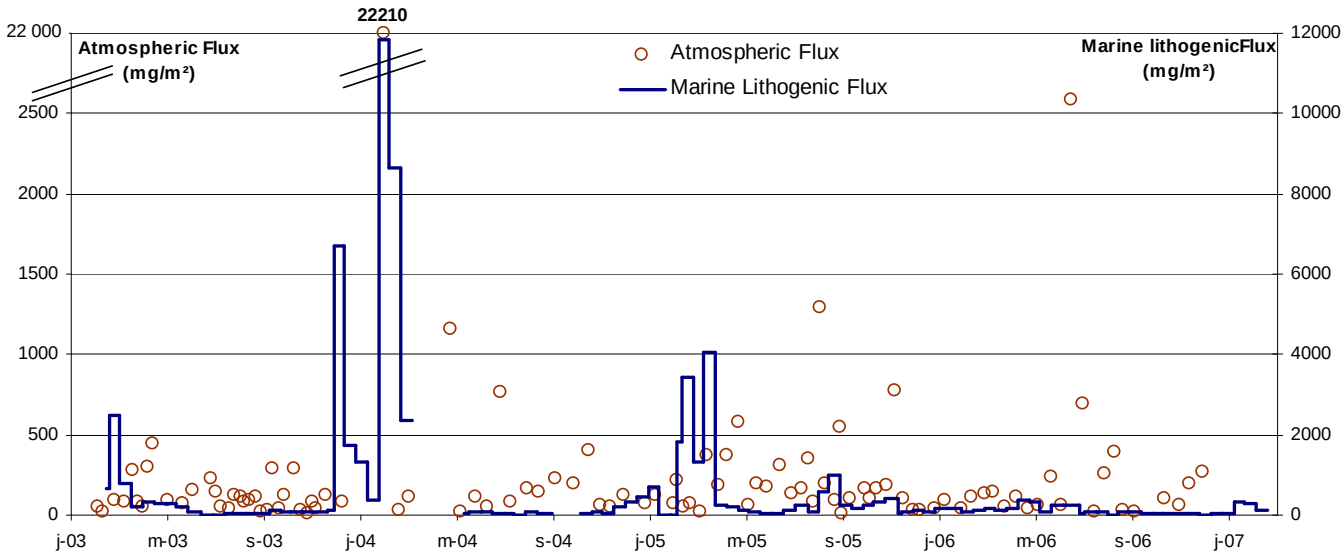


Fig. 2. 4 years time series of simultaneous marine and atmospheric lithogenic fluxes (mg m^{-2}) in the Ligurian Sea (Atmospheric stations: Cap Ferrat and Corsica, marine station: DYFAMED site, 200 m depth).

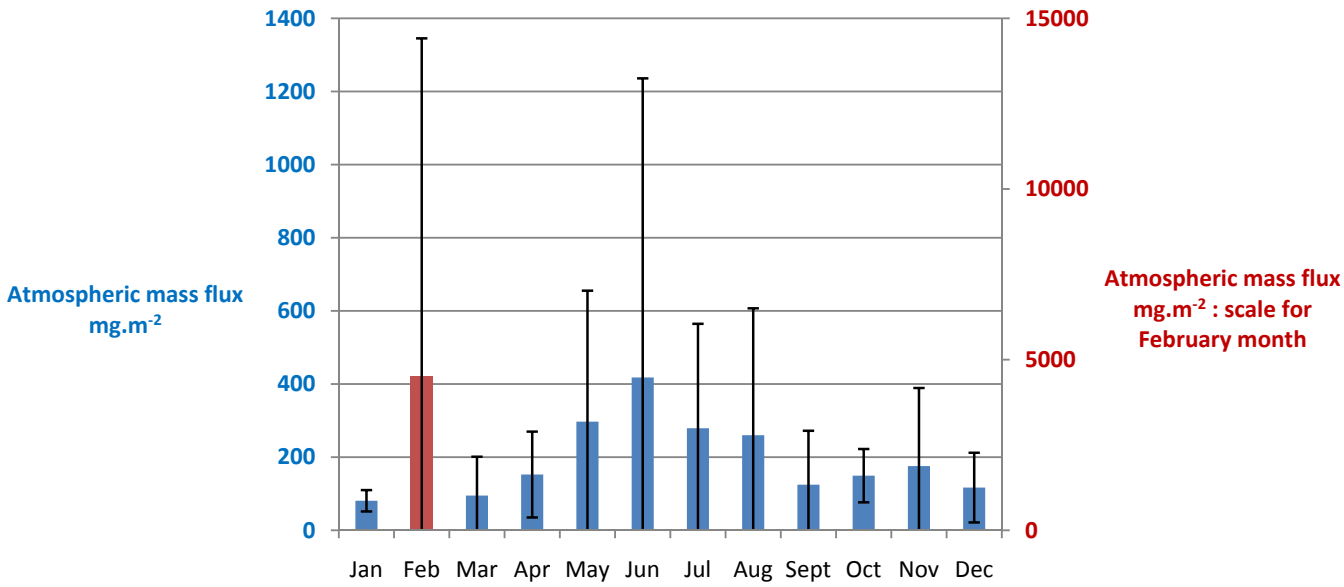


Fig. 3. Monthly average over the 4 years of the atmospheric deposition of insoluble particles. (The scale for February, on the right Y axis, is different in order to take into account the extreme Saharan event of February 2004. The error bars represent the standard deviation of the mean monthly values).

(22 g m^{-2}), (Fig. 2). That particular Saharan event represented almost 90% of the Saharan input reported for the whole of 2004 at the Cap Ferrat site. The importance of a single event as part of the annual flux is consistent with previous observations by Loÿe-Pilot and Martin (1996). The monthly dust deposition during the study period shows a strong interannual variability (Fig. 3). The average annual dust flux over the 4 years (11.4 g m^{-2} y^{-1}) is very similar to the one observed in Corsica for the period 1984–1994 (12.5 g m^{-2} y^{-1}, Loÿe-Pilot and Martin, 1996). Most of the dust deposition occurred as wet deposition. This is consistent with Loÿe-Pilot and Martin (1996) who showed that more than 95% of the Saharan events in Corsica are associated to wet deposition.

Table 2. Total mass POC, $CaCO_3$, lithogenic and opal fluxes ($mg\,m^{-2}\,d^{-1}$) and composition of the total mass flux (percentage) for this study and data from the literature. Data which can be compared to our study are in bold (same depth and at least a one-year sampling).

Site name		depth (m)				Date		Fluxes $mg.m^{-2}.d^{-1}$					
or campaign	**Zone**	**Water**	**Trap**	**Latitude**	**Longitude**	**Start**	**End**	**mass**	POC	CaCO3	Lithogenic	Opal	**References**
DYFAMED	Ligurian	2330	200	43°24 N	7°52 E	March 03	Feb. 07	86 (5-1228)	11 ± 12	22 ± 42	50 ± 128	8 ± 20	This study
							% (std)	100	25 (12)	27 (8)	37 (19)	13 (12)	
DYFAMED	Ligurian	2330	200	43°24 N	7°52 E	**1986**	**1987**	**111**	**14**	**5**	**28 (*)**	**-**	**Miquel et al., 1994; Quétel et al., 1993 (*)**
						Oct. 97	Ap. 98	77	-	-	-	-	Migon et al., 2002
DYNAPROC	Ligurian		200			May 95		-	34	-	-	-	Goutx et al., 2000
						June 95		-	11	-	-	-	
			238			March 03	May 03	346	65	77	32	43	
MedFlux	Ligurian	2330	117	43°24 N	7°52 E	May 03	June 03	46	25	27	4	5	Lee et al., 2009
			313			March 05	April 05	426	35	104	94	107	
Other Mediterranean Sites													
ECORHONE	Lion Gulf	950	200	42°50'N	4°49'E	Jan. 88	Jan. 89	300	35	84	165	26	Monaco et al., 1999
MTP II-MATTER	Adriatic	1030	530	41°48' N	17°19'E	Nov. 94	Oct. 95	140	8	25	-	16	Estimated from Miserocchi et al., 1999
CINCS	**Cretean Sea**	**1550**	**200**	**35°44'N**	**25°05'E**	**Nov. 94**	**Nov. 95**	**50**	**3 (6%)**	**15 (31%)**	**23 (45%)**	**6 (13%)**	**Stavrakakis et al., 2000**
	Adriatic	**1200**	**150**	**41°49 N**	**17°46 E**	**March 97**	**March 99**	**106**	**10 (9%)**	**23 (22%)**	**41 (39%)**	**23 (22%)**	**Boldrin et al., 2002**
	Ionian	**2400**	**150**	**38°29 N**	**17°59 E**			**35**	**4 (11%)**	**10 (29%)**	**14 (40%)**	**3 (9%)**	
MTP II-MATTER	Alboran Sea	1337	396	36°01'N	4°18'W	July 97	May 98	802	47 (6%)	66 (8%)	613 (76%)	30 (4%)	Fabres et al., 2002
ALB 3-U		2260	680	36°40 N	1°30 W			323	14 (4%)	18 (6%)	204 (63%)	13 (4%)	
ALB 4-U	Alboran Sea	2240	645	36°13 N	1° 33 W	July 97	May 98	483	26 (5%)	18 (4%)	290 (60%)	31 (6%)	Sanchez-Vidal et al., 2005
ALB 5-U		2100	510	35°55 N	1°30 W			647	32 (5%)	18 (3%)	398 (62%)	37 (6%)	
	Algero Baleares	**2850**	**250**	**39°25' N**	**06°04 E**	**Ap. 01**	**May 02**	**96**	**13 (13%)**	**24 (25%)**	**49 (43%)**	**6 (7%)**	**Zuniga et al., 2007**
Other Oligotrophic Sites													
ALOHA	**Tropical Pacific**	**4800**	**150**	**22°45 N**	**158 ° W**	**Oct. 88**	**Dec. 93**	**66**	**-**	**-**	**-**	**-**	**Karl et al., 1996**
EUMELIE	**Tropical Atlantic**	**4600**	**1000**	**21°00 N**	**31°00 W**	**Feb. 91**	**Nov. 92**	**35**	**2**	**2**	**10**	**-**	**Bory et al., 2001**
BATS	**Sargasso Sea**	**4500**	**500**	**31°50 N**	**64°10 W**	**1989**	**1998**	**36**	**4**	**18**	**-**	**-**	**Conte et al., 2001**

* reference corresponding to the lithogenic fraction data

3.2 Hydrological and biological features of the study site

Monthly cruises at the DYFAMED site were monitored since 1991. This site is characterized by important seasonal variations in both hydrological and biological features (Marty et al., 2002). The hydrological seasonality is characterized by a vertical mixing period that generally occurs from late December until late March (winter mixing), and a period of strong thermal stratification (∼10 to 20 m, D'Ortenzio et al., 2005) usually from June to October, which is defined as summer stratification. The maximum of the winter mixing generally occurs in February and reaches ∼150–200 m deep (Marty et al., 2002). The biological activity within the water column is driven by the hydrology, when the winter mixing brings nutrients into the surface layers, with a spring bloom generally initiated in early March, a peak in April and ending in late May (Marty et al., 2002; Bosc et al., 2004). The beginning of the bloom is dominated by large and opportunistic phytoplanktonic cells (diatoms), followed later by smaller cell species. Later in the season, during the stratification period, the biomass declines and is dominated by smaller picoplankton. The chlorophyll-*a* maximum is then found at greater depth (30–50 m), following the establishment of a deeper nutricline layer (Marty et al., 2002).

The evolution of the hydrology during this study was generally consistent with the pattern described in Marty et al. (2002). However, the years 2004, 2005 and especially 2006 were characterized by strong mixing events with mixing depths reaching 400, 600 and 2300 m, respectively (Fig. 4). Contrary to these, the years 2003 and 2007 were characterized by weak mixing (∼100 to 150 m depth) that began in late January. Summer stratification was strong (∼10 m depth) and similar for each year studied. As shown on Fig. 5a, the evolution of the biological features over this 4-years study is consistent with the pattern described by Marty et al. (2002), Bonnet and Guieu, (2006) and Bosc et al. (2004). According to pigment data (not shown) the succession of phytoplankton species was the same as previously described by these authors. Nevertheless, over the period, the intra-annual pattern and maximum intensity of the surface chlorophyll-*a* concentration showed an important interannual variability (Fig. 5a).

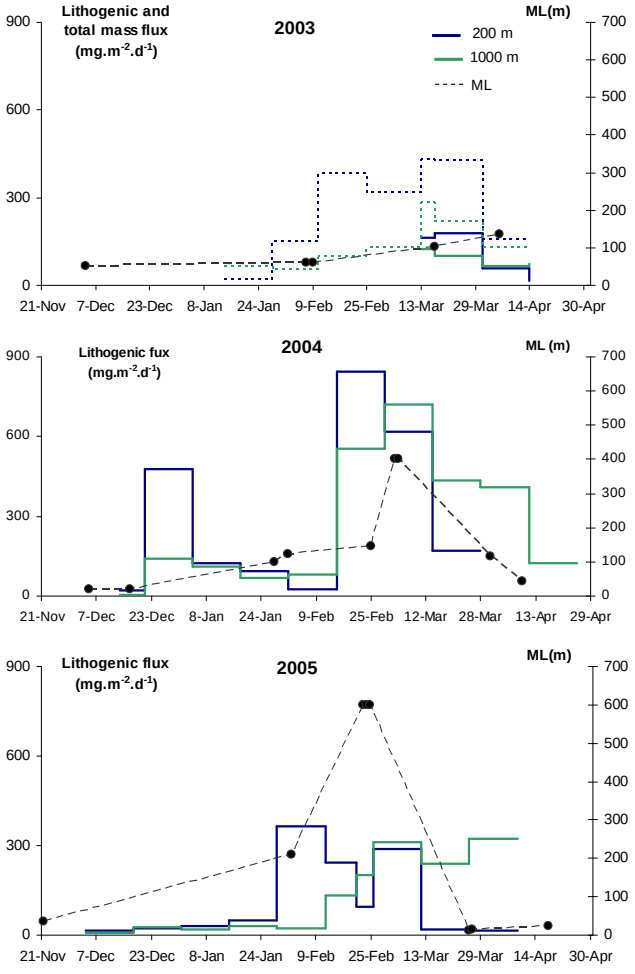


Fig. 4. Temporal evolution of the mixed layer (ML) depth (black dashed lines) and marine lithogenic fluxes (mg m^{-2} d^{-1}) at 200 (blue lines) and 1000 (green lines) m depth at the DYFAMED site for the years of high marine lithogenic fluxes during winter mixing (2003, 2004 and 2005). For the year 2003, lithogenic flux being not available before 13 March, the total mass flux (dotted lines) was plotted. The mixed layer was estimated from CTD data from the monthly DYFAMED cruises using the criteria that the density gradient between the surface and the base of the mixed layer is 0.05 (Lévy et al., 1998).

3.3 Marine flux

3.3.1 Marine total mass flux

From 2003 to 2007, the total mass flux (TMF) was on average 86 mg m^{-2} d^{-1}, and presented a strong temporal variability over the 4 years (5–1228 mg m^{-2} d^{-1}, Fig. 5b). If the DYFAMED site is oligotrophic most of the year, the total mass flux is higher than those reported for other open-ocean oligotrophic sites located far from continental influence, for example 66 mg m^{-2} d^{-1} at Station ALOHA (Karl et al., 1996), and 26 mg m^{-2} d^{-1} at BATS (Conte et al., 2001). Table 2 compares the data obtained at DYFAMED during this study with data from other Mediterranean sites and also from oceanic oligotrophic sites subject to noticeable atmospheric inputs (EUMELIE, BATS). However, the comparison between all these studies remains difficult as the sampling depths and duration were highly variable, with some studies not covering the key periods such as the spring bloom, the stratification period or the winter mixing. As compared to studies covering at least one year, our data are consistent with the values reported for similar depths, at different Mediterranean sites: 111 mg m^{-2} d^{-1} for the same site

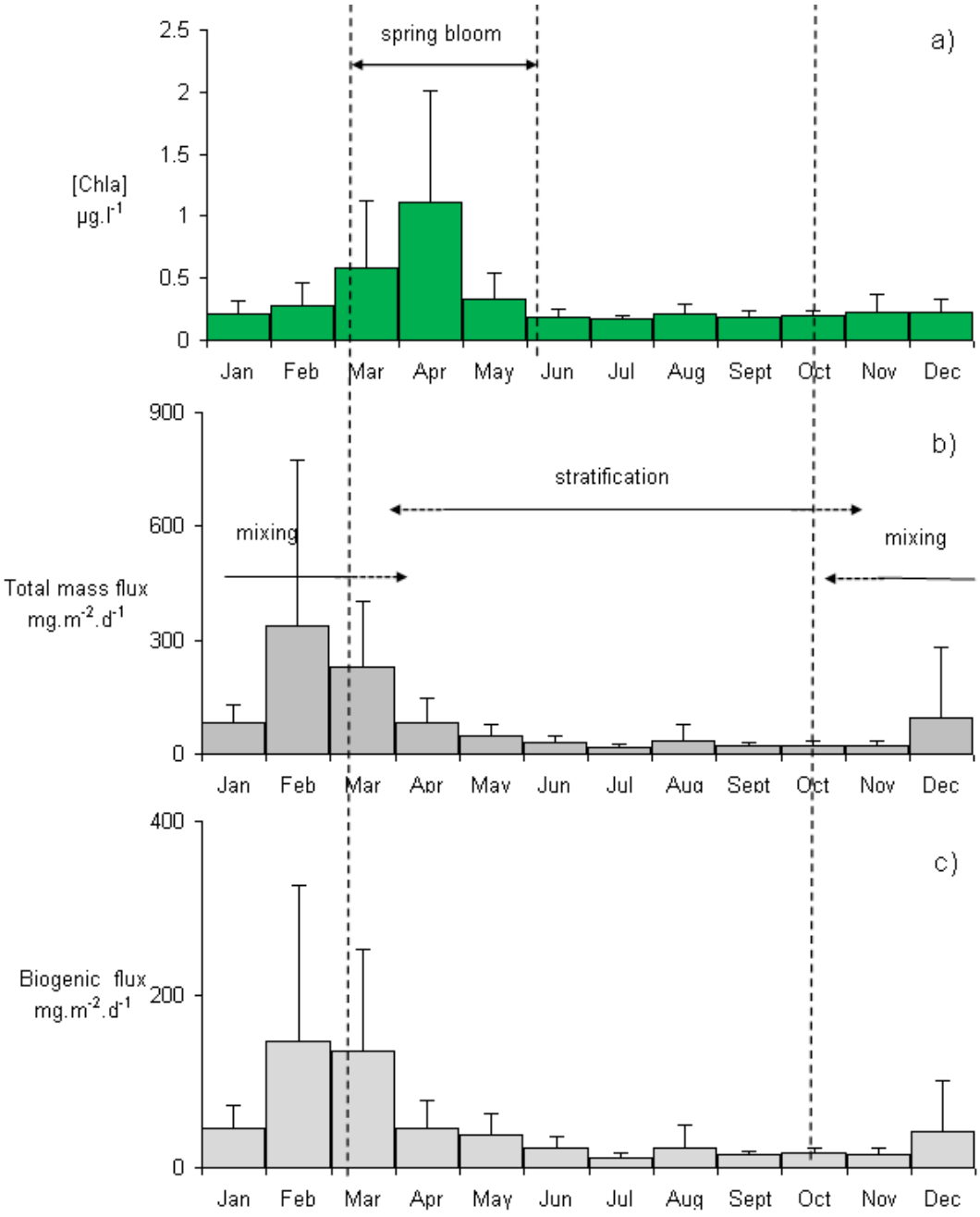


Fig. 5. Monthly average over the 4 years of **(a)** the surface chlorophyll-*a* concentration ($\mu g\,l^{-1}$) estimated from MODIS ocean color sensor measurements (pigment data are not shown), **(b)** the marine total mass flux at 200 m ($mg\,m^{-2}\,d^{-1}$), and **(c)** the marine biogenic ($CaCO_3$ + Opal + OM) flux at 200 m ($mg\,m^{-2}\,d^{-1}$). The error bars represent the standard deviation of the mean monthly values. High average and standard deviation for the February month are due to the extreme Saharan event of February 2004 which induced a total mass flux of $1228\,mg\,m^{-2}\,d^{-1}$.

during the year 1987 (Miquel et al., 1994), $106\,mg\,m^{-2}\,d^{-1}$ for the Adriatic (Boldrin et al., 2002) and $96\,mg\,m^{-2}\,d^{-1}$, for the Algero-Provencal Basin (Zuniga et al., 2007). Some other Mediterranean sites characterized by different hydrological and biological features, present either higher or lower total mass flux values: 300 and $647\,mg\,m^{-2}\,d^{-1}$ for respectively the Gulf of Lions and the Alboran Sea (Monaco et al., 1999; Sanchez-Vidal et al., 2005) and $35\,mg\,m^{-2}\,d^{-1}$ for the Ionian Sea (Boldrin et al., 2002).

Lee et al. (2009) measured the total mass flux in the same area and depths during the spring bloom, from March to May in 2003 and 2005, and at the beginning of the stratification period in May–June 2003, but with a different sampling device (a sampling surface of 0.0184 m^2 vs. 1 m^2 in this study) and a different sampling scheme (5 days vs. 14 days in this study). In the situation of the low fluxes (most of the time), the total mass flux was similar in both studies whereas in the situation with high fluxes (March 2003), the total mass flux measured by Lee et al. (2009) was twice that of this study (∼800 and 430 mg m^{-2} d^{-1}, respectively). This difference could have several causes such as spatial patchiness or over/under collection by respective sampling devices. If a sampling bias was the cause of the observed discrepancy, both the 200 and 1000 m traps would show a difference in flux. The comparison of the integrated total mass flux (mg m^{-2}) over the common periods (6 March to 6 May 2003, 14 May to 30 June 2003, and 4 March to 1 May 2005) indicated that fluxes described by Lee et al., were higher by a factor of 1.0 to 2.9 at 200 m and from 0.74 to 1.7 at 1000 m. The discrepancy at 200 and 1000 m, being of the same order of magnitude, reinforces the sampling bias hypothesis.

Over our 4 years study, the marine total mass flux at 200 m depth had a seasonal pattern (Fig. 5b) with the highest fluxes in winter (303±426 mg m^{-2} d^{-1}, February) and lowest fluxes in summer (16±10 mg m^{-2} d^{-1}, July). Such a pattern is consistent with the one previously described for the same site by Miquel et al. (1994). Fluxes were also high during the spring bloom period (72±121 mg m^{-2} d^{-1}, in April). It is noteworthy that the maximum of the total mass flux occurred before the peak of the bloom. This is still true if we do not take into account the particular event of February 2004. The high values of the standard deviation for some months denote significant inter-annual variations of this pattern (i.e. February with a standard deviation >100%, Fig. 5b). However, the fluxes recorded during the year 2006 seem abnormal with very low fluxes in late winter and moderate fluxes during the spring bloom. The year 2006 was characterized by a very strong deep winter mixing (over the whole water column) associated with strong currents at 200 m depth (>15 cm s^{-1}, and up to 30 cm s^{-1}) (Service d'Observation, Observatoire Océanologique de Villefranche-sur-Mer).

3.3.2 Composition of the marine flux

Average composition

The relative average contributions of the major constituents (carbonates, organic matter, lithogenic material and opal) to the marine particulate flux are shown in Table 2. During the study, the marine particulate matter was composed of 27±8% $CaCO_3$, 25±12% OM, 37±19% lithogenic material, and 13±12% opal. A similar composition has already been reported for the Ligurian Sea at the same depth for the years 1986–1987 (Quétel et al., 1993; Miquel et al., 1994). The carbonate fraction could include a fraction of Saharan origin, as Saharan dusts may contain up to 20% $CaCO_3$ (Guieu et al., 2002). A high lithogenic contribution to the annual total mass flux has also been reported for other Mediterranean sites: 39% for both the Adriatic and Ionian seas (Boldrin et al., 2002) and 51% for the Algero-Balearic basin (Zuniga et al., 2008). The remaining part of the flux in our study (∼60%) represented by the sum of the biogenic fluxes (carbonates + OM + opal) was quite similar to values reported throughout the Mediterranean basin: 53% (Boldrin et al., 2002), 52% (Zuniga et al., 2008), and 55% (Stavrakakis et al., 2000).

Variability of the marine flux composition

The seasonal pattern observed for the total mass flux is also valid for both lithogenic and biogenic fractions. The highest lithogenic fluxes occurred during the winter mixing period (265±312 mg m^{-2} d^{-1} in February over the 4 years period), and the lowest during summer (5±5 mg m^{-2} d^{-1} in July).

For high mass fluxes (winter mixing), the lithogenic fraction is the dominant component of the total mass flux, whereas for low mass fluxes (stratification period), the biogenic fraction dominates, as already mentioned by Migon et al. (2002). This indicates that in winter the biological activity is not the main parameter controlling the total mass flux composition and intensity.

Reflecting the species succession during the spring bloom, the biogenic flux was mostly formed by opal at the beginning of the bloom (diatoms bloom in February–March) and then by carbonates (prymnesiophytes bloom in April–May). The dominant group of phytoplankton are the prymnesiophytes in the North Western Mediterranean Sea and this predominance is independent of the season (Marty et al., 2002). Thus, the carbonate fraction dominates the biogenic flux most of the time, and its contribution presents generally very little variation throughout the year. The highest fluxes of $CaCO_3$ and OM were reached in February 2004 with respective values of 295 and 71 mg m^{-2} d^{-1}. In contrast, lowest values for carbonates were observed in summer 2004 (0.8 mg m^{-2} d^{-1}) and for OM in summer 2006 (2 mg m^{-2} d^{-1}). On average, the highest biogenic fluxes occurred before the peak of the bloom (Fig. 6), at the end of the winter mixing (122±144 mg m^{-2} d^{-1} in February) and the lowest during the stratification period (11±6 mg m^{-2} d^{-1} in July). Only the year 2006 exhibited its highest biogenic fluxes during the spring bloom.

4 Discussion

It has been suggested that atmospheric deposition of mineral particles from the Saharan source may be the major source of terrigenous sediments in the offshore Mediterranean Sea (Loÿe-Pilot et al., 1986; Bergametti et al., 1989; Tomadin

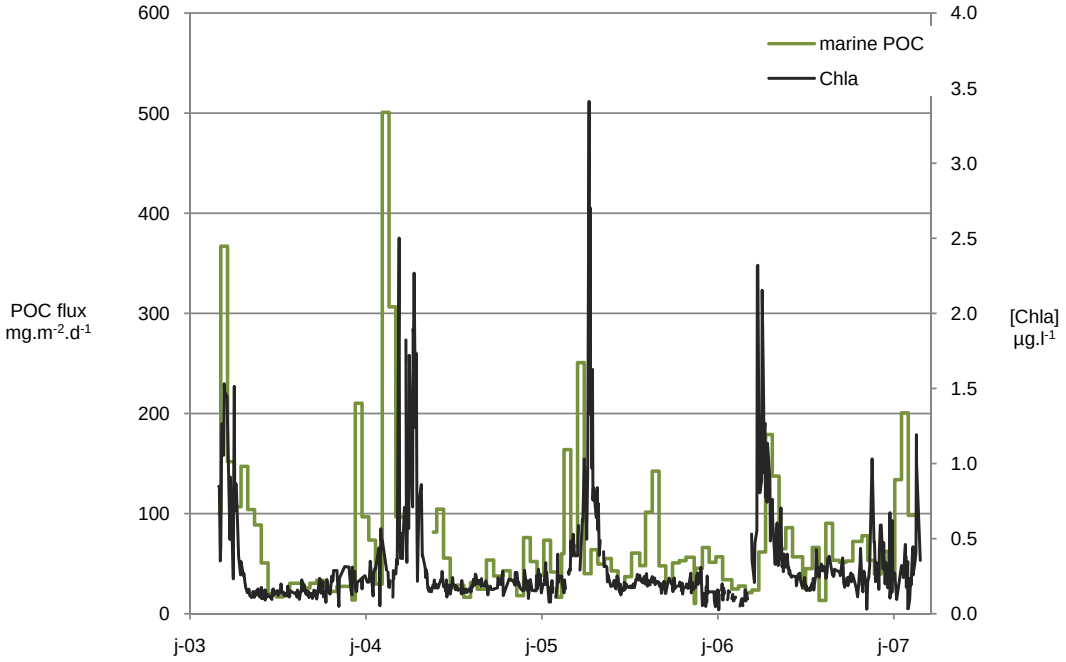


Fig. 6. Surface chlorophyll-*a* concentration ($\mu g\,L^{-1}$) estimated from MODIS ocean color sensor measurements, and POC export ($mg\,m^{-2}\,d^{-1}$, in situ measurements) at 200 m depth (DYFAMED site).

and Lenaz, 1989) and thus would contribute to lithogenic particles trapped in the water column at the DYFAMED site (Buat-Menard et al., 1989; Quétel et al., 1993; Journel, 1998; Migon et al., 2002).

