



HAL
open science

Variabilité spatiale et temporelle du cycle du silicium dans divers milieux oligotrophes et mésotrophes

Karine Leblanc

► **To cite this version:**

Karine Leblanc. Variabilité spatiale et temporelle du cycle du silicium dans divers milieux oligotrophes et mésotrophes. Océanographie. Université de la Méditerranée – Aix-Marseille II, 2002. Français. NNT: . tel-01783412

HAL Id: tel-01783412

<https://hal.science/tel-01783412>

Submitted on 6 Mar 2019

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

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

Thèse

présentée par

Karine LEBLANC

pour l'obtention du grade de Docteur en Sciences
de l'Environnement Marin

Spécialité : Biogéochimie



Variabilité spatiale et temporelle du cycle du silicium dans divers milieux oligotrophes et mésotrophes.

soutenance le 28 octobre 2002

Jury composé de :

Mr Paul Tréguer	Professeur	Rapporteur
Mr Alain Herbland	Professeur	Rapporteur
Mr Bernard Quéguiner	Professeur	Directeur de thèse
Mr Daniel Conley	Directeur de recherches NERI	Examineur
Mr Louis Legendre	Directeur de recherches CNRS	Examineur
Mr Patrick Raimbault	Directeur de recherches CNRS	Examineur
Mr Bernard Coste	Professeur	Examineur

Laboratoire d'Océanographie et de Biogéochimie (L.O.B)



REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier ici l'ensemble des personnes avec qui j'ai pu travailler au cours de ma thèse sur les bateaux de même qu'au laboratoire, ainsi que tous ceux que j'ai pu côtoyer à Marseille, Brest, Villefranche ou Paris lors de congrès ou de d'ateliers de travail et qui m'ont donné une image générale du monde de la recherche extrêmement positive. Je dois dire que ces trois années de thèse ont largement rempli leurs promesses, en me donnant l'occasion tout d'abord de participer à des campagnes à la mer, passionnantes à tous points de vue, humains et scientifiques, et qui ont été ma première motivation pour rejoindre le monde de l'océanographie. Mais la vie «à terre» s'est avérée non moins enrichissante, et m'a permis de m'initier aux techniques de laboratoire, de participer à la vie d'une équipe scientifique, de nouer des contacts lors des congrès auxquels j'ai assisté et de surcroît de pouvoir voyager jusqu'aux antipodes... C'est aussi un formidable apprentissage de la vie professionnelle où l'on apprend à travailler en équipe et à s'évaluer soi-même dans ce contexte.

Ainsi, mes premiers remerciements vont tout droit à Bernard QUEGUINER, qui a encadré mon DEA puis ma thèse et qui le premier a contribué à faire de ces trois années et demi passées au COM une expérience aussi enrichissante. Sa grande compétence, sa patience et son égale gentillesse m'ont permis de poursuivre ma thèse en toute sérénité de bout en bout. Tout en me laissant une grande autonomie, que j'ai beaucoup appréciée, il a su rester disponible et attentif pour recadrer mon travail et me rappeler les échéances. L'aboutissement de cette thèse lui revient en grande partie et je lui en suis extrêmement reconnaissante.

Merci à Bernard COSTE et à Patrick RAIMBAULT pour leur grande gentillesse et leur accueil au sein du LOB et de l'équipe ainsi que pour m'avoir assuré les meilleures conditions de travail possibles. Ces trois années et demi perchée au 6^{ème} étage n'auraient pas non plus été les mêmes sans la présence des permanents et des thésards, dans le désordre: Thierry, Peggy, Yann, Fred, Anne, Nicole, Camila, Nathalie, Gerd et qui m'ont permis de travailler dans la bonne humeur tous les jours !

Enfin je dirais que cette dernière année de thèse, sans être une promenade de santé, n'aura en tout cas pas été un long chemin de croix pénible et angoissé comme cela peut parfois l'être, grâce aussi aux potes du volley: Aline, Olivier, Stéphane, Christophe et tous les autres. Merci pour ces savoureux moments passés sur le terrain, pour les pauses cafés, les apéros, les cinés et tous vos délires qui m'ont empêché de sombrer dans le monde des autistes en thèse !

TABLE DES MATIERES

Chapitre I – Introduction générale – Etat de l’art

I.1. CONTEXTE SCIENTIFIQUE	1
I.1.1 L’hypothèse du fer	5
I.2. CYCLE DU SILICIUM – ETAT DE L’ART	6
I.2.1 Généralités sur les diatomées	7
I.2.2. Les processus de silicification	8
I.2.2.1. Silicification et structure de la paroi cellulaire	8
I.2.2.2. L’absorption d’acide orthosilicique	10
I.2.2.3. Rôle du cycle cellulaire dans la silicification	11
I.2.3. Cycle biogéochimique du silicium en milieu marin	12
I.2.3.1. Quelques définitions	12
I.2.3.2. Sources et puits de Si dans le milieu marin	12
I.2.3.3. Cycle du silicium au sein du compartiment biologique	14
a. Distribution spatiale des diatomées	16
b. Rôle de l’acide orthosilicique dans la production nouvelle et la distribution des diatomées	17
c. Importance des diatomées dans la production exportée	19
d. La fin du paradoxe de l’opale	20
e. Découplage Si/C	22
f. La paleo hypothèse du silicium	23
I.3. OBJECTIFS DE LA THESE	24

Chapitre II – Les sites d’étude et les stratégies d’échantillonnage

II.1. LES SITES D’ETUDE ET LES STRATEGIES D’ECHANTILLONNAGE	27
II.1.1. La Méditerranée	27
II.1.1.1. La campagne PROSOPE	27
a. Localisation géographique et circulation générale	27
b. Objectifs scientifiques et stratégies d’échantillonnage	28
II.1.1.2. La campagne SOFi	30
a. Localisation géographique et circulation générale	30
b. Objectifs scientifiques et stratégie d’échantillonnage	32
II.1.1.3. La campagne ALMOFRONT II	33
a. Localisation géographique et circulation générale	33
b. Objectifs scientifiques et stratégie d’échantillonnage	34
II.1.2. L’Atlantique Nord-Est	35
II.1.2.1. La campagne POMME	36
a. Localisation géographique et circulation générale	36
b. Objectifs scientifiques et stratégie d’échantillonnage	38
II.1.3. Le secteur Indien de l’Océan Austral	39
II.1.3.1. La campagne ANTARES 4	39
a. Localisation géographique et caractéristiques générales	39
b. Objectifs scientifiques et stratégie d’échantillonnage	40
II.2. LES TECHNIQUES DE PRELEVEMENT	42
II.2.1. L’acquisition des paramètres hydrologiques et optiques	42
II.2.2. Le prélèvement et la conservation des échantillons	42
II.2.3. Les méthodes d’incubation dans les mesure de flux	43
II.2.4. Les pièges à particules	43
II.2.5. Le carottier	45

II.3. LES METHODES D'ANALYSE	45
II.3.1. Les mesures de stocks	45
II.3.1.1. L'acide orthosilicique (Si(OH) ₄)	45
II.3.1.2. La silice particulaire	45
a. Principe des méthodes de dosage de la silice particulaire	45
b. Choix des méthodes de dosage	48
c. Protocoles détaillés	51
II.3.2. Les mesures de production	53
II.3.2.1. Mesure de la production de silice (ρ_{Si})	53
II.3.2.2. Cinétiques d'absorption (K_S , V_{max})	54
II.3.2.3. Expériences de co-limitation	54
II.3.2. Autres paramètres de base	55

Chapitre III – Cycle saisonnier du Si en Atlantique Nord-Est

III.1. INTRODUCTION	59
III.2. RESULTATS	59
III.2.1. Physique de la zone: structures méso-échelles et caractérisation des masses d'eaux.	63
III.2.1.1. Localisation des stations en fonction des structures méso-échelles	63
III.2.1.2. Caractérisation des masses d'eaux, diagramme T-S	66
III.2.1.3. Couche mélangée et couche euphotique	67
III.2.2. Distribution des sels nutritifs	69
III.2.2.1. Distribution spatiale (legs 1)	69
III.2.2.2. Profils verticaux (legs 2)	71
III.2.2.3. Stocks intégrés (legs 2)	73
III.2.3. Distribution de la matière particulaire	74
III.2.3.1. Silice particulaire (BSi-LSi)	73
III.2.3.2. Distribution de la fucoxanthine	64
III.2.3.3. Stocks intégrés	64
III.2.4. Flux de production	82
III.2.4.1. Taux d'absorption de Si	82
III.2.4.2. Flux de production intégrés	82
III.2.4.3. Structure de taille des communautés	85
III.2.4.4. Rapports d'absorption ρ_{Si}/ρ_C	87
III.2.4.5. Cinétiques d'uptake de Si (K_S et V_{max})	89
III.2.5. Flux d'exportation	92
III.2.6. Expériences d'enrichissement	94
III.2.6.1. Facteurs limitants	94
III.2.6.2. Co-limitation Fer/Silicium	101
III.3. DISCUSSION	103
III.3.1. Variabilité spatiale et saisonnière	103
III.3.1.1. Déclenchement de la floraison printanière et impact des structures méso-échelles	103
III.3.1.2. Variabilité saisonnière de la contribution des diatomées à la production primaire	106
III.3.2. Facteurs limitants	107
III.3.2.1. Les macronutriments: Si, N, P	107
III.3.2.2. L'hypothèse du fer	114
III.3.3. Bilans de production et d'exportation de Si	118
III.3.3.1. Bilans de production et comparaison avec d'autres sites de l'Atlantique Nord	118
III.3.3.2. Bilans d'exportation et comparaison avec d'autres sites de l'Atlantique Nord	119
III.4. SYNTHESE	123

Chapitre IV – Cycle du silicium en Méditerranée

IV.1. LA CAMPAGNE SOFi	125
IV.1.1. Introduction	
IV.1.2. Variabilité saisonnière des flux et des stocks de Si dans la colonne d'eau au site SOFi, article accepté dans <i>Oceanologica Acta</i>	125
IV.1.3. Flux d'exportation de silice biogénique et de carbone au site SOFi	157
IV.1.4. Bilans annuels de production et d'exportation	164
IV.1.5. Synthèse	166
IV.2. LA CAMPAGNE ALMOFRONT II	168
article en préparation pour <i>Journal of Geophysical Research</i>	
IV.3. LA CAMPAGNE PROSOPE	
IV.3.1. Introduction	199
IV.3.2. Résultats	201
IV.3.2.1. Contexte hydrologique	201
IV.3.2.2. Distribution des sels nutritifs	202
IV.3.2.3. Distribution de la matière particulaire	202
IV.3.2.4. Variabilité temporelle de la silice particulaire (BSi et LSi)	205
IV.3.2.5. Structure de taille des communautés	208
IV.3.2.6. Production primaire	210
IV.3.2.7. Stocks intégrés	211
IV.3.2.8. Flux verticaux de Si particulaire, C _{org} et N _{org}	212
IV.3.3. Discussion	215
IV.3.3.1. Caractéristiques de la matière particulaire	216
IV.3.3.2. Matière exportée	216
IV.3.3.3. Facteurs limitants	219
IV.3.4. Synthèse	225

Chapitre V – Bilan de Si en fin de période estivale dans la zone frontale de l'Océan Austral

V.1. LA CAMPAGNE ANTARES 4 - INTRODUCTION	227
V.2. La grille de surface	229
V.2.1. Les conditions hydrologiques	229
V.2.2. La distribution de la silice particulaire (BSi et LSi) et de la Chl <i>a</i>	231
V.3. Distribution de la matière particulaire (BSi, LSi, POC) et flux de production (ρ_{Si} , ρ_C), article paru dans <i>Deep-Sea Research II</i>	233
V.4. Flux d'exportation de la matière – pièges à particules	253
V.5. Synthèse	260

Chapitre VI – Conclusion générale – Perspectives

Références	273
------------	-----

ANNEXE 1	289
----------	-----

Sites web

<http://www.ipcc.ch/>

Intergovernmental Panel on Climate Change

<http://thalassa.gso.uri.edu/flora/arranged.htm>

"Diatom art", planches de diatomées

<http://www.awi-bremerhaven.de/GEO/ODV>

Ocean Data View software

<http://www.orbimage.com>

Images satellites de poussières atmosphériques

<http://www.me.sai.jrc.it>

Images SeaWifs

<http://nansen.ipsl.jussieu.fr/POMME/>

Site web POMME

<http://www.obs-vlfr.fr/jgofs/html/prosope/home.htm>

Site web PROSOPE

<http://www.com.univ-mrs.fr/PNOC/SOFI/RAPPORT-SOFI/>

Site web SOFi

<http://www.obs-vlfr.fr/jgofs2/sodyf/home.htm>

Site web DYFAMED

CHAPITRE I. INTRODUCTION – ETAT DE L'ART.

I.1. Contexte scientifique

Depuis le début de l'ère industrielle la consommation d'énergie fossile liée aux activités humaines a entraîné l'augmentation du dioxyde de carbone anthropique dans l'atmosphère à un rythme soutenu. La teneur en CO₂ atmosphérique, principal gaz à effet de serre, était de 280 ppm en 1860, alors qu'elle atteint 370 ppm en 2002. L'impact des activités anthropiques sur cette augmentation est désormais établi; la concentration actuelle de CO₂ n'a jamais été dépassée au cours des 420 000 dernières années (Falkowski, 2000). Cette accroissement du CO₂ atmosphérique s'est accompagné d'une hausse sensible de la température moyenne du globe. Depuis la fin du 19^{ème} siècle, la température moyenne a augmenté de $0.6 \pm 0.2^{\circ}\text{C}$. Les années 1990 se caractérisent comme la décennie la plus chaude du dernier millénaire, avec un record de température en 1998 (Figure I.1).

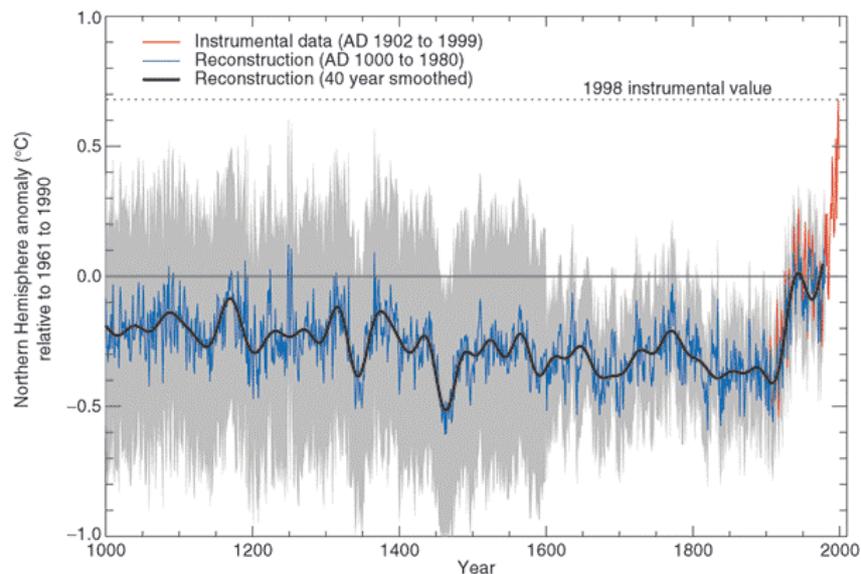


Figure I.1: Reconstruction des températures de ce dernier millénaire (1000 à 1999) de l'hémisphère nord (bleu: anneaux de croissances des arbres, des coraux, carottes de glace et archives historiques) et données instrumentales (rouge). Les données sont lissées (noir) et encadrées de deux fois l'écart-type (gris). Rapport de l'IPCC. Site web: <http://www.ipcc.ch/>

Sous l'égide du Programme International Géosphère-Biosphère (IGPB), la communauté scientifique s'efforce de comprendre les mécanismes de contrôle de la teneur en CO₂ atmosphérique et de ses conséquences sur le réchauffement global. La modélisation des scénarii possibles des conséquences de l'effet de serre devient un enjeu critique, qui doit aider les politiques dans leur gestion des activités humaines. Selon le rapport 2001 du comité intergouvernemental sur le changement climatique (IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change) les rejets anthropiques de CO₂ s'élèvent à $6.3 \pm 0.4 \text{ Gt C an}^{-1}$ et l'accroissement dans l'atmosphère à $3.2 \pm 0.1 \text{ Gt C an}^{-1}$. Le

différentiel se traduit par un flux net de l'atmosphère vers le système terrestre d'une part ($1.4 \pm 0.7 \text{ Gt C an}^{-1}$) et vers le système océanique d'autre part ($1.7 \pm 0.5 \text{ Gt C an}^{-1}$). L'océan s'avère donc être un puits de C important puisqu'il absorbe près d'un tiers des émissions de CO_2 anthropiques.

L'océan est en effet le plus grand réservoir de carbone à faible temps de résidence, en opposition avec les roches de la lithosphère, et contient 50 fois plus de carbone inorganique dissous que l'atmosphère. L'océan accumule du CO_2 par échange avec l'atmosphère par l'intermédiaire de deux processus clés: la **pompe de solubilité** et la **pompe biologique**. La première dépend de la circulation générale thermohaline et des variations saisonnières de température. En effet, la solubilité du CO_2 augmente quand la température décroît; les eaux froides saturées en CO_2 plongent aux hautes latitudes sous l'effet de leur densité et entrent dans la circulation profonde. Le carbone est ainsi séquestré dans les masses d'eau profondes pour une échelle de temps de l'ordre d'une dizaine de millier d'années mais à terme, la circulation générale («*conveyor belt*», Broecker, 1991) ré-exposera ces masses d'eau à la surface, où le CO_2 sera à nouveau dégazé (Figure I.2).

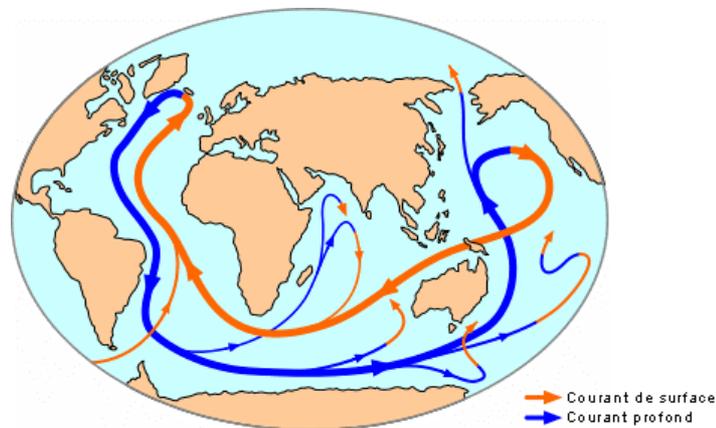


Figure I.2: Schéma de la circulation générale des masses d'eau, selon le modèle du « tapis roulant » ou « conveyor belt » d'après Broecker, 1991.

L'efficacité de cette pompe de solubilité est de surcroît menacée par le réchauffement de la planète. Une augmentation de la température se traduirait par une augmentation de la stratification de la couche de surface et par un affaiblissement de l'intensité des subductions d'eaux froides. Certains modèles montrent que la circulation thermohaline décline déjà depuis quelques décennies. Ces modèles prévoient qu'une augmentation de 1 % par an de la teneur en CO_2 atmosphérique entraînerait un arrêt de la circulation thermohaline d'ici 100 ans, or le rythme actuel d'augmentation est de + 0.4 % par an.

Le second mécanisme de pompage du CO_2 atmosphérique s'effectue au travers de la biologie. Bien que représentant moins de 1% de la biomasse végétale de la planète, le phytoplancton marin est responsable de la moitié de la fixation biologique de carbone à l'échelle globale. Le CO_2 est réduit par la photosynthèse et converti en matière particulaire. L'essentiel de la matière produite est ingérée par les échelons trophiques supérieurs et reminéralisée, néanmoins une petite fraction (0.04-0.3 %, Emerson et Hedges, 1988; Westbroeck et al., 1993) échappe à la prédation et sédimente sous forme de carbone organique. En milieu côtier, la faible profondeur de la colonne d'eau limite les

processus de reminéralisation et la fraction du C organique exportée vers le sédiment peut atteindre 10 % (Berger et al., 1989). Le gradient de CO₂ maintenu par la pompe biologique entre la couche de surface et les masses d'eau profondes entraîne un flux net de l'atmosphère vers l'océan. En l'absence de ce mécanisme, dans l'hypothèse d'un océan abiotique, on estime que les concentrations en CO₂ atmosphérique seraient de l'ordre de 200 ppm supérieures (Sarmiento et Toggweiler, 1984; Siegenthaler et Sarmiento, 1993; Maier-Reimer et al., 1996).

Le C peut également être exporté sous forme inorganique (CaCO₃) par le biais des organismes calcaires, on parle alors de **pompe à carbonates**. Ce mécanisme comporte cependant un feedback négatif, car la calcification entraîne une libération de CO₂, selon la réaction suivante:



Le cycle du carbone dépend ainsi largement de la **production primaire** océanique nette, définie comme la quantité de C fixée par la photosynthèse et disponible pour les échelons trophiques supérieurs (Falkowski, 1998). La production primaire marine dépend de nombreux facteurs au premier rang desquels se trouve l'intensité de l'éclairement de la couche de surface (Sverdrup, 1953). Lorsque l'éclairement incident est suffisant et que la profondeur de la couche de mélange permet de maintenir le phytoplancton dans la couche euphotique, un apport de sels nutritifs (upwellings, tourbillons, mélanges verticaux dus aux coups de vents...) confère aux cellules phytoplanctoniques de grande taille un avantage compétitif sur les petites cellules. Les algues microphytoplanctoniques (>20 µm) sont en effet capables d'exploiter plus rapidement un pulse de sels nutritifs et de les stocker dans des vacuoles intracellulaires. Dugdale et Goering (1967) ont ainsi distingué la **production nouvelle**, supportée par des apports de sels nutritifs dits nouveaux (upwellings, diffusion turbulente, apports fluviaux et atmosphériques) et la **production régénérée**, supportée par la reminéralisation de la matière organique dans la couche de surface par l'échelon microbien. Le stock de sels nutritifs disponible au sein de la couche éclairée fixe ainsi la limite supérieure de la quantité de biomasse accumulée (Smetacek, 1999). Les principaux flux de C organique vers les sédiments, correspondant à la **production exportée**, sont généralement associés aux blooms de diatomées (Buesseler, 1998). Ces algues siliceuses de grande taille sont en effet un vecteur privilégié de l'exportation rapide de C vers l'océan profond (Smetacek, 1985; Sancetta et al., 1991). Le modèle de bifurcation de Legendre et le Fèvre (1989) résume les interactions entre la structure de taille des communautés, le régime de production (nouvelle ou régénérée) et la production exportée (Figure I.3). Les taux d'exportation du C organique les plus importants ont été observés lors d'épisodes de bloom aux hautes latitudes, ou sous forme de pulses saisonniers aux latitudes plus faibles (Buesseler, 1998) ainsi qu'au niveau des marges continentales, comme l'indiquent les résultats du modèle de Falkowski et al., (2000) (Figure I.4). La production annuelle exportée sous la thermocline permanente des océans (environ 500 m) l'est essentiellement sous forme dissoute (COD, Carbon Organique Dissous) et peut être considérée comme séquestrée pour quelques centaines à quelques milliers d'années, suivant le temps de résidence des masses d'eaux. Ce flux est estimé à 16 Gt de C par an (Falkowski et al., 2000), soit équivalent à un tiers de la production primaire océanique évaluée à 45 - 50 Gt de C par an (Field et al., 1998; Longhurst et al., 1995; Antoine et al., 1996; Falkowski et al., 1998; Balkanski et al., 1999).

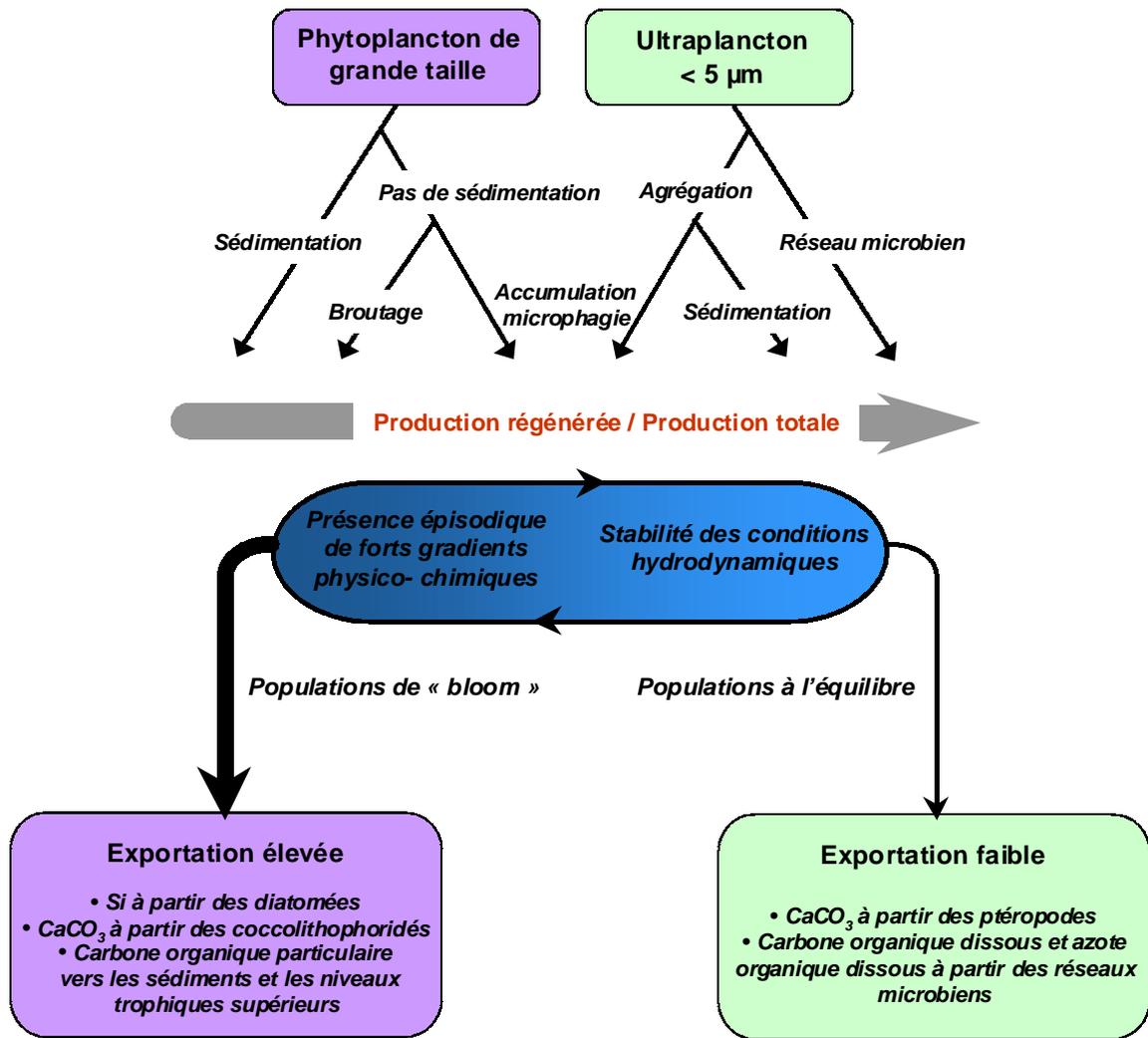


Figure I.3: Schéma dérivé du modèle de bifurcation de Legendre et Le Fèvre (1989).

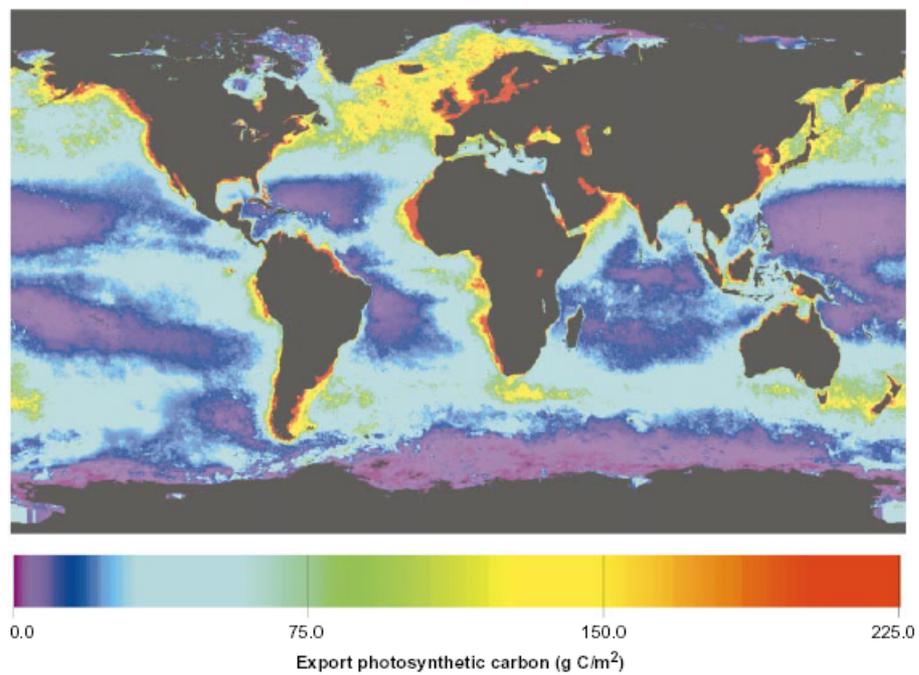


Figure I.4: Estimation de l'exportation de C organique ($g C m^{-2}$), dans Falkowski et al., 2000.

Les modèles couplés de climatologie et de biogéochimie suggèrent que la pompe biologique pourrait contrecarrer la diminution de l'efficacité de la pompe de solubilité. Si la pompe biologique doit absorber le surplus de CO₂ émis dans l'atmosphère, son efficacité doit nécessairement augmenter. Trois types de processus fondamentaux, décrits par Falkowski (1998, 2000), sont susceptibles de modifier la répartition du CO₂ entre le compartiment océanique et atmosphérique :

1. Une augmentation de l'utilisation des sels nutritifs de la couche de surface. L'utilisation complète de l'azote et du phosphore du seul océan Austral permettrait selon les modèles une diminution de 15 % du CO₂ atmosphérique (Sarmiento et Orr, 1991).

2. Une accroissement de la quantité totale de sels nutritifs dans l'océan. Un apport supplémentaire de sels nutritifs limitants de source fluviale, atmosphérique ou sédimentaire pourrait modifier la production primaire et les flux d'exportation de C.

3. Une modification des rapports élémentaires de la matière organique vivante et exportée. La structure des écosystèmes marins et en particulier la composition spécifique du phytoplancton jouent un rôle prépondérant dans l'intensité des flux de C vers l'océan profond. Un changement dans la contribution des espèces calcaires par rapport aux espèces siliceuses pourrait modifier les bilans d'exportation de C.

I.1. L'hypothèse du fer

On a longtemps considéré que seule la quantité disponible d'azote (N) et de phosphore (P) pouvait s'avérer limitante pour la production primaire océanique. Or de vastes étendues océaniques dans le Pacifique Equatorial et Sub-Arctique ainsi que dans l'Océan Austral sont répertoriées comme des zones HNLC (High Nutrient Low Chlorophyll) où la biomasse reste faible malgré des stocks importants de sels nutritifs. Martin et Fitzwater (1988) ont été les premiers à émettre l'hypothèse d'une limitation de la croissance phytoplanctonique par le fer dans ces régions pour expliquer la présence de ces stocks d'N et de P jamais épuisés. En effet ces zones se trouvent éloignées des sources continentales de fer et reçoivent de surcroît de faibles quantités de poussières atmosphériques. Les données obtenues grâce aux carottes de glace ont montré que les teneurs en CO₂ atmosphérique et en poussières étaient anti-corrélées sur les 180 000 dernières années: quand la quantité de poussières atmosphériques augmente, la concentration en CO₂ diminue. Martin a élargi son hypothèse en affirmant que l'adjonction délibérée de fer dans certaines zones océaniques pourrait augmenter de façon significative la productivité primaire et ainsi la séquestration de CO₂ dans l'océan profond. Il caricature à moitié sa démarche en lançant la célèbre phrase «*Give me half a tanker of iron and I will give you the next ice age*». L'hypothèse de la limitation de la croissance phytoplanctonique par le fer est maintenant généralement admise par la communauté scientifique et a même donné lieu à des expériences de fertilisation *in situ* à petite échelle: IronEx (Pacifique Equatorial), SOIREE (Océan Austral, secteur pacifique), EISENEX (Océan Austral, secteur atlantique). La médiatisation de ces recherches a conduit à une multiplication des brevets concernant les processus de fertilisation de l'océan par des sociétés privées, pour qui ce nouvel Eldorado représente un «permis de polluer» qui pourrait s'avérer extrêmement rentable dans un avenir proche.

Cette évolution fait l'objet de critiques sévères de la part des scientifiques (Banse, 1991a, 199b, Chisholm, 2000, 2001; Falkowski, 1998, 2000). Le manque de connaissance du fonctionnement fin du cycle du carbone et de l'impact de fer sur la composition spécifique du phytoplancton sont des raisons suffisantes pour appliquer le principe de précaution. Chisholm (2000) démontre que la fertilisation des océans ne permettrait au mieux qu'un gain de temps. Le carbone est en effet intégré à deux grands cycles: l'un à échelle de temps géologique, de l'ordre du million d'années, l'autre à échelle de temps biologique, beaucoup plus rapide. Le CO₂ est intégré au cycle long quand il est séquestré dans les roches de la lithosphère, puis relargué lors des dégazages volcaniques ou lors de l'érosion des roches. En revanche, le CO₂ transite par un cycle court lorsqu'il est réduit par la photosynthèse en matière particulaire, puis reminéralisé. Une petite fraction échappe à l'oxydation par la respiration et est à nouveau intégré au cycle long par sédimentation et constitution des combustibles fossiles. Depuis 200 ans, l'homme réinjecte du C au cycle court en brûlant les énergies fossiles issues du cycle géologique. Les puits biologiques que sont la végétation terrestre et marine n'ont pas la capacité de s'adapter rapidement à cette augmentation ni d'absorber les surplus émis. Pour que les expériences de séquestration réussissent leur but ultime qui est de contrôler la variabilité du climat induite par l'homme, il sera nécessaire de trouver des procédés permettant de restituer du C au cycle long à échelle de temps géologique (Chisholm, 2000).

L'enjeu de la biogéochimie marine actuelle est d'appréhender les processus de contrôle de la production primaire et de l'exportation de C, et de définir les facteurs limitants dans les grands systèmes océaniques et côtiers. Les processus ultimes qui contrôlent la succession spécifique, de même que la réponse du système océan-atmosphère à une modification des assemblages phytoplanctoniques restent encore mal connus. La productivité globale des océans est largement contrôlée par la disponibilité des sels nutritifs dans la couche de surface. L'azote, le phosphore et plus récemment le fer ont fait l'objet de nombreuses études. Le rôle du silicium, longtemps négligé, est désormais reconnu comme pouvant limiter la croissance des diatomées dans de nombreux systèmes océaniques et côtiers (zone HNLC, Pacifique Equatorial, Atlantique Nord, milieux estuariens...) et comme élément de contrôle de la structure de l'assemblage phytoplanctonique (Dugdale et al., 1995). Le cycle biogéochimique du silicium revêt ainsi une grande importance dans le cycle global du carbone en contrôlant la distribution des diatomées, principal moteur de la pompe biologique.

I.2. Cycle du silicium – Etat de l'art

Le silicium (Si) est un élément majeur dans la géochimie terrestre et dans la biochimie de certains organismes. La lithosphère terrestre est constituée à 27 % (en poids) de Si et les aspects principaux de sa géochimie incluent le comportement des minéraux silicatés et de leurs produits d'érosion. La nature et l'origine des minéraux silicatés dans l'océan ont été l'objet d'attentions depuis la publication de Sillén (1961) sur le contrôle possible de la composition de l'eau de mer par les réactions de ces minéraux avec la phase dissoute. Le cycle biogéochimique du silicium présente un intérêt majeur, de par son impact sur les concentrations globales de CO₂ au travers des processus combinés d'érosion des roches silicatées et de transfert de CO₂ de l'atmosphère vers la lithosphère (Wollast et Mackenzie, 1983). L'érosion des minéraux de la croûte terrestre peut entraîner la

paroi cellulaire, constituée de silice polymérisée sous forme d'opale amorphe hydratée ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Ces algues ont ainsi un besoin absolu en acide orthosilicique pour élaborer leur paroi, mais le silicium est également requis pour leur métabolisme cellulaire (Sullivan et Volcani, 1981). La paroi siliceuse, appelée frustule, est constituée de deux valves emboîtées entourées d'une bande connective, le cingulum, et ornementées de nombreuses perforations et extensions siliceuses en formes d'épines. Les diatomées se scindent en deux grands genres: les centriques et les pennées, en fonction de l'axe de symétrie du frustule, qui peut être radiaire ou bilatéral. L'incroyable diversité des formes et la grande beauté de ces algues ont depuis le siècle dernier enthousiasmé les taxonomistes, suscitant même la création d'un art nouveau et unique en océanographie: le «diatom art». Les frustules de diatomées sont nettoyés et arrangés sur des lames permanentes afin de former des assemblages géométriques ou simplement esthétiques, dont voici quelques exemples (Planche I).

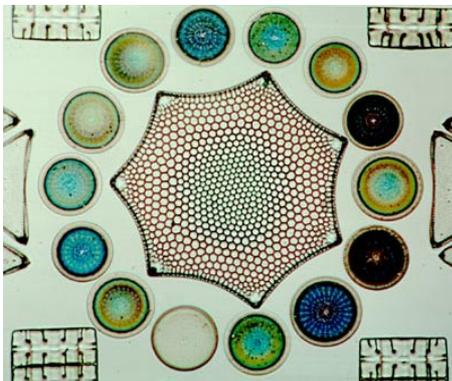
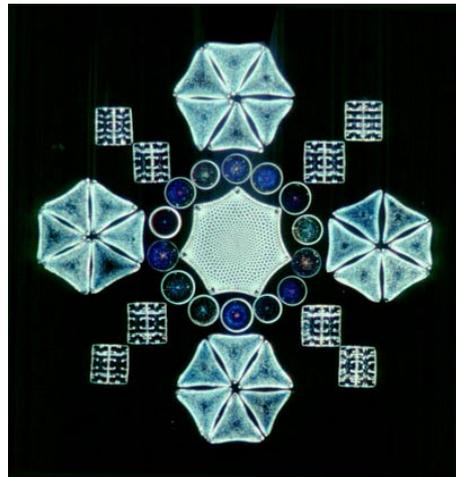
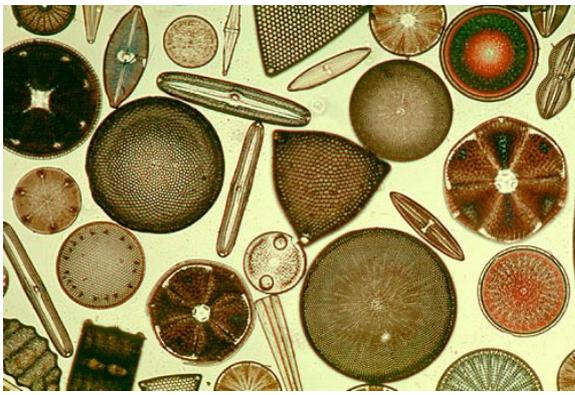


Planche I: Le «diatom art» consiste à arranger sur des lames permanentes des frustules de diatomées pour en faire des assemblages esthétiques. Photos: <http://thalassa.gso.uri.edu/flora/arranged.htm>

I.2.2. Les processus de silicification

I.2.2.1. Silicification et structure de la paroi cellulaire

La formation de la paroi siliceuse des diatomées est séquentielle et résulte de trois processus: en premier lieu la synthèse des composés organiques du frustule, puis le transport et la polymérisation de l'acide orthosilicique sous sa forme monomérique indissociée $\text{Si}(\text{OH})_4$, et enfin le dépôt de cet acide sous forme d'opale hydratée. Au moment de la constitution du frustule, le

silicalemme, identique aux autres constituants du système membranaire, apparaît sous le plasmalemme et intervient à tous les endroits où se fera un dépôt de silice. L'acide orthosilicique, une fois extrait du milieu, est concentré dans des vésicules intracytoplasmiques de dépôt qui fusionnent avec le silicalemme, au sein duquel la silice est polymérisée avant d'être transportée à la surface de la cellule. La silice est déposée selon un réseau cristallin dont l'organisation est génétiquement contrôlée et variable pour chaque espèce (Sullivan et Volcani, 1981). La paroi siliceuse est considérablement enrichie en acides aminés hydroxylés (sérine, thréonine, glycine), qui constituent la matrice protéinique du silicalemme (Hecky et al., 1973) (Figure I.5). Les groupes hydroxyles peuvent fournir des sites de condensation des molécules de Si, dont l'orientation pourrait favoriser l'accumulation successive de la matrice de Si hydratée. Le frustule est également recouvert d'une couche de polysaccharides, qui semble avoir moins d'importance dans le processus de dépôt de la silice, mais qui forme un revêtement organique protégeant le frustule de la dissolution. Les mécanismes de transport intracellulaire du silicium chez les diatomées restent cependant peu étudiés, et l'ensemble des processus de contrôle du dépôt de Si sont encore mal connus (Martin-Jézéquel et al., 2000).

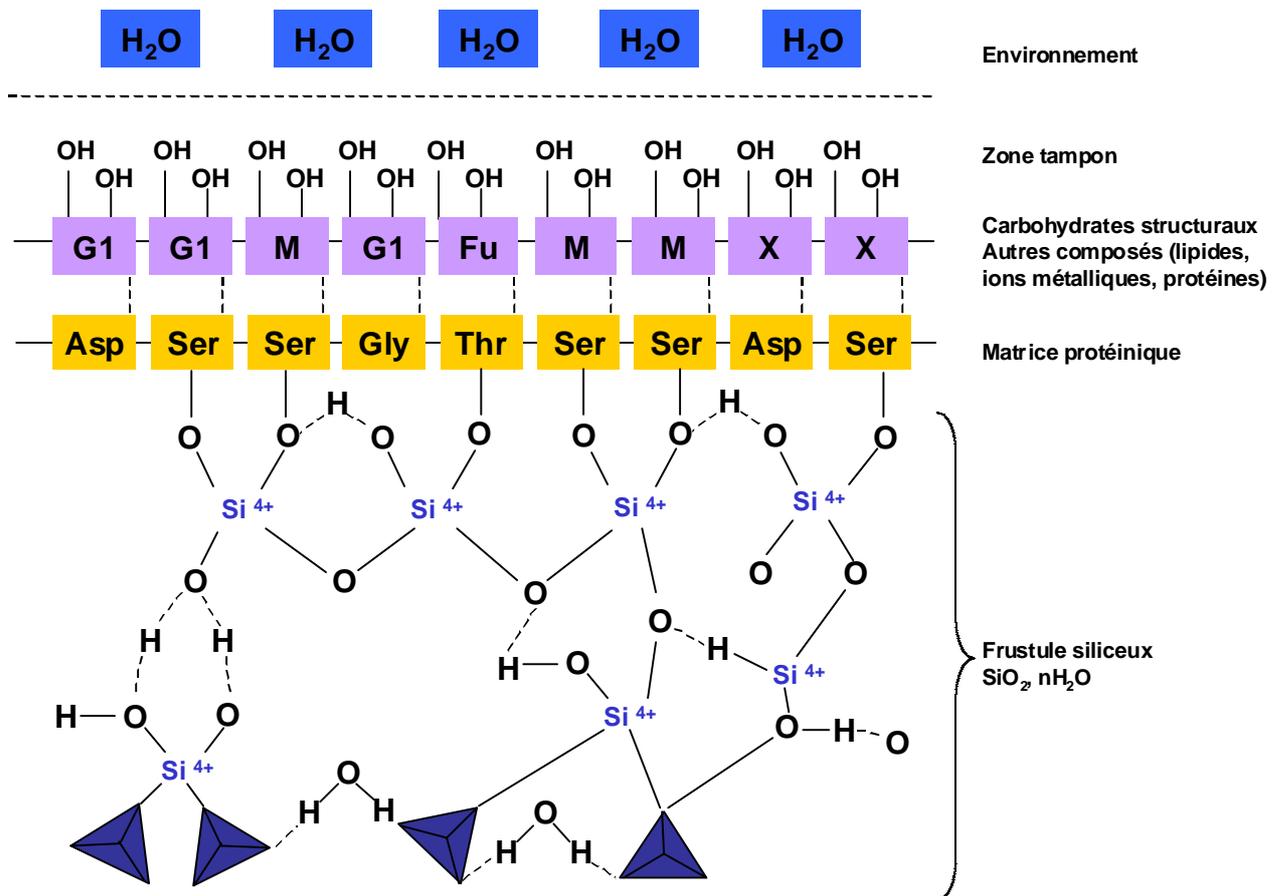


Figure I.5: Organisation du frustule des diatomées. D'après Hecky et al., (1973).

L'absorption puis le dépôt de Si au sein de la cellule sont des mécanismes requérant moins d'énergie que l'élaboration d'une paroi cellulaire organique (Raven, 1983) et confèreraient ainsi un avantage compétitif aux diatomées. L'existence d'un frustule permettrait aux diatomées d'absorber

plus rapidement les sels nutritifs, en fournissant une structure de maintien pour les vacuoles de stockage, mais permettrait également de réduire leur taux de mortalité, en rendant le broutage plus difficile pour les prédateurs des diatomées (Smetacek, 1999).

Chez les diatomées, le besoin en Si dissous ne semble se limiter à la seule élaboration du frustule mais intervient également directement dans le métabolisme cellulaire. L'absence d'acide orthosilicique dans le milieu de culture entraîne par exemple une diminution des taux de synthèse d'ADN, de protéines, de carbohydrates, de pigments (Chl *a* et fucoxanthine), une plus faible fixation de CO₂ ainsi qu'une plus faible absorption d'N et de P (Werner 1977; Darley et Volcani, 1969; Sullivan et Volcani, 1973a, 1973b) ainsi que bien entendu, un arrêt des processus de silicification.

Par ailleurs, il a été démontré que le frustule siliceux des diatomées pouvait jouer un rôle tampon efficace, en fournissant les protons nécessaires à la conversion enzymatique du bicarbonate en CO₂, une étape importante dans l'acquisition de C inorganique par la cellule (Milligan, 2002).

1.2.2.2. L'absorption d'acide orthosilicique

L'absorption de Si au travers du plasmalemme est un processus actif enzymatique, impliquant des transporteurs membranaires (Paasche, 1973; Azam et al., 1974) permettant l'absorption de silicium dissous dans un milieu externe très dilué, puisque le gradient de concentration entre le milieu interne et externe à la cellule varie d'un facteur 30 à 250 (Sullivan, 1986; Blank et al., 1986). L'absorption de silicium dissous obéit à une cinétique de type Michaelis-Menten (Paasche, 1980), où le taux d'absorption (V) et le taux de croissance (μ) sont fonction de la concentration en Si(OH)₄ :

$$V = \frac{V_{\max} [\text{Si(OH)}_4]}{K_S + [\text{Si(OH)}_4]} \quad (1)$$

$$\mu = \frac{\mu_{\max} [\text{Si(OH)}_4]}{K_\mu + [\text{Si(OH)}_4]} \quad (2)$$

V_{\max} et μ_{\max} représentent les taux d'absorption et de croissance potentiels maximums aux concentrations infinies, et K_S et K_μ sont les constantes de demi-saturation, c'est-à-dire les valeurs de concentrations de Si(OH)₄ qui limitent les V_{\max} et les μ_{\max} à la moitié de leur valeur (Figure I.6).

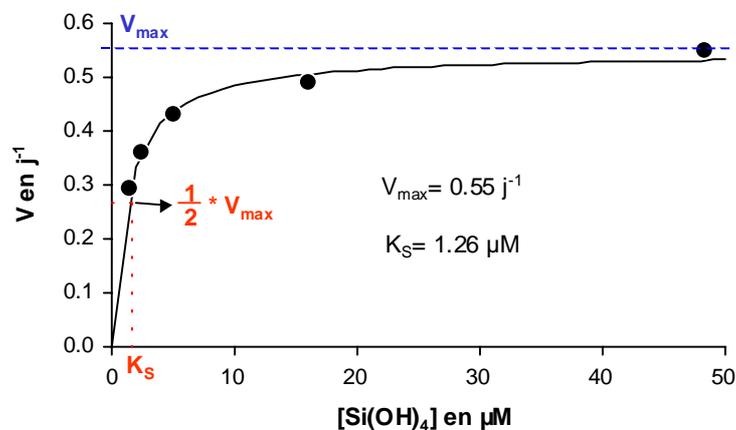


Figure I.6: Relation entre la concentration en substrat (Si(OH)_4) et la vitesse d'absorption. Les données sont ajustées à une courbe michaelienne en utilisant la méthode de Wilkinson (1961).

Le taux d'absorption et le taux de croissance sont régulés par des processus différents et n'ont ainsi pas la même sensibilité par rapport à la concentration en acide orthosilicique. Les valeurs de K_S données pour les diatomées des milieux tropicaux et tempérés varient entre 0.4 et 5.0 μM (Nelson et Tréguer, 1992) tandis que les valeurs de K_U sont largement inférieures et comprises entre 0.04 et 1.00 μM . Cette différence est due à la capacité de certaines espèces de diatomées de réduire l'épaisseur de leur frustule en cas de limitation par l'acide orthosilicique, leur permettant de maintenir un taux de croissance proche du taux optimal jusqu'à épuisement du milieu (Paasche, 1973; Brzezinski et al., 1990).

1.2.2.3. Rôle du cycle cellulaire dans la silicification

La formation du frustule est très rapide, de 1 à 3 heures (Eppley et al., 1967), mais n'intervient pas de façon continue. L'absorption et le dépôt de Si sont réalisés au cours de certaines phases spécifiques du cycle cellulaire (Figure I.7). L'absorption a lieu juste avant la mitose, qui précède la division cellulaire pendant laquelle sont formées les deux nouvelles valves de la cellule fille. Cependant, toutes les parties siliceuses (cingulum, soies) ne sont pas déposées simultanément et la synchronisation en fonction du cycle cellulaire peut varier d'une espèce à l'autre (Pickett-Heaps, 1990). Ce couplage étroit entre l'absorption de Si et le cycle cellulaire est du en partie à l'incapacité des diatomées à stocker de l'acide orthosilicique à l'intérieur de la cellule sur une durée suffisamment longue (Brzezinski, 1992).

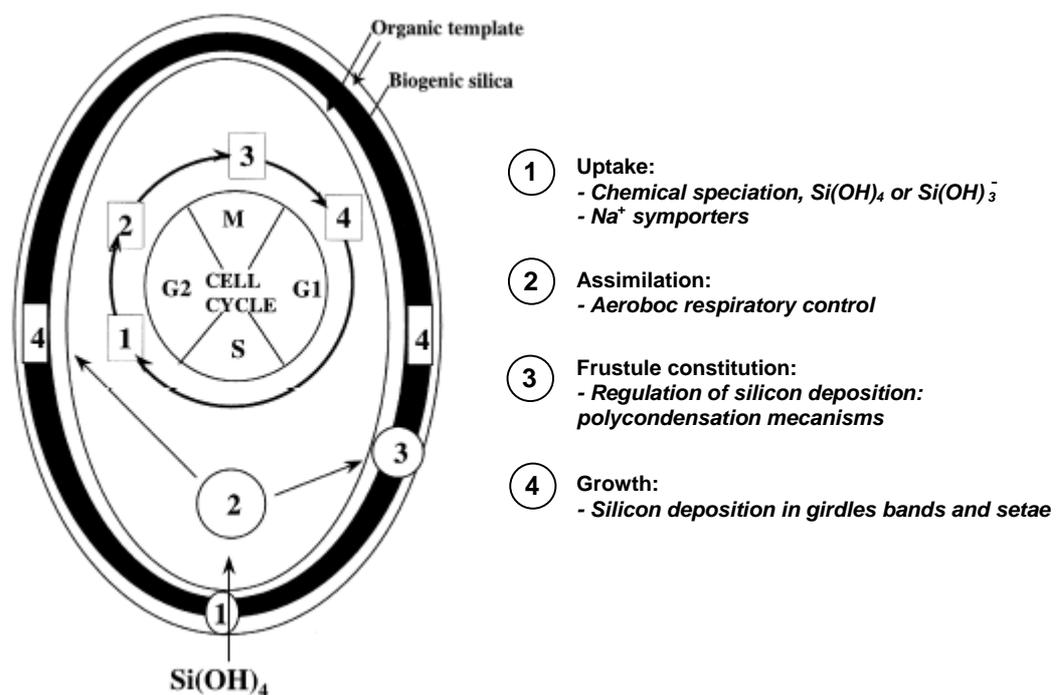


Figure I.7: Vue schématique d'une diatomée et de la séquence observée lors du processus de silicification en relation avec le cycle cellulaire. G1 et G2: phase de latence, S: réplication de l'ADN, M: mitose. Dans Ragueneau et al., (2000).

La synchronisation entre l'absorption de Si et le cycle cellulaire n'entraîne cependant pas forcément une dépendance vis à vis du cycle diurne, car la division cellulaire intervient à différentes périodes du jour et de la nuit selon les espèces. L'absorption de Si ne dépend pas non plus de la

photosynthèse, malgré la fréquente similarité des profils de production de Si et de C dans la colonne d'eau. En réalité, si l'absorption de Si n'est pas directement liée à l'énergie lumineuse, elle nécessite que la cellule soit en phase de croissance active. La prise de Si peut ainsi se poursuivre pour une courte période jusqu'à 1.5 à 2 fois la profondeur d'arrêt de la photosynthèse (Nelson et al., 1981, Nelson et al., 1991) et pendant la période nocturne (Nelson et al., 1981; Brzezinski et Nelson, 1989; Nelson et Brzezinski, 1997; Brzezinski et al., 1998). De la même façon, les processus d'absorption et de silicification apparaissent également découplés. En effet, si l'absorption de Si est une étape nécessaire à l'élaboration du frustule ainsi qu'à certaines voies métaboliques, le processus de dépôt de Si est lui obligatoire à la division cellulaire et à la croissance des diatomées (Ragueneau et al., 2000).

1.2.3. Cycle biogéochimique du silicium en milieu marin

1.2.3.1. Quelques définitions

Le silicium existe sous de nombreuses formes, dont les principales étudiées au cours de cette thèse sont définies ci-dessous:

➤ la silice biogénique particulaire (**BSi – Biogenic Silica**) est la forme cristalline hydratée $\text{SiO}_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ polymérisée par les diatomées pendant l'élaboration du frustule.

➤ **l'acide orthosilicique**. Il existe plusieurs formes de silicium dissous, dont l'abondance dépend du pH: $\text{Si}(\text{OH})_4$, $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$, $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$, $\text{SiO}_3(\text{OH})^{3-}$ et SiO_4^{4-} (Sjöberg et al., 1981). Dans les eaux naturelles, où le pH est inférieur à 9, le silicium dissous existe de façon prépondérante (97 %) sous sa forme indissociée $\text{Si}(\text{OH})_4$ qui est la forme préférentiellement assimilée par les diatomées (Del Amo et Brzezinski, 1999). L'acide orthosilicique a souvent été amalgamé au terme «silicates», qui peut cependant prêter à confusion avec la terminologie employée en géologie désignant des phases solides et complexes du Si.

➤ la silice lithogénique (**LSi – Lithogenic Silica**) englobe l'ensemble des minéraux silicatés, les plus abondants étant les aluminosilicates (argiles, montmorillonite, kaolinite, smectite...) ainsi que des formes cristallines pures comme le quartz.

1.2.3.2. Sources et puits de Si dans le milieu marin

Un bilan du cycle du silicium a été établi par Tréguer et al., 1995. La principale source de Si (90 %) dans les océans est apportée sous forme dissoute par les fleuves (Figure I.8) et provient de façon ultime de l'érosion des roches silicatées. La concentration moyenne des fleuves à l'échelle mondiale atteint 150 μM (Tréguer et al., 1995) et la quantité de silicium dissous représente 9 % de la salinité totale des eaux fluviales (Wollast et Mackenzie, 1983). Une partie du flux de Si dissous apporté par les fleuves n'atteint pas le milieu marin du fait de l'absorption biologique par les diatomées en milieu estuarien. Le flux de silice biogénique vers les sédiments excède la reminéralisation benthique et résulte en une séquestration nette de Si, représentant près de 10 % des apports fluviaux. Les sources secondaires de Si vers le milieu océanique proviennent des apports hydrothermaux, de l'érosion des basaltes du plancher océanique ainsi que du flux diffusif à l'interface eau-sédiment. Les

océans reçoivent également un apport de minéraux silicatés par le biais des poussières éoliennes, qui entraînent un dépôt de particules dont une petite fraction, estimée à près de 5 % (Tréguer et al., 1995; Wollast et Chou, 1985), est solubilisée dans la couche de surface. Une fois dans le milieu marin, le Si dissous interagit avec la biosphère par l'intermédiaire de l'absorption biologique par les diatomées. Ce flux est défini en biogéochimie comme le terme de production de Si. Une fois polymérisée sous forme de silice biogénique ou d'opale au sein des diatomées, la silice particulaire est en grande partie reminéralisée dans la couche de surface et est à nouveau disponible sous forme dissoute pour les diatomées.