Although over the 4-years, the average of atmospheric and marine lithogenic fluxes were of the same order of magnitude (respectively $29\pm7\,mg\,m^{-2}\,d^{-1}$ and $40\pm7\,mg\,m^{-2}\,d^{-1}$), two different temporal trends can be observed when comparing both fluxes (Fig. 2). Atmospheric and marine lithogenic fluxes were in general not synchronous, preventing any direct temporal comparison. Because some marine lithogenic peaks observed throughout the time-series can be related to atmospheric deposition whereas others do not, three contrasting cases will be explored in the following discussion: (1) winter high marine lithogenic fluxes which were not related to direct or recent Saharan events (March 2003, and February 2005); (2) high marine lithogenic fluxes related to Ligurian riverine flooding rather than Saharan deposition (December 2003); and (3) high marine lithogenic fluxes following Saharan dust events (February 2004 and August 2005).

4.1 Winter high marine lithogenic fluxes: March 2003 and February 2005

Some high marine lithogenic fluxes that took place during winter mixing (March 2003 and February 2005) could not be related to direct nor recent atmospheric deposition. Winter mixing constitutes a period of high marine mass fluxes in this area (Miquel et al., 1994; Quétel et al., 1993; Migon et al., 2002), and this was observed in our studies in March 2003 ($430\,mg\,m^{-2}\,d^{-1}$) and February 2005 ($451\,mg\,m^{-2}\,d^{-1}$). Mass fluxes were mainly formed by lithogenic material (40±5% and 80±11% in 2003 and 2005, respectively) which was not related to an identified Saharan event (Fig. 2). Atmospheric mineral particles deposited during the previous months are reported to remain stored in the surface layers of the water column during the stratification period (Migon et al., 2002), along with dissolved organic carbon and small biogenic particles. These could then be rapidly exported when the stratification breaks down and winter mixing starts. The reasons why these mineral particles are exported during the winter mixing is still not fully understood. However, three mechanisms favouring the quick export of the particles from the surface layer to the deeper layers can be proposed: i) the vertical convection processes during winter which homogenise the superficial part of the water column (0–250 m; Marty et al., 2002), ii) the incorporation of mineral particles into faecal pellets (= biological aggregation; Burd and Jackson, 2009) as shown by Fowler et al. (1987) and Buat-Menard et al. (1989) which greatly contributes to the mass flux during the winter mixing (Miquel et al., 1994), and iii) the incorporation of mineral particles, acting as ballast, in organic aggregates (= physical aggregation; Burd and Jackson, 2009). These organic aggregates may be formed by either 'old' organic matter stored in the water column (Marty et al., 1994) or organic colloids such as TEP (transparent exocellular polysaccharides; Alldredge et al., 1993) generated by the emerging diatom blooms.

The comparison of sediment trap data (200 and 1000 m depth) and the mixed layer depth temporal evolution (Fig. 4) shows that for the years 2003 and 2005, high marine fluxes were concurrent with the start of the deepening of the mixed layer. Although the mixed layer did not reach 1000 m depth, near concurrent high marine fluxes were observed at both 200 and 1000 m depths. It has been recently stated that the mixed layer deepening would act as a trigger for aggregation via the collision of particles and algal cells which takes place in the mixed layer (Jackson, 2008), rather than as a conveyor of particles. The formation and enhanced growth of aggregates would accelerate particulate removal by a massive and rapid sedimentation to the deeper layers.

It is also possible that dissolved aluminium could be scavenged by siliceous organisms (Mackenzie et al., 1978; Hydes, 1979; Gehlen et al., 2002), increasing the particulate aluminium flux during the period of early diatoms blooms; as a result, the lithogenic flux derived from particulate aluminium would have also included any dissolved aluminium (also from eolian origin – Measures, 1995; Han et al., 2008) and stored like Fe (Bonnet and Guieu 2006), in the mixed layer during the stratification period. Aluminium scavenging by diatoms could thus lead to an overestimation of marine lithogenic fluxes, which will be particularly significant at the beginning of the spring bloom.

4.2 High marine lithogenic fluxes related to Ligurian river floods: December 2003

In December 2003, a strong export of lithogenic particles (478 ± 67 mg m^{-2} d^{-1}; Fig. 2) occurred at the very beginning of the winter mixing period (mixed layer between 20 and 90 m deep), but with no associated Saharan dust deposition. The DYFAMED site is believed to be most of the time a 1-D site, presenting thus a weak advection (Andersen and Prieur, 2000). However, in the case of very strong floods from the Ligurian rivers, the DYFAMED site may be influenced by those inputs (Béthoux and Prieur, 1983; Stemmann, 1998; and Stemmann et al., 2002), and this has also been observed on the ocean floor (Guidi-Guilvard, 2002).

Data from the three major Ligurian rivers show severe floods on the 1 November and 3 December 2003, while the high marine lithogenic flux was measured from the 21 December until the end of January 2004 (Fig. 7). If the high lithogenic flux recorded at DYFAMED is linked to inputs from those rivers, it means that the transit time necessary for a riverine particle to reach the DYFAMED site is at least 3 weeks. This time is consistent with the observation made by Béthoux and Prieur (1983) who showed that strong freshwater inputs in Italy can be transported by the Ligurian current within 3 weeks to as far as 30 nautical miles away from the French coast. Those findings were confirmed by Stemmann et al. (2002), who showed that according to the flow patterns of the Ligurian current, parts of those riverine inputs could reach the DYFAMED area. This means that in winter 2003–2004, a significant proportion of marine lithogenic material at the DYFAMED site originated from the riverine flooding, and that the advection of particulate matter from the coastal margins could explain that, in some years, the marine lithogenic flux can be higher than Saharan inputs alone.

4.3 Marine lithogenic fluxes following Saharan dust events

During the 4 years time series, 2 specific high marine lithogenic fluxes illustrated how a rapid transfer of Saharan particles can occur in very contrasting hydrological conditions.

4.3.1 High marine lithogenic fluxes following the extreme Saharan event of February 2004

Whilst the winter mixing process was high, an extreme Saharan dust input (22.2 g m^{-2}) occurred in the early hours of 21 February 2004. The strong and rapid marine lithogenic export that followed the event was attributed to this Saharan dust fallout. Indeed, taking into account that the atmospheric deposition was not precisely measured at the DYFAMED site, the amount of lithogenic particles retrieved in the traps within the following month (23 g) was of the same order of magnitude as the Saharan deposition (22.2 g m^{-2}) measured at Cap Ferrat. The marine lithogenic flux in February 2004 was the highest flux ever reported at the DYFAMED site (Buat-Menard et al., 1989; Quétel et al., 1993; Migon et al., 2002; Lee et al., 2009), and would have been made up of the new lithogenic particles brought in by the Saharan event. Indeed, the sedimentation of the December 2003 floods material washed out all the lithogenic particles that were stored in the surface layer during the previous stratification period. The lack of lithogenic particles in the mixed layer at the beginning of the winter mixing would have prevented the formation of any high marine lithogenic fluxes from early 2004 (Fig. 4) until the Saharan event occurred.

Several studies performed at the same site (Fowler et al., 1987; Buat-Menard et al., 1989) showed that aluminosilicate minerals are easily incorporated into faecal pellets or trapped in organic aggregates, thus enabling the possibility of a rapid export of lithogenic and organic material to the deeper water column, and implying that lithogenic particles do not sink following Stokesian settling rates. Indeed, Saharan particles were also directly transferred to 1000 m (Fig. 4), confirming very high sedimentation rates during such sporadic extreme dust events, with a minimal settling velocity of 100 m d^{-1} for ~35% of the lithogenic material resulting from atmospheric deposition. At the same site, Armstrong et al. (2009), measured a settling velocity with an average of 353 ± 76 m d^{-1} for the fast sinking particles. Thus, it is not surprising that more than half of the amount of the Saharan dust input was retrieved within less than 10 days at a depth of 200 m. In addition, the near concurrent high

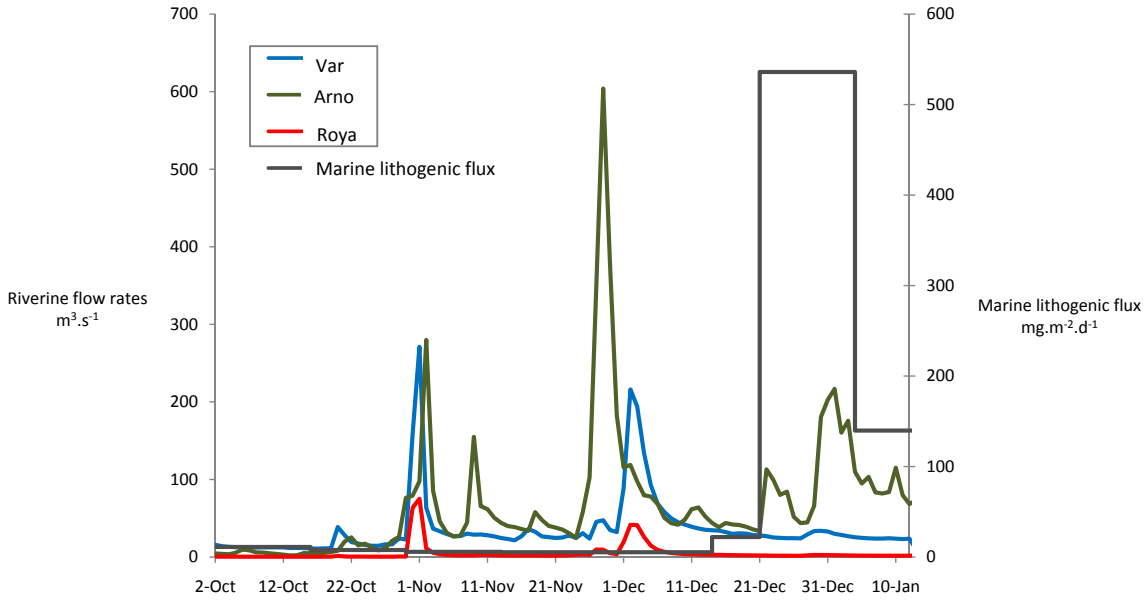


Fig. 7. Marine lithogenic flux in the Ligurian Sea at the DYFAMED site at 200 m (mg m^{-2} d^{-1}) and Ligurian rivers flow rates (m^3 s^{-1}) at the end of 2003.

lithogenic flux measured at 1000 m depth (Fig. 4) confirms that for high fluxes, aluminium could be a good tracer of lithogenic material, despite the potential scavenging of dissolved aluminium onto silica.

4.3.2 Induced fertilisation related to Saharan inputs during the stratification period in summer 2005

A series of Saharan events in August 2005 (10th to 12th, and 18th) brought ∼2 g m^{-2} of mineral particles into the water column. An increase of the marine lithogenic fluxes was observed then during the following month (14 August to 11 September), which was actually quite surprising as generally the marine summer fluxes are low, with the well established stratification and the established thermocline layer acting to limit the downward transport of atmospheric material (Migon et al., 2002).

During that period, the atmosphere represents a significant influence on the biogeochemical cycles in the surface mixed layer, and provides the nutrients to be able to sustain "new" production (see for example Duce et al., 1991). Phosphorus is thought to be the limiting element in summer for both bacterioplankton and phytoplankton communities (Moutin et al., 2002; Bonnet et al., 2005; Pulido-Villena et al., 2008). Therefore, an input of "new" phosphorus released by atmospheric deposition to the P-depleted mixed layer would enhance the bacterial and the phytoplankton activity, given that there was sufficient N in the system to support this. The Saharan dust fallouts in August 2005 were accompanied by moderate winds (13 knots), and these were not sufficiently strong to disrupt the stratification or induce any injection of new nutrients from below the thermocline into the surface mixed layer. The dust fallout of the 11–12 August was also accompanied by convective rains, and the end of the event was typically a "mixed" event. In "mixed" rain events (Loÿe-Pilot and Morelli, 1988; Loÿe-Pilot et al., 1990), anthropogenic aerosols are scavenged with Saharan dust, and their high inorganic nitrogen content and acidic/complexing components increase the dissolution of the inorganic phosphate of the Saharan particles to provide a notable input of bioavailable nutrients. According to values reported for "mixed rain" in other Mediterranean studies (Loÿe-Pilot et al., 1990; Herut et al., 1999; Migon and Sandroni, 1999), such an event would have bring ∼150–300 µmol m^{-2} of nitrogen and ∼9–19 µmol m^{-2} of phosphorus into the surface layer. By using the Redfield ratios (C:N:P=106:16:1), the calculated surface new primary production would have ranged from 12 to 24 mg C m^{-2}, and the chlorophyll-*a* concentration from 0.04 to 0.08 µg L^{-1} (based on a C/Chl-*a* ratio of 50; Guieu et al, 2010). The estimated dust-induced chlorophyll-*a* concentration represented 20 to 40% of the surface chlorophyll-*a* concentration observed at that time (0.2 µg L^{-1} – MODIS data, Fig. 6), but no increase was detectable from satellite data at that time. Theoretically, the amount of POC exported, following such a fertilisation, could have reached up to 24 mg C m^{-2}. However, within 14 days after the dust event, the sediment traps recorded a much higher increase of the POC flux (140 mg C m^{-2}; Fig. 6). This 3 fold increase of the POC export can be compared to the biogeochemical response observed after a dust deposition in the Atlantic oligotrophic gyre (Neuer et al., 2004), or in the North Pacific (Bishop et al., 2002), both attributed to dust-induced fertilisation of the surface mixed layer. In this present study, the amount of

carbon induced by fertilisation would only explain 17% of the total amount of POC exported afterwards. In addition to freshly-produced POC, an export of the in situ OM, already present in the water column, would have occurred simultaneously. It is important to note that the organic matter brought by a Saharan event would not significantly contribute to the POC flux as organic carbon in Saharan dust only represents 0.43%±0.02% of the particle mass (Ridame, 2001).

The fact that this dust-induced biological enhancement was not visible from satellite information could be due to the lack of sensitivity of the satellites in detecting very small chlorophyll-*a* variations. Bonnet et al. (2005), reporting results from dust additions to microcosm experiments, observed a $\sim$0.02 µg L^{-1} increase in chlorophyll-*a* concentration and showed that, despite such a small increase of the total Chl-*a*, primary production was positively enhanced by the dust fertilisation and was sustained by bigger phytoplankton cells than those usually observed in the Mediterranean at that time of the year (Marty et al., 2002). This is consistent with the observed increase of the opal flux after the event (data not shown), which indicates growth in the diatom species. Bigger cells, stimulated by the input of new nutrients, would be more prone to export, hence potentially inducing higher POC fluxes. The probable shift in biological communities that occurred after dust-fertilisation is also not detectable from satellite data from those oligotrophic waters. No significant increase in Chl-*a* as indicated by satellite information after a dust event, should thus not be interpreted in such cases as a lack of marine biological response, as stated by Volpe et al. (2009).

4.4 "Lithogenic events" and POC export efficiency

Data from this study shows that for this 4-years time series, high POC fluxes were related to high marine lithogenic fluxes (Fig. 8), forming high export events named hereafter as "lithogenic events". This was especially the case for the previously described contrasting cases: March and December 2003, February 2004, and February and August 2005. As stated for the oceanic regions highly influenced by dust deposition (Neuer et al., 2004; Lee et al., 2009), such an association (POC – lithogenic matter) and subsequent export, would be mainly permitted by biological/physical aggregation processes and mineral ballasting (Boyd and Trull, 2007).

Indeed, several studies have proposed that ballast minerals (opal, carbonates and clay minerals) are able to scavenge organic matter (Hamm, 2002; Passow and de la Rocha, 2006; Engel, 2009), hence affecting the POC flux sinking velocity and its remineralisation rate. The mineral matrix would first provide a protection for the organic matter, and this would then act as a "glue" to bind particles together. Passow (2004) suggested that, rather than lithogenic particles, organic matter would be driving the aggregation process, the sinking POC scavenging small lithogenic particles in suspension in the water column. From those studies, it appears clear that whatever the aggregation catalyst is, the simultaneous presence (with a certain balance: Passow and de La Rocha, 2006) of organic matter and mineral particles is required to form any large and fast sinking particles. In situ organic matter quality was shown to vary seasonally at the DYFAMED site, influencing the sinking flux material composition and velocity (Bourguet et al., 2009; Wakeham et al., 2009). Furthermore, recent measurements showed that "old" organic matter, present in winter, (Marty et al., 1994), was more efficient in transferring aggregates to the deeper layers (Ploug et al., 2008). Organic matter quality may thus play an important role in the occurrence of "lithogenic events" but unfortunately it was not measured during this study.

In addition to this, several studies at the DYFAMED site have shown that zooplankton grazing and subsequent faecal pellet production may be a very efficient removal process of mineral particles from the surface waters (Fowler et al., 1987; Buat-Ménard et al., 1989). Unfortunately, only few zooplankton data are available for the time-series, and we do not know to what extent zooplankton can mediate high marine POC – lithogenic fluxes.

It is noteworthy that over the whole time-series, the highest POC fluxes were not related to high biological activity (i.e., spring bloom), as already observed at that site (Miquel et al., 1994; Migon et al., 2002), but rather to "lithogenic events". Fast sinking particles formed by the aggregation of organic matter and lithogenic material are less remineralised while transferring to the deeper layers (Hedges et al., 2000) than during the bloom period. Such "lithogenic events" can occur regularly (yearly, triggered by winter convection), or occasionally (triggered by Saharan events, in particular extreme ones).

Unpredictable Saharan events can play an important role in carbon export at the yearly scale: the very high POC export (0.8 g C m^{-2}) measured after the extreme Saharan event of February 2004 represented $\sim$45% of the annual POC flux that year ($\sim$1.78 g C m^{-2}). Other "lithogenic events" (March 2003 and February 2005) that are attributed to the winter convection and not related to direct atmospheric dust deposition are also associated with high POC fluxes representing a large part of the annual export of POC ($\sim$30%). Thus, even in the absence of any extreme Saharan events, the annual winter convection leads to a more efficient particulate organic carbon export than the bloom period ($\sim$25% of the total annual POC flux those years).

4.5 The case of significant Saharan dust events with no induced lithogenic marine flux: June 2006

In June 2006, during the stratification period (mixed layer $\sim$6 m) a sequence of Saharan events occurred during a 10 days period of "sirocco" winds and brought 2.5 g m^{-2} of dust to the sea surface; the dust deposition occurred with a very low rainfall, from a few drops, up to short showers of less than 0.1 mm deposited. The filters did not display

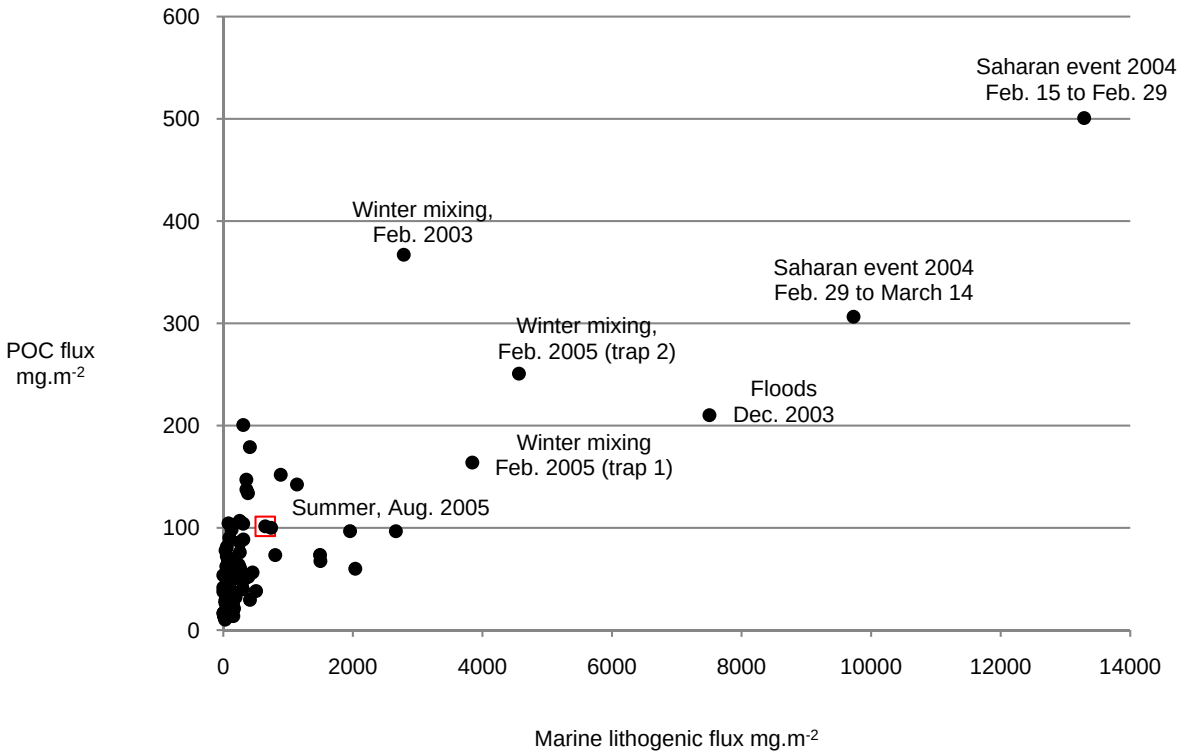


Fig. 8. Marine POC flux against marine lithogenic flux (mg m^{-2}) at the DYFAMED site, 200 m depth, from 2003 to 2006.

any evidence of mixing with polluted material (such as black carbon). Despite evidence that these dust deposition events played a fertilising role to the bacterial community in the surface mixed layer at the DYFAMED site (Pulido-Villena et al., 2008), neither any increase of lithogenic (see Fig. 2), nor biogenic fluxes were noticed at 200 m during the following weeks. In order to explain this "non-export", three hypotheses are proposed. Firstly this 'pure Saharan event' (associated with a weak input of soluble inorganic nitrogen (Loÿe-Pilot et al., 1990) would have precluded any induced phytoplankton growth enhancement, and such low biological activity would have prevented any transfer via organic aggregates. This is the general case observed during the summer months with a strong stratification of the water column, when the mineral particles of small size are suspected to remain in the surface layer (Miquel et al., 1994; Migon et al., 2002). Secondly as already mentioned, in situ organic matter quality and low zooplankton activity could also be responsible for that non-export. Indeed either the seasonal variation of the organic matter quality or the low zooplanktonic abundance measured at the time of the 2006 Saharan event (L. Stemmann and L. Berline, personal communication), could have prevented any formation and export of aggregates. Finally it is possible that on occasions the Ligurian Current could have flowed through the DYFAMED area (evidence from SST data: L. Prieur, personal communication) with the consequence that the particles reaching the surface waters may actually be exported away from the study site by lateral advection before reaching the 200 m sampling depth.

5 Conclusions

During this 4-year study, the Saharan dust inputs over the Ligurian Sea displayed a temporal pattern and an annual mean flux very similar to previous observations in the same area, where short events of high magnitude (as in February 2004) drive the inter- and intra-annual variability. The seasonal pattern of total marine mass flux also fitted the previous description at the same site with the highest fluxes in winter and the lowest in summer. For the 4-year average, the lithogenic fraction represented ∼37% of the total marine mass flux with the same seasonal trend as the total mass flux.

Marine lithogenic particulate flux and dust deposition display different temporal variability, preventing any direct temporal comparison over the whole time series. The notion of "lithogenic events" was defined as the intense and concurrent export in the water column of POC and lithogenic material.

This study suggests that "lithogenic events" occur when there is a simultaneous presence of organic matter ("old" in winter, or freshly produced and induced by dust nutrient inputs in summer), lithogenic material (from "old" Saharan dust, that has been 'stored' in the upper water column or originating from a recent Saharan dust event or very occasionally from riverine flooding events), and most probably of

zooplanktonic activity. These events are triggered either by hydrological processes (mixed layer deepening), or the sudden introduction of a large amount of Saharan dust particles (an extreme event), or by a "mixed" medium intensity Saharan event during the stratified water column period.

This study also suggests that those "lithogenic events" which are the most efficient in transferring POC to the deeper layers are not dependant of the seasonal spring bloom. This emphasises the role played by these occasional extreme Saharan events, and the usual winter convection, in the carbon export to the deep Mediterranean Sea.

Even if recent studies in the Mediterranean Sea, such as the MedFlux program, have improved our knowledge of the processes driving the POC export and the relationship between mineral ballast and organic matter, the present study shows that further research should be carried out to fully understand the concurrent marine particulate export of lithogenic material, in particular of atmospheric origin, and organic carbon. Furthermore, other parameters such as organic matter quality and zooplanktonic activity should be investigated.

Acknowledgements. The work presented here is part of the doctoral dissertation of E.T. (grant of the French Ministère de l'Education Nationale, de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche). We thank J.-C. Marty and L. Coppola in charge of the DYFAMED program (funded by CNRS/INSU in the frame of the French-JGOFS (now PROOF) program. The IAEA is grateful for the support provided to its Marine Environment Laboratories by the Government of the Principality of Monaco. We also thank the captain and crew of the Tethys II for their work at sea. NASA data acknowledgments: The authors thank the Ocean Biology Processing Group (Code 614.2) at the GSFC, Greenbelt, MD 20771, for the production and distribution of the ocean color data. The authors thank L. Stemmann and L. Berline for providing zooplankton data. We warmly thank Malcolm Woodward who kindly checked the manuscript for scientific English and two anonymous reviewers for their helpful feedbacks and suggestions.

Edited by: E. Marañón

The publication of this article is financed by CNRS-INSU.

References

Alldredge, A., Passow, U., and Logan, E.: The abundance and significance of a class of large, transparent organic particles in the ocean, Deep Sea Res. I, 40, 1131–1141, 1993.

Andersen, V. and Prieur, L.: One-month study in the open NW Mediterranean Sea (DYNAPROC experiment, May 1995); overview of the hydrobiogeochemical structures and effects of wind events, Deep Sea Res. II, 47, 397–422, 2000.

Armstrong, R. A., Peterson, M. L., Lee, C., and Wakeham, S. G.: Settling velocity spectra and the ballast ratio hypothesis, Deep Sea Res. II, 56(18), 1740–1748, 2009.

Bergametti, G., Gomes, L., Remoudaki, E., Desbois, M., Martin, D., and Buat-Ménard, P.: Present transport and deposition patterns of African dusts to the North Western Mediterranean, in: Paleoclimatology and Paleometeorology: Modern and Past Patterns of Global Atmospheric Transport, edited by: Leinen, M. and Sarnthein, M., Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, 227–252, 1989.

Béthoux, J. P. and Prieur, L.: Hydrologie et circulation en Mediterranée Nord-Occidentale, Pétroles et techniques, 299, 25–34, 1983.

Bishop, J. K. B., Davies, J. E., and Sherman, J. T.: Robotic Observations of Dust Storm Enhancement of Carbon Biomass in the North Pacific, Science, 298(5594), 817–821, 2002.

Boldrin, A., Miserocchi, S., Rabitti, S., Turchetto, M. M., Balboni, V., and Socal, G.: Particulate matter in the southern Adriatic and Ionian Sea: characterisation and downward fluxes, J. Mar. Syst., 33–34, 389–410, 2002.

Bonnet, S., Guieu, C., Chiaverini, J., Ras, J., and Stock, A.: Effect of atmospheric nutrients on the autotrophic communities in a low nutrient, low chlorophyll system, Limnol. Oceanogr., 50(6), 1810–1819, 2005.

Bonnet, S. and Guieu, C.: Atmospheric forcing on the annual iron cycle in the western Mediterranean Sea: A 1-year survey, J. Geophys. Res., 111, C09010, doi:10.1029/2005JC003213.2006.

Bory, A., Jeandel, C., Leblond, N., Vangriesheime, A., Khripounoffe, A., Beaufort, L., Rabouille, C., Nicolas, E., Tachikawag, K., Etcheberh, H., and Buat-Menard, P.: Downward particle fluxes within different productivity regimes off the Mauritanian upwelling zone (EUMELI program), Deep Sea Res. I, 48, 2251–2282, 2001.

Bosc, E., Bricaud, A., and Antoine, D.: Seasonal and interannual variability in algal biomass and primary production in the Mediterranean Sea, as derived from 4 years of SeaWiFS observations, Global Biogeochem. Cycles, 18, GB1005, doi:10.1029/2003GB002034, 2004.

Bourguet, N., Gotux, M., Ghiglione, J.-F., Pujo-Pay, M., Mével, G., Momzikoff, A., Mousseau, L., Guigue, C., Garcia, N., Raimbault, P., Pete, R., Oriol, L., and Lefèvre, D.: Lipid biomarkers and bacterial lipase activities as indicators of organic matter and bacterial dynamics in contrasted regimes at the DYFAMED site, NW Mediterranean, Deep Sea Res. II, 56(18), 1454–1469, 2009.

Boyd, P. W. and Trull, T.: Understanding the export of biogenic particles in oceanic waters: Is there consensus?, Progr. in Ocean., 72, 276–312, 2007.

Buat-Ménard, P., Davies, P. J., Remoudaki, E., Miquel, J.-C., Bergametti, G., Lamber, C. E., Ezat, E., Quétel, C. R., La Rosa, J., and Fowler, S. W.: Non-steady-state biological removal of atmospheric particles from Mediterranean surface waters, Nature, 340, 131–133, 1989.

Burd, A. B. and Jackson, G. A.: Particle Aggregation, Annu. Rev. Mar. Sci., 1, 65–90, 2009.

Conte, M. H., Ralph, N., and Ross, E. H.: Seasonal and interannual variability in deep ocean particle fluxes at the Oceanic Flux Program (OFP)/Bermuda Atlantic Time Series (BATS) site in the

western Sargasso Sea near Bermuda, Deep Sea Res. II, 48, 1471–1505, 2001.

D'Ortenzio, F., Iudicone, D., Boyer Montegut, C., Testor, P., Antoine, D., Marullo, S., Santoleri, R., and Madec, G.: Seasonal variability of the mixed layer depth in the Mediterraenan sea as derived from in situ profiles, Geoph. Res. Lett., 32, L12605, doi:10.1029/2005GL.022463, 2005.

Duce, R. A., Liss, P. S., Merrill, J. T., Atlas, E. L., Buat-Menrad, P., Hicks, B. B., Miller, J. M., Prospero, J. M., Arimoto, R., Church, T. M., Ellis, W., Galloway, J. N., Hansen, L., Jickells, T. D., Knap, A. H., Reinhardt, K. H., Schneider, B., Soudine, A., Tokos, J. J., Tsunogai, S., Wollast, R., and Zhou, M.: The atmospheric input of trace species in the world ocean, Global Biogeochem. Cycles, 5, 195–259, 1991.

Engel, A., Szlosek, J., Abramson, L., Liu, Z., and Lee, C.: Investigating the effect of ballasting by $CaCO_3$ in *Emiliana huxley*: I. Formation, settling velocities and physical properties of aggregates, Deep Sea Res. II, 56(18), 1396–1407, 2009.

Fabres, J., Calafat, A., Sanchez-Vidal, A., Canals, M., and Heussner, S.: Composition and spatio-temporal variability of particle fluxes in the Western Alboran Gyre, Mediterranean Sea, J. Mar. Syst., 33–34, 431–456, 2002.

Fowler, S.W., Buat-Ménard, P., Yokoyama, Y., Ballestra, S., Holm, E., Van Nguyen, H.: Rapid removal of Chernobyl fallout from Mediterranean surface waters by biological activity, Nature, 329(6134), 56–58, 1987.

Gehlen, M., Beck, L., Calas, G., Flank, M.-A., Van Bennekom, A. J., and Van Beusekom, J. E. E.: Unraveling the atomic structure of biogenic silica: Evidence of the structural association of Al and Si in diatom frustules, Geoch. Cosm. Acta, 66(9), 1601–1609, 2002.

Goutx, M., Momzikoff, M., Striby, L., Andersen, V., Marty, J.-C., and Vescovali, I.: High-frequency fluxes of labile compounds in the central Ligurian Sea, northwestern Mediterranean, Deep Sea Res. I, 47, 533–556, 2000.

Guerzoni, S., Chester, R., Dulac, F., Herut, B., Loÿe-Pilot, M. D., Measures, C., Migon, C., Molinaroli, E., Moulin, C., Rossini, P., Saydam, C., Soudine, A., and Ziveri, P.: The role of atmospheric deposition in the biogeochemistry of the Mediterranean Sea, Progress in Oceanography, 44, 147–190, 1999.

Guieu, C., Loÿe-Pilot, M. D., Ridame, C., and Thomas, C.: Chemical characterization of the Saharan dust end-member: Some biogeochemical implications for the western Mediterranean Sea, J. Geophys. Res., 107(D15), 4258, doi:10.1029/2001JD000582, 2002.

Guieu, C., Roy-Barman, M., Leblond, N., Jeandel, C., Souhaut, M., Le Cann, B., Dufour, A., and Bournot, C.: Vertical particle flux in the northeast Atlantic Ocean (POMME experiment), J. Geophys. Res., 110, 1–21, 2005.

Guieu, C., Loÿe-Pilot, M.-D., Benyaya, L., and Dufour, A.: Spatial variability of atmospheric fluxes of metals (Al, Fe, Cd, Zn and Pb) and phosphorus over the whole Mediterranean from a one-year monitoring experiment; biogeochemical implications, Mar. Chem., doi:10.1016/j.marchem.2009.02.004, in press, 2010.

Guidi-Guilvard, L.: DYFAMED-BENTHOS, a long time-series benthic survey at 2347-m depth in the north-western Mediterranean: general introduction, Deep Sea Res. II, 49, 2183–2193, 2002.

Hamm, C. E.: Interactive aggregation and sedimentation of diatoms and clay-sized lithogenic material, Limnol. Oceanogr., 47(6), 1790–1795, 2002.

Han, Q., Moore, J. K., Zender, C., Measures, C., and Hydes, D. J.: Constraining oceanic dust deposition using surface ocean dissolved Al, Global Biogeoch. Cycles, 22, GB2003, doi:10.1029/2007GB002975, 2008.

Hedges, I. H., Eglinton, G., Hatcher, P. G., Kirchman, D. L., Arnosti, C., Derenne, S., Evershed, R. P., Ogel-Knabner, I. K., De Leeuw, J. W., Littke, R., Michaelis, W., and Rullkotter, J.: The molecularly uncharacterized component of nonliving organic matter in natural environments, Organic Geochem., 31, 945–951, 2000.

Herut, B., Collier, R., and Krom, M. D.: The role of dust in supplying nitrogen and phosphorus to the Southeast Mediterranean, Limnol. Oceanogr., 47(3), 870–878, 1999.

Hydes, D. J.: Aluminum in Seawater: Control by Inorganic Processes, Science, 205, 1260–1262, 1979.

Jackson, G. A.: Effect of mixed layer depth on phytoplankton removal by coagulation and on the critical depth concept, Deep Sea Res. I, 55, 766–776, 2008.

Journel, B.: Apports atmosphériques de métaux en mer Ligure: caractérisation géochimique et devenir dans la colonne d'eau (site DYFAMED), PhD thesis, University of Aix-Marseille, 344 pp, 1998.

Karl, D. M., Christian, J. R., Dore, J. E., Hebel, D. V., Letelier, R. M., Tupas, L. M., and Winn, C. D.: Seasonal and interannual variability in primary production and particle flux at Station ALOHA, Deep Sea Res. II, 43, 2–3, 539–568, 1996.

Klein, C., Dolan, J., and Rassoulzadegan, F.: Experimental examination of the effects of rainwater on microbial communities in the surface layer of the NW Mediterranean Sea, Marine Ecology-Progress Series, 158, 41–50, 1997.

Kouvarakis, G., Mihalopoulos, N., Tselepides, A., and Stavrakakis, S.: On the importance of atmospheric inputs of inorganic nitrogen species on the productivity of the Eastern Mediterranean Sea, Global Biogeochem. Cycles, 15(4), 805–817, 2001.

Krom, M. D., Herut, B., and Mantoura, R. F. C.: Nutrient budget for the Eastern Mediterranean: Implications for P limitation, Limnol. Oceanogr., 49, 1582–1592, 2004.

Lee, C., Peterson, M. L., Wakeham, S. G., Armstrong, R. A., Cochran, J. K., Miquel, J. C., Fowler, S. W., Hirschberg, D., Beck, A., and Xue, J.: Particulate organic matter and ballast fluxes measured using time-series and settling velocity sediment traps in the northwestern Mediterranean Sea, Deep Sea Res. II, 56(18), 1420–1436, 2009.

Lévy, M., Mémery, L., and André, J.-M.: Simulation of primary production and export fluxes in the Northwestern Mediterranean Sea, J. Mar. Res., 56, 197–238, 1998.

Loÿe-Pilot, M. D., Martin, J. M., and Morelli, J.: Influence of Saharan dust on the rain acidity and atmospheric input to the Mediterranean, Nature, 321, 427–428, 1986.

Loÿe-Pilot, M. D. and Morelli, J.: Fluctuations of inoic composition of precipitations collected in Corsica related to changes in the origins of incoming aerosols, J. Aerosol Sci., 19(5), 577–585, 1988.

Loÿe-Pilot, M. D., Martin, J. M., and Morelli, J.: Atmospheric input of inorganic nitrogen to the Western Mediterranean, Biogeochem., 9, 117–134, 1990.

Loÿe-Pilot, M. D. and Martin, J. M.: Saharan dust input to the

Western Mediterranean: and eleven years record in Corsica, in: The Impact of Desert Dust Across the Mediterranean, edited by: Guerzoni, S. and Chester R., Kluwer A.P., Dordrecht, 191–199, 1996.

Mackenzie, F. T., Soffyn, M., and Wollast, R.: Aluminum in seawater: control by biological activity, Science, 199, 680–682, 1978.

Markaki, Z., Oikonomou, K., Kocak, M., Kouvarakis, G., Chaniotaki, A., Kubilay, N., and Mihalopoulos, N.: Atmospheric deposition of inorganic phosphorus in the Levantine Basin, eastern Mediterranean: Spatial and temporal variability and its role in seawater productivity, Limnol. Oceanogr., 48(4), 1557–1568, 2003.

Martin, J. M. and Windom, H. L.: Present and future roles of ocean margins in regulating marine biogeochemical cycles of trace elements, In R. F. C. Mantoura et al., Ocean Margin Processes in Global Change, Wiley, 45–67, 1991.

Marty, J.-C., Nicolas, E., Miquel, J. C., and Fowler, S. W.: Particulate fluxes of organic compounds and their relationship to zooplankton faecal pellets in the north-western Mediterranean Sea, Mar. Chem., 46(3), 387–405, 1994.

Marty, J.-C., Chiavérini, J., Pizay, M. D., and Avril, B.: Seasonal and interannual dynamics of nutrients and phytoplankton pigments in the western Mediterranean Sea at the DYFAMED time-series station (1991–1999), Deep Sea Res. II, 49, 1965–1985, 2002.

Measures, C.: The distribution of Al in the IOC stations of the eastern Atlantic between 30° S and 34° N, Mar. Chem., 49, 267–281, 1995.

Migon, C. and Sandroni, V.: Phosphorus in rainwater: Partitioning inputs and impact on the surface coastal ocean, Limnol. Oceanogr., 44(4), 1160–1165, 1999.

Migon, C., Sandroni, V., Marty, J. C., Gasser, B., and Miquel, J. C.: Transfer of atmospheric matter through the euphotic layer in the northwestern Mediterranean: seasonal pattern and driving forces, Deep Sea Res. II, 49, 2125–2141, 2002.

Miquel, J. C., Fowler, S. W., La Rosa, J., and Buat-Menard, P.: Dynamics of the downward flux of particles and carbon in the open northwestern Mediterranean Sea, Deep Sea Res. I, 41(2), 243–261, 1994.

Miserocchi, S., Faganeli, J., Balboni, V., Heussner, S., Monaco, A., and Kerherve, P.: Characteristics and sources of the settling particulate organic matter in the South Adriatic basin, Org. Geochem., 30, 411–421, 1999.

Monaco, A., Durrieu de Madron, X., Radakovitch, O., Heussner, S., and Carbonne, J.: Origin and variability of downward biogeochemical fluxes on the Rhone continental margin (NW mediterranean), Deep Sea Res. I, 46, 1483–1511, 1999.

Moutin, T., Thingstad, T. F., Van Wambeke, F., Marie, D., Slawik, G., Raimbault, P., and Claustre, H.: Does competition for nanomolar phosphate supply explain the predominance of the cyanobacterium Synechococcus?, Limnol. Oceanogr., 47(5), 1562–1567, 2002.

Neuer, S., Torres-Padron, M. E., Gelado-Caballero, M. D., Rueda, M. J., Hernandez-Brito, J., Davenport, R., and Wefer, G.: Dust deposition pulses to the eastern subtropical North Atlantic gyre: Does ocean's biogeochemistry respond?, Global Biogeochem. Cycles, 18, GB4020, doi:10.1029/2004GB002228, 2004.

Passow, U.: Switching perspectives: Do mineral fluxes determine particulate organic carbon fluxes or vice versa?, Geochem. Geoph. Geosyst., 5(4), Q04002, doi:10.1029/2003GC000670, 2004.

Passow, U. and De La Rocha, C.: Accumulation of mineral ballast on organic aggregates, Global Biogeochem. Cycles, 20, GB1013, doi:10.1029/2005GB002579, 2006.

Ploug, H., Hvitfeld Iversen, M., and Fischer, G.: Ballast, sinking velocity, and apparent diffusivity within marine snow and zooplankton fecal pellets: Implications for substrate turnover by attached bacteria, Limnol. Oceanogr., 53(5), 1878–1886, 2008.

Pulido-Villena, E., Wagener, T., and Guieu, C.: Bacterial response to dust pulses in the western Mediterranean: Implications for carbon cycling in the oligotrophic ocean, Global Biogeochem. Cycles, 22, GB1020, 1–12, doi:10.1029/2007GB003091, 2008.

Quétel, C. R., Remoudaki, E., Davies, J. E., Miquel, J. C., Fowler, S. W., Lambert, C. E., Bergametti, G., and Buat-Menard, P.: Impact of atmospheric deposition on particulate iron flux and distribution in northwestern Mediterranean waters, Deep Sea Res. I, 40(5), 989–1002, 1993.

Ridame, C.: Rôle des apports atmosphériques d'origine continentale dans la biogéochimie marine: Impact des apports sahariens sur la production primaire en Méditerrannée, PhD thesis, University of Pierre et Marie Curie, Paris 6, 253 pp, 2001.

Sanchez-Vidal, A., Calafat, A., Canals, M., Frigola, J., and Fabres, J.: Particle fluxes and organic carbon balance across the Eastern Alboran Sea (SW Mediterranean Sea), Cont. Shelf Res., 25, 609–628, 2005.

Stavrakakis, S., Chronis, G., Tselepides, A., Heussner, S., Monaco, A., and Abassi, A.: Downward fluxes of settling particles in the deep Cretan Sea (NE Mediterranean), Progr. Oceanogr., 46, 217–240, 2000.

Stemmann, L.: Analyse spatio-temporelle de la matière particulaire déterminée par une nouvelle technique vidéo en Méditerranée Nord-Occidentale, Ph.D. thesis, University of Pierre et Marie Curie, paris 6, 200 pp, 1998.

Stemmann, L., Gorsky, G., Marty, J.-C., Gasser, B., and Miquel, J.-C.: Four-year study of large-particle vertical distribution (0–1000 m) in the NW Mediterranean in relation to hydrology, phytoplankton and vertical flux, Deep Sea Res. II, 49, 2143–2162, 2002.

Thingstad, T. F., Zweifel, U. L., and Rassoulzadegan, F.: P limitation of heterotrophic bacteria and phytoplankton in the northwest Mediterranean, Limnol. Oceanogr., 43, 88–94, 1998.

Tomadin, L. and Lenaz, R.: Eolian dust over the Mediterranean and their contribution to the present sedimentation, in: Paleoclimatology and Paleometeorology: Modern and Past Patterns of Global Atmospheric Transport, edited by: Leinen, M. and Sarnthein, M., Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, 267–282, 1989.

Volpe, G., Banzon, V. F., Evans, R. H., Santoreli, R., Mariano, A. J., and Sciarra, R.: Satellite observations of the impact of dust in a low-nutrient, low-chlorophyll region: Fertilisation or artifact?, Global Biogeochem. Cycles, 23, GB3007, doi:10.1029/2008GB003216, 2009.

Wakeham, S. G., Lee, C., Peterson, M. L., Liu, Z., Szlosek, J., Putnam, I. F., and Xue, J.: Organic biomarkers in the twilight zone – Time series and settling velocity sediment traps during MedFlux, Deep Sea Res. II , 5(18), 1437–1453, 2009.

Wedepohl, K. H.: The composition of the continental crust, Geochimica and Cosmochimica Acta, 59, 1217–1232, 1995.

Zuniga, D., Calafat, A., Sanchez-Vidal, A., Canalsa, M., Price, B.,

Heussner, S., and Miserocchi, S.: Particulate organic carbon budget in the open Algero-Balearic Basin (Western Mediterranean): Assessment from a one-year sediment trap experiment, Deep Sea Res. I, 54, 1530–1548, 2007.

Zuniga, D., Calafat, A., Heussner, S., Miserocchi, S., Sanchez-Vidal, A., Garcia-Orellana, J., Canals, M., Sanchez-Cabeza, J. A., Carbonne, J., Delsaut, N., and Saragoni, N.: Compositional and temporal evolution of particle fluxes in the open Algero-Balearic basin (Western Mediterranean), J. Mar. Syst., 70(1–2), 196–214, 2008.

3 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'implication des dépôts de particules atmosphériques minérales dans les mécanismes de transfert de matière au sein de la colonne d'eau n'a fait l'objet que d'un très faible nombre d'études (Bishop et al., 2002 ; Neuer et al., 2004). Pourtant, certains environnements comme la Méditerranée sont régulièrement soumis à d'importants dépôts atmosphériques qui, du fait d'un potentiel fertilisant (Bonnet et al., 2005 ; Pulido-Villena et al., 2008), pourraient influencer le cycle du carbone. Afin de modéliser le fonctionnement de la pompe biologique en Méditerranée de la façon la plus précise possible, les particules minérales atmosphériques devraient être intégrées dans la modélisation des cycles biogéochimiques. Mon travail a permis de mettre en évidence deux des principaux rôles joués par les particules sahariennes dans le cycle du carbone.

3.1 Rôles et devenir des particules minérales dans la colonne d'eau

Le premier de ces rôles est de nature biogéochimique, rejoignant les conclusions du chapitre précédent et constituant l'objectif initial de cette étude. Ce dernier avait pour objet de quantifier l'effet de la fertilisation de la couche de surface par les évènements sahariens en période oligotrophe, en termes d'export de POC. En effet, la stimulation de l'activité des producteurs primaires de la couche euphotique, du fait d'un apport externe d'éléments nutritifs, peut engendrer la production de matière organique particulaire pouvant être exportée sous forme de POC. Cet export peut représenter jusqu'à ¼ du flux annuel (Août 2005), c'est-à-dire autant qu'en période de bloom. Les résultats mettent en évidence le potentiel fertilisant plus important des dépôts sahariens mixtes humides (Août 2005) par rapport aux dépôts typiquement sahariens et quasi secs (Juin 2006). L'export de POC et la potentielle occurrence d'« évènement lithogénique » en période de stratification résulte en partie de la fertilisation de la couche de surface par un dépôt atmosphérique mixte.

Si le rôle biogéochimique des particules minérales a lieu principalement en période oligotrophe, leur seconde implication, de nature physique, peut se produire à tout moment de l'année.

La partie insoluble des particules sahariennes constitue la principale source minérale en Méditerranée hauturière (Loÿe-Pilot et al., 1986) : à l'échelle de l'année, les flux atmosphériques peuvent expliquer la totalité des flux lithogéniques marins, comme montré par Buat-Ménard et al., (1989). Or, dans cette région de la Méditerranée, les dépôts de

particules sahariennes se produisent de façon pulsée mais relativement régulière (dépôt moyen entre 2003 et 2007 ~ 11.4 $g.m^{-2}.an^{-1}$). Cette source importante de particules lithogéniques à la colonne d'eau se répercute sur la composition du flux particulaire marin qui est constitué à ~37 % de matériel lithogénique, et ce en accord avec d'autres études réalisées en Méditerranée Nord-Occidentale (Fowler et al., 1987 ; Buat-Ménard et al., 1989 ; Quétel et al., 1993 ; Migon et al., 2002 ; Zuniga et al., 2007). Les particules minérales d'origine saharienne sont alors destinées à sédimenter dans la colonne d'eau jusqu'aux couches profondes.

Au cours de leur sédimentation, les particules minérales jouent le rôle de « mineral ballast », c'est-à-dire qu'elles agrègent et/ou sont agrégées par la matière organique. Les agrégats formés par l'introduction des particules sahariennes semblent favoriser un export rapide du POC, ce qui conduit à une plus faible reminéralisation. On a donc à la fois un fort export de matériel lithogénique et un fort export de POC. Nous avons appelé de tels évènements des « évènements lithogéniques ».

Malgré un manque certain de mesures *in situ*, cette étude a mis en évidence que certains paramètres intrinsèques à la colonne d'eau étaient indispensables à l'occurrence d'évènements lithogéniques. La présence simultanée de matière organique, d'activité zooplanctonique et de particules lithogéniques (Figure III. 4) semble en effet nécessaire pour amorcer un tel évènement : en l'absence de l'un d'eux, aucun export intense de matière particulaire n'a lieu – comme c'est le cas en Juin 2006 du fait d'une faible activité zooplanctonique comme en attestent les mesures d'abondance réalisées dans la colonne d'eau à cette période (Berline et Stemmann, pers. com.). D'autres facteurs qui favorisent le déclenchement d'évènements lithogéniques ont pu être mis en exergue par ce travail. C'est le cas en particulier de la convection hivernale pour qui, au-delà d'un certain seuil d'approfondissement de la couche de mélange, la formation et l'export massif d'agrégats seraient permises, ou de l'occurrence d'évènements sahariens extrêmes qui déposent de façon brutale, une quantité très importante de particules lithogéniques à la surface de la colonne d'eau.

La forte corrélation entre flux minéral – flux de POC mise en évidence au cours des « évènements lithogéniques » se traduit par d'importants exports de POC associés aux particules minérales, pouvant représenter jusqu'à la moitié du flux annuel (Février 2004). Ainsi, la fraction non soluble des particules sahariennes intervient de façon importante dans le cycle du carbone en Méditerranée, et ce d'une manière relativement insoupçonnée.

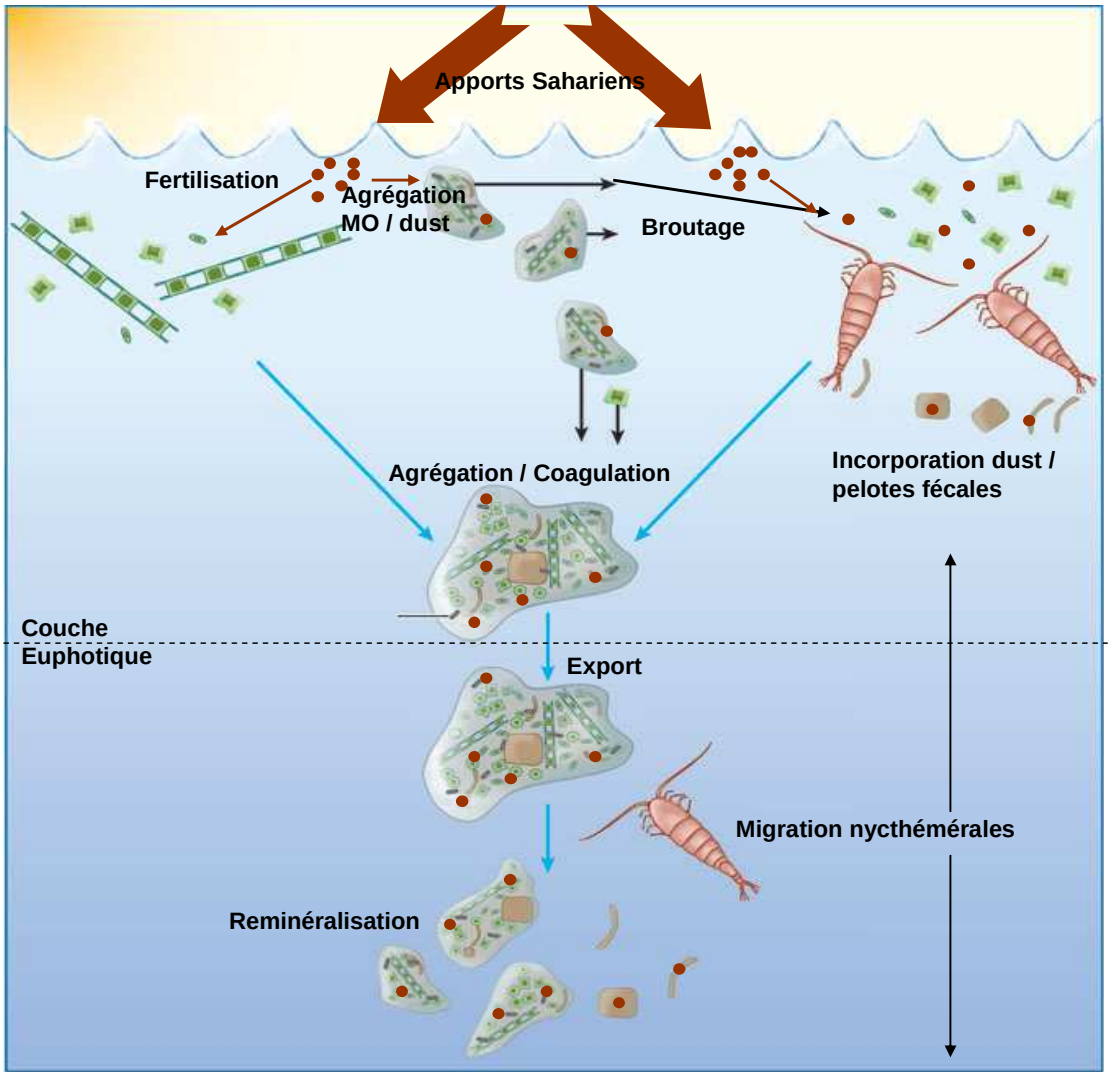


Figure III. 4. Schéma récapitulatif des processus d'agrégation et d'export impliquant les poussières sahariennes, la matière organique et l'activité zooplanctonique (pelotes fécales) – en Méditerranée. Modifié d'après Burd et Jackson, (2009) afin de prendre en compte les processus mis en évidence par notre étude.

3.2 Modélisation de l'export de POC en Méditerranée

Grâce aux résultats obtenus dans cette étude, la longue liste des mécanismes qui contrôlent l'export de POC (voir Honjo et al., 2008 et références associées) vient s'enrichir d'un nouvel élément : le 'vecteur' particule minérale. La boîte noire qui caractérise l'export particulaire dans la colonne d'eau se complexifie un peu plus, venant infirmer une fois de plus l'hypothèse initiale selon laquelle le flux de POC serait uniquement induit par l'export de la production primaire nette de surface (Eppley et Peterson, 1979). C'est cette première hypothèse qui a conduit à l'élaboration de modèles simples de distribution et de

reminéralisation du carbone organique, comme par exemple la loi empirique de Martin et al., (1987). La limite de cette loi en puissance est qu'elle n'identifie ni ne différencie les différents mécanismes physiques et biologiques qui contrôlent l'export de POC, leurs effets étant synthétisés dans une puissance 'b', de valeur variable en fonction des régions océaniques considérées (Boyd et Trull, 2007 ; Guidi et al., 2010).

Les équations plus complexes des modèles élaborés récemment cherchent à intégrer les différents mécanismes qui contrôlent l'export particulaire (Armstrong et al., 2002 ; François et al., 2002 ; Stemmann et al., 2004 a et b). Parmi eux, certains prennent en compte le facteur « ballast minéral » (Armstrong et al., 2002 ; François et al., 2002) mais ne sont valables qu'à partir d'une certaine profondeur (en deçà de 2000 m). Les rôles joués par les particules sahariennes sur l'export de POC n'a pour le moment pas fait l'objet de modélisation, faute de connaissances dans ce domaine. Or, cette étude montre à quel point les évènements sahariens sont impliqués dans l'export de POC dans les régions qui y sont fortement soumises, comme la Méditerranée. L'intégration du paramètre « particules sahariennes » dans la modélisation du cycle du carbone semble donc nécessaire pour un environnement tel que la Méditerranée. Néanmoins, le caractère aléatoire des apports sahariens ainsi que la variabilité des configurations physiques et biologiques de la colonne d'eau au cours de l'année, font que les différents « évènements lithogéniques » identifiés ne conduisent pas au même résultat en termes d'export de POC, rendant la tâche de modélisation ardue. Certains problèmes actuellement en suspens doivent être résolus de manière expérimentale avant toute tentative de modélisation :

- Hiérarchisation des processus d'agrégation : quantifier l'importance relative des pelotes fécales ou des agrégats organiques dans l'incorporation des particules minérales.
- Détermination de la contribution relative des particules minérales (Hamm, 2002 ; Lee et al., 2009) ou de la matière organique (Passow, 2004 ; Passow et De la Rocha, 2006) en tant que catalyseurs potentiels du processus d'agrégation.