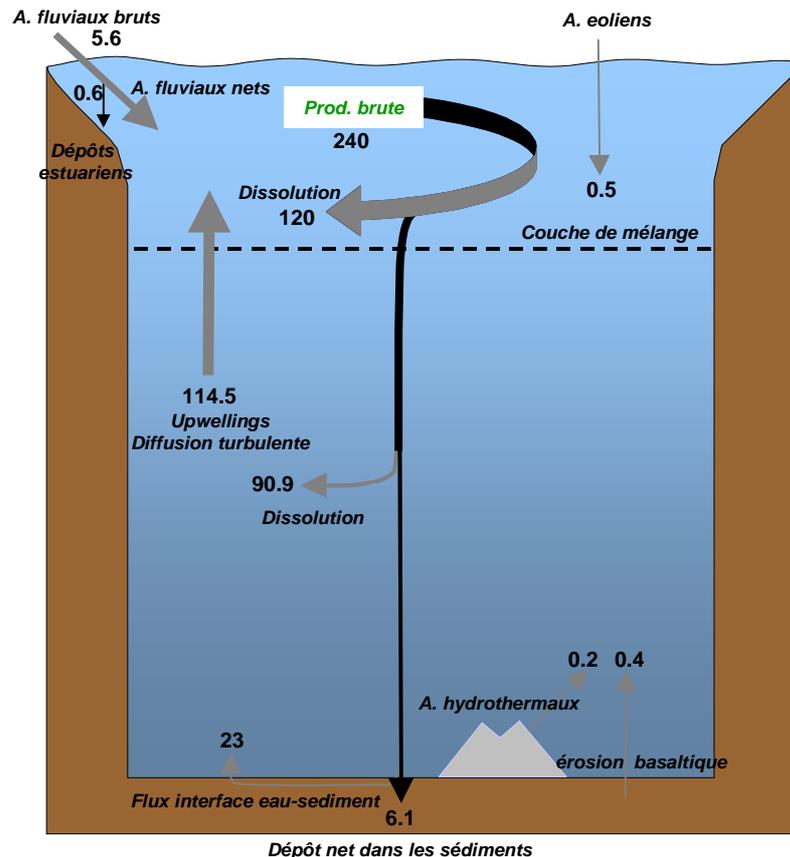


Figure I.8: Bilan global du silicium dans l'océan à l'état stable. Les flèches grises représentent les flux de Si dissous, les flèches noires les flux de silice biogénique particulaire, exprimés teramoles de Si ($Tmol = 10^{12} mol$). (A.= Apports). D'après Tréguer et al., 1995.

Une fraction échappe à la dissolution et est exportée vers le compartiment profond selon deux mécanismes: la sédimentation passive des cellules scénécées, fonction de la vitesse de chute des particules et des processus d'agrégation, et l'exportation par le biais des pelotes fécales des brouteurs. Seule une mince fraction, estimée à 3 % en moyenne à l'échelle mondiale, atteint les sédiments marins pour y être enfouie, constituant le terme de perte du bilan. Au cours de la sédimentation des particules au sein du réservoir profond, une partie de la silice biogénique est à nouveau reminéralisée et vient augmenter la concentration en Si dissous des eaux profondes. La couche de surface est quant à elle réapprovisionnée en Si dissous dans les zones d'upwellings et par diffusion turbulente à la base de la couche de mélange. Le temps de résidence global du Si dans le milieu marin (quantité de Si dissous/apports) est estimé à 15 000 ans tandis qu'à l'échelle biologique

(quantité de Si dissous/production), le temps de résidence est abaissé à 400 ans. Ainsi, le Si est recyclé en moyenne 39 fois dans le compartiment biologique (production \leftarrow \rightarrow dissolution) avant d'être perdu pour le système et séquestré dans les sédiments.

Le cycle du silicium peut donc raisonnablement être considéré comme étant à l'état stable, les termes de perte (6.0 ± 1.8 Tmol Si) étant globalement équivalents aux termes de source (7.1 ± 1.8 Tmol Si), aux écart-types près. La contribution des fleuves en tant que source de Si particulaire pourrait cependant s'avérer sous-estimée. D'après Conley (1997), la source de Si provenant des fleuves doit également prendre en compte la forme particulaire, représentée par la biomasse des diatomées d'eau douce, ignorée dans le bilan précédent. Sur la base de mesures directes de silice biogénique, Conley (1997) estime la concentration moyenne des fleuves en BSi à $28 \mu\text{mol L}^{-1}$, ce qui représente une contribution de 16 % aux apports globaux des fleuves en Si. En période hivernale, la contribution de la BSi à la quantité de silice totale des fleuves avoisine les 10-20 % et peut atteindre jusqu'à 50-70 % en période productive. L'apport global des fleuves sous forme de BSi est ainsi estimé à 1.05 ± 0.2 Tmol Si, ce qui amènerait à modifier partiellement le bilan de Tréguer et al. (1995).

1.2.3.3. Cycle du silicium au sein du compartiment biologique

Les différents compartiments du cycle biogéochimique du silicium en milieu marin sont schématisés ci-dessous (Figure I.9). La distribution des diatomées est contrôlée par la disponibilité en macronutriments (N, P, Si), en éléments traces comme le fer (Fe) ainsi que par le rayonnement solaire. Comme nous l'avons vu précédemment, l'absorption de Si dissous n'est pas directement contrôlée par la lumière, mais dépend de l'état physiologique de la cellule par le biais du taux de croissance. Il faut cependant distinguer les éléments nutritifs limitants le *taux de production* de ceux qui limitent l'accumulation de la *biomasse*. Ce dernier cas concerne les éléments susceptibles d'être complètement épuisés du milieu, empêchant ainsi toute nouvelle production de matière organique. Les éléments pouvant limiter la biomasse sont les nitrates et les phosphates pour l'ensemble du compartiment phytoplanctonique et l'acide orthosilicique pour les diatomées. La limitation du taux de production primaire intervient quand le taux d'approvisionnement d'un ou plusieurs éléments devient trop faible par rapport aux besoins métaboliques. Ce peut être le cas de tous les macronutriments (N, P, Si) mais aussi des éléments traces comme le fer. Principaux organismes responsables de la production nouvelle, les diatomées présentent un avantage compétitif dans les habitats bénéficiant d'apports constants de sels nutritifs «nouveaux». Dans un second temps, une fois la matière organique constituée, le broutage par les prédateurs, la sédimentation passive, l'advection naturelle ou la dissolution sont autant de facteurs de contrôle de la biomasse. Ces processus sont souvent regroupés sous le terme «*top-down control*» en opposition au «*bottom-up control*» exercé par la disponibilité des sels nutritifs et de la lumière. Les diatomées peuvent également être reminéralisées dans la couche de surface sous l'action conjuguée des températures élevées et de l'attaque bactérienne qui contribue à «décaper» le frustule de sa couche externe de polysaccharides, le rendant plus vulnérable à la dissolution (Biddle et Azam, 2001). Dans certains systèmes océaniques, on peut donc envisager une production basée sur du Si régénéré. Ces processus de dissolution se poursuivent au cours de la chute des particules, mais le transfert rapide vers le fond des diatomées

par le biais des pelotes fécales, dont la taille entraîne une vitesse de chute plus rapide, permet d'en limiter les conséquences. Une petite fraction de la silice biogénique (BSi) ainsi exportée vers le fond est soit enfouie dans les sédiments soit reminéralisée dans les eaux interstitielles pour réalimenter le stock profond de Si dissous.

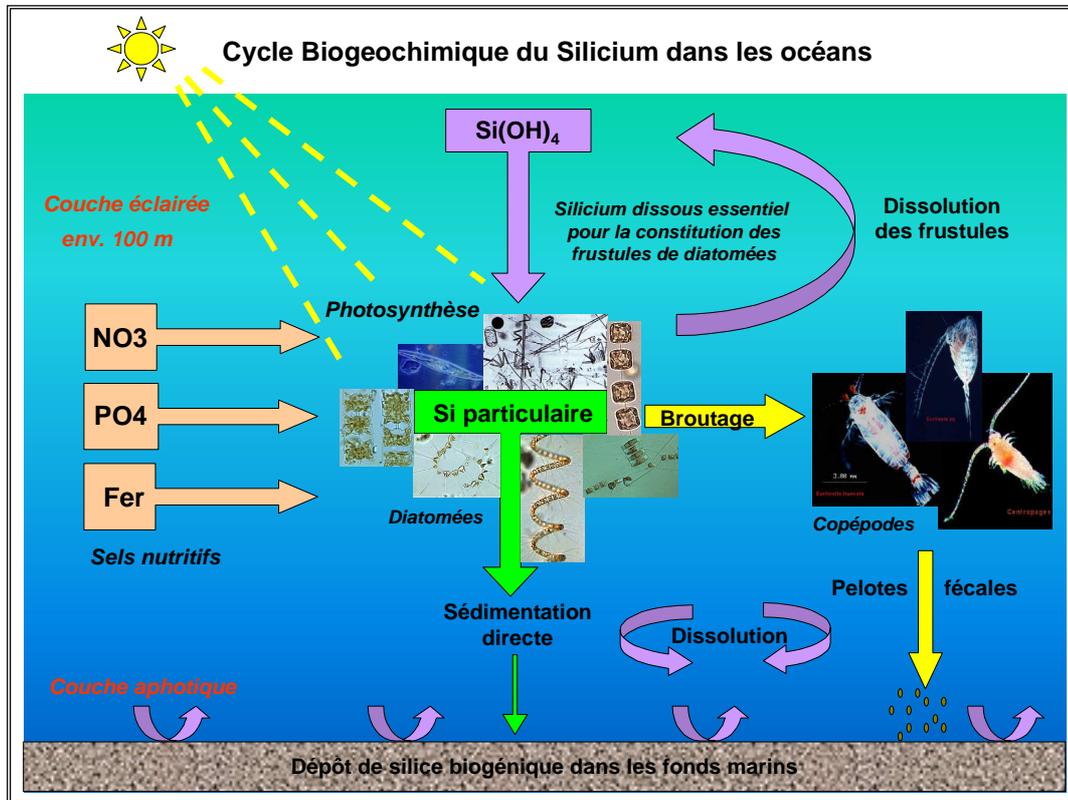


Figure I.9: Schéma du cycle biogéochimique du silicium en milieu marin. L'étude du cycle du silicium s'attache à quantifier les différents termes de stocks (biomasse siliceuse, sels nutritifs) et de flux (production, exportation, dissolution) et à caractériser les processus de contrôle de ces différents termes (disponibilité en sels nutritifs, en lumière, impact du broutage et de la sédimentation).

Notre compréhension du cycle biogéochimique du Si accuse un net retard par rapport au cycle du carbone ou de l'azote, en partie en raison des difficultés techniques rencontrées dans la mesure de la production et de la dissolution de la silice biogénique (Nelson et Goering, 1977; Brzezinski et Phillips, 1997). Les précédents bilans de production de silice ont été estimés à partir des données de production primaire, à l'aide d'un rapport Si/C moyen établi pour les diatomées (Nelson et al., 1995). Les mesures directes des taux de production de Si restent trop insuffisantes pour établir des bilans. En 2000, le nombre de profils de production de Si publiés étaient de 350, répartis dans moins de 40 régions géographiques, en regard des milliers de profils de production primaire disponibles sur l'ensemble du globe (Ragueneau et al., 2000). Jusqu'au début des années 1990, les mesures de production de Si étaient réalisées grâce aux isotopes stables du Si naturel (le ^{29}Si et le ^{30}Si) détectés en spectrométrie de masse (Nelson et Goering, 1977), mais cette méthode s'avérait longue et fastidieuse. L'introduction par Tréguer et al. en 1991 de l'utilisation de l'isotope radioactif ^{32}Si pour les mesures de production de Si a représenté une avancée considérable dans ce domaine. Cet isotope, émetteur β^- d'une demi-vie de 134 ans, est caractérisé par une très forte activité spécifique, ce qui permet d'obtenir un signal détectable lors de l'inoculation de très faibles quantités

dans les échantillons (représentant généralement moins de 1 % de la concentration ambiante en Si dissous), ce qui n'était pas possible dans le cas de l'utilisation des isotopes stables. L'utilisation de cet isotope représente ainsi un avantage non négligeable pour l'étude des milieux oligotrophes, où le plus faible enrichissement possible est nécessaire afin de ne pas biaiser les mesures. Cette technique se démarque également par sa simplicité d'emploi sur le terrain (inoculation, incubation, filtration) ainsi qu'au laboratoire, où la radioactivité est mesurée dans un délai de 3 à 4 mois après usage par comptage Cerenkov du ^{32}P , produit de dégradation du ^{32}Si (Tréguer et al., 1991; Leynaert, 1993), ou par comptage en scintillation liquide (Leynaert et al., 1996; Brzezinski et Phillips, 1997). Les mesures de production de Si peuvent désormais être acquises suivant la même résolution spatiale et temporelle que les mesures de production primaire (Ragueneau et al., 2000). Les deux principaux inconvénients de cette méthode restent le coût encore très élevé du ^{32}Si , ainsi que le maintien parfois aléatoire de sa production par le seul Laboratoire de Los Alamos aux USA. Il est à souhaiter que la généralisation de l'emploi du ^{32}Si en océanographie contribue à diminuer son coût et permette sa production de façon plus continue.

a. *Distribution spatiale des diatomées*

Les diatomées dominent généralement l'assemblage phytoplanctonique au niveau des singularités hydrologiques, qui tendent à favoriser l'existence des grandes cellules phytoplanctoniques (Margalef, 1978; Legendre et Le Fèvre, 1989). De part leur rapport surface/volume (S/V) élevé, les petites cellules pico- et nanoplanctoniques sont aptes à survivre en milieu très oligotrophe, tandis que les cellules microphytoplanctoniques, pour lesquelles le rapport S/V est plus faible, nécessitent un milieu plus riche en sels nutritifs pour se développer. Les diatomées sont ainsi fréquemment dominantes en période printanière, à l'issue du mélange hivernal (Hulburt, 1990), dans les upwellings côtiers (Nelson et Goering, 1978; Rojas de Mendiola, 1981; Nelson et al., 1981; Brzezinski et Phillips, 1997), dans les panaches de dilution des fleuves (Nelson et Dortch, 1996; Ragueneau et al., 2002b), dans les systèmes macro-tidaux côtiers (Ragueneau et al., 1994, 1996b; Del Amo et al., 1997a, 1997b), en zone de retrait des glaces (Wilson et al., 1986; Tréguer et al., 1991), lors de blooms transitoires en milieu ouvert et faisant suite à un coup de vent (Marra et al., 1990), dans des zones tourbillonnaires (Nelson et al., 1989; Brzezinski et al., 1998), lors d'épisodes de dépôt de poussières atmosphériques (Young et al., 1991) ou bien encore le long d'ondes d'instabilité tropicales (Yoder et al., 1994).

Les diatomées sont également capables de se développer en dehors de ces ergoclines. Certaines espèces (principalement *Rhizosolenia* spp. et *Thalassiothrix* spp.) peuvent engendrer des taux de production substantiels en profondeur, en période stratifiée (Kemp et al., 2000), en raison de leur bonne adaptation aux faibles conditions d'éclairement (Goldman, 1993) et de leur capacité à réguler leur flottaison en formant des agrégats qui peuvent migrer entre la surface et la nutricline (Villareal et al., 1996, 1999). Ces formations sont à l'origine de flux d'exportation de matière organique particulièrement intenses (Kemp et al., 2000).

Les taux de production de Si mesurés dans les milieux oligotrophes comme les grandes gyres océaniques de l'Atlantique (mer des Sargasses) et du Pacifique sont en revanche parmi les plus faibles jamais mesurés (tableau comparatif dans Ragueneau et al., 2000). Mais d'après certains auteurs, ces faibles productions sont compensées par la surface représentée par ces vastes étendues océaniques, qui ramène les gyres oligotrophes à une position non négligeable dans les bilans globaux de production de Si (9 à 40 %, Brzezinski et Nelson, 1995; Brzezinski et Kosman, 1996; Brzezinski et al., 1998).

b. Rôle de l'acide orthosilicique dans la production nouvelle et la distribution des diatomées

La limitation par la disponibilité en Si a longtemps été sous-estimée par rapport à l'N ou au P et n'est reconnu comme un facteur de contrôle de la production nouvelle et exportée que depuis le milieu des années 1990 (Sieracki et al., 1993; Dugdale et al., 1995; Dugdale et Wilkerson, 1998). Depuis la dernière décennie, de nombreux auteurs ont montré que les concentrations ambiantes en Si(OH)_4 pouvaient s'avérer limitantes pour la croissance des diatomées, même lorsque le milieu n'apparaît pas épuisé, comme l'indiquent les fortes valeurs de K_S habituellement mesurées (0.4-5 μM). Le silicium dissous tend à diminuer plus rapidement dans la couche de surface que les autres éléments nutritifs. Selon le modèle de la «pompe à silicates» de Dugdale et al. (1995), l'acide orthosilicique est consommé par les diatomées puis rapidement exporté hors de la couche euphotique sous forme de BSi ou par le biais des pelotes fécales, mais n'est que faiblement retenu dans la couche de surface. L'azote est épuisé beaucoup moins rapidement, en raison des processus de régénération de l'azote en ammonium (NH_4^+) par la boucle microbienne et l'excrétion zooplanctonique, entraînant le système vers une limitation par l'acide orthosilicique. Dans le Pacifique Equatorial, les modèles indiquent que l'acide orthosilicique plutôt que l'N ou le fer serait le premier élément limitant la production des diatomées ainsi que la production exportée (Dugdale et al., 1995; Dugdale et Wilkerson, 1998). Cette zone est relativement enrichie en nitrates par rapport au Si dissous et a été caractérisée comme une zone HNLCLSi (High Nitrate Low Chlorophyll Low Silicate). La distribution de surface de l'acide orthosilicique (Figure I.10a) indique en effet de faibles concentrations en acide orthosilicique ($<1 \mu\text{M}$) sur de vastes étendues océaniques, notamment au niveau du Pacifique Equatorial. La faible disponibilité en Si dissous est également visible au niveau des grands upwellings, où la perte en Si s'effectue au cours de l'advection des eaux vers le large au fur et à mesure de l'éloignement de la source de sels nutritifs. Les différences observées entre les grands océans, comme le Pacifique, où les concentrations sont généralement plus élevées que dans l'Atlantique, sont imputées à la circulation générale des masses d'eaux le long du «conveyor belt», selon le modèle de Broecker (1991). En effet, suivant le modèle de la «pompe à silicates», la silice biogénique est moins rapidement reminéralisée dans la colonne d'eau que l'N ou le P organique, ce qui entraîne une accumulation d'acide orthosilicique en profondeur le long du circuit général des masses d'eaux. En conséquence les eaux profondes du Pacifique présentent des rapports Si:N et Si:P plus élevés que les eaux de l'Atlantique, pouvant favoriser le développement des diatomées et induire un rapport opale/carbonates plus élevé (Ragueneau et al., 2000).

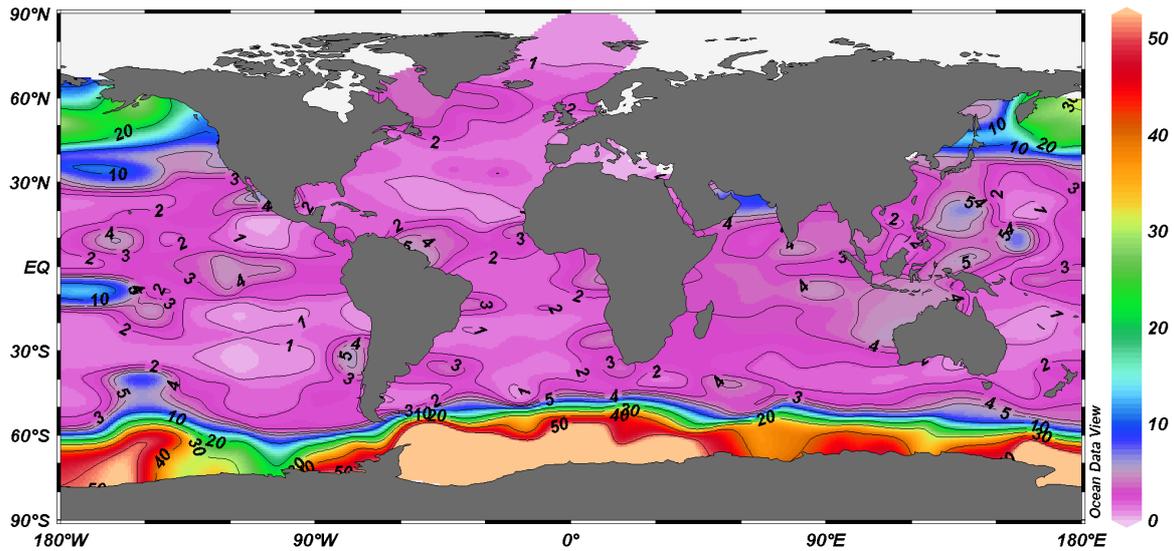


Figure 1.10a: Concentrations en acide orthosilicique en μM des eaux de surface. Données WOCE (moyennes annuelles). Carte établie avec Ocean Data View, R.Schlitzer (<http://www.awi-bremerhaven.de/GEO/ODV/>).

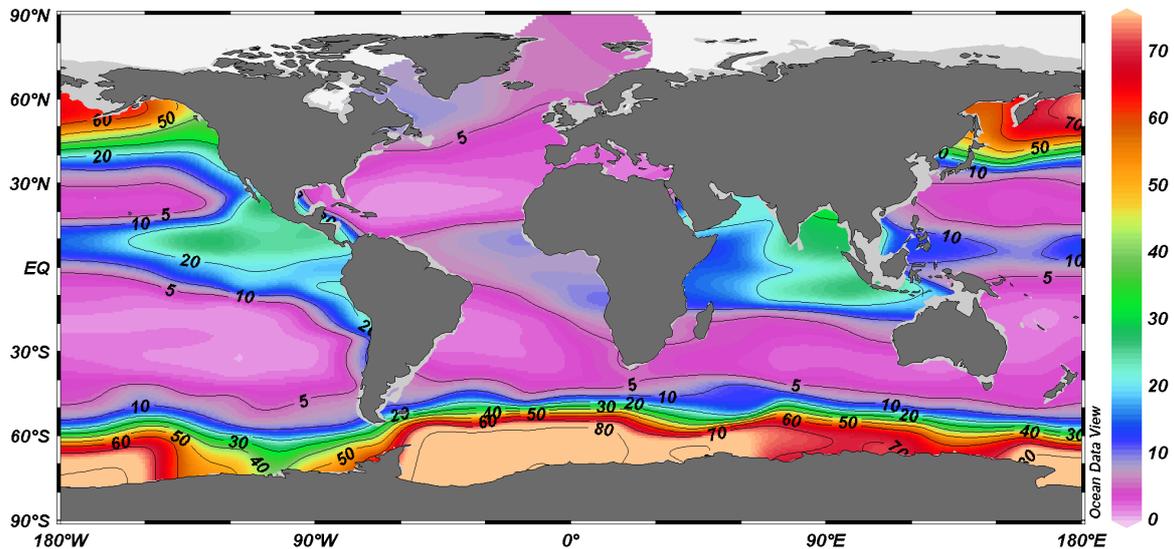


Figure 1.10b: Concentrations en acide orthosilicique en μM à 150 m. Données WOCE (moyennes annuelles). Carte établie avec Ocean Data View, R.Schlitzer (<http://www.awi-bremerhaven.de/GEO/ODV/>).

Les mesures de flux d'exportation indiquent en effet une relation positive linéaire entre le rapport des éléments nutritifs Si:N à 150 m et le rapport d'exportation opale/carbonates (Figure I.11). Au-delà d'une valeur seuil de Si:N de 2, le rapport $\text{SiO}_2/\text{CaCO}_3$ augmente exponentiellement, avec les plus fortes valeurs pour le Pacifique Nord et l'Océan Austral.

Les processus de dissolution de la BSi dans la colonne d'eau sont encore mal connus, mais des mesures réalisées dans divers systèmes océaniques ont montré que la régénération de Si dans la couche de surface pouvait être un processus critique dans le réapprovisionnement en Si (Brzezinski et Nelson, 1989, 1995; Nelson et al., 1995, 1996). Dans l'upwelling de Monterey Bay, Brzezinski et Phillips, (1997) ont montré que même de faibles taux de dissolution étaient susceptibles d'entraîner une transition de la limitation par le Si vers une limitation par l'N de la production des diatomées.

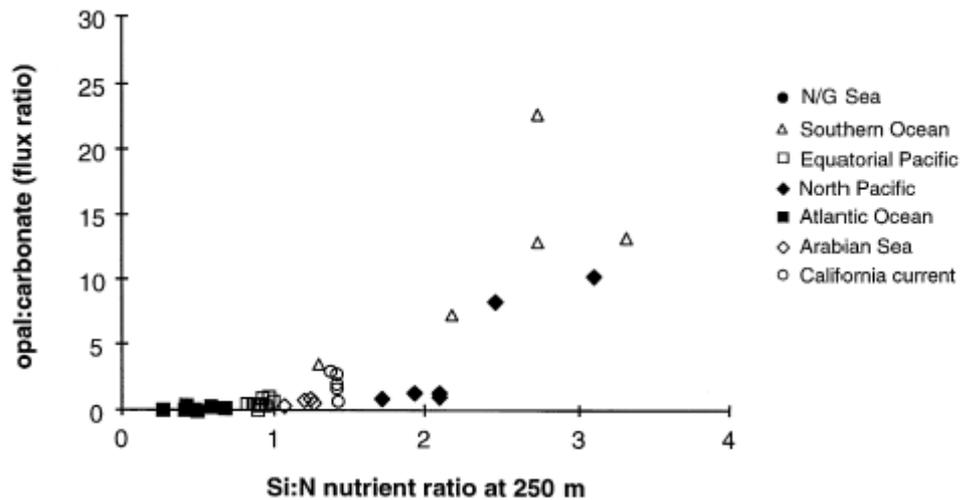


Figure 1.11: Augmentation du rapport d'exportation $\text{SiO}_2/\text{CaCO}_3$ (opale/carbonates) en fonction du rapport Si:N des masses d'eaux à 250 m. Dans Ragueneau et al., 2000.

Un raisonnement similaire peut être appliqué pour les zones HNLC (Pacifique Equatorial, mer de Ross), qui pourraient osciller entre une limitation par le fer ou par le silicium (Biddle et Azam, 2001) en fonction des vitesses de dissolution de la BSi dans la couche de surface. Ainsi des processus de limitation alternée fer ou silicium, mais également des processus de co-limitation fer/silicium/lumière pourraient être à l'origine de l'absence de blooms de diatomées dans ces régions océaniques (Boyd et al., 1999).

c. Importance des diatomées dans la production exportée

L'ensemble des données obtenues dans le cadre du programme JGOFS (Joint Global Ocean Flux Studies), basé sur de multiples campagnes et un large déploiement de pièges à particules dans de nombreuses régions océaniques, a permis de montrer que l'essentiel de la production exportée était due à des diatomées, et ce dans des systèmes aussi différents que la mer des Sargasses, le Pacifique Equatorial ou l'Océan Austral par exemple.

Les blooms printaniers de diatomées des hautes latitudes, les blooms saisonniers et sporadiques aux basses latitudes ainsi que les blooms observés dans les upwellings et les zones côtières sont souvent terminés par un épuisement de l'azote, suivi par une agrégation et une sédimentation en masse des diatomées (Bienfang et al., 1982; Alldredge et Gotschalk, 1989; Buesseler, 1998; Smetacek, 1999). D'après Smetacek (1985), un processus aussi récurrent doit faire partie d'une stratégie de survie des diatomées, leur permettant, lorsque les conditions du milieu deviennent défavorables, de sédimenter sous la forme de spores de résistances ou de kystes. En milieu côtier, la sédimentation en masse dans des eaux à faibles temps de résidence assure un retour rapide des diatomées vers la couche de surface lors des mélanges profonds. Cette stratégie de survie revêt une grande importance pour la pompe biologique et pour l'échelon trophique secondaire, dans le sens où elle entraîne un transfert rapide de matière organique de bonne qualité vers le fond. Ce type de bloom suivi d'une sédimentation en masse est fréquemment décrit dans l'Atlantique Nord, où des amas de phytodétritus ou «*fluffs*» de diatomées ont été observés à près de 4 000 m de fond quelques

semaines après un bloom (Lampitt, 1985). Les diatomées, alourdies par leur frustules siliceux, sont également capables de produire du mucilage qui agit telle une colle biologique permettant l'agrégation des cellules et ainsi des vitesses de chute plus élevées (Passow et al., 1994). L'impact des diatomées sur l'exportation de C sous forme de carbone organique particulaire (POC) pourrait donc s'avérer disproportionné par rapport à celui d'autres groupes microphytoplanctoniques comme les dinoflagellés (Boyd et Newton, 1995). Ainsi, la taille mais aussi la structure spécifique des communautés phytoplanctoniques jouent un rôle prépondérant sur les processus de contrôle de la pompe biologique.

d. La fin du paradoxe de l'opale

L'opale est l'un des principaux constituants des sédiments marins et présente à ce titre de nombreuses potentialités d'utilisation en tant qu'indicateur ou «proxy» de la paleoproductivité océanique (Bareille et al., 1991; Mortlock et al., 1991). L'importance des dépôts d'opale, notamment au niveau de l'Océan Austral, du Pacifique Equatorial et du Pacifique Nord et des marges continentales (Figure I.12) ainsi que le rôle des diatomées dans la pompe biologique ont entraîné un vif intérêt pour ce nouveau marqueur de la production primaire. L'efficacité de préservation de l'opale entre la production et l'enfouissement est de l'ordre de 3 % (Tréguer et al., 1995), bien supérieure à celle du C organique qui est en moyenne de 0.1 % (Emerson et Hedges, 1988). La répartition des dépôts d'opale dans les sédiments mondiaux semble intimement liée à la disponibilité en acide orthosilicique. Les plus fortes concentrations en Si(OH)_4 sont en effet observées dans l'Océan Austral (Figure I.12), où l'accumulation d'opale est la plus élevée. Par ailleurs, les dépôts plus importants enregistrés au niveau de l'upwelling équatorial du Pacifique comparé à celui de l'Atlantique sont expliqués par une disponibilité plus importante en Si(OH)_4 des eaux profondes du Pacifique en raison de l'augmentation de la teneur en acide orthosilicique le long du «*conveyor belt*» (Ragueneau et al., 2000). Les concentrations sont en effet de l'ordre de 20 à 30 μM à 250 m au niveau de l'upwelling du Pacifique Equatorial, tandis qu'elles restent inférieures à 10 μM au niveau de l'upwelling des côtes africaines (Figure I.10b) (Codispoti, 1983; Dugdale, 1983). Jusqu'à il y a deux ans seulement, les dépôts de silice biogénique autour du continent Antarctique, plus connus sous le nom de ceinture d'opale («*opal belt*»), étaient estimés à près des deux-tiers de l'accumulation mondiale (DeMaster, 1981). Ces dépôts très importants localisés au sud du Front Polaire et atteignant parfois jusqu'à 90 % du sédiment en poids sec, devaient nécessairement impliquer dans cette région des taux de production de Si particulièrement élevés ou bien une excellente efficacité de préservation de l'opale, distincte de celle des autres régions océaniques. Les premières mesures directes de production dans la zone circumpolaire Antarctique avaient cependant révélé de très faibles productions de Si, de l'ordre de 2 à 4 % du bilan mondial (Martin et al., 1987; Priddle et al., 1998), en apparence contradiction avec les données des archives sédimentaires et impliquant des mécanismes de préservation particuliers à l'Océan Austral. Le paradoxe de l'opale était né, remettant sérieusement en cause l'utilisation des dépôts de SiO_2 comme proxy de la paleoproductivité. Ce concept a perduré pendant près de deux décennies, pour être finalement revisité par Pondaven et al. en 2000. Cet article clé dans la compréhension du fonctionnement de l'Océan Austral explique les raisons qui ont fait

émerger le paradoxe de l'opale. Dans un premier temps, les taux de production de Si ont été fortement sous-estimés, du fait de la faible couverture spatiale de l'échantillonnage et de l'importante variabilité temporelle des taux de production.

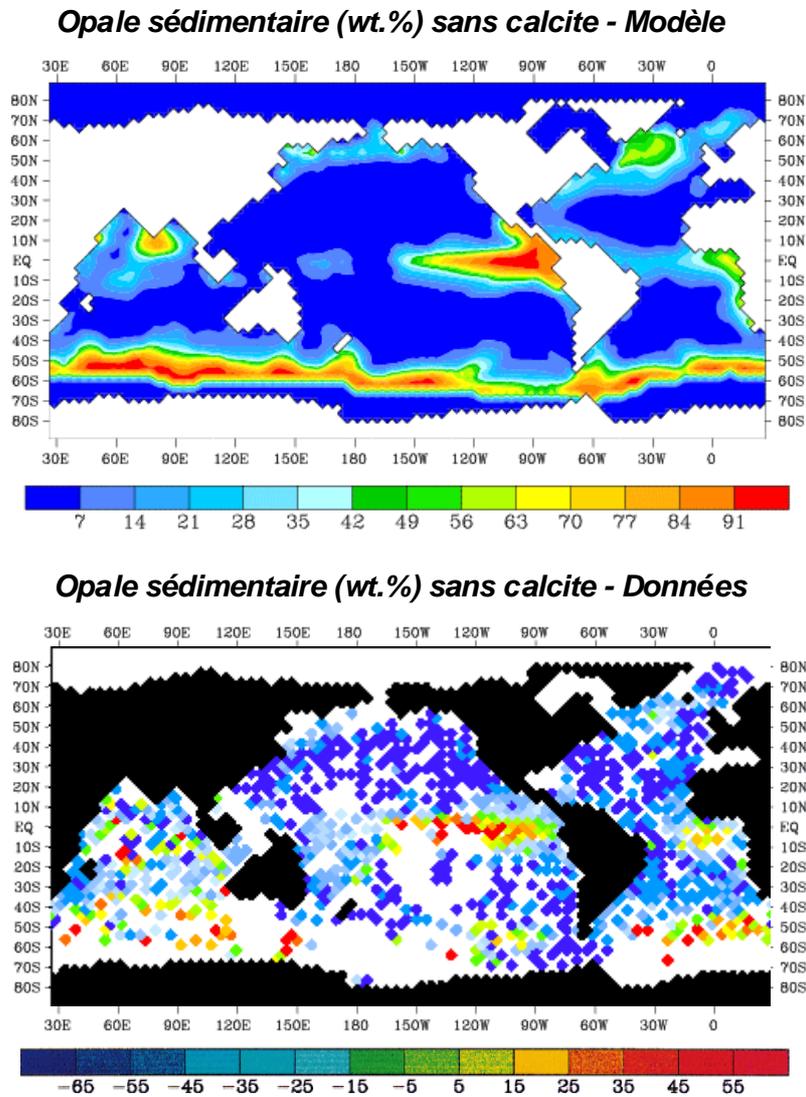


Figure I.12: Dépôts d'opale dans les sédiments, exprimés en pourcentage de poids sec (calcite exclue). Haut: sortie de modèle. Bas: données. Dans Ragueneau et al. (2000).

Par ailleurs l'accumulation d'opale sous-jacente a été largement surestimée, du fait de la concentration des sédiments dans les vallées sous-marines suite à l'écoulement des particules le long des reliefs accidentés, biaisant à la hausse le taux de préservation de l'opale dans les sédiments. L'efficacité de préservation de la silice dans les sédiments de l'Océan Austral a été réévaluée à 3-6 % (Pondaven et al., 2000a), valeur très proche de la moyenne mondiale de 2.5 % (Tréguer et al., 1995). Après révision, l'océan Austral accumulerait ainsi entre 17 et 37 % de l'opale sédimentaire globale, loin des 75 % précédemment admis. En revanche, les dépôts au niveau des marges continentales ont été révisés à la hausse et celles-ci pourraient concentrer entre 32 et 39 % de l'opale sédimentaire (Ragueneau et al., 2000), équilibrant ainsi la diminution des dépôts dans l'Océan Austral.

e. Découplage Si/C

Le paradoxe de l'opale ainsi résolu, une question reste cependant à élucider avant de pouvoir utiliser l'opale comme indicateur fiable de la paleoproductivité. Les cycles du Si et du C apparaissent en effet découplés, et ce à plusieurs niveaux:

- dans la colonne d'eau, le rapport Si/C_{org} tend à augmenter avec la profondeur, du fait du recyclage plus rapide du C organique par rapport à la silice biogénique (Nelson et al., 1996),

- les rapports Si/C au cours du cycle de production et d'exportation présentent une variabilité spatiale importante pouvant atteindre un ordre de magnitude (Ragueneau et al., 2000, 2002a).

La capacité à appréhender les processus de contrôle du rapport Si/C et de les modéliser à l'échelle des grands systèmes océaniques reste la prochaine étape cruciale nécessaire à la compréhension du cycle du C à partir des archives sédimentaires d'opale. Les rapports élémentaires Si/C pour des diatomées en phase de croissance issues de milieux tempérés et tropicaux ont été caractérisés par Brzezinski en 1985 qui donne une gamme de valeurs des rapports Si/C moyens de 0.09 pour les diatomées <20 μm à 0.13 pour les diatomées >20 μm (gamme de variations: 0.04-0.17). Les écarts à ces rapports empiriques dans le milieu naturel sont fréquents et sont dépendants de la contribution des diatomées à l'assemblage phytoplanctonique mais également de l'état de carence nutritionnelle des cellules.

La disponibilité en Si dissous exerce un contrôle prépondérant sur le rapport Si/C par le biais de deux mécanismes: en contrôlant la contribution relative des diatomées à l'assemblage phytoplanctonique d'une part, et en contrôlant le degré de silicification des diatomées d'autre part. En effet, comme expliqué précédemment, une carence en Si dissous conduit certaines espèces de diatomées à réduire l'épaisseur de leur frustule dans le but de maintenir leur taux de croissance, induisant des rapports Si/C plus faibles, ce qui facilite la dissolution du frustule après la mort des organismes et lors de leur chute au sein de la colonne d'eau. A l'inverse, les diatomées dont le taux de croissance est ralenti par des conditions défavorables du milieu présentent un épaissement du frustule, induisant des rapports Si/C plus élevés, car la cellule peut continuer à absorber du Si pendant un certain temps, même lorsque la division cellulaire est inhibée (Martin-Jézéquel et al., 2000). Il est intéressant de noter que l'impact d'une limitation par le fer du taux de croissance des diatomées conduit à l'effet opposé d'une limitation par le Si dissous en augmentant les rapports élémentaires par rapports à ceux établis par Brzezinski (1985). Dans un article de revue sur les processus de découplage Si/C, Ragueneau et al. (2002a) mettent en évidence une relation empirique caractérisant le facteur d'augmentation du rapport Si/C sur la verticale entre la production et l'exportation dans les pièges à sédiments. Ces auteurs montrent également une relation étroite entre la variabilité spatiale du rapport Si/C dans la couche de surface et la disponibilité en Si dissous, les plus faibles rapports étant observés dans l'Atlantique Nord, et les plus élevés dans le Pacifique et l'Océan Austral, confirmant le modèle de la «pompe à silicates» de Dugdale et al., (1995) ainsi que l'impact de l'enrichissement croissant des eaux profondes en $Si(OH)_4$ le long du «conveyor belt» (Ragueneau et al., 2002a).

f. La paleo hypothèse du silicium

L'anticorrélation observée dans les carottes de glace entre les teneurs en CO₂ et les poussières atmosphériques, avait conduit Martin (1990) à émettre l'hypothèse du rôle du fer dans le contrôle des transitions glaciaires/interglaciaires de CO₂ atmosphérique. En effet, le dernier maximum glaciaire coïncide avec des apports de poussières accrus, induisant une fertilisation en fer de la couche de surface. Les diatomées, plus largement affectées par les carences en fer que les autres organismes, auraient ainsi vu leur productivité augmenter, ou du moins leur contribution relative dans l'assemblage phytoplanctonique. Responsables en grande partie de la production nouvelle et de l'export de C vers le fond, les diatomées seraient ainsi à l'origine de la forte diminution des teneurs en CO₂ atmosphérique (de 40 % par rapport à la période actuelle), ayant pour effet d'accentuer la baisse des températures pendant la phase glaciaire. La limitation par le fer a été un argument majeur permettant d'expliquer la faible productivité primaire actuelle de la plus grande zone HNLC de la planète, représentée par la zone du courant circumpolaire de l'Océan Austral. Cependant, l'hypothèse du fer a été récemment remise en cause dans l'explication du dernier maximum glaciaire. En effet, après un examen plus attentif des carottes de glace, Harrison et al. (2000) ont mis en évidence un décalage de 8 000 ans entre l'augmentation massive des poussières atmosphériques et la réponse du phytoplancton entraînant la diminution du CO₂ atmosphérique. Or le temps de résidence du fer dans l'océan est extrêmement court, de l'ordre de quelques décennies, ne permettant pas d'expliquer ce décalage temporel. Harrison et al. (2000) proposent alors une alternative à l'hypothèse du fer: l'hypothèse du silicium. L'apport accru de poussières atmosphériques aurait enrichi le milieu en acide orthosilicique, puisqu'on estime à 5 % en moyenne le taux de dissolution de la silice lithogénique apportée par voie éolienne (Wollast et Chou, 1985). Or le temps de résidence de résidence du silicium dans la colonne d'eau est de 15 000 ans, ce qui est du même ordre de grandeur que les 8 000 ans qui ont été nécessaires à l'augmentation de la pompe biologique. D'après ces mêmes auteurs, la diminution de la pCO₂ atmosphérique durant la phase glaciaire n'est pas obligatoirement due à une augmentation de la productivité océanique mais peut être expliquée par une simple transition de l'assemblage phytoplanctonique vers une dominance du phytoplancton siliceux. L'augmentation d'un facteur 2 à 8 des quantités de poussières atmosphériques aurait ainsi suffi à enrichir suffisamment le milieu en Si dissous pour entraîner une augmentation de 40 % de la contribution des diatomées à l'assemblage phytoplanctonique (Archer et al., 2000; Harrison, 2000), pouvant être à l'origine de la diminution du CO₂ atmosphérique. Or les carottes de glace indiquent une augmentation moyenne des apports de poussières d'un facteur 50 par rapport à la période actuelle, ce qui semble conforter l'hypothèse du silicium. Par ailleurs, les mêmes conséquences auraient pu être obtenues grâce à une augmentation des apports en Si par les fleuves (Froelich et al., 1992), sachant qu'en période glaciaire, l'érosion des roches du manteau est accrue. Une autre alternative aux apports atmosphériques et fluviaux est proposée par Pollock en 1997, qui suggère une augmentation de la concentration en Si(OH)₄ des eaux Antarctiques de fond, lors de la fonte des glaces produisant des eaux enrichies en Si par frottement de la calotte sur le socle continental rocheux. Après redistribution des eaux profondes vers les basses et moyennes latitudes au bout de quelques milliers d'années, et parallèlement à l'augmentation de l'intensité des

vents et des upwellings côtiers, la production des diatomées aurait été stimulée, enclenchant la diminution de la $p\text{CO}_2$ et la chaîne de rétroactions conduisant à une nouvelle ère glaciaire. Les preuves d'une augmentation de l'opale dans les sédiments marins au cours du dernier maximum glaciaire restent encore à être démontrées, mais il est probable que les fluctuations de la machine climatique liées aux variations de la $p\text{CO}_2$ soient à mettre en relation avec une action combinée du fer et du silicium sur la dominance des diatomées par rapport au phytoplancton non siliceux.

I.3. Objectifs de la thèse

Le cycle du silicium apparaît donc intimement lié au cycle du carbone par le biais de nombreuses interactions, dans lesquelles les diatomées ont rôle charnière. A l'heure actuelle, la plupart des modèles globaux couplés physique/biogéochimie ne paramétrisent l'exportation de C_{org} que par le biais de relations simples entre la production de surface (estimée à partir de l'imagerie satellitale) et les flux d'exportation (basés sur les flux des trappes à sédiment en fonction de la profondeur). Si les diatomées sont responsables de la plus grande partie des flux de C vers l'océan profond, il semble nécessaire d'inclure à l'avenir le cycle du silicium dans ces modèles, de même qu'il sera nécessaire de mieux paramétriser les processus de limitation par le fer, si leur ambition est de prédire la réponse biologique des océans aux forçages naturels et anthropiques. Le manque de données et la faible couverture spatio-temporelle des régions océaniques concernant le cycle du silicium ne permettent pas encore de mener à bien cette tâche. Avant de pouvoir intégrer ces données à une échelle globale, il est d'abord nécessaire de caractériser le fonctionnement des écosystèmes à une échelle régionale, en étudiant des zones représentatives des grands systèmes clés en biogéochimie.

Le cadre général de ce travail de thèse sera ainsi de contribuer à la compréhension du cycle du silicium dans différents systèmes océaniques, étudiés au cours de 5 grandes campagnes océanographiques. Ce manuscrit s'organise dans la suite au cours de 4 grands chapitres et décrit dans un premier temps les matériels et méthodes utilisés ainsi que les sites d'études (Chapitre II). Le cycle saisonnier du silicium est abordé en Atlantique Nord (programme POMME), caractérisé par un bloom printanier intense (Chapitre III). Le chapitre IV regroupe les résultats de 3 campagnes en Méditerranée, décrivant le fonctionnement d'un site côtier situé dans le Golfe du Lion (programme SOFi), la distribution spatiale du phytoplancton siliceux le long d'un grand transect ouest-est en Méditerranée occidentale (programme PROSOPE) ainsi que le fonctionnement d'une zone frontale dans la Mer d'Alboran (programme Almofront II). Le dernier chapitre (Chapitre V) s'attache à décrire le bilan de Si dans la zone frontale de l'Océan Austral (programme ANTARES).

Les principaux objectifs de ce travail de thèse sont pour ces différentes régions océaniques:

1. de décrire le cycle biogéochimique du Si et d'appréhender les facteurs de contrôle de la croissance du phytoplancton siliceux dans des environnements nutritionnels contrastés (de milieux mésotrophes à une zone ultra-oligotrophe),
2. d'évaluer la part de la production attribuable aux diatomées dans ces différents systèmes,
3. d'étudier le cycle saisonnier et la variabilité spatiale du compartiment phytoplanctonique siliceux,
4. de décrire les processus de découplage Si/C au travers des différents compartiments du système pélagique (production, biomasse, exportation).

CHAPITRE II. SITES D'ETUDE, MATERIELS ET METHODES.

II.1. Les Sites d'Etude et les Strategies d'Echantillonnage.

II.1.1. La Méditerranée.

Une grande partie de ce travail de thèse repose sur l'exploitation de données acquises au cours de trois campagnes océanographiques réalisées en Méditerranée dans le cadre des programmes PROSOPE, SOFi et ALMOFRONT II décrits dans la suite de ce chapitre.

II.1.1.1. La campagne PROSOPE

a. Localisation géographique et circulation générale

La mer Méditerranée est une mer épicontinentale semi-fermée de 4 000 km de long, de 800 km de large et de 1 500 m de profondeur en moyenne. D'une superficie totale de près de 3 millions de km² (mer Noire comprise), la Méditerranée représente respectivement 0.7 % et 0.3 % de la surface et du volume de l'océan mondial (Béthoux et al., 1999). Exposée à un climat continental sec, les pertes par évaporation sont supérieures aux apports cumulés des précipitations et des fleuves, expliquant les salinités très élevées (jusqu'à 39.1) rencontrées dans les eaux méditerranéennes (Jacques et Tréguer, 1986). La Méditerranée se divise en deux bassins principaux de profondeur comprise entre 2 500 et 5 000 m, le bassin Algéro-Provençal et le bassin Levantin, séparés par le détroit de Sicile dont la faible profondeur contribue au découplage hydrodynamique et écologique des deux bassins (Crise et al., 1999). A l'inverse d'autres mers épicontinentales, les marges continentales sont peu développées, à l'exception du plateau Catalan, du plateau Tunisien et du Golfe du Lion, ce qui favorise les interactions directes entre eaux côtières et eaux profondes (Figure II.1).

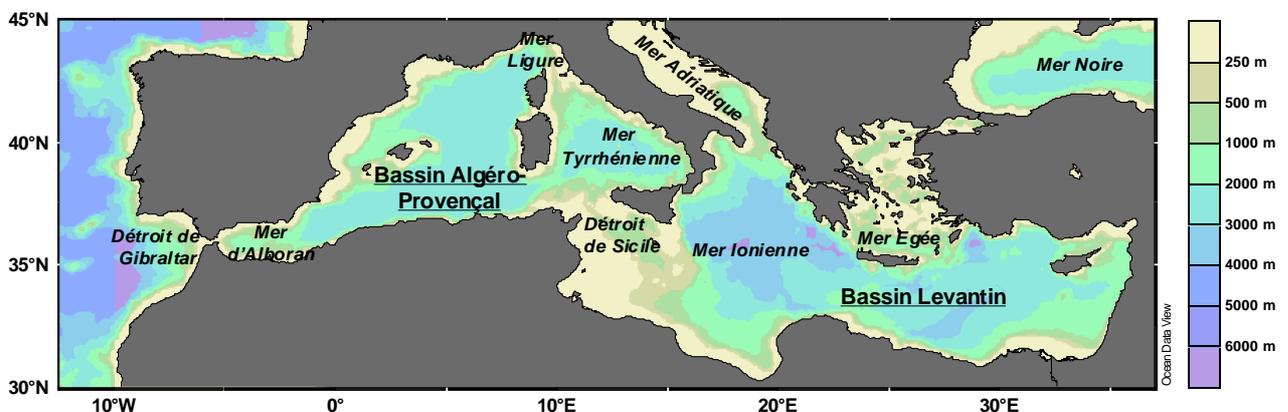


Figure II.1 : Mer Méditerranée, localisation des principaux bassins, détroits et mers marginales.

Les mers marginales (mer Adriatique, mer Egée) contribuent par leurs apports à mitiger les conditions d'oligotrophie généralisées en Méditerranée (Crise et al., 1999). Les eaux méditerranéennes sont en effet considérées comme parmi les plus oligotrophes de la planète et se caractérisent par un gradient d'oligotrophie qui s'accroît d'ouest en est (Jacques et Tréguer, 1986). Le renouvellement des eaux s'effectue par le détroit de Gibraltar, par un flux entrant d'eaux atlantiques peu salées ($S \approx 36.5$). Les eaux atlantiques sont modifiées pendant leur parcours vers l'est par des processus d'évaporation et de mélange avec les eaux sous-jacentes et leur salinité augmente jusqu'à atteindre 39.1 en Méditerranée orientale (Jacques et Tréguer, 1986). Décalé latitudinalement vers le sud, le bassin Levantin reçoit un flux de chaleur plus élevé entraînant une forte évaporation de la couche de surface et des processus de formation d'eaux denses de salinités élevées ($S \approx 38.5-38.7$) qui alimentent la circulation profonde. Les eaux levantines intermédiaires (LIW-Levantine Intermediate Waters), caractérisées par un maximum de température (13.2-14°C) et de salinité (38.5) entre 200 et 1000 m, circulent alors vers l'ouest et constituent une part importante du flux d'eaux méditerranéennes sortant en profondeur à Gibraltar. Des processus similaires de formation d'eaux profondes se produisent en d'autres endroits lors d'épisodes de vents froids, comme en mer Tyrrhénienne avec la formation des eaux denses tyrrhéniennes (TDW-Tyrrhenian Dense Water) et dans le Golfe du Lion avec la formation des eaux profondes de Méditerranée Occidentale (WMDW-Western Mediterranean Deep Waters) et des eaux hivernales intermédiaires (WIW-Winter Intermediate Waters). La circulation générale de ces masses d'eaux en Méditerranée Occidentale est décrite dans la figure II.2. (Millot, 1999).

b. Objectifs scientifiques et stratégies d'échantillonnage

La campagne PROSOPE (**P**roductivity of **O**ceanic **P**elagic Systems) a été effectuée entre le 4 septembre et le 4 octobre 1999 à bord du N/O la Thalassa (IFREMER). Les objectifs de ce programme, qui s'inscrit dans la thématique JGOFS, étaient d'estimer l'influence de la disponibilité en azote, en phosphore et en fer sur la production primaire par le biais d'études de processus à échelle journalière. Cette campagne aura également été l'occasion de calibrer et valider les paramètres optiques pour la télédétection (SEAWiFS). Les sites ont été choisis de façon à pouvoir investiguer plusieurs régimes trophiques et différents degrés de limitation en N et P, et sont ainsi répartis entre l'upwelling marocain eutrophe et la région ultra-oligotrophe de la mer Ionienne. Deux types de stations ont été échantillonnées (Figure II.3): 9 stations courtes de 4 heures, visitées autour du midi solaire, réalisées dans le but de répondre aux objectifs JGOFS (mesure des «core parameters») et à la calibration/validation des données SeaWiFS; 3 stations longues de 5 jours, la station UPW (upwelling marocain), la station MIO (Mer Ionienne) et la station DYFAMED, focalisées sur les études de processus et la variabilité journalière ainsi que sur l'impact de la disponibilité en sels nutritifs sur la production primaire. Ce programme nous a permis l'échantillonnage de la silice biogénique et lithogénique sur l'ensemble de ces stations (hormis la station UPW en raison de problèmes techniques) et d'appréhender ainsi la variabilité spatiale de la distribution de la silice particulaire à l'échelle du bassin. Les flux verticaux d'export de C et de Si ont également été mesurés à l'aide de pièges dérivants à particules mis en place aux stations longues.

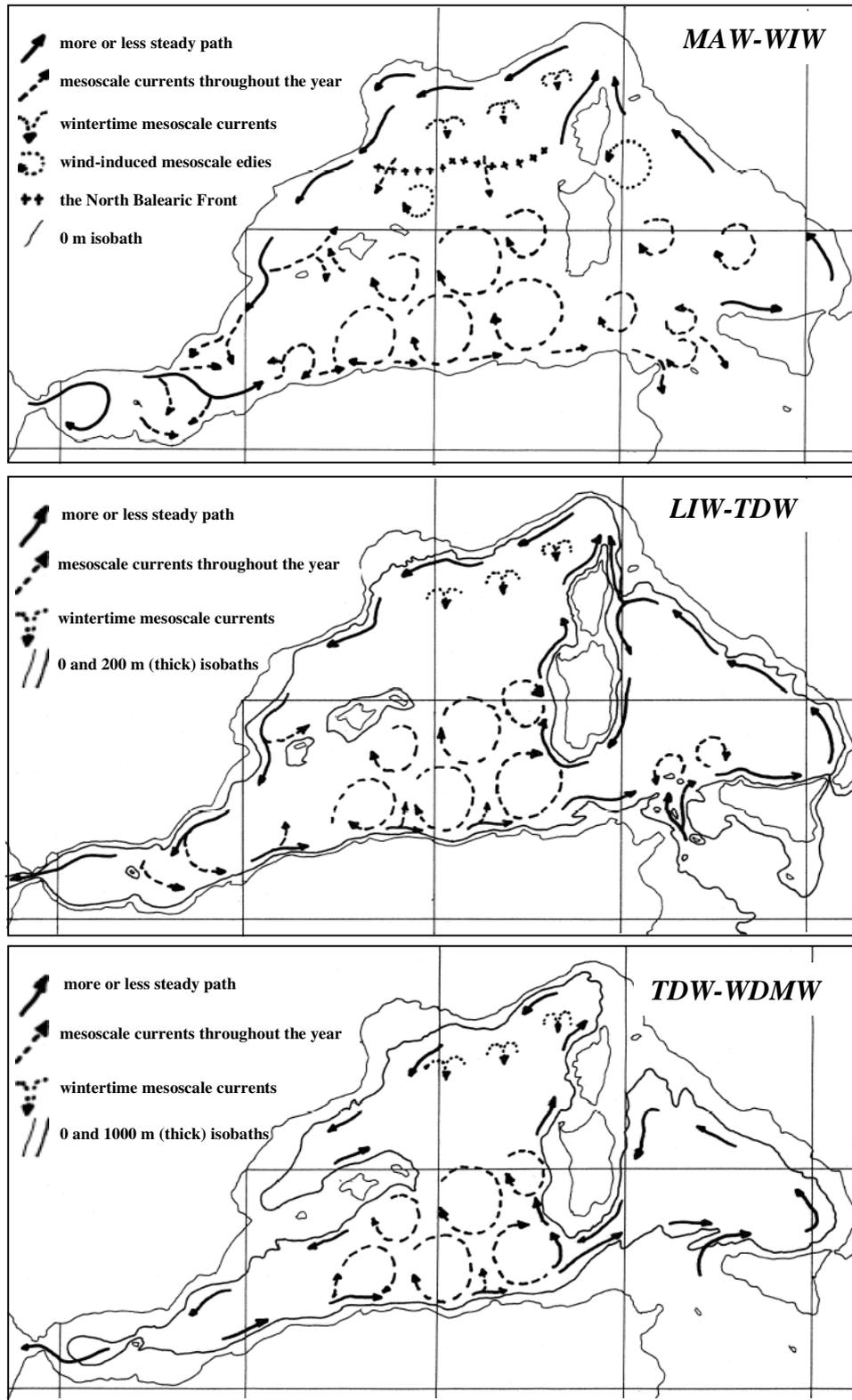


Figure II.2: Circulation générale dans le bassin méditerranéen occidental. Redessiné d'après Millot (1999). MAW: Modified Atlantic Waters, LIW: Levantine Intermediate Waters, TDW: Tyrrhenian Dense Waters, WDMW: Western Deep Mediterranean Waters.

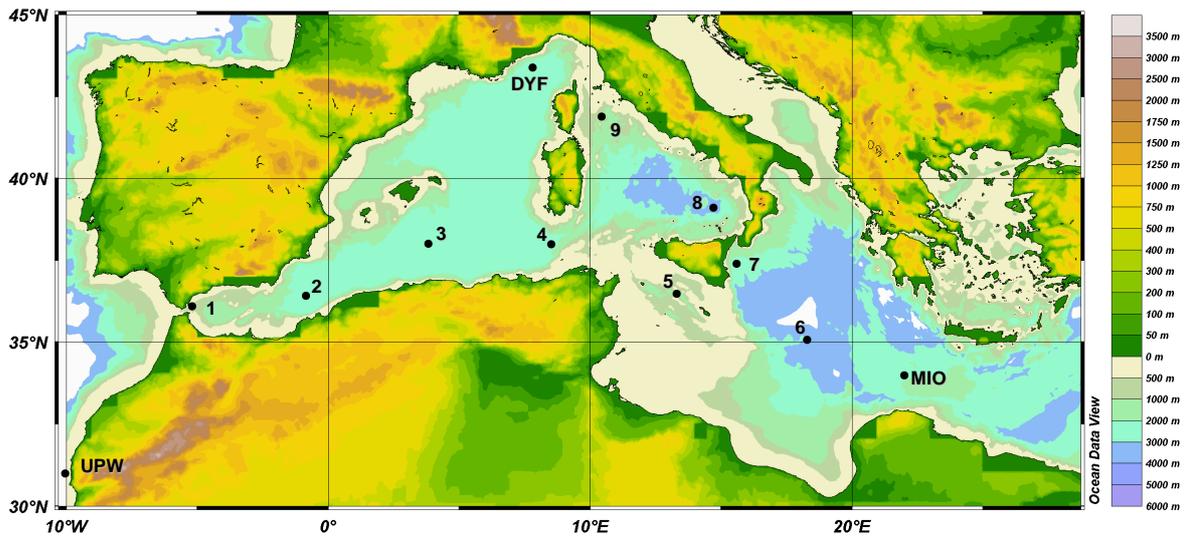


Figure II.3: Localisation des stations lors de la campagne PROSOPE. Stations courtes: 1 à 9. Stations longues: UPW (Upwelling), MIO (Mer Ionienne), DYF (Dyfamed).

II.1.1.2. La campagne SOFi

a. Localisation géographique et circulation générale

Le Golfe du Lion est un large plateau continental de forme hémisphérique d'une surface de 17 000 km², délimité à l'ouest par le Cap Creus et à l'est par le cap Croisette et est sillonné par de nombreux canyons sous-marins (Figure II.4) (Monaco et al., 1990). Ce plateau, large de 70 km par endroit, constitue une singularité en Méditerranée où les marges continentales sont généralement réduites. Le Golfe du Lion se distingue également par l'importance des apports fluviaux. Depuis la construction du barrage d'Assouan sur le Nil, le Rhône, drainant un bassin versant de près de 100 000 km², est le premier fleuve de Méditerranée en terme de débit liquides (1 700 m³ s⁻¹) (Jacques et Tréguer, 1986) et solides (Margat, 1992). Des fleuves de moindre importance, comme l'Aude, l'Hérault ou le Têt contribuent également aux apports d'eaux douces. Le Golfe du Lion est par ailleurs soumis à des forçages atmosphériques intenses, c'est en effet la région la plus ventée du bassin Méditerranéen. Canalisés entre les Alpes, le Massif Central et les Pyrénées, les vents de secteur NO (mistral-tramontane) soufflent en moyenne un jour sur trois et sont plus forts et plus fréquents en hiver. Les basses pressions qui traversent le bassin entraînent des bascules rapides entre les vents de NO et les vents de SE, moins fréquents mais qui peuvent être plus violents (50 km/h en moyenne).

Le Golfe du Lion est bordé au sud par le Courant Nord Méditerranéen (CNM), précédemment nommé Courant Liguro-Provençal-Catalan, qui s'inscrit dans la circulation cyclonique générale de la Méditerranée Nord-Occidentale. Ce courant, constitué d'eaux atlantiques modifiées (MAW) sur une épaisseur de 300 à 400 m et large de 30 à 50 km, résulte à parts égales de la rencontre des branches est et ouest du courant Corse. Le flux du CNM représente 0.7 Sv, ce qui est du même ordre de grandeur que les flux entrant et sortant à Gibraltar (Bryden et al., 1994; Baringer et Price, 1999). La veine principale du courant longe la pente continentale d'est en ouest le long des isobathes, suivant le même parcours que les LIW et les WDMW sous-jacentes (Monaco et al., 1990). Le CNM est sujet à une forte variabilité saisonnière et présente des vitesses plus élevées ainsi qu'une veine principale plus étroite et plus proche de la pente en conditions hivernales (Conan, 1996). Le CNM se caractérise

également par une activité méso-échelle intense au niveau du plateau continental qui reçoit, en surface, des intrusions du courant pouvant former des méandres allant de quelques dizaines à une centaine de kilomètres. Le Golfe du Lion reste cependant très largement influencé par les apports du Rhône qui, bien que ne représentant qu'1/1000 du flux d'eau du CNM, fournit une quantité de matière (dissoute et particulaire) équivalente (Monaco et al., 1990).

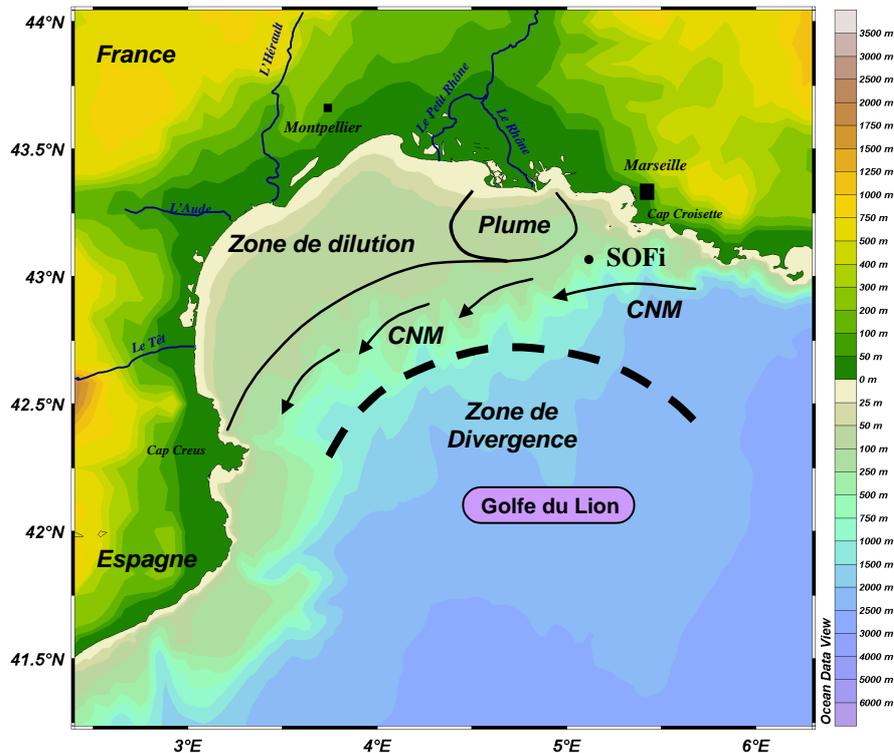


Figure II.4: Golfe du Lion, localisation de la station SOFi, ainsi que des principales structures hydrologiques (CNM: Courant Nord Méditerranéen). D'après Diaz (2000).

En raison de la forme semi-circulaire du plateau continental qui contraint le CNM à décrire une circulation cyclonique, les eaux légères d'origine atlantique sont rejetées à la périphérie entraînant une remontée compensatrice des LIW au large et créant ainsi une structure en dôme de divergence (Figure II.4). En hiver, sous l'effet des vents froids (mistral et tramontane), l'augmentation de la densité superficielle des LIW crée des instabilités barocliniques qui enclenchent des mouvements intenses de convections sur l'ensemble de la colonne d'eau (Gascard, 1978). Ces cyclozes hivernales se produisent le long de cheminées d'environ 10 km de diamètre, avec des vitesses de plongée des masses d'eau très rapides (de l'ordre de 10 cm s^{-1}) et aboutissent à la formation d'eaux profondes (WDMW-Western Deep Mediterranean Water) qui circulent à partir de 1 000 m dans l'ensemble du bassin occidental (Jacques et Tréguer, 1986).

Des processus de formation d'eaux profondes se produisent également dans toute la Méditerranée Nord-Occidentale, Golfe du Lion inclus, le long du circuit des MAW. Sous l'effet des vents secs et froids, les MAW refroidies plongent et se stabilisent à une profondeur intermédiaire entre des

MAW plus chaudes et les LIW sous-jacentes. Les eaux intermédiaires hivernales (WIW-Winter Intermediate Water) ainsi formées et caractérisées par un minimum de température, pénètrent dans les canyons sous-marins du Golfe du Lion par des phénomènes de cascading. D'autres processus à courtes échelles de temps, tels que les upwellings côtiers induits par le vent, les ondes inertielles etc... contribuent à faire du Golfe du Lion une zone hydrodynamique très complexe (Millot, 1999).

b. Objectifs scientifiques et stratégie d'échantillonnage

Le site SOFi (**S**tation d'**O**bservation **F**ixe) a été l'objet d'un suivi mensuel régulier entre septembre 1997 et novembre 2000. Ce programme s'inscrit dans le cadre du Programme National d'Environnement Côtier (PNEC, 1997-2000) et plus particulièrement du chantier Méditerranée qui a pour but l'établissement d'un bilan annuel de carbone et des éléments biogènes associés dans le Golfe du Lion. L'objectif scientifique du programme SOFi était d'estimer la variabilité saisonnière de la production primaire et les flux d'export de la matière organique. Une première phase, initiée en 1997, a eu pour but de rechercher un site approprié et de réaliser la mise au point de l'instrumentation. La position géographique choisie pour le site a été arrêtée à 43°04' N et 5°08' E, à 18 milles de Marseille, sur un promontoire d'environ 170 m de profondeur et de 700 m de diamètre. Cette position permet un trajet minimum au départ de Marseille, la mise en place d'une ligne de mouillage fixe et n'est qu'exceptionnellement influencée par les apports du Rhône. Le programme est rentré dans sa phase opérationnelle en 1998 et les deux premières années de mesures, concrétisées par 22 sorties sur le terrain, ont constitué l'essentiel de la thèse de F. Diaz (Diaz, 2000).

Tableau II.1: Récapitulatif des missions effectuées entre septembre 1999 et septembre 2000. Principaux paramètres biogéochimiques mesurés.

MISSIONS	DATES	NAVIRES	ρSi	ρC	BSi LSi	SN	phyto	Chl a	POC PON
SOFI 6-99	10/09/99	Pr.G.PETIT			■	■	■	■	
SOFI 7-99	04/11/99	TETHYS II			■	■	■	■	
SOFI 8-99	25/11/99	TETHYS II			■	■	■	■	
SOFI 1-00	05/02/00	TETHYS II		■	■	■	■	■	■
SOFI 2-00	30/03/00	Pr.G.PETIT	■	■	■	■	■	■	■
SOFI 3-00	08/04/00	Pr.G.PETIT	■	■	■	■	■	■	
SOFI 4-00	14/04/00	Pr.G.PETIT				■	■		
SOFI 5-00	30/04/00	TETHYS II	■	■	■	■	■	■	■
SOFI 6-00	28/05/00	Pr.G.PETIT	■	■	■	■	■	■	■
SOFI 7-00	12/06/00	TETHYS II	■	■	■	■	■	■	■
SOFI 8-00	17/07/00	Pr.G.PETIT	■	■	■	■	■	■	■
SOFI 9-00	14/09/00	TETHYS II	■	■	■	■	■	■	■

Le travail présenté dans cette thèse repose sur la poursuite des campagnes entre septembre 1999 et septembre 2000 dans le cadre de l'ART du PNEC BioSiCa (Flux **B**io**l**ogique de CO₂ et couplage **S**ilicium/**C**arbone), programme axé sur le rôle du compartiment siliceux dans les flux d'exportation de la matière par le biais d'une approche couplée des cycles du C et du Si et de l'étude

des communautés phytoplanctoniques. En supplément des paramètres biogéochimiques déjà échantillonnés à SOFi, cette étude se proposait de compléter les données permettant de caractériser le compartiment phytoplanctonique siliceux par le biais des mesures de silice particulaire, de production et d'exportation de silice, de stock d'acide orthosilicique et de comptages phytoplanctoniques, paramètres non échantillonnés durant la période septembre 1997-septembre 1999. La présence sur le site d'une ligne de mouillage fixe, munie de deux pièges à particules, et relevée tous les deux mois et demi en moyenne, a permis de compléter les données de flux de C par des mesures d'exportation de silice biogénique. Des prélèvements de sédiments superficiels ont également été effectués à l'aide d'un carottier dans le but d'estimer la variabilité temporelle de l'exportation de Si. La stratégie d'échantillonnage mensuelle mise en œuvre précédemment a été conservée mais implémentée pendant la période printanière de sorties hebdomadaires afin de mieux caractériser l'importance de la phase productive dans le bilan annuel. Malheureusement deux missions ont dû être annulées pour cause de mauvais temps durant cette période (15-19 mars et 22-23 avril 2002). Douze campagnes ont en définitive pu être effectuées à bord des N/O de l'INSU le Pr.Georges PETIT et le TETHYS II. Le calendrier des campagnes est décrit dans le Tableau II.1. ainsi que les principaux paramètres biogéochimiques échantillonnés.

II.1.1.3. La campagne ALMOFRONT II

a. Localisation géographique et circulation générale

Le front Almeria-Oran, objet d'étude de la campagne ALMOFRONT, se situe à l'entrée de la Méditerranée dans la zone est de la mer d'Alboran. Ce front géostrophique, conséquence d'un équilibre dynamique quasi-permanent entre la force de Coriolis et le gradient horizontal de densité, est la résultante de la rencontre entre le jet d'eau atlantique peu salé qui entre à Gibraltar et les MAW qui ont circulé dans l'ensemble du bassin et qui présentent des salinités élevées typiques des eaux méditerranéennes. C'est une structure analogue à celles généralement associées aux grands courants océaniques comme le Gulf Stream, mais à la différence de ce dernier, le gradient de densité découle d'un gradient de salinité et non de température (Arnone et al., 1990). Le jet Atlantique forme dans la mer d'Alboran deux gyres anticycloniques (WAG: Western Anticyclonic Gyre et EAG: Eastern Anticyclonic Gyre) dont le flux équivaut à 2.5 Sv pour ensuite s'écouler vers l'est le long des côtes nord-africaines et former le courant Algérien (Figure II.5). Le front Almeria-Oran correspond à un jet parallèle au bord est de la gyre est et se caractérise par un fort gradient de densité (0.4 kg m^{-3} tous les 10 km) entre les eaux atlantiques et méditerranéennes. Ce front s'étend sur 200 km de longueur, 30 km de large et environ 70-150 m d'épaisseur selon le bord du jet considéré. L'extension de la gyre est présente une saisonnalité marquée, induisant une variation de la localisation du front Almeria-Oran, qui alterne entre une position décalée vers le sud (le long de l'isobathe des 1000 m) et une position plus nord (jusqu'à 38°N) le long de la côte espagnole (Heburn et la Violette, 1990). Comme la plupart des structures frontales, le jet d'Almeria-Oran présente une activité biologique accrue dans un environnement par ailleurs oligotrophe. La télédétection ainsi que des mesures directes ont mis en évidence une productivité élevée au sein du front. Cette productivité accrue est à mettre en relation avec l'augmentation du flux de sels nutritifs sous l'effet des circulations secondaires agéostrophiques,

qui entraînent une remontée diapycnale des masses d'eaux profondes sur le bord cyclonique (bord ouest /méditerranéen) du jet.

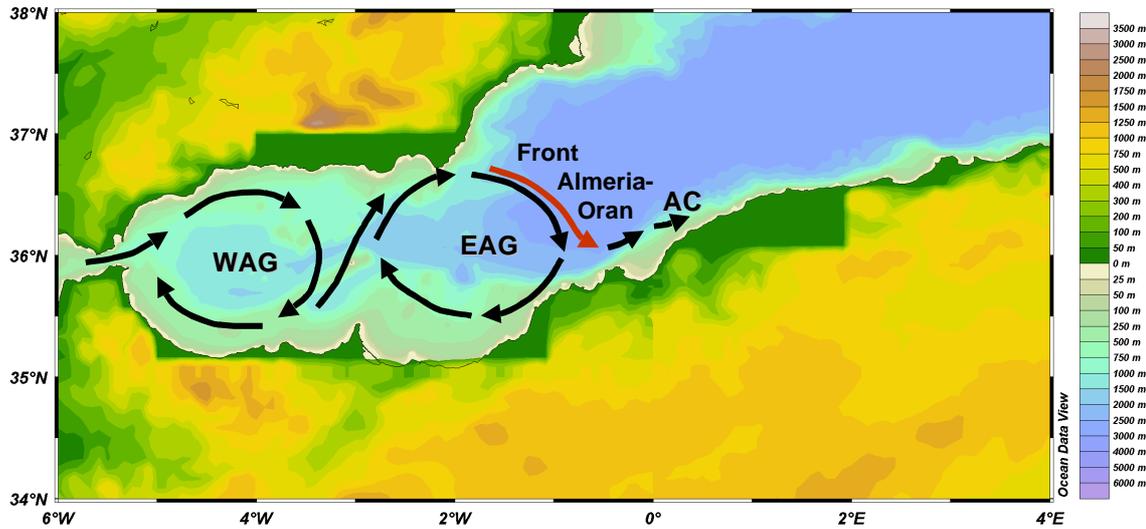


Figure II.5: Schéma de la circulation en mer d'Alboran. WAG: Western Anticyclonic Gyre. EAG: Eastern Anticyclonic Gyre. AC: Algerian Current.

b. Objectifs scientifiques et stratégie d'échantillonnage

Une première campagne de recherche avait été menée lors d'ALMOFRONT I en avril-mai 1991 dans le but d'évaluer l'impact de la circulation secondaire à l'échelle d'un front géostrophique sur l'activité biologique et les flux verticaux de matière. Les observations réalisées avaient alors mis en évidence une production primaire 2.5 fois plus élevée dans la zone frontale que dans les zones adjacentes (Prieur et Sournia, 1994; Videau et al., 1994) ainsi qu'une exportation de matière organique accrue (Peinert et Miquel, 1994). Les observations ont par ailleurs montré que l'augmentation de la productivité en zone frontale était souvent le fait des diatomées, plus aptes à se développer rapidement en milieu turbulent (Demers et al., 1986; Gould et Wiesenburg, 1990; Claustre et al., 1994; Fiala et al., 1994).

La campagne ALMOFRONT II a été réalisée en période hivernale (décembre 1997-janvier 1998) à bord du N/O L'Atalante (IFREMER), afin de compléter les informations déjà acquises en situation printanière. Les objectifs de cette deuxième campagne étaient, outre de mieux caractériser la structure interne du jet, de déterminer les gradients biologiques et biogéochimiques entre le système frontal, le tourbillon cyclonique associé et les eaux adjacentes afin d'évaluer l'influence des forçages physiques sur la production primaire, la production exportée, et les transports latéraux et verticaux de matière. Dans cette optique, la quantification des stocks et des flux de silice biogénique doit nous permettre de répondre aux questions suivantes: dans quelle mesure les diatomées contribuent-elles au bilan biogéochimique du système frontal en situation hivernale ? Leur distribution suit-elle les schémas complexes de la circulation en zone frontale ? Quelles interactions jet/tourbillon peut-on mettre en évidence au niveau de l'exportation de la matière biogène vers le système profond ?

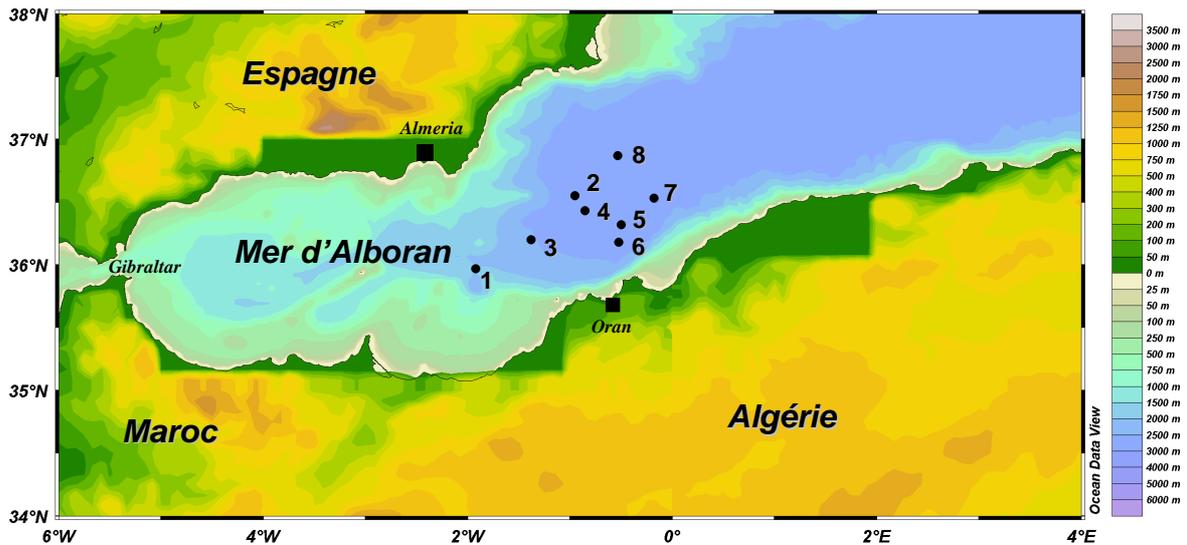


Figure II.6: Localisation des 8 stations longues de la campagne ALMOFRONT.

La stratégie d'échantillonnage a consisté en deux legs, d'une vingtaine de jours chacun. Dans un premier temps, la zone a été échantillonnée de manière intensive à petite et moyenne échelle afin d'obtenir une vue synoptique de la structure physique et de la dynamique du système. Le deuxième leg était consacré à la caractérisation du schéma trophique par le suivi de 8 stations longues (36h), réparties entre le jet, le tourbillon et les eaux adjacentes (Figures II.6 et II.7). Les flux d'exportation de Si ont été estimés grâce à la mise en place à chaque site de pièges à particules dérivants.

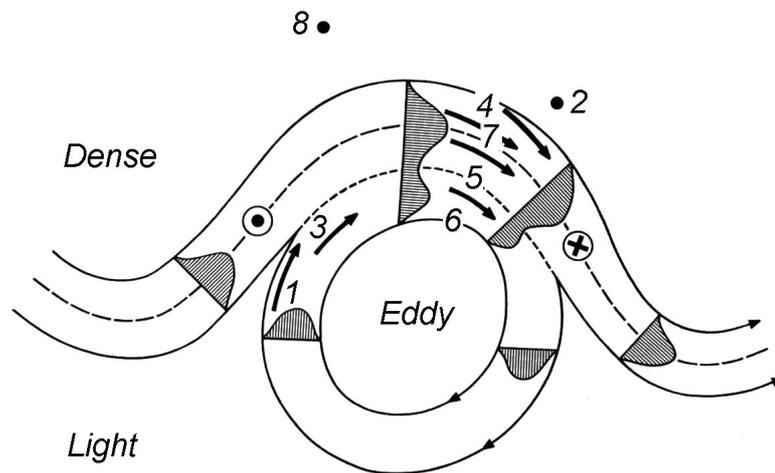


Figure II.7: Représentation schématique des sites du système jet-tourbillon, exploré pendant le leg 2 d'ALMOFRONT II. Les stations ont été repositionnées en regard de la structure hydrologique et non d'après leurs coordonnées géographiques. Schéma de L. Prieur et J. Raunet.

II.1.2. L'Atlantique Nord-Est

II.1.2.1. La campagne POMME

a. Localisation géographique et circulation générale

La zone d'étude des campagnes POMME (**P**rogramme **O**céan **M**ultidisciplinaire **M**éso-**E**chelle) se trouve à mi-chemin entre les Açores et la péninsule Ibérique et couvre une zone d'environ 750 km dans le sens nord-sud et 500 km dans le sens est-ouest (38-45°N; 16-22°W). Le périmètre visité est sous l'influence de deux courants principaux, le courant Nord Atlantique (CNA) et le courant des Açores (CA) (Figure II.8), dont l'essentiel de la circulation s'effectue zonalement vers l'est entre 45 et 52°N et entre 31 et 35°N respectivement (Paillet et Mercier, 1997). Le CNA est composé de plusieurs branches et les deux tiers du transport total sont déviés vers le nord le long de la marge continentale européenne. Une branche sud du CNA vient alimenter le courant des Açores, qui bifurque vers le sud au large des Canaries. Le transport total de ces deux courants principaux a été estimé à 58 ± 11 Sv (Paillet et Mercier, 1997). Le secteur choisi pour la réalisation du programme, centré sur 19°W et 41.5°N, est la zone privilégiée d'une convection hivernale de grande ampleur et dont l'influence se ressent sur plusieurs centaines de mètres.

Les masses d'eaux qui constituent cette couche hivernale mélangée et faiblement stratifiée ont été identifiées sous le terme d'eaux modales sub-polaires (SPMW- Sub-Polar Mode Waters) par McCartney et Talley (1982). Cette eau appartient au régime subtropical recirculant vers le sud au sein de la thermocline permanente et conserve les mêmes propriétés sur l'ensemble du bassin est ($T=11-12^{\circ}\text{C}$, $d=27.1-27.2$, $S\approx 35.6$). Une fraction importante de cette masse d'eau est entraînée en profondeur aux alentours de 42°N, au niveau de la discontinuité de la profondeur de la couche de mélange hivernale (DPCMH) (Paillet et Arhan, 1996) (Figure II.9). Cette ligne de front marque également la transition entre une région relativement productive au nord et une région plus oligotrophe au sud. Les eaux modales sont identifiées entre 400 et 600 m grâce à leur minimum de vorticité potentielle, et sont observées jusqu'à 28°N. Ces masses d'eaux, privées du contact avec l'atmosphère, ne présentent plus qu'une faible évolution de leurs propriétés biogéochimiques et vont être entraînées par la circulation anticyclonique générale durant environ une décennie avant d'être à nouveau ventilées en surface dans la partie nord-ouest de l'Atlantique.

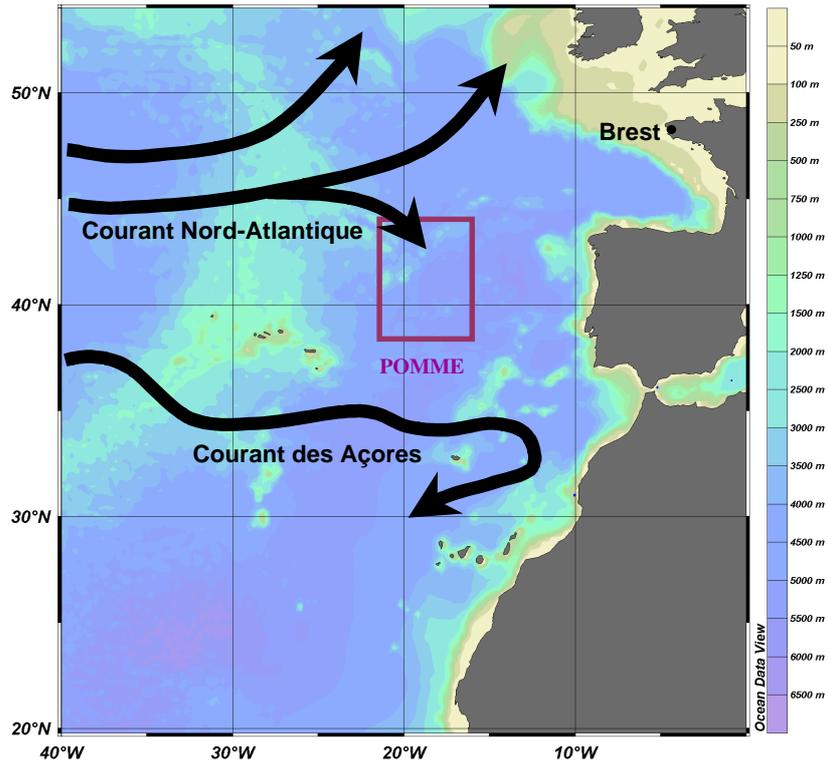


Figure II.8: Localisation de la zone d'étude POMME, schéma de la circulation générale.

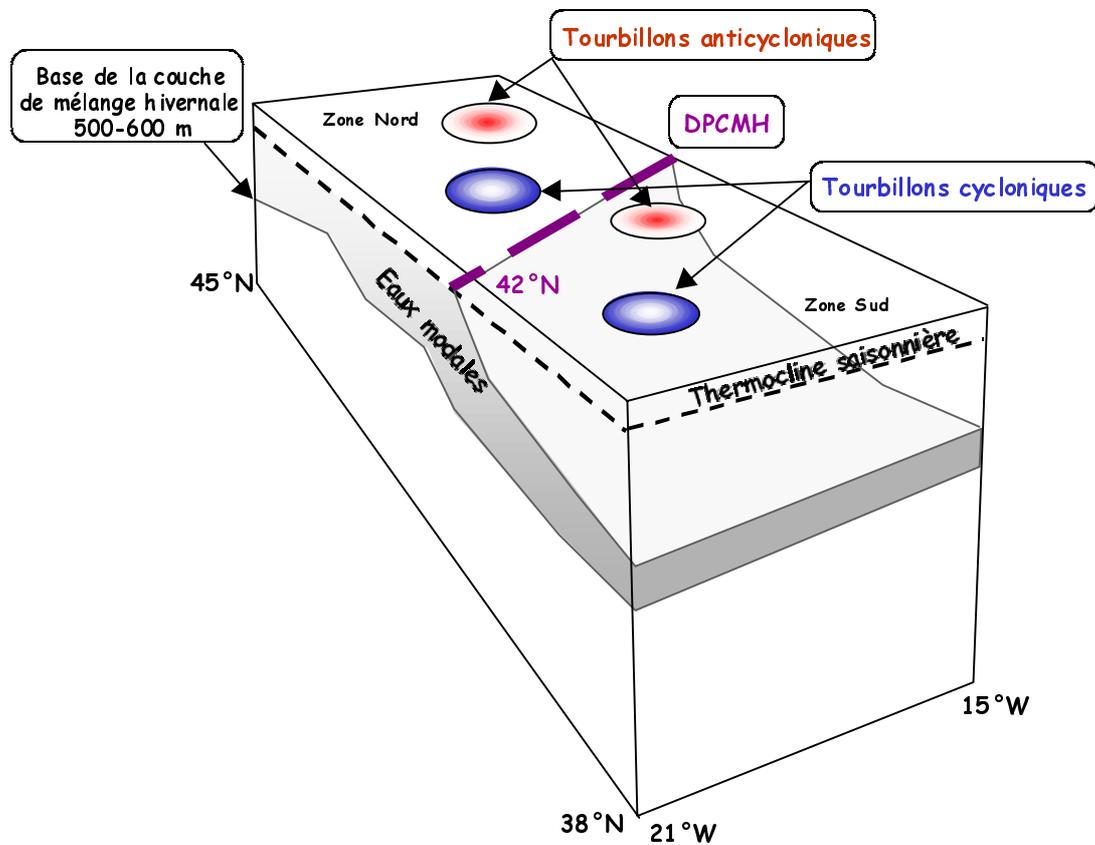


Figure II.9: Schéma de la subduction des eaux modales le long de la discontinuité de la profondeur de la couche de mélange hivernale (DPCMH) à 42°N. Redessiné d'après L.Prieur.

b. Objectifs scientifiques et stratégie d'échantillonnage

La zone d'étude a été choisie dans une région considérée comme un puits important de CO₂ atmosphérique (Takahashi et al., 1995; Rios et al., 1995). Cette région de l'Atlantique Nord-Est est le lieu d'une production primaire intense en période printanière, souvent dominée par les diatomées et les coccolithophoridés (Lochte et al., 1993; Barlow et al., 1993; Brown et Yoder, 1994). A cet égard, une partie du signal saisonnier, sous forme de matière organique particulaire et dissoute, est susceptible d'être entraînée hors du contact avec l'atmosphère au moment de la subduction des eaux modales. L'objectif principal des campagnes POMME est d'étudier l'influence de la circulation à méso-échelle sur la formation et la subduction des eaux modales ainsi que sur la production primaire et le devenir de la matière exportée au sein des eaux subductées. L'accent a été mis sur l'importance des variations spatio-temporelles, avec un suivi saisonnier de différentes structures tourbillonnaires choisies de part et d'autre de la ligne formée par le DCPMH à 42°N. Ce projet multidisciplinaire s'intègre dans les programmes nationaux PATOM (**P**rogramme **A**tmosphère et **O**céan à **M**oyenne Echelle) et PROOF (**P**ROcessus Biogéochimiques dans l'**O**céan et **F**lux), ainsi que dans des collaborations internationales. La stratégie temporelle employée a fourni un suivi saisonnier de la zone d'étude entre 1999 et 2001, au cours de plusieurs campagnes réalisées sur la flotte de l'IFREMER (N/O L'Atalante et la Thalassa) et du SHOM (Le d'Entrecasteaux). L'essentiel des opérations multiparamétriques a été effectué lors de POMME 1, 2 et 3, réalisées en hiver, au printemps et en automne 2001.

- La mission POMME 1 (janvier-février 2001) avait pour but de caractériser les conditions antérieures au déclenchement du bloom et à la subduction des eaux modales.
- La mission POMME 2 (mars-avril 2001), centrée sur la période de stratification printanière, a été réalisée afin d'évaluer l'influence de la dynamique méso-échelle sur la distribution des sels nutritifs ainsi que le rôle de cette distribution sur la floraison phytoplanctonique, et également afin de suivre l'exportation de matière biogénique au moment de la subduction des eaux modales.
- La mission POMME 3, effectuée en situation automnale (octobre-novembre 2001), devait permettre de poursuivre le suivi des eaux modales et d'effectuer un bilan de matière dissoute accumulée pendant l'année.

De la même façon que les campagnes ALMOFRONT I et II, chacune des missions a été divisée en deux legs de 25 jours en moyenne. Pendant les premiers legs, un quadrillage resserré de la zone, avec un réseau dense de 84 stations courtes (2h), a permis d'obtenir une vision quasi-synoptique des conditions hydrologiques avec une résolution de 50 km environ (Figure II.10.). Lors des deuxièmes legs, 4 à 5 sites de longue durée (3j), centrés sur des structures tourbillonnaires caractéristiques ciblées pendant les 1^{er} legs, ont fait l'objet d'études de processus (production primaire et bactérienne, échelon trophique secondaire). L'exportation de matière a été quantifiée grâce à une ligne de pièges à sédiments dérivante, mouillée pour la durée de chaque site. Des pièges fixes ont également été mouillés sur la zone pendant l'ensemble des trois campagnes, mais les échantillons, non encore disponibles, ne seront pas utilisés dans cette thèse. Le choix des sites a été réalisé dans le but de caractériser le gradient nord-sud de la zone ainsi que d'évaluer les différences potentielles entre les structures tourbillonnaires cycloniques et anticycloniques.

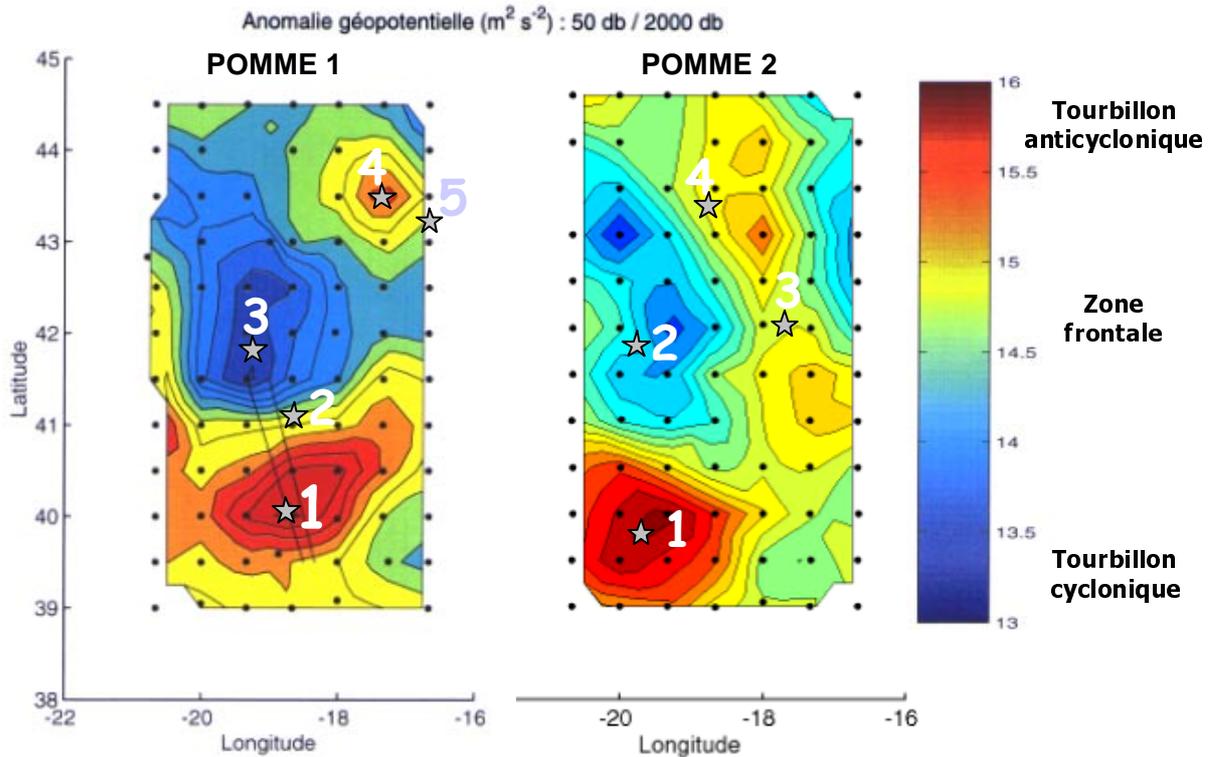


Figure II.10: Localisation des stations lors des legs 1 et 2 de POMME 1 et 2. Les réseaux denses de stations courtes (points) ont été effectués durant les legs 1 et ont permis l'élaboration de ces cartes d'anomalies géopotentielle (comm. pers. L.Prieur). Les sites longs (étoiles), visités pendant les legs 2, sont replacés sur les cartes d'après leurs positions géographiques et peuvent être en léger décalage par rapport aux structures hydrologiques qui ont évolué d'un leg à l'autre.

II.1.3. Le secteur Indien de l'Océan Austral

II.1.3.1. La campagne ANTARES 4

a. Localisation géographique et caractéristiques générales

Le traitement des échantillons de cette campagne ainsi qu'une première analyse des données a été effectuée dans le cadre de mon stage de DEA. La campagne ANTARES 4 (**ANT**arctic **RE**search) a été conduite dans la région comprise entre 42-47°S et 61-65°E dans la zone du courant circumpolaire Antarctique (ACC-Antarctic Circumpolar Current) dans le secteur indien de l'océan Austral (Figure II.11). Le choix de la zone d'étude s'est porté sur la zone de confluence des principales structures frontales de la zone Sub-Antarctique, à savoir le Front Subtropical (STF), le front Sub-Antarctique (SAF) et le front des Aiguilles (AF). Ces trois structures, ailleurs bien différenciées et séparées les unes des autres par environ 200-300 km, convergent dans le bassin Crozet-Kerguelen en une bande restreinte de 150-200 km. Cette zone multi-frontale est caractérisée par de forts gradients hydrologiques et marque une transition entre les masses d'eaux chaudes, salées et oligotrophes de la zone subtropicale au nord et les eaux froides, salées et enrichies en sels nutritifs de la zone du front polaire. La position des fronts a été déterminée à l'aide des données satellitaires de Chl *a* et de SST (Figure II.12). Les positions du SAF, du STF et de l'AF ont été déterminées grâce aux isothermes 10°C, 13°C et 17°C respectivement (Park et al., 2002).

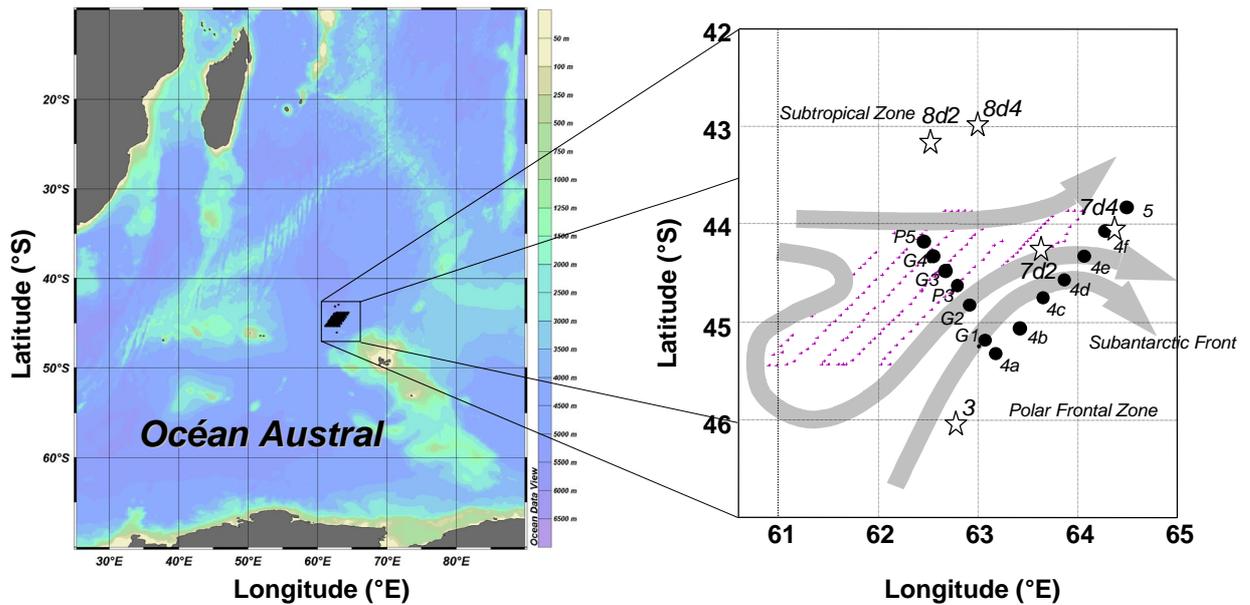


Figure II.11: Localisation de la zone d'étude d'ANTARES 4 dans le secteur Indien de l'Océan Austral et des stations de la grille de surface (croix mauves), des deux transects (points noirs) et des stations de production (étoiles). Les fronts sont repositionnés d'après Park et al., 2002.

b. Objectifs scientifiques et stratégie d'échantillonnage

La campagne ANTARES 4 a été réalisée en janvier-février 1999, dans la zone de confluence de structures frontales majeures de l'ACC. La zone Sub-Antarctique, délimitée par le STF au nord et le SAF au sud, peut être le siège d'une intense floraison phytoplanctonique en période productive (Laubscher et al., 1993), caractérisée par de fortes teneurs en Chl *a* nettement visibles sur les images satellitaires (Figure II.12). Cette région est considérée comme un puits majeur de CO₂ à l'échelle de l'océan mondial (Metzl et al., 1999) et constitue également une zone de forte accumulation d'opale sédimentaire (DeMaster, 2002). Les objectifs de la campagne étaient donc de décrire les stocks et les flux de matière biogène (C, N, Si) dans le but de modéliser la pompe biologique de CO₂. L'approche logistique a été facilitée du fait de la collusion des fronts, permettant un faible temps de transit pour passer d'un système hydrologique à un autre. L'échantillonnage a été réalisé à bord du N/O Marion-Dufresne (IFRTP) suivant une stratégie en trois temps:

- Un suivi quasi-synoptique de la zone, réalisé entre le 25 janvier et le 3 février 1999 a permis dans un premier temps de caractériser la dynamique hydrologique ainsi que d'acquérir les paramètres biogéochimiques de surface. Un trajet Tow-Yo a permis le suivi des structures physiques à méso-échelle le long d'un réseau dense de stations courtes (1h10), composé d'une dizaine de transects, amenant la résolution spatiale à 11 km.

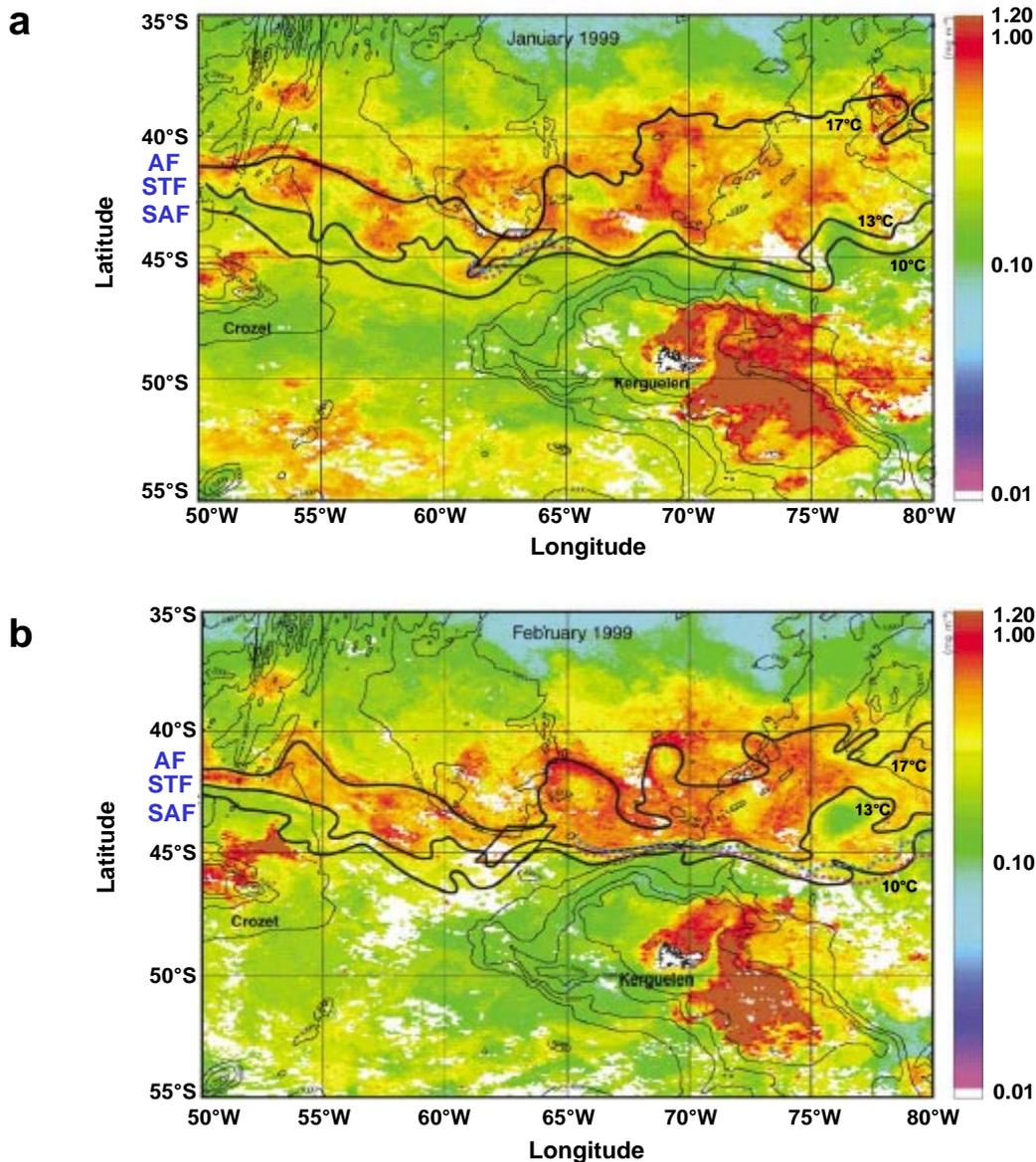


Figure II.12: Composites mensuels des images de Chl a (SEAWiFS) pour (a) janvier et (b) février 1999, sur lesquels sont surimposés les isothermes 10°, 13° et 17°C obtenus grâce aux images SST (AVHRR). Ces isothermes définissent respectivement le Front Sub-Antarctique (SAF), le Front Sub-Tropical (STF) et le Front des Aiguilles (AF). Les lignes pointillées correspondent au trajet de deux bouées CARIOCA larguées pendant la campagne. Le parallélogramme détermine la zone d'échantillonnage. Dans Park et al., 2002.

- Deux transects de sept stations ont été échantillonnés sur 12 niveaux entre 0-300 m sur le bord est et en travers de la zone précédemment parcouru, dans le but de déterminer la distribution verticale de la biomasse. Le premier transect, orienté NE-SW a été réalisé d'un seul trait du 22 au 24 janvier 1999 sur le bord est de la grille de surface, tandis que le deuxième transect a été échantillonné en parallèle du suivi de surface pendant la période du 25 janvier au 3 février.
- Trois stations longues (5j), consacrées aux études de processus ont été effectuées dans les trois systèmes hydrologiques en présence. Grâce à la localisation des fronts lors du suivi de surface, la station 3 a été positionnée au sud dans la zone du front polaire, la station 7 dans la zone Sub-Antarctique et la station 8 au nord, dans la zone Sub-tropicale (Figure II.11.). La mise en place de pièges dérivants sur chaque site a permis le suivi d'une même masse d'eau.

II.2. Les techniques de prélèvement.

II.2.1. L'acquisition des paramètres hydrologiques et optiques

Les prélèvements hydrologiques ont été effectués pour l'ensemble des missions à l'aide de bouteilles NISKIN[®] 12 L, montées sur rosette équipée d'une sonde CTDO (SEABIRD[®]). Les capteurs permettent d'acquérir les données hydrologiques de base: pression, température, conductivité, oxygène et transmission. Un fluorimètre (CHELSEA[®]) ainsi qu'un capteur PAR (Photosynthetic Active Radiation) de type BIOSPHERICAL[®] QSP 200L peuvent également être associés à la CTD selon les campagnes.

II.2.2. Le prélèvement et la conservation des échantillons.

Les prélèvements des **sels nutritifs** sont effectués dans des fioles à scintillation en polyéthylène (PE) rincés trois fois avec l'eau à prélever. Les échantillons sont ensuite fixés avec 25 µL de chlorure mercurique (HgCl₂) et conservés au frais jusqu'au moment de l'analyse pour limiter les processus d'altération de la matière particulaire.

Les prélèvements en vue du dosage de la **silice particulaire** (biogénique et lithogénique) sont effectués à l'aide d'un tuyau souple fixé sur l'embout de prélèvement de la NISKIN[®] dans des flacons NALGENE[®] polycarbonates (PC) de 1 L, préalablement rincés à l'HCl 10% et à l'eau distillée. Les échantillons sont ensuite filtrés à bord dans un délai de deux heures après prélèvement sur des filtres polycarbonates (0.6 µm, Ø 47mm). Les filtres sont rincés à l'eau de mer filtrée (0.2 µm) puis placés dans des boîtes Pétri. Les filtres sont ensuite séchés à l'étuve à 60 °C pendant 24h et stockés à température ambiante jusqu'à analyse. Lors des campagnes POMME, un fractionnement de taille a été effectué sur 0.6 et 10 µm, à l'aide d'un système de tulipes de filtration superposées.

Les échantillons en vue de l'identification et de la numération du **phytoplancton** sont prélevés dans deux flacons en verre inactinique de 125 ml à l'aide d'un tuyau souple et sous faible débit pour prévenir l'éclatement des cellules fragiles. Le premier échantillon est fixé au lugol (0.4 ml), assurant une bonne préservation des diatomées, le second est fixé au formol (2.5 ml) assurant une meilleure conservation des coccolithophoridés. L'identification et le comptage sont effectués au microscope inversé selon la méthode d'Utermöhl (1931).

Les paramètres biogéochimiques de base tels que les pigments, le carbone et l'azote organique particulaire (POC et PON) et la production primaire ont été prélevés et analysés par différents collaborateurs et diverses méthodes selon les campagnes. Un tableau récapitulatif des méthodes utilisées est présenté dans le paragraphe II.3.(Les méthodes d'analyse).

II.2.3. Les méthodes d'incubation dans les mesure de flux.

Les mesures de production primaire et d'absorption de Si et de C nécessitent une incubation en présence d'un traceur radioactif pendant une durée de 24h (de l'aube à l'aube). Selon la stratégie d'échantillonnage (stations courtes ou longues) différentes méthodes d'incubation ont été choisies. L'incubation sur une ligne de mouillage *in situ* permet de replacer les échantillons à leur profondeur de prélèvement et de conserver ainsi les conditions de température et de lumière inhérentes au milieu, mais requiert la présence sur site du navire pendant 30h au minimum. Les flacons d'incubation sont maintenus dans des filets en nylon transparent dans des cages en cornières fixées aux profondeurs voulues sur une ligne dérivante lestée. Ce système de cages permet d'incuber un grand nombre de flacons simultanément à une même profondeur en limitant les phénomènes d'ombrage. La ligne est terminée par une bouée équipée d'un flash et d'une GONIO[®] permettant son suivi en surface et a été utilisée sur les campagnes SOFi et POMME (Figure II.13). Les incubations *in situ* simulées sont mises en œuvre lorsque la présence prolongée sur site est incompatible avec la stratégie d'échantillonnage ou bien lorsque l'état de la mer ne se prête pas à la mise à l'eau de ce type de matériel. Les flacons sont alors incubés en bacs sur le pont du navire et maintenus à la température de surface grâce à une circulation continue d'eau de mer. Les différents niveaux d'éclairement sont simulés par des filtres de nickel ajourés. Cette dernière technique a été utilisée sur les campagnes ALMOFRONT et ANTARES pour les profils de production ainsi que sur les campagnes SOFi et POMME pour les cinétiques d'absorption nécessitant des périodes d'incubation courtes (8h).

II.2.4. Les pièges à particules

Les échantillons en vue de la détermination des flux d'exportation de matière sont prélevés grâce aux pièges à particules TECHNICAP[®] PPS 5/2, généralement disposés par paire sur une ligne de mouillage lestée et maintenus en position verticale par des flotteurs. Un largueur acoustique permet de libérer la ligne de son lest et de la récupérer en surface. Ces pièges se présentent sous la forme d'un cône, d'ouverture égale à 1 m² (Figure II.14) et sont munis de 24 godets de prélèvement. Les godets, préalablement remplis d'eau de mer filtrée et formolée, sont montés sur un plateau motorisé, programmé pour effectuer une rotation plus ou moins rapide des échantillons. Les godets peuvent rester ouverts sur des périodes de quelques heures dans le cas des lignes de pièges dérivantes, généralement mouillées pendant les stations longues, ou pour des périodes de quelques jours dans le cas des lignes de pièges fixes, immergées pour des périodes de plusieurs mois.

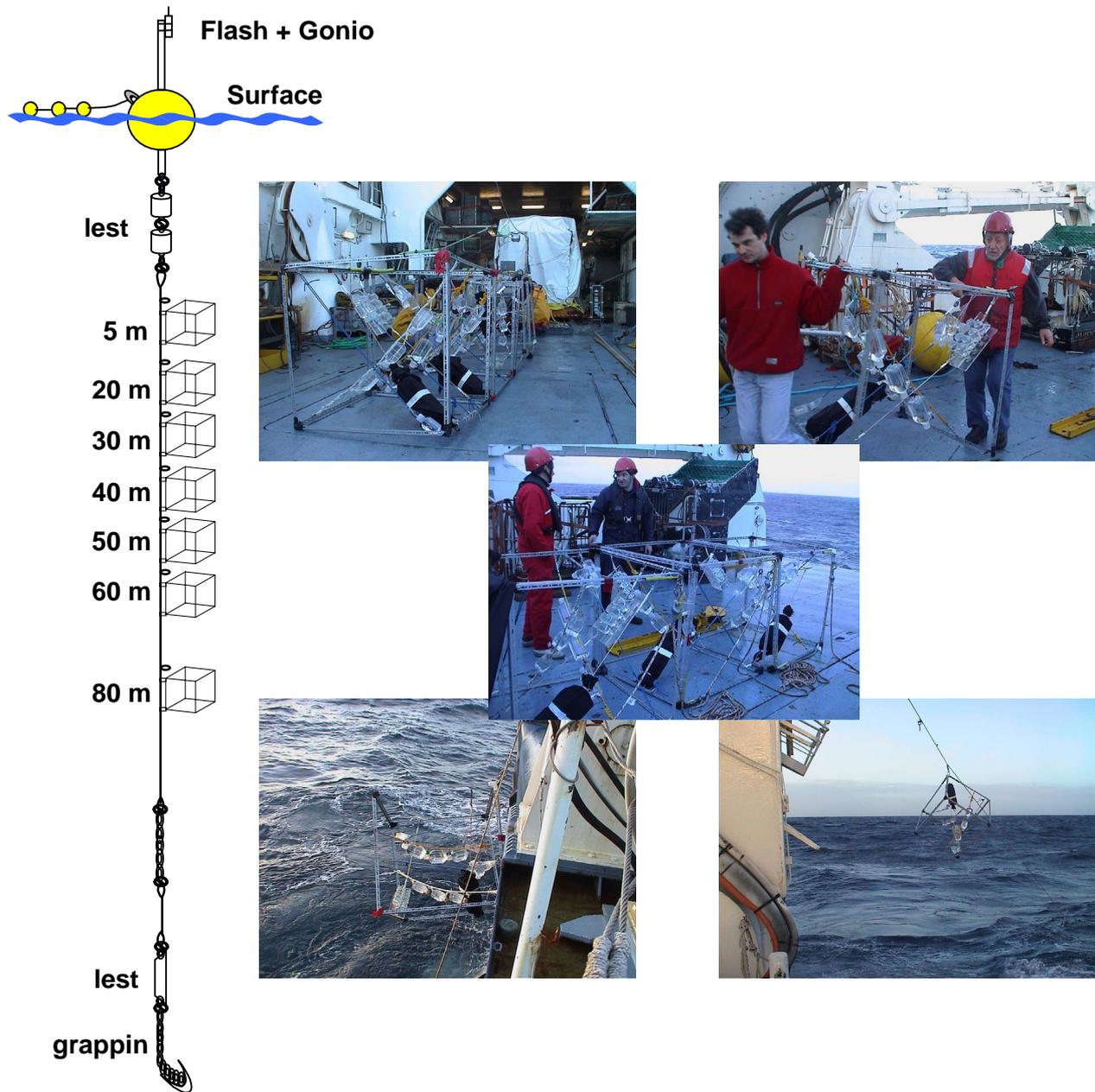


Figure II.13: Schéma de la ligne de mouillage utilisée dans le cadre des mesures de production in situ. Photos de mise à l'eau de la ligne et du positionnement des échantillons au sein des cages (campagne POMME).



Figure II.14: Images de la ligne de pièges à particules PPS5 et de la remontée d'un piège (campagne POMME).

II.2.5. Le carottier

Des carottages ont été réalisés dans le cadre de la campagne SOFi à l'aide d'un carottier multitubes MINICORER MARK VI, prototype réalisé dans le cadre de la thèse de L.Denis. Le carottier permet l'échantillonnage simultané de 4 carottes de 50 cm de hauteur et de 15 cm de diamètre (Figure II.15).



Figure II.15: Photo du carottier Minicorer Mark VI utilisé lors des campagnes SOFi pour les prélèvements de sédiments.

II.3. Les Méthodes d'analyse

II.3.1. Les mesures de stocks

II.3.1.1. L'acide orthosilicique ($\text{Si}(\text{OH})_4$) :

Le dosage de l'**acide orthosilicique** est réalisé manuellement sur un spectrophotomètre CECIL[®] (CE 1011) dans des cuves de 5 cm selon la méthode colorimétrique de Mullin et Riley (1962) adaptée par Strickland et Parsons (1972). La précision des analyses est de ± 35 nM et la limite de détection de 50 nM.

II.3.1.2. La silice particulaire :

a. Principe des méthodes de dosage de la silice particulaire

Le dosage de la silice biogénique en milieu marin est relativement récent puisqu'il a été introduit en océanographie à la fin des années 1950 (Goldberg, 1958). D'abord non sélectives, les premières techniques mises en œuvre (diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge, digestion à l'acide fluorhydrique (HF) et analyse colorimétrique de l'acide silicique) ne permettaient pas de discriminer entre la silice biogénique (opale amorphe) et la silice lithogénique (silice minérale: alumino-silicates, quartz...) (Eisma et Van der Gaast, 1971; Chester et Elderfield, 1968; Golterman, 1969). Ce n'est

qu'avec le développement des méthodes **de digestion alcaline** que les premières mesures de silice biogénique (BSi) en milieu marin ont pu être réalisées (Paasche, 1973). La silice biogénique est extraite à une température voisine des 100°C en milieu basique (NaOH ou Na₂CO₃), ce qui résulte en une oxydation de l'opale (SiO₂.nH₂O) en acide orthosilicique (Si(OH)₄). La BSi est quantifiée par dosage colorimétrique de l'acide orthosilicique après oxydation (Strickland et Parsons, 1972). Cette méthode a pour avantage de permettre le dosage de la silice lithogénique (LSi) à partir du même filtre, lors d'une seconde extraction en milieu acide (HF 2,9 N) à température ambiante et pendant 48h (Nelson et al., 1989).