Cette étude jette les bases d'une recherche « neuve » en Méditerranée: l'export de particules minérales d'origine atmosphérique en lien avec le contenu en matière organique et l'activité zooplanctonique doit être comprise en détails et si possible modélisée afin de prévoir les variations de la pompe biologique en lien avec les changements environnementaux. Les résultats obtenus dans cette étude, considérés comme précurseurs d'une étude à plus large échelle, indiquent la direction à prendre : mesures *in situ*, étude plus poussée des flux à 1000

m, complexification des modèles d'export de POC afin de prendre en compte le rôle des particules sahariennes. De plus, la variabilité des cas observés au cours de notre étude prouve la nécessité de travailler sur des séries temporelles longues, afin d'appréhender tous les cas d'études possibles. Enfin, un des résultats intéressant de ce chapitre concerne l'importance des évènements sahariens extrêmes sur le bilan de carbone. L'évolution de la fréquence et de l'intensité de ces évènements atmosphériques pose la question de leur impact à l'échelle annuelle, décadale ou encore à plus long terme Cette question sera reprise plus en profondeur dans la conclusion générale de ce manuscrit.

CHAPITRE IV

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

1 SYNTHESE

Le travail effectué dans le cadre de cette thèse fournit des éléments de réponses à certaines grandes questions posées par la communauté scientifique internationale traitées dans le cadre des programmes SOLAS et IMBER. En particulier, l'implication des dépôts atmosphériques dans le cycle du carbone océanique a pu être étudiée, ce qui revêt une importance toute particulière dans le contexte actuel de changement global. En effet, du fait de l'évolution de l'intensité des émissions atmosphériques humaines et naturelles, l'impact des dépôts atmosphériques sur la pompe biologique en milieu marin peut être modifié.

Cette étude s'est focalisée sur la caractérisation des impacts des dépôts atmosphériques dans le fonctionnement d'un écosystème marin à dominance oligotrophe. A l'inverse des zones HNLC, peu d'études existent sur le rôle biogéochimique des apports atmosphériques en zone LNLC. De même, les connaissances acquises quant au rôle physique des particules minérales d'origine atmosphérique au sein de la colonne d'eau restent très parcellaires. Ce travail s'intéresse en particulier à la Méditerranée, mer oligotrophe LNLC une grande partie de l'année et soumise à d'importants dépôts atmosphériques d'origines diverses.

L'objectif de ce travail a été de mettre en exergue les rôles complexes et variés joués par les dépôts atmosphériques dans le fonctionnement de l'écosystème et de la pompe biologique en Méditerranée. Deux actions couvertes par les deux principaux chapitres de ce manuscrit ont été nécessaires pour atteindre cet objectif :

1.1 Rôle biogéochimique des dépôts atmosphériques en période estivale (LNLC)

Cette première étude a été réalisée dans le cadre du projet **BOUM**, partie intégrante du programme européen **SESAME**. Elle a permis d'évaluer la nature des aérosols en période estivale, de quantifier la dissolution du fer atmosphérique en milieu marin en conditions abiotiques, et enfin de comparer la fertilisation induite par des aérosols naturels et mixtes.

Les mesures d'aérosols réalisées dans le cadre de ce travail ont confirmé **l'existence d'un « bruit de fond » atmosphérique en période estivale, relativement homogène sur l'ensemble de la Méditerranée. Ce « bruit de fond » se compose d'aérosols en faible quantité et de nature mixte, avec une fraction anthropique stable et une fraction saharienne modérée mais variabl**e. En l'absence d'évènement atmosphérique remarquable (saharien, orage d'été ou feux de forêt), la composition mixte des aérosols indique une homogénéisation régulière des masses d'air (nord et sud) au dessus de la Méditerranée.

Des expériences de dissolution du fer contenu dans les aérosols viennent renforcer les résultats d'études menées récemment : **la solubilité du fer atmosphérique porté par des aérosols de type mixte, dans l'eau de mer, en conditions abiotiques, est comprise entre 1.5 et 11 % pour des expériences en batch sur 48 heures**. Malgré la relative homogénéité des caractéristiques physico-chimiques des différents aérosols et eaux de mer rencontrés au cours de la croisière BOUM, **un lien entre la dissolution et le contenu en fer des aérosols et en carbone organique dissous de l'eau de mer a pu être mis en évidence. Nos résultats indiquent que la relation dissolution=f(DOC) dépend fortement de la composition et de la concentration de l'aérosol introduit**.

De nouvelles expériences, à partir d'eau et d'aérosols présentant une plus grande variabilité dans leurs caractéristiques physico-chimiques, devront être réalisées dans le but d'établir des lois de dissolution robustes, pouvant être intégrées dans des modèles de cycles biogéochimiques. Par ailleurs, l'étude de la dissolution du phosphore atmosphérique, élément limitant principal en Méditerranée LNLC, était jusqu'à présent limitée analytiquement. En effet, l'utilisation des méthodes classiques ne permet pas de détecter les très faibles concentrations de phosphore et d'azote de l'eau de surface en été (Moutin et al., 2002) et/ou introduites par les dépôts atmosphériques. L'utilisation de la technique spectrophotométrique à long chemin optique qui permet des mesures de P et N au niveau nano-molaire permettra de combler ces connaissances (Pulido-Villena et al., 2010) et d'intégrer, pour ces éléments comme pour le fer, des lois de dissolution dans la modélisation des cycles biogéochimiques.

Les expériences de fertilisation montrent **qu'un apport important de particules atmosphériques sahariennes ou mixtes induit une augmentation significative de la production primaire (+ 80 à 145 %) en période estivale dans toutes les zones de la Méditerranée,** grâce à la levée des (co)-limitations (probablement N – P, l'élément fer n'étant *a priori* pas limitant) qui caractérisent cette période. La nature et l'intensité de la réponse biologique générée par les deux types d'ajouts (aérosols mixtes naturels et analogue d'aérosols sahariens) sont similaires, ce qui suppose un même **potentiel fertilisant pour un dépôt de type « mixte » pouvant s'apparenter à un évènement humide type orage d'été, et pour un évènement saharien de forte intensité, et ce malgré une différence de masse importante**. Ceci peut s'expliquer par une plus grande solubilité des éléments nutritifs associés aux aérosols mixtes.

Cette étude aura par ailleurs permis de mettre en évidence des taux de fixation d'azote très faibles en Méditerranée hauturière LNLC, qui ne peuvent en aucun cas expliquer le fort

rapport N/P mesuré dans les eaux profondes. Bien que les dépôts atmosphériques simulés stimulent significativement l'activité des diazotrophes en Méditerranée centrale et occidentale, les taux de fixation d'azote restent faibles (< 0.3 nmol $N.m^{-2}.d^{-1}$). Ce travail ne permet pas de conclure sur les raisons de cette faible activité. Plusieurs hypothèses peuvent être évoquées : les flux importants d'azote atmosphérique à la couche de surface qui inhiberaient le processus de diazotrophie, ou encore l'alternance saisonnière des limitations nutritives trop stressantes pour ce type d'organisme.

1.2 Rôle et devenir des particules minérales atmosphériques dans l'export de matière particulaire – influence sur le cycle du carbone marin

Premier en son genre en Méditerranée, le travail d'observation réalisé dans le cadre de cette thèse a permis d'évaluer les rôles joués par le dépôt de particules minérales atmosphériques dans les mécanismes d'export de matière particulaire, et aussi dans le fonctionnement de la pompe biologique.

A l'échelle annuelle, c'est en moyenne près de **~11 $g.m^{-2}.an^{-1}$ de particules atmosphériques d'origine saharienne qui se déposent en Méditerranée Nord-Occidentale via des évènements épisodiques et pulsés**. D'une durée variable allant de quelques heures à quelques jours, certains de ces évènements peuvent excéder les 22 $g.m^{-2}$ (par exemple en février 2004). La composition et l'intensité du flux particulaire marin résulte en partie de ces importants dépôts de matériel lithogénique atmosphérique : la fraction lithogénique constitue ~37 % du flux marin.

L'impact des dépôts de particules minérales atmosphériques sur la biogéochimie de l'océan est double.

Premièrement, un impact biogéochimique en période LNLC vient rejoindre les conclusions élaborées au chapitre II à partir des résultats d'expériences de fertilisation. En effet, la mise à disposition d'éléments nutritifs nouveaux issus d'un évenement saharien de type mixte à la couche de surface, stimule l'activité phytoplanctonique (y compris du macroplancton, comme les diatomées), engendrant une production de POC. **Le flux de POC résultant, 4 à 5 fois plus important que dans une situation estivale hors dépôt notable, est formé de l'association du POC induit par fertilisation et de la MO *in situ*, présente avant l'évènement.** Il est important de noter, qu'une telle fertilisation semble uniquement observée dans le cas d'évènements mixtes (dissolution facilitée des éléments nutritifs qui lui sont associés) d'intensité moyenne (~2 $g.m^{-2}$), d'où la rareté de l'occurrence de tels évènement.

Le deuxième impact des particules minérales concerne les mécanismes d'export de la matière particulaire (rôle physique). A travers des processus complexes d'adsorption et/ou d'agrégation entre particules minérales et MO (TEP, pelotes fécales, …), **les particules lithogéniques augmentent l'efficacité de transfert du POC vers les couches profondes.** Ces phénomènes d'agrégation peuvent générer des exports massifs et simultanés de POC et de matière lithogénique, qui ont été définis comme « **évènements lithogéniques** ». L'occurrence de tels évènements serait **possible par la présence conjointe dans la colonne d'eau de particules lithogéniques, de matière organique et d'activité zooplanctonique**. En lien avec le type « d'évènement lithogéniques » étudié, l'âge des particules minérales intégrées dans les agrégats varie : de récent dans le cas d'un évènement lié à un dépôt saharien, à ancien pour un évènement lié à la convection hivernale.

Les mécanismes qui favorisent et/ou déclenchent les « évènements lithogéniques » sont de nature et de rythmicité variable : (1) l'approfondissement de la couche de mélange lors de la convection hivernale annuelle, (2) l'introduction brutale et imprévisible d'une importante quantité de particules minérales par le biais d'un évènement saharien fertilisant ou extrême. Ces deux mécanismes génèrent des agrégats entre matière organique *in situ* et/ou induite par la fertilisation, et particules lithogéniques (quel que soit leur âge). **Néanmoins, les processus complexes impliqués dans la formation des agrégats matière organique – particules minérales restent à ce jour mal déterminés, nécessitant un effort de recherche.**

Le flux de POC associé aux « évènements lithogéniques » est très significativement amplifié par rapport à une situation normale – jusqu'à un facteur 13 pour les évènements sahariens extrêmes – ce qui a pour effet **d'accroître l'efficacité de l'export de carbone et à plus large échelle de la pompe biologique.** Les « évènements lithogéniques » doivent être pris en compte dans la modélisation du fonctionnement des écosystèmes soumis à d'importants dépôts atmosphériques, afin de mieux appréhender leur impact sur les cycles biogéochimiques, et en particulier celui du carbone.

2 QUELLE EVOLUTION POUR L'ECOSYSTEME MEDITERRANEEN ?

De part ses dimensions restreintes et son fonctionnement hydrologique, la Méditerranée peut être considérée comme un modèle réduit de l'océan mondial. La réponse de l'écosystème aux changements environnementaux actuels pourrait y être amplifié et plus rapide que dans d'autres régions océaniques. La compréhension des forçages atmosphériques auxquels l'écosystème méditerranéen est soumis, et la mise en évidence des effets de l'évolution de ces

forçages, permettront d'appréhender la réponse de l'océan dans sa globalité, aux changements environnementaux actuels.

La température de l'atmosphère et les émissions atmosphériques font partie des principaux forçages atmosphériques appelés à évoluer ces prochaines décennies (au même titre que la concentration en CO_2 atmosphérique). L'étude des effets de leur évolution constitue un des principaux objectifs du projet MERMEX (Marine Ecosystems Response in the Mediterranean Experiment) élaboré par la communauté océanographique française, et ayant pour ambition de mettre en évidence les changements qui vont s'opérer sur les écosystèmes méditerranéens dans les prochaines décennies sous l'effet des changements anthropique et global.

L'augmentation de la température de l'atmosphère méditerranéenne de 1 – 2 °C cette dernière décennie (IPCC, 2007) pourrait avoir un fort impact sur la durée et l'intensité de la stratification, habituellement restreinte aux mois d'été (Juin – Octobre). Un allongement de la période de stratification aurait pour conséquence une oligotrophisation plus poussée des eaux de surface, la rendant encore plus dépendante des apports d'éléments nutritifs nouveaux par l'atmosphère. Actuellement, la période oligotrophe se caractérise par de fortes limitations nutritives dans la couche de surface, notamment par le phosphore (Moutin et al., 2002) mais aussi par l'azote (Zohary et al., 2005). Davantage d'oligotrophie génèrerait un renforcement des limitations nutritives, ce qui engendrerait des modifications dans la répartition de l'assemblage naturel des organismes. En effet, les études réalisées dans le bassin méditerranéen oriental ultra – oligotrophe montrent un développement préférentiel des petits organismes, tels que les *Synechococcus*, adaptés au stress nutritif (Bertilsson et al., 2003), plus compétitifs que les grosses cellules phytoplanctoniques. Or, les petites cellules autotrophes (cyanobactéries) produisent moins de matière organique que les grosses cellules phytoplanctoniques, influençant potentiellement la part de carbone exporté vers les couches profondes (Guidi et al., 2010). Ainsi, une modification de l'intensité de l'export de carbone pourrait être une conséquence directe du réchauffement de l'atmosphère méditerranéenne.

Le deuxième forçage atmosphérique important est l'évolution de la nature et de l'intensité des émissions atmosphériques. En effet, la pression anthropique croissante sur le pourtour méditerranéen (industrie, pratiques agricoles, incinérateurs) ainsi que la désertification des régions proches du Sahara, pourraient amplifier les émissions anthropiques et sahariennes vers la Méditerranée.

L'évolution de la nature des dépôts atmosphériques pourrait se traduire par une modification des caractéristiques chimiques des aérosols (par exemple évolution du rapport N/P) induisant une possible modification des limitations nutritives de la couche de surface marine en période oligotrophe, période à laquelle l'approvisionnement en éléments nutritifs se fait majoritairement par voie atmosphérique. Ainsi, certaines limitations pourraient à terme s'estomper, comme éventuellement l'azote dont les émissions anthropiques et les retombées à la surface de l'océan ont augmenté de façon significative au siècle dernier (Duce et al., 2008). Le comblement de certaines limitations pourrait engendrer l'apparition de nouvelles (par exemple fer ou silice, Bartoli et al., 2005) ou bien intensifier celles déjà en place (phosphore).
L'évolution de l'intensité des dépôts atmosphériques s'illustre en particulier avec l'augmentation de la fréquence d'évènements extrêmes en Méditerranée au cours de la dernière décennie et cette tendance pourrait s'amplifier. Les évènements atmosphériques extrêmes définissent le plus souvent les évènements sahariens qui apportent de façon soudaine et brève des quantités colossales de particules minérales sahariennes (> 20 tonnes.km^{-2}) à la couche de surface. Mais ce terme désigne aussi les orages d'été, intenses et mixtes (saharien + anthropique), qui lessivent une colonne d'air haute de plusieurs kilomètres précipitant dans la couche mélangée de surface, des quantités considérable d'éléments nutritifs (Loÿe-Pilot et al., 1990 ; Migon et Sandroni, 1999), de polluants, et de particules minérales. Du fait qu'ils génèrent des « évènements lithogéniques » au sein de la colonne d'eau (via une fertilisation ou non), l'augmentation de la fréquence des évènements atmosphériques extrêmes devrait engendrer une recrudescence des exports massifs d'agrégats POC – particules minérales en milieu marin. Or, la contribution d'un « évènement lithogénique » au flux de POC annuel pouvant atteindre les 45 % (Ternon et al., 2010), ces derniers participent activement à la séquestration du carbone océanique. Ainsi, une augmentation de la fréquence de ces évènements à l'échelle annuelle ou décadale, pourrait accroître l'efficacité du piégeage de carbone et par là-même de la pompe biologique en Méditerranée. A long terme, c'est le puits de CO_2 océanique qui pourrait s'en trouver modifié.

Certaines rétroactions, positives ou négatives, en lien avec les scénarios évoqués peuvent aussi être envisagées.
Une augmentation des évènements sahariens / feux de biomasses / émissions industrielles pourrait générer une épaisse couche d'aérosol dans l'atmosphère, qui interviendrait de façon non négligeable dans le bilan radiatif terrestre (Sokolik et Toon, 1996), lui-même lié à l'évolution du climat planétaire. L'étude de ces effets radiatifs et de leur évolution, ainsi que

celle de la quantité d'UV reçue par la couche de surface, sont au programme de MERMEX-CHARMEX.

Par ailleurs, si les « évènements lithogéniques » apparaissent comme des acteurs efficaces du piégeage de carbone, une augmentation importante de leur fréquence pourrait influencer le processus de reminéralisation au sein de la colonne d'eau. En effet, du fait des fortes vitesses de chute des agrégats matière organique – matière lithogénique, la dégradation de la matière organique s'en trouve amoindrie (Hedges et al., 2000), réduisant par là-même la reminéralisation d'éléments nutritifs qui lui sont associés. Ainsi, un appauvrissement nutritif de la colonne d'eau en lien avec une plus faible reminéralisation pourrait potentiellement constituer une des rétroactions de l'augmentation de la fréquence des évènements sahariens extrêmes. Ceci pourrait avoir des implications majeures en termes de bio-disponibilité des éléments nutritifs pour les communautés biologiques de la couche euphotique.

3 PERSPECTIVES

Un des résultats majeurs de ce travail de thèse concerne l'influence des particules sahariennes sur l'export de carbone organique particulaire marin via les processus d'agrégation avec la matière organique. Cette thématique des processus d'agrégation entre matière organique et minéraux, et en particulier les particules lithogéniques, constitue l'un des sujets brûlant de l'étude du flux particulaire marin. Ainsi, les principales perspectives liées à cette thèse sont en relation avec l'étude de l'export de POC en lien avec les phénomènes d'agrégation particules minérales – POC.

Les limites de cette étude ont rapidement été atteintes car le travail d'observation entrepris ne pouvait comporter aucune description précise des processus physico-chimiques mis en jeu lors des « évènements lithogéniques ». Quelques travaux de laboratoire récents ont mis en évidence les phénomènes d'agrégation entre particules lithogéniques et matière organique/pelotes fécales (Hamm, 2002 ; Passow et De La Rocha, 2006 ; Ploug et al., 2008), constituant la base des hypothèses émises dans ce travail, sur la genèse des « évènements lithogéniques ». Aucune mesure *in situ* et/ou d'observation des particules au sein de la colonne d'eau ou dans la matière issue des trappes à sédiments n'a pu être réalisée dans le cadre de la présente étude, ne permettant ni de confirmer, ni d'infirmer nos hypothèses.

Ainsi, une première perspective à l'issue de cette thèse serait d'observer les mécanismes de formation des agrégats qui conduisent à la genèse d'évènements lithogéniques, et ce à travers plusieurs questions :

- quel type de matière organique (qualité, âge) permet l'agrégation ?

- quelle quantité minimale de particules lithogéniques est requise pour engendrer une agrégation ?
- quelle proportion relative de matière organique et de particules lithogéniques est-elle nécessaire pour permettre la formation de ces agrégats ?
- quelle dégradation et reminéralisation pour ces agrégats au cours de leur export ?

Ces questions, en partie liées à la qualité et la quantité de matière organique nécessaire à la formation et à l'export des agrégats MO – particules lithogéniques, me semblent être fondamentales. En effet, seule leur résolution permettra à terme d'intégrer le phénomène de « mineral ballast » dans les équations qui modélisent l'export de carbone dans l'océan de subsurface (100 – 1000 m). Or, ce travail de modélisation est essentiel si l'on veut pouvoir appréhender l'impact de l'évolution des dépôts atmosphériques sahariens sur le cycle du carbone en Méditerranée mais aussi dans d'autres régions du globe soumises à d'intenses dépôts de particules minérales. C'est le cas entre autres de l'océan Atlantique tropical (Neuer et al., 2004) et de l'océan Pacifique Nord (Bishop et al., 2002). La taille de ces régions océaniques justifie à elle seule une conception modernisée de la pompe biologique via la modélisation de l'export de POC en lien avec les dépôts atmosphériques.
Une des conséquences possibles de l'évolution de la nature et de l'intensité des dépôts atmosphériques à la colonne d'eau est le réarrangement de communautés phytoplanctoniques dans la couche de surface. Or, en fonction de l'espèce en présence, la matière organique formée par les exsudats de phytoplancton, les cellules mortes, ou encore les résidus de broutage zooplanctonique, est de nature différente. Ainsi, les processus d'agrégation dans un environnement colonisé par le picoplancton (i.e les cyanobactéries en Méditerranée LNLC), organisme autotrophe le plus adapté aux stress nutritifs, pourraient être réduits de façon très significative, diminuant par là-même l'efficacité de la pompe biologique.

Les questions énoncées pourront être résolues par le biais d'une approche expérimentale : via l'observation de la couche de surface (lieu supposé de formation des agrégats) suite à un dépôt de particules minérales atmosphérique (vrai ou simulé). Pour ce faire, l'utilisation d'outils optiques et/ou caméras permettrait de déterminer les caractéristiques physiques des agrégats, y compris leur nature, leur densité et leur vitesse de chute. En complément, un travail d'observation et d'analyses biochimiques des agrégats (lipides, sucres, amino-acides) collectés dans des pièges à particules serait nécessaire pour déterminer la nature et la qualité de la matière organique exportée et agrégée aux particules minérales.

Ces nouveaux questionnements constituent la base du projet de recherche que j'aspire à développer avec, dans un premier temps, la réalisation d'un contrat post-doctoral. Je suis actuellement à la recherche de collaborations et suis en contact avec Uta Passow (USCB, USA spécialiste de l'étude du flux de carbone marin) et James Bishop (Berkeley, San Francisco, USA spécialiste de l'étude de la dynamique du système carbone en milieu marin) pour mettre en place ce projet post-doctoral. Le travail envisagé pourra se faire en collaboration avec le LOV puisque les questions évoqués ci-dessus sont aussi à la base du projet MESOPT (Particules atmosphériques et marines dans la colonne d'eau de l'océan : observations optiques et mesures chimiques en larges mésocosmes et au laboratoire) coordonné par Cécile Guieu.

REFERENCES

Andersen, V. and Prieur, L.: One-month study in the open NW Mediterranean Sea (DYNAPROC experiment, May 1995); overview of the hydrobiogeochemical structures and effects of wind events. Deep-Sea Research II, 47, 397- 422, 2000.

Antoine, D. and Morel, A.: Oceanic primary production. 1. Adaptation of a spectral light-photosynthesis model in view of application to satellite chlorophyll observations. Global Biogeochemical Cycles, 10 (1), 43-55, 1996.

Armstrong, R.A., Lee, C., Hedges, I.H., Honjo, S. and Wakeham, S.G.: A new, mechanistic modelfor organic carbon fluxes in the ocean based on the quantitative association of POC with ballast minerals. Deep-Sea Research II, 49, 219-236, 2002.

Baker, A.R. and Jickells, T.: Mineral particle size as a control on aerosol iron solubility. Geophysical Research Letters, 33 (L17608), doi: 10.1029/2006GL026557, 2006.

Baker, A.R., Jickells, T.D., Biswas, K.F., Weston, K. and French, M.: Nutrients in atmospheric aerosol particles along the Atlantic Meridional Transect. Deep-Sea Research II, 53, 1706-1719, 2006.

Baker, A.R. and Croot, P.L.: Atmospheric and marine controls on aerosol iron solubility in seawater. Marine Chemistry, doi:10.1016/j.marchem.2008.09.003, sous presse.

Bartoli, G., Migon, C. and Losno, R.: Atmospheric input of dissolved inorganic phosphorus and silicon to the coastal northwestern Mediterranean Sea: Fluxes, variability and possible impact on phytoplankton dynamics. Deep-Sea Research I, 52 (11), 2005-2016, 2005.

Bergametti, G. : Apport de matière par voie atmosphérique à la Méditerranée occidentale: aspects géochimiques et météorologiques. Thèse de doctorat - Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), pp 296, 1987.

Bergametti, G., Remoudaki, E., Losno, R., Steiner, E. and Chatenet, B.: Source, transport and deposition of atmospheric phosphorus over the northwestern Mediterranean. Journal of Atmospheric Chemistry, 14, 501-513, 1992.

Béthoux, J.P. and Copin-Montégut, G.: Biological fixation of atmopsheric nitrogen in the Mediterranean Sea. Limnology Oceanography, 31 (6), 1353-1358, 1986.

Bishop, J. K. B., Davies, J.E. and Sherman, J.T.: Robotic Observations of Dust Storm Enhancement of Carbon Biomass in the North Pacific. Science, 298, n° 5594, 817-821, 2002.

Bonnet, S. : Le fer d'origine atmosphérique en milieu océanique oligotrophe. Thèse de doctorat - Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), pp190, 2005.

Bonnet, S. and Guieu, C.: Dissolution of atmospheric iron in seawater. Geophysical Research Letters, 31, doi:10.1029/2003GL018423, 2004.

Bonnet, S., Guieu, C., Chiaverini, J., Ras, J. and Stock, A.: Effect of atmospheric nutrients on the autotrophic communities in a low nutrient, low chlorophyll system. Limnology Oceanography, 50 (6), 1810-1819, 2005.

Bonnet, S. and Guieu, C.: Atmospheric forcing on the annual iron cycle in the western Mediterranean Sea: A 1-year survey. Journal of Geophysical Research, 111**,** C09010, doi:10.1029/2005JC003213.2006.

Bosc, E., Bricaud, A. and Antoine, D.: Seasonal and interannual variability in algal biomass and primary production in the Mediterranean Sea, as derived from 4 years of SeaWiFS observations. Global Biogeochemical Cycles, 18, GB1005, doi:10.1029/2003GB002034, 2004.

Boyd, P.W., Jickells, T., Law, C.S., Blain, S., Boyle, E.A., Buessler, K.O., Coale, K.H., Cullen, J.J., de Baar, H.J.W., Follows, M., Harvey, M., Lancelot, C., Levasseur, M., Owens, N.P.J., Pollard, R., Rivkin, R.B., Sarmiento, J., Schoemann, V., Smetacek, V., Tadeka, S., Tsuda, A., Turner, S. and Watson, A.J.: Mesoscale iron enrichment experiments 1993-2005: Synthesis and future directions. Science, 314 (5812), 612-617, 2007.

Boyd, P.W. and Trull, T.: Understanding the export of biogenic particles in oceanic waters: Is there consensus?, Progress in Oceanography, 72, 276-312, 2007.

Boyd, P.W., Gall, M.P., Silver, M.W., Coale, S.L., Bidigare, R.R. and Bishop, J.K.B.: Quantifying the surface– subsurface biogeochemical coupling during the VERTIGO ALOHA and K2 studies. Deep-Sea Research II, 55, 1578-1593, 2008.

Bruland, K. W., Franks, R. P., Knauer, G.A. and Martin, J.H.: Sampling an analytical methods for the determination of copper, cadmium and nickel in seawater. Analytica Chimica Acta, 105, 233-245, 1979.

Buat-Ménard, P. and Arnold, M.: The heavy metal chemistry of atmospheric particulate matter emitted by mount etna volcano. Geophysical Research Letters, 5 (4), 245-248, 1978.

Buat-Ménard, P., Davies, P.J., Remoudaki, E., Miquel, J-C., Bergametti, G., Lamber, C.E., Ezat, E., Quétel, C.R., La Rosa, J. and Fowler, S.W.: Non-steady-state biological removal of atmospheric particles from Mediterranean surface waters. Nature, 340, 131-133, 1989.

Burd, A.B. and Jackson, G.A.: Particle Aggregation. Annual Review Marine Sciences, 1, 65-90, 2009.