La digestion alcaline selon la méthode de Paasche (1973) modifiée par Nelson et al., (1989) est la méthode la plus couramment utilisée pour le dosage en routine de l'opale et est considérée comme satisfaisante en milieu océanique ouvert, mais reste délicate à appliquer en milieu côtier. En effet, selon la composition de l'échantillon, une partie variable de la silice lithogénique peut être attaquée lors de la première extraction basique et entraîner une surestimation de la BSi. Or les échantillons prélevés en milieu côtier sont susceptibles de contenir de fortes quantités de silice lithogénique, en raison des apports fluviaux et éoliens, de l'érosion des côtes ou des phénomènes de resuspension du sédiment sur les plateaux continentaux. Ragueneau et Tréguer (1994) ont mis en évidence une relation linéaire entre la BSi et la LSi sur un ensemble d'échantillons de la Baie de Brest et de Manche et ont estimé à 15 % la fraction de LSi dissoute dès la première extraction, ce qui les a amenés à proposer une **méthode statistique** de correction des données. Cette correction consiste à déterminer le pourcentage d'interférence BSi/LSi, pour des échantillons collectés en période hivernale où l'interférence est supposée maximale puisque les concentrations en BSi sont très faibles et les teneurs en LSi généralement élevées. Ce facteur de correction, une fois déterminé pour une région, peut être extrapolé aux données concernant le reste de l'année. Cependant, la majorité des campagnes océanographiques reste focalisée sur la période productive où les concentrations en BSi sont importantes, et ne permettent pas d'obtenir une relation linéaire entre les données de BSi et de LSi, ni de dégager un facteur de correction.

La méthode des **cinétiques** d'extraction, également couramment employée, permet de corriger l'interférence minérale pour chaque échantillon, sans préjuger de la composition ni de la quantité de LSi présente; elle repose sur les différences de vitesses de dissolution des deux fractions siliceuses biogéniques et lithogéniques (DeMaster, 1981). L'échantillon est extrait à chaud en milieu basique (NaOH ou Na₂CO₃) pendant une durée de 5h et la silice dissoute est mesurée à différents moments au cours de l'extraction. Un profil type de cinétique est schématisé Figure II.16. La première partie de la courbe représente la dissolution de la BSi, à vitesse de dissolution rapide, tandis que la phase linéaire atteinte en fin d'extraction correspond à la phase de dissolution des minéraux silicatés, en théorie beaucoup plus difficilement attaqués en milieu alcalin. La correction effectuée consiste à tracer la tangente par rapport à la partie linéaire de la courbe. L'intercept avec l'axe des ordonnées au temps T=0 est alors considéré comme la quantité corrigée de BSi de l'échantillon. Même si cette méthode reste une des plus fiables, elle a pour inconvénient d'être extrêmement fastidieuse et difficilement applicable pour les dosages en routine d'un grand nombre d'échantillons.

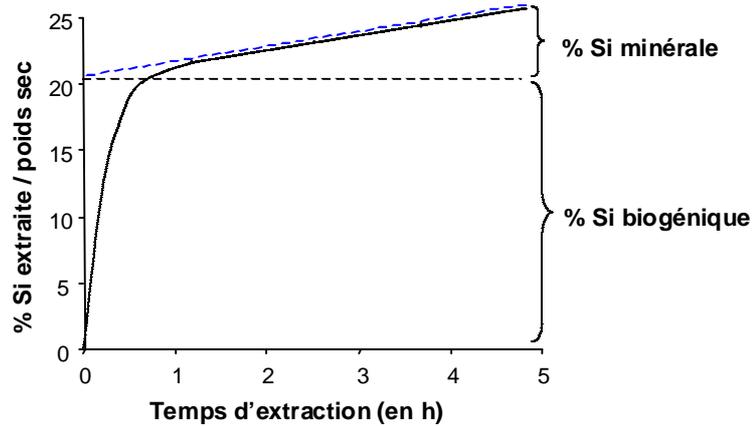


Figure II.16: Profil type d'une cinétique d'extraction en milieu alcalin. D'après DeMaster (1981).

Cet inconvénient majeur nous a poussé à expérimenter une approche encore peu développée, qui consiste à utiliser l'aluminium comme élément discriminant entre la BSi et la LSi. L'aluminium est un élément qui se trouve incorporé au frustule des diatomées mais dans de très faibles proportions. Le ratio Si/Al des diatomées est de l'ordre de 10^{-2} tandis qu'il est généralement proche de 2 pour la silice lithogénique (Lewin, 1961; Kamatani, 1974). Quelques auteurs ont suggéré l'emploi de l'aluminium pour corriger les mesures de BSi (Eggimann et al., 1980; Schlüter et Rickert, 1998). Depuis, seulement quelques auteurs seulement ont proposé des protocoles précis pour une correction à l'aluminium des dosages de BSi dans des échantillons naturels (Comm. pers. O. Ragueneau, LEMAR, IUEM, Brest; Kamatani et Oku, 2000; Peinerud et al., 2001).

La première méthode consiste à réaliser une **triple extraction** sur le même échantillon et à utiliser la dissolution de l'aluminium au cours de trois digestions successives comme indicateur de la dissolution de LSi (Comm. pers. O. Ragueneau, LEMAR, IUEM, Brest). Dans un premier temps, l'échantillon est extrait dans de la soude pendant 45 mn selon la méthode décrite par Nelson et al. (1989). A l'issue de cette extraction, les concentrations respectives de silicium et d'aluminium en solution sont quantifiées, selon la méthode colorimétrique classique pour le silicium et en ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy) pour l'aluminium (Si_1 et Al_1). Une seconde extraction est réalisée dans les mêmes conditions que la première, et le silicium et l'aluminium dissous sont à nouveau dosés (Si_2 et Al_2). La dernière digestion est une digestion HF, où seule la silice dissoute est mesuré (Si_3) afin de quantifier la LSi. On considère que la totalité de la BSi est extraite lors de la première digestion avec une fraction de LSi labile en milieu alcalin, tandis qu'au cours de la seconde extraction seule de la LSi labile est dissoute. Dans ce cas, le ratio Si/Al de la seconde extraction, représentatif de la composition de la LSi labile présente, est utilisé pour corriger la dissolution de la LSi lors de la première extraction. La quantité corrigée de BSi est alors obtenue selon la relation suivante:

$$BSi_{\text{corrigée}} = Si_1 - \left(\frac{Si_2}{Al_2} \times Al_1 \right)$$

La LSi, donnée par la mesure de la silice dissoute lors de la dernière extraction HF, doit également être corrigée, car une partie de la LSi a été dissoute lors des deux premières digestions basiques:

$$\text{LSi corrigée} = \text{Si}_3 + \text{Si}_2 + (\text{Si}_1 - \text{BSi corrigée})$$

La seconde méthode basée sur la correction par l'aluminium est adaptée aux échantillons de pièges et de sédiments et a été proposée par Kamatani et Oku (2000). L'extraction est réalisée à partir d'une quantité lyophilisée de matière au cours d'une **cinétique de dosage Si/Al** de 120 mn. A cinq temps différents au cours de l'extraction, une petite quantité de solution est prélevée pour analyse de Si et d'Al. D'après Kamatani et Oku (2000), la totalité de la BSi est dissoute rapidement dans les 20 premières minutes de l'extraction tandis que les minéraux silicatés sont attaqués progressivement.

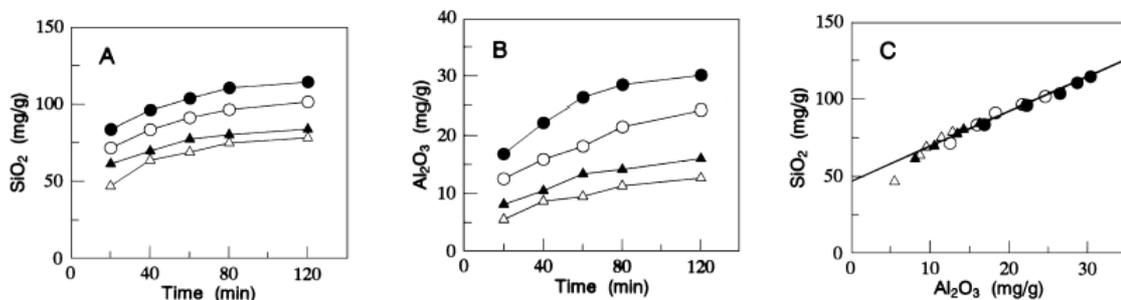


Figure II.17: Cinétiques d'extraction de la silice (a) et de l'aluminium (b) d'un échantillon de sédiment de la baie de Tokyo en fonction de différentes solutions alcalines (● : 0.2 N NaOH, ○ : 0.1 N NaOH, ▲ : 0.5 M Na₂CO₃, △ : 0.1 M Na₂CO₃). La relation linéaire entre ces deux éléments (c) permet de calculer la concentration en BSi de l'échantillon (intercept de la droite sur l'axe des ordonnées). La pente de la droite (ici de 2.31-2.41 selon la solution employée) représente le ratio Si/Al de la matière lithogénique. Extrait de Kamatani et Oku (2000).

Les relations linéaires obtenues pour différents types de minéraux argileux montrent que la silice lithogénique et l'aluminium sont dissous dans un rapport constant au cours du temps. Ainsi, la pente de la droite ajustée aux données de Si vs Al dissous serait équivalente au rapport Si/Al de la LSi, soit voisin de 2, tandis que l'intercept de la droite avec l'axe des ordonnées serait équivalent à la silice excédentaire quand la quantité d'aluminium est nulle, soit égal à la concentration en BSi de l'échantillon (Figure II.17).

b. Choix des méthodes de dosage

Les principales techniques de dosage sont récapitulées dans le tableau II.2. Le dosage de la silice biogénique et lithogénique a été effectué selon différents protocoles en fonction du type d'échantillons à traiter: colonne d'eau, pièges à particules ou sédiment et de leur origine (côtier, large).

La double extraction (NaOH/HF) sans corrections (Nelson et al., 1989) a été employée pour les premières analyses concernant la campagne ANTARES 4 (colonne d'eau et pièges) et reste satisfaisante pour des échantillons de colonne d'eau en milieu océanique ouvert, où les concentrations en LSi restent très faibles et l'interférence LSi/BSi limitée. Cette méthode a également été appliquée dans le cadre des campagnes SOFi, réalisées en milieu côtier, cependant une correction statistique

selon la méthode de Ragueneau et Tréguer (1994) a été utilisée pour les échantillons de colonne d'eau (détails p.137). Les échantillons de pièges fixes et de sédiments de SOFi ont été traités selon la méthode des cinétiques Si/Al (Kamatani et Oku, 2000). Avant extraction, les échantillons de pièges lyophilisés ont été utilisés pour tester l'impact des pré-traitements sur le dosage de la BSi. En effet, divers auteurs ont recommandé de pré-traiter les échantillons à l'acide chlorhydrique (HCl) et à l'eau oxygénée (H_2O_2) dans le but d'éliminer les carbonates et la matière organique qui peuvent freiner la dissolution de la BSi (voir Tableau II.2). Par ailleurs, la quantité de sédiment sec préconisée pour l'extraction de la BSi varie selon les auteurs car elle dépend de la quantité d'opale pure contenue dans l'échantillon. Dans un premier temps, un test a été effectué pour déterminer la quantité optimale de sédiment lyophilisé à utiliser lors d'une extraction. Les résultats montrent que pour les échantillons de pièges de SOFi, le meilleur rendement de silice dissoute au cours de l'extraction est obtenu pour une quantité de 5 mg (Figure II.18a) ce qui est cohérent avec la littérature (Tableau II.2). Une fois cette quantité déterminée, divers pré-traitements ont été testés: exposition de l'échantillon pendant 24h à des vapeurs d'HCl concentré (sous cloche de verre), ajout d' H_2O_2 et traitement HCl+ H_2O_2 . La figure II.18b indique que le meilleur rendement d'extraction est obtenu pour un pré-traitement à l' H_2O_2 10%. Une exposition aux vapeurs d'HCl n'a pas semblé nécessaire, probablement en raison d'une faible

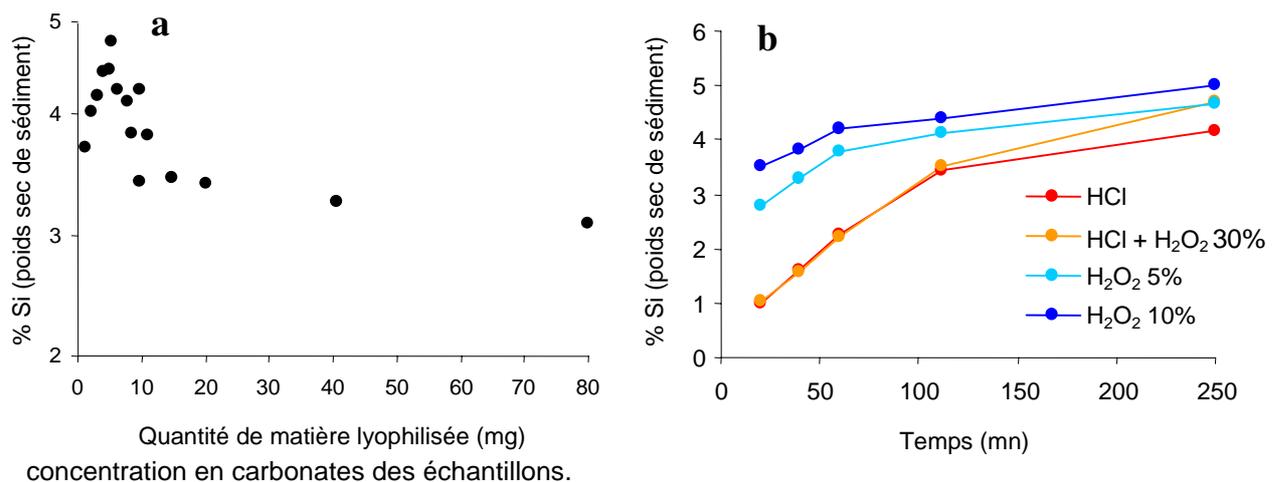


Figure II.18: (a). Résultats du test concernant la quantité optimale de matière pour l'extraction de BSi. De 1 à 80 mg de sédiments lyophilisés, issus des pièges à particules relevés à SOFi, ont été extraits pendant 120 mn dans de la soude 0.2N. Le rendement maximal de Si (mg de Si par mg de sédiment sec, exprimé en %) est obtenu pour une quantité de 5 mg. (b). Des cinétiques effectuées sur des échantillons ayant reçu différents pré-traitements montrent que le meilleur rendement d'extraction est obtenu sur les échantillons pré-traités à l' H_2O_2 10%.

De fortes concentrations de LSi en surface étaient prévisibles a priori dans le cadre des campagnes ALMOFRONT, PROSOPE et POMME, étant donné la proximité du continent africain et des fréquents épisodes de dépôts de poussières sahariennes. La méthode utilisée a été la triple extraction avec prélèvement d'aluminium dissous sur les échantillons de colonne d'eau et de pièges (Comm. pers. O. Ragueneau, LEMAR, IUEM, Brest). A posteriori, l'absence de relations linéaires entre BSi et LSi et les faibles concentrations en LSi n'ont pas nécessité de corrections à l'aluminium pour l'ensemble des échantillons de colonne d'eau. La BSi a ainsi été considérée comme étant égale à la silice dissoute lors de la première extraction, tandis que la LSi a été obtenue en faisant la somme de la silice mesurée au cours de la deuxième et de la troisième extraction.

Tableau II.2: Principales méthodes de digestion alcaline de la silice biogénique dans les sédiments, description des pré-traitements et des méthodes de correction.

Références	Méthode	Type d'échantillon	Correction	Pré-traitement	Quantité	Produit M	Vol (ml)	Temps °C
Kamatani et Oku (2000)	Cinétique (5 points)	Sédiments	Dosage Aluminium Hydroxiquinoline	Lyoph-mortier	20-30 mg	NaOH 0,2 N	40	2 h 100
Schlüter et Rickert (1998)	Cinétique (5-7 points)	Colonne d'eau, pièges et sédiments	Dosage Aluminium Lumogallion	Lyoph-mortier	10-50 mg	NaOH PH 12,5	50	5-8 h 85
Lan den et al., (1996)	Cinétiques	Sédiments	Aucune	Séchés à 105°C vapeurs d'HCl (24-48h)	max 1 0-20 mg	Na ₂ CO ₃ 2%	40	6-7 h 85
Ragueneau et Tréguer (1994)	Extraction simple sur filtre	Colonne d'eau (côtier)	Statistique	Aucun	1 L	NaOH 0,2 N	4	40 mn 100
Müller et Schneider (1993)	Cinétique automatisée (grand nombre de points)	Sédiments quaternaires Colonne d'eau, pièges	Régression	lyoph-mortier	max 10 mg opale pure	NaOH 1 N	100	60-80 mn 85 15-20 mn
Brzezinski et Nelson (1989)	Extraction simple sur filtre	Pièges	Aucune	H ₂ O ₂ 30% (24 h) rincage DIW	godets de pièges filtrés	NaOH 0,2 N	4	2 h 80
Mortlock et Froelich (1989)	Extraction unique	Sédiments	Aucune	Lyoph-mortier H ₂ O ₂ 30% (30 mn) HCl 1N (30 mn) rincage DIW	25-200 mg max 25 mg d'opale pure	Na ₂ CO ₃ 2 M	40	5 h 85
Nelson et al., (1989)	Extraction simple sur filtre	Colonne d'eau	Aucune	Aucun	1 L	NaOH 0,2 N	4	45 mn 85
DeMaster (1981)	Cinétique (4 points)	Sédiments (marges) Sédiments (Antarctique)	Régression	Lyoph-mortier	10-30 mg	Na ₂ CO ₃ 1% NaOH 0.5-1 N	50	5h 85

En revanche pour les échantillons de pièges dérivants, une relation linéaire hautement significative a été observée pour toutes les régressions BSi vs LSi (somme de Si_2 et Si_3) des campagnes ALMOFRONT, POMME et PROSOPE. Ces relations linéaires ne permettent cependant pas d'effectuer une correction statistique, car la corrélation BSi/LSi dans les échantillons de pièges peut s'expliquer par des processus d'agrégation et d'adsorption de la LSi sur les pelotes fécales. Il est donc impossible de discriminer entre l'artefact dû à la méthode d'extraction et le processus de scavenging qui a lieu au cours de la sédimentation. Les concentrations en BSi et LSi ont donc été calculées de la même façon que pour les échantillons de colonne d'eau.

c. Protocoles détaillés

Double extraction NaOH/HF (Nelson et al., 1989)

- Les filtres en polycarbonates sont placés dans des tubes coniques en polyméthylpentène (PMP) de 15 mL et recouverts de 4 mL de soude ultra-propre 0.2 N. Les tubes sont ensuite capsulés et homogénéisés au vortex avant d'être placés dans un bain chaud (95°C) pendant 45 minutes. Trois «blancs soude» sont réalisés en début, en milieu et en fin de série à chaque nouveau dosage. A l'issue de l'extraction, les échantillons sont immédiatement refroidis dans un bain de glace, puis neutralisés par l'ajout d'HCl 1 N et les tubes sont à nouveau homogénéisés au vortex. Les filtres sont ensuite écrasés au fond des tubes à l'aide d'une spatule en téflon, et les échantillons centrifugés à 3000 tours/minute (centrifugeuse Sigma-201[®]) pendant 10 mn, afin de faire décanter la LSi. 4 mL d'échantillon sont prélevés dans chaque tube pour le dosage de l'acide orthosilicique selon la méthode de Strickland et Parsons (1972).
- 12 mL d'eau milliQ+ sont ajoutés pour rinçage, l'échantillon est homogénéisé au vortex, recentrifugé, et les 12 mL de surnageant sont repipetés et évacués. Les tubes sont alors placés à l'étuve (65°C) jusqu'à évaporation complète de la solution restante (1 mL).
- Une fois secs, les filtres sont recouverts par 200 µL de HF 2.9 N et laissés à température ambiante pendant 48h, afin d'extraire la LSi restante. Les tubes ayant servi pour les blancs soude sont utilisés pour les blancs HF. Puis 9.8 mL d'acide borique saturé (H_3BO_3) sont ajoutés dans chaque tube, et les 10 mL de solution sont utilisés pour dosage de l'acide orthosilicique. La gamme étalon est alors réalisée dans la même matrice (98% d' H_3BO_3 saturé et 2% d'HF 2.9 N).

Triple extraction Si/Al (Comm. pers. O. Ragueneau, LEMAR, IUEM, Brest)

- A l'issue de la première extraction, réalisée comme décrit précédemment, 2 mL sont prélevés pour analyse de silicium dissous et 2 mL pour analyse d'aluminium dissous en ICP-AES. Un triple rinçage (ajout de 12 mL d'eau milliQ+, homogénéisation au vortex, centrifugation, élimination du surnageant) est réalisé systématiquement.
- Une seconde extraction, identique à la première, est effectuée après avoir séché les filtres à l'étuve et est suivi d'un nouveau triple rinçage.
- La dernière extraction HF est réalisée dans les mêmes conditions que la double extraction.

La précision de la mesure (écart-type moyen sur 10 réplicats) est de $\pm 0.008 \mu\text{mol L}^{-1}$ pour la BSi et de $\pm 0.024 \mu\text{mol L}^{-1}$ pour la LSi. La limite de détection de la méthode (3 fois la valeur du blanc) est de $0.008 \mu\text{M}$.

Pré-traitement des échantillons de pièges

- Une fraction généralement égale à 1/8 (environ 30 mL) des godets de pièges est récupérée pour analyse de BSi. Les godets reçoivent un ajout de 1 mL d' H_2O_2 concentré et sont laissés à température ambiante pendant 24h. Les godets sont ensuite filtrés sur membranes polycarbonates ($0.6 \mu\text{m}$, 47 mm) et soigneusement rincés à l'eau milliQ+ afin d'éliminer l' H_2O_2 . Les filtres sont ensuite repliés, séchés à l'étuve, puis stockés à température ambiante jusqu'à l'extraction NaOH/HF.
- Dans le cas où la quantité de matière récupérée est importante (cas des pièges fixes de SOFi), les échantillons de godets sont versés dans des tubes coniques en polyéthylène (PE) de 50 mL et centrifugés. Le surnageant est éliminé et les échantillons sont lyophilisés. Une quantité précise de sédiment (5 mg) est placée dans un nouveau tube conique, et recouverte d'1 mL d' H_2O_2 10 %. Les tubes sont placés dans un bain à ultra-sons pendant 30 mn, puis placés à l'étuve afin d'évaporer l' H_2O_2 .

Cinétiques de dosage Si/Al (Kamatani et Oku, 2000)

- Une fois secs, les échantillons reçoivent un ajout de 40 mL de NaOH 0.2 N et sont placés au bain-marie (85°C) pendant 2h. A T_0+20 , $+40$, $+60$, $+90$ et $+120$ mn, 2 fois $200 \mu\text{L}$ sont prélevés pour analyse de silicium et d'aluminium dissous. 3 blancs soude sont réalisées lors de chaque nouvelle série.

La précision de la mesure, déterminée par un test de reproductibilité sur 5 échantillons (Figure II.19a et b) est de ± 0.19 en % de Si/poids sec de sédiment.

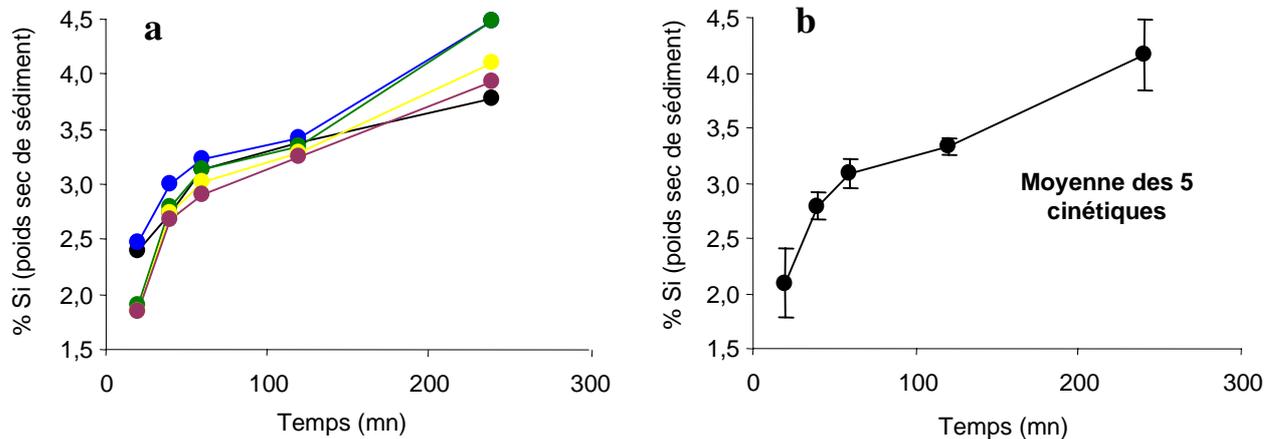


Figure II.19: (a). Test de reproductibilité de la méthode des cinétiques. 5 aliquotes de 5 mg provenant du même échantillon de piège (SOFi) ont été extraites pendant 4 h. (b). Moyenne des 5 cinétiques et écarts-type.

II.3.2. Les mesures de production:

II.3.2.1. Mesure de la production de silice (ρ_{Si})

La production de silice (Si) biogénique a été mesurée sur l'ensemble des campagnes grâce à la méthode du ^{32}Si (Tréguer et al., 1991; Leynaert, 1993). Le ^{32}Si , produit par le laboratoire de Los Alamos, se présente sous forme d'une solution isotopique de $^{32}\text{Si}(\text{OH})_4$. Les échantillons, d'un volume de 275 mL, sont prélevés avant le lever du soleil, inoculés et placés à incuber pendant 24h en bacs ou sur une ligne *in situ*. Après incubation, les échantillons sont filtrés sur des membranes polycarbonates (0.6 μm , 47 mm). Un fractionnement de taille a été réalisé lors des campagnes POMME sur des filtres de 0.6 et de 10 μm , à l'aide d'un système de tulipes de filtration superposées identique à celui utilisé pour le fractionnement de taille de la BSi. Les filtres sont rincés à l'eau de mer filtrée (0.2 μm), placés dans des fioles à scintillation et stockés à température ambiante jusqu'à analyse. La radioactivité retenue sur le filtre est mesurée à l'aide d'un compteur à scintillation PACKARD 1600-TR[®] par effet Cerenkov (Leynaert, 1993). La précision de la mesure est de 10 %.

La vitesse absolue d'absorption de Si dissous, ρ_{Si} (en $\mu\text{mol Si L}^{-1} \text{j}^{-1}$), se calcule de la façon suivante:

$$\rho_{Si} = A_f \times \frac{[\text{Si}(\text{OH})_4]}{A_i} \times \frac{24}{T_i}$$

où A_f est l'activité finale de l'échantillon filtré,

A_i est l'activité initiale de la quantité de ^{32}Si inoculée,

$[\text{Si}(\text{OH})_4]$ est la concentration en $\text{Si}(\text{OH})_4$ ambiante,

et T_i est le temps d'incubation de l'échantillon en heures.

La quantité de ^{32}Si ajoutée doit tenir compte à la fois de la limite de détection de la méthode, ainsi que de l'activité spécifique de l'échantillon. L'activité minimale à mesurer est de l'ordre de deux fois le bruit de fond (15 cpm), mais l'enrichissement ne doit pas dépasser 10 % de la concentration en acide orthosilicique ambiante. La quantité minimale à ajouter pour permettre un comptage significatif est 2500 Bq pour des milieux peu productifs (de l'ordre de 0.01 $\mu\text{mol Si L}^{-1} \text{h}^{-1}$) et peut être réduite pour les zones moins oligotrophes (Leynaert, 1993). L'activité spécifique des sources employées et les quantités de ^{32}Si inoculées sur chaque campagne sont décrites dans le tableau II.3 ci-dessous.

Tableau II.3: Sources de ^{32}Si utilisées au cours des différentes campagnes, détails des activités spécifiques et des quantités ajoutées par échantillon.

Campagne	Lot	Activité spécifique (KBq $\mu\text{g Si}^{-1}$)	Ajout/échantillon (Bq)
ALMOFRONT II	56-20-1	42.2	2500
ANTARES 4	95-20-3 et 95-20-32	27.3 et 17.3	1500
SOFi	97-20-1	15.6	800
POMME	97-20-1	15.6	800

Dans la majorité des cas, l'ajout du traceur a résulté en une augmentation de la concentration initiale en $\text{Si}(\text{OH})_4$ inférieure à 1 %. Sur la campagne SOFi, seuls 3 échantillons sur 42 ont reçu un ajout supérieur (1, 4 et 18 %) tandis que sur la campagne ANTARES, 70 % des échantillons ont reçu un ajout inférieur à 5 % de la concentration initiale et l'ajout n'a pas excédé 11.3 % pour les échantillons restants.

La vitesse spécifique d'absorption de Si, V_{Si} (en j^{-1}), est déduite de la vitesse absolue ρ_{Si} ($\mu\text{mol L}^{-1} \text{j}^{-1}$) et de la concentration en BSi ($\mu\text{mol L}^{-1}$):

$$V_{\text{Si}} = \frac{\rho_{\text{Si}}}{\text{BSi}}$$

Le temps de doublement de la silice biogénique k (en doublements j^{-1}) est calculé ci-dessous, en considérant une croissance logarithmique:

$$k = \frac{\ln \frac{(\text{BSi} + \Delta \text{BSi})}{\text{BSi}}}{\ln(2)}$$

où ΔBSi représente l'augmentation de la biomasse en un jour, soit l'équivalent de ρ_{Si} mais en $\mu\text{mol L}^{-1}$.

II.3.2.2. Cinétiques d'absorption (K_S , V_{max})

Des cinétiques d'absorption ont été réalisées lors les campagnes POMME et SOFi dans le but de déterminer les paramètres d'absorption de Si dissous: les constantes de demi-saturation (K_S) et les vitesses potentielles maximales d'absorption (V_{max}). Les échantillons sont prélevés dans les mêmes bouteilles que les échantillons ayant servi aux mesures de production. Six échantillons choisis à une même profondeur reçoivent un ajout croissant de $\text{Si}(\text{OH})_4$, généralement de 0 à 40 μM et sont ensuite inoculés en ^{32}Si . Les échantillons sont incubés pendant 8h en bacs à l'éclairage correspondant à la profondeur de prélèvement, puis filtrés et traités de la même façon que les échantillons de production. Une fois les comptages réalisés, les vitesses spécifiques (V_{Si}) sont représentées en fonction de l'ajout croissant en $\text{Si}(\text{OH})_4$ et les points sont ajustés à une loi de Michaelis-Menten grâce à la méthode de Wilkinson (1961), qui permet de calculer les valeurs de K_S et de V_{max} .

III.3.2.3. Expériences de co-limitation

Des expériences d'enrichissement en sels nutritifs ont été menées pendant la campagne POMME en collaboration avec Stéphane Blain (LEMAR, IUEM, Brest) et Cécile Guieu (LOV, Villefranche) dans le but de déterminer le facteur de contrôle de la croissance phytoplanctonique ainsi que d'éventuels processus de co-limitation. Deux types d'expériences ont été menées: les expériences dites d'enrichissement et les expériences de co-limitation Fe/Si.

➤ Dans le premier cas, des échantillons d'eau reçoivent divers ajouts en sels nutritifs (+Fe, +NPSi, +FeNPSi), en DFOB (deferroxamine B), et en poussières sahariennes. Le DFOB est une molécule qui a pour effet de complexer le fer en solution et qui permet ainsi de créer une limitation artificielle en fer

dans les flacons traités. Les poussières sahariennes ont été collectées dans le désert du Hoggar et tamisées afin de reproduire une matrice similaire en taille de grain aux apports éoliens. Ces ajouts ont permis de simuler l'impact des dépôts de poussières sahariennes, épisodiques dans la zone d'étude, sur la croissance phytoplanctonique. Ces expériences ont été réalisées en conditions propres, pour éviter toute contamination en fer par les poussières, dans un conteneur spécialement conçu pour ce type d'expériences. L'échantillonnage est effectué à l'aide d'une pompe et d'un circuit de prélèvement «propre» en téflon. L'extrémité d'un tuyau souple est fixé le long d'un câble en kevlar et amenée à la profondeur de prélèvement voulue, généralement au niveau du maximum de Chl *a*. L'eau pompée est récupérée dans des bidons en polycarbonates de 4 L, préalablement rincés à l'acide. Les bidons sont ensuite inoculés avec différents ajouts (Contrôle, +Fe, +NPSi, +FeNPSi, +DFOB, +Poussières) et incubés en bac pendant 6 jours (Figure II.20). Les bouchons sont entourés de parafilm puis scotchés, afin d'éviter toute contamination par l'eau de refroidissement pompée en surface. Tous les deux jours, deux bidons (en répliquat) pour chaque enrichissement sont sacrifiés et sous-échantillonnés pour diverses analyses (sels nutritifs, Chl *a*, POC-PON, BSi, pigments, cytométrie, comptages phytoplanctoniques). Lors du sous-échantillonnage, des aliquotes sont également prélevés pour réaliser des mesures de production de Si et de C et incubés pendant 24h.

➤ Le deuxième type d'expérience avait pour but de mettre en évidence d'éventuels processus de co-limitation Fe/Si. Les échantillons, prélevés dans des flacons polycarbonates de 1L selon le protocole décrit précédemment, ont reçu les ajouts suivants: Contrôle, +DFOB, +0.15 nM Fe, +2.5 nM Fe. Tous les deux jours, un flacon pour chaque enrichissement est échantillonné pour les analyses de Si(OH)₄, de BSi et de Chl *a*, et 6 aliquotes de 100 ml sont enrichies avec des concentrations croissantes en Si(OH)₄ (0, 1, 2, 5, 15 et 40 μM), inoculés en ³²Si et incubés pendant 24 h. Les cinétiques ainsi obtenues ont été ajustées à des courbes de Michaelis-Menten selon la procédure de Wilkinson (1961), et les paramètres de l'absorption de Si ont pu être comparés en fonction des différents ajouts en fer.

II.3.2. Autres paramètres de base

Les autres paramètres de base ayant servi à l'interprétation des données de ce travail de thèse sont récapitulées dans le tableau suivant (Tableau II.4) qui rend compte des différentes méthodes employées et des personnes responsables des mesures au cours des différentes campagnes.

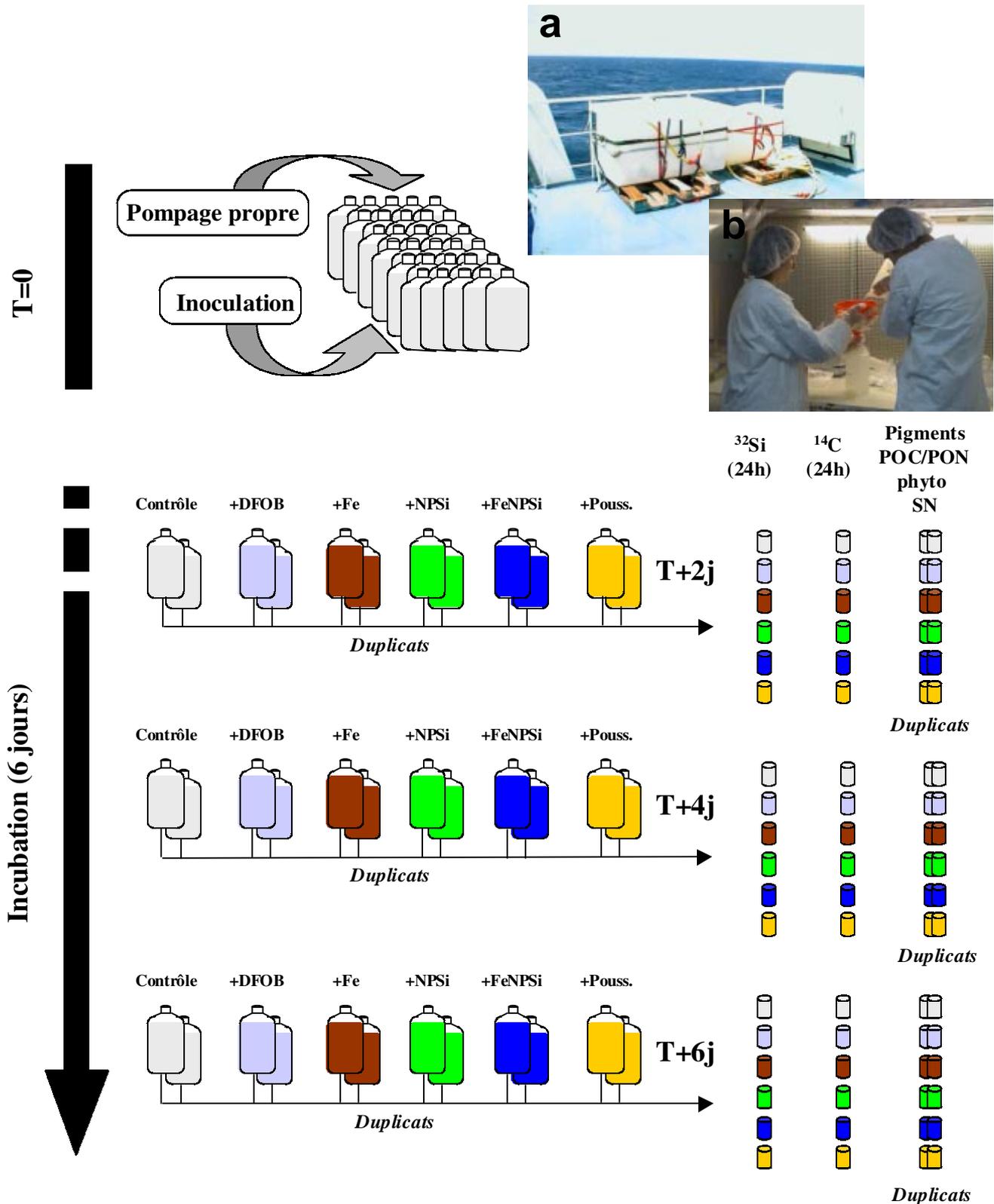


Figure II.20: Schéma du protocole des expériences d'enrichissement en fer/macronutriments/poussières. (a). Incubateur de pont. (b). Prélèvement d'aliquotes dans le conteneur propre.

Tableau II.4: Détail des paramètres biogéochimiques mesurés au cours des différentes campagnes, des méthodes employées et des personnes responsables des analyses.

Campagnes	Paramètres	Méthodes	Références	Responsables
SOFI	Nitrates, nitrites, phosphates	Technicon	Tréguer et le Corre (1975)	N.Garcia, P.Rimmelin
POMME	Nitrates, nitrites, phosphates	Technicon	Tréguer et le Corre (1975)	N.Garcia, P.Rimmelin, C.Fernandez
ANTARES	Nitrates	Technicon	Tréguer et le Corre (1975)	J.Morvan, R.Corvaisier
ALMOFRONT II	Nitrates, nitrites, phosphates, acide orthosilicique	Technicon	Tréguer et le Corre (1975)	P.Morin
PROSOPE	Nitrates, nitrites, phosphates	Technicon	Tréguer et le Corre (1975)	P.Rimmelin, P.Raimbault
SOFI	Chl <i>a</i>	Fluorimétrie	Holm-Hansen et Rieinan (1978)	N.Garcia, P.Rimmelin
POMME	Chl <i>a</i>	HPLC	Vidussi et al., (1996)	H.Claustre, J.Ras
ANTARES	Chl <i>a</i>	Spectrofluorimétrie	Neveux and Panouse, (1987)	M.Fiala
ALMOFRONT II	Chl <i>a</i>	HPLC	Vidussi et al., (1996)	H.Claustre, K.Oubelkheir, A.Cuttelod
PROSOPE	Chl <i>a</i>	HPLC	Vidussi et al., (1996)	H.Claustre, J.Ras, J.C.Marty
SOFI	POC, PON	Oxydation humide	Raimbault et al., (1999)	N.Garcia, P.Rimmelin
POMME				
ANTARES	POC, PON	CHN	Strickland et Parsons (1972)	Annick Masson
ALMOFRONT II	POC	CHN	Claustre et al., 1999	H.Claustre, K.Oubelkheir, A.Cuttelod
PROSOPE	POC, PON	Oxydation humide	Raimbault et al., (1999)	N.Garcia, P.Raimbault, J.C.Marty
SOFI	production primaire	Incubation ¹³ C in situ	Slawycck et al. (1984)	N.Garcia, P.Rimmelin
POMME	production primaire	Incubation ¹⁴ C in situ	Moutin et Raimbault (2002)	T.Moutin
ANTARES	production primaire	Incubation ¹⁴ C in situ simulé	Quéguiner et Brzezinski (2002)	B.Quéguiner
ALMOFRONT II	production primaire	Incubation ¹⁴ C photosynthétron	Babin et al. (1994)	F. Bruyant
PROSOPE	production primaire	Incubation ¹⁴ C in situ	Moutin et Raimbault (2002)	T.Moutin
SOFI	Flux de POC/PON-piège à sédiment	CHN	Raimbault et al., (1999)	P.Raimbault, N.Garcia, P.Rimmelin
POMME	Flux de POC/PON-piège à sédiment	-	-	-
ANTARES	Flux de POC/PON-piège à sédiment	CHN	Vescovali (1996)	A. Masson
ALMOFRONT II	Flux de POC/PON -piège à sédiment	CHN	Vescovali (1996)	N. Leblond
PROSOPE	Flux de POC/PON-piège à sédiment	Oxydation humide	Raimbault et al., (1999)	P.Raimbault, N.Garcia, P.Rimmelin

CHAPITRE III. CYCLE DU SI EN ATLANTIQUE NORD-EST

III.1. Introduction

L'Atlantique Nord est le lieu chaque année d'une floraison phytoplanctonique intense, consécutive à la stratification des masses d'eaux suivant le mélange hivernal. Le bloom phytoplanctonique est déclenché entre fin mars et début mai dans la zone ouest de l'Atlantique Nord et s'étend ensuite vers le nord et vers l'est (Li et al., 1993). Ce fort développement phytoplanctonique est visible au-delà de 40°N sur toutes les images CZCS et SEAWiFS (Figure III.1) (Brown et al., 1985; Esaias et al., 1986; Lewis, 1989). La couverture spatiale de cet événement saisonnier est si importante, que le bloom de l'Atlantique Nord a été défini comme le signal biologique le plus visible de la planète à partir de l'imagerie satellitale ["the largest (remotely sensed) biological signal on the planet" (Lewis, 1989)]. L'Atlantique Nord est par ailleurs considéré comme une zone puits de CO₂ (Brewer, 1978; Brewer et al., 1989; Roos et Gravenhorst, 1984; Merlivat et al., 1991; Watson et al., 1991; Rios et al., 1995; Takahashi, 1995) en raison de la circulation thermohaline mais aussi de la pompe biologique.

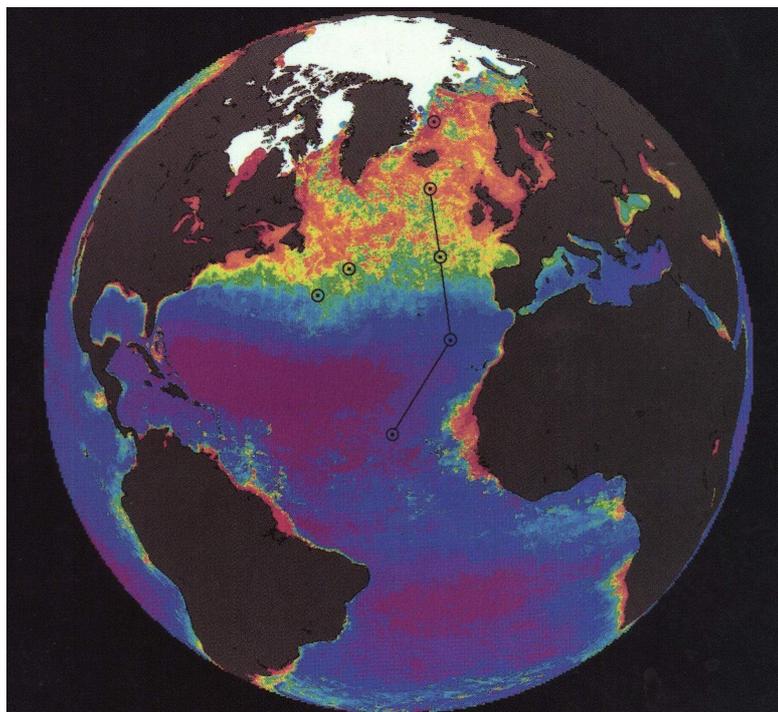


Figure III.1: Cette image CZCS (Coastal Zone Color Scanner) a été réalisée par Gene Feldman (NASA Goddard Space Flight Center, Greenbelt, MD, USA). Cette vue est une image composite des mois d'avril à juin de la période 1979-1986 prise par NIMBUS-7, montrant les concentrations en pigments de la couche de surface. Les zones en violet représentent les faibles concentrations (<0.1 mg m⁻³) et les zones en rouge les plus fortes concentrations (>3 mg m⁻³). Les traits noirs indiquent la localisation des sites d'études de la campagne NABE.

La réalisation des objectifs du programme POMME s'appuie sur les acquis obtenus lors de précédents programmes dont la zone cible était l'Atlantique Nord. Le programme NABE (North Atlantic Bloom Experiment), initié par JGOFS en 1989 dans le cadre d'une coopération internationale, avait

pour but de caractériser les processus relatifs à la floraison phytoplanctonique de l'Atlantique Nord le long du 20°W entre 15°N et 60°N. Au printemps 1990, ce programme a été poursuivi par la Grande-Bretagne avec le programme BOFS (Biogeochemical Oceanic Flux Study), réalisé entre 48°N-50°N et 17°W-19°W afin d'étudier les processus physiques et biogéochimiques associés au déclenchement de la floraison. Plus récemment, le programme PRIME (Plankton Reactivity in the Marine Environment) réalisé en 1996, a permis de suivre l'évolution temporelle des paramètres biogéochimiques à l'échelle d'un tourbillon.

Les résultats des campagnes NABE ont mis en évidence le déclenchement rapide de la floraison en l'espace de deux semaines suivant la stratification de la couche de surface vers fin avril (Lochte et al., 1993). La première phase du bloom était dominée par des diatomées (genres dominants: *Rhizosolenia* et *Nitzschia*), supplantées dans un deuxième temps (mi-mai) par le nanophytoplancton et les cyanobactéries après l'épuisement de l'acide orthosilicique (Lochte et al., 1993; Sieracki et al., 1993; Joint et al., 1993). L'azote est généralement considéré comme le premier élément limitant la croissance phytoplanctonique, or les résultats de NABE indiquent une consommation plus rapide de l'acide orthosilicique par rapport aux nitrates. Fin avril à début mai, la concentration moyenne de surface en Si(OH)_4 était inférieure à 0.5 μM , tandis que la concentration en NO_3 était supérieure à 4 μM . Entre mi-mai et fin mai, les concentrations en Si(OH)_4 restaient stables tandis que la consommation des NO_3 augmentait fortement, entraînant une diminution des concentrations de surface jusqu'à des valeurs inférieures à 1 μM . Le rapport Si/N a donc évolué de 0.1 à 0.4 entre la première et la deuxième phase du bloom, suggérant que la disponibilité en Si(OH)_4 pouvait être à l'origine du déclin rapide des diatomées dans l'assemblage phytoplanctonique (Sieracki et al., 1993; Taylor et al., 1993; Savidge et al., 1995; Moore et al., 2002). L'épuisement des Si(OH)_4 malgré des concentrations en NO_3 toujours élevées a déjà été observé à 64°N en 1984 et en 1985 par Takahashi, (1985). Ce processus est également prédit par le modèle de Taylor et al., (1993) qui prévoit un épuisement concomitant des NO_3 et des Si(OH)_4 à 47°N, tandis que seuls les Si(OH)_4 seraient épuisés aux latitudes plus élevées (60°N). Les résultats acquis l'année suivante lors de la campagne BOFS semblent également confirmer le contrôle de la disponibilité en Si(OH)_4 sur la succession spécifique au cours de la floraison printanière, et ce malgré des communautés de diatomées très différentes (diatomées < 5 μm du genre *Nanoneis*) (Bury et al., 2001; Savidge et al., 1995). Les structures de taille des groupes phytoplanctoniques dominants lors du déclenchement du bloom présentaient une variabilité inter annuelle, avec la dominance de diatomées de grande taille au printemps 1989 supplantées par des diatomées <5 μm l'année suivante. L'amplitude du signal biologique restait cependant comparable entre ces deux années, avec des valeurs de production primaire intégrée, des échanges air-mer de CO_2 et une consommation en NO_3 équivalents (Boyd et Newton, 1995). Malgré ces similarités, le flux de POC exporté à 3000 m était deux fois supérieur en 1989 par rapport à 1990, indiquant une meilleure efficacité de la pompe biologique lors des premières campagnes NABE. Ainsi la taille des diatomées semblait être la différence principale entre ces deux événements, suggérant un impact significatif de la structure de taille des espèces responsables de la floraison sur les flux d'exportation verticaux (Boyd et Newton, 1995). Des pulses de sédimentation rapides, associés en grande partie aux diatomées, ont été observés dans l'Atlantique Nord et sont

susceptibles d'exporter de grandes quantités de C vers l'océan profond (Berger et Wefer, 1990; Lampitt, 1985). Plusieurs auteurs ont par ailleurs montré qu'il n'existait pas de corrélation simple entre la production primaire de surface et les flux verticaux d'export (Boyd et Newton, 1999; Buesseler, 1998) et que la prise en compte de la structure des communautés s'avérait nécessaire pour une meilleure compréhension du fonctionnement de la pompe biologique.

Au cours de la dernière décennie, de nombreuses études ont démontré que les apports en fer (atmosphériques et à la base de la couche mélangée) exerçaient un contrôle sur la production primaire sur de vastes étendues océaniques, principalement au niveau des zones HNLC (High Nutrient Low Chlorophyll) (Martin et al., 1989, 1991; De Baar et al., 1990; Helbling et al., 1991; Martin, 1990; Price et al., 1994; De Baar et al., 1995; Coale et al., 1996; Landry et al., 1997; Behrenfeld et Kolber, 1999; Boyd et Harrison, 1999; Moore et al., 2002b). Récemment, les travaux de Hutchins et al. (1998, 2002) ont mis en évidence des processus de limitation par la disponibilité en fer dans différents upwellings côtiers (Californie, Pérou) et suggèrent que des processus similaires sont susceptibles de se produire dans tout système présentant à la fois de fortes concentrations en macronutriments et de faibles concentrations en fer dissous. Le fonctionnement de l'Atlantique Nord était généralement mis en relation avec la disponibilité des macronutriments (Longhurst, 1995) et l'apport en fer supposé élevé. En effet le développement massif du phytoplancton au printemps, la proximité des marges continentales européennes et l'intensité des apports éoliens de poussières sahariennes laissaient supposer des concentrations en fer non limitantes dans cette région de l'Atlantique (Martin et al., 1993; Luther et Wu, 1997; Fung et al., 2000). La persistance de concentrations en sels nutritifs élevées dans l'Atlantique Nord (sud de l'Islande) en fin de période productive a conduit Martin et al., (1993) à émettre l'hypothèse d'une limitation potentielle de la production primaire par le fer. Cependant, à l'inverse de la situation observée dans le Pacifique aux mêmes latitudes, les fortes concentrations en macronutriments de l'Atlantique Nord sont accompagnées de fortes teneurs en Chl *a* (jusqu'à $2.4 \mu\text{g L}^{-1}$), d'un ordre de grandeur supérieur aux concentrations observées dans le Pacifique, et ce pour les mêmes concentrations en NO_3 (Martin et al., 1993). Malgré les faibles concentrations en fer mesurées dans la couche de surface (0.07-0.10 nM à 20 m) durant la campagne NABE, les expériences d'enrichissement n'ont révélé qu'une faible augmentation du carbone particulaire organique (POC) dans les ajouts de fer (Martin et al., 1993). Les rapports Fe/C élevés estimés par Sunda et Huntsman, (1997) pour l'Atlantique Nord semblent indiquer que les besoins du phytoplancton en fer sont satisfaits dans cette région. D'après le modèle de Taylor et al. (1993), la succession phytoplanctonique et la disponibilité en silicium et en azote apparaissent suffisant pour expliquer le déroulement du bloom phytoplanctonique, sans qu'il soit nécessaire d'invoquer des processus de limitation par le fer. La faible consommation des nitrates aux hautes latitudes serait une conséquence des mélanges verticaux profonds et de la courte durée de la période productive (Taylor et al. 1993). Plus récemment, les travaux de modélisation de Moore et al. (2002a, 2002b) et de Fung et al. (2000), indiquent que certaines zones de l'Atlantique Nord pourraient être carencées en fer de façon similaire au Pacifique Sub-Arctique, en particulier en période estivale. Si l'on considère des valeurs moyenne de K_s Fe pour le petit phytoplancton de 0.08 nM et de 0.2 nM pour les diatomées (Moore et al. 2002a), les concentrations mesurées par Martin et al. (1993)

sembleraient alors déjà potentiellement limitantes. Il apparaît ainsi que le rôle du fer en tant qu'élément limitant dans l'Atlantique Nord reste très débattu, les conclusions issues des expériences de Martin ayant été controversées par plusieurs auteurs (Banse, 1991; Price *et al.*, 1991; Taylor *et al.*, 1993).

Par ailleurs, la dynamique à méso-échelle dans l'Atlantique Nord semble avoir un rôle prépondérant sur l'activité biologique. Les résultats de NABE ont clairement associé les distributions de Chl *a* à la variabilité méso-échelle (Ducklow et Harris, 1993). Des mesures de surface réalisées entre 47° et 60° N ont montré de larges variations de la pression partielle de CO₂ (pCO₂) à des échelles spatiales inférieures à 100 km, et corrélées à la distribution de la Chl *a*, de la température de surface (SST) et du carbone organique total (TOC) (Watson *et al.*, 1991), probablement liées à l'activité tourbillonnaire et aux structures hydrologiques associées. La stratégie d'échantillonnage choisie dans le cadre du programme POMME repose sur l'expérience acquise par le groupe FRONTAL lors de la campagne Almofront et a ainsi permis l'étude couplée de la biologie et de la structure physique à méso-échelle. La zone d'étude POMME est caractérisée par la présence de nombreux tourbillons cycloniques et anticycloniques mais cette zone est également le lieu de subduction des eaux modales, issues de la convection hivernale des eaux de surface sur plusieurs centaines de mètres. Cette couche d'eaux modales, épaisse et faiblement stratifiée, subducte aux alentours d'une ligne de front située à 41-42 °N (Paillet et Arhan, 1996) et correspond à une discontinuité très marquée de la profondeur de la couche de mélange hivernale (DCPMH) (Voir Figure II.9, Chapitre II). Les objectifs principaux de POMME étaient de comprendre l'impact de la subduction des eaux modales sur le piégeage de CO₂ en étudiant le devenir de la matière biogène produite en surface ainsi que d'évaluer un impact potentiel des différentes structures (frontales, cycloniques ou anticycloniques) sur la biologie. Cette objectif a été adressé au cours des legs 1 de chaque campagne, qui ont permis un échantillonnage resserré de la zone, avec un réseau dense d'environ 80 profils CTD. Au cours des legs 2, qui font l'objet de cette étude, l'échantillonnage de quelques stations fixes a permis de réaliser des études de processus dans le but de caractériser les différents écosystèmes rencontrés. Des expériences d'enrichissement en macronutriments et en fer ainsi que des cinétiques d'absorption de Si doivent permettre d'évaluer d'éventuelles carences nutritionnelles et en particulier le contrôle de la disponibilité en Si sur la distribution des diatomées. Les données recueillies concernant le compartiment phytoplanctonique doivent en outre permettre de quantifier des gradients de productivité entre le nord et le sud de la zone d'étude ainsi que d'estimer la variabilité saisonnière au cours des 3 campagnes (hiver, printemps, automne).

III.2. Résultats

III.2.1. Physique de la zone: structures méso-échelles et caractérisation des masses d'eaux.

III.2.1.1. Localisation des stations en fonction des structures méso-échelles.

Les trois campagnes POMME, sub-divisées en deux legs d'environ 25 jours chacun, ont eu lieu en hiver, au printemps et en automne 2001. Le calendrier des missions est indiqué ci-dessous (Tableau III.1).

Tableau III.1: Calendrier des missions POMME.

	Leg 1	Leg 2
POMME 1	31 janvier 2001-24 février 2001	27 février 2001-19 mars 2001
POMME 2	22 mars 2001-13 avril 2001	16 avril 2001-08 mai 2001
POMME 3	22 août 2001-12 septembre 2001	15 septembre 2001-12 octobre 2001

Les données acquises en temps réel sur les legs 1 grâce aux mesures altimétriques de SST ainsi qu'aux informations des flotteurs profilants (PROVOR) sur la composition des masses d'eau ont permis d'établir des cartes synoptiques des fonctions de courant (Figure III.2). Ces cartes sont issues des sorties du modèle SOPRANE (M. Assenbaum, LEGOS/CNRS) et plusieurs réanalyses ont été effectuées à la suite des campagnes dans le but d'arriver à une simulation la plus réaliste possible. Le réseau dense des stations des legs 1 ainsi que les sites longs des legs 2 sont replacés sur les cartes synoptiques des fonctions de courant. On note un décalage général des structures tourbillonnaires vers le sud-ouest au cours des 3 campagnes, le tourbillon cyclonique (C4) tendant à sortir de la zone d'étude durant POMME 3. Il apparaît ainsi que certaines structures ont pu être échantillonnées plusieurs fois, tandis que d'autres, notamment les zones de front ou points selles varient d'une campagne à l'autre. 3 grandes structures ont cependant pu être revisitées à plusieurs reprises: il s'agit du tourbillon anticyclonique au sud de la zone (A2), du tourbillon cyclonique central (C4) et du tourbillon anticyclonique nord (A1). Le tourbillon A2 est sorti de la zone au cours de POMME 3 alors qu'on note l'apparition d'un nouveau tourbillon anticyclonique de plus petite importance (A31). Les numéros de sites, implémentés dans l'ordre croissant sur chaque leg ne sont donc pas directement comparables. Le tableau III.2 associe chaque site à une structure hydrologique et établit les correspondances possibles entre sites.

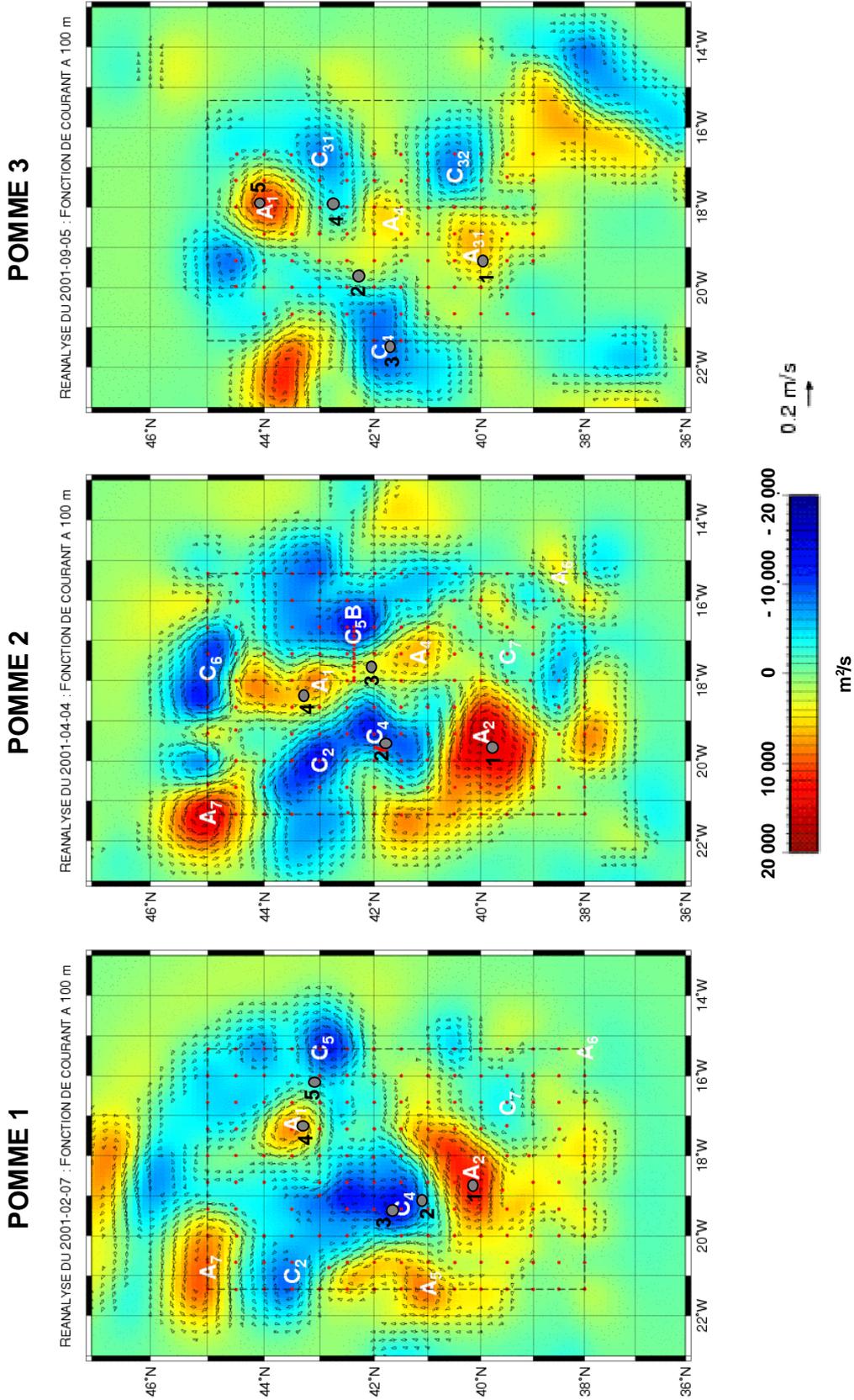


Figure III.2: Cartes synoptiques des fonctions de courant à 100 m lors des legs 1, sorties du modèle SOPRANE (M.Assebaum, LEGOS/CNRS). Les structures tourbillonnaires cycloniques et anticycloniques sont positionnées et numérotées (C pour tourbillon cyclonique et A pour tourbillon anticyclonique). Le réseau dense des stations des legs 1 apparaît en rouge sur chaque carte. Les sites longs des legs 2 (1, 2, 3, 4 et 5) sont remplacés par rapport aux structures hydrologiques.

Tableau III.2: Tableau de correspondance entre numéros de site et structures hydrologiques au cours des 3 campagnes. TA: Tourbillon Anticyclonique, TC: Tourbillon Cyclonique, ZF: Zone Frontale, PS: Point Selle.

Structures	TA (A2)	TA (A31)	ZF	TA (A4)	TC (C4)	PS	TC (C31)	TA bord (A1b)	TA (A1)
Latitude	40°N	40°N	41°N	41.7°N	41.75°N	42°N	43°N	43.1°N	43.5°N
POMME 1	1		2		3			5	4
POMME 2	1				2	3			4
POMME 3		1		2	3		4		5

Les opérations à la mer réalisées à chaque site ont duré en moyenne 3 jours. A l'arrivée en site, une ligne dérivante munie de 2 pièges à sédiment est mise à l'eau pour une durée de 48h. Un premier échantillonnage de la BSi/LSi, des communautés phytoplanctoniques et de l'acide orthosilicique est effectué le premier jour sur la rosette profonde (0-1000 m). Le deuxième jour, une rosette 0-100 m dédiée à la production primaire est réalisée avant le lever du jour. Les échantillons sont alors incubés sur une ligne dérivante *in situ* de l'aube à l'aube (voir paragraphe II.2.3, Chapitre II). Sur cette rosette, les mesures de BSi/LSi sont réalisées par fractionnement de taille (0.6-10 µm et >10 µm), de même que les mesures d'absorption de Si. Les communautés phytoplanctoniques et l'acide orthosilicique sont également à nouveau échantillonnés. Les numéros et les positions des rosettes sont récapitulés dans le tableau III.3.

Tableau III.3: Localisation, dates, profondeurs et numéros des rosettes échantillonnées.

		Longitude	Latitude	Date	CTD Générale 0-1000 m	CTD PP 0-100 m
POMME 1	Site 1	18° 47	40° 06	01-03-01	1083	
	Site 1	18° 44	40° 07	02-03-01		1090
	Site 2	18° 46	40° 54	06-03-01	1114	
	Site 2	18° 37	41° 03	07-03-01		1117
	Site 3	19° 13	41° 45	11-03-01	1148	
	Site 3	19° 14	41° 46	11-03-01		1146
	Site 4	17° 28	43° 18	14-03-01	1168	
	Site 4	17° 22	43° 14	15-03-01		1173
	Site 5	16° 20	43° 09	17-03-01	1185	
	Site 5	16° 21	43° 08	17-03-01		1184
POMME 2	Site 1	19° 45	39° 45	18-04-01	2085	
	Site 1	19° 45	39° 45	19-04-01		2091
	Site 2	19° 40	41° 58	22-04-01	2171	
	Site 2	19° 42	41° 52	23-04-01		2179
	Site 3	17° 39	42° 04	26-04-01	2267	
	Site 3	17° 34	42° 01	27-04-01		2273
	Site 4	18° 42	43° 20	01-05-01	2404	
	Site 4	18° 49	43° 20	02-05-01		2410
POMME 3	Site 1	19° 20	39° 59	19-09-01	3087	
	Site 1	19° 20	40° 09	20-09-01		3094
	Site 2	19° 52	42° 19	25-09-01	3168	
	Site 2	19° 51	42° 13	24-09-01		3163
	Site 3	21° 58	41° 28	28-09-01	3250	
	Site 3	21° 57	41° 28	28-09-01		3247
	Site 4	17° 56	42° 25	03-10-01	3334	
	Site 4	17° 58	42° 26	03-10-01		3331
	Site 5	17° 33	44° 19	08-10-01	3339	

III.2.1.2. Caractérisation des masses d'eaux, diagramme T-S

Entre la surface et la thermocline profonde (500 à 800 m), on observe une seule et même masse d'eau, l'eau centrale Nord-Est Atlantique (ENACW: Eastern North Atlantic Central Water). Cette eau est repérée sur le diagramme T-S à des salinités >35.5 et des températures $>10^{\circ}\text{C}$ et montre un fort réchauffement en automne, avec des températures comprises entre 13 et 22°C (Van Aken, 2001). L'eau centrale Nord-Atlantique est séparée des eaux méditerranéennes sous-jacentes par un minimum de salinité, marque de l'influence des eaux Sub-Arctiques Intermédiaires (SAIW: Sub-Arctic Intermediate Water) (Read and Ellet, 1991; Van Aken, 2000a). Le maximum de salinité à 1000 m révèle la présence d'eaux d'origine méditerranéenne (MSW: Mediterranean Sea Outflow Water). A 2200-2300 m, on note la présence d'une eau type, l'eau du Labrador (LSW: Labrador Sea Water), caractérisée par des températures de $3-4^{\circ}\text{C}$ et une salinité de 34.9. Au-delà de 3000 m, on observe la présence d'eaux profondes Nord-Atlantiques (NEADW: North Eastern Atlantic Deep Water) (Van Aken, 2000b). Sur la droite de mélange entre les MSW et les LSW, on note la présence de deux veines d'eaux méditerranéennes intermédiaires, circulant aux alentours de 1000 et 1500 m respectivement (MIW: Mediterranean Intermediate Water) (Van Aken, 2000a). Ainsi, en ce qui concerne les legs 2, la masse d'eau concernée pour les études de processus dans la couche de surface est entièrement constituée d'ENACW.

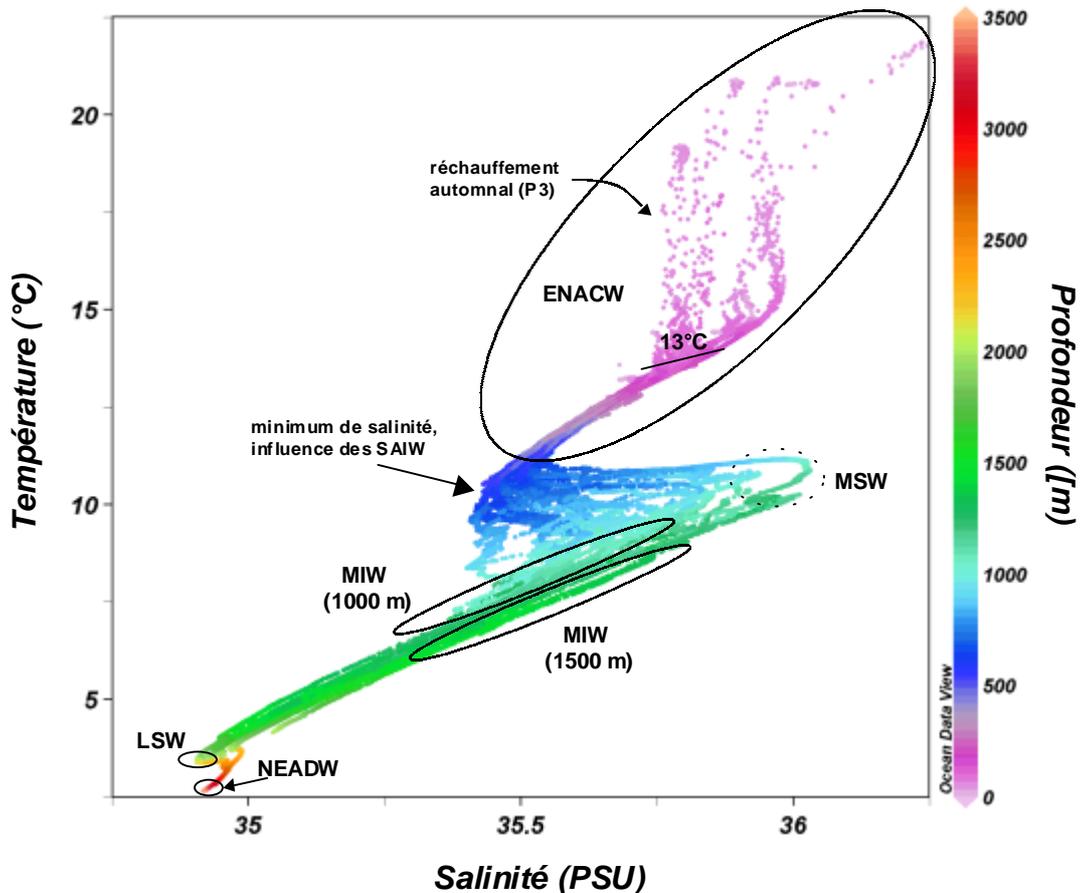


Figure III.3: Diagramme T-S de l'ensemble des profils CTD des legs 2. La profondeur est surimposée en troisième variable au diagramme T-S.

III.2.1.3. Couche mélangée et couche euphotique

Une première observation de l'ensemble des profils CTD superposés pour tous les sites à chaque campagne a permis de vérifier que la variabilité inter-sites était plus forte que la variabilité intra-site, indiquant des systèmes hydrologiques distincts (comm.pers. L. Prieur, LOV, Villefranche). Les profils de densité et de température à chaque site sont reportés pour l'ensemble des campagnes dans la figure III.4. La profondeur de la couche de mélange (Z_m) est fixée au niveau du gradient de densité le plus élevé. La profondeur de la couche de mélange est habituellement estimée en fonction du gradient $\delta\theta/\delta Z$. Ce calcul apparaît difficile dans le cas présent, car le bruit sur les profils de densité est élevé et peut conduire à une estimation de Z_m erronée. La caractérisation précise des profondeurs de couche de mélange sur la zone POMME est un objectif final du programme, ce qui explique que ces données ne sont pas encore disponibles. Il est recommandé d'estimer Z_m de visu, en repérant les décrochements de densité les plus importants (comm. pers. M. Assenbaum, LEGOS/CNRS). La situation hivernale montre des épaisseurs de couche mélangée relativement importantes, situées entre 140 et 250 m. Une pycnocline secondaire, moins profonde, apparaît entre 20 et 95 m. Au site 1, le gradient de densité à 20 m semble être lié à une diminution de la salinité car les profils de température sont homogènes sur les 100 premiers mètres. Cette baisse de salinité peut être liée à l'augmentation des précipitations, fréquentes durant cette période. Aux autres sites, la pycnocline secondaire semble liée à une très légère augmentation de la température en surface. On n'observe pas de gradient réel nord-sud de la couche de mélange, ce qui est confirmé par les résultats du leg 1 (comm. pers. L. Prieur, LOV, Villfranche). En revanche, les températures diminuent régulièrement vers le nord, variant entre 14.5°C au site 1 et moins de 13°C aux sites 4 et 5. Les échanges air-mer de chaleur sont positifs dès la fin du leg 1 de POMME 1, marquant le début précoce de la stratification thermique printanière qui peut être interrompu ensuite par des épisodes de coups de vent (Stramska et al., 1995). Sur les profils de température des legs 2 de POMME 2, on observe une augmentation moyenne d'environ un degré des eaux de surface, avec des températures de 15.5°C au sud et 14°C au nord (Figure III.4). Contrairement à POMME 1, un net gradient sud-nord est visible au niveau de la profondeur de la pycnocline, caractérisé par des valeurs de Z_m oscillant entre 25 m au sud et 80 m au nord. Ce gradient est cohérent avec le réchauffement des masses d'eau du sud vers le nord. On note aussi que la thermocline est particulièrement profonde aux sites 4 et 5 lors de POMME 1 (255 et 210 m respectivement), induisant une remontée beaucoup plus lente de la température de la couche de surface au moment du réchauffement printanier. A l'automne (POMME 3), le réchauffement s'est intensifié avec des gradients de température et de densité très élevés dans la couche de surface. La profondeur de la pycnocline reste sensiblement la même qu'à POMME 2, en revanche le gradient de température est de l'ordre de 5 à 7°C entre la surface et 100 m. Le gradient sud-nord est conservé, avec la thermocline la plus profonde (75 m) observée dans le tourbillon anticyclonique nord A1 (site 5).

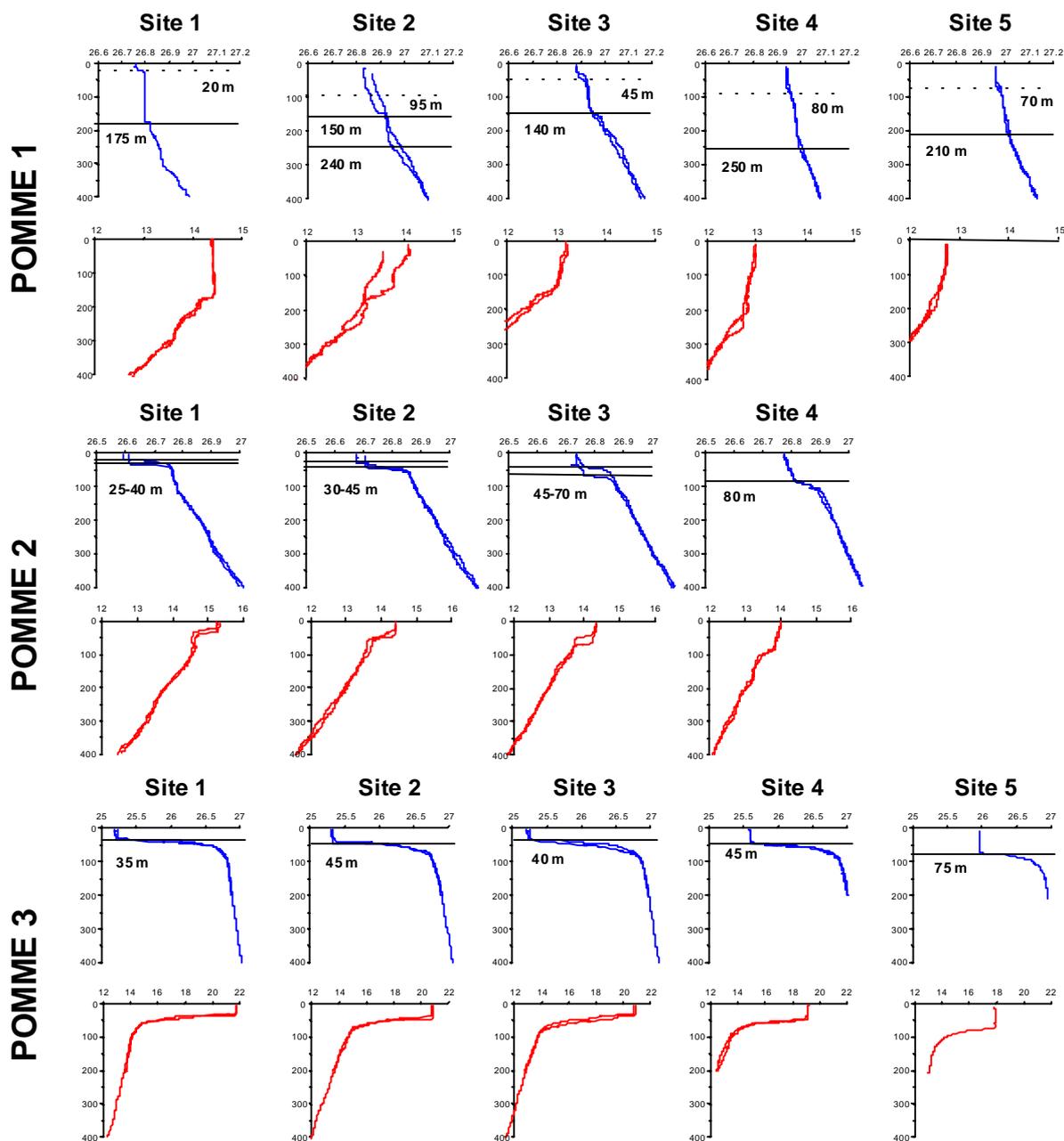


Figure III.4: Profils verticaux de densité et de température. Les profondeurs de couche mélangée, estimées à partir des gradients de densité, sont indiquées en trait plein. Une pycnocline secondaire, indiquée en traits pointillés, est indiquée sur les profils hivernaux (POMME 1).

En raison de l'absence de mesures directes de profils PAR (Photosynthetically Active Radiation) sur l'ensemble des campagnes, les profondeurs de couche euphotique (Z_{eu}) ont été calculées suivant le modèle de Morel et Berthon (1989), basé sur le contenu intégré en Chl a ($\Sigma\text{Chl a}$ mg m^{-2}) (Figure III.5). La profondeur de la couche euphotique présente le schéma classique de la succession saisonnière: en période hivernale, la profondeur de Z_{eu} présente des valeurs intermédiaires, qui diminuent ensuite légèrement lors du développement phytoplanctonique printanier, pour atteindre des valeurs maximales à l'automne en période d'oligotrophie. On note que les sites 4 et 5, au nord de la zone POMME, présentent les plus faibles profondeurs de Z_{eu} sur l'ensemble des campagnes.

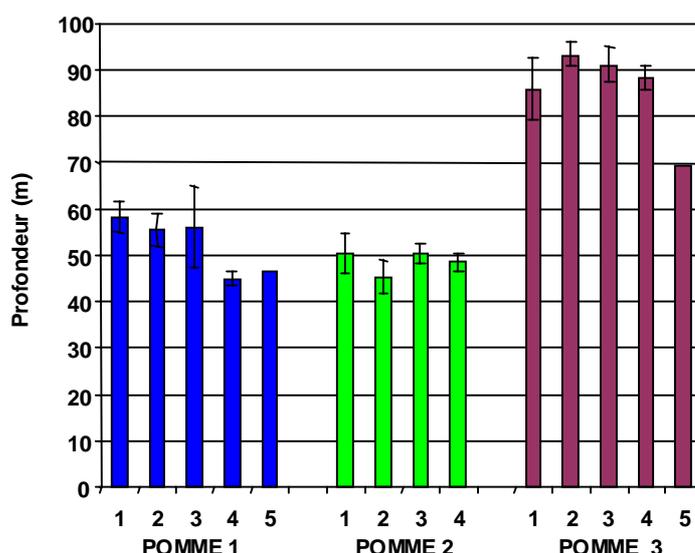


Figure III.5: Profondeur de la couche euphotique (Z_{eu}) à chaque site. Les valeurs sont calculées grâce au modèle de Morel et Berthon (1989) à partir des données de Chl *a* intégrées (comm. pers. H.Claustre, LOV).

III.2.2. Distribution des sels nutritifs

III.2.2.1. Distribution spatiale (legs 1)

Le maillage serré des stations des legs 1 (en moyenne 80 stations) a permis de réaliser des cartes *a priori* synoptiques de la zone d'étude. La synopticité reste relative car ce réseau est parcouru en l'espace de trois semaines de l'est vers l'ouest de la zone; plus de 20 jours peuvent donc séparer la première radiale N-S le long du méridien 17°W de la radiale située le long du 21°W. Cette réserve admise, les cartes de surface des legs 1 permettent néanmoins d'estimer la variabilité spatiale et saisonnière des paramètres étudiés. La distribution des nitrates et des phosphates au cours des legs 1 des 3 campagnes est synthétisée dans la figure III.6.

La principale caractéristique de la distribution des nitrates et des phosphates est l'épuisement généralisé de la couche de surface au mois d'octobre (POMME 3). Les NO_3 varient entre 0 et 0.20 μM , tandis que les PO_4 sont proches de la limite de détection (<0.02 μM). Les conditions d'oligotrophie semblent s'étendre à toute la zone, avec une distribution en patchs des sels nutritifs. Cette situation contraste fortement avec la distribution observée au cours de POMME 1 et 2, où les sels nutritifs ne sont pas encore épuisés malgré la stratification thermique qui a lieu dès la fin mars. La distribution des sels nutritifs suit un gradient croissant sud-nord. Les nitrates varient entre 1.00 et 7.00 μM en hiver et entre 0.06 et 7.10 μM au printemps, reflétant un début d'épuisement dans la partie sud-est de la zone. La gamme de variation des phosphates reste identique entre POMME 1 et 2, avec des valeurs comprises entre 0.02 et 0.45 μM . On peut néanmoins observer un début de consommation biologique des sels nutritifs au sud de la zone au cours de POMME 2, caractérisée par une remontée générale des isolignes vers le nord.

Les concentrations en acide orthosilicique pour les legs 1 ne sont disponibles que pour la campagne POMME 3 (Figure III.7). Comme précédemment observé pour les NO_3 et les PO_4 , la distribution en $\text{Si}(\text{OH})_4$ ne semble pas suivre de réel gradient mais présente une forte variabilité spatiale. Malgré des valeurs moyennes largement supérieures à celles des NO_3 (valeur maximale:

2.25 μM), on observe cependant un épuisement des $\text{Si}(\text{OH})_4$ en certains endroits, notamment au nord de la zone où la concentration de surface peut être inférieure à la limite de détection.

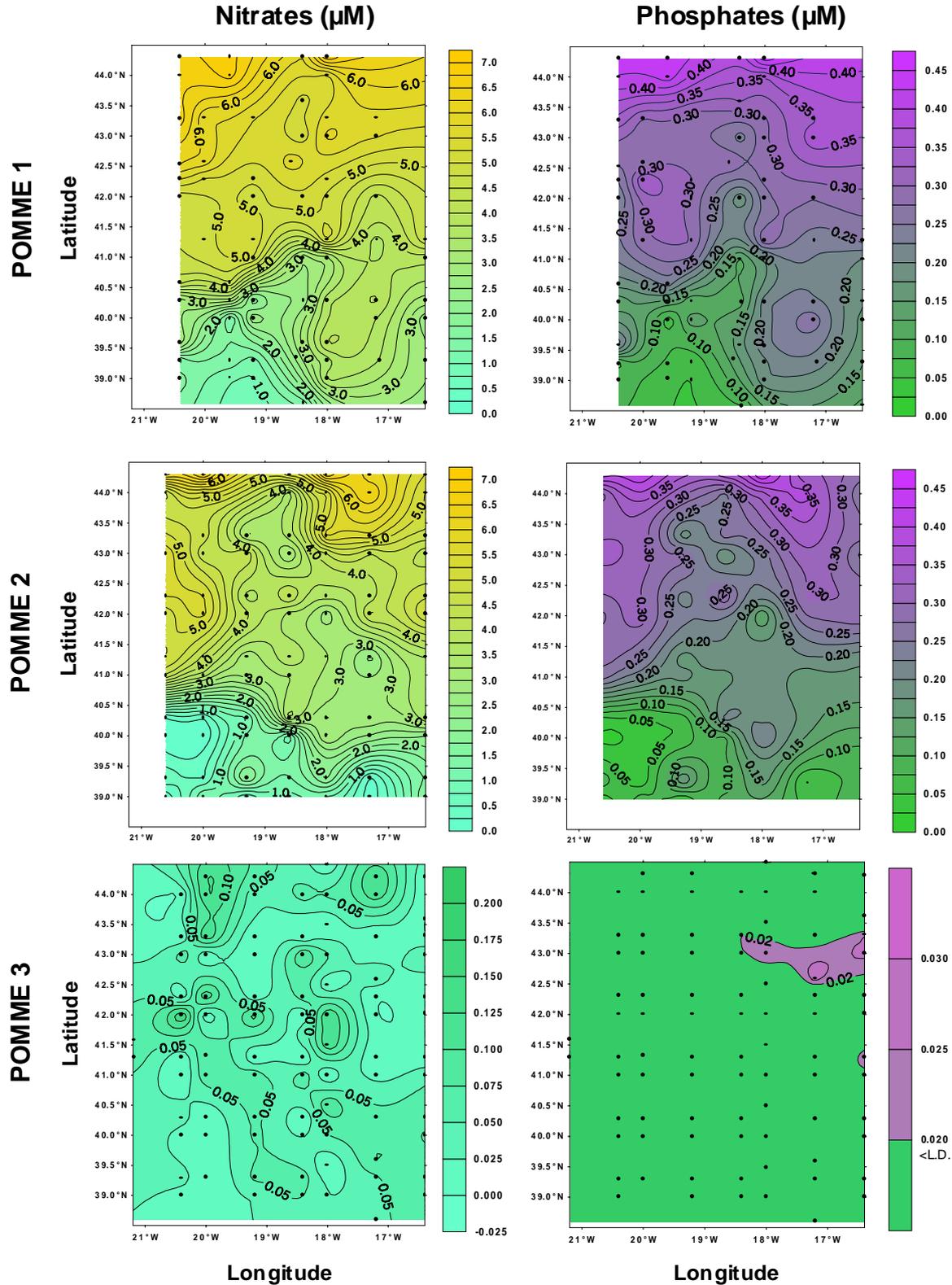


Figure III.6: Distribution de surface des nitrates et des phosphates (en μM) au cours des legs 1 de POMME 1, 2 et 3 (données de C.Fernandez, P.Raimbault, P.Rimmelin et N.Garcia). Noter la variation de l'échelle pour les données de POMME 3. (L.D.: limite de détection).

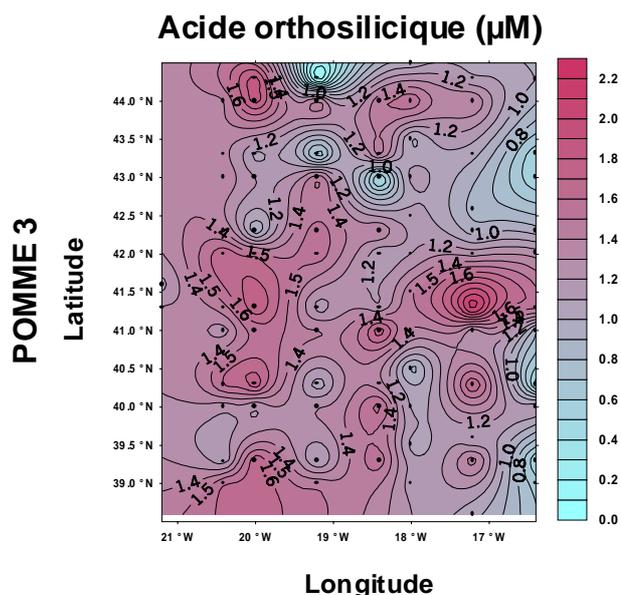


Figure III.7: Distribution de surface de l'acide orthosilicique (en μM) au cours du leg 1 de POMME 3 (données de A. Leynaert, LEMAR).

III.2.2.2. Profils verticaux (legs 2)

Les profils verticaux de sels nutritifs obtenus lors des rosettes «production primaire» sont présentés pour l'ensemble des sites et pour chaque saison (Figure III.8).

En situation hivernale, on observe sur l'ensemble des profils des concentrations en $\text{Si}(\text{OH})_4$ inférieures à celles des NO_3 . L'écart le moins important est observé dans le tourbillon anticyclonique sud A2 (site 1), où la différence de concentration est de l'ordre de $1.5 \mu\text{M}$. Cet écart est maximal au nord de la zone, avec $2 \mu\text{M}$ de $\text{Si}(\text{OH})_4$ pour $5 \mu\text{M}$ de NO_3 . Les sels nutritifs montrent par ailleurs des profils verticaux sur 100 m très homogènes, en relation avec la couche de mélange profonde à cette saison. Les concentrations en PO_4 sont relativement élevées (entre 0.20 et $0.40 \mu\text{M}$) et la distribution homogène sur 0-100 m. De façon générale, les profils verticaux confirment la distribution de surface avec une disponibilité croissante des sels nutritifs du sud vers le nord.

Au printemps, les sels nutritifs ne sont pas encore épuisés, mais on note une importante consommation dans la couche de surface stratifiée. Les valeurs de NO_3 sont inférieures à $2 \mu\text{M}$ en surface (contre 3 à $5 \mu\text{M}$ précédemment) et les concentrations de $\text{Si}(\text{OH})_4$ sont comprises entre 1 et $1.5 \mu\text{M}$. Les teneurs en acide orthosilicique sont toujours inférieures aux teneurs en nitrates, excepté au sud de la zone, dans le tourbillon anticyclonique (site 1), où les nitrates atteignent de faibles concentrations ($<0.5 \mu\text{M}$). Les concentrations en PO_4 diminuent également en surface, avec des teneurs inférieures à 0.06 au sud (site 1) et inférieures à 0.20 au nord (site 4). Les pics de nitrites et d'ammonium apparaissent à la base de la nutricline indiquant des processus de régénération d'azote. La régénération d'ammonium est particulièrement élevée dans le tourbillon anticyclonique sud, où la concentration atteint une valeur maximale de $0.47 \mu\text{M}$ à 30 m.

En situation automnale, la colonne d'eau est totalement épuisée en sels nutritifs sur les 50 premiers mètres. Les concentrations en nitrates sont inférieures à la limite de détection dans la couche stratifiée à tous les sites.

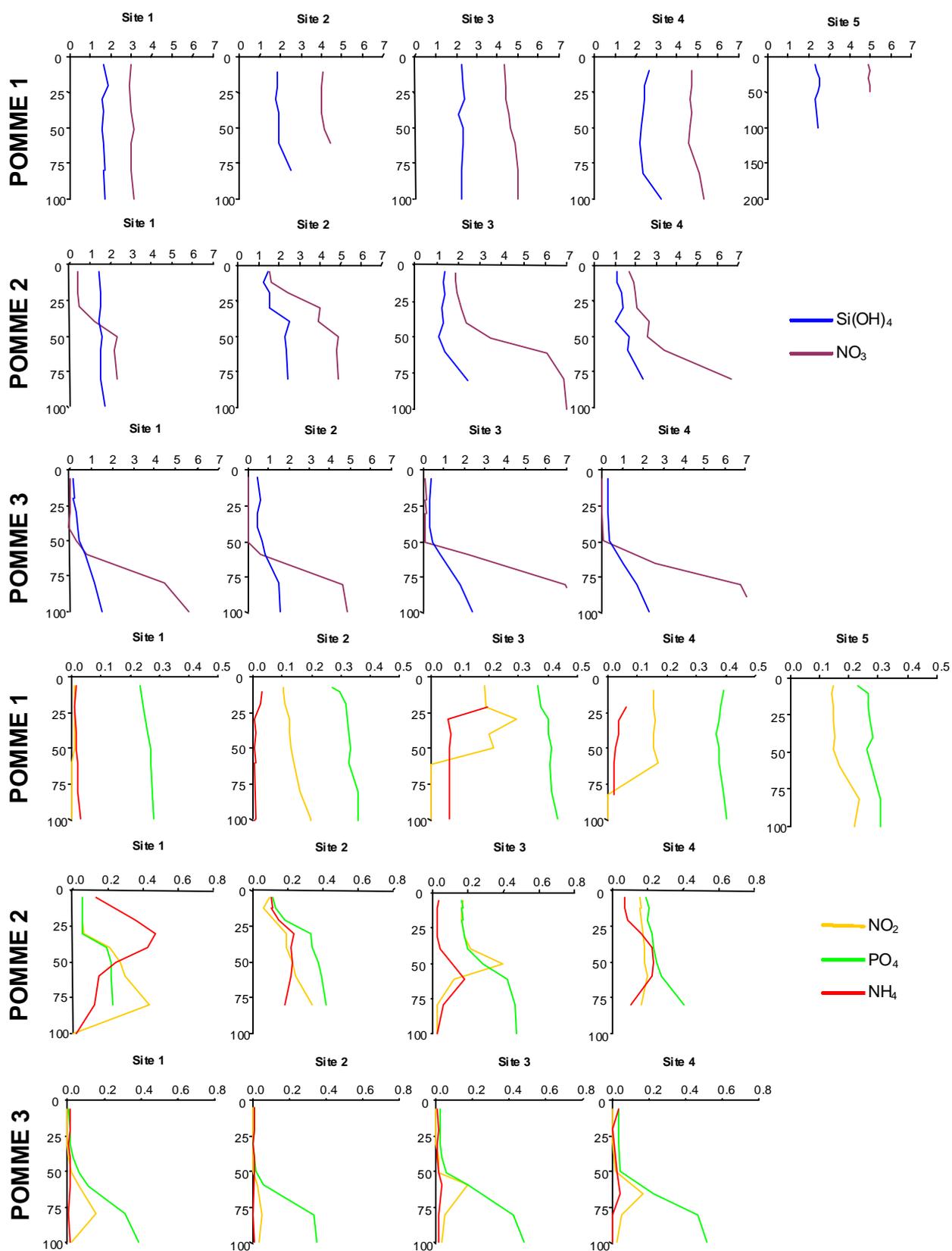


Figure III.8: Profils verticaux de sels nutritifs ($\text{Si}(\text{OH})_4$, NO_3 , NO_2 , NH_4 et PO_4 en μM) pour les rosettes «production primaire» (0-100 m). (données de N et de P fournies par C.Fernandez, P.Raimbault, P.Rimmelin et N.Garcia, LOB, Marseille).

Les teneurs en acide orthosilicique sont faibles et comprises entre 0.20 μM dans le tourbillon anticyclonique sud A31 (site 1) et 0.50 μM dans le tourbillon A4 (site 2). Les teneurs en ammonium, nitrites et phosphates restent inférieures à 0.05 μM . On observe un pic de nitrites sous la nutricline entre 60 et 80 m à certains sites (sites 1, 3 et 4). Pour l'ensemble des sites, on peut noter une augmentation très rapide des nitrates, des phosphates et de l'acide orthosilicique sous la nutricline (50 m).

III.2.2.3. Stocks intégrés (legs 2)

Les stocks d'acide orthosilicique et d'azote inorganique (DIN: Dissolved Inorganic Nitrogen, somme des NO_3 , NO_2 et NH_4) intégrés sur 80 m sont calculés pour les trois structures qui ont pu être revisités lors des trois campagnes (Figure III.9 a et b) afin d'estimer la consommation biologique d'une saison à l'autre (Figure III.9 c). En hiver, la disponibilité en Si est croissante du sud vers le nord, tandis qu'en période printanière, les stocks les plus élevés sont observés dans le tourbillon cyclonique. La consommation printanière de Si est relativement faible dans le tourbillon anticyclonique sud (A2 puis A31) ainsi que dans le tourbillon cyclonique C4, et s'avère beaucoup plus importante dans le tourbillon anticyclonique nord A1. En automne, les stocks de Si sont épuisés et quasi équivalents aux trois sites, avec un stock très légèrement supérieur dans le tourbillon cyclonique. Les stocks de DIN sont légèrement plus importants dans le tourbillon C4 en période hivernale à l'inverse des stocks de Si et restent également plus élevés au printemps et en automne.

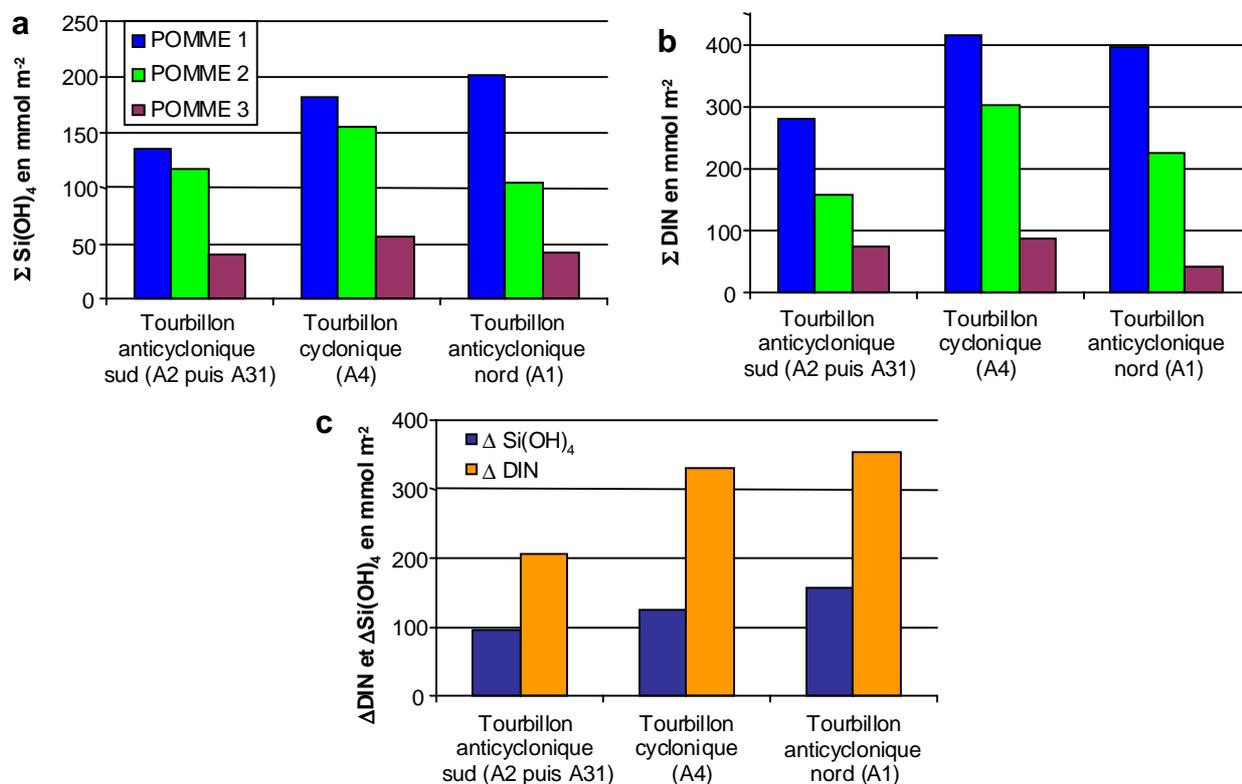


Figure III.9: a. Stocks intégrés sur 0-80 m d'acide orthosilicique ($\Sigma \text{Si(OH)}_4$ en mmol m^{-2}) aux trois sites comparables entre POMME 1, 2 et 3. b. a. Stocks intégrés sur 0-80 m d'azote inorganique (ΣDIN en mmol m^{-2}). c. Consommation des stocks de Si et de DIN entre l'hiver et l'automne (différence des $\Delta \text{Si(OH)}_4$ et des ΔDIN entre POMME 1 et POMME 3 en mmol m^{-2}).

La consommation estimée d'N et de Si entre POMME 1 et POMME 3 pendant la période productive suit un gradient nord-sud, avec des ΔSi et des ΔDIN plus importants dans le tourbillon anticyclonique nord A1 ($\Delta\text{Si}=159 \text{ mmol m}^{-2}$ et $\Delta\text{DIN}= 354 \text{ mmol m}^{-2}$) et minimums dans le tourbillon anticyclonique sud ($\Delta\text{Si}=96 \text{ mmol m}^{-2}$ et $\Delta\text{DIN}= 207 \text{ mmol m}^{-2}$).

III.2.3. Distribution de la matière particulaire

III.2.3.1. Silice particulaire (BSi-LSi)

Les profils de BSi et de LSi sont présentés pour les rosettes générales réalisées en début de site (0-1000 m) et pour les rosettes «production primaire» (0-100 m) réalisées le jour suivant. En période hivernale, les concentrations en BSi sont faibles et varient entre 0.01 et 0.15 $\mu\text{mol L}^{-1}$ dans les 200 premiers mètres (Figure III.10). Les valeurs de BSi sont plus faibles au sud de la zone dans le tourbillon anticyclonique sud A2 (site 1) et en zone frontale (site 2) avec des valeurs inférieures à 0.10 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Les concentrations augmentent légèrement vers le nord avec des valeurs comprises entre 0.10 et 0.15 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (sites 3, 4 et 5), et la plus forte accumulation de BSi est observée dans le tourbillon cyclonique C4 à 30 m (0.15 $\mu\text{mol L}^{-1}$). Sur les profils 0-100 m (production primaire), le fractionnement de taille permet de distinguer deux pools de silice biogénique: la classe de taille 0.6-10 μm et la classe de taille $>10 \mu\text{m}$ (Figure III.11). En période hivernale, on observe une transition dans la structure de taille du phytoplancton siliceux selon un gradient sud-nord. Les diatomées de grande taille ($>10 \mu\text{m}$) sont dominantes aux sites sud, dans le tourbillon anticyclonique A2 sud ainsi qu'en zone frontale (sites 1 et 2). Dans le tourbillon cyclonique C4 (site 3), les deux classes de taille sont également représentées, tandis que les diatomées de petite taille sont dominantes aux sites de l'anticyclone nord A1 (sites 4 et 5).

Au moment de la floraison printanière, on observe une nette augmentation des concentrations en BSi, avec des valeurs comprises entre 0.08 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (tourbillon anticyclonique sud A2) et 0.85 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (tourbillon anticyclonique nord A1). L'ensemble des profils de BSi de POMME 2 présentent un gradient croissant de concentration du sud vers le nord. Les profils de BSi fractionnée montrent une transition des structures de taille par rapport à POMME 1. A cette période de l'année, les diatomées de grande taille sont dominantes à tous les sites, mais leur contribution est la plus importante dans le tourbillon cyclonique C4 (site 3) suivi du tourbillon anticyclonique nord A1 (site 4). Les comptages préliminaires des abondances cellulaires du microphytoplancton indiquent une floraison de diatomées dans le tourbillon anticyclonique nord A1, correspondant à l'augmentation de la BSi. L'abondance des diatomées est supérieure à 210 000 cellules L^{-1} à ce site (à 25 m), comparée à un maximum de 2 600 cellules L^{-1} dans le tourbillon anticyclonique sud A2 (site 1) à la même saison. L'espèce dominante est *Pseudo-Nitzschia delicatissima*, comprise entre 20 et 30 μm en moyenne, suivie par plusieurs espèces de *Rhizosolenia*, allant de quelques dizaines à quelques centaines de microns (Planche II).

Les plus faibles valeurs de BSi sont mesurées pour la période automnale, avec des concentrations inférieures à 0.05 $\mu\text{mol L}^{-1}$ et des profils homogènes dans la couche euphotique. On note la présence d'un maximum profond (0.04-0.06 $\mu\text{mol L}^{-1}$) de BSi entre 600 et 800 m dans le tourbillon cyclonique C4 (site 3) (Figure III.10).

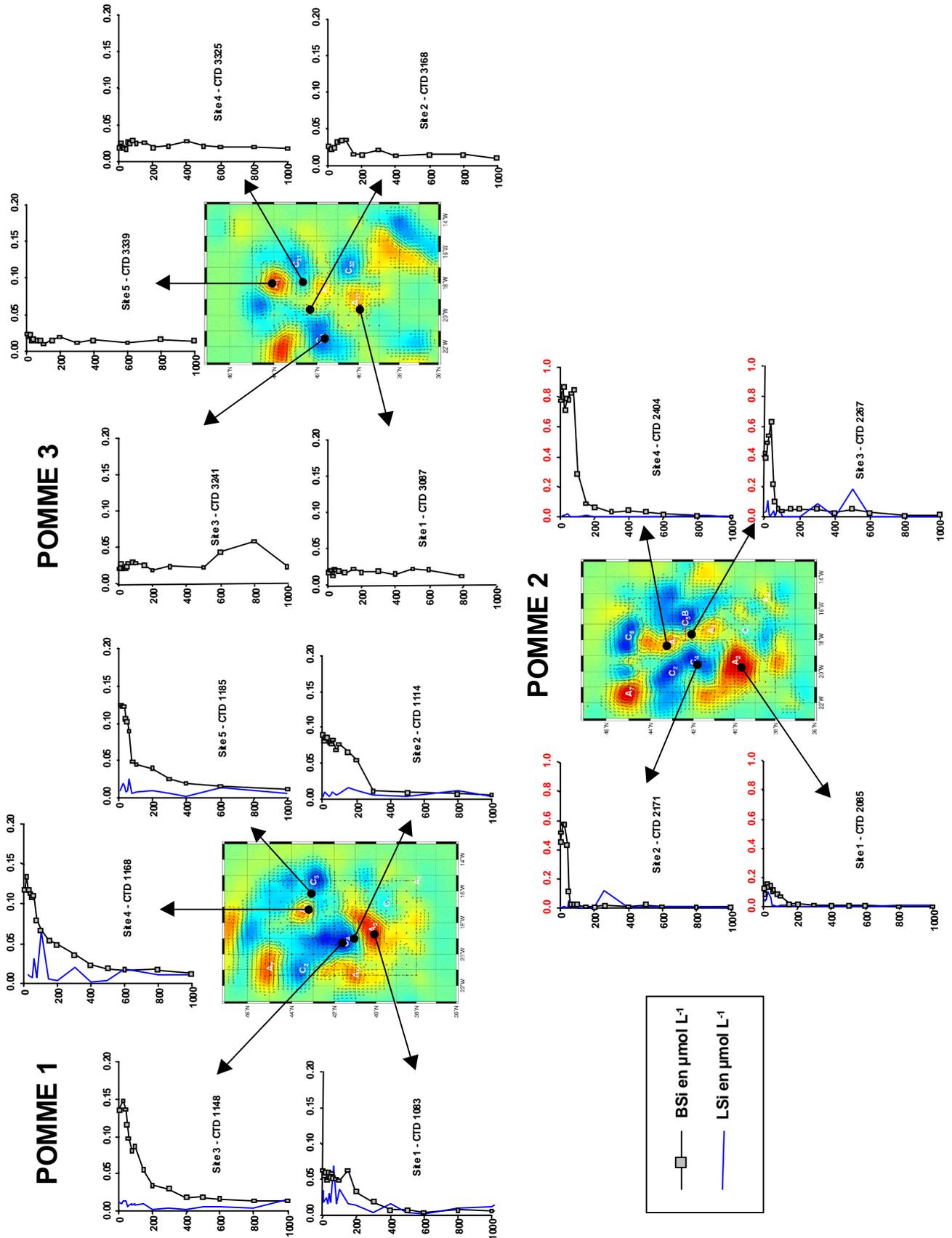


Figure III.10: Profils verticaux de BSi et de LSi (en $\mu\text{mol L}^{-1}$) sur les CTD 0-1000 m au cours de POMME 1, 2 et 3. Noter le changement d'échelle (en rouge) sur POMME 2.

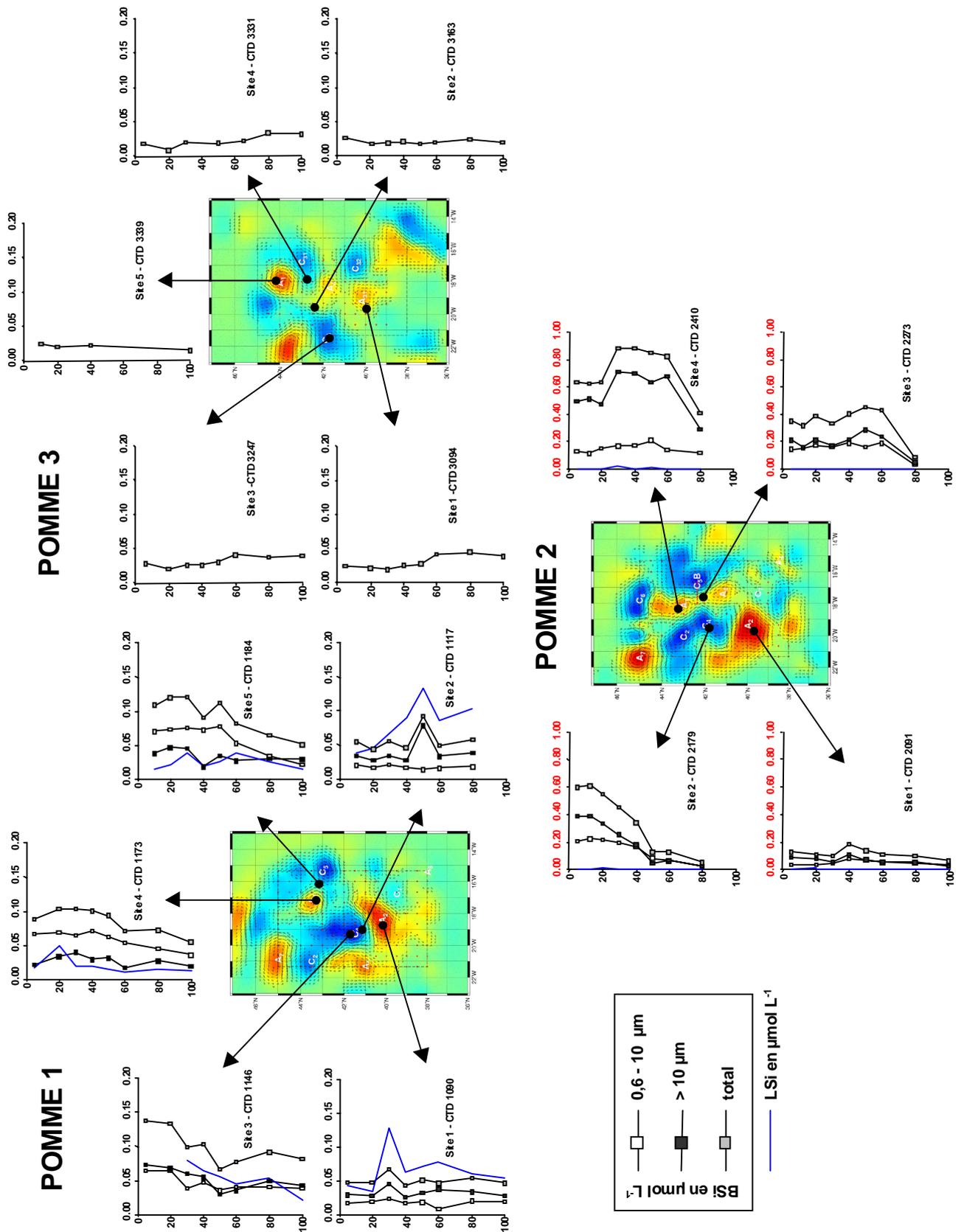


Figure III.11: Profils verticaux de BSi (par fractionnement de taille) et de LSi (en $\mu\text{mol L}^{-1}$) sur les CTD PP (0-100 m) au cours de POMME 1, 2 et 3. Noter le changement d'échelle (en rouge) sur POMME 2.

Les profils verticaux de silice lithogénique (LSi), mesurées lors de POMME 1 et de POMME 2, sont reportés sur les figures III.10 et III.11. Les teneurs en LSi sont plus importantes sur POMME 1, notamment aux sites 2 et 4 où l'on observe un maximum profond à 100 m ($0.07 \mu\text{mol L}^{-1}$) sur les profils 0-1000 m (Figure III.10). On observe une variabilité journalière des teneurs en LSi avec des concentrations plus élevées le second jour (profils «production primaire») aux sites 1 et 2, où l'on repère un maximum de 0.10 à $0.15 \mu\text{mol L}^{-1}$ entre 30 et 50 m (Figure III.11). La variabilité journalière est également visible pendant POMME 2, avec des concentrations plus importantes le premier jour (Figure III.10) par rapport au jour suivant (Figure III.11), où les concentrations en LSi sont proches de la limite de détection. Sur les profils 0-1000 m, on note un maximum de sub-surface aux sites 1 et 3 de $0.10 \mu\text{mol L}^{-1}$, ainsi que des maximums profonds à 260 m au site 2 et à 500 m au site 3 de 0.13 et $0.18 \mu\text{mol L}^{-1}$ respectivement.

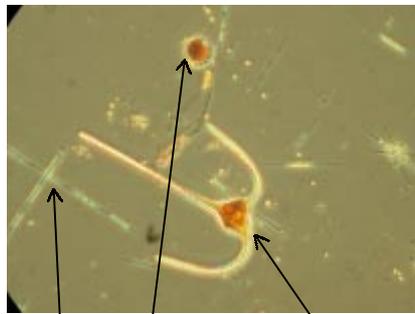
III.2.3.2. Distribution de la fucoxanthine

La fucoxanthine est un pigment caractéristique du groupe des diatomées mais se trouve aussi occasionnellement chez certaines prymnesiophycées et chrysophycées. Les profils verticaux correspondant aux rosettes «production primaire» sont présentés Figure III.12 (données de H.Claustre, LOV, Villefranche). Les profils de fucoxanthine sont concordants avec les profils de BSi et présentent un gradient croissant sud-nord en période hivernale et printanière. Sur POMME 1, les concentrations sont faibles et homogènes aux sites sud (1 et 2) avec des valeurs inférieures à $0.03 \mu\text{g L}^{-1}$. Les teneurs en fucoxanthine augmentent légèrement au nord de la zone (sites 3, 4 et 5) avec une accumulation dans les 60 premiers mètres (0.05 à $0.10 \mu\text{g L}^{-1}$). Au printemps les concentrations en fucoxanthine augmentent légèrement et présentent des maximums de sub-surface dans le tourbillon cyclonique C4 (site 2) et dans le tourbillon anticyclonique nord A1 (site 4) avec des valeurs atteignant 0.20 à $0.26 \mu\text{g L}^{-1}$ à 30 et 50 m respectivement. En période automnale, les concentrations en fucoxanthine sont proches de la limite de détection et homogènes sur 100 m.

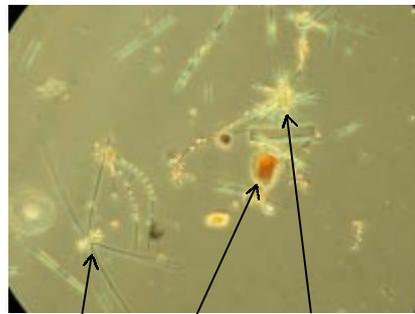
III.2.3.3. Stocks intégrés

Les stocks de Si particulaire et de pigments sur 80 m ont été calculés pour chaque site et sont représentés en fonction des structures hydrologiques selon un gradient sud-nord (Figure III.13). Les stocks calculés représentent la moyenne de toutes les mesures disponibles à chaque site. Les stocks de BSi présentent une faible variabilité spatiale en période hivernale et automnale, en revanche la variabilité inter-sites augmente fortement en période productive avec des stocks 6 fois plus élevés dans le tourbillon anticyclonique A1 (site 4) que dans le tourbillon anticyclonique sud A2 (site 1). Les stocks intégrés pendant POMME 2 sont en moyenne 5 fois plus élevés que pendant POMME 1 et près de 17 fois plus importants que pendant POMME 3. En période hivernale, on observe un léger gradient sud-nord croissant des stocks intégrés, qui s'accroît considérablement en période printanière, et disparaît en automne, avec une distribution plus homogène des stocks de BSi.

POMME 2 – Echantillon du tourbillon anticyclonique A1 à 25 m (Site 4).