Carr, M.E., Friedrichs, M.A., Schmeltz, M., Aita, M.N., Antoine, D., Arrigo, K.R., Asanuma, I., Aumont, O., Barber, R., Behrenfeld, M., Bidigare, R., Buitenhuis, E.T., Campbell, J., Ciotti, A., Dierssen, H., Dowell, M., Dunne, J., Esaias, W., Gentili, B., Gregg, W., Groom, S., Hoepffner, N., Ishizaka, J., Kameda, T., Le Quéré, C., Lohrenz, S., Marra, J., Mélin, F., Moore, K., Morel, A., Reddy, T.E., Ryan, J., Scardi, M., Smyth, T., Turpie, K., Tilstone, G., Waters, K. and Yamanaka, Y.: A comparison of global estimates of marine primary production from ocean color. Deep-Sea Research II, 53, 741-770, 2006.

Chester, R., Murphy, K.J.T., Lin, F.J., Berry, A.S., Bradshaw, G.A. and Corcoran, P.A.: Factors controlling the solubilities of trace metals from non-remote aerosols deposited to the sea surface by the 'dry' deposition mode. Marine Chemistry, 42, 107-126, 1993.

Chester, R., Nimmo, M. and Corcoran, P.A.: Rainwater-aerosol trace metal relationships at Cap Ferrat: a coastal site in the Western Mediterranean. Marine Chemistry, 58 (3-4), 293-312, 1997.

Claustre, H.: The trophic status of various oceanic provinces as revealed by phytoplankton pigment signatures. Limnology and Oceanography, 39 (5), 1206-1210, 1994.

de Baar, H.J.W., Boyd, P.W., Coale, K.H., Landry, M.R., Tsuda, A., Assmy, P., Bakker, D.C.E., Bozec, Y., Barber, R.T., Brzezinski, M.A., Buesseler, K.O., Boyé, M., Croot, P.L., Gervais, F., Gorbunov, M.Y., Harrison, P.J., Hiscock, W.T., Laan, P., Lancelot, C., Law, C.S., Levasseur, M., Marchetti, A., Millero, F.J., Nishioka, J., Nojiri, Y., Van Oijen, T., Riebesell, U., Rijkenberg, M.J.A., Saito, H., Takeda, S., Timmersmans, K.R., Veldhuis, M.J.W., Waite, A.M. and Wong, C.S.: Synthesis of iron fertilization experiments: From the Iron Age in the Age of Enlightenment. Journal of Geophysical Research, 110(C09S16): doi:10.1029/20044JC002601, 2005.

De La Rocha, C. and Passow, U.: Factors influencing the sinking of POC and the efficiency of the biological carbon pump. Deep-Sea Research II, 54, 639-658, 2007.

Desboeufs, K.V., Losno, R. and Colin, J.L.: Factors influencing aerosol solubility during cloud processes. Atmospheric Environment, 35, 3529-3537, 2001.

Desboeufs, K.V., Sofikitis, A., Losno, R., Colin, J.L. and Ausset, P.: Dissolution and solubility of trace metals from natural and anthropogenic aerosol particulate matter. Chemosphere, 58 (2), 195-203, 2005.

D'Ortenzio, F., Iudicone, D., Boyer Montegut, C., Testor, P., Antoine, D., Marullo, S., Santoleri, R. and Madec, G.: Seasonal variability of the mixed layer depth in the Mediterraenan sea as derived from in situ profiles. Geophysical Research Letters, 32 (L12605), doi:10.1029/2005GL.022463, 2005.

Duce, R.A., Liss, P.S., Merrill, J.T., Atlas, E.L., Buat-Ménard, P., Hicks, B.B., Miller, J.M., Prospero, J.M., Arimoto, R., Church, T.M., Ellis, W., Galloway, J.N., Hansen, L., Jickells, T.D., Knap, A.H., Reinhardt, K.H., Schneider, B., Soudine, A., Tokos, J.J., Tsunogai, S., Wollast, R. and Zhou, M.: The atmospheric input of trace species to the world ocean. Global Biogeochemical Cycles, 5, 193-259, 1991.

Duce, R.A., La Roche, J., Altieri, K., Arrigo, K.R., Baker, A.R., Capone, D.G., Cornell, S., Dentener, F., Galloway, J., Ganeshram, R.S., Geider, R.J., Jickells, T., Kuypers, M.M., Langlois, R., Liss, P.S., Liu, S.M., Middelburg, J.J., Moore, C.M., Nickovic, S., Oschlies, A., Pedersen, T., Prospero, J.M., Schlitzer, R., Seitzinger, S., Sorensen, L.L., Uematsu, M., Ulloa, O., Voss, M., Ward, B. and Zamora, L.: Impacts of Atmospheric Anthropogenic Nitrogen on the Open Ocean. Science, 320 (DOI: 10.1126/science.1150369), 893, 2008.

Dugdale, R.C. and Goering, J.J.: Uptake of new regenerated forms of nitrogen in primary productivity. Limnology and Oceanography, 23, 196-206, 1967.

Eker-Develi, E., Kideys, A.E. and Tugrul, S.: Role of Saharan dust on phytoplankton dynamics in the northeastern Mediterranean. Marine Ecology Progress Series, 314, 61-75, 2006.

Elser, J.J., Andersen, T., Baron, J.S., Bergström, A.-K., Jansson, M., Kyle, M., Nydick, K.R., Steger, L. and Hessen, D.O.: Shifts in lake N:P stoichiometry and nutrient limitation driven by atmospheric nitrogen deposition. Science, 326, 835-837, 2009.

Eppley, R.W. and Peterson, B.J.: Particulate organic matter flux and planktonic new production in the deep ocean. Nature, 282, 677-680, 1979.

Eppley, R.W., Chavez, F.P. and Barber, R.T.: Standing stocks of particulate carbon and nitrogen in the Equatorial Pacific at 150 degree west. Journal of Geophysical Research, 97 (1), 655-661, 1992.

Falkowski, P.G., Barber, R.T. and Smetacek, V.: Biogeochemical controls and feedbacks on primary production. Science, 281, 200-206, 1998.

Francois, R., Honjo, S., Krishfield, R.A. and Manganini, S.J.: Factors controlling the flux of organic carbon to the bathypelagic zone of the ocean. Global Biogeochemical Cycles, 16 (4), 1087, doi:1010.1029/2001GB001722, 2002.

Fowler, S.W., Buat-Ménard, P., Yokoyama, Y., Ballestra, S., Holm, E. and Van Nguyen, H.: Rapid removal of Chernobyl fallout from Mediterranean surface waters by biological activity. Nature, 329 (6134), 56-58, 1987.

Galloway, J.N., Dentener, F.J., Capone, D.G., Boyer, E.W., Howarth, R.W., Seitzinger, S.P., Asner, G.P., Cleveland, C.C., Green, P.A., Holland, E.A., Karl, D.M., Michaels, A.F., Porter, J.H., Townsend, A.R. and Vörösmarty, C.J.: Nitrogen cycles: past, present and future. Biogeochemistry, 70, 153-226, 2004.

Ginoux, P., Chin, M., Tegen, I., Prospero, J., Holben, B., Dubovik, O. and Lin, S.J.: Sources and distributions of dust aerosols simulated with the GOCART model. Journal of Geophysical Research, 106, 20255-20273, 2001.

Guerzoni, S., Chester, R., Dulac, F., Herut, B. and Loÿe-Pilot, M.D., Measures, C., Migon, C., Molinaroli, E., Moulin, C., Rossini, P., Saydam, C., Soudine, A., Ziveri, P.: The role of atmospheric deposition in the biogeochemistry of the Mediterranean Sea. Progress in Oceanography, 44, 147-190, 1999.

Guieu, C., Loÿe-Pilot, M.D., Ridame, C. and., Thomas, C.: Chemical characterization of the Saharan dust end-member: Some biogeochemical implications for the western Mediterranean Sea. Journal of Geophysical Research, 107(D15), 4258, 10.1029/2001JD000582, 2002.

Guieu, C., Bonnet, S., Wagener, T. and Loÿe-Pilot, M.D.: Biomass burning as a source of dissolved iron to the open ocean? Geophysical Research Letters, 32 (doi:10.1029/2005GL022962), 2005.

Guieu, C., Loÿe-Pilot, M-D., Benyaya, L. and Dufour, A.: Spatial variability of atmospheric fluxes of metals (Al, Fe, Cd, Zn and Pb) and phosphorus over the whole Mediterranean from a one-year monitoring experiment; biogeochemical implications. Marine Chemistry, doi:10.1016/j.marchem.2009.02.004, sous presse.

Guieu, C., Dulac, F., Desboeufs, K.V., Wagener, T., Pulido-Villena, E., Grisoni, J.M., Louis, F., Ridame, C., Bon Nguyen, E., Tran, S., Labiadh, M. and Dominici, J.M.: A new methodology based on large clean mesocosms and simulated dust deposition implemented during the DUNE experiment for quantifying the role of atmospheric inputs onto a low-nutrient; low-chlorophyll marine ecosystem. Soumis à Biogeosciences.

Guidi, L., Stemmann, L., Jackson, G.A., Ibanez, F., Claustre, H., Legendre, L., Picheral, M. and Gorsky, G.: Effects of phytoplankton community on production, size and export

of large aggregates: A world-ocean analysis. Limnology and Oceanography 54 (6), 1951-1963, 2010.

Güllü, G., Dogan, G. and Tuncel, G.: Atmospheric trace element and major ion concentrations over the eastern Mediterranean Sea: Identification of anthropogenic source regions. Atmospheric Environment, 39, 6376-6387, 2005.

Hamm, C. E.: Interactive aggregation and sedimentation of diatoms and clay-sized lithogenic material. Limnology and Oceanography, 47 (6), 1790-1795, 2002.

Hedges, I.H., Eglinton, G., Hatcher, P.G., Kirchman, D.L., Arnosti, C., Derenne, S., Evershed, R.P., ogel-Knabner, I.K., De Leeuw, J.W., Littke, R., Michaelis, W. and Rullkotter, J.: The molecularly uncharacterized component of nonliving organic matter in natural environments. Organic Geochemistry, 31, 945-951, 2000.

Herut, B., Zohary, T., Krom, M.D., Mantoura, R.F.C., Pitta, P., Psarra, S., Rassoulzadegan, F., Tanaka, T. and Thingstad, T.F.: Response of East Mediterranean surface water to Saharan dust : On-board microcosm experiment and field observations. Deep-Sea Research II, 52, 3024-3040, 2005.

Hiemstra, T. and van Riemsdijk, W.H.: Biogeochemical speciation of Fe in ocean water. Marine Chemistry, 102 (3-4), 181-197, 2006.

Honjo, S., Manganini, S.J., Krishfield, R.A. and Francois, R.: Particulate organic carbon fluxes to the ocean interior and factors controlling the biological pump: A synthesis of global sediment trap programs since 1983. Progress in Oceanography, 76, 217-285, 2008.

Hsu, S.H., Lin, F.J. and Jeng, W.L.: Seawater solubilityof natural and anthropogenic metals within ambient aerosols collected from Taiwan coastal sites. Atmospheric Environment, 39, 3989-4001, 2005.

Hunter, K.A. and Boyd, P.W.: Iron binding ligands and their role in the ocean biogeochemistry of iron. Environmental Chemistry, 4 (4), 221-232, 2007.

Ibello, V., Cantoni, C., Cozzi, S. and Civitarese, G.: Fist basin-wide experimental results on N2 fixation in the open Mediterranean Sea. Geophysical Research Letters, 37 (L03608), doi:10.1029/2009GL041635, 2010.

IPCC (2007). Climate Change 2007: The physical science basis. Contribution of working group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2007.

Jeffrey, S.W.: Preparation of chlorophyll standards. In: Jeffrey, S.W., Mantoura, R.F.C. and Wright, S.W., Editors, 1997. Phytoplankton Pigments in Oceanography: Guidelines to Modern Methods Monographs on Oceanographic Methodology 10 (UNESCO Publishing), 207-238, 1997.

Jickells, T., An, Z.S., Andersen, K.K., Baker, A., Bergametti, G., Brooks, N., Cao, J.J., Boyd, P.W., Duce, R.A., Hunter, K.A., Kawahata, H., Kubilay, N., La Roche, J., Liss, P.S., Mahowald, N.M., Prospero, J.M., Ridgwell, A.J., Tegen, I. and Torres, R.: Global Iron Connections Between Desert Dust, Ocean Biogeochemistry, and Climate. Science, 308, 67-71, 2005.

Journel, B.: Apports atmosphériques de métaux en mer Ligure: caractérisation géochimique et devenir dans la colonne d'eau (site DYFAMED). Thèse de doctorat, Université de Aix-Marseille, 344 pp, 1998.

Journet, E., Desboeufs, K.V., Caquineau, S. and Colin, J.L.: Mineralogy as a critical factor of dust iron solubility. Geophysical Research Letters, 35 (L07805, doi:10.1029/2007GL031589), 2008.

Kallos, G., Kotroni, V., Lagouvardos, K. and Papadopoulos, A.: On the long-range transport of air pollutants from Europe to Africa. Geophysical Research Letters, 25 (5), 619-622, 1998.

Karl, D.M., Letelier, R.M., Tupas, L., Dore, J., Christian, J. and Hebel, D.: The role of nitrogen fixation in biogeochemical cycling in the subtropical North Pacific Ocean. Nature, 388, 1997.

Keene, W.C. and Savoie, D.L.: The pH of deliquescent sea-salt in polluted marine air. Geophysical Research Letters, 25, 2181-2184, 1998.

Klein, C., Dolan, J. and Rassoulzadegan, F.: Experimental examination of the effects of rainwater on microbial communities in the surface layer of the NW Mediterranean Sea. Marine Ecology-Progress Series, 158, 41-50, 1997.

Kouvarakis, G., Mihalopoulos, N., Tselepides, A. and Stavrakakis, S.: On the importance of atmospheric inputs of inorganic nitrogen species on the productivity of the Eastern Mediterranean Sea. Global Biogeochemical Cycles, 15 (4), 805-817, 2001.

Krom, M.D., Woodward, E.M.S., Herut, B., Kress, N., Carbo, P., Mantoura, R.F.C., Spyres, G., Thingstad, T.F., Wassmann, P., Wexels-Riser, C., Kitidis, V., Law, C.S. and Zodiatis, G.: Nutrient cycling in the south east Levantine basin of the eastern Mediterranean: Results from a phosphorus starved system. Deep-Sea Research II, 52, 2879-2896, 2005.

Kubilay, N. and Saydam, A.C.: Trace elements in atmospheric particulates over the eastern Mediterranean: Concentrations, sources and temporal variability. Atmospheric Environment, 29 (17), 2289-2300, 1995.

Kustka, A., Sanudo-Wilhelmy, S.A., Carpenter, E.J., Capone, D.G., Burns, J. and Sunda, W.: Iron requirements for dinitrogen and ammonium-supported growth in cultures of Trichodesmium (IMS101): Comparison with nitrogen fixation rates and iron: carbon ratios of field populations. Limnology and Oceanography, 48 (5), 1869-1884, 2003.

Lee, C., M. L. Peterson, Wakeham, S.G., Armstrong, R.A., Cochran, J.K., Miquel, J.C., Fowler, S.W., Hirschberg, D., Beck and A., Xue, J.: Particulate organic matter and ballast fluxes measured using time-series and settling velocity sediment traps in the northwestern Mediterranean Sea. Deep-Sea Research II, doi:10.1016/j.dsr2.2008.11.029, 2009.

Le Moal, M. and Biegala, I.C.: Diazotrophic unicellular cyanobacteria in the notrhwestern Mediterranean Sea: A seasonal cycle. Limnology and Oceanography, 54 (3), 845-855, 2009.

Le Quéré, C., Raupach, M.R., Canadell, J.G., Marland, G., and al.,: Trends in the sources and sinks of carbon dioxide. Nature Geosciences, 2, doi: 10.1038/ngeo689, 2009.

Longhurst, A., Sathyendranath, S., Platt, T. and Caverhill, C.: An estimate of global primary production in the ocean from satellite radiometer data. Journal of Plankton Research, 17, 1245-1271, 1995.

Losno, R.: Chimie d'éléments minéraux en trace dans les pluies Méditerranéennes. Thèse de doctorat, Université Paris VII, 215 pp., 1989.

Loÿe-Pilot, M. D., Martin, J. M. and Morelli, J.: Influence of Saharan dust on the rain acidity and atmospheric input to the Mediterranean. Nature, 321, 427-428, 1986.

Loÿe-Pilot, M. D. and Morelli, J.: Fluctuations of inoic composition of precipitations collected in Corsica related to changes in the origins of incoming aerosols. Journal of Aerosol Sciences, 19 (5), 577-585, 1988.

Loÿe-Pilot, M. D., Martin, J.M. and Morelli, J.: Atmospheric input of inorganic nitrogen to the Western Mediterranean. Biogeochemistry, 9, 117-134, 1990.

Loÿe-Pilot, M. D. and Martin, J.M.: Saharan dust input to the Western Mediterranean: and eleven years record in Corsica, in S. Guerzoni & R. Chester (eds). The Impact of Desert Dust Across the Mediterranean. Kluwer A.P., Dordrecht, 191-199, 1996.

Mahowald, N.M. and Luo, C.: A less dusty future ? Geophysical Research Letters, 30 (17), 1903, doi:1910.1029/2003GL017880, 2003.

Mahowald, N.M., Jickells, T., Baker, A.R., Artaxo, P., Benitez-Nelson, C.R., Bergametti, G., Bond, T.C., Chen, Y., Cohen, D.D., Herut, B., Kubilay, N., Losno, R., Luo, C., Maenhaut, W., McGee, K.A., Okin, G.S., Siefert, R.L. and Tsukuda, S.: Global distribution of atmopsheric phosphorus sources concentrations and deposition rates, and anthropogenic impacts. Global Biogeochemical Cycles, 22 (GB4026), doi:10.1029/2008GB003240, 2008.

Markaki, Z., Oikonomou, K., Kocak, M., Kouvarakis, G., Chaniotaki, A., Kubilay, N. and Mihalopoulos, N.: Atmospheric deposition of inorganic phosphorus in the Levantine Basin, eastern Mediterranean: Spatial and temporal variability and its role in seawater productivity. Limnology and Oceanography, 48 (4), 1557-1568, 2003.

Markaki, Z., Loÿe-Pilot, M.D., Violaki, K., Benyahya, L. and Mihalopoulos, N.: Variability of atmopsheric deposition of dissolved nitrogen and phosphorus in the Mediterranean and possible link to the anomalous seawater N/P ratio. Marine Chemistry, doi:10.1016/j.marchem.2008.10.005, sous presse.

Martin, J.H., Knauer, G.A., Karl, D.M. and Broenkow, W.W.: VERTEX: carbon cycling in the northeast Pacific. Deep-Sea Research, 34 (2), 267-285, 1987.

Martin, J.H. and Fitzwater, S.E.: Iron-deficiency limits phytoplankton growth in the northeast Pacific Subarctic. Nature, 331, 341-343, 1988.

Martin, J.H.: Glacial-Interglacial CO2 Change: The Iron Hypothesis. Paleoceanography, 5, 1-13, 1990.

Marty, J.C. and Chiaverini, J.: Seasonnal and interannual variations in phytoplankton production at DYFAMED time-series station, northwestern Mediterranean Sea. Deep-Sea Research II, 49(11), 2017-2030, 2002.

Marty, J.-C., Chiavérini, J., Pizay, M.D. and Avril, B.: Seasonal and interannual dynamics of nutrients and phytoplankton pigments in the western Mediterranean Sea at the DYFAMED time-series station (1991-1999). Deep-Sea Research II, 49, 1965-1985, 2002.

Michaels, A.F. and Silver, M.W.: Primary production, sinking fluxes and the microbial food web. Deep-Sea Research, Part A, 35 (4), 473-490, 1988.

Migon, C. and Sandroni, V.: Phosphorus in rainwater: Partitioning inputs and impact on the surface coastal ocean. Limnology and Oceanography, 44 (4), 1160-1165, 1999.

Migon, C., Sandroni, V., Marty, J.C., Gasser, B. and Miquel, J.C.: Transfer of atmospheric matter through the euphotic layer in the northwestern Mediterranean: seasonal pattern and driving forces. Deep-Sea Research II, 49, 2125-2141, 2002.

Mills, M.M., Ridame, C., Davey, M., La Roche, J. and Geider, R.J.: Iron and phosphorus co-limit nitrogen fixation in the eastern tropical North Atlantic. Nature, 429, 292-294, 2004.

Miquel, J. C., Fowler, S.W., La Rosa, J. and Buat-Menard, P.: Dynamics of the downward flux of particles and carbon in the open northwestern Mediterranean. Sea. Deep-Sea Research I, 41 (2), 243-261, 1994.

Morel, A.: Light and marine photosynthesis: a spectral model with geochemical and climatological implications. Progress in Oceanography, 26, 263-306, 1991.

Morel, A. and Berthon, J.F.: Surface pigments, algal biomass profiles and potential production of the euphotic layer: relationships reinvestigated in view of remote-sensing applications. Limnology and Oceanography, 34, 1545-1562, 1989.

Moulin, C., Lambert, C.E., Dulac, F. and Dayan, U.: Control of atmospheric export of dust from North Africa by the North Atlantic Oscillation. Nature, 387, 691-694, 1997.

Moutin, T. and Raimbault, P.: Primary production, carbon export and nutrients availability in western and eastern Mediterranean Sea in early summer 1996 (MINOS cruise). Journal of Marine Systems, 33-34, 273-288, 2002.

Moutin, T., Thingstad, T.F., Van Wambeke, F., Marie, D., Slawik, G., Raimbault, P. and Claustre, H.: Does competition for nanomolar phosphate supply explain the predominance of the cyanobacterium Synechococcus? Limnology and Oceanography, 47 (5), 1562-1567, 2002.

Murphy, J. and Riley, I.: A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters, Analytical Chimical Acta, 27, 31 – 36, 1962.

Neuer, S., Torres-Padron, M.E., Gelado-Caballero, M.D., Rueda, M.J., Hernandez-Brito, J., Davenport, R. and Wefer, G.: Dust deposition pulses to the eastern subtropical North Atlantic gyre: Does ocean's biogeochemistry respond? Global Biogeochemical Cycles, 18 (GB4020), doi:10.1029/2004GB002228, 2004.

Obata, H., Karatani, H. and Nakayama, E.: Automated determination of iron in seawater by chelating resin concentration and chemiluminescence detection. Analytical Chemistry, 5, 1524-1528, 1993.

Obernosterer, I., Catala, P., Reinthaler, T., Herndl, G.J. and Lebaron, P.: Enhanced heterotrophic activity in the surface microlayer of the Mediterranean Sea. Aquatic Microbial Ecology, 39(3), 293-302, 2005.

Paris, R., Desboeufs, K.V., Formenti, P., Nava, S. and Chou, C. : Chemical characterisation of iron in Dust and Biomass burning aerosols during AMMA - SOP0/DABEX:

implication on iron solubility. Atmospheric Chemistry and Physics www.atmos-chem-phys-discuss.net/9/25023/2009/, 2009.

Passow, U.: Switching perspectives: Do mineral fluxes determine particulate organic carbon fluxes or vice versa? Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 5 (4), doi:10.1029/2003GC000670, 2004.

Passow, U. and De La Rocha, C.: Accumulation of mineral ballast on organic aggregates. Global Biogeochemical Cycles, 20 (GB1013), doi:10.1029/2005GB002579, 2006.

Petit, J.R., Mourner, L., Jouzel, J., Korotkevitch, Y.S., Kotlyakov, V.I. and Lorius, C.: Palaeoclimatological and chronological implications of the Vostok core dust record. Nature, 343, 56-58; doi:10.1038/343056a343050, 1990.

Ploug, H., Hvitfeld Iversen, M. and Fischer, G.: Ballast, sinking velocity, and apparent diffusivity within marine snow and zooplankton fecal pellets: Implications for substrate turnover by attached bacteria. Limnology and Oceanography, 53 (5), 1878-1886, 2008.

Prospero, J.M., Ginoux, P., Torres, O., Nicholson, S.E. and Gill, T.E.: Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust identified with the Nimbus 7 total ozonemapping spectrometer (TOMS) absorbing aerosol product. Reviews of Geophysics, 40 (1), doi:10.1029/2000RG000095, 2002.

Pulido-Villena, E., Wagener, T. and Guieu, C.: Bacterial response to dust pulses in the western Mediterranean: Implications for carbon cycling in the oligotrophic ocean. Global Biogeochemical Cycles, 22, GB1020, doi:10.1029/2007GB003091, 1-12, 2008.

Pulido-Villena, E., Rérolle, V. and Guieu, C.: Transient fertilizing effect of dust in P-deficient LNLC surface ocean. Geophysical Research Letters, 37, L01603, doi: 10.1029/2009GL041415, 2010.

Quétel, C. R., Remoudaki, E., Davies, J.E., Miquel, J.C., Fowler, S.W. and Lambert, C.E., Bergametti, G., Buat-Menard, P.: Impact of atmospheric deposition on particulate iron flux and distribution in northwestern Mediterranean waters. Deep-Sea Research I, 40 (5), 989-1002, 1993.

Reid, R., Live, D., Faulkner, D. and Butler, A.: A siderophores from a marine bacterium with an exceptional ferric ion affinity constant. Nature, 336, 455-458, 1993.

Rees, A.P., Law, C.S. and Woodward, E.M.S.: High rates of nitrogen fixation during an in-situ phoshate release experiment in the Eastern Mediterranean Sea. Geophysical Research Letters, 33 (L10607), 1-4, 2006.

Richardson, T.L. and Jackson, G.A.: Small Phytoplankton and Carbon Export from the Surface Ocean. Science, 315, 838-840, 2007.

Ridame, C.: Rôle des apports atmosphériques d'origine continentale dans la biogéochimie marine: Impact des apports sahariens sur la production primaire en Méditerrannée. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6, 253 pp, 2001.

Ridame, C. and Guieu, C.: Saharan input of phosphate to the oligotrophic water of the open western Mediterranean Sea. Limnology and Oceanography, 47 (3), 857-869, 2002.

Ridame, C., Ternon, E., Le Moal, M., Guieu, C., Biegala, I.C., Van Wambeke, F., Catala, P., Lebaron, P. and Pujo-Pay, M.: Biogeochemical factors controlling primary production and N2 fixation in the Mediterranean Sea, in preparation.

Röthlisberger, R., Bigler, M., Wolff, W., Joos, F., Monnin, E. and Hutterli, M.A.: Ice core evidence for the extent of past atmospheric CO change due to iron fertilisation. Geophysical Research Letters, 31 (16: doi:10.1029/2004GL020338), 2004.

Rue, E.L. and Bruland, K.W.: Complexation of iron(III) by natural organic-ligands in the central north Pacific as determined by a new competitive ligand equilibration adsorptive cathodic stripping voltammetric method. Marine Chemistry, 50 (1-4), 117-138, 1995.

Sandroni, V., Raimbault, P., Migon, C., Garcia, N. and Gouze, E. : Dry atmospheric deposition and diazotrophy as sources of new nitrogen to northwestern Mediterranean oligotrophic surface waters. Deep-Sea Research I, 54, 1859-1870, 2007.

Sciarra, R., Volpe, G. and Santoreli, R.: SeaWIFS observations of Saharan dust events over the Mediterranean Sea. Proc. SPIE, 5233, 61, doi: 10.1117/12.516641, 61-68, 2003.

Sigman, D.M. and Boyle, E.A.: Glacial/interglacial variations in atmospheric carbon dioxide. Nature, 407, 859-869, 2000.

Sokolik, I.N. and Toon, O.B.: Direct radiative forcing by anthropogenic airborne mineral aerosols. Nature, 381, 681-683, 1996.

Spokes, L. and Jickells, T.: Factors controlling the solubility of aerosol trace metals in the atmosphere and on mixing into seawater. Aquatic Geochemistry, 1 (4), 355-374, 1995.

Stemmann, L., Jackson, G.A. and Ianson, D.: A vertical model of particle size distributions and fluxes in the midwater column that includes biological and physical processes-Part I: model formulation. Deep-Sea Research I, 51 (7), 865-884, 2004a.

Stemmann, L., Jackson, G.A. and Gorsky, G.: A vertical model of particle size distributions and fluxes in the midwater column that includes biological and physical processes-Part

II: application to a three year survey in the NW Mediterranean Sea. Deep-Sea Research I, 51 (7), 885-908, 2004b.

Tegen, I., Werner, M., Harrison, S. and Kohfeld, K.: Relative importance of climate and land use in determining present and future global soil dust emission. Geophysical Research Letters, 31(L05105): doi:10.1029/2003GL019216, 2004.

Ternon, E., Guieu, C., Loÿe-Pilot, M.D., Leblond, N., Bosc, E., Gasser, B., Miquel, J.C. and Martin, J.: The impact of Saharan dust on the particulate export in the water column of the Norht Western Mediterranean Sea. Biogoesciences, 2010.

Ternon, E., Guieu, C., Ridame, C., L'Helguen, S. and Catala, P.: Aerosol characterization and effect on biological activity along a transect over the Mediterranean Sea, en preparation.