Pseudo-Nitzschia delicatissima *Ceratium horridum*
Kyste de dinoflagellé



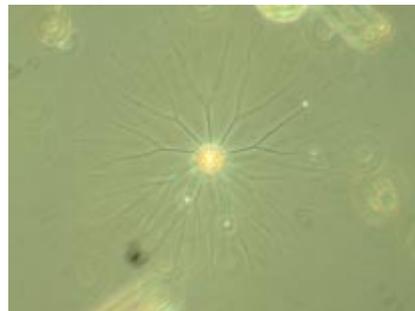
Chaetoceros decipiens *Pseudo-Nitzschia delicatissima*
Kyste de dinoflagellé



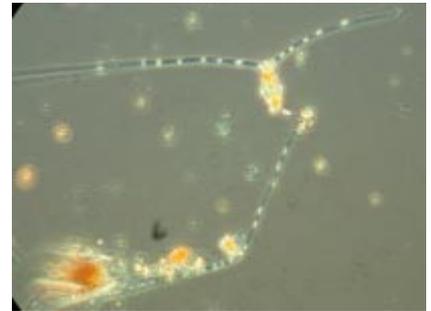
Rhizosolenia sp. *Pseudo-Nitzschia delicatissima*



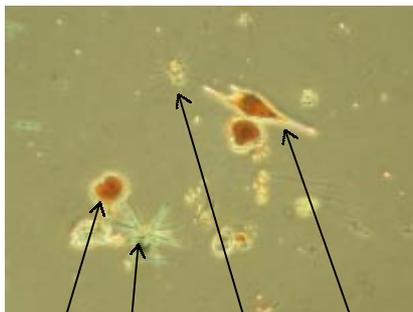
Rhizosolenia sp.



Bacteriastrum delicatum



Chaetoceros peruvianus



Pseudo-Nitzschia delicatissima *Ceratium furca*
Kystes de dinoflagellés *Bacteriastrum sp.*



Planktoniella sol



cf Pleurosigma directum

Planche II: Photos en microscopie optique d'un échantillon prélevé dans le tourbillon anticyclonique nord A1 (site 4) en période printanière à 25 m.

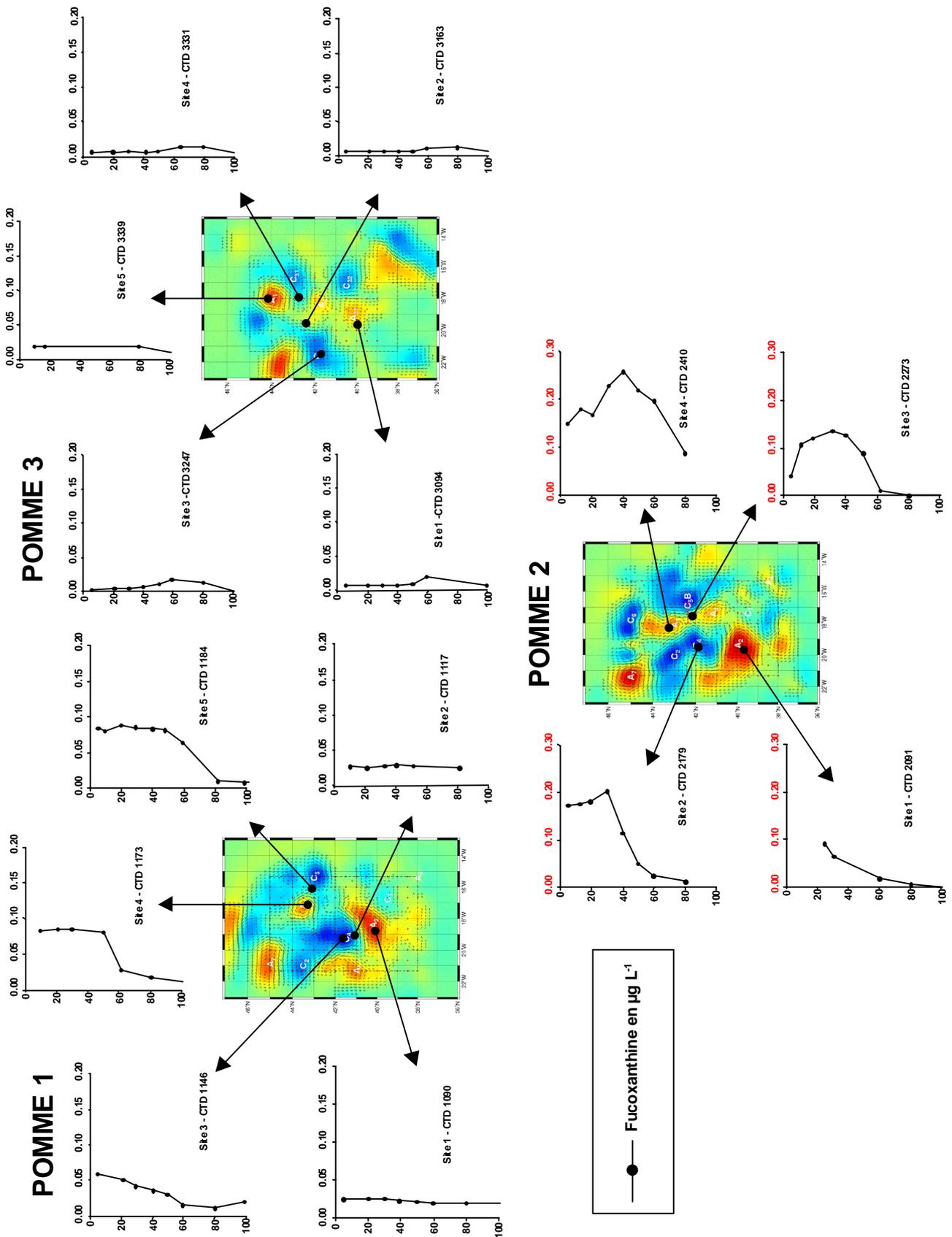


Figure III.12: Profils verticaux de fucoxanthine (données de H.Claustre, LOV, Villefranche) en $\mu\text{g L}^{-1}$ sur les CTD PP (0-100 m) au cours de POMME 1, 2 et 3. Noter le changement d'échelle (en rouge) sur POMME 2.

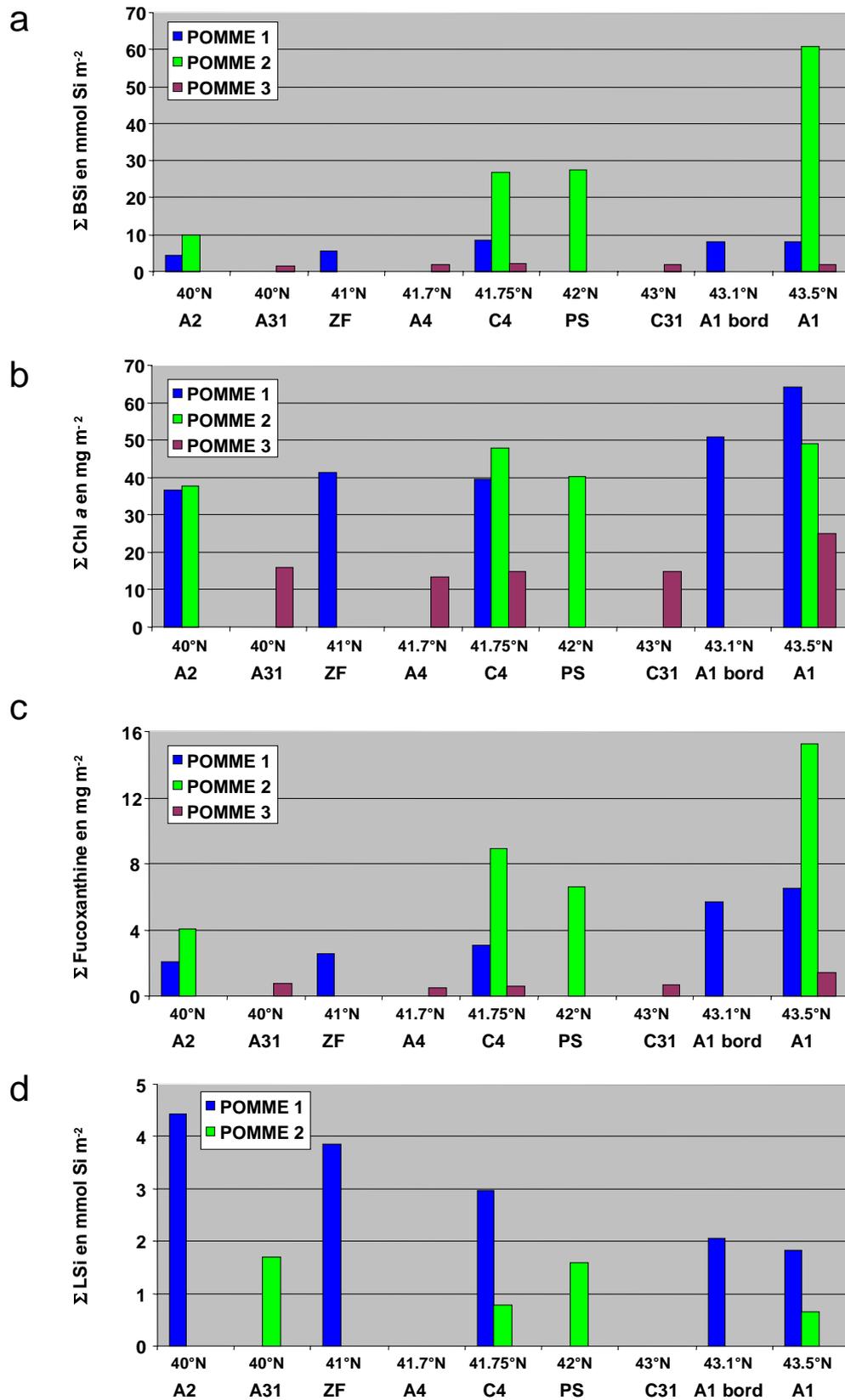


Figure III.13: Stocks intégrés sur 80 m de silice particulaire (BSi et LSi en mmol m^{-2}) et de pigments (Chl a et fucoxanthine en mg m^{-2}) au cours de POMME 1, 2 et 3. Les stocks calculés à chaque site sont présentés selon un gradient sud-nord, et les structures hydrologiques correspondantes sont rappelées (nomenclature tableau III.12).

Les stocks de Chl *a* montrent une faible augmentation entre POMME 1 et POMME 2 aux sites revisités (tourbillon A2 et C4) comparativement à l'augmentation des stocks de BSi, voire même une diminution dans le tourbillon anticyclonique nord A1 (site 4). La moyenne des stocks pour l'ensemble des sites apparaît légèrement inférieure à POMME 2 (43.6 mg Chl *a* m⁻²) qu'à POMME 1 (46.4 mg Chl *a* m⁻²). Le stock de Chl *a* le plus élevé est en effet enregistré au cours de POMME 1 dans le tourbillon anticyclonique nord A1 (64 mg Chl *a* m⁻²). Le gradient sud-nord est légèrement visible au cours de POMME 1, avec un stock de Chl *a* intégré deux fois plus important dans le tourbillon anticyclonique nord A1 que dans le tourbillon anticyclonique sud A2, mais tend à être gommé sur POMME 2 et 3. L'appauvrissement de la colonne d'eau en Chl *a* est en revanche bien marqué en ce qui concerne la période automnale, avec des stocks intégrés compris entre 13.4 et 24.9 mg Chl *a* m⁻². La variabilité inter-sites est beaucoup moins importante que pour la BSi, la différence entre les sites les plus riches et les plus pauvres en Chl *a* intégrée variant seulement d'un facteur 1.3 à 1.8 sur l'ensemble des campagnes.

L'évolution des stocks de fucoxanthine reste très comparable à celle des stocks de BSi, avec une nette augmentation au printemps sur l'ensemble de la zone. La variabilité inter-sites de la fucoxanthine est légèrement supérieure à celle de la Chl *a*, les stocks variant d'un facteur 2.8 à 3.7 sur l'ensemble des saisons. Le gradient sud-nord est nettement visible sur les données de POMME 1 et 2, tandis que la distribution des stocks de fucoxanthine redevient homogène en période automnale.

Les stocks intégrés de LSi (quantifiés sur POMME 1 et 2 seulement) sont deux à trois fois plus importants en période hivernale (Figure III.13). L'épisode de dépôt de poussières sahariennes enregistré le 13 février 2001, 15 jours avant le début du leg 2 de POMME 1, pourrait être à l'origine de l'augmentation des concentrations en LSi (Figure III.14 a). Sur cette image satellite SeaWiFS, on observe qu'un important nuage de poussières sahariennes s'enroule autour d'une zone correspondant à la zone d'étude POMME. Un évènement similaire avait été enregistré à la même période l'année précédente (26 février 2000) attestant de l'importance potentielle de ces flux éoliens de poussières dans la période précédant le déclenchement du bloom (Figure III.14 b).

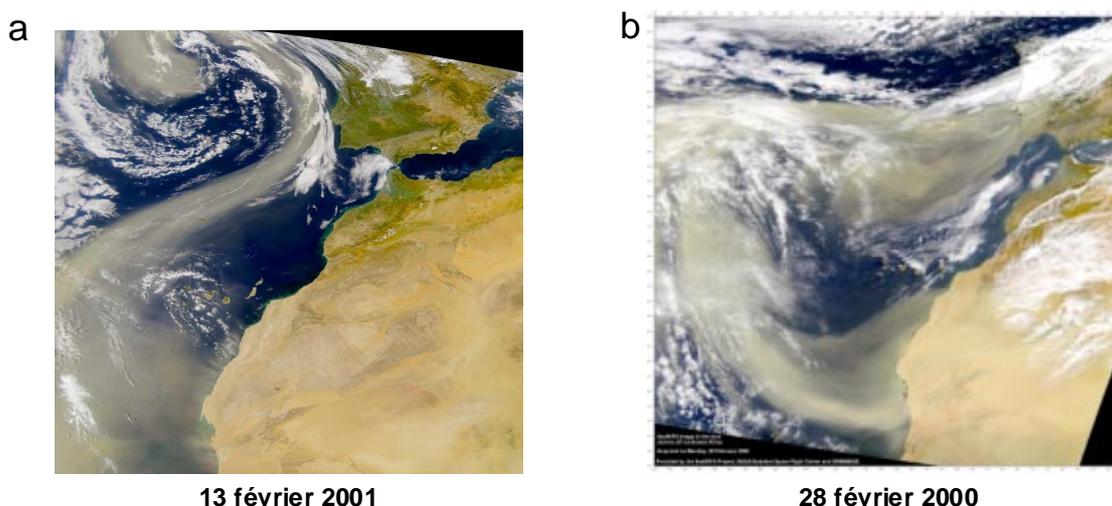


Figure III.14: Images SeaWiFS de deux tempêtes de sables sahariennes susceptibles d'impacter la zone POMME, survenues pour l'une (a) 15 jours avant le début du leg 2 de POMME 1 (13 février 2001) et pour l'autre l'année précédente à la même période (28 février). Ces images sont produites par la NASA/Goddard Space Flight Center et Orbimage et sont accessibles à l'adresse: <http://www.orbimage.com>.

III.2.4. Flux de production

III.2.4.1. Taux d'absorption de Si.

Les taux d'absorption de Si par fraction de taille (0.6-10 μm et $>10 \mu\text{m}$) présentent également une évolution saisonnière et une variabilité spatiale (Figure III.15). La production de Si est très faible durant POMME 1, mais présente un gradient sud-nord croissant. Les valeurs de production de Si (ρSi) sont inférieures à $0.02 \mu\text{mol Si L}^{-1} \text{j}^{-1}$ en surface aux sites situés au sud de la zone (tourbillon A2, C4 et zone frontale) et atteignent 0.02 à $0.03 \mu\text{mol Si L}^{-1} \text{j}^{-1}$ aux sites nord (tourbillon A1). Les vitesses d'absorption spécifiques [production de Si rapportée à la biomasse ($V_{\text{Si}} = \rho\text{Si}/\text{BSi}$)] reflètent la transition dans la structure de taille, avec une augmentation des valeurs de V_{Si} pour les petites diatomées du sud vers le nord (Figure III.16). Les vitesses spécifiques d'absorption de Si en surface pour l'ensemble du phytoplancton siliceux sont comprises entre 0.32 et 0.62 d^{-1} , la plus forte valeur étant observée dans le tourbillon anticyclonique nord A1.

En période printanière, les taux d'absorption de Si augmentent faiblement dans le tourbillon anticyclonique sud A2 ainsi que dans le tourbillon cyclonique C4, où les valeurs de ρSi en surface varient entre 0.02 et $0.04 \mu\text{mol Si L}^{-1} \text{j}^{-1}$. En revanche, les taux d'absorption augmentent d'un ordre de grandeur au point selle ($0.12 \mu\text{mol Si L}^{-1} \text{j}^{-1}$ au site 3) ainsi que dans le tourbillon anticyclonique nord A1 ($0.33 \mu\text{mol Si L}^{-1} \text{j}^{-1}$ au site 4). Les vitesses d'absorption spécifiques sont supérieures pour les diatomées $>10 \mu\text{m}$, excepté au site 1, où les V_{Si} sont plus élevés pour les diatomées $<10 \mu\text{m}$. Les V_{Si} sont les plus élevées dans le tourbillon anticyclonique nord A1 (site 4), où la valeur maximum de 1.17 d^{-1} est atteinte à 25 m. En période automnale, les taux d'absorption absolus et spécifiques du silicium sont extrêmement faibles et à la limite de détection de la mesure. En effet les valeurs d'absorption (ρSi) ne dépassent pas $0.001 \mu\text{mol Si L}^{-1} \text{j}^{-1}$ et les vitesses spécifiques d'absorption (V_{Si}) restent inférieures à 0.09 j^{-1} .

III.2.4.2. Flux de production intégrés

Les flux de production de Si intégrés sur 80 m sont comparés aux flux intégrés de production primaire (données T. Moutin, LOB, Marseille) dans la figure III.17. De la même façon que les stocks de Chl a et de BSi/fucoxanthine, l'absorption de Si intégrée présente une plus grande variabilité à la fois spatiale et saisonnière par rapport à la production primaire. Un net gradient croissant sud-nord des flux de production de Si intégrés est retrouvé en période printanière. Les flux de production sont à nouveau les plus élevés dans le tourbillon anticyclonique nord A1 (site 4) en hiver et pendant la floraison printanière. En mars, les flux de production de Si varient entre 0.50 (zone frontale, site 2) et 1.45 (tourbillon A1, site 4) $\text{mmol Si m}^{-2} \text{j}^{-1}$ et augmentent sensiblement au mois d'avril, avec une gamme de variation de 0.67 (tourbillon A2, site 1) à 11.20 (tourbillon A1, site 4) $\text{mmol Si m}^{-2} \text{j}^{-1}$. Les valeurs de production intégrées sont en revanche négligeables en automne, avec des stocks reflétant des taux de production proches de la limite de détection de la mesure (0.04 à $0.08 \text{ mmol Si m}^{-2} \text{j}^{-1}$). La production primaire intégrée présente un gradient croissant du sud vers le nord en période hivernale (à l'exception du site 1) et des valeurs comprises entre 29.1 (site 2) et 79.9 (site 5) $\text{mmol C m}^{-2} \text{j}^{-1}$.

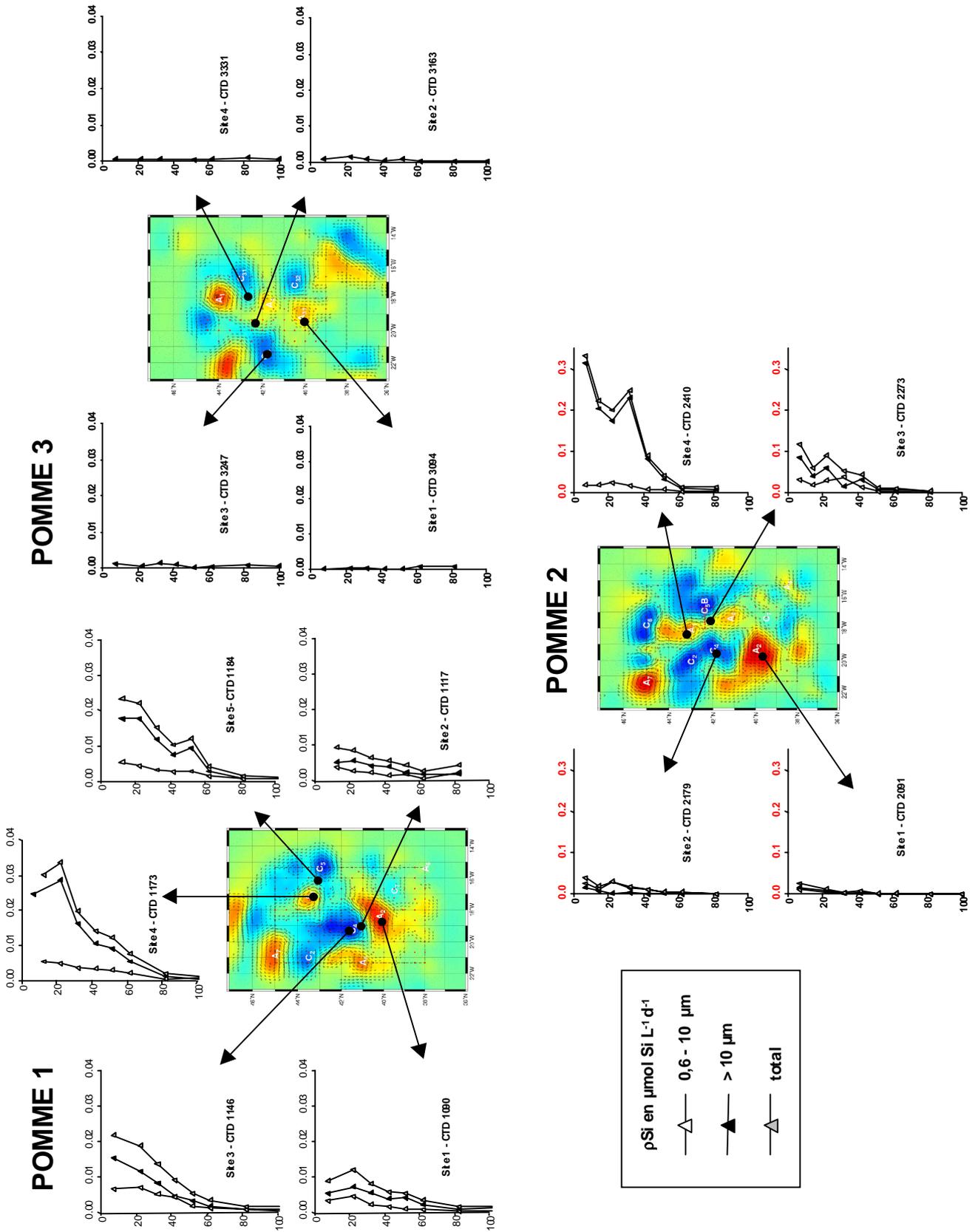


Figure III.15: Profils verticaux des vitesses d'absorption absolues de Si (ρSi en $\mu\text{mol Si L}^{-1} \text{d}^{-1}$) par fractionnement de taille (0,6-10 μm) sur les rosettes «production primaire» (0-100 m) au cours de POMME 1, 2 et 3. Noter le changement d'échelle (en rouge) sur POMME 2.

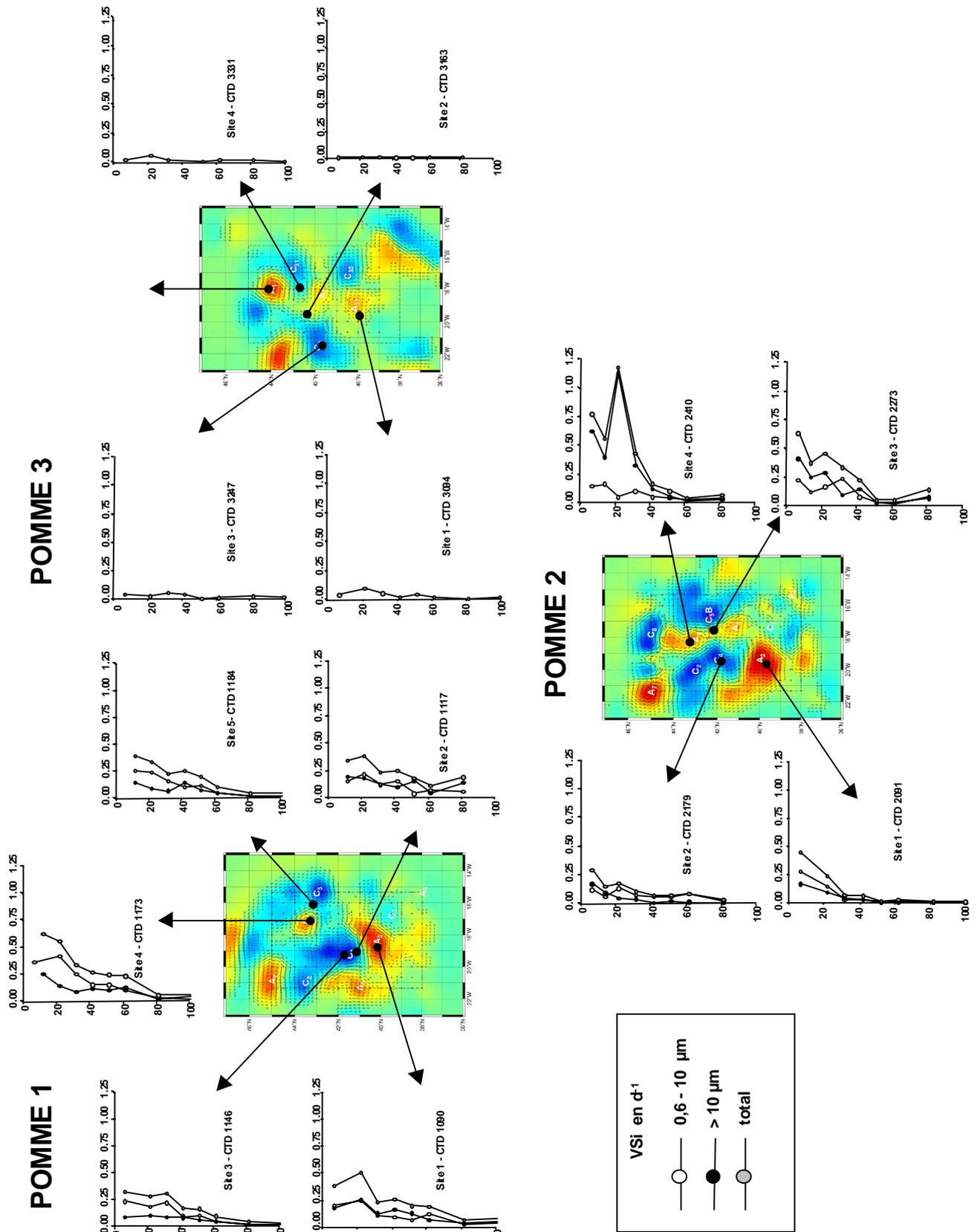


Figure III.16: Profils verticaux des vitesses d'absorption spécifiques de Si (VSi en d^{-1}) par fractionnement de taille (0.6-10 μm et >10 μm) sur les rosettes «production primaire» (0-100 m) au cours de POMME 1, 2, et 3.

Ce gradient disparaît en revanche lors de POMME 2, avec des flux maximums au point selle (site 3) et équivalents dans les tourbillons anticycloniques sud (A2) et nord (A1). La production primaire intégrée varie alors entre 39.0 et 92.1 $\text{mmol C m}^{-2} \text{j}^{-1}$ en période productive et ne représente en moyenne qu'une augmentation d'un facteur 1.2 par rapport à POMME 1. En automne, la variabilité inter-sites devient négligeable, avec des flux intégrés faibles sur l'ensemble de la zone (13.4 à 19.2 $\text{mmol C m}^{-2} \text{j}^{-1}$).

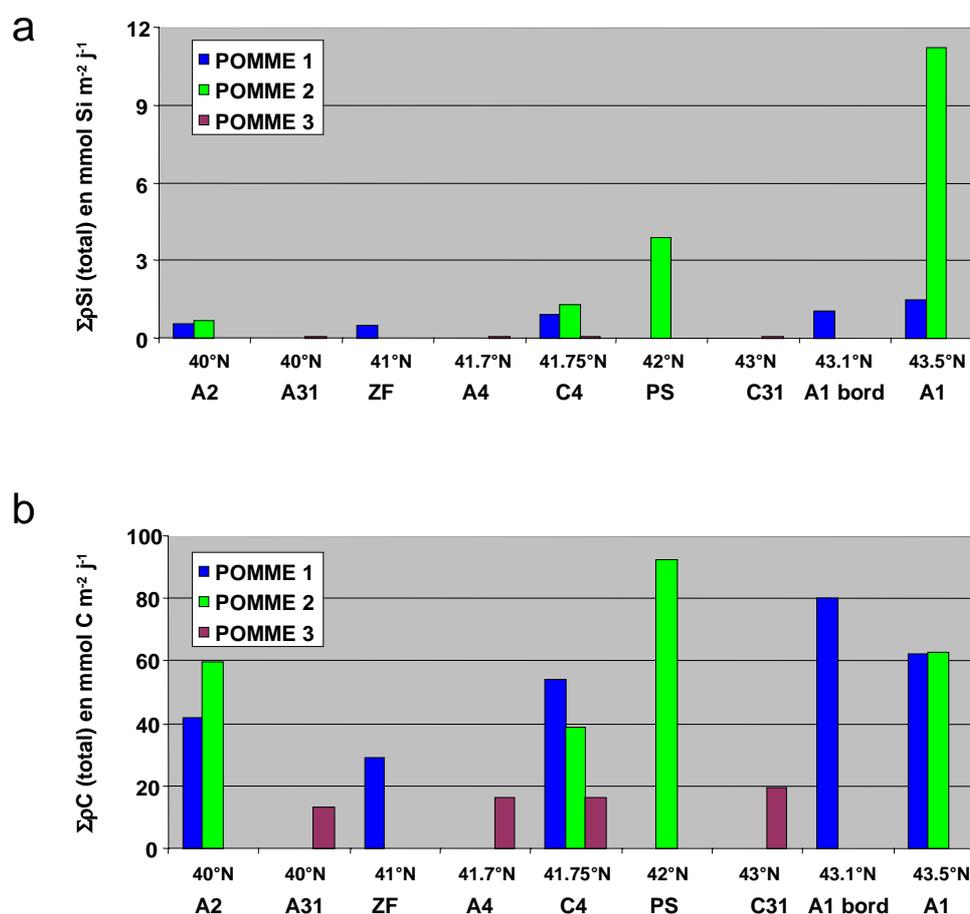


Figure III.17: Flux de production de Si et de C intégrés sur 80 m (en $\text{mmol m}^{-2} \text{j}^{-1}$) à chaque site lors de POMME 1, 2 et 3.

III.2.4.3. Structure de taille des communautés

Le fractionnement de taille réalisé sur POMME 1 et 2 permet d'estimer la contribution relative des diatomées inférieures et supérieures à $10 \mu\text{m}$ à la biomasse siliceuse et à la production de Si en fonction des sites et de la saison. Ces données sont comparées avec celles de production primaire (PP) par fraction de taille, qui permettent de distinguer la contribution relative du pico- ($0.2\text{-}2 \mu\text{m}$) et du nanoplancton ($>2 \mu\text{m}$) (données de T. Moutin, LOB, Marseille). On note qu'au cours de POMME 1, la répartition de la BSi et des flux de production intégrés sur 80 m dans les fractions $0.6\text{-}10$ et $>10 \mu\text{m}$ suivent la même distribution en fonction des sites (Figure III.18). Les diatomées de taille $>10 \mu\text{m}$ dominent l'assemblage phytoplanctonique siliceux à près de 70 % au sud de la zone (anticyclone A2 et zone frontale, sites 1 et 2) en terme de biomasse et de production de Si intégrées. On observe une transition quasi symétrique vers le nord de la zone d'étude, avec une contribution équivalente des

deux classes de taille dans le tourbillon cyclonique C4 (site 3), suivie d'une augmentation de la contribution des diatomées de petite taille à 70 % de la biomasse et à près de 80 % de la production de Si dans le tourbillon anticyclonique nord A1 (sites 4 et 5). En période productive, on observe les mêmes contributions relatives des deux classes de taille à la production et à la biomasse en fonction des sites à l'exception du tourbillon C4. BSi et production de Si intégrées apparaissent en effet découplées avec 60 % du stock de BSi équivalents à des diatomées >10 μm , tandis que le flux de production intégré de Si est dû à près de 75 % à des diatomées de petite taille. Entre les deux campagnes, on observe une nette transition vers un assemblage siliceux composé de grandes diatomées, qui contribuent à 60-80 % à la biomasse intégrée et à 60-95 % à la production de Si intégrée, à l'exception du tourbillon C4.

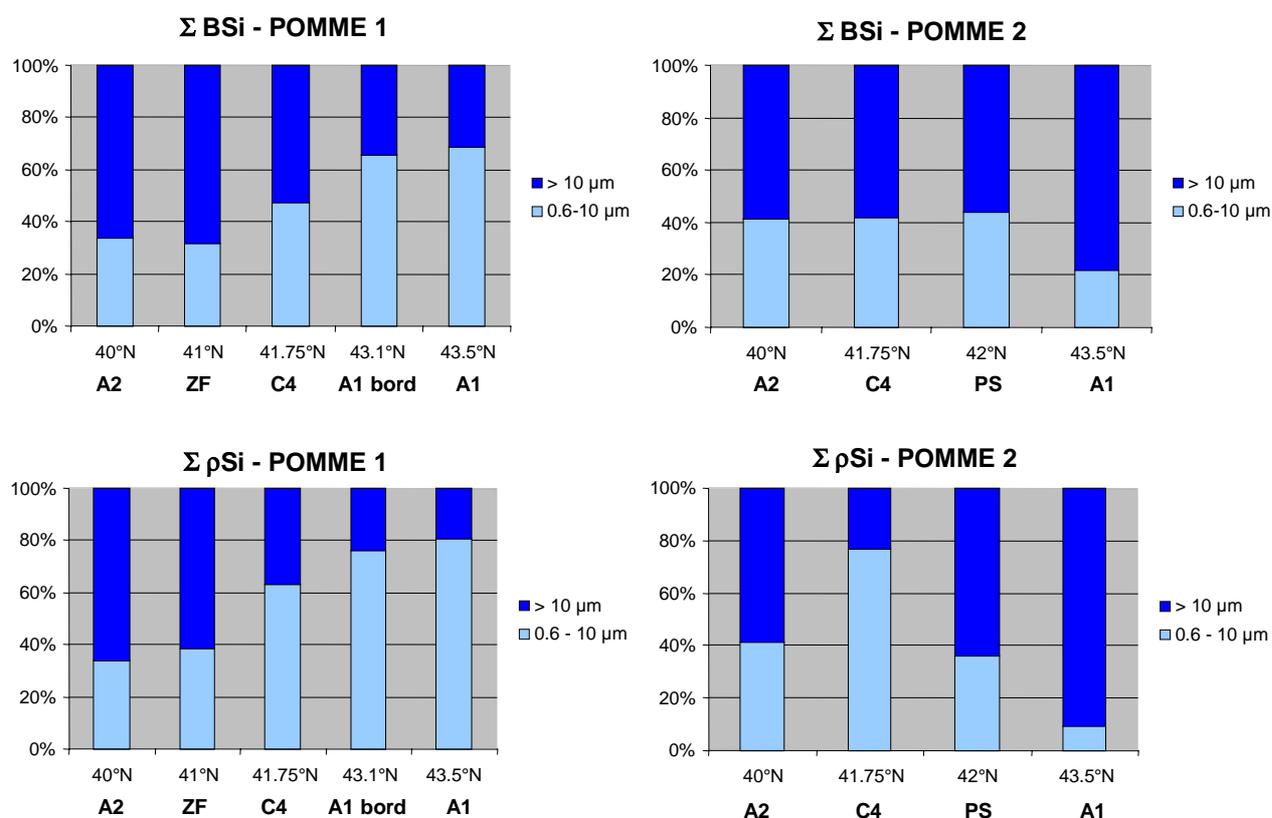


Figure III.18: Contribution relative des classes de taille 0.6-10 μm et >10 μm à la BSi intégrée et à la production intégrée (ρSi) sur 80 m au cours de POMME 1 et 2.

Les données de production primaire par fractionnement de taille indiquent par ailleurs une importante contribution relative du picoplancton (0.2-2 μm) à la PP intégrée lors de POMME 1 (entre 60 et 75 %) (Figure III.19). Au moment de la floraison printanière, on assiste à une transition vers de plus grandes classes de taille, avec une augmentation de la contribution du nano- et du microphytoplancton sur l'ensemble des sites. Cette augmentation s'avère plus élevée dans le tourbillon cyclonique C4 ainsi que dans le tourbillon anticyclonique nord A1, où 60 % de la PP intégrée est due au phytoplancton >2 μm . En automne, le caractère oligotrophe de la zone d'étude est confirmé par la contribution du picophytoplancton à plus de 70 % de la PP intégrée à tous les sites.

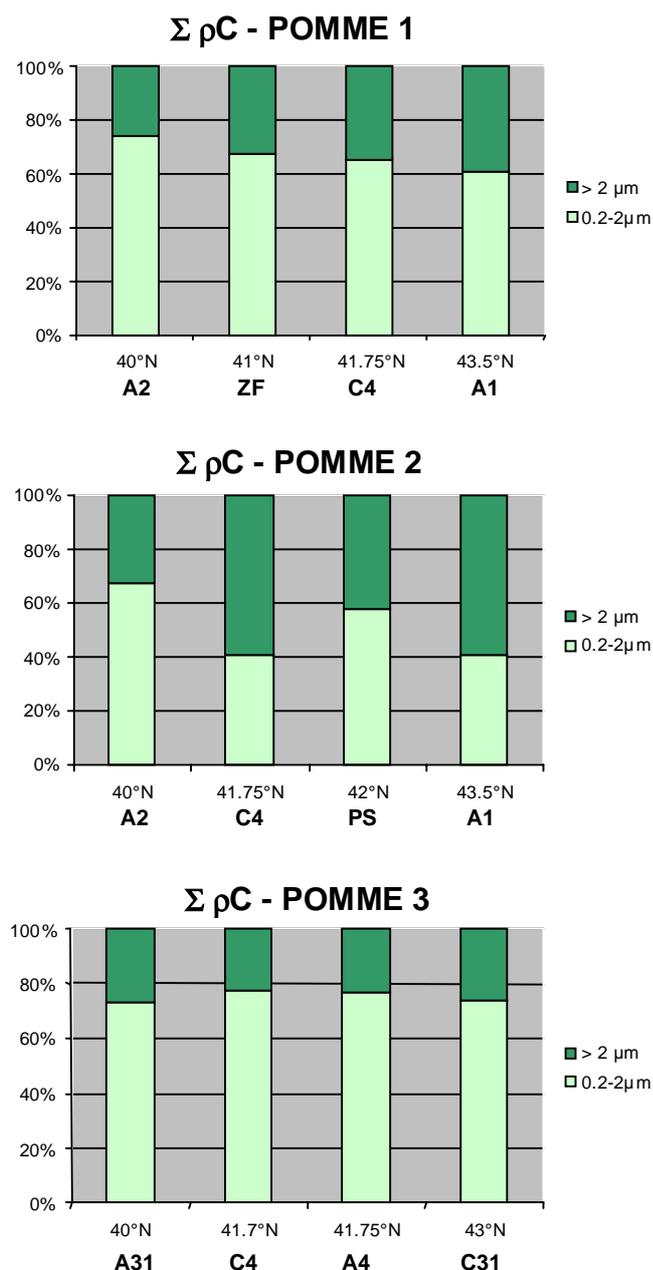


Figure III.19: Contribution relative des classes de taille 0.2-2 µm et >2 µm à la PP intégrée (ρC) sur 80 m.

III.2.4.4. Rapports d'absorption $\rho Si/\rho C$

Les rapports molaires d'absorption de Si par rapport au C ($\rho Si/\rho C$) reflètent l'augmentation de la contribution des diatomées à la production primaire au printemps (Figure III.20). Les rapports $\rho Si/\rho C$ sont faibles en période hivernale dans la couche de surface, avec des valeurs comprises entre 0.01 et 0.03 (mol:mol) dans les 50 premiers mètres. Les rapports $\rho Si/\rho C$ sont légèrement plus élevés aux sites 3 et 4 (tourbillon cyclonique C4 et anticyclonique nord A1) tandis que la plus faible valeur est observée au site 5, sur le bord du tourbillon A1. Les ratios $\rho Si/\rho C$ tendent à augmenter avec la profondeur, car l'absorption de Si n'est pas directement contrôlée par la lumière et peut se poursuivre jusqu'à 1.5 à 2 fois la profondeur maximale de la production primaire (Nelson et al., 1981, 1991). Ainsi, on note à 100 m des rapports $\rho Si/\rho C$ de 0.27 au site 2 et de 0.54 au site 5. Au printemps les

rapports d'absorption restent similaires en surface (0.01 à 0.03), mais augmentent sensiblement en profondeur par rapport à POMME 1. Les valeurs de $\rho Si/\rho C$ sont élevées (0.14 à 1.79) en-dessous de 50 m dans les structures tourbillonnaires A2, C4 et A1 (sites 1, 2 et 4) et plus faibles (entre 0.07 et 0.08) en zone frontale (site 3). En automne, la contribution des diatomées à la production primaire est quasi nulle, avec des rapports $\rho Si/\rho C$ très faibles et inférieurs à 0.02 à tous les sites, à l'exception d'un maximum profond au site 3 (0.25).

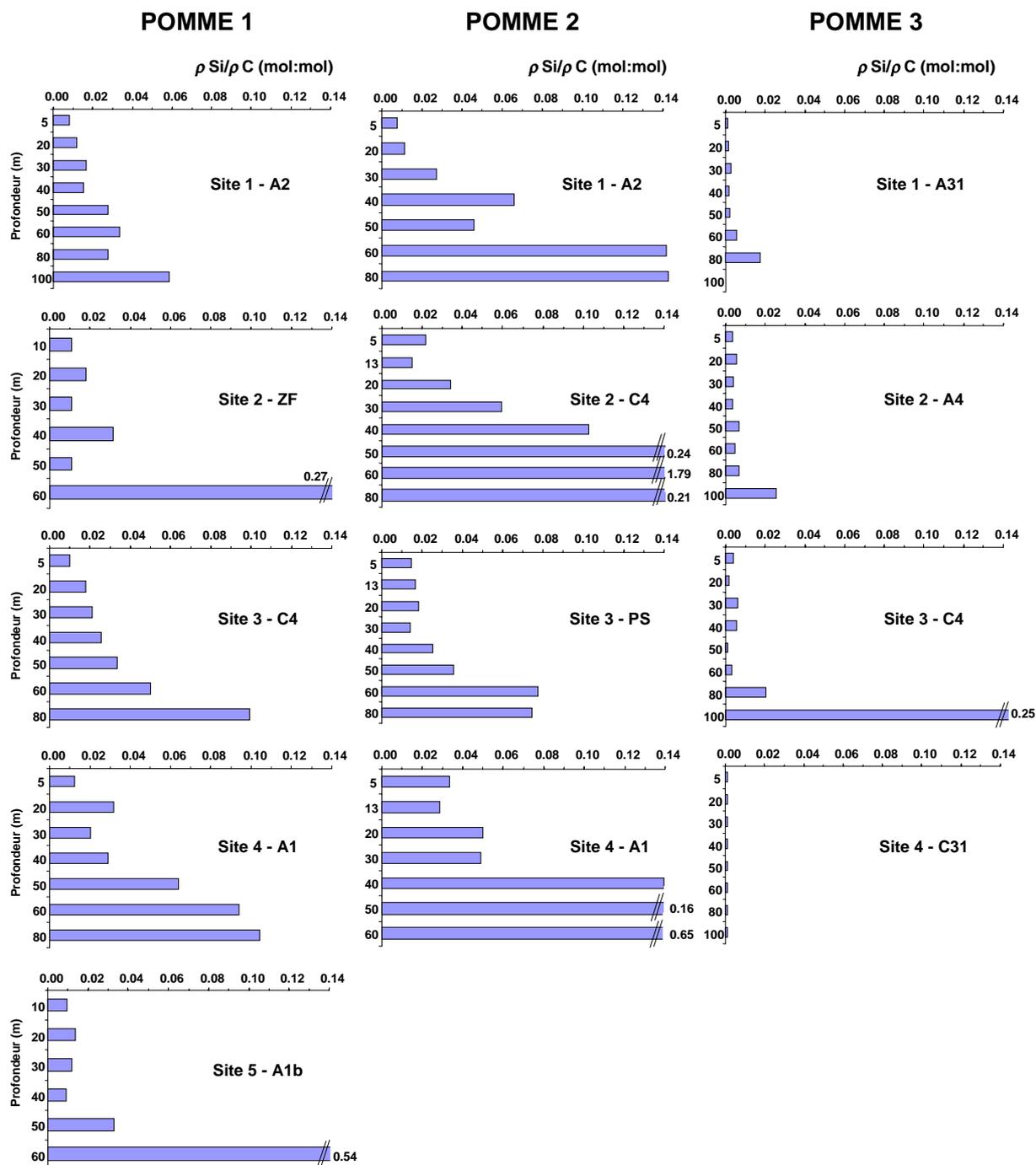


Figure III.20: Rapports molaires d'absorption $\rho Si/\rho C$ (mol:mol) en fonction de la profondeur à chaque site lors de POMME 1, 2 et 3.

Les rapports intégrés $\Sigma\rho\text{Si}/\Sigma\rho\text{C}$ à chaque site (Figure III.21) confirment la tendance donnée par les profils verticaux de production, à savoir: 1. une augmentation sensible de la contribution des diatomées à la production primaire entre POMME 1 et POMME 2; 2. une situation particulière dans le tourbillon anticyclonique nord A1 (site 4), où un bloom de diatomées semble dominer les flux de production au printemps, avec un rapport d'absorption relativement élevé ($\Sigma\rho\text{Si}/\Sigma\rho\text{C}=0.18$); 3. une augmentation croissante vers le nord de la contribution des diatomées à la PP au cours de POMME 2; 4. une contribution négligeable des diatomées en automne.

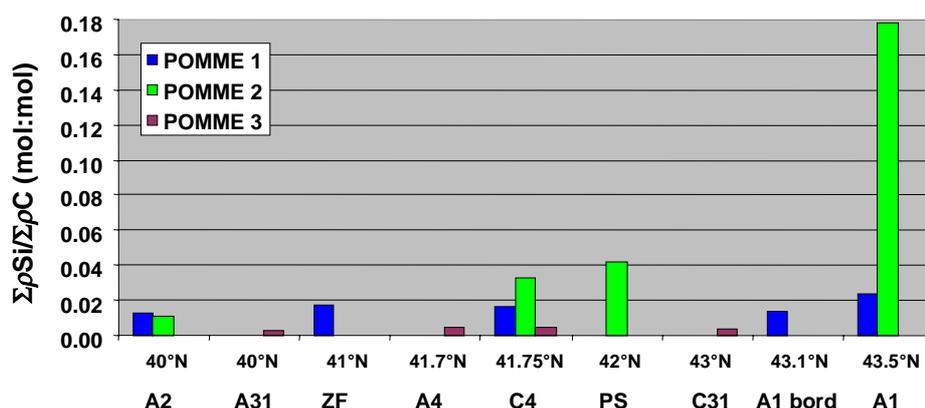


Figure III.21: Rapports molaires d'absorption $\Sigma\rho\text{Si}/\Sigma\rho\text{C}$ (mol:mol) intégrés sur 80 m à chaque site lors de POMME 1, 2 et 3.

III.2.4.5. Cinétiques d'uptake de Si (K_S et V_{max})

Au cours des campagnes POMME 1 et 2, des cinétiques d'absorption ont été réalisées à chaque site et à deux profondeurs, dans le but d'estimer les constantes de demi-saturation (K_S) et les vitesses potentielles maximum d'absorption de Si (V_{max}). Les vitesses spécifiques d'absorption, obtenues après 8h d'incubation sont figurées en fonction des ajouts croissants de $\text{Si}(\text{OH})_4$ et ajustées par une courbe michaelienne selon la méthode de Wilkinson (1961) (Figure III.22 et 23).

Sur POMME 1, la quasi totalité des expériences d'enrichissement a permis de calculer les paramètres d'absorption; seule la cinétique réalisée à 40 m dans le tourbillon A1 (site 4) n'a pu être ajustée par une michaelienne et présente une cinétique de type linéaire (Figure III.22). Les valeurs de V_{max} varient entre 0.21 et 0.61 j^{-1} sur l'ensemble des sites et apparaissent plus élevées à 20 m qu'à 40 m aux sites 1 et 3 (tourbillon A2 et C4) et quasiment équivalentes aux deux profondeurs au site 2 (zone frontale). Les valeurs de K_S sont particulièrement élevées à cette période, variant entre 1.77 et 5.92 μM pour un K_S moyen pour l'ensemble des cinétiques de 4.16 μM . Au printemps, 3 cinétiques sur les 8 réalisées n'ont pu être ajustées par une courbe michaelienne (Figure III.23). Au site 1, les cinétiques présentent une tendance linéaire à 5 et 40 m. Au site 4 à 20 m, les vitesses spécifiques d'absorption ne présentent pas de tendance cohérente avec l'augmentation de l'acide orthosilicique, mais semblent atteindre un plateau aux faibles concentrations et diminuent ensuite. Sur les 5 autres cinétiques, on remarque que les V_{max} n'ont pas augmenté par rapport à POMME 1, avec des valeurs comprises entre 0.14 et 0.55 j^{-1} . En revanche, les K_S ont sensiblement diminué par rapport aux valeurs hivernales, avec une gamme de variation comprise entre 0.72 et 1.26 μM pour un K_S moyen de 0.92 μM .

POMME 1

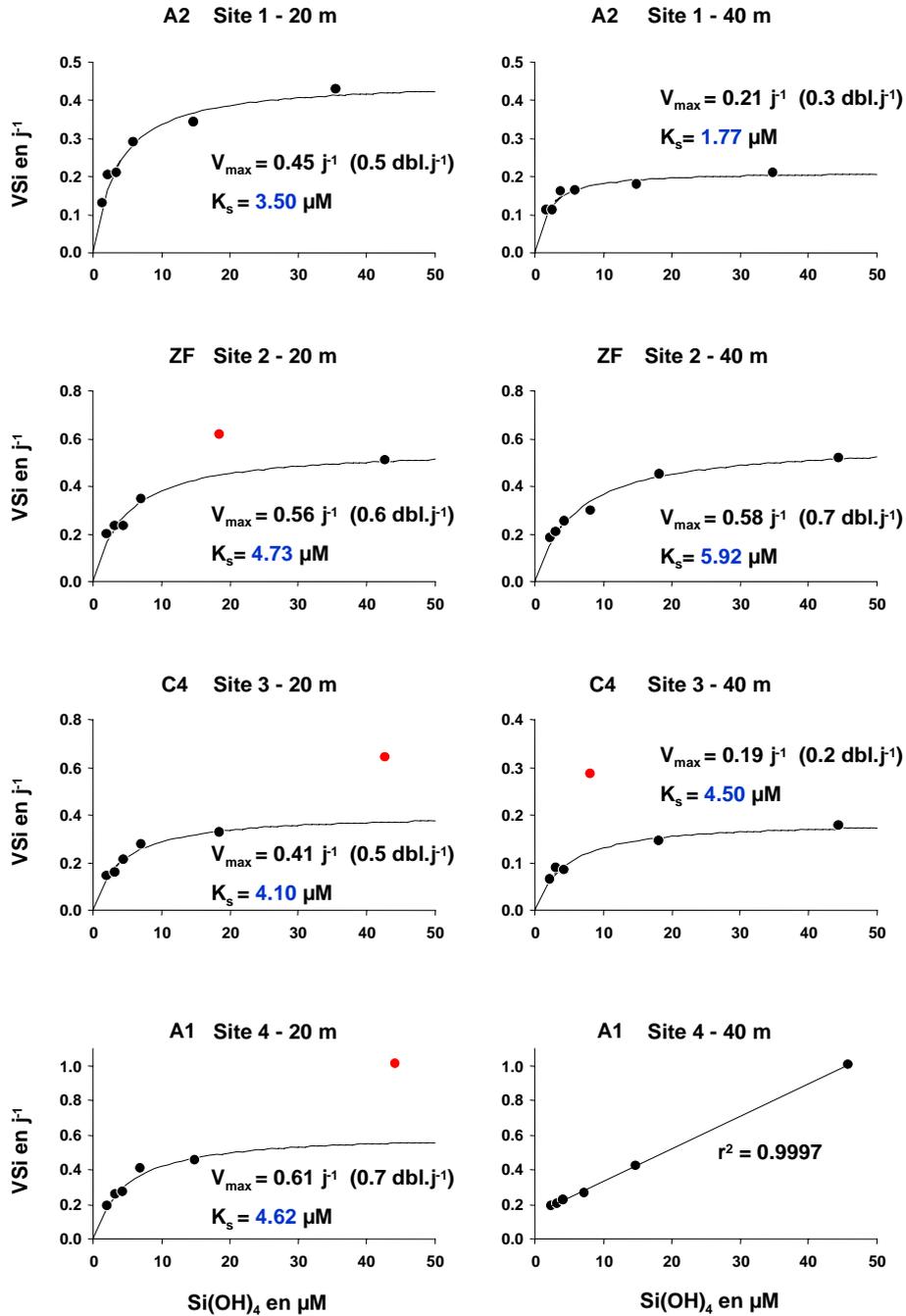


Figure III.22: Cinétiques d'absorption de Si à deux profondeurs pour chaque site lors de POMME 1. Les vitesses spécifiques d'absorption (V_{Si} en j^{-1}) sont figurées en fonction des ajouts croissants de Si(OH)_4 (en μM) et ajustées à une courbe de type Michaelis-Menten selon la méthode de Wilkinson (1961), permettant de calculer les constantes de demi-saturation (K_s) et les vitesses potentielles maximum d'absorption de Si (V_{\max}). Les points en rouge sont considérés comme aberrants et ont été ignorés pour l'ajustement.

POMME 2

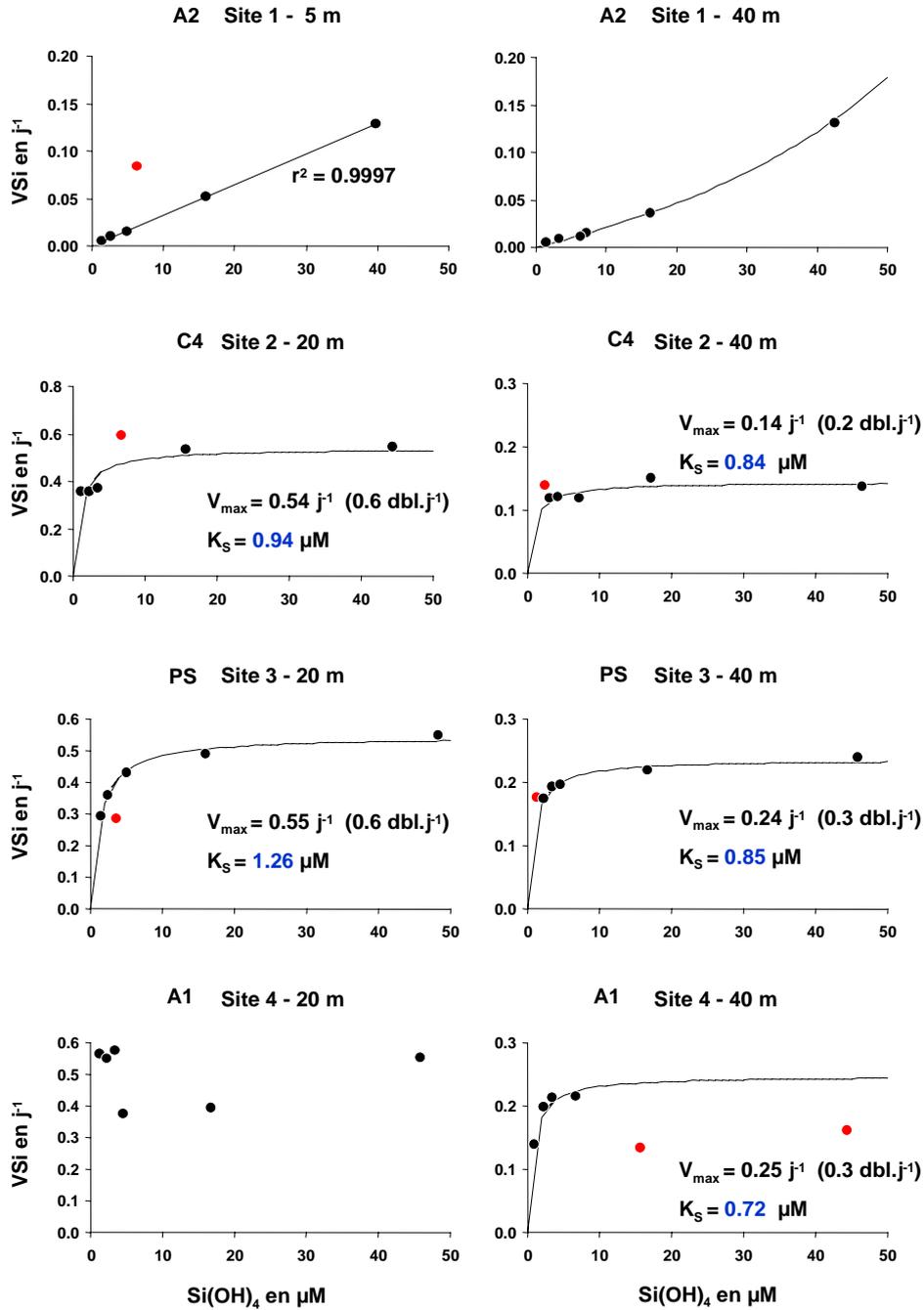


Figure III.23: Cinétiques d'absorption de Si à deux profondeurs pour chaque site lors de POMME 2. Les vitesses spécifiques d'absorption (V_{Si} en d^{-1}) sont figurées en fonction des ajouts croissants de $Si(OH)_4$ (en μM) et ajustées à une courbe de type Michaelis-Menten selon la méthode de Wilkinson (1961), permettant de calculer les constantes de demi-saturation (K_S) et les vitesses potentielles maximum d'absorption de Si (V_{max}). Les points en rouge sont considérés comme aberrants et ont été ignorés pour l'ajustement.