Theodosi, C., Markaki, Z. and Mihalopoulos, N.: Iron speciation, solubility and temporal variability in wet and dry deposition in the Eastern Mediterranean. Marine Chemistry, doi:10.1016/j.marchem.2008.05.004, sous presse.

Thingstad, T. F., Zweifel, U.L. and Rassoulzadegan, F.: P limitation of heterotrophic bacteria and phytoplankton in the northwest Mediterranean. Limnology and Oceanography, 43, 88-94, 1998.

Volk, T. and Hoffert, M.I.: Ocean carbon pumps: Analysis of relative strenghts and efficiences in ocean-driven atmospheric CO2 changes. In the Carbon Cycle and Atmospheric CO2: Natural Variations Archean to Present, Geophys. Monogr. Ser., 32, AGU, Washington, D.C., 91 – 110, 1985.

Volpe, G., Banzon, V.F., Evans, R.H., Santoreli, R., Mariano, A.J. and Sciarra, R. : Satellite observations of the impact of dust in a low-nutrient, low-chlorophyll region : Fertilisation or artifact ? Global Biogeochemical Cycles, 23, GB3007, doi:10.1029/2008GB003216, 2009.

Wagener, T. : Le fer à l'interface océan-atmosphère: Flux et processus de dissolution dans l'eau de mer. Thèse de doctorat - Université de la Méditerranée – COM, 2007.

Wagener, T., Guieu, C., Losno, R., Bonnet, S. and Mahowald, N.M.: Revisiting atmospheric dust export to the southern hemisphere ocean: Biogeochemical implications. Global Biogeochemical Cycles, 22 (2), GB2006, 2008a.

Wagener, T., Pulido-Villena, E. and Guieu, C.: Atmospheric iron dissolution in seawater: results from a one-year time-series in the Mediterranean Sea. Geophysical Research Letters, 35, L16601, doi:10.1029/2008GL034581, 2008b.

Yuan, H., Zhuang, G., Li, J., Wang, Z. and Li, J.: Mixing of mineral with pollution aerosols in dust season in Beijing: revealed by source apportionment study. Atmospheric Environment, 42 (9), 2141-2157, 2008.

Zender, C.S., Bian, H.S. and Newman, D.: Mineral dust entrainment and deposition (DEAD) model: description and 1990s dust climatology. Journal of Geophysics Research, 108 (D14), 4416, 2003.

Zhang, J.I.A. and Chi J.I.E.: Automated Analysis of Nanomolar Concentrations of Phosphate in Natural Waters with Liquid Waveguide. Environmental Science and Technology, 38, 1048-1053, 2002.

Zohary, T., Herut, B., Krom, M.D., Mantoura, R.F.C., Pitta, P., Psarra, S., Rassoulzadegan, F., Stambler, N., Tanaka, T., Thingstad, T.F and Woodward M.S.: P-limited bacteria but N-P co-limited phytoplankton in the Eastern Mediterranean—a microcosm experiment. Deep-Sea Research II, 52, 3011-3023, 2005.

Zuniga, D., Calafat, A., Sanchez-Vidal, A., Canalsa, M., Price, B., Heussner, S. and Miserocchi, S.: Particulate organic carbon budget in the open Algero-Balearic Basin (Western Mediterranean): Assessment from a one-year sediment trap experiment. Deep-Sea Research I, 54, 1530-1548, 2007.

Zuniga, D., Calafat, A., Heussner, S., Miserocchi, S., Sanchez-Vidal, A., Garcia-Orellana, J., Canals, M., Sanchez-Cabeza, J.A., Carbonne, J., Delsaut, N. and Saragoni, N.: Compositional and temporal evolution of particle fluxes in the open Algero-Balearic basin (Western Mediterranean). Journal of Marine Systems, 70 (1-2), 196-214, 2008.

ANNEXE

ANNEXE 1 : Base de donnée du flux marin particulaire à 200 mètres de profondeur au site DYFAMED entre Mars 2003 et Février 2007

Date de début de collecte jr	Flux mg/m²/j	C total mg/m²/j	N total mg/m²/j	CaCO3 mg/m²/j	COP mg/m²/j	Al mg/m²/j	Fe mg/m²/j	Flux Lithogenique mg/m²/j	Opale déduite mg/m²/j
13/03/2003	429	38	4	106	25	13	7	164	108
17/03/2003	428	38	4	99	26	14	7	177	99
31/03/2003	157	16	2	47	11	4	2	56	32
14/04/2003	56	10	1	18	8	1	1	16	7
28/04/2003	70	13	1	18	11	2	1	23	8
12/05/2003	54	9	1	13	7	2	1	20	7
26/05/2003	53	8	1	13	6	2	1	20	8
09/06/2003	34	5	1	11	4	1	1	15	2
23/06/2003	14	2	0	4	2	0	0	6	1
09/07/2003	8	2	0	2	2				
10/07/2003	5	1	0	1	1	0	0	0	1
24/07/2003	6	1	0	2	1	0	0	1	1
07/08/2003	5	1	0	1	1	0	0	1	0
04/09/2003	14	3	0	6	2	0	0	4	0
18/09/2003	14	3	0	4	2	0	0	4	2
02/10/2003	27	4	0	11	2	1	0	10	1
16/10/2003	19	3	0	7	2	1	0	7	1
30/10/2003	14	2	0	5	2	0	0	5	0
13/11/2003	14	3	0	5	2	0	0	5	0
14/12/2003	32	3	0	11	2	2	1	20	0
21/12/2003	585	32	2	139	15	38	20	478	4
04/01/2004	176	13	1	54	7	10	6	125	1
18/01/2004	131	10	1	38	5	8	4	95	0
01/02/2004	42	4	0	13	2	2	1	26	1
15/02/2004	1228	71	5	295	36	67	39	846	48
29/02/2004	853	45	3	196	22	49	29	619	29
14/03/2004	234	14	1	56	7	14	8	170	7
28/03/2004									
11/04/2004									
25/04/2004	209			42		9	5	113	
09/05/2004									

Date de début de collecte jr	Flux mg/m²/j	C total mg/m²/j	N total mg/m²/j	CaCO3 mg/m²/j	COP mg/m²/j	Al mg/m²/j	Fe mg/m²/j	Flux Lithogenique mg/m²/j	Opale déduite mg/m²/j
31/05/2004	55	13	2	11	12	1	0	7	13
07/06/2004	38	8	1	6	7	0	0	5	12
21/06/2004	25	5	1	6	4	0	0	6	6
05/07/2004	9	2	0	1	2	0	0	2	1
19/07/2004	8	2	0	1	2	0	0	2	1
02/08/2004	5	1	0	1	1	0	0	1	1
16/08/2004	15	3	0	3	2	0	0	5	3
30/08/2004	14	2	0	4	2	0	0	4	2
18/09/2004	24	5	0	11	4				
03/10/2004	13	3	0	4	2				
23/10/2004	18	4	0	6	3	0	0	4	1
06/11/2004	17	3	0	7	2	0	0	5	0
20/11/2004	8	2	0	3	1	0	0	3	0
04/12/2004	57	9	1	28	5	1	1	16	2
18/12/2004	55	7	1	23	4	2	1	25	1
01/01/2005	48	4	0	14	3	3	2	32	0
15/01/2005	89	9	1	33	5	4	3	51	1
29/01/2005	50	5	0	16	3				
12/02/2005	62	6	1	22	3				
21/02/2005	451	23	2	92	12	29	17	363	9
26/02/2005	319	20	2	70	12	19	11	245	6
12/03/2005	125	8	1	24	5	8	4	95	4
26/03/2005	409	27	3	75	18	23	13	290	17
09/04/2005	38	4	0	6	3	2	1	19	7
23/04/2005	37	5	1	6	5	1	1	15	6
07/05/2005	23	4	1	4	4	1	0	8	3
21/05/2005	19	4	1	3	4	0	0	6	2
04/06/2005	15	3	0	3	3	0	0	4	2
18/06/2005	10	2	0	2	2	0	0	4	0
02/07/2005	21	3	0	4	3	1	0	9	2
16/07/2005	35	5	1	8	4	1	1	16	3
02/08/2005	30	5	1	11	4	1	0	9	3
14/08/2005	80	10	1	20	7	3	2	41	4

Date de début de collecte jr	Flux mg/m²/j	C total mg/m²/j	N total mg/m²/j	CaCO3 mg/m²/j	COP mg/m²/j	Al mg/m²/j	Fe mg/m²/j	Flux Lithogenique mg/m²/j	Opale déduite mg/m²/j
28/08/2005	133	15	1	41	10	6	3	72	3
11/09/2005	37	4	0	9	3	2	1	19	2
25/09/2005	24	3	0	7	2	1	1	12	1
09/10/2005	39	5	1	13	4	2	1	19	1
23/10/2005	45	6	1	15	4	2	1	23	1
06/11/2005	51	6	1	17	4	2	1	29	1
23/11/2005	25	4	1	7	3	1	0	8	2
26/11/2005	21	4	1	8	3	0	0	5	2
10/12/2005	34	6	1	12	5	1	0	10	2
24/12/2005	23	4	1	6	4	1	0	7	2
07/01/2006	30	5	1	7	4	1	1	12	2
21/01/2006	22	3	0	6	2	1	1	11	1
04/02/2006									
09/02/2006	12	2	0	3	2	0	0	5	1
23/02/2006	18	2	0	4	2	1	0	10	1
09/03/2006	19	2	0	5	2	1	0	11	1
23/03/2006	18	2	0	5	2	1	0	8	3
06/04/2006	33	5	1	5	4	1	0	11	8
20/04/2006	131	15	2	17	13	2	1	26	62
04/05/2006	103	12	1	16	10	2	1	23	44
18/05/2006	33	5	1	6	5	1	0	7	10
01/06/2006	59	8	1	14	6	1	1	16	16
15/06/2006	49	6	1	15	4	1	1	16	10
06/07/2006	28	5	1	5	4	1	0	8	7
12/07/2006	19	4	0	5	3	0	0	6	2
26/07/2006	22	5	1	5	5	0	0	5	3
09/08/2006	5	1	0	1	1	0	0	1	1
23/08/2006	32	7	1	6	6	0	0	6	6
06/09/2006	24	5	1	6	4	1	0	7	3
20/09/2006	19	4	1	4	4	0	0	3	5
04/10/2006	17	4	1	4	4	0	0	3	2
18/10/2006	23	6	1	5	5	0	0	3	4
06/11/2006	24	7	1	6	6	0	0	3	2

Date de début de collecte jr	Flux mg/m²/j	C total mg/m²/j	N total mg/m²/j	CaCO3 mg/m²/j	COP mg/m²/j	Al mg/m²/j	Fe mg/m²/j	Flux Lithogenique mg/m²/j	Opale déduite mg/m²/j
18/11/2006	21	5	1	6	4	0	0	2	5
02/12/2006	21	3	1	4	3	0	0	1	10
16/12/2006	32	6	1	13	4	0	0	3	7
30/12/2006	19	4	0	10	3	0	0	2	3
13/01/2007	90	14	1	37	10	2	1	24	9
27/01/2007	98	18	3	34	14	2	1	20	15
10/02/2007	41	8	1	10	7	1	0	8	9

Biogeosciences, 8, 1067–1080, 2011
www.biogeosciences.net/8/1067/2011/
doi:10.5194/bg-8-1067-2011
© Author(s) 2011. CC Attribution 3.0 License.

Biogeosciences

Longitudinal variability of the biogeochemical role of Mediterranean aerosols in the Mediterranean Sea

E. Ternon[1,2], C. Guieu[1,2], C. Ridame[3], S. L'Helguen[4], and P. Catala[5,6]

[1]Laboratoire d'Océanographie de Villefranche/Mer, UMR7093, INSU-CNRS – Observatoire Océanologique de Villefranche-sur-mer, Chemin du Lazaret, Villefranche sur Mer, France
[2]UPMC Université Paris 06, UMR7093, LOV, Observatoire Océanologique de Villefranche-sur-mer, Chemin du Lazaret, Villefranche sur Mer, France
[3]LOCEAN, UMR7159, Université Pierre et Marie Curie, Place Jussieu, Paris, France
[4]Laboratoire des Sciences de l'Environnement Marin, UMR6539, UBO/CNRS/IRD, IUEM, Place Nicolas Copernic, 29280 Plouzané, France
[5]UPMC Université Paris 06, UMR7621, LOMIC, Observatoire Océanologique, Avenue Fontaulé, 66650 Banyuls/mer, France
[6]LOMIC, UMR7621, CNRS – Observatoire Océanologique, Avenue Fontaulé, 66650 Banyuls/mer, France

Received: 20 October 2010 – Published in Biogeosciences Discuss.: 4 November 2010
Revised: 9 March 2011 – Accepted: 4 April 2011 – Published: 5 May 2011

Abstract. The Mediterranean Sea is a semi-enclosed basin characterized by a strong thermal stratification during summer during which the atmosphere is the main source of new nutrients to the nutrient-depleted surface layer. From aerosol sampling and microcosm experiments performed during the TransMed BOUM cruise (June–July 2008) we showed that: (i) the Mediterranean atmosphere composition (Al, Fe, P) was homogeneous over ∼28° of longitude and was a mixture with a constant proportion of anthropogenic contribution and a variable but modest contribution of crustal aerosols. This quite stable composition over a one month period and a long transect (∼2500 km) allowed to define the Mediterranean atmospheric "background" that characterizes the summer season in the absence of major Saharan event and forest fires, (ii) primary production significantly increased at all tested stations after aerosols addition collected on-board and after Saharan dust analog addition, indicating that both additions relieved on-going (co)-limitations. Although both additions significantly increased the N_2 fixation rates at the western station, diazotrophic activity remained very low (∼0.2 nmol N L^{-1} d^{-1}), (iii) due to the presence of anthropogenic particles, the probable higher solubility of nutrients associated with mixed aerosols (crustal + anthropogenic contribution), conferred a higher fertilizing potential to on-board collected aerosol as compared to Saharan dust analog. Finally, those experiments showed that atmospheric inputs from a mixed atmospheric event ("summer rain" type) or from a high-intensity Saharan event would induce comparable response by the biota in the stratified Mediterranean SML, during summer.

Correspondence to: E. Ternon
(evaternon@yahoo.fr)

1 Introduction

Marine oligotrophic regions are characterized by very low concentrations of chlorophyll-*a* in their surface waters (<0.1 mg m^{-3}; Carr et al., 2006). For the Low Nutrient Low Chlorophyll (LNLC) regions, the weak biological activity reported results from a strong nutrient deficiency in surface waters. Atmospheric deposition is now well-known to constitute one of the major sources of new nutrients for surface waters in open oceans. However, the impact of this new nutrients input on the biological community still remains poorly understood.

The Mediterranean Sea is one of the most oligotrophic oceanic regions. Characterized by rapid dissolved inorganic phosphate turnover times, the Mediterranean Sea can be considered as a Low P Low Chlorophyll (LPLC) environment (Moutin et al., 2008). During summer, as the Mediterranean Sea is characterized by a strong stratification and a sharp thermocline (∼10–20 m deep; D'Ortenzio et al., 2005), the

vertical diffusion of nutrients from below is very low and the surface mixed layer (SML) is severely nutrient depleted (Marty et al., 2002; Moutin et al., 2002; Pulido-Villena et al., 2010). During this period, the Mediterranean oligotrophy exhibits a longitudinal eastward gradient (Moutin and Raimbault, 2002; Bosc et al., 2004) reaching its highest intensity in the Eastern Mediterranean. The main external source of new nutrients to the SML at that period is the atmosphere, which provides both natural (Saharan dust) and anthropogenic aerosols. Although recent satellite measurements suggest that natural Saharan deposition does not play a significant role in the sustainment of the phytoplanktonic dynamics in the Mediterranean Sea (Volpe et al., 2009), experimental evidence of fertilization by atmosphere has been shown from in vitro experiments on both heterotrophic (see for ex Pulido-Villena et al., 2008) and autotrophic communities (Klein et al., 1997; Bonnet et al., 2005; Eker-Develi et al., 2006). Indeed, atmospheric deposition provides phosphorus (Bergametti et al., 1992; Migon and Sandroni, 1999; Ridame and Guieu, 2002; Markaki et al., 2003; Pulido-Villena et al., 2010; Guieu et al., 2010b), nitrogen (Loÿe-Pilot et al., 1990; Herut et al., 1999a; Kouvarakis et al., 2001; Sandroni et al., 2007; Bonnet et al., 2005; Markaki et al., 2010) as well as iron (Bonnet and Guieu, 2006; Theodosi et al., 2010) to the SML in the Mediterranean Sea.

In this context, the aim of the present study was to investigate the spatial variability of the chemical composition of the Mediterranean aerosols and to evaluate the impact of atmospheric deposition on the biological activity in the SML during summer, according to the longitudinal gradient of oligotrophy. In particular, we investigated (1) the aerosol chemical composition (P, Fe, Al), (2) the potential fertilizing effect of new nutrients from aerosols on autotrophic organism (including diazotrophs) diversity and production, (3) the influence of the nature of aerosols on their fertilizing potential, by comparing the effect of additions of both on-board collected aerosols and Saharan dust analog.

2 Material and methods

Aerosol sampling and microcosm experiments were performed during the trans-Mediterranean BOUM (Biogeochemistry of Oligotrophic to Ultra-Oligotrophic Mediterranean, http://www.com.univ-mrs.fr/BOUM/) campaign (16 June–20 July 2008) on board R/V *Atalante*. The main goal of the campaign was to improve the knowledge of the Mediterranean ecosystem functioning, following three main themes: (i) longitudinal description of the biogeochemistry and the biological diversity, (ii) biological production and organic matter fate in contrasted oligotrophic environments and, (iii) biogeochemical fluxes and trophic web representations as a function of the intensity of the oligotrophy.

2.1 Sampling

All manipulations took place under laminar flow bench inside a clean container and all material was acid-cleaned following trace-metal protocols prior utilization.

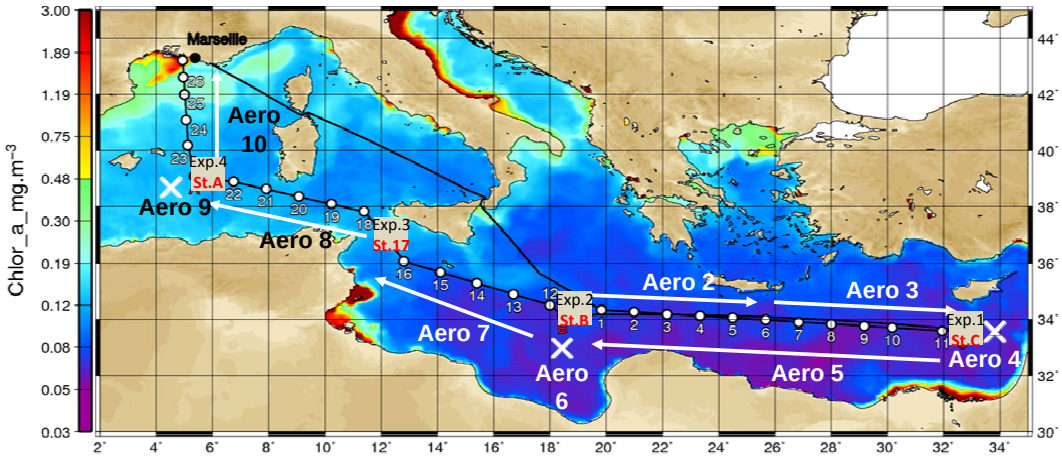
2.1.1 Aerosol sampling

Aerosol samples were continuously collected during the BOUM cruise using a sampling device designed to avoid ship contamination. This sampling device (see Wagener et al., 2008 for further details) was made by a "box" that achieved an integrative sampling during the cruise. The "box" was attached on the front desk of the ship to a 7 m-high mast in order to avoid any contamination from the engine exhaust stack. Local wind direction and speed were measured continuously close to the sampling box using a wind anemometer. Depending on the wind conditions, the box operated either in a "sampling" mode or a "protection" mode. "Sampling" mode (air pumped through the filters) was activated only if wind was oriented in a 90° open angle upwind at a speed higher than $2\,\mathrm{m\,s^{-1}}$. "Protection" mode (no air pumped, box closure, and filters protected) was activated if wind conditions could generate samples contamination.

Prior to filtration, filters (polycarbonate, 47 mm diameter, 0.45 µm porosity) were acid-cleaned with a 2 % solution of HCl (Merck, Ultrapur, Germany) and thoroughly rinsed with ultra pure water then dried under a laminar flow bench and stored in acid-cleaned Petri dishes. On board, four aerosols samples were collected simultaneously at about $1\,\mathrm{m^3\,h^{-1}}$ pumping rate. The total amount of air pumped on each filter was recorded using volumetric counters. A total of 9×4 samples were collected and labeled from Aero 2 to Aero 10 (from the Eastern to the Western Mediterranean, Fig. 1). After each sampling, one of the 4 collected filters was stored in the dark at ambient temperature (∼25 °C) in its Petri dish for further chemical analysis in the laboratory (total concentrations of Al, Fe and P). Two filters were devoted to the on-board microcosm experiments.

2.1.2 Seawater sampling

Surface seawater was sampled at 4 stations (A, B, C and 17, Fig. 1) at 8 m depth (above the base of the surface mixed layer), following the same protocol as described in Blain et al. (2008) that allows direct pumping of the seawater inside the clean container. Non-filtered seawater was collected into acid-washed 4.5 L polycarbonate bottles at stations A, B, C and 17 to perform the microcosm experiments. In addition, filtered seawater (<0.2 µm – Sartobran cartridge filters) was collected for measurements of initial dissolved iron (DFe) concentration. DFe samples were acidified to $\mathrm{pH} < 2$ with HCl (Merck, Ultrapur, Germany) and stored in the dark at 4 °C. Non-filtered seawater was collected for measurements of initial abundances of autotrophic organisms (prokaryotes,



Addition experiment Label	Seawater Sampling	Aerosol samples used
1 (+ SDA, + CA)	Station C	Aero 2
2 (+ SDA, + CA)	Station B	Aero 4
3 (+ SDA, + CA)	Station 17	Aero 5
4 (+ SDA, + CA)	Station A	Aero 3

Fig. 1. BOUM cruise track (black) indicating all BOUM sampling stations reported on a map compilation of the sea surface chlorophyll-*a* concentration of June and July 2008 months (MODIS data, E. Bosc, personal communication, 2008). Aerosol sampling, including the location of the 4 stations where addition experiments were performed (St. 1., St. 17, St. B and St. C), are represented by the white arrows. The table indicates the aerosols filters and seawater used for each addition experiment.

pico- and nanoeukaryotes) and heterotrophic bacteria. Samples were preserved with 2 % formaldehyde according to Trousselier et al. (1995).

2.2 Aerosols addition experiment

Non-filtered seawater (4.5 L) was immediately amended with two types of aerosols: (1) on-board collected aerosols (CA: Aero 2, 3, 4 and 5, see Fig. 1). Using clean plastic forceps, two whole simultaneously sampled filters were dropped inside two bottles, (2) Saharan dust Analog (SDA, 1 mg L^{-1}). 4.5 mg of SDA were directly introduced to two other bottles. Dust were weighted before the cruise and kept in clean tubes until the experiment. To ensure that all the SDA was well removed from the tubes, several rinsing with 0.2 µm filtered seawater were performed and the water was poured inside the 4.5 L bottles.

It is noteworthy that due to on-board schedule pressure, aerosol filters used were not necessarily geographically representative of the area where the seawater was sampled (Fig. 1). At that point, it is important to mention that the discussion on the aerosol characteristics (see Sect. 5.1) shows that this geographical difference does not constitute an issue in this experiment.

The protocol for preparing the Saharan dust analog (SDA) is fully described in Guieu et al. (2010a). Briefly, Saharan analog was produced from (<20 µm) soil collected in Tunisia followed by an artificial aging of the atmospheric particles in the laboratory. The principle is to quickly evaporate a water-aerosol mixing in the typical proportions of a cloud drop in order to mimic the atmospheric uptake of inorganic and organic acid species on dust during evapocondensation cycling that reproduces the gradients in pH and ionic strength during cloud processing of dust particles (based on Desboeufs et al., 2001). That Saharan evapocondensed dust (named hereafter "Saharan dust analog") contains 2.31 % of Fe, 1.15 % of nitrogen and 0.05 % of phosphorus (Guieu et al., 2010a).

Each treatment (+ Saharan dust analog and + collected aerosols) was performed in duplicate. For each experiment, two unamended bottles were kept as controls. The bottles were capped with septum caps to avoid the presence of air bubbles inside the bottle and sealed with polyvinyl chloride tape. All the bottles were incubated during 48 h in an on-deck incubator at appropriated irradiance (∼50 % ambient light level representing the light intensity encountered at 8 m). A running seawater system continuously supplied sea surface waters to maintain a constant temperature. After 24 h, 2.5 mL of $H^{13}CO_3^-$ and 5 mL of $^{15}N_2$ gas (99 %, EURISOTOP) were added in each bottle for primary production and N_2 fixation determinations (dual $^{13}C/^{15}N_2$ label technique). Bottles were incubated for another 24 h in the on-deck incubators.

At the end of the experiment, aliquots were taken from all the experimental bottles in order to measure (i) autotrophic organisms and heterotrophic bacterial abundance, and (ii) primary production and N_2 fixation rate.

2.3 Sample treatment and chemical analysis

2.3.1 Acid digestion of aerosol filters

Acid digestion of aerosol samples, three reagent blanks, three filters blanks and two certified reference material (GBW07313: marine sediment from National Research Centre for Certified Reference Materials of China), was performed in the laboratory according protocol described by Ternon et al. (2010). Briefly, acid digestion was performed on a whole aerosol filter using Suprapur reagents following two steps: 1.5 mL 65 % HNO_3 and then 0.5 mL 65 % HNO_3 + 0.5 mL 40 % HF. After each step, samples were oven heated at 150 °C for 5 h. The dry residue obtained was diluted in 15 mL Nalgene bottles with 3×5 mL HNO_3 0.1 N Suprapur.

2.3.2 Aerosol metal analysis

Particulate aluminium and iron were analyzed by ICP-AES Jobin Yvon Horiba (JYH Ultima C) by H. Miche at the CEREGE laboratory, on the acid-digested samples. The detection limit of the apparatus (defined as 3 times the standard deviation obtained on 10 measurements of the HNO_3, 0.1 N matrix: 15 ppb for aluminium and 5 ppb for iron) was well below the lowest concentration of the digested aerosols samples. Digestion reagents blanks and filters blanks were under the detection limit for both aluminium (Al), and iron (Fe). Reference material recovery was 101 % ± 5 % for iron and 96 % ± 6 % for aluminium ($n = 11$).

2.3.3 Aerosol phosphorus analysis

Phosphorus (P) was analysed in the laboratory from diluted (1/10) acid-digested samples by spectrophotometry (Murphy and Riley, 1962; Zhang and Chi, 2002) using a long waveguide capillary cell (LWCC) of 2-m long, following the same protocol and analytical parameters as Pulido-Villena et al. (2010). A dilution had to be made as the LWCC system requires 30 mL of sample and the final volume of water added after acid digestion was 10 mL. Detection limit, defined as three times the standard deviation of 4 measurements of the reagent blanks, was 2.7 nM. Digestion reagent blanks and filters blanks values were respectively 15 ± 2 nM ($n = 3$) and 2.0 ± 0.2 nmol P filter^{-1} ($n = 3$). Considering 3 times the standard deviation of the filter blanks and an averaged air volume of 45 m^3, these numbers lead to an "aerosol P detection limit" of 12 pmol m^{-3}.

2.3.4 Dissolved iron (DFe) concentration in seawater

DFe was analysed by flow injection with online pre concentration and chimiluminescence detection (FIA – CL) following the same protocol, analytical parameters and instrument as Bonnet and Guieu (2006) (in the present study, detection limit (DL) = 12 ± 2 pM and average of 4 measurements of the reagent blanks = 35 ± 8 pM).

2.3.5 Autotrophic pico- and nanoeukaryotes, prokaryotes (Synechoccocus and Prochloroccocus), and heterotrophic bacteria abundances

4 ml of seawater samples were fixed with formaldehyde (2 % final concentration). Samples were incubated at 4 °C and then frozen in liquid nitrogen then stored at −80 °C until their analysis in the laboratory. Counts were performed with the FACSCalibur flow cytometer (Becton Dickinson at the LOBB, Banyuls-sur-mer, France) equipped with an air-cooled argon laser (488 nm, 15 mW), as described in Trousselier et al. (1995) and in Obernosterer et al. (2005). Due to a sampling problem, no abundance data are available at station C.