III.2.5. Flux d'exportation

Les flux journaliers de BSi et de LSi ont été mesurés dans les pièges dérivants placés à 200 et 400 m à chaque site (Figure III.24). Les flux de BSi ont été corrigés de la dissolution dans les godets. Le pourcentage de dissolution de la BSi varie entre 0 et 50 % et présente une variabilité saisonnière: les taux moyens de dissolution sont modérés en hiver (17.9 %), élevés au printemps (34.4 %) et faibles en automne (8.9 %). En terme de quantité absolue, les flux de BSi corrigés de la dissolution sont réévalués de 22.3 % en moyenne. Les flux moyens journaliers de BSi indiquent au cours de POMME 1 et 2 une augmentation importante du sud vers le nord. Le tourbillon anticyclonique nord enregistre les flux les plus élevés à 200 m en période hivernale et printanière, avec un gradient toutefois beaucoup plus marqué en période productive.

En mars, le flux maximum est atteint dans le tourbillon A1 ($28.9 \mu\text{moles m}^{-2} \text{j}^{-1}$), ce qui représente 6 fois la valeur du flux de BSi mesuré dans le tourbillon C4 ($4.9 \mu\text{moles m}^{-2} \text{j}^{-1}$) et près du triple du flux observé en zone frontale ($10.7 \mu\text{moles m}^{-2} \text{j}^{-1}$). Le flux de BSi enregistré dans le tourbillon A2 est en revanche extrêmement faible ($0.2 \mu\text{moles m}^{-2} \text{j}^{-1}$). En avril, le flux de BSi à 200 m augmente fortement et atteint la valeur maximale de $586.0 \mu\text{moles m}^{-2} \text{j}^{-1}$ dans le tourbillon A1, soit 5 fois davantage que le flux mesuré au point selle ($125.0 \mu\text{moles m}^{-2} \text{j}^{-1}$). Les flux restent faibles au sud de la zone dans les tourbillons A2 et C4 (24.8 et $21.1 \mu\text{moles m}^{-2} \text{j}^{-1}$ respectivement) et du même ordre de grandeur qu'au cours de POMME 1. Le caractère oligotrophe de la zone d'étude au cours de POMME 3 est reflété dans les pièges avec des flux négligeables compris entre 0.5 et $8.4 \mu\text{moles Si m}^{-2} \text{j}^{-1}$.

Les flux journaliers de BSi à 400 m sont généralement plus élevés que les flux enregistrés à 200 m, à l'exception du tourbillon anticyclonique nord A1 (printemps), du tourbillon cyclonique C4 et du point selle (automne), où les flux diminuent dans le piège profond. Sur POMME 1, le gradient sud-nord est conservé, avec des valeurs de flux journaliers équivalentes en zone frontale et dans le tourbillon C4 (29.4 et $23.6 \mu\text{moles m}^{-2} \text{j}^{-1}$) tandis que la plus forte valeur est atteinte dans le tourbillon A1 ($49.4 \mu\text{moles m}^{-2} \text{j}^{-1}$). Au printemps, l'exportation de BSi la plus importante est observée au point selle ($221.8 \mu\text{moles m}^{-2} \text{j}^{-1}$) et non au site anticyclonique nord ($159.9 \mu\text{moles m}^{-2} \text{j}^{-1}$) comme précédemment observé dans le piège supérieur. En automne, les valeurs d'exportation de BSi restent faibles et comprises entre 0.9 et $4.2 \mu\text{moles m}^{-2} \text{j}^{-1}$.

Les flux moyens de LSi montrent les mêmes tendances spatiales et temporelles que les flux de BSi aux deux profondeurs. En mars, les flux de LSi à 200 m sont du même ordre de grandeur que la BSi (3.8 à $17.6 \mu\text{moles m}^{-2} \text{j}^{-1}$) et augmentent légèrement à 400 m (5.8 à $21.0 \mu\text{moles m}^{-2} \text{j}^{-1}$). Au printemps, l'exportation de LSi est en moyenne 5 fois inférieure à la BSi à 200 m et 3 fois inférieure à 400 m. Le gradient sud-nord est conservé, avec la plus forte valeur de flux enregistrée dans le tourbillon A1 ($190.5 \mu\text{moles m}^{-2} \text{j}^{-1}$). À l'automne les flux de LSi sont extrêmement faibles et du même ordre de grandeur que les flux de BSi (1.2 à $2.0 \mu\text{moles m}^{-2} \text{j}^{-1}$ à 200 m et 1.1 à $2.3 \mu\text{moles m}^{-2} \text{j}^{-1}$ à 400 m).

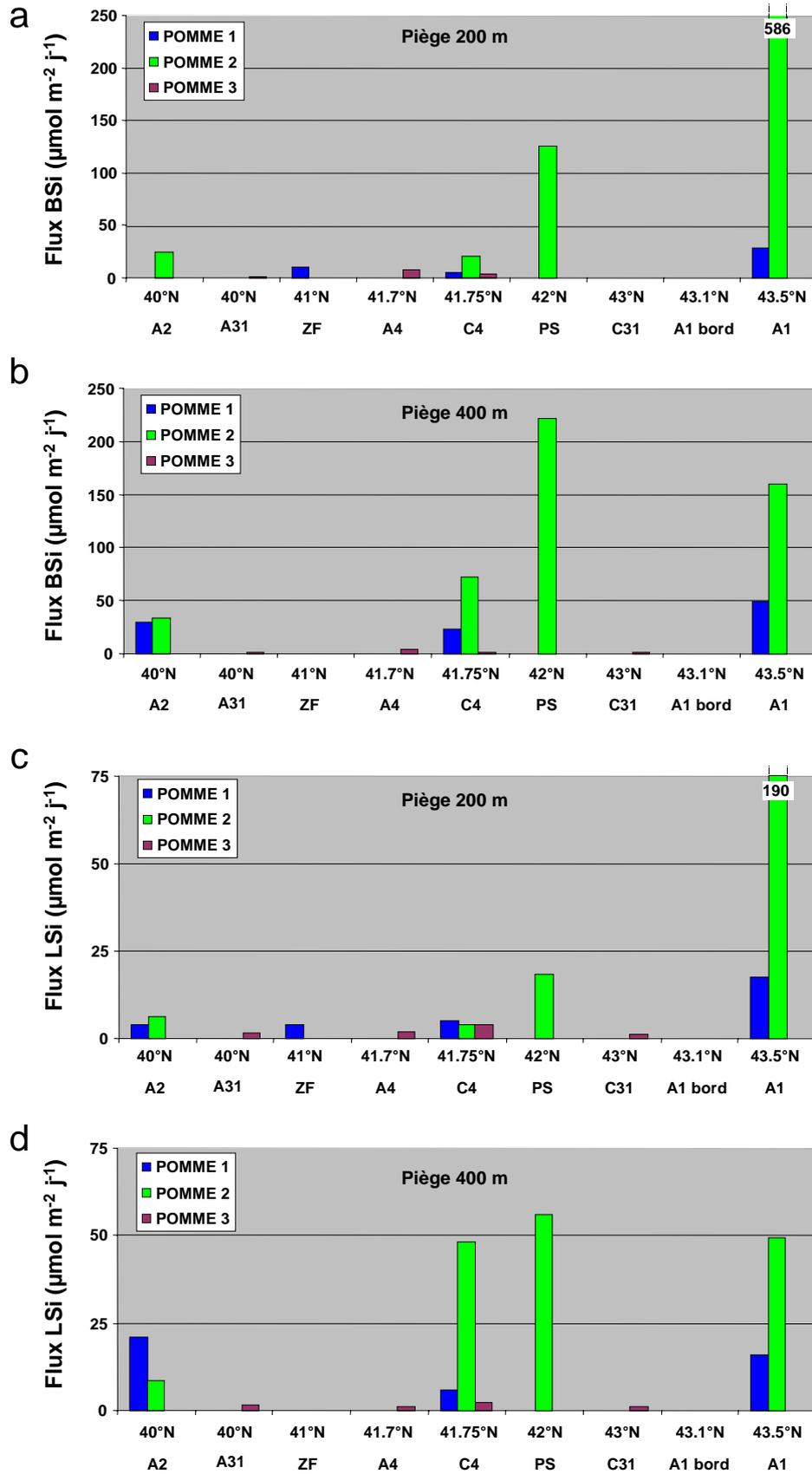


Figure III.24: Flux d'exportation journaliers de BSi et de LSi à 200 m et 400 m lors des trois campagnes (en $\mu\text{mol m}^{-2} \text{j}^{-1}$). Noter la rupture d'échelle pour les flux de BSi et de LSi au site A1 (43.5°N) à 200 m.

III.2.6. Expériences d'enrichissement

III.2.6.1. Facteurs limitants

5 expériences d'enrichissement (voir protocole § II.3.2.3) ont été réalisées au cours de POMME 1 et 2 dans le tourbillon anticyclonique sud (A2), le tourbillon cyclonique (C4) et en un point selle (site 3 de POMME 2). Les résultats présentés dans ce paragraphe concernent l'impact des différents ajouts de macro-nutriments, de fer et de poussières d'origine saharienne sur le phytoplancton siliceux, en terme de biomasse et de taux d'absorption de Si, ainsi que l'impact sur les taux de production primaire (données T. Moutin, LOB, Marseille) et les rapports d'absorption Si/C. Les résultats complémentaires incluant l'ensemble des communautés phytoplanctoniques sont développés par S. Blain dans une publication en préparation.

Les échantillons reçoivent les divers ajouts directement après le pompage *in situ*, de telle sorte que la concentration finale ajoutée dans chaque flacon (4 L) atteigne 2.5 nM pour le fer, 5 µM pour les nitrates, 2 µM pour l'acide orthosilicique et 0.3 µM pour les phosphates. Les ajouts se répartissent de la façon suivante: aucun pour le contrôle, +Fe, +NPSi, +FeNPSi. Un cinquième flacon reçoit un ajout de DFOB (deferroxamine B) qui entraîne la complexation du fer en solution, permettant ainsi de conserver les concentrations en macronutriments initiales tout en induisant une carence en fer artificielle. Sur 4 des 5 expériences, un sixième flacon a été inoculé avec des poussières d'origine saharienne (désert du Hoggar) en quantité et en taille de particules assimilables à un épisode de dépôt de poussières (Figure III.14). Dans ces flacons, les mesures de BSi ont été corrigées de l'interférence avec la LSi, importante en raison de l'ajout des poussières, par la méthode à l'aluminium (triple extraction, voir § II.3.1.2). Le pourcentage de LSi dissoute lors de la première extraction était en moyenne de 12.6 %, ce qui est cohérent avec la moyenne de 14-16 % estimée par Ragueneau et Tréguer (1994) et la valeur de 13.7 % estimée par Leblanc et al., (accepté). Les flacons sont incubés en bacs sur le pont et reçoivent 40 % de la lumière incidente, levant ainsi toute éventuelle limitation par la lumière.

Les concentrations initiales en sels nutritifs (fer et macronutriments), mesurées au moment du pompage de l'eau de mer sont récapitulées dans le tableau ci-contre (Tableau III.4):

Tableau III.4: Concentrations initiales en fer dissous (en nM), acide orthosilicique, nitrates et phosphates (en µM) au moment du pompage de l'eau de mer destinée aux expériences d'enrichissement.

Campagnes	Sites	Fe	Si(OH) ₄	NO ₃	PO ₄
POMME 1	Site 1 – A2	0.45	1.81	3.30	0.21
	Site 3 – C4	0.40	2.21	5.59	0.17
POMME 2	Site 1 – A2	0.34	1.18	0.47	0.05
	Site 2 – C4	0.35	1.27	4.16	0.25
	Site 3 – PS	0.21	1.25	2.07	0.16

POMME 1

La première expérience d'enrichissement a été réalisée au site 1 dans le tourbillon anticyclonique sud (A2), où l'échantillonnage a été effectué à 25 m (Figure III.25). La première observation commune à l'ensemble des paramètres est le temps de latence de 2 à 3 jours de la réponse du phytoplancton aux ajouts. L'augmentation des stocks et des flux ainsi que les différences entre les traitements ne sont visibles qu'à partir de T+4. Le second trait marquant de ces incubations est l'impact du DFOB sur l'accumulation de la biomasse siliceuse ainsi que sur les taux d'absorption du C et de Si, qui sont systématiquement inférieurs à ceux observés dans le contrôle. L'accumulation de BSi est maximale dans les flacons +Fe avec $0.70 \mu\text{mol L}^{-1}$ en fin d'incubation par rapport à $0.40 \mu\text{mol L}^{-1}$ dans le contrôle. La BSi mesurée dans les flacons +NPSi est en revanche inférieure au contrôle à T+6 avec $0.24 \mu\text{mol L}^{-1}$. L'ajout de FeNSi a induit une augmentation modérée de BSi par rapport au contrôle, avec une concentration de $0.50 \mu\text{mol L}^{-1}$. L'ajout de FeNPSi a cependant un impact très différent sur l'absorption des éléments, avec la plus forte augmentation des taux de production de Si, des vitesses spécifiques d'absorption de Si et des taux de production primaire en fin d'incubation. La production de Si est en effet 4.5 fois supérieure au contrôle à T+6, la vitesse spécifique d'absorption augmente d'un facteur 5.3 et la production primaire d'un facteur 3.8. Les vitesses spécifiques d'absorption (V_{Si}) montrent une augmentation constante entre le contrôle, les ajouts de Fe, de NPSi et de FeNPSi avec une nette inhibition des vitesses d'absorption en présence de DFOB. Les vitesses spécifiques sont extrêmement élevées, avec des valeurs de V_{Si} de 1.8 j^{-1} et 2.5 j^{-1} dans les flacons +NPSi et +FeNPSi respectivement. Le rapport d'absorption Si/C le plus élevé est enregistré dans les flacons +Fe ($\rho_{\text{Si}}/\rho_{\text{C}}=0.13$) et le plus faible à nouveau dans les flacons +DFOB ($\rho_{\text{Si}}/\rho_{\text{C}}=0.02$).

La deuxième expérience d'enrichissement a été conduite au site 3, au sein du tourbillon cyclonique (C4), avec de l'eau pompée à 25 m de profondeur (Figure III.25). Comme précédemment, on n'observe une réelle augmentation des paramètres qu'à partir du quatrième jour d'incubation. La carence en fer artificiellement induite par l'ajout de DFOB semble également inhiber l'augmentation de la biomasse et l'absorption de Si et de C. L'ajout de fer seul a un effet modéré sur l'accumulation de BSi, qui reste peu différente de l'augmentation notée dans les contrôles en fin d'incubation (contrôle: $0.53 \mu\text{mol L}^{-1}$; +Fe: $0.66 \mu\text{mol L}^{-1}$). Les ajouts de NPSi et de poussières entraînent une augmentation légèrement supérieure de la BSi à T+4, tandis qu'en fin d'incubation, la quantité de BSi est équivalente dans les ajouts +Fe et +NPSi et légèrement inférieure dans les ajouts de poussières. La plus forte augmentation est enregistrée dans le flacon +FeNPSi, avec une quantité de BSi supérieure de 30 % par rapport au contrôle en fin d'incubation ($0.76 \mu\text{mol L}^{-1}$). Les vitesses d'absorption absolues et spécifiques de Si sont également plus élevées dans le flacon +FeNPSi et supérieures au contrôle d'un facteur 2 pour les ρ_{Si} et d'un facteur 1.5 pour les V_{Si} . La production primaire est de la même façon stimulée par l'ajout combiné de fer et de macronutriments avec un taux de production de $19.3 \mu\text{mol C L}^{-1} \text{ j}^{-1}$, deux fois supérieur au contrôle. Les rapports d'absorption $\rho_{\text{Si}}/\rho_{\text{C}}$ restent faibles, indiquant une contribution relative à la production moins importante des diatomées par rapport au site 1. Les valeurs de $\rho_{\text{Si}}/\rho_{\text{C}}$ les plus élevées sont enregistrées pour l'ajout de poussières (0.05) et pour l'ajout de fer (0.04).

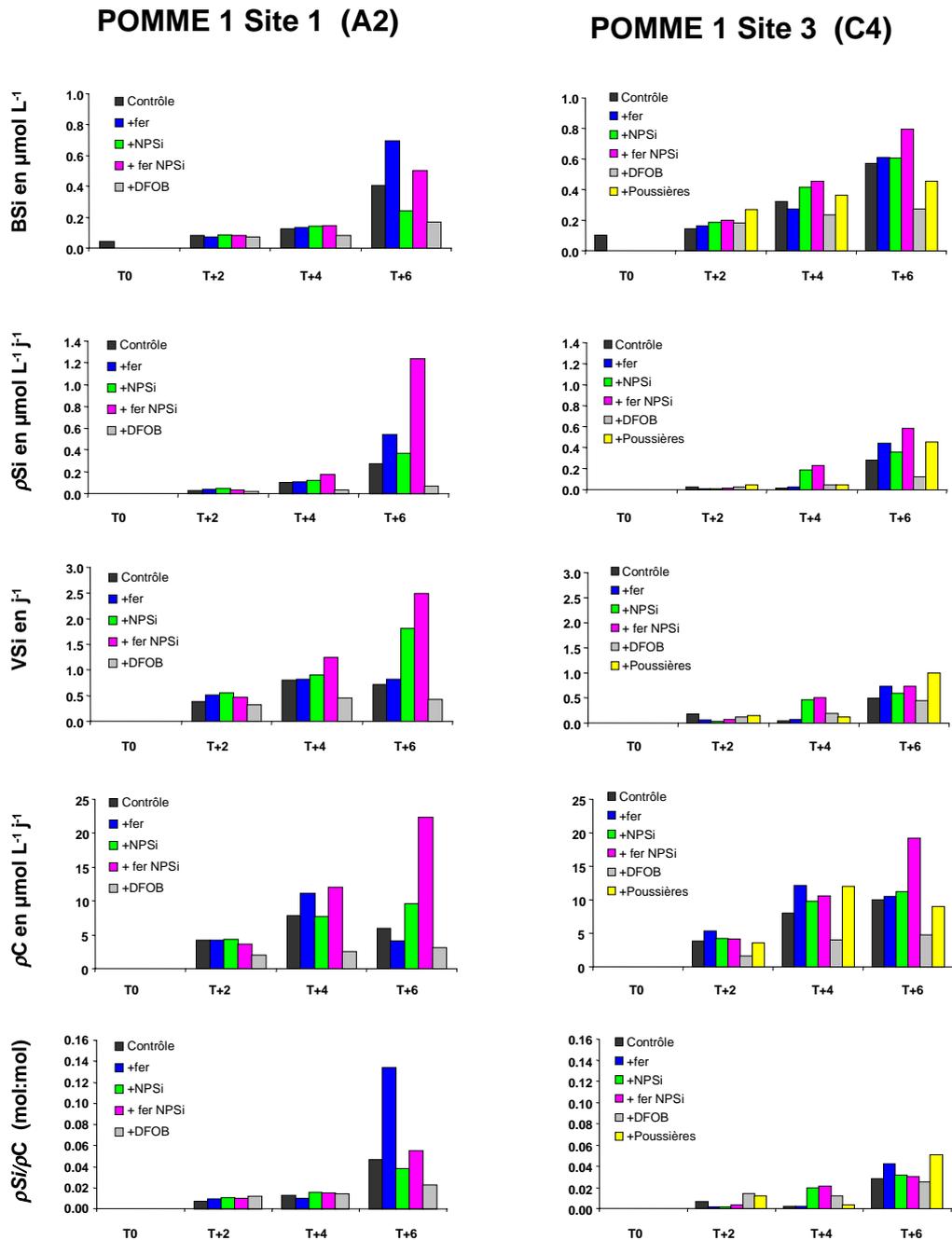


Figure III.25: Résultats des expériences d'enrichissement sur la BSi ($\mu\text{mol L}^{-1}$), les vitesses absolues (ρSi en $\mu\text{mol L}^{-1} \text{j}^{-1}$) et spécifiques ($V\text{Si}$ en j^{-1}) d'absorption de Si, les taux de production primaire (ρC en $\mu\text{mol C L}^{-1} \text{j}^{-1}$) ainsi que sur les rapports d'absorption $\rho\text{Si}/\rho\text{C}$ à T+2, +4 et +6 jours d'incubation au cours de POMME 1.

Pour cette expérience, un premier comptage du microphytoplancton a été réalisé en microscopie optique pour les différents ajouts à T+6 (Figure III.26) et se révèle caractéristique de la plupart des expériences d'enrichissement. Un premier comptage du contrôle au temps 0, soit au moment du pompage de l'eau de mer, indique une population initiale composée en majeure partie de silicoflagellés et de dinoflagellés et d'un petit nombre de cryptophycées et de coccolithophoridés, alors que les diatomées sont quasiment absentes. L'abondance cellulaire microphytoplanctonique est très faible (inférieure à $2000 \text{ cellules L}^{-1}$). En fin d'incubation, les diatomées se sont fortement

développées, avec comme caractéristique commune à tous les flacons (contrôle compris), la prédominance des diatomées pennées (essentiellement du genre *Pseudo-Nitzschia sp.*) L'abondance des diatomées pennées est largement supérieure aux autres genres présents (entre 100 000 et 800 000 cellules L⁻¹ contre moins de 6 000 cellules L⁻¹ pour les autres genres). Les comptages réalisés pour les échantillons de fin d'incubation (T+6) révèlent de fortes disparités entre les différents ajouts. Le développement des diatomées pennées est minimal dans le flacon +DFOB, qui semble inhiber leur croissance par rapport au contrôle, où l'abondance cellulaire est deux fois plus élevée. L'abondance cellulaire augmente de 30 % dans les ajouts de NPSi par rapport au contrôle, en revanche c'est dans les ajouts de Fe ou de FeNPSi que le développement est maximal avec 3 et 4 fois plus de diatomées pennées respectivement que dans le contrôle. On remarque l'apparition de prymnésiophycées dans le flacon +NPSi, représentée par le genre colonial *Phaeocystis sp.* Quelques clichés de ces échantillons illustrant l'effet des différents ajouts sur les communautés phytoplanctoniques sont figurés sur la Planche III. On observe le développement de diatomées de grande taille, représentées par les genres *Pseudo-Nitzschia longissima*, *Ps. delicatissima*, *Rhizosolenia sp.*, *Thalassiothrix frauenfeldii*, mais on note également le développement de diatomées nanoplanctoniques du genre *Nanoneis hasleae* (2×5 µm).

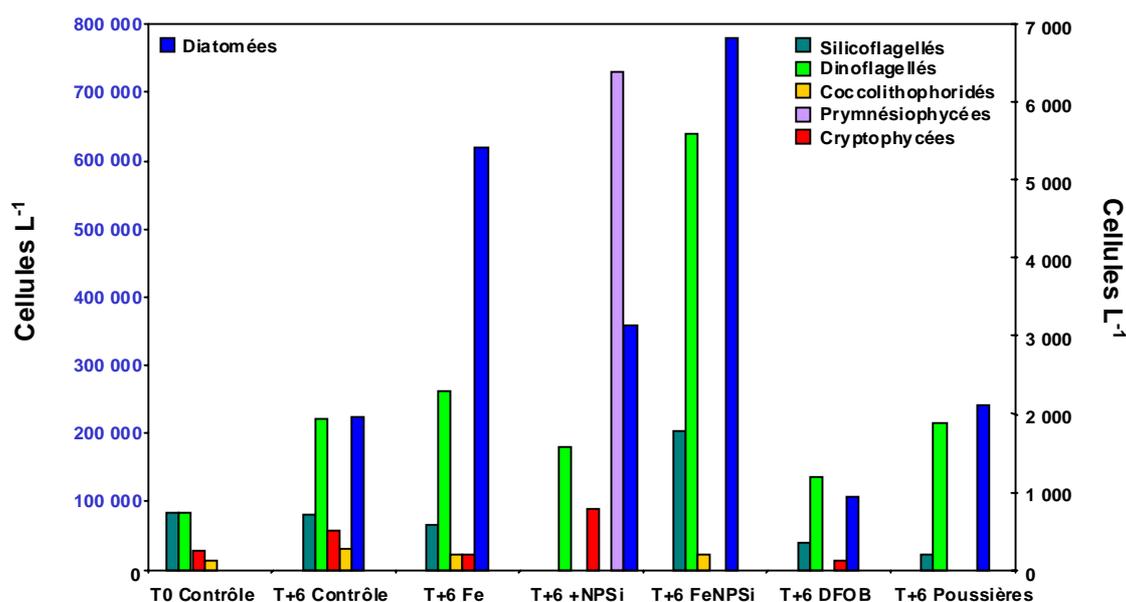
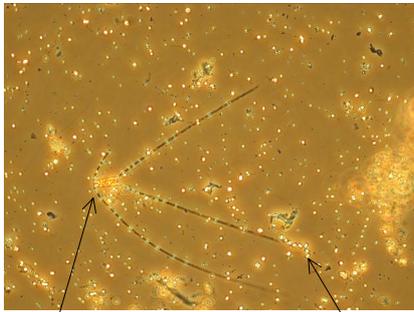


Figure III.26: Abondance cellulaire du microphytoplancton dans le contrôle à T0 et dans l'ensemble des ajouts à T+6 pour l'expérience d'enrichissement réalisée dans le tourbillon cyclonique C4 au cours de POMME 1. L'abondance des diatomées se lit sur le premier axe (en bleu), l'abondance des autres groupes se lit sur l'axe de droite.

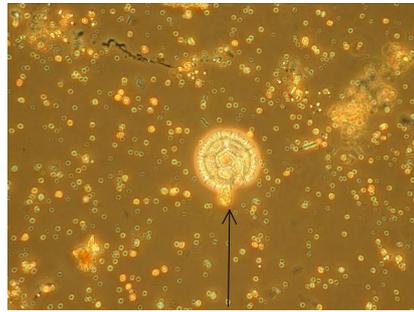
Planche III: Photos en microscopie optique du phytoplancton présent dans différents ajouts à T+6 de l'expérience d'enrichissement du tourbillon C4 au cours de POMME 1.

POMME 1 - Site 3 -

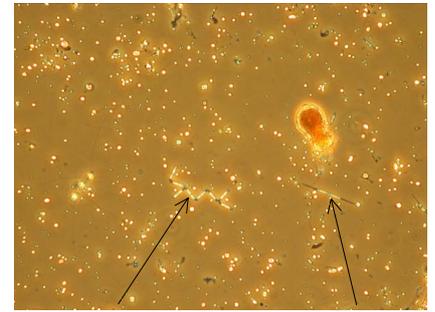
T+6 Contrôle



Chaetoceros peruvianus *Nanoneis Hasleae*

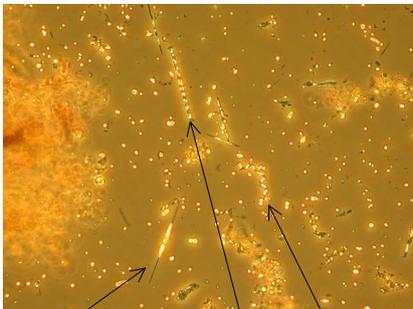


Dinoflagellé armé

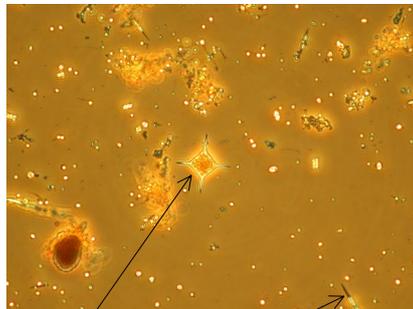


Thalassionema nitzschioides *Pseudo-Nitzschia delicatissima*

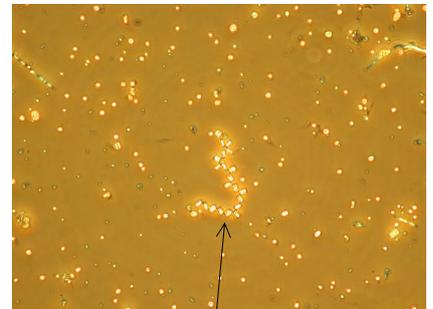
T+6 +Fe



Pseudo-Nitzschia longissima *Nanoneis Hasleae*
Thalassiothrix frauenfeldii



Dichyoca fibula *Pseudo-Nitzschia longissima*

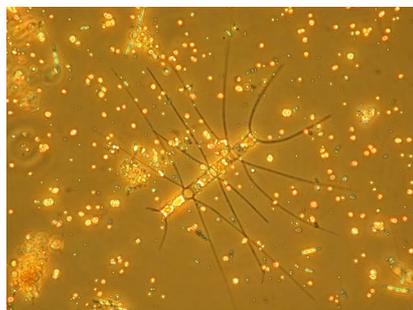


Nanoneis Hasleae

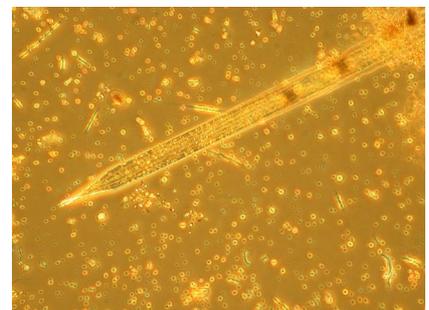
T+6 +FeNPSi



Nanoneis Hasleae *Bacteriastrum sp.*
Pseudo-Nitzschia longissima

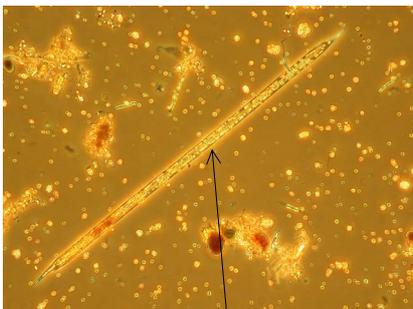


Chaetoceros decipiens

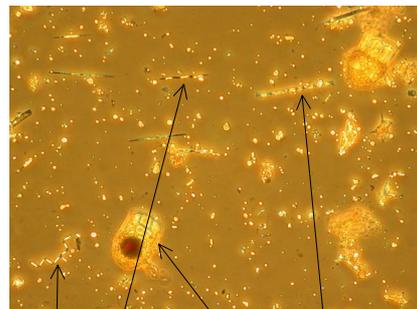


Rhizosolenia sp.

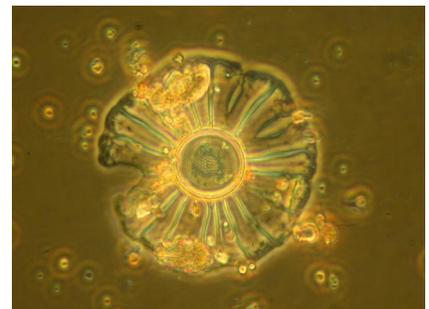
T+6



Proboscia alata



Thalassionema nitzschioides *Thalassiothrix frauenfeldii*
Pseudo-Nitzschia delicatissima *Tintinnides (zooplancton)*



POMME 2

Au cours de POMME 2, les deux tourbillons cycloniques et anticycloniques ont pu être révisités, et une troisième expérience a été menée au site 3 en un point selle (Figure III.27).

Au site anticyclonique sud (A2), le pompage est effectué à 20 m. On observe une différenciation des paramètres dans les différents ajouts dès le 2^{ème} jour ainsi que de très forts taux de production à T+4 qui diminuent ensuite à T+6. Cette diminution en fin d'incubation est associée au déclin des populations phytoplanctoniques après le 4^{ème} jour avec l'épuisement des stocks de sels nutritifs disponibles. L'impact le plus marquant des ajouts sur le phytoplancton siliceux ainsi que sur la PP est observé dans les flacons +FeNPSi et +NPSi avec des tendances alternées selon les paramètres. En ce qui concerne la BSi, la plus forte augmentation apparaît dès le 4^{ème} jour dans les ajouts de NPSi et se confirme en fin d'incubation avec une concentration de $1.53 \mu\text{mol L}^{-1}$, 5 fois supérieure au contrôle. La concentration finale dans le flacon +FeNPSi est également élevée ($1.14 \mu\text{mol L}^{-1}$).

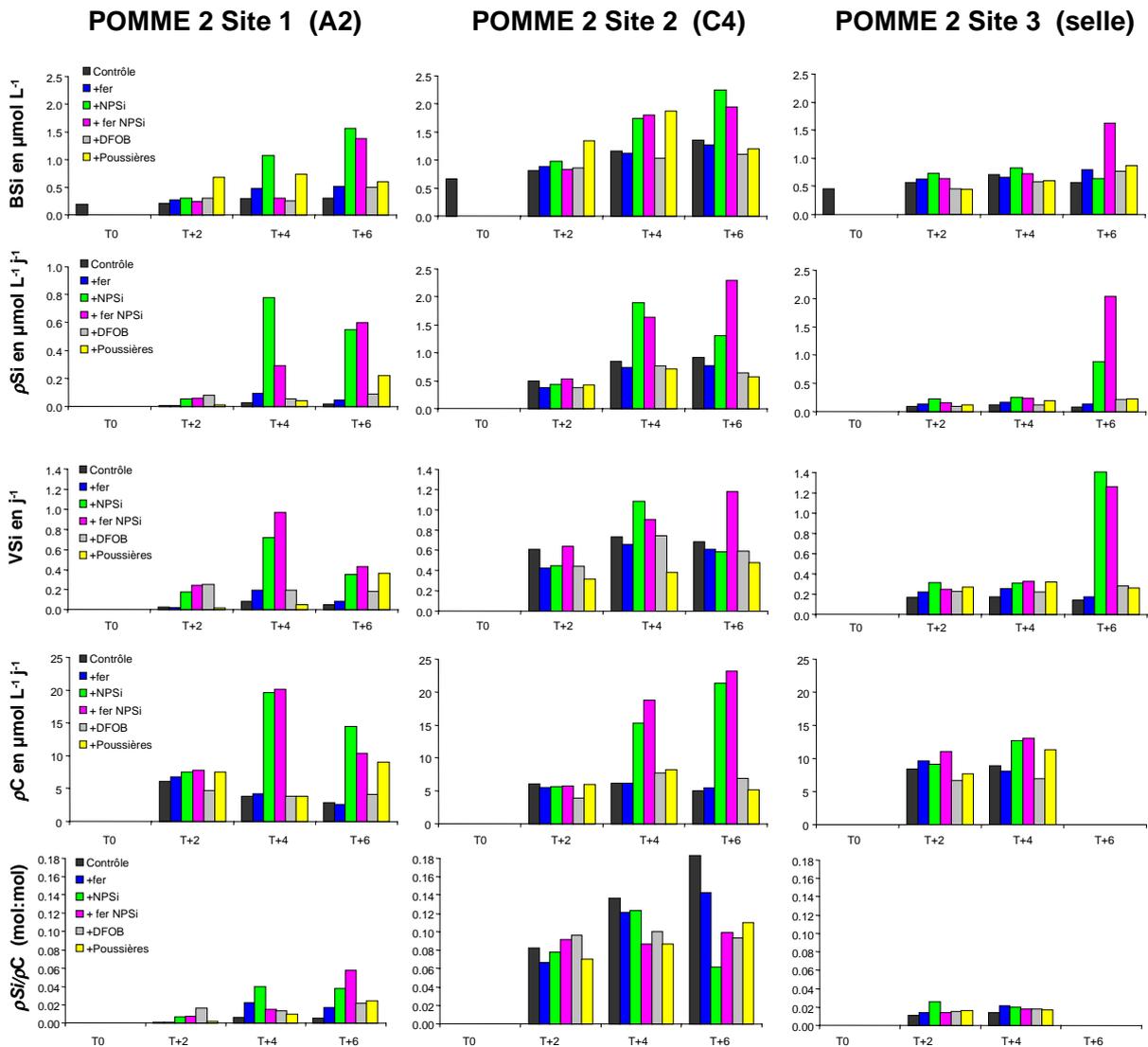


Figure III.27: Résultats des expériences d'enrichissement sur la BSi ($\mu\text{mol L}^{-1}$), les vitesses absolues ($p\text{Si en } \mu\text{mol L}^{-1} \text{ j}^{-1}$) et spécifiques ($V\text{Si en } \text{j}^{-1}$) d'absorption de Si, les taux de production primaire ($p\text{C en } \mu\text{mol C L}^{-1} \text{ j}^{-1}$) ainsi que sur les rapports d'absorption $p\text{Si}/p\text{C}$ à T+2, +4 et +6 jours d'incubation au cours de POMME 1.

La vitesse absolue d'absorption de Si est la plus forte pour l'ajout +NPSi, avec une valeur maximale enregistrée à T+4 ($\rho_{Si}=0.78 \mu\text{mol Si L}^{-1} \text{j}^{-1}$), 32 fois supérieure au contrôle. A T+6, les valeurs de ρ_{Si} pour les flacons +NPSi et +FeNPSi sont proches avec une valeur légèrement supérieure dans le flacon +FeNPSi. En fin d'incubation, les taux de production de Si sont alors respectivement 40 et 43 fois supérieurs au contrôle. L'ajout de fer a un effet modéré, avec un ρ_{Si} 3 fois supérieur au contrôle tandis que l'ajout de poussières entraîne une importante augmentation des taux de production (d'un facteur 16). Les vitesses spécifiques d'absorption sont plus élevées à T+4, au moment où le phytoplancton croît le plus vite, et diminuent à T+6 en raison d'une accumulation de biomasse siliceuse moins productive. Les valeurs de V_{Si} sont élevées, avec des valeurs de 0.97j^{-1} et 0.72j^{-1} pour les ajouts de FeNPSi et de NPSi respectivement. Les ajouts de poussières semblent également stimuler la croissance du phytoplancton siliceux avec des valeurs de V_{Si} de 0.36j^{-1} à comparer avec 0.05j^{-1} pour le contrôle et 0.08j^{-1} pour le seul ajout de fer. L'augmentation de B_{Si} est également visible pour les ajouts de poussières à T+2 et T+4. La production primaire suit le même schéma que les autres paramètres, avec une production 5 fois supérieure au contrôle à T+4 dans les ajouts de NPSi et de FeNPSi. A T+6, l'ajout de poussières provoque également une augmentation de la PP, 3 fois supérieure au contrôle. Les rapports ρ_{Si}/ρ_C restent faibles, en raison de forts taux de production primaire, et atteignent une valeur maximale à T+4 dans les flacons +NPSi (0.04) et à T+6 dans les flacons +FeNPSi (0.06).

Des photos prises en microscopie optique illustrent l'important développement des diatomées pennées (*Pseudo-Nitzschia delicatissima*) dans les flacons +FeNPSi en fin d'incubation, ainsi que de certaines diatomées centriques (*Proboscia alata*, *Thalassiosira sp.*) (Planche IV).

La deuxième expérience d'enrichissement en période printanière a été réalisée dans le tourbillon cyclonique (C4), où le pompage a été effectué à 25 m. L'ensemble des valeurs des paramètres sont sensiblement supérieurs à celles observées sur l'ensemble des expériences d'enrichissement, indiquant la présence d'une population phytoplanctonique en phase de croissance plus soutenue qu'aux autres sites étudiés. A nouveau, l'impact des ajouts de NPSi et de FeNPSi apparaissent nettement différents par rapport aux ajouts de fer, DFOB et poussières. A T+6 les plus fortes valeurs de B_{Si} sont atteintes pour ces deux traitements avec des valeurs très élevées de 3.29 et $3.27 \mu\text{mol L}^{-1}$, deux fois supérieures au contrôle. Les taux de production de Si ainsi que les vitesses spécifiques d'absorption sont maximums dans les flacons +FeNPSi avec des valeurs de $2.29 \mu\text{mol Si L}^{-1} \text{j}^{-1}$ et de 1.18j^{-1} , en comparaison de $0.92 \mu\text{mol Si L}^{-1} \text{j}^{-1}$ et 0.68j^{-1} dans le contrôle en fin d'incubation. Les taux de PP sont également supérieurs aux valeurs observées pour les autres ajouts dès le 4^{ème} jour et atteignent 4.5 fois la valeur du contrôle en fin d'incubation. Les rapports ρ_{Si}/ρ_C sont également plus élevés qu'aux autres sites, avec des valeurs comprises entre 0.06 et 0.18 à T+6. Les rapports les plus forts sont systématiquement enregistrés dans les contrôles et apparaissent également élevés dans les ajouts de fer à T+4 et T+6. Le rapport ρ_{Si}/ρ_C semble équivalent pour les ajouts de FeNPSi, DFOB et poussières, mais est en revanche minimum pour l'ajout de NPSi à T+6.

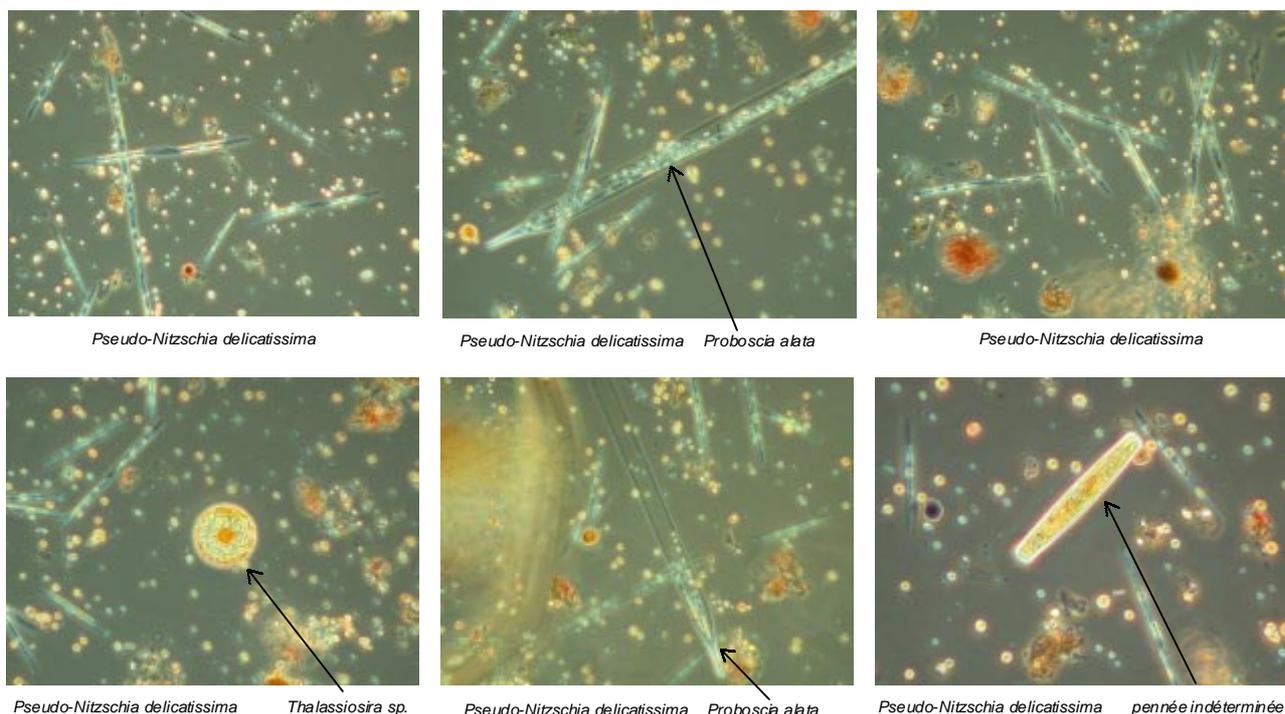
POMME 2 Site 1- A2**T+6 +FeNPSi**

Planche IV: Photos en microscopie optique du phytoplancton présent à T+6 dans le flacon +FeNPSi de l'expérience d'enrichissement du tourbillon anticyclonique A2 au cours de POMME 2.

Le site 3, défini comme un point selle où les vitesses de courant sont théoriquement nulles, a été échantillonné en dernier lieu, à une profondeur de 20 m. A l'issue des 4 premiers jours d'incubation, la BSi semble légèrement supérieure dans les flacons +NPSi, mais à T+6 seul le flacon +FeNPSi présente une réelle augmentation (2.4 fois la valeur du contrôle). Les vitesses absolues et spécifiques d'absorption de Si sont également maximales dans les flacons +NPSi et +FeNPSi, avec une valeur de ρSi élevée de $2.03 \mu\text{mol Si L}^{-1} \text{j}^{-1}$ dans ce dernier, 25 fois supérieure au contrôle. La vitesse spécifique d'absorption est légèrement supérieure dans le flacon +NPSi (1.4j^{-1}) par rapport au flacon +FeNPSi en raison d'une plus faible quantité de BSi. Seuls les taux de PP sur les 4 premiers jours sont disponibles. A T+4, la PP apparaît plus élevée dans les flacons +FeNPSi, +NPSi, mais on observe aussi une augmentation dans les ajouts de poussières. Les rapports d'absorption $\rho\text{Si}/\rho\text{C}$ restent extrêmement faibles (inférieurs à 0.02).

III.2.6.2. Co-limitation Fer/Silicium

Afin de mettre en évidence d'éventuels processus de co-limitation Fe/Si, les paramètres des cinétiques d'absorption du silicium ont été mesurés tous les deux jours à partir d'aliquotes de 4 flacons d'incubation, dans lesquels des concentrations en fer croissantes ont été ajoutées (DFOB, Contrôle, +0.15 nM Fe, +2.5 nM Fe). Ces expériences ont été réalisées dans le tourbillon anticyclonique sud A2 (site 1) au cours de POMME 1 et 2, en parallèle des expériences d'enrichissement décrites dans le paragraphe précédent.

Au cours de POMME 1, l'impact des ajouts de fer sur les constantes d'affinité pour le silicium (K_s) ne présente pas de tendances nettes sur l'ensemble des échantillons, mais permet néanmoins

d'observer une diminution des K_S avec l'augmentation des concentrations en fer en début et milieu d'incubation (Tableau III.5).

Tableau III.5: Paramètres des cinétiques d'absorption du silicium (K_S et V_{max}), mesurés tous les deux jours à partir d'aliquotes des 4 flacons d'incubations: +DFOB, Contrôle, +0.15 nM Fe, +2.5 nM Fe, après 24 h d'incubation. Cette expérience a été réalisée sur POMME 1 et 2 au site 1 (tourbillon anticyclonique A2). nd: non déterminé (pas de relation michaelienne). Les indices d'une co-limitation Fe/Si sont indiqués en chiffres bleus.

POMME 1		K_S			V_{max}		
Site 1	T+2	T+4	T+6	T+2	T+4	T+6	
DFOB	2.16	1.01	0.95	0.69	1.22	0.58	
Contrôle	2.34	4.08	1.18	0.75	1.30	0.53	
+0.15 nM Fe	4.13	1.43	3.99	1.01	1.70	0.52	
+2.5 nM Fe	2.08	3.05	2.10	0.85	1.81	0.57	
POMME 2		K_S			V_{max}		
Site 1	T+2	T+4	T+6	T+2	T+4	T+6	
DFOB	nd	1.62	3.12	nd	0.22	0.27	
Contrôle	nd	3.10	6.38	nd	0.19	0.31	
+0.15 nM Fe	nd	1.13	2.96	nd	0.14	0.06	
+2.5 nM Fe	nd	1.01	2.03	nd	0.18	0.11	

A T+2 et T+4, les valeurs de K_S dans les contrôles sont systématiquement supérieures aux K_S mesurés dans les flacons +2.5 nM Fe. En revanche, l'ajout d'une quantité moindre de fer (+0.15 nM) n'induit pas de schémas particuliers sur les valeurs de K_S : à T+2 et à T+6, la valeur de K_S est supérieure au contrôle dans cet ajout, tandis qu'à T+4, le K_S diminue fortement et est plus faible que le K_S obtenu pour l'ajout de 2.5 nM de fer. Paradoxalement, les K_S obtenus dans les ajouts de DFOB sont systématiquement inférieurs aux contrôles. L'impact des ajouts de fer semble plus significatif sur les V_{max} à T+2 et à T+4, où l'on observe une augmentation régulière des V_{max} en fonction des concentrations croissantes en fer (DFOB, Contrôle, +0.15 nM, +2.5 nM fer). A T+6 en revanche, les V_{max} sont équivalents pour l'ensemble des ajouts et sont deux à trois fois inférieurs aux V_{max} mesurés à T+4, indiquant un déclin des populations de diatomées dans les flacons d'incubation.

En période printanière, l'expérience réalisée au même site indique une importante diminution des valeurs de K_S avec les ajouts de fer croissants. Les K_S diminuent d'un facteur légèrement supérieur à 3 entre le contrôle et l'ajout de +2.5 nM de fer à T+4 et à T+6. Pour les ajouts de 0.15 nM de fer, les valeurs de K_S sont intermédiaires, mais restent sensiblement inférieures aux contrôles. A l'inverse des résultats obtenus en période hivernale, les ajouts croissants de fer ne semblent pas avoir d'impact cohérent sur les V_{max} , avec des valeurs inférieures au contrôle dans les deux ajouts de fer, et des valeurs proches du contrôle dans les ajouts de DFOB.

III.3. Discussion

III.3.1. Variabilité spatiale et saisonnière.

III.3.1.1. Déclenchement de la floraison printanière et impact des structures méso-échelles.

En période hivernale, la perte importante de chaleur vers l'atmosphère et les mélanges profonds dus aux vents empêchent le développement du phytoplancton qui ne reçoit pas l'énergie lumineuse suffisante pour sa croissance, malgré la disponibilité importante en sels nutritifs. En période printanière, la stratification de la couche de surface entraîne ainsi un bilan net positif entre la production et les pertes dues à la respiration, à la sédimentation et au broutage (Riley, 1942; Sverdrup, 1953). La première phase du bloom intervient donc après la levée de la limitation par la lumière.

Les flux de chaleur vers l'océan redeviennent positifs dès la fin février (fin du Leg 1 de POMME 1), permettant le début de la stratification. Les bouées CARIOCA larguées en plusieurs points de la zone POMME indiquent un début de pompage biologique du CO₂ dès le 1^{er} avril (Figure III.28), parallèlement à une augmentation de la fluorescence (comm. pers. L.Merlivat, LODYC), soit un mois après le passage en positif des bilans de chaleur. Le réchauffement printanier ne s'effectue pas de façon régulière, mais est ponctué par la fréquence des coups de vents sur la zone POMME, qui retardent la stratification thermique de la couche de surface (Stramska et al., 1995).

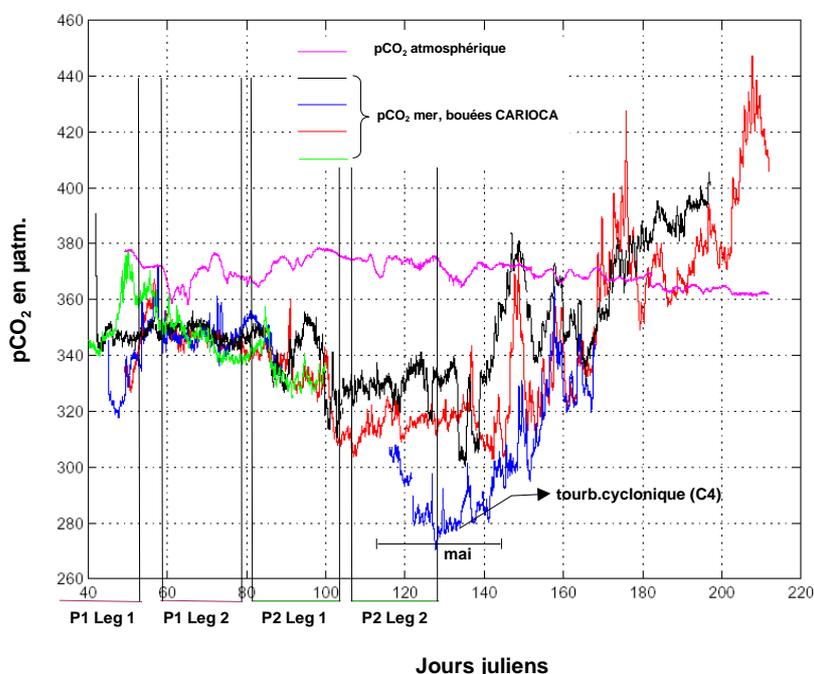


Figure III.28: Ce schéma représente les données de pCO₂ (en µatm.) de la couche de surface enregistrées par les bouées CARIOCA, larguées dans la zone POMME en début de mission. Au plus fort de l'absorption biologique au mois de mai, 3 bouées sont situées à la même latitude (41°N), la P21 (courbe bleue) dans le tourbillon cyclonique C4, et les deux autres (courbes noire et rouge) dans un tourbillon anticyclonique entre 13 et 15°W.

Les images composites mensuelles SEAWiFS de la zone d'étude (Figure III.29) indiquent de la même façon un déclenchement de la floraison au mois d'avril, même si on note déjà une faible augmentation des teneurs en Chl *a* dès le mois de février (comm. pers. X. Pfeuty et M. Lévy, LODYC).

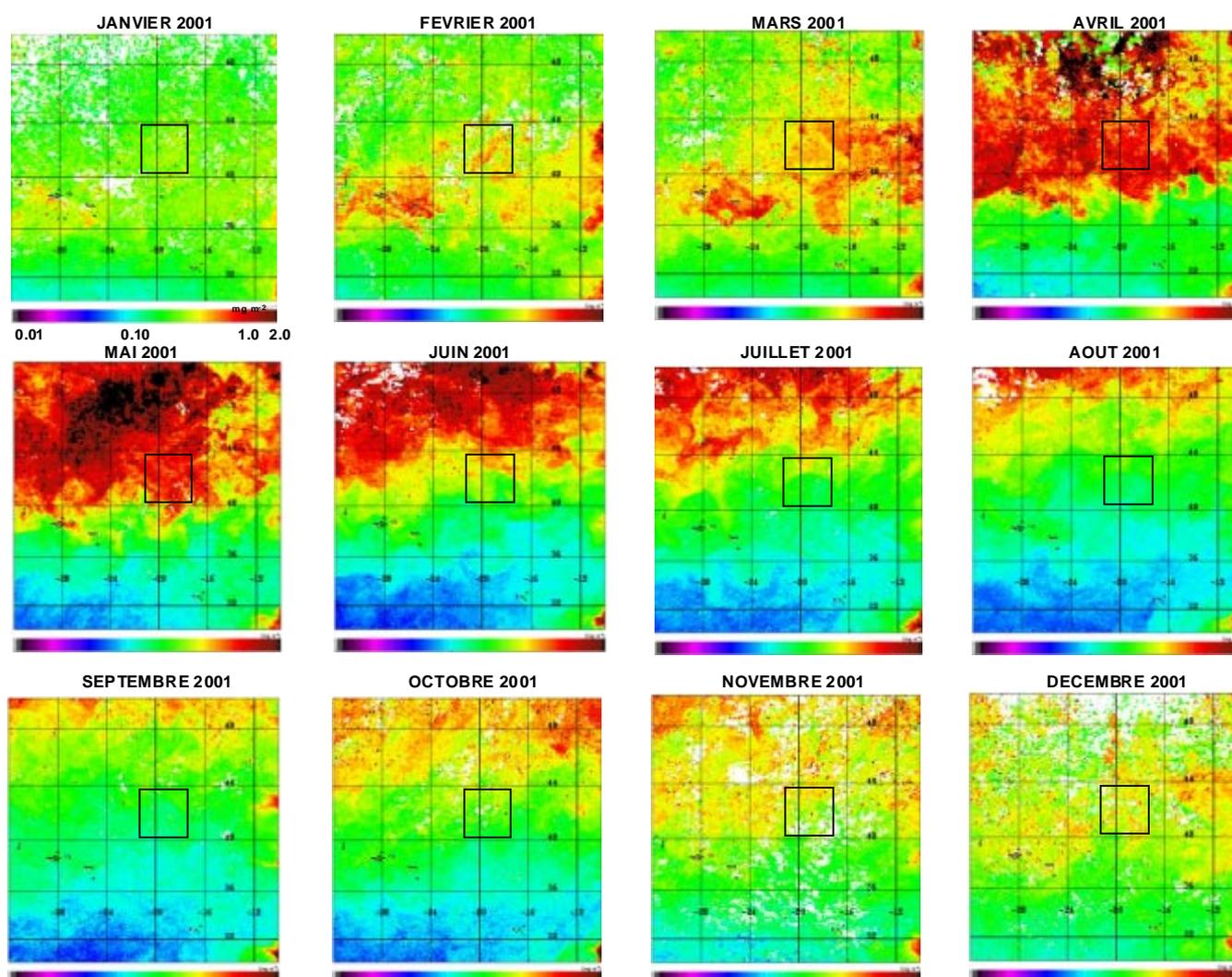


Figure III.29: Images composites mensuelles SEAWiFS pour l'année 2001 de la zone d'étude. Le carré indique l'étendue de la zone POMME. Les concentrations en Chl *a* sont indiquées en mg m^{-2} . Ces images sont fournies par X. Pfeuty et M. Lévy, LODYC.

Les mesures de Chl *a* intégrées zonalement sur la zone POMME (comm. pers. H. Loisel, LOA) (Figure III.30), montrent par ailleurs la progression vers le nord de la floraison phytoplanctonique entre le mois d'avril, où le max de Chl *a* en surface est repéré entre 40 et 41°N, et le mois de mai, où le maximum est décalé jusqu'à 45°N. On remarque également que la Chl *a* est distribuée selon un gradient sud-nord décroissant au mois d'avril et croissant au mois de mai. Ainsi, le gradient sud-nord observé pour la plupart des paramètres présentés ci-dessus, en particulier sur POMME 2, résulte à la fois de la variabilité spatiale et de la variabilité temporelle. La synopticit  des legs 2 n'est pas plus acquise que celle des legs 1, puisque environ 20 jours séparent l'échantillonnage du premier site au dernier.