2.3.6 Primary production and N_2 fixation rate

Seawater (4.2 L) was filtered onto pre-combusted 25 mm GF/F filters, and stored at −20 °C until analysis. Concentrations of N and C in particulate matter as well as ^{15}N-enrichment in PON and ^{13}C-enrichment in POC were quantified with a mass spectrometer (Delta plus, ThermoFisher Scientific, Bremen, Germany) coupled with a C/N analyzer (Flash EA, ThermoFisher Scientific) via a type III-interface. Standard deviation (SD) was 0.004 and 0.009 µmol L^{-1} for PON and POC, respectively, and 0.0001 atom % and 0.0002 atom % for ^{15}N and ^{13}C enrichments respectively. N_2 fixation rates were calculated by isotope mass balanced as described by Montoya et al. (1996), in parallel with primary production. Detection limits for N_2 fixation is 0.1 nmol L^{-1} d^{-1} (Bonnet et al., 2011).

2.3.7 Statistical treatment

The microcosm experiments being performed in duplicates, numbers obtained for each parameter in the different treatments (control, + collected aerosol, + Saharan dust analog) were compared using a one-way ANOVA and a Fisher LSD means comparison test ($\alpha = 0.05$).

2.4 Other data used

2.4.1 Air mass back trajectories

Back trajectories are usually used as an approach to determine the origin of air masses carrying the sampled aerosol. In this study, the HYSPLIT (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated trajectory from the NOAA Air Resource Laboratory) model was used (http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php) with reanalysed archive meteorological data (GDAS). 5-days back-trajectory were calculated (1) every day with a finishing point at the ship position at 12:00 UT

and (2) at three altitudes (10, 500 and 1000 m) with a starting time beginning up to 120 h before the time at the finishing point. The trajectory at 10 m was representative of the vessel mast height where sampling was performed.

3 Results

3.1 Aerosols composition

During the campaign, sampled aerosols exhibited little variations in their total Fe (40–180 ng m^{-3}), Al (50–320 ng m^{-3}) and P (3–16 ng m^{-3}) concentrations (Table 1). Aerosol insoluble mass can be estimated using aluminium as a lithogenic tracer, since in the Mediterranean environment the aerosol insoluble mass is mainly due to lithogenic material from Saharan origin (Loÿe-Pilot and Martin, 1996). Considering that the Saharan aerosols contain on average 7.1 % aluminium (Guieu et al., 2002), the insoluble mass of the sampled aerosols ranged between 0.7–4.5 µg m^{-3}. (Fe/Al) and (P/Al) ratios respectively ranged between 0.56–0.80 and 0.03–0.16.

3.2 Initial features at 8-m depth at the 4 tested stations

The surface mixed layer (SML) remained strongly stratified during the whole cruise (∼10 m depth, Moutin et al., 2011), typical of summer conditions (see D'Ortenzio et al., 2005). At sampled stations, nitrate, nitrite and phosphate concentrations in the SML were below the detection limit (20 nM for nitrate and nitrite and 10 nM for phosphate; Pujo-Pay et al., 2011). Dissolved iron concentrations were ranging from 1.2 to 2.9 nM. Chlorophyll-*a* concentrations ranged from 0.03 µg L^{-1} at station C to 0.08 µg L^{-1} at station 17 (J. Ras, personal communication, 2008).

Initial conditions for primary production, N_2 fixation, bacterial abundance and autotrophic prokaryotic and eukaryotic abundances at the tested stations are presented on Fig. 2. Mean primary production was low from 0.70 to 2.81 mg C m^{-3} d^{-1} (Fig. 2a). Decreasing primary production from station A to station C confirmed the eastward gradient of oligotrophy usually observed at that period (Bosc et al., 2004). Consistently, abundance of small phototrophic organisms such as *Synechococcus*, well adapted to nutrient depleted environments, increased toward the eastern Mediterranean (Fig. 2c) whereas bigger cells less adapted to oligotrophic conditions (see autotrophic pico and nano eukaryotes abundance, Fig. 2d) decreased toward the eastern Mediterranean. No *Prochlorococcus* were detected at that sampling depth (8 m) at any station, consistently with Marty et al. (2008) findings in the North-western Mediterranean during the stratified period. Heterotrophic bacterial abundance decreased with increasing oligotrophy (Fig. 2e). Initial N_2 fixation rates were low at the 4 tested stations (from 0.08 to 0.16 nmol N L^{-1} d^{-1}, Fig. 2b) and did not allow to depict any trend along these stations. Station 17 appears to be less oligotrophic than the three others with the highest primary production (2.81 mg C m^{-3} d^{-1}), N_2 fixation (0.16 nmol N L^{-1} d^{-1}), bacterial abundance (3.8×10^5 cell mL^{-1}), *Synechococcus* abundance (5496 cell mL^{-1}) and autotrophic eukaryotes (357 cell mL^{-1}).

3.3 Biological response to aerosol addition

3.3.1 Evolution of fluxes

24 h after enrichments, the primary production increased significantly at all tested stations (Fig. 3a, Table 2) in bottles amended by both collected aerosols (named hereafter CA) (from 95 to 145 %) and Saharan dust analog (named hereafter SDA) (from 80 to 135 %). The highest averaged primary production increase was noticed at station 17 with 135 to 145 % for respectively SDA and CA additions. Despite significant increase after SDA and CA addition, primary production (1.27–6.88 mg C m^{-3} d^{-1} depending on the experiments) remained typical of oligotrophic environments.

N_2 fixation was shown to significantly increase (Table 2) at station A in bottles amended by both CA (+157 %) and SDA (+164 %) and also at station B in bottles amended by CA (+151 %). At the other stations, no significant increase of N_2 fixation rates followed the additions (Fig. 3b). Despite the significant increase at stations A and B after additions, N_2 fixation rates remained low (<0.3 nmol N L^{-1} d^{-1}).

3.3.2 Evolution of abundances

Synechococcus abundance was shown to significantly increase only at station A (Fig. 3c, Table 2), in bottles amended by both CA (+150 %) and SDA (+124 %). Although the highest increase was recorded at station 17 (+193 % for collected aerosol addition), statistical test showed that this increase was not significantly different from the control in either treatment, probably because of variability between duplicates. No significant increase was found at station B.

Pico- and nanoeukaryote abundance increased significantly only at station A, in bottles amended by both CA and SDA (Fig. 3d). No significant increase of the bacterial abundance was observed at either station (Fig. 3e) which is consistent with other studies based on dust addition (Ridame, 2001; Bonnet et al., 2005; Herut et al., 2005) but different from in situ observation after a natural Saharan event and in vitro dust addition experiments in Pulido-Villena et al. (2008).

4 Discussion

4.1 Stability of the Mediterranean aerosol characteristics during 2008 summer

Phosphorus concentrations were very consistent with values reported for samples collected at coastal sites of Mediterranean islands (5–14 ng m^{-3} in Corsica, Bergametti et al., 1989 and ∼4–25 ng m^{-3} in Crete, Markaki et al., 2003) and

Table 1. Characteristics and elemental concentrations of aerosol samples collected during the BOUM cruise. The contribution of anthropogenic sources to atmospheric particulate phosphorus (P) can be calculated in percentage from the enrichment factor (EF), as follows: $EF_P = \frac{[(P)/(Al)]_{aerosol}}{[(P)/(Al)]_{crustal}}$. Assuming $Al_{aerosol} \sim Al_{crustal}$, this expression gives $\left(\frac{P_{anthro}}{P_{aerosol}}\right) = 1 - \frac{1}{EF_P}$. This ratio, expressed in percentage, gives the anthropogenic contribution to the total P in the atmospheric aerosols.

Sample Label	Latitude Beginning	Latitude End	Longitude Beginning	Longitude End	Volume pumped m^3	Al $ng\,m^{-3}$	Fe $ng\,m^{-3}$	P $ng\,m^{-3}$	Aerosol mass $\mu g\,m^{-3}$	P/Al	EF_P	Anthropogenic P %
AERO 2	35°54 N	33°41 N	17°22 E	30°09 E	46	81	61	4	1.14	0.05	4	78
AERO 3	33°41 N	33°38 N	30°09 E	32°38 E	48	118	90	3	1.66	0.03	2	58
AERO 4	33°38 N	33°43 N	32°38 E	32°18 E	42	142	102	4	2.00	0.03	2	59
AERO 5	33°43 N	33°59 N	32°18 E	18°06 E	60	166	115	6	2.34	0.04	3	67
AERO 6	33°58 N	33°58 N	18°03 E	18°32 E	44	321	179	11	4.53	0.03	3	64
AERO 7	33°58 N	36°45 N	18°32 E	12°17 E	41	262	173	9	3.69	0.04	3	66
AERO 8	36°45 N	39°19 N	12°17 E	05°20 E	45	207	120	7	2.91	0.04	3	66
AERO 9	39°19 N	40°09 N	05°20 E	05°06 E	58	49	40	5	0.69	0.11	9	89
AERO 10	40°09 N	43°17 N	05°06 E	05°22 E	18	97	78	16	1.37	0.16	13	93

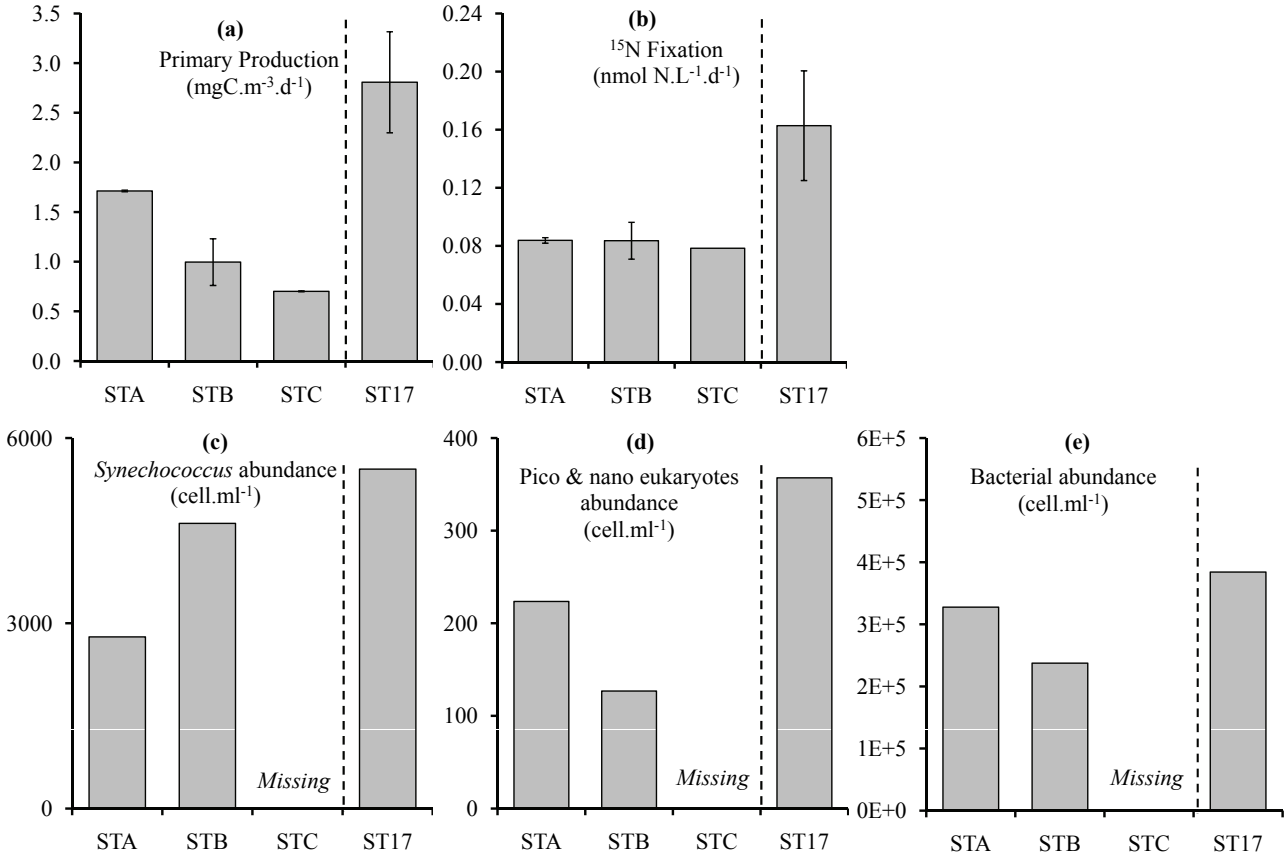


Fig. 2. Initial biological conditions in control bottles **(a)** Primary Production and **(b)** Nitrogen Fixation and for the T_0 sampling **(c)** Autotrophic prokaryotes, **(d)** pico and nano eukaryotes organisms and **(e)** bacterial abundance for each station before the addition experiment. Due to sampling problem, initial abundances of bacteria, autotrophic pico- and nano-eukaryotic organisms as well as *Synechococcus* are missing for the experiment performed at station C. Primary production and nitrogen fixation error bars represent the standard deviation from duplicate incubations of the control bottles.

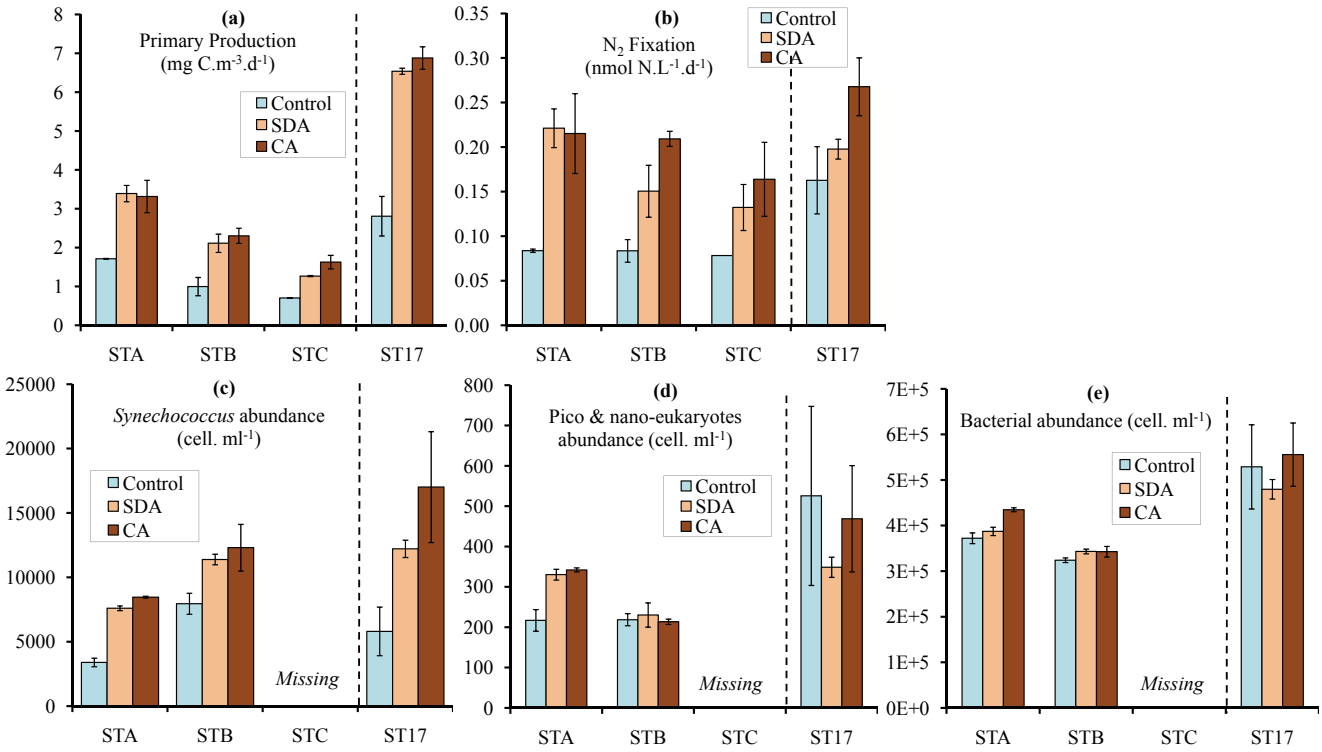


Fig. 3. Evolution in both treatments (+ SDA and + CA aerosols) compared to the control at each tested stations for **(a)** primary production integrated over 24 h, **(b)** nitrogen fixation integrated over 24 h, **(c)** *Synechococcus* abundance, **(d)** autotrophic eukaryotes abundance, and **(e)** bacterial abundance. No data is available at station C for the *Synechococcus* community, the pico and nano eukaryotes and the bacterial community (see text). The error bars represent the standard deviation from duplicate incubations.

much lower than concentrations reported for coastal populated area (70–85 ng m^{-3} in French Riviera, Migon et al., 2001). According to the (P/Al) obtained for BOUM collected aerosols, 2 groups of samples can be identified: group 1 with P/Al = ∼0.03–0.04 and group 2 with P/Al = 0.11 (Fig. 4). The (P/Al) ratio of both groups was mostly consistent with results reported for coastal area in Corsica: from 0.03 ("crustal source") to 0.07 ("anthropogenic source") in Bergametti et al. (1992), but well higher than the crustal reference (0.008–0.012 in Wedepohl, 1995; Taylor and Mc Lennan, 1995) and ratio in Saharan aerosol from eastern Mediterranean (0.011, Herut et al., 1999b) and "Saharan end-member" in the Western Mediterranean (Guieu et al., 2002).

Taking into account that recycled P from marine sources is negligible (<2 %, Bergametti et al., 1992) and that no biomass fires, important source of P (Baker et al., 2006; Mahowald et al., 2008), occurred at that time in the surrounding Mediterranean area, the P enrichment relative to the Saharan crustal reference observed in all samples is expected to be from anthropogenic origin (from incinerators, fertilizers, chemicals, detergents and pesticides). The contribution of the anthropogenic source to the particulate P on collected aerosols can be estimated from the Enrichment Factor (EF) and can be expressed in percentage of the anthropogenic component of the total P, as explained in the caption of Table 1. EF_P (2 to 13, Table 1) observed in all samples was consistent with values reported for open sea Mediterranean Sea (1–18, Carbo et al., 2005, for samples collected during the CYCLOPS cruise) and coastal area in Corsica Island (2–9, Bergametti, 1989), but slightly above the values reported in regions where aerosols are mostly influenced by Saharan dust, such as the tropical Atlantic (∼1 according to Baker and Jickells, 2006). From Fig. 5, one can see that air-mass trajectories during the whole cruise originated mainly from Western and Eastern Europe. Field observations report a very short Saharan rain event during the AERO 8 sampling. However, we expect that only a very small fraction could have contributed to the sample composition since our sampling device is designed to sample aerosols: the filter-holders are facing the ground and in this configuration, only particles can be sampled, not rain drops.

The homogeneous (P/Al) of group 1 (∼0.03–0.04) indicates that anthropogenic contribution to the total aerosol phosphorus (58–67 %) is stable during most of the campaign over ∼28° of longitude, with a non negligible and variable proportion of crustal contribution (from Al concentration, Fig. 4) in the absence of a dry Saharan event.

Phosphorus in samples group 2 (Aero 2, 9 and 10) had a stable and low Al content and higher and variable anthropogenic contribution ((P/Al) from 0.05 to 0.16, Fig. 4).

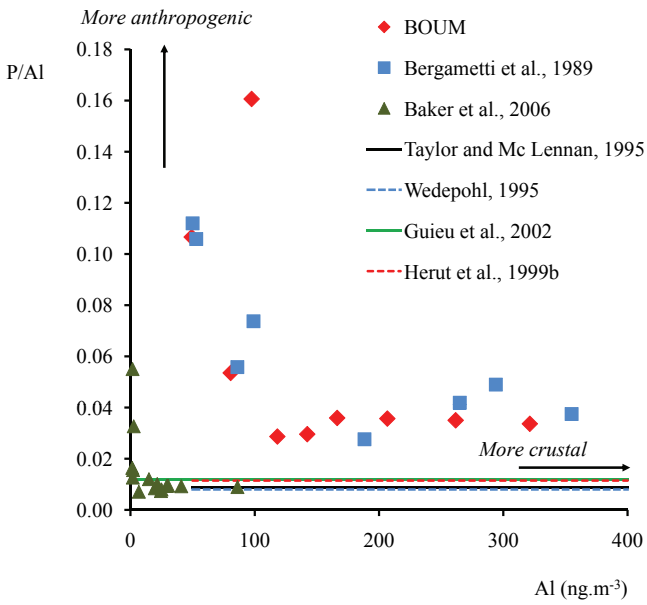


Fig. 4. P/Al ratio versus Al concentration in aerosols collected during the BOUM cruise and in other studies (aerosols collected in Corsica; Bergametti et al., 1992, and tropical Atlantic; Baker and Jickells, 2006). Assuming $Al_{aerosol} \sim Al_{crustal}$, an increasing Al concentration for a constant (P/Al) ratio would indicate an increasing crustal content whereas an increasing (P/Al) ratio for a constant Al concentration would indicate an increasing anthropogenic content. (P/Al) = constant represents a Saharan end-member in the Western Mediterranean (0.012; Guieu et al., 2002); a continental crust reference (0.008; Taylor and McLennan, 1995); and a Saharan aerosol in the Eastern Mediterranean (0.011; Herut et al., 1999b).

(P/Al) ratios found for (i) Aero 2 was similar to the anthropogenic (P/Al) ratio = 0.07 defined by Bergametti et al. (1992), and (ii) Aero 9 and 10 were similar to the lowest (P/Al) ratios (∼0.10–0.20) reported by Migon et al. (2001) in the French Riviera populated coastal area. Phosphorus in samples from group 2 had the highest enrichment factors (4 to 13) with an anthropogenic contribution to total aerosol phosphorus of up to 93 % (Aero 10, Table 1), consistent with Migon et al. (2001) findings (90–98 %). Aero 9 and 10 were collected close to the coast in the north-western Mediterranean (Fig. 1), and were potentially the most influenced by European air masses (Fig. 5).

BOUM samples were representative of the Mediterranean atmospheric background in summer, formed by a homogeneous air mass at least over the eastern, the central and the south-western part of the Mediterranean open sea. According to phosphorus data, most of the transect was characterized by a significant and stable anthropogenic contribution and by a low but variable contribution of crustal origin, even in the absence of direct Saharan dry event.

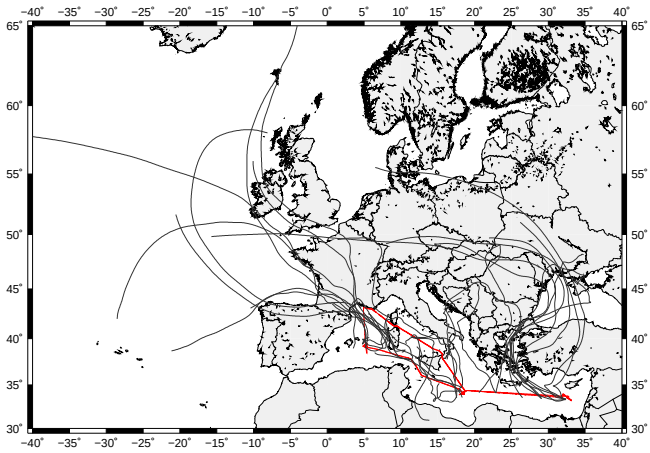


Fig. 5. 5-days air mass back trajectories (HYSPLIT) at 10 m computed for the whole duration of the cruise.

4.2 Significant response of the primary production to aerosols additions

After the two types of aerosols additions, primary production significantly increased at all four tested stations (80 to 145 %), with increases were similar between the collected aerosols (CA) and Saharan dust analog (SDA) treatments (Table 2). During the BOUM cruise, the Mediterranean SML was nutrient depleted (Pujo-Pay et al., 2011) and an external input of new nutrients, in particular nitrogen (N), phosphorus (P) and iron (Fe), induced by the introduction of both SDA and CA would have generated the observed enhancement of the biological activity. Biological activity during the spring bloom can decrease surface waters dissolved Fe (DFe) concentrations, to the point where subsequent algal growth is temporally Fe limited (Sarthou and Jeandel, 2001; Bonnet and Guieu, 2006). In summer, the situation is quite different as atmospheric iron accumulates in the surface mixed layer and high concentrations have been reported (Sarthou and Jeandel, 2001; Bonnet and Guieu, 2006; Theodesi et al., 2010). High DFe pool in the surface mixed layer over the whole cruise would have prevented phytoplanktonic activity from iron limitation.

4.2.1 Nutrient requirements

Increase in primary production after SDA and CA aerosols additions ranged between 0.57 to 3.73 $mg\,C\,m^{-3}\,d^{-1}$ and 0.92 to 4.07 $mg\,C\,m^{-3}\,d^{-1}$, respectively. Although the molecular ratio of carbon, nitrogen and phosphorus in phytoplankton is not well defined in the Mediterranean Sea, classical values of the Redfield ratio (C:N:P = 106:16:1) were used in this study in order to estimate the required P and N for the observed induced new carbon formed after the different aerosols additions. Following the Redfield ratio, P needs corresponding to the enhancement of

Table 2. Results of the statistical comparison (ANOVA-FISHER test) between the control vs each treatment and the Saharan dust analog treatment (SDA) vs the collected aerosol treatment (CA), at the end of the experiment for: primary production, N_2 fixation, *Synehcococcus* abundance and autrotrophic pico and nano eukaryotes abundance. No data are available for abundances at station C due to sampling problem. NS: the difference between the two treatments is not statistically different; S: the difference between the two treatments is statistically different.

	stations			
	A	B	C	17
	Primary Production			
SDA vs. Control	S	S	S	S
CA vs. Control	S	S	S	S
SDA vs. CA	NS	NS	NS	NS
	N_2 Fixation			
SDA vs. Control	S	NS	NS	NS
CA vs. Control	S	S	NS	NS
SDA vs. CA	NS	NS	NS	NS
	Synechococcus Abundance			
SDA vs. Control	S	NS	no data	NS
CA vs. Control	S	NS	no data	NS
SDA vs. CA	NS	NS	no data	NS
	Eukaryotes Abundance			
SDA vs. Control	S	NS	no data	NS
CA vs. Control	S	NS	no data	NS
SDA vs. CA	NS	NS	no data	NS

the phytoplanktonic activity would thus respectively have ranged, for both SDA and CA treatments, from 0.6, 1 and 1.3 nmol P L^{-1} at stations (C, B, A), and 3.1 nmol P L^{-1} at station 17. The N-requirements to sustain the observed stimulation in both treatments would thus respectively have ranged from 9.4, 15.2 and 20.6 nmol N L^{-1} at stations (C, B, A), and 49.1 nmol N L^{-1} at station 17. Those data have to be compared to the actual inputs provided by the aerosols additions.

4.2.2 Nutrients inputs

P total concentration in aerosols is known for both CA and SDA aerosols, while N total concentration was only measured in SDA (Table 3).

As leachable inorganic P and N concentrations at nanomolar levels were not available for the BOUM cruise and that no filter was left after the cruise to perform those analyses in the laboratory, literature data had to be used to estimate inorganic P and N potentially released by the aerosol samples. Although this method is based on rough calculations it still provides orders of magnitude of the atmospheric nutrients input to the seawater potentially released from our sampled aerosols. Dissolution percentages of P and N in seawater were found for both SDA (35 % for phosphorus with a similar particulate concentration, Pulido-Villena et al. (2008); ∼100 % for nitrogen in Dekaezemacker, 2009) and CA (45 % for P in atmospheric particles derived from European air masses, Herut et al., 1999a). Respectively applied to the different aerosols additions, these percentages of dissolution would lead to an input of bioavailable P of 6 nmol P L^{-1} in the SDA treatment and of 0.3 (AERO 2, 3 and 4) to 1.6 (AERO 5) nmol P L^{-1} in the CA treatment (Table 3). In the same way, SDA addition would lead to an input of bioavailable nitrogen of ∼800 nmol N L^{-1} (Table 3). Total nitrogen was not measured in CA, precluding any direct estimation of bioavailable nitrogen from on board collected aerosols. However, N measurements in aerosols, performed in the Cretan Island (Finokalia) by Markaki et al. (2003), enabled to estimate that for the addition of a whole aerosol filter (corresponding to 57–86 m^3 air pumped) influenced by anthropogenic air masses (summer – N/NW and N/NE sectors) to 4.5 L of seawater (as performed in our experiments), the input of dissolved nitrogen would be of ∼950 nmol N L^{-1} (Table 3).

Table 3. Total and soluble P and N (nM) from SDA (Saharan Dust Analog) and from CA (Collected Aerosol).

	Composition	Total concentration	Estimated dissolution	Estimated dissolved concentration
	%	nM	%	nM
Saharan Dust Analog (SDA). Particle concentration = 1 mg l^{-1}				
N	1.15	821	100[1]	821
P	0.05	16	35[2]	6
Collected Aerosol (CA). Particle concentration = 0.01–0.03 mg l^{-1}				
N	no data	no data	100	∼950[4]
P	0.2–0.38	0.6–3.7	45[3]	0.3–1.6

[1] Dekaezemacker (2009).
[2] Pulido-Villena et al. (2010).
[3] Herut et al. (1999a).
[4] Markaki et al. (2003).

4.2.3 Comparison needs vs. inputs

Comparison between N needs (7 to 51 nmol N L^{-1} according to Redfield ratio) and N inputs from aerosols (>800 nmol N L^{-1}), indicates that the both types of aerosols additions totally fulfilled the primary producers needs. The comparison between P needs (0.4 to 3.2 nmol P L^{-1} according to Redfield ratio) and P inputs from aerosols (0.3 to 6 nmol P L^{-1}) is more complex since these numbers, based on rough calculations and literature data, are in the same range. However, slight differences can still be observed allowing hypothesis that must be considered carefully.

1. The dissolved P fraction from SDA (6 nmol P L^{-1}) is higher than the estimated uptake by primary producers (<3 nmol P L^{-1}). This could be explained by (i) a rapid and strong nutrient consumption by the bacterial community as already observed after analog additions (Pulido-Villena, 2009), or/and (ii) a significant nutrient consumption by primary producers during the first 24 h-incubation. Indeed, P and N needs estimations are for a new primary production induced between 24 h and 48 h. Very recent large mesocosm experiments testing biological response to the same SDA (Guieu et al., 2010a), showed that primary production was highly stimulated 24 h after the seeding (DUNE experiment, Ridame, personal communication, 2010), indicating a noticeable nutrients consumption between the first 24 h. Nutrients requirements estimations given here would thus correspond to a minimal need as they do not take into account the 0–24 h consumption.

2. The dissolved P fraction from CA (0.3–1.6 nmol P L^{-1}) is lower in some cases than the estimated uptake by primary producers (0.4–3.2 nmol P L^{-1}). It is important to mention that only inorganic forms of nutrients were considered here, other pool such as organic forms were not taken into account. Organic forms of nutrients are suspected to constitute an important part of anthropogenic particles and thus a non negligible proportion could be present in collected aerosols (Markaki et al., 2010).

During the BOUM cruise, Tanaka et al. (2011) have evidenced N limitation of the primary production at most of the long duration stations (A and B) and N-P co-limitation at station C. Dissolved N input from both types of aerosol would have probably fully relieved this N limitation. By contrast, the CA addition inducing the lowest P inputs would have only lead to a partial relieve of the P-limitation at station C.

4.3 Comparison of the fertilization effect from the two types of aerosols

SDA addition (∼1 mg L^{-1}) was representative of a realistic dust deposition of 8 g m^{-2} (i.e. Loÿe-Pilot and Martin, 1996; Guieu et al., 2010b; Ternon et al., 2010), diluted over a whole 8 m deep surface mixed layer. Based on Al concentrations, introduction in seawater of CA would have lead to a particulate concentration of 0.01–0.03 mg L^{-1} (Table 3). Such particulate concentration is representative of a typical "Mediterranean summer rain" event characterized by a strong scavenging of all the mixed aerosols accumulated in the air column before the event (Loÿe-Pilot et al., 1990). Those events mainly occur in the western part of the Mediterranean Sea, dry deposition being more associated to the eastern Mediterranean summer climate (Markaki et al., 2010).

In term of mass, SDA was introduced in higher proportion than CA (by a factor 100), resulting in higher inputs of both total nitrogen and total phosphorus. However, at all four tested stations, the induced primary production in the SDA treatments was not statistically different from that in the CA treatments (Table 2). Despite the mass difference, SDA and CA additions would have provided a similar amount of bioavailable nutrients to the biota which is in good agreement with estimates of dissolved N and P inputs from aerosols (Table 3). The higher ratio (% of PP increase/particles mass) (Fig. 6) found for CA (0.86–2.98) compared to SDA (0.02–0.03) indicates that the proportion of soluble bio-available nutrients released by CA is indeed much higher compared to the one from SDA.

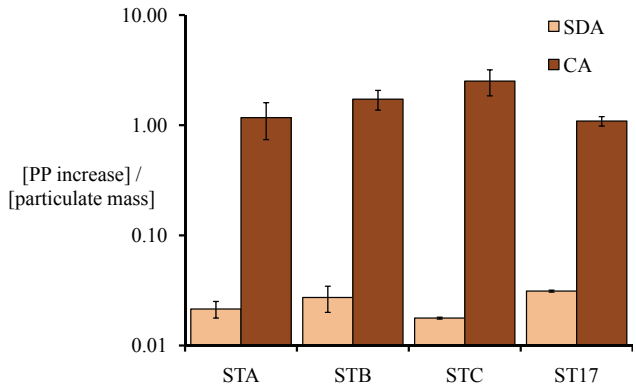


Fig. 6. Percentage of the increase of primary production (PP in %) normalized to the mass (µg) of particles added at the beginning of the experiment, for both SDA and CA at each tested station (x-axis). y-axis is in log scale to amplify the results from SDA addition. The error bars represent the standard deviation from duplicate incubations.

Collected aerosols are composed of a mixture of crustal and anthropogenic particles. Due to lower pH environment anthropogenic particles were shown to present higher solubility than crustal particles; also, anthropogenic carbonaceous species (fly-ashes emitted by heavy fuel oil and coal combustion in Ausset et al., 1999) increase the solubility of species associated to aerosols, such as metals (Desboeufs et al., 2005). Furthermore, the smaller size of anthropogenic particles in regard to crustal particles increases their ratio surface/volume (Baker and Jickells, 2006) which consequently increase their solubility. Thus, it is most probable that the mixed character as well as the low size of BOUM CA would have resulted in more "atmospheric labile nutrients".

Finally, those experiments show that atmospheric inputs from a mixed atmospheric event ("summer rain" type) or from a high-intensity Saharan event would induce comparable response by the biota in the stratified Mediterranean SML.

4.4 Effect on community structure

Biological community evolution after enrichments did not allow determining which biological community beneficiated from atmospheric inputs. Indeed, unless at station A, no significant increase in abundance in neither autotrophic organisms nor heterotrophic bacteria was observed (Fig. 3c, d and e). It is most probable that while phytoplankton activity was enhanced, the high grazing pressure from heterotrophic nanoflagellates (Caron et al., 1999) prevented the increase in picophytoplankton abundance at stations C, B and 17.

4.5 Effect on nitrogen fixation

Nitrogen fixation was suspected to be a key process in the Mediterranean Sea to explain the high N/P ratio in the deep layers (Béthoux and Copin-Montégut, 1986). Recent measurements performed in the open Mediterranean Sea showed low N_2 fixation rates during summer (in both Western and Eastern basins: $0.05\,\mathrm{nmol\,N\,L^{-1}\,d^{-1}}$, May–June 2007, in Ibello et al., 2010; in the north-western part: $\sim$4–7.5 $\mathrm{nmol\,N\,L^{-1}\,d^{-1}}$ in July–August 2004 in Garcia et al., 2007; and 0.5 to $2\,\mathrm{nmol\,N\,L^{-1}\,12\,h^{-1}}$ in late summer 2004 in Marty et al., 2008). The weak N_2 fixation rates (0.08–0.16 $\mathrm{nmol\,N\,L^{-1}\,d^{-1}}$) measured at all tested stations are in the same order of magnitude with those measured during the BOUM transect by Bonnet et al. (2011) and Ridame et al. (2011) and are in good agreement with the scarce literature data (Krom et al., 2010 and references therein). The diazotrophic activity was significantly increased after additions of both SDA and CA at station A and after addition of CA at station B. Nevertheless, these rates remained low after the additions ($<0.30\,\mathrm{nmol\,N\,L^{-1}\,d^{-1}}$), and could only sustain 0.07–1.5 % of the induced primary production (based on a C:N of 8.6 measured by Tuit et al., 2004 for the unicellular N_2-fixing cyanobacteria *Crocosphaera*). Introduction of chemical elements from both SDA and CA additions would have benefited to nitrogen fixers, as already observed by Mills et al. (2004) in the tropical Atlantic: the relief of nutrient (co)-limitations (in particular P and/or Fe) by an atmospheric Saharan input, benefited to N_2 fixers. The identity of limiting elements during the BOUM cruise was explored by the complementary study of Ridame et al. (2011).

5 Conclusions

Conducted during the oligotrophic season, this study provides an aerosol data set along a $\sim$2500 km transect in the Mediterranean open sea. The Transmed BOUM campaign (June–July 2008) was characterized by stable and homogeneous air masses, with the north-western part of the transect being more influenced by regional European aerosols. During that period, aerosols were from mixed (crustal/anthropogenic) origins (according to P and Al concentrations, and seemed to represent well the Mediterranean atmospheric background with a constant proportion of anthropogenic contribution and a variable but modest contribution of crustal aerosols.

By providing new nutrients able to partly relieve the ongoing limitations, atmospheric inputs stimulated primary production at all tested stations. From this data set, there is no way to determine which community sustained the new primary production induced by the atmospheric new nutrients. Nitrogen fixation was also shown to be enhanced by atmospheric deposition but remained very low during summer 2008. Limiting factors are investigated in a companion paper (Ridame et al., 2011).

The comparison of the potential fertilizing effect of Saharan dust analog and natural collected aerosol emphasis on the fact that mixed aerosols contain more labile nutrient fraction as compared to Saharan dust.

Increasing anthropogenic activities in Europe and North Africa would result in an increase of the anthropogenic contribution to the Mediterranean atmosphere chemical composition, implying that mixed aerosols have to be more considered in future research concerning potential fertilization of the ocean surface by atmospheric inputs. According to IPCC (2007), annual mean temperatures in the Mediterranean area are likely to increase more than the global mean. Such warmer atmosphere could influence the intensity and the length of the water column stratification, increasing the oligotrophic nature of the Mediterranean surface water. It is most probable that more oligotrophy would enhance the impact of external input of new nutrients by the atmosphere, and in particular mixed events such as summer rain.

Acknowledgements. The work presented here is part of the doctoral dissertation of E. T. (grant of the French Ministère de l'Education Nationale, de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche) and was supported by the French program LEFE-CYBER and the European IP SESAME. The authors wish to warmly thank N. Leblond for her help at sea and the captain and crew of the R/V *Atalante* for their work at sea. The authors also thank Francois Dulac and Karine Desboeufs for providing Saharan dust analog. E. Bosc, M. Pujo-Pay and K. Leblanc, are thanked for providing respectively ocean color data, nutrient concentrations and pigment data. E. Pulido-Villena and M. D. Loÿe-Pilot are gratefully acknowledged for their comments on the manuscript.

Edited by: T. Moutin

The publication of this article is financed by CNRS-INSU.

References

Ausset, P., Del Monte, M., and Lefèvre, M. A.: Embryonic sulphated black crusts on carbonate rocks in atmospheric simulation chamber and in the field: role of carbonaceous fly-ash, Atmos. Environ., 33(10), 1525–1534, 1999.

Baker, A. R. and Jickells, T.: Mineral particle size as a control on aerosol iron solubility, Geophys. Res. Lett., 33, L17608, doi:10.1029/2006GL026557, 2006.

Baker, A. R., Jickells, T. D., Biswas, K. F., Weston, K., and French, M.: Nutrients in atmospheric aerosol particles along the Atlantic Meridional Transect, Deep-Sea Res. Pt. II, 53, 1706–1719, 2006.

Bergametti, G.: Apport de matière par voie atmosphérique à la Méditerranée occidentale: aspects géochimiques et météorologiques, Thèse de doctorat – Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 296 pp., 1989.

Bergametti, G., Remoudaki, E., Losno, R., Steiner, E., and Chatenet, B.: Source, transport and deposition of atmospheric phosphorus over the northwestern Mediterranean, J. Atmos. Chem., 14, 501–513, 1992.

Béthoux, J. P. and Copin-Montégut, G.: Biological fixation of atmospheric nitrogen in the Mediterranean Sea, Limnol. Oceanogr., 31(6), 1353–1358, 1986.

Blain, S., Bonnet, S., and Guieu, C.: Dissolved iron distribution in the tropical and sub tropical South Eastern Pacific, Biogeosciences, 5, 269–280, doi:10.5194/bg-5-269-2008, 2008.

Bonnet, S. and Guieu, C.: Atmospheric forcing on the annual iron cycle in the western Mediterranean Sea: A 1-year survey, J. Geophys. Res., 111, C09010, doi:10.1029/2005JC003213, 2006.

Bonnet, S., Guieu, C., Chiaverini, J., Ras, J., and Stock, A.: Effect of atmospheric nutrients on the autotrophic communities in a low nutrient, low chlorophyll system, Limnol. Oceanogr., 50(6), 1810–1819, 2005.

Bonnet, S., Grosso, O., and Moutin, T.: Planktonic dinitrogen fixation in the Mediterranean Sea: a major biogeochemical process during the stratified period?, Biogeosciences Discuss., 8, 1197–1225, doi:10.5194/bgd-8-1197-2011, 2011.

Bosc, E., Bricaud, A., and Antoine, D.: Seasonal and interannual variability in algal biomass and primary production in the Mediterranean Sea, as derived from 4 years of SeaWiFS observations, Global. Biogeochem. Cy., 18, GB1005, doi:10.1029/2003GB002034, 2004.

Carbo, P., Krom, M. D., Homoky, W. B., Benning, L. G., and Herut, B.: Impact of atmopsheric deposition on N and P geochemistry in the southeastern Levantine basin, Deep-Sea Res. Pt. II, 52, 3041–3053, 2005.

Caron, D. A., Peele, E. R., Lin Lim, E., and Dennett, M. R.: Picoplankton and nanoplankton and their trophic coupling in surface waters of the Sargasso Sea south of Bermuda, Limnol. Oceanogr., 44(2), 259–272, 1999.

Carr, M. E., Friedrichs, M. A., Schmeltz, M., Aita, M. N., Antoine, D., Arrigo, K. R., Asanuma, I., Aumont, O., Barber, R., Behrenfeld, M., Bidigare, R., Buitenhuis, E. T., Campbell, J., Ciotti, A., Dierssen, H., Dowell, M., Dunne, J., Esaias, W., Gentili, B., Gregg, W., Groom, S., Hoepffner, N., Ishizaka, J., Kameda, T., Le Quéré, C., Lohrenz, S., Marra, J., Mélin, F., Moore, K., Morel, A., Reddy, T. E., Ryan, J., Scardi, M., Smyth, T., Turpie, K., Tilstone, G., Waters, K., and Yamanaka, Y.: A comparison of global estimates of marine primary production from ocean color, Deep-Sea Res. Pt. II, 53, 741–770, 2006.

Desboeufs, K. V., Losno, R., and Colin, J.-L.: Factors influencing aerosol solubility during cloud process, Atmos. Environ., 35, 3529–3537, 2001.

Desboeufs, K. V., Sofikitis, A., Losno, R., Colin, J. L., and Ausset, P.: Dissolution and solubility of trace metals from natural and anthropogenic aerosol particulate matter, Chemosphere, 58(2), 195–203, 2005.

Dekaezemacker, J.: Impact des aérosols sahariens sur le développement et l'activité des cyanobactéries unicellulaires diazotrophes, Rapport de stage Master, 59 pp., 2009.

D'Ortenzio, F., Iudicone, D., Boyer Montegut, C., Testor, P., Antoine, D., Marullo, S., Santoleri, R., and Madec, G.: Seasonal variability of the mixed layer depth in the Mediterraenan sea as derived from in situ profiles, Geophys. Res. Lett., 32, L12605, doi:10.1029/2005GL022463, 2005.

Eker-Develi, E., Kideys, A. E., and Tugrul, S.: Role of Saharan dust on phytoplankton dynamics in the northeastern Mediterranean, Mar. Ecol.-Prog. Ser., 314, 61–75, 2006.

Garcia, N., Raimbault, P., Gouze, E., and Sandroni, V.: Fixation de diazote et production primaire en Méditerranée occidentale, C. R. Biologie, Acad. Sci., 329, 742–750, 2007.

Guieu, C., Loÿe-Pilot, M. D., Ridame, C., and Thomas, C.: Chemical characterization of the Saharan dust end-member: Some biogeochemical implications for the western Mediterranean Sea, J. Geophys. Res., 107, D15, doi:10.1029/2001JD000582, 2002.

Guieu, C., Dulac, F., Desboeufs, K., Wagener, T., Pulido-Villena, E., Grisoni, J.-M., Louis, F., Ridame, C., Blain, S., Brunet, C., Bon Nguyen, E., Tran, S., Labiadh, M., and Dominici, J.-M.: Large clean mesocosms and simulated dust deposition: a new methodology to investigate responses of marine oligotrophic ecosystems to atmospheric inputs, Biogeosciences, 7, 2765–2784, doi:10.5194/bg-7-2765-2010, 2010a.

Guieu, C., Loÿe-Pilot, M.-D., Benyaya, L., and Dufour, A.: Spatial variability of atmospheric fluxes of metals (Al, Fe, Cd, Zn and Pb) and phosphorus over the whole Mediterranean from a oneyear monitoring experiment: biogeochemical implications, Mar. Chem., 120, 164–178, 2010b.

Herut, B., Krom, M. D., Pan, G., and Mortimer, R.: Atmospheric input of nitrogen and phosphorus to the Southeast Mediterranean: Sources, fluxes and possible impact, Limnol. Oceanogr., 44(7), 1683–1692, 1999a.

Herut, B., Zohary, T., Robarts, R. D., and Kress, N.: Adsorption of dissolved phosphate onto loess particles in surface and deep Eastern Mediterranean water, Mar. Chem., 64, 253–265, 1999b.

Herut, B., Zohary, T., Krom, M. D., Mantoura, R. F. C., Pitta, P., Psarra, S., Rassoulzadegan, F., Tanaka, T., and Thingstad, T. F.: Response of East Mediterranean surface water to Saharan dust: On-board microcosm experiment and field observations, Deep-Sea Res. Pt. II, 52, 3024–3040, 2005.

Ibello, V., Cantoni, C., Cozzi, S., and Civitarese, G.: Fist basin-wide experimental results on N2 fixation in the open Mediterranean Sea, Geophys. Res. Lett., 37, L03608, doi:10.1029/2009GL041635, 2010.

IPCC: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment, Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2007.

Klein, C., Dolan, J., and Rassoulzadegan, F.: Experimental

examination of the effects of rainwater on microbial communities in the surface layer of the NW Mediterranean Sea, Mar. Ecol.-Prog. Ser., 158, 41–50, 1997.

Kouvarakis, G., Mihalopoulos, N., Tselepides, A., and Stavrakakis, S.: On the importance of atmospheric inputs of inorganic nitrogen species on the productivity of the Eastern Mediterranean Sea, Global Biogeochem. Cy., 15(4), 805–817, 2001.

Krom, M. D., Emeis, K.-C., and Van Cappellen, P.: Why is the Eastern Mediterranean phosphorus limited?, Prog. Oceanogr., 85, 236–244, 2010.

Loÿe-Pilot, M. D. and Martin, J. M.: Saharan dust input to the Western Mediterranean: and eleven years record in Corsica, in: The Impact of Desert Dust Across the Mediterranean, edited by: Guerzoni, S. and Chester, R., Kluwer A.P., Dordrecht, 191–199, 1996.

Loÿe-Pilot, M. D., Martin, J. M., and Morelli, J.: Atmospheric input of inorganic nitrogen to the Western Mediterranean, Biogeochemistry, 9, 117–134, 1990.

Mahowald, N. M., Jickells, T., Baker, A. R., Artaxo, P., Benitez-Nelson, C. R., Bergametti, G., Bond, T. C., Chen, Y., Cohen, D. D., Herut, B., Kubilay, N., Losno, R., Luo, C., Maenhaut, W., McGee, K. A., Okin, G. S., Siefert, R. L., and Tsukuda, S.: Global distribution of atmopsheric phosphorus sources concentrations and deposition rates, and anthropogenic impacts, Global Biogeochem. Cy., 22, GB4026, doi:10.1029/2008GB003240, 2008.

Markaki, Z., Oikonomou, K., Kocak, M., Kouvarakis, G., Chaniotaki, A., Kubilay, N., and Mihalopoulos, N.: Atmospheric deposition of inorganic phosphorus in the Levantine Basin, eastern Mediterranean: Spatial and temporal variability and its role in seawater productivity, Limnol. Oceanogr., 48(4), 1557–1568, 2003.

Markaki, Z., Loÿe-Pilot, M. D., Violaki, K., Benyahya, L., and Mihalopoulos, N.: Variability of atmopsheric deposition of dissolved nitrogen and phosphorus in the Mediterranean and possible link to the anomalous seawater N/P ratio, Mar. Chem., 120(1–4), 187–194, 2010.

Marty, J.-C., Chiavérini, J., Pizay, M. D., and Avril, B.: Seasonal and interannual dynamics of nutrients and phytoplankton pigments in the western Mediterranean Sea at the DYFAMED time-series station (1991–1999), Deep-Sea Res. Pt. II, 49, 1965–1985, 2002.

Marty, J. C., Garcia, N., and Raimbault, P.: Phytoplankton dynamics and primary production under late summer conditions in the NW Mediterranean Sea, Deep-Sea Res. Pt. I, 55, 1131–1149, 2008.

Migon, C. and Sandroni, V.: Phosphorus in rainwater: Partitioning inputs and impact on the surface coastal ocean, Limnol. Oceanogr., 44(4), 1160–1165, 1999.

Migon, C., Sandroni, V., and Béthoux, J. P.: Atmospheric input of anthropogenic phosphorus to the northwest Mediterranean under oligotrophic conditions, Mar. Environ. Res., 52, 413–426, 2001.

Mills, M. M., Ridame, C., Davey, M., La Roche, J., and Geider, R. J.: Iron and phosphorus co-limit nitrogen fixation in the eastern tropical North Atlantic, Nature, 429, 292–294, 2004.

Montoya, J. P., Voss, M., Kahler, P., and Capone, D. G.: A simple, high-precision, high-sensitivity tracer assay for N_2 fixation, Appl. Environ. Microbiol., 62(3), 986–993, 1996.

Moutin, T. and Raimbault, P.: Primary production, carbon export and nutrients availability in western and eastern Mediterranean Sea in early summer 1996 (MINOS cruise), J. Marine Syst., 33–34, 273–288, 2002.

Moutin, T., Thingstad, T. F., Van Wambeke, F., Marie, D., Slawyk, G., Raimbault, P., and Claustre, H.: Does competition for nanomolar phosphate supply explain the predominance of the cyanobacterium Synechococcus?, Limnol. Oceanogr., 47(5), 1562–1567, 2002.

Moutin, T., Karl, D. M., Duhamel, S., Rimmelin, P., Raimbault, P., Van Mooy, B. A. S., and Claustre, H.: Phosphate availability and the ultimate control of new nitrogen input by nitrogen fixation in the tropical Pacific Ocean, Biogeosciences, 5, 95–109, doi:10.5194/bg-5-95-2008, 2008.

Moutin, T., Van Wambeke, F., and Prieur, L.: Introduction to the Biogeochemistry from the Oligotrophic to the Ultraoligotrophic Mediterranean (BOUM) experiment, Biogeosciences Discuss., in preparation, 2011.

Murphy, J. and Riley, I.: A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters, Analytical Chemic. Acta, 27, 31–36, 1962.

Obernosterer, I., Catala, P., Reinthaler, T., Herndl, G. J., and Lebaron, P.: Enhanced heterotrophic activity in the surface microlayer of the Mediterranean Sea, Aquat. Microb. Ecol., 39(3), 293–302, 2005.

Pulido-Villena, E., Wagener, T., and Guieu, C.: Bacterial response to dust pulses in the western Mediterranean: Implications for carbon cycling in the oligotrophic ocean, Global Biogeochem. Cy., 22, 1–12, GB1020, doi:10.1029/2007GB003091, 2008.

Pulido-Villena, E., Guieu, C., and the DUNE team: Saharan dust enhances bacterial mineralization of dissolved organic matter in the Mediterranean Sea, SOLAS Open Science Conference, Barcelona (Spain), November 2009.

Pulido-Villena, E., Rérolle, V., and Guieu, C.: Transient fertilizing effect of dust in P-deficient LNLC surface ocean, Geophys. Res. Lett., 37, L01603, doi:10.1029/2009GL041415, 2010.

Pujo-Pay, M., Conan, P., Oriol, L., Cornet-Barthaux, V., Falco, C., Ghiglione, J.-F., Goyet, C., Moutin, T., and Prieur, L.: Integrated survey of elemental stoichiometry (C, N, P) from the western to eastern Mediterranean Sea, Biogeosciences, 8, 883–899, doi:10.5194/bg-8-883-2011, 2011.

Ridame, C.: Rôle des apports atmosphériques d'origine continentale dans la biogéochimie marine: Impact des apports sahariens sur la production primaire en Méditerranée, Thèse de doctorat – Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 246 pp., 2001.

Ridame, C. and Guieu, C.: Saharan input of phosphate to the oligotrophic water of the open western Mediterranean Sea, Limnol. Oceanogr., 47(3), 857–869, 2002.

Ridame, C., Le Moal, M., Guieu, C., Ternon, E., Biegala, I. C., L'Helguen, S., and Pujo-Pay, M.: Nutrient control of N_2 fixation in the oligotrophic Mediterranean Sea and the impact of Saharan dust events, Biogeosciences Discuss., 8, 2629–2657, doi:10.5194/bgd-8-2629-2011, 2011.

Sandroni, V., Raimbault, P., Migon, C., Garcia, N., and Gouze, E.: Dry atmospheric deposition and diazotrophy as sources of new nitrogen to northwestern Mediterranean oligotrophic surface waters, Deep-Sea Res. Pt. I, 54, 1859–1870, 2007.

Sarthou, G. and Jeandel, C.: Seasonal variations of iron concentrations in the Ligurian Sea and iron budget in the Western Mediterranean Sea, Mar. Chem., 74, 115–129, 2001.

Tanaka, T., Thingstad, T. F., Christaki, U., Colombet, J., Cornet-Barthaux, V., Courties, C., Grattepanche, J.-D., Lagaria, A., Nedoma, J., Oriol, L., Psarra, S., Pujo-Pay, M., and Van Wambeke, F.: Lack of P-limitation of phytoplankton and heterotrophic prokaryotes in surface waters of three anticyclonic eddies in the stratified Mediterranean Sea, Biogeosciences, 8, 525–538, doi:10.5194/bg-8-525-2011, 2011.

Taylor, S. R. and McLennan, S. M.: The geochemical evolution of the continental crust, Rev. Geophys., 33(2), 241–265, 1995.

Ternon, E., Guieu, C., Loÿe-Pilot, M.-D., Leblond, N., Bosc, E., Gasser, B., Miquel, J.-C., and Martín, J.: The impact of Saharan dust on the particulate export in the water column of the North Western Mediterranean Sea, Biogeosciences, 7, 809–826, doi:10.5194/bg-7-809-2010, 2010.

Theodosi, C., Markaki, Z., and Mihalopoulos, N.: Iron speciation, solubility and temporal variability in wet and dry deposition in the Eastern Mediterranean, Mar. Chem., 120(1–4), 100–107, 2010.

Troussellier, M., Courties, C., and Zettelmaier, S.: Flow cytometric analysis of coastal bacterioplankton and picophytoplankton: Fixation and storage effects, Estuar. Coast. Shelf S., 40, 621–633, 1995.

Tuit, C., Waterbury, J., and Ravizza, G.: Diel variation of molybdenum and iron in marine diazotrophic cyanobacteria, Limnol. Oceanogr., 49(4), 978–990, 2004.

Volpe, G., Banzon, V. F., Evans, R. H., Santoreli, R., Mariano, A. J., and Sciarra, R.: Satellite observations of the impact of dust in a low-nutrient, low-chlorophyll region: Fertilization or artifact?, Global Biogeochem. Cy., 23, GB3007, doi:10.1029/2008GB003216, 2009.

Wagener, T., Guieu, C., Losno, R., Bonnet, S., and Mahowald, N. M.: Revisiting atmospheric dust export to the southern hemisphere ocean: Biogeochemical implications, Global Biogeochem. Cy., 22(2), GB2006, doi:10.1029/2007GB00298, 2008.

Wedepohl, K. H.: The composition of the continental crust, Geochem. Cosmochem. Acta, 59(7), 1217–1232, 1995.

Zhang, J. I. A. and Chi, J. I. E.: Automated Analysis of Nanomolar Concentrations of Phosphate in Natural Waters with Liquid Waveguide, Environ. Sci. Technol., 38, 1048–1053, 2002.