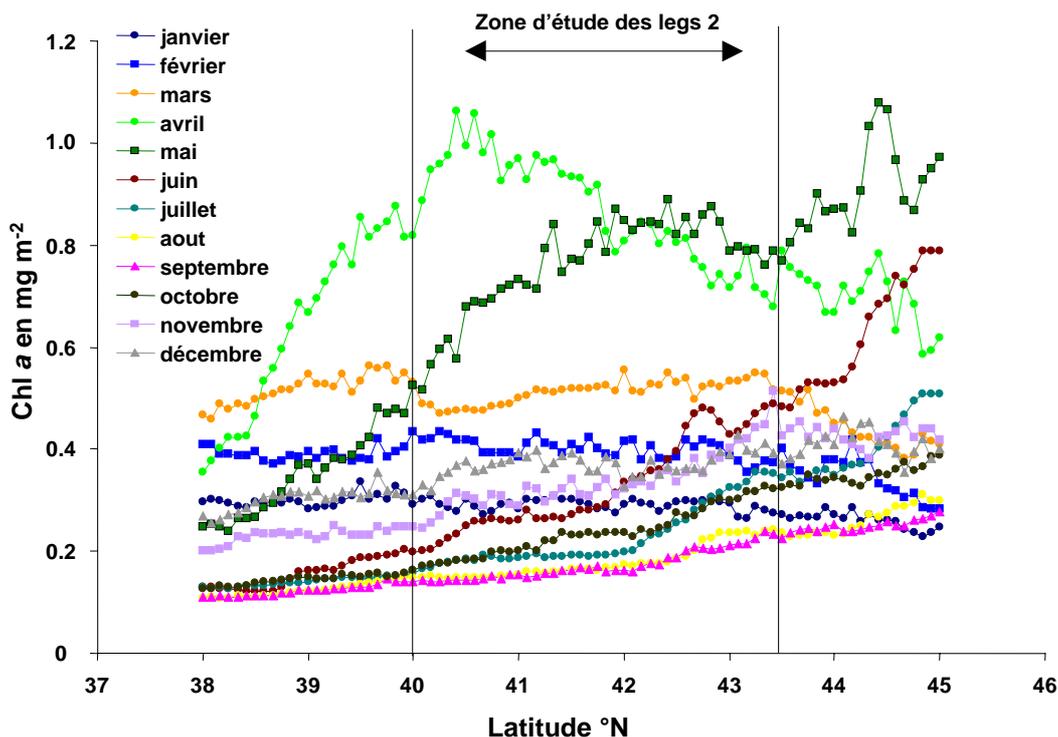


Figure III.30: Stocks mensuels de Chl a, intégrés zonalement sur la zone d'étude à partir des données SEAWiFS pour l'année 2001 (en mg m⁻²). Données fournies par H. Loisel, LOA.

En Atlantique nord, les concentrations en sels nutritifs sont relativement élevées consécutivement au mélange hivernal et suivent un gradient sud-nord, induit par la variation de la profondeur de couche de mélange en hiver. En période productive, le gradient de sels nutritifs résulte à la fois de l'action biologique, qui entraîne une consommation plus élevée au sud de la zone, mais aussi de processus physiques, liés à la profondeur de la couche de mélange hivernale plus importante au nord et permettant l'accumulation de stocks plus élevés en début de printemps. En surimposition de ce gradient, les perturbations des champs de densité provoquées par les structures méso-échelles tourbillonnaires induisent une variabilité spatiale secondaire des stocks de sels nutritifs dans la couche stratifiée. En effet, l'énergie cinétique du Courant Nord Atlantique croît vers la partie centrale et orientale du bassin Nord-Atlantique, produisant un grand nombre de tourbillons, de diamètre généralement inférieur à 100 km (Lochte et al., 1993). Les structures tourbillonnaires, comme les zones frontales, présentent des fluctuations dans les champs d'isolignes de densité, qui résultent en une circulation agéostrophique et des vitesses verticales parfois importantes (de l'ordre de 10 m/jour), expliquant les concentrations en sels nutritifs souvent plus élevées au sein de ces structures (Garçon et al., 2001). L'importance de cette variabilité méso-échelle doit être modérée dans la première phase du bloom, lorsque les concentrations en sels nutritifs sont encore élevées, mais devient importante lors de la dernière phase de la floraison, en réapprovisionnant la couche de surface quand les sels nutritifs deviennent limitants (McGillicuddy Jr. et al., 1995). Les vitesses verticales ayant des sens opposés selon les structures, les tourbillons cycloniques et anticycloniques sont ainsi susceptibles d'avoir un impact différent sur la biologie. Les données des bouées CARIOCA (Figure III.28) tendent à confirmer l'impact des structures sur la consommation biologique de CO₂: en effet, trois des quatre bouées circulent à la même latitude au cours du mois de mai, entre 40.3 et 41.8°N, mais tandis que la

première (courbe bleue) se trouve dans le tourbillon cyclonique C4, les deux autres bouées (courbe rouge et noire) circulent dans un tourbillon anticyclonique à l'est de la zone vers 13-15°W (non échantillonné et donc non numéroté sur les cartes de courant de la Figure III.2). On note que les $p\text{CO}_2$ observées au sein de ce tourbillon anticyclonique sont plus faibles que dans le tourbillon cyclonique, suggérant ainsi une relation entre la production biologique et les structures méso-échelles cycloniques/anticycloniques, plus difficilement perceptible d'après les données des sites longs. En effet, au cours des legs 2, les sites sont distribués selon un gradient nord-sud, et les tourbillons cycloniques et anticycloniques n'ont pas été échantillonnés aux mêmes latitudes. De ce fait, il semble que le gradient nord-sud tende à gommer la variabilité qui aurait pu être observée entre les différentes structures.

L'interprétation des résultats des legs 2 s'avère ainsi relativement complexe au vu des différentes échelles de temps et d'espace qu'intègre l'échantillonnage sur 25 jours et 4° de latitude. La distribution des stocks et des flux intégrés de Si semblent cependant davantage régies par un gradient sud-nord, lié au réchauffement progressif latitudinal au cours de la saison ainsi qu'à la disponibilité des sels nutritifs croissante vers le nord (Figure III.6 et III.8) que par l'influence des structures méso-échelles.

III.3.1.2. Variabilité saisonnière de la contribution des diatomées à la production primaire

La variabilité saisonnière des paramètres caractérisant le phytoplancton siliceux (BSi, ρSi et fucoxanthine) apparaît plus élevée que celle des paramètres de la production phytoplanctonique globale (production primaire, Chl a), indiquant une transition dans la structure des communautés algales. Si les quantités de Chl a et les taux de PP augmentent peu en avril par rapport au mois de mars, en revanche la contribution des diatomées augmente sensiblement, particulièrement vers le nord, où un bloom de diatomées est repéré dans le tourbillon anticyclonique nord A1. La contribution des diatomées à la production primaire est estimée à partir des taux de production intégrés de Si et des rapports Si/C. Un rapport Si/C de 0.09 est utilisé pour convertir les taux de production de Si de la fraction de taille 0.6-10 μm en équivalent de C et un rapport de 0.13 est utilisé pour la fraction $>10 \mu\text{m}$ (Brzezinski, 1985). Les équivalents de production de C ainsi calculés sont comparés aux taux de production réellement mesurés et donnent une estimation de la contribution des diatomées à la production primaire (Figure III.31). Comme l'indique l'ensemble des paramètres mesurés concernant le phytoplancton siliceux, la contribution des diatomées à la PP augmente du sud vers le nord, et ce, au cours des trois campagnes. Cette contribution varie de 12 à 25 % du tourbillon anticyclonique sud A2 au tourbillon anticyclonique nord A1 en période hivernale. L'importance des diatomées dans la PP augmente fortement au printemps, avec une contribution estimée à 34 et 37 % dans les deux tourbillons au centre de la zone POMME (C4 et A4) et jusqu'à 100 % dans le tourbillon anticyclonique nord A1.

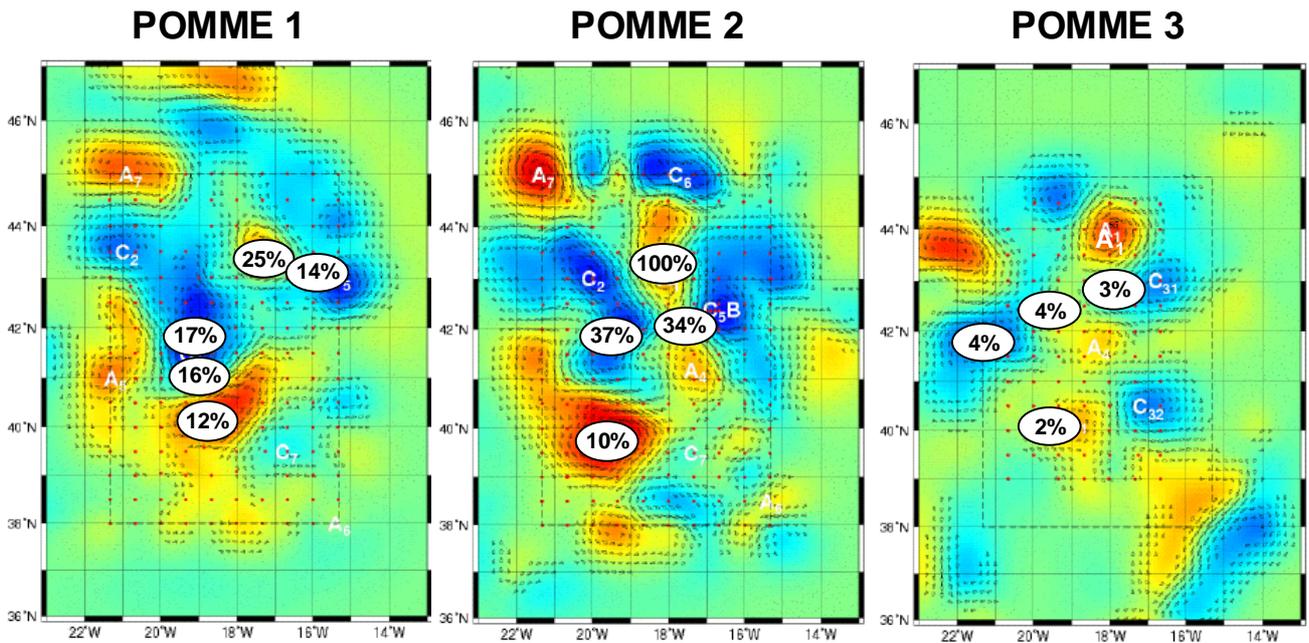


Figure III.31: Contribution des diatomées à la production primaire estimée à partir des conversions des taux de production de Si en équivalent C (rapport Si/C=0.09-0.13 selon la taille des diatomées). Les taux de production équivalent en C sont comparés aux valeurs de production primaire mesurées in situ par la méthode du ^{14}C et exprimé en pourcentages.

En réalité, le pourcentage obtenu à ce site par conversion des taux de production de Si en équivalent C est de 142 %, indiquant que le rapport Si/C de 0.09-0.13 appliqué selon la taille est inapproprié pour cet assemblage phytoplanctonique. Pour obtenir un pourcentage de 100 %, il serait nécessaire d'utiliser un rapport Si/C plus élevé (>0.18), suggérant que les populations de diatomées présentes à ce site sont plus silicifiées que la normale. Le rapport d'absorption intégré ($\Sigma\rho\text{Si}/\Sigma\rho\text{C}$) à ce site est en effet égal à 0.18 (Figure III.21) ce qui est plus élevé que le rapport habituel de 0.09-0.13. Ce rapport élevé est dû à une absorption relative de Si plus importante en profondeur (entre 50 et 60 m) par rapport à la prise de C qui n'est cependant pas nulle (Figure III.20). Ceci peut s'expliquer par un début de sédimentation d'une partie des diatomées consécutivement au bloom, qui peuvent continuer à absorber de la Si au cours de leur chute, alors que la photosynthèse décroît rapidement. On note par ailleurs sur les profils 0-100 m que la concentration en BSi à 80 m est encore élevée ($0.41 \mu\text{mol L}^{-1}$), de même que les profils 0-1000 m (Figure III.10) indiquent des concentrations non négligeables à 150 m ($0.10 \mu\text{mol L}^{-1}$), suggérant un début de sédimentation du bloom de diatomées.

En période automnale, la contribution des diatomées est négligeable sur l'ensemble de la zone et varie entre 2 et 4 %, indiquant la dominance d'autres groupes phytoplanctoniques, essentiellement picoplanctoniques comme l'indiquent les données de PP fractionnée (Figure III.19).

III.3.2. Facteurs limitants

III.3.2.1. Les macronutriments: Si, N, P

En période printanière, lorsque la stabilité des masses d'eaux est établie, l'Atlantique Nord fonctionne selon un régime de production primaire limitée par la disponibilité en macronutriments (Longhurst, 1995). L'intérêt se focalise souvent sur l'azote, qui peut être rapidement épuisé dans la couche de surface, mais relativement peu sur la disponibilité en acide orthosilicique, qui exerce

pourtant un rôle prépondérant sur la structure des communautés. Les diatomées ont en effet un besoin absolu en acide orthosilicique pour leur croissance, et sont rapidement dominées par d'autres groupes phytoplanctoniques en cas de limitation par le silicium dissous. En Atlantique Nord, de nombreuses études et travaux de modélisation ont montré que le silicium tendait à être le premier facteur limitant la croissance des diatomées au moment de la floraison printanière, induisant leur rapide déclin au bout de deux à trois semaines et une transition vers un assemblage dominé par le nanophytoplancton (Lochte et al., 1993; Sieracki et al., 1993; Passow et Peinert, 1993; Taylor et al., 1993; Savidge et al., 1995; Pondaven et al., 1999; Bury et al., 2001; Moore et al., 2002a).

Les résultats obtenus au cours des campagnes POMME tendent à confirmer les résultats des précédentes études. Sachant que le rapport d'absorption Si:N des diatomées en phase de croissance est de 1:1 (Brzezinski, 1985), un rapport Si:N des concentrations ambiantes <1 peut être une indication d'une limitation par l'acide orthosilicique (Conley et Malone, 1992). La disponibilité en Si dissous s'avère déficitaire par rapport à l'N dès la période hivernale, avec des concentrations en Si(OH)_4 inférieures de 2 à 3 μM par rapport aux concentrations en NO_3 (Figure III.8) et des stocks intégrés sur 80 m en moyenne deux fois inférieurs (135 à 200 mmol Si m^{-2} pour 280 à 415 mmol N m^{-2} , Figure III.9). Ce déficit est déjà présent dans les eaux profondes, avec des concentrations en NO_3 à 1000 m en moyenne supérieures de 5 à 7 μM par rapport aux concentrations en Si(OH)_4 (profils profonds non montrés), impliquant un plus faible apport de silicium lors des mélanges verticaux hivernaux par rapport à l'azote. Le déficit en acide orthosilicique semble être un caractère récurrent dans l'Atlantique Nord et a également été observé en mer des Sargasses par Brzezinski et Nelson (1996), qui documentent un rapport moyen Si:N des masses d'eau à la base de la couche euphotique de 0.25. Au cours de NABE, Sieracki et al. (1993) ont montré un épuisement de l'acide orthosilicique plus rapide que celui des nitrates lors d'un suivi temporel du déclenchement du bloom à 46°N et 18°W, correspondant au nord de la zone d'étude des campagnes POMME. Les concentrations en Si(OH)_4 atteignaient alors des valeurs extrêmement faibles pour l'océan ouvert entre mi-mai et fin mai, de l'ordre de 0.2 μM . Des valeurs comparables ont été observées dans la partie sub-tropicale de l'Atlantique Nord au mois d'avril et mars, vers 33°N et 21°W, par Passow et Peinert (1993), qui documentent des concentrations en $\text{Si(OH)}_4 < 0.2 \mu\text{M}$ sur 200 m de profondeur, tandis que la profondeur de la nitracline et de la couche euphotique avoisinaient 60-80 m. Un épuisement sur une telle profondeur peut s'expliquer par un épisode de sédimentation en masse après agrégation (floculation) des diatomées, qui peuvent continuer d'absorber du silicium entre quelques heures et un jour après leur passage à l'obscurité (Blank et Sullivan, 1979). La vitesse de chute de ces agrégats, supérieure à 100 m j^{-1} (Alldredge et Gotschalk, 1989), est ainsi compatible avec l'épuisement de l'acide orthosilicique jusqu'à 200 m. Cet exemple illustre le caractère atypique du silicium par rapport au cycle de l'azote et du phosphore. Au cours des campagnes POMME, des concentrations aussi faibles en Si(OH)_4 ne sont observées qu'en période automnale, où les teneurs en Si dissous varient entre 0.2 et 0.6 μM dans la couche 0-50 m. Cependant, il est probable que cette nette diminution intervienne déjà au printemps, car comme l'indiquent les images SEAWifs (Figure III.29) ou les données des bouées CARIOCA (Figure III.28), le pic de la floraison printanière est atteint durant le

mois de mai, mais n'a pu être que très partiellement échantillonné en raison de la fin du leg 2 de POMME 2 le 8 mai.

Afin de déterminer le premier facteur potentiellement limitant l'accumulation de biomasse, au sens du minimum de Liebig, on examine dans un premier temps les rapports élémentaires des sels nutritifs dans la colonne d'eau par rapport à ceux de la matière vivante, soit Si:N=1 et N:P=16 (Brzezinski, 1985; Redfield, 1963), qui donnent une estimation du besoin en nutriments.

Les rapports Si:N et N:P intégrés sur 80 m, sont présentés pour l'ensemble des sites et en fonction de la saison (Figure III.32). En période hivernale, les rapports Si:N sont systématiquement inférieurs à 0.5 (min: 0.42), tandis qu'au printemps, ces rapports tendent à augmenter légèrement. Le rapport le plus élevé atteint 0.74 dans le tourbillon anticyclonique A2, zone où les nitrates sont plus rapidement consommés (Figure III.6).

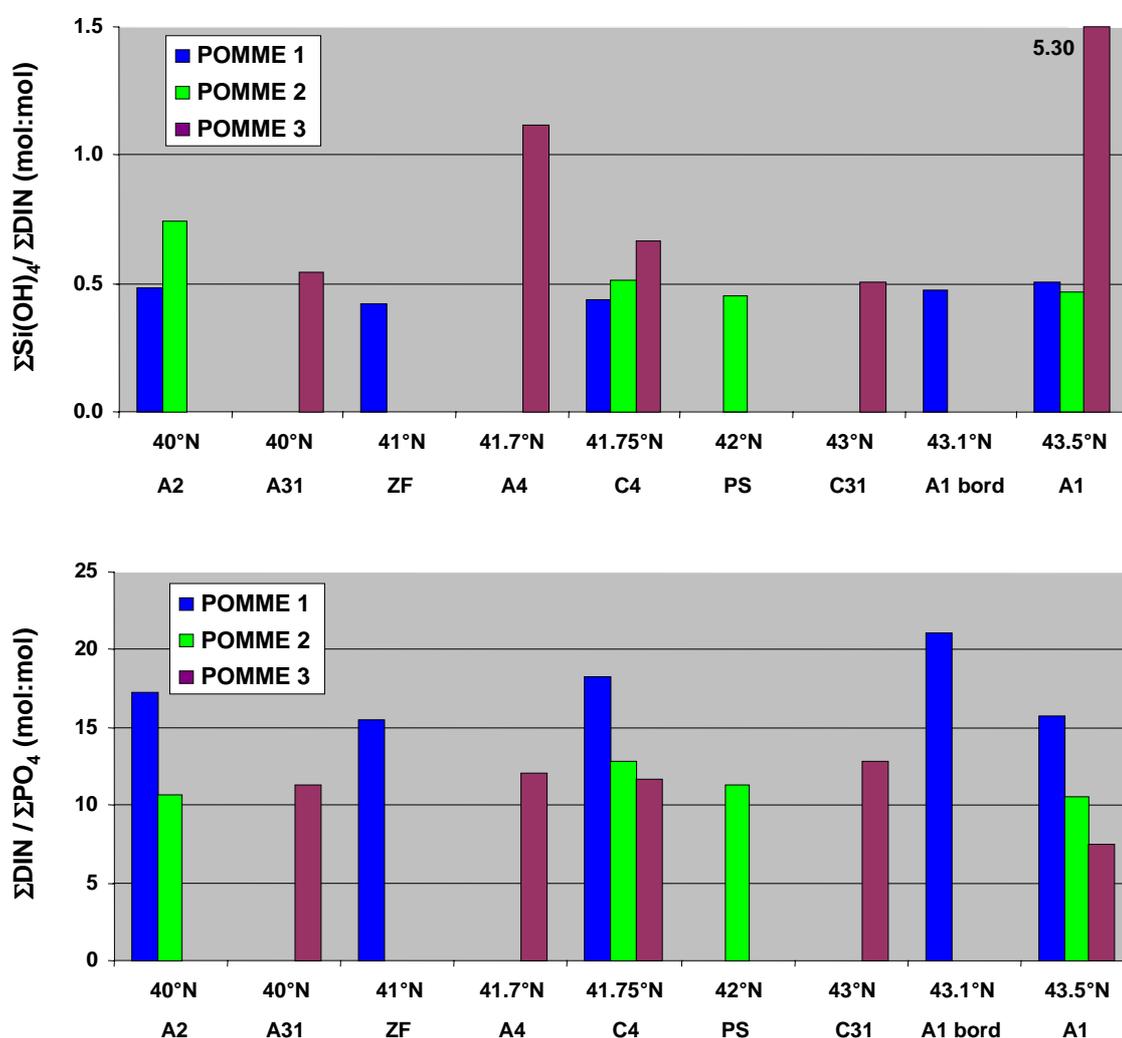


Figure III.32: Rapports molaires Si:N et N:P intégrés sur 80 m.

En automne, on note une augmentation de la disponibilité en Si par rapport à l'azote dans le tourbillon anticyclonique A4 (Si:N=1.12) ainsi que dans le tourbillon anticyclonique nord A1 (Si:N=5.30). Aux autres sites, le rapport reste inférieur à 1 malgré l'épuisement des nitrates, indiquant un épuisement concomitant du Si dissous ce qui est confirmé par la distribution de surface (Figure

III.7). Les rapports intégrés N:P indiquent un léger déficit en phosphates dans la couche 0-80 m en période hivernale, avec des rapports supérieurs à 16 aux sites anticycloniques A2 et A1 (17.3 et 21.1), ainsi que dans le tourbillon cyclonique C4 (18.3). Au printemps et en automne en revanche, les nitrates apparaissent toujours déficitaires par rapport aux phosphates, avec des rapports N:P compris entre 7.5 et 12.8. Au site C4 et A1, on note une accentuation de la carence en N par rapport au P au fil des saisons.

L'ensemble des points où les trois mesures d'acide silicique, nitrates et phosphates ont pu être réalisées en parallèle est replacé sur un graphique en fonction des rapports élémentaires Si:N:P (Figure III.33). Les droites Si:N=1, N:P=16 et Si:P=16 délimitent 6 aires sur les graphiques, correspondant chacune à une hiérarchie différente des facteurs potentiellement limitants. Les points reportés correspondent aux mesures entre 0 et 80 m sur les deux profils réalisés à chaque site et indiqués dans le Tableau III.3. On remarque une nette évolution entre les trois saisons: le silicium apparaît en effet comme le premier élément potentiellement limitant au cours de POMME 1, suivi majoritairement du phosphore puis de l'azote. Pendant POMME 2, le Si reste le premier élément potentiellement limitant, mais est succédé par l'azote en seconde position. A quelques points, correspondant notamment à la couche 0-30 m du tourbillon anticyclonique sud A2 (site 1), l'azote devient le premier facteur potentiellement limitant devant le silicium. En période automnale, la situation évolue en faveur d'une nette limitation par l'azote. Le silicium reste cependant le premier facteur potentiellement limitant à tous les sites entre 60 et 80 m, sous la nitracline.

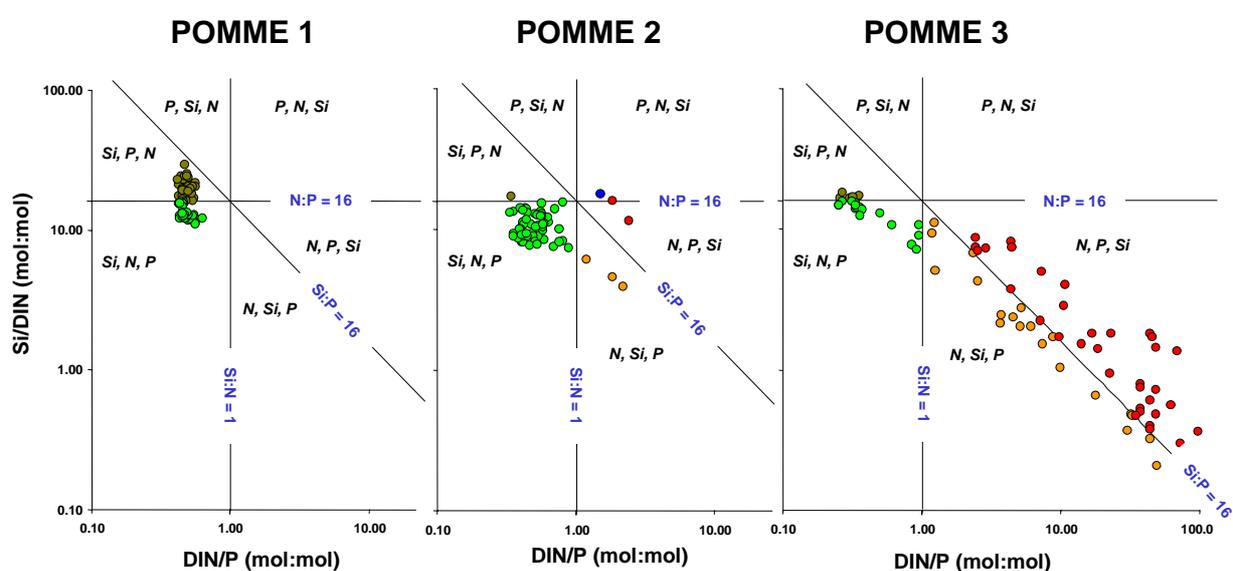


Figure III.33: Les points reportés correspondent aux mesures entre 0 et 80 m sur les deux profils réalisés à chaque site et indiqués dans le Tableau III.3.

Une autre approche permettant d'estimer le facteur potentiellement limitant est de comparer les concentrations ambiantes aux constantes de demi-saturation (K_S). La prise en considération des rapports élémentaires des sels nutritifs, bien que permettant d'estimer le potentiel nutritif des masses d'eau, ne permet pas à elle seule de déterminer le facteur limitant. En effet, les processus de limitation nutritionnelle dépendent de la disponibilité des éléments dans des rapports Si:N:P équilibrés, mais également de l'état physiologique du phytoplancton, qui peut présenter des adaptations variables aux faibles concentrations en sels nutritifs, de la composition spécifique de l'assemblage

phytoplanctonique, des taux de régénération, des constantes de demi-saturation....(Del Amo et al. 1997a). Les cinétiques d'absorption du silicium réalisées à chaque site lors de POMME 1 et POMME 2 (Figure III.22 et III.23) ont révélé des valeurs de K_S particulièrement élevées en période hivernale suivies d'une nette diminution en période printanière. Ces valeurs restent cependant dans la gamme de valeurs de 0.4-5.0 données par Nelson et Tréguer (1992) pour les faibles et moyennes latitudes. Le tableau ci-dessous récapitule les valeurs de K_S obtenues et indique les concentrations en Si(OH)_4 ambiantes correspondant à la profondeur à laquelle les échantillons des cinétiques ont été prélevés.

La comparaison des valeurs de K_S avec les concentrations ambiantes en Si(OH)_4 semble confirmer le statut potentiellement limitant du silicium entre fin février et mi-mars, avec des valeurs de K_S environ deux fois supérieures aux concentrations ambiantes, excepté au site 1 à 40 m, où la valeur de K_S et la concentration en acide orthosilicique sont équivalentes. Les taux de production intégrés de Si sont faibles en période hivernale, notamment dans le tourbillon anticyclonique nord (A1), alors que la production primaire est déjà relativement élevée et peu différente de la production primaire mesurée au printemps (Figure III.17). Ainsi, la floraison précoce dans la zone POMME apparaît dominée par d'autres groupes phytoplanctoniques que les diatomées, qui semblent limitées par les concentrations ambiantes en acide orthosilicique.

Tableau III.6: Comparaison des valeurs des constantes de demi-saturation (K_S en μM) obtenues lors des cinétiques d'absorption du silicium par rapport aux concentrations ambiantes en Si(OH)_4 (en μM) à la même profondeur. (nd =non déterminé en raison de tendances linéaires ou d'absence de relations, voir Figure III.22 et III.23).

	K_S Si à 20 m	$[\text{Si(OH)}_4]$ à 20 m	K_S Si à 40 m	$[\text{Si(OH)}_4]$ à 40 m
POMME 1				
Site 1 (A2) – CTD 1083	3.50	1.58	1.77	1.72
Site 2 (ZF) – CTD 1117	4.73	1.87	5.92	1.92
Site 3 (C4) – CTD 1146	4.10	2.37	4.50	2.12
Site 4 (A1) – CTD 1184	4.62	2.40	nd	2.50
POMME 2				
Site 1 (A2) – CTD 2091	nd	1.53	nd	1.47
Site 2 (C4) – CTD 2179	0.94	1.53	0.84	2.47
Site 3 (PS) – CTD 2273	1.26	1.36	0.85	1.32
Site 4 (A1) – CTD 2410	nd	1.29	0.72	1.03

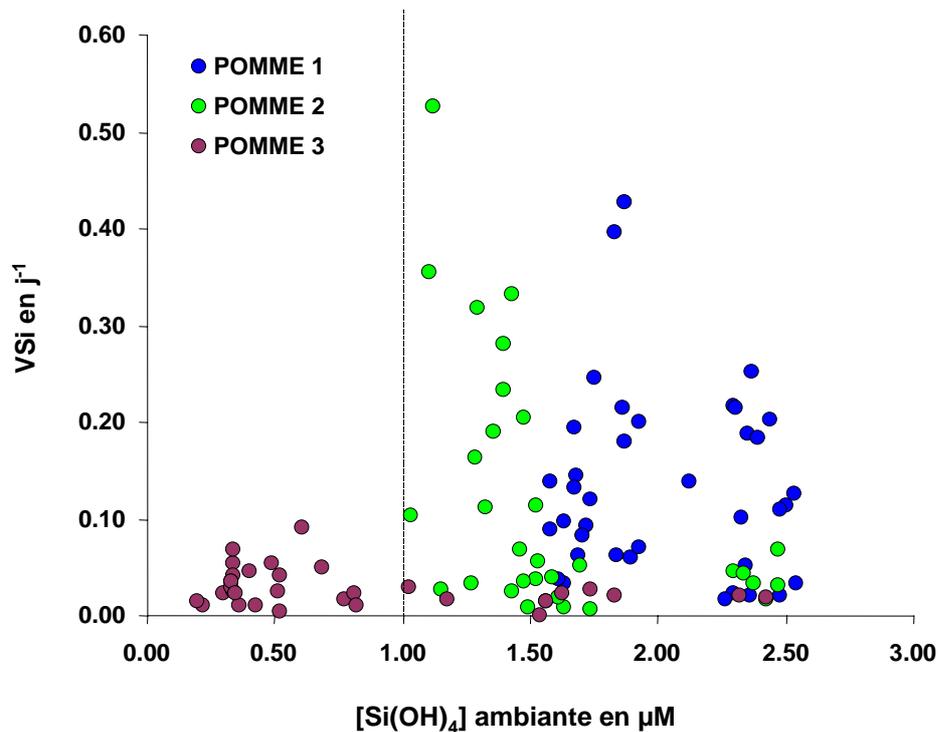
Au printemps, les valeurs de K_S sont systématiquement inférieures aux concentrations ambiantes de Si(OH)_4 . Malgré le déficit observé en Si par rapport à l'azote (Figure III.32 et III.33), la forte diminution des valeurs de K_S suggère des processus d'adaptation des diatomées aux plus faibles concentrations en acide orthosilicique. En dépit des faibles valeurs de K_S mesurées, l'augmentation des taux de production durant POMME 2 reste hétérogène: les taux production restent très faibles au sud et ne présentent qu'une légère augmentation par rapport à POMME 1 (notamment dans le tourbillon anticyclonique sud A2 et cyclonique C4), tandis que les taux de production augmentent sensiblement au nord de la zone (point selle et tourbillon anticyclonique A1) (Figure III.17). Il est probable que les diatomées soient également limitées par la disponibilité en azote au sud de la zone, où les concentrations diminuent fortement entre POMME 1 et 2 et où les rapports Si:DIN sont les plus

élevés (Figure III.32 et III.33). Les concentrations en nitrates sont inférieures à $0.5 \mu\text{M}$ dans la couche de surface, ce qui est potentiellement limitant pour la croissance phytoplanctonique si l'on considère un $K_S \text{ NO}_3$ moyen de $2 \mu\text{M}$ (Del Amo et al., 1997a). D'après Nelson et Dortch (1996), les conditions initiales les plus défavorables à un développement de diatomées sont atteintes lorsque les concentrations en Si(OH)_4 sont inférieures à $1.5 \mu\text{M}$, en parallèle de rapports Si:N inférieurs à 1; cette situation est rencontrée sur l'ensemble de la zone en période printanière, conférant un caractère atypique au bloom observé dans le tourbillon anticyclonique nord. Egge et Aksnes (1992) ont démontré dans des expériences en mésocosme, que les diatomées ne pouvaient pas dominer un assemblage phytoplanctonique lorsque la concentration en acide orthosilicique était inférieure à $2 \mu\text{M}$, auquel cas celles-ci tendaient à être remplacées par les flagellés. En Atlantique Nord, Savidge et al. (1995) associent la diminution des taux de croissance des diatomées (*Nanoneis hasleae*), observée en 1990, à la diminution des concentrations en Si(OH)_4 jusqu'à des valeurs inférieures à $1 \mu\text{M}$ et suggèrent qu'une limitation simultanée des diatomées par la disponibilité en NO_3 ($<0.8 \mu\text{M}$) et en Si(OH)_4 ($<0.5 \mu\text{M}$) puisse être à l'origine du rapide déclin des diatomées. L'année précédente, au cours de NABE, Sieracki et al. (1993) mettent également en évidence une limitation de la floraison de *Pseudo-Nitzschia* par la disponibilité en acide orthosilicique. Ainsi les faibles taux de production de Si mesurés en période printanière semble s'expliquer par une limitation généralisée par le silicium, avec un probable déplacement vers une limitation simultanée par l'azote et le silicium à l'extrême sud de la zone.

En dépit des conditions a priori peu favorables à un développement intense de diatomées au site anticyclonique nord A1 [$\text{Si(OH)}_4 < 1.3 \mu\text{M}$ et $\text{Si:DIN} < 0.5$], ce site présente les plus forts taux de production de Si en apparence contradiction avec les observations de Nelson et Dortch (1996) et de Egge et Aksnes (1992). Le tourbillon anticyclonique nord se distingue cependant des autres sites à plusieurs titres: la valeur de K_S est la plus faible valeur mesurée ($0.72 \mu\text{M}$ à 40 m), suggérant une meilleure adaptation des diatomées aux faibles concentrations en acide orthosilicique, les concentrations hivernales en Si(OH)_4 sont les plus élevées dans les eaux de surface et la nitracline est la plus profonde. Les diatomées peuvent par ailleurs compenser une éventuelle limitation par le silicium en réduisant l'épaisseur de leur frustules, les constantes de demi-saturation des taux de division (K_d) étant souvent bien inférieures à celles des taux d'absorption du silicium (K_S) (Paasche et al., 1973; Nelson et al., 1976).

L'ensemble des vitesses spécifiques d'absorption de Si sont représentées en fonction des concentrations ambiantes d'acide orthosilicique (Figure III.34) et ne semblent pas présenter de relation linéaire, à l'inverse de la situation observée par Brzezinski et al. (1998) dans le Pacifique central Nord. D'après cette étude, les vitesses spécifiques d'absorption étaient nulles pour des concentrations en Si(OH)_4 inférieures à $1 \mu\text{M}$. Ici, bien que l'on observe pas de relations claires entre les $[\text{Si(OH)}_4]$ et les valeurs de V_{Si} , on note cependant qu'en-dessous de $1 \mu\text{M}$, les vitesses spécifiques d'absorption restent toujours inférieures à 0.1 j^{-1} , indiquant une forte limitation des processus d'absorption en deçà de cette concentration critique. Toutefois, la forte diminution des valeurs de V_{Si} est observée en période automnale, et est également la conséquence des conditions oligotrophes marquées à l'automne, où l'épuisement généralisé en azote et en phosphates suffit à

expliquer le déclin du microphytoplancton. Ainsi, même lorsque les concentrations en Si(OH)_4 augmentent jusqu'à $2.5 \mu\text{M}$, on n'observe pas d'augmentation des vitesses spécifiques d'absorption, suggérant d'autres processus de limitation par l'N ou le P à cette saison. De la même façon, l'absence de relation linéaire entre les valeurs de VSi et de $[\text{Si(OH)}_4]$ sur POMME 1 et 2 suggère l'existence de processus de limitation simultanée entre plusieurs macro-éléments. Des processus de co-limitation, impliquant les éléments traces comme le fer, sont également susceptibles de limiter la croissance des diatomées. Ces processus sont discutés dans le paragraphe suivant, consacré aux résultats des



expériences d'enrichissement.

Figure III.34: Vitesses spécifiques d'absorption du silicium (V_{Si} en j^{-1}) entre la surface et 80 m en fonction des concentrations en Si(OH)_4 correspondantes. La droite délimite les conditions du milieu pour lesquelles la concentration en acide orthosilicique est inférieure à $1 \mu\text{M}$.

Les vitesses spécifiques moyennes d'absorption de Si sont calculées pour chaque campagne et comparées aux valeurs obtenues pour les gyres de l'Atlantique Nord et du Pacifique Nord (Tableau III.7). On remarque que la valeur de V_{Si} moyenne n'augmente pas entre POMME 1 et 2, mais qu'en revanche la variabilité est plus forte, avec un écart-type trois fois plus important, reflétant les fortes disparités entre le nord et le sud. Les vitesses d'absorption mesurées lors des campagnes POMME s'avèrent très comparables à celles mesurées dans le Pacifique central Nord, en particulier au printemps, mais présentent également la même variabilité spatiale, avec un écart-type équivalent. Les valeurs de V_{Si} sur POMME sont proches des valeurs obtenues dans la gyre de l'Atlantique Nord (mer des Sargasses), caractérisée par une oligotrophie marquée et une limitation chronique en acide orthosilicique (Nelson et Brzezinski, 1997).

Tableau III.7: Comparaison des vitesses spécifiques moyennes d'absorption de Si (V_{Si} en j^{-1}) entre différentes campagnes de l'Atlantique et du Pacifique nord

Site d'étude	V_{Si} en j^{-1}	écart-type	min-max	Références
Atlantique Nord-Est				
POMME 1	0.23	0.05	0.04 - 0.62	Cette étude
POMME 2	0.23	0.14	0.01 - 1.17	
POMME 3	0.03	0.01	0.00 - 0.09	
Pacifique Nord central	0.24	0.15		Brzezinski et al. (1998)
Mer des Sargasses	0.15	0.15	0.00-1.11	Nelson et Brzezinski, (1997)

III.3.2.2. L'hypothèse du fer

Les interprétations des expériences d'enrichissement sur les processus potentiels de limitation par le fer sont souvent débattues quant à leur transposition au milieu naturel. Un des arguments majeurs est l'élimination sélective des grands brouteurs lors de l'échantillonnage, impliquant que l'augmentation de la biomasse chlorophyllienne au cours des incubations serait due à une diminution du broutage (top-down control) et non à une stimulation des taux de croissance par les ajouts de fer (Banse, 1991a, 1991b). Les premières expériences, basées sur les mesures de Chl *a* à différents temps d'incubation, ne permettaient en effet pas de distinguer entre ces deux processus (Martin et al., 1990; De Baar et al., 1990). En plus de l'exclusion du grand zooplancton, qui affecte les communautés dans leur ensemble, les taux de broutage dans les flacons d'incubation pourraient être sélectifs d'une classe de taille donnée; l'absence du grand zooplancton tendrait en effet à favoriser le développement des petits prédateurs, et contribuerait ainsi à éliminer les petites cellules phytoplanctoniques dominantes dans le milieu, au profit de grandes cellules (comme les diatomées) ayant un besoin accru en fer (Banse, 1991a). Dans une critique des interprétations de ces expériences, Banse (1991a et b) recommandait de s'intéresser plus particulièrement aux vitesses d'absorption spécifiques des éléments étudiés (Si, N, C) plutôt qu'au rendement final en Chl *a*, qui résulte de l'équilibre entre accumulation et broutage.

Les résultats obtenus lors des campagnes POMME indiquent une nette augmentation des vitesses d'absorption spécifiques et absolues du silicium et de la production primaire dans les ajouts de FeNPSi par rapport aux autres ajouts, suggérant une réelle limitation (voire co-limitation) des populations phytoplanctoniques, plutôt qu'un artefact dû à la modification de l'assemblage zooplanctonique. La comparaison avec les contrôles, où le tri sélectif du zooplancton lors de l'échantillonnage est identique aux autres flacons, permet de distinguer un réel impact des ajouts de fer et de macronutriments combinés sur les vitesses d'absorption. Les expériences d'enrichissement réalisées au cours des campagnes POMME ont mis en évidence des processus de limitation potentielle en fer, associés à la disponibilité des macro-éléments. L'ajout de fer seul n'est en effet pas suffisant pour induire une augmentation substantielle des vitesses d'absorption du silicium par rapport au contrôle. L'assemblage phytoplanctonique apparaît ainsi limité par un ou plusieurs macronutriments, probablement par le silicium et l'azote, mais présente également des signes de co-

limitation Fe/Si. Les facteurs d'augmentation des VSi entre les contrôles et les différents ajouts sont récapitulées dans le tableau III.8, et confirment l'impact toujours plus élevé des ajouts de fer combinés aux autres macro-éléments, que l'impact des seuls ajouts de fer ou de NPSi.

Tableau III.8: Facteur d'augmentation des vitesses spécifiques d'absorption du silicium (VSi en j^{-1}) en fin d'incubation (T+6) entre les différents ajouts et les contrôles (normalisés à 1) pour chaque expérience d'enrichissement.

VSi en j^{-1} à T+6	P1 Site 1 – A2	P1 Site 3 – C4	P2 Site 1 – A2	P2 Site 2 – C4	P2 Site 3 - PS
Contrôle	1	1	1	1	1
+Fe	1.1	1.5	1.8	0.9	1.2
+NPSi	2.5	1.2	7.7	0.9	8.2
+FeNPSi	3.5	1.5	9.5	1.7	8.8
+DFOB	0.6	0.9	3.9	0.9	2.0
+Poussières	-	2.0	7.9	0.7	1.8

La co-limitation fer/macronutriments semble plus accentuée en période printanière, où ces ajouts permettent d'augmenter entre 8 et 9 fois les vitesses spécifiques d'absorption par rapport aux contrôles, notamment dans le tourbillon anticyclonique sud A2 (site 1) et au point selle (site 3). Le tourbillon anticyclonique A2 présente les plus faibles concentrations initiales en sels nutritifs (Tableau III.4) suggérant des processus de limitation plus importants, ce qui est confirmé par les expériences d'enrichissement qui montrent les plus fortes augmentations des VSi aux deux saisons pour les ajouts FeNPSi. Le tourbillon cyclonique C4 est le site qui présente la plus faible réactivité des paramètres d'absorption du silicium par rapport aux additions de fer et de macronutriments (facteur d'augmentation: 1.5 et 1.7 sur POMME 1 et 2 respectivement). Si les concentrations en fer dissous initiales s'avèrent équivalentes aux autres sites, les concentrations en macronutriments sont en revanche significativement plus élevées (Tableau III.4), probablement en raison d'un apport supérieur à la base de la couche de mélange dans les structures cycloniques. La nature des structures méso-échelles (cycloniques ou anticycloniques), en déterminant la disponibilité des sels nutritifs dans la couche de surface, pourrait ainsi exercer un contrôle sur l'intensité des processus de limitation nutritionnelle en période productive.

Sur trois des cinq expériences d'enrichissement, les ajouts de poussières sahariennes ont entraîné une augmentation des vitesses spécifiques d'absorption de Si. Les poussières atmosphériques, constituées en grande partie d'aluminosilicates, peuvent constituer un apport en silicium, en fer, en phosphates mais aussi en autres métaux traces, comme le zinc (Ridame, 2001), et induire une augmentation de la croissance phytoplanctonique (Neuer et al., 1997; Hutchins et Bruland, 1998). Rueter et Morel (1981) ont les premiers démontré que le zinc pouvait être lié au métabolisme du silicium, en observant une augmentation des vitesses d'absorption en fonction de concentrations croissantes en zinc. Une carence en zinc, de la même façon que le fer, pourrait entraîner une augmentation des K_S chez les diatomées (De La Rocha, 2000). Les résultats des expériences d'enrichissement tendent à montrer qu'en période de limitation, un apport éolien de poussières pouvaient avoir un impact significatif sur les taux de production de Si des diatomées, mais également

sur la production primaire (Figure III.27, site 1). Les images satellites ainsi que les mesures de LSi démontrent l'importance locale de tels évènements atmosphériques en Atlantique Nord (Figure III.14 et III.11), mais leur fréquence et leur intensité restent extrêmement variables à courte échelle de temps (Pérez-Marrero, sous presse).

Les diatomées semblent particulièrement affectées par les carences en fer, car les expériences d'enrichissement réalisées à ce jour indiquent toutes une dominance des diatomées après ajout de fer, même lorsqu'elles sont minoritaires dans le milieu initial (Martin et Fitzwater, 1988; Buma et al., 1991; Coale, 1991; Helbling et al., 1991; Price et al., 1991; Coale et al., 1996; Hutchins et Bruland, 1998; Takeda, 1998; Hutchins et al., 1999; 2001; Boyd et al., 2000; Sedwick et al., 2002). L'existence de processus de co-limitation Fe/Si ainsi que l'impact des carences en fer sur les rapports cellulaires Si/C et Si/N ne sont documentés que depuis très récemment et n'ont fait l'objet que d'une dizaine de publications (Takeda, 1998; Hutchins et Bruland, 1998; Hutchins et al., 1998; Hutchins et al., 1999; De La Rocha et al., 2000; Franck et al., 2000; Brzezinski et al., 2001; Bucciarelli, 2001; Hutchins et al., 2002). Dans les processus de co-limitation proprement dit, le fer est suspecté d'être directement lié aux processus de transport du silicium dissous dans la cellule et pourrait ainsi entraîner une augmentation des V_{max} en permettant l'augmentation du nombre de transporteurs membranaires, ou induire une diminution des K_S en diminuant l'affinité des transporteurs pour le silicium (De La Rocha, 2000). Les expériences de co-limitation réalisées au cours de POMME 1 et 2 suggèrent un contrôle des ajouts de fer sur les processus d'absorption du silicium, en tendant à diminuer les constantes d'affinité (K_S) et à augmenter les vitesses spécifiques d'absorption (V_{max}), ces deux processus n'étant pas forcément couplés (Tableau III.5). Au cours de la première expérience (POMME 1), les ajouts de fer semblent avoir plus d'impact sur les V_{max} en milieu d'incubation (T+4), avec les plus faibles valeurs obtenues dans les flacons carencés artificiellement en fer (DFOB) et une augmentation constante suivant les ajouts croissants de fer. Ces résultats tendraient à confirmer l'hypothèse du rôle du fer dans l'augmentation des vitesses spécifiques d'absorption, qui pourraient résulter d'une augmentation du nombre de transporteurs membranaires du silicium. En parallèle, une augmentation de l'affinité de ces transporteurs semble être induite dans les ajouts de fer élevés (2.5 nM) en début et milieu d'incubation. La seconde expérience (POMME 2) indique des processus de contrôle du fer sur les constantes d'affinité des diatomées pour le silicium, avec une importante diminution des K_S entre les contrôles et les ajouts de 2.5 nM de fer, mais en revanche aucun impact sur les vitesses spécifiques d'absorption. Ces résultats vont dans le sens de l'hypothèse de l'existence de deux types de transporteurs à forte et à faible affinité pour le silicium, différemment contrôlés par la disponibilité en fer (De La Rocha, 2000). Dans le premier cas, le fer pourrait être directement impliqué dans les processus d'absorption en servant de co-facteur aux molécules de transport du silicium. Dans la seconde hypothèse, la synthèse des transporteurs du silicium pourraient être indirectement affectée par l'impact du fer sur le métabolisme cellulaire et le niveau d'énergie disponible (De La Rocha, 2000). La fréquente déviation des cinétiques d'absorption du Si à une courbe Michaelienne (cinétiques de type linéaire, ou phase plateau atteinte dès les faibles concentrations), observée sur POMME (Figure III.22 et III.23) et sur de nombreuses autres campagnes, mais rarement publiée (Del Amo et Brzezinski, 1999), semble appuyer l'hypothèse de la présence de différents types de

transporteurs du silicium. Ces premiers indices sont intéressants, mais le faible nombre d'expériences publiées à ce jour doit motiver de futures expériences de co-limitation à plus grande échelle (large gamme de concentrations croissantes en fer, réplicats...) à voir le jour, afin d'explicitier les mécanismes de contrôle du fer sur l'absorption des éléments biogènes (Si, N, P, C) encore mal connus.

Mais la carence en fer peut également avoir pour effet indirect l'augmentation des rapports cellulaires Si/C et Si/N via la diminution des taux de croissance. Le fer est impliqué dans la synthèse de molécules clés pour la croissance (transporteurs d'électrons dans la chaîne photosynthétique et respiratoire, absorption d'azote) et une carence en fer perturbe ainsi directement le métabolisme du carbone et de l'azote et peut se résumer à une limitation de l'énergie disponible (Muggli et al., 1996). Une réduction du taux de croissance due à un déficit en fer entraînerait une augmentation de la durée du cycle cellulaire ainsi que des phases au cours desquelles est absorbé l'acide orthosilicique (Brzezinski et al., 1990), expliquant le découplage des cycles du silicium et du carbone et de l'azote au sein de la cellule et qui se traduirait par une augmentation des rapports Si/C et Si/N (Hutchins et Bruland, 1998; Takeda, 1998; Franck, 2000; Bucciarelli, 2001; Hutchins et al., 2002). Les rapports d'absorption Si/C calculés dans les différents ajouts lors des expériences d'enrichissement (Figures III.25 et III.27) ne présentent cependant pas de tendances cohérentes au cours de cette campagne et montrent le plus souvent une augmentation dans les ajouts par rapport aux contrôles. Au cours des expériences réalisées sur POMME 1, la plus forte augmentation des rapports d'absorption est par exemple observée dans l'ajout de fer seul en fin d'incubation (site 1), avec un rapport ρ_{Si}/ρ_C de 0.13, équivalent au rapport de Brzezinski pour des diatomées en phase de croissance. En revanche, au cours de POMME 2 au site C4, les rapports Si/C les plus élevés sont observés dans les contrôles et tendent à diminuer dans les ajouts de fer. Ces résultats restent toutefois difficiles à interpréter, et l'absence d'évolution cohérente des rapports Si/C en fonction des ajouts de fer doivent résulter des différences dans la composition spécifique du phytoplancton et de la co-existence dans les flacons d'incubation d'un mélange d'espèces siliceuses et non siliceuses.

III.3.3. Bilans de production et d'exportation de Si

III.3.3.1. Bilans de production et comparaison avec d'autres sites de l'Atlantique Nord

Les taux de production de Si pour la zone POMME (moyenne de tous les sites) sont calculés pour chaque saison et comparés aux taux de production mesurés dans d'autres grands systèmes océaniques (Tableau III.9). Les seules données de production existantes pour l'Atlantique Nord Est (site PAP) sont publiées par Ragueneau et al. (1997) et sont équivalentes à celles mesurées au cours de POMME 1. Les taux de production de Si moyens pour la période hivernale sont quasiment équivalents à ceux mesurés dans les grandes gyres oligotrophes pacifiques et atlantiques comme la Mer des Sargasses, caractérisée par une limitation chronique de la croissance des diatomées par la disponibilité en acide orthosilicique (Brzezinski et Nelson, 1996).

III.9: Tableau comparatif des taux de production intégrés de Si (moyennés pour l'ensemble des sites) au cours des différentes campagnes POMME et des taux mesurés dans d'autres systèmes océaniques.

Sites d'étude	Production de Si en $\text{mmol m}^{-2} \text{j}^{-1}$		Références
	Fourchette	Moyenne	
Atlantique Nord			
POMME 1 (40-43.5°N)	0.55 - 1.45	0.90	Cette étude
POMME 2 (40-43.5°N)	0.67 - 11.20	4.25	
POMME 3 (40-43.5°N)	0.04 - 0.08	0.07	
Atlantique Nord	0.5 - 1.3	0.9	<i>Ragueneau et al., 1997</i>
Mer des Sargasses	0.2 - 1.6	0.5	<i>Brzezinski et Nelson (1995)</i> <i>Brzezinski et Kosman (1997)</i>
Gulf Stream – Avril	4.4 - 9.8	7.1	
Gulf Stream – juin	5.3 - 11.7	7.3	<i>Brzezinski et Nelson (1989)</i>
Gulf Stream – sept./oct.	2.0 - 5.0	3.4	
Pacifique			
Pacifique Central Nord	0.47 - 2.9	1.24	<i>Brzezinski et al. (1998)</i>
Mer de Béring	1.8 - 51	18.0	<i>Banahan et Goering (1986)</i>
Bassin de Santa Barbara	2.4 - 57.3	17.5	<i>Shipe et Brzezinski (2001)</i>
Upwellings côtiers	2.3 - 1140		<i>Nelson et Goering (1978)</i> <i>Brzezinski et Phillips (1996)</i>

En période productive, les taux de production de Si sont très proches des taux observés dans des tourbillons chauds du Gulf Stream au mois de juin. Le taux de production moyen calculé pour les mois d'avril-mai ($4.25 \text{ mmol Si m}^{-2} \text{ j}^{-1}$) reste cependant 40 % inférieur au taux moyen calculé pour le Gulf Stream entre avril et juin. Les taux de production de Si sont par ailleurs très inférieurs à ceux mesurés dans des systèmes productifs comme la mer de Béring ou le bassin de Santa Barbara et un

à deux ordres de grandeurs en-dessous des niveaux de production des upwellings côtiers. Bien que la région d'étude POMME soit caractérisée comme une zone mésotrophe, avec des stocks de sels nutritifs encore importants en période productive, le bilan de production de Si s'avère très faible et proche de ceux des grandes gyres océaniques oligotrophes.

III.3.3.2. Bilans d'exportation de Si et comparaison avec d'autres sites de l'Atlantique Nord.

Les flux d'exportation de BSi au cours des trois saisons étudiées sont comparés avec d'autres données de flux publiées pour l'Atlantique Nord. Dans la plupart des cas, ces flux sont obtenus au cours de séries temporelles à l'échelle annuelle et pour des pièges profonds (1000 ou 3000 m). D'après les résultats obtenus à quelques sites d'études où plusieurs pièges ont été disposés à différentes profondeurs, le flux de BSi s'est avéré invariant (Figure III.35). La comparaison entre les flux de BSi des pièges de surface et des pièges profonds semble ainsi être justifiée (Ragueneau et al., 2000). Les flux identiques de BSi à différentes profondeurs seraient cohérents avec l'idée d'un transfert rapide des diatomées vers le fond, par des processus d'agrégation ou d'incorporation dans les pelotes fécales (Ragueneau et al., 2000).

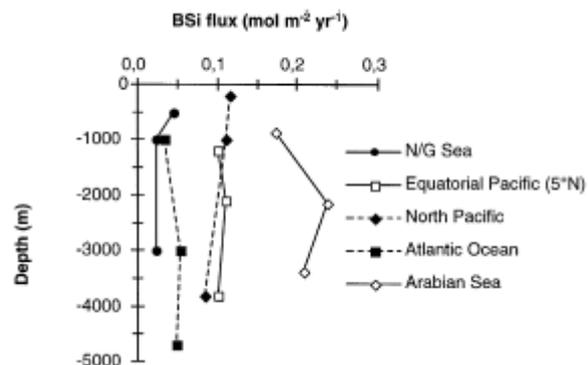


Figure III.35: Flux annuel de BSi en fonction de la profondeur des pièges à sédiment pour différentes régions océaniques. Dans Ragueneau et al. (2002a).

Les flux de BSi moyens enregistrés sur la zone POMME en période printanière sont du même ordre de grandeur que les flux observés au site PAP à 48.8°N (Tableau III.10). Ces flux sont également comparables à ceux obtenus en période de bloom au cours de NABE, mais aussi à la moyenne annuelle obtenue au site BATS en mer des Sargasses. Les flux obtenus au site PAP, BATS et pendant BOFS sont des flux moyens sur une période annuelle voire pluri-annuelle (PAP, Lampitt et al., 2001) et peuvent donc être considérés comme supérieurs aux flux enregistrés à POMME, qui ne sont élevés qu'en période productive, et restent faibles le reste de l'année. De la même façon, au cours de NABE, les flux enregistrés en dehors de la période productive sont beaucoup plus faibles que les valeurs annuelles données pour les sites PAP et BATS qui présentent les flux les plus élevés. Les flux de BSi au site oligotrophe BATS restent cependant inférieurs d'un facteur 2 ou 3 à 400 m par rapport aux flux profonds à PAP, qui apparaît comme une zone d'exportation privilégiée du phytopancton siliceux. Les différences entre les flux de BSi peuvent être expliquées par une plus faible intensité du bloom de diatomées au sud de 45°N (correspondant à la zone POMME) qu'au nord.

Les images SeaWiFS (Figure III.29) indiquent en effet que la zone POMME est localisée en-dessous de la région où la floraison printanière apparaît la plus intense, repérée entre 44 et 48°N. La variabilité nord-sud semble donc très importante à l'échelle de quelques degrés de latitude et la variabilité de l'intensité de la floraison phytoplanctonique doit être reliée à la plus grande disponibilité en sels nutritifs (notamment en $\text{Si}(\text{OH})_4$) vers le nord en raison des mélanges hivernaux plus profonds. Ceci semble être confirmé par l'étude de Koeve et al. (2002), qui indique des valeurs de BSi intégrées pour la période printanière (mars-avril 1992) vers 47°N de $74 \pm 6 \text{ mmol Si m}^{-2}$ et de $258 \pm 30 \text{ mmol Si m}^{-2}$ avant et après un coup de vent respectivement, largement supérieures à la valeur de $31.3 \pm 21.4 \text{ mmol Si m}^{-2}$ mesurée à la même période au cours de POMME 2 entre 40 et 43.5°N. Les données de flux de BSi des pièges fixes, immergés pendant six mois sur la zone à 400 et à 1000 m, ne sont pas encore disponibles, mais devraient par la suite permettre d'affiner les données de flux en permettant d'appréhender la variabilité temporelle, particulièrement importante dans cette région.

Tableau III.10: Tableau comparatif des flux d'exportation de BSi dans les pièges à sédiment à plusieurs profondeurs pour différents sites de l'Atlantique Nord. Les flux calculés sont moyennés sur l'ensemble des sites pour chaque campagne et exprimés en $\text{mmol Si m}^{-2} \text{ j}^{-1}$. Site PAP: Porcupine Abyssal Plain.

Sites d'étude			Flux de BSi en $\text{mmol m}^{-2} \text{ j}^{-1}$					Références
			150 m	200 m	400 m	1000 m	3000 m	
Atlantique Nord	Date	Latitude						
POMME 1	F-M 2001	40-43.5°N		0.011	0.034			
POMME 2	M-Avr 2001	40-43.5°N		0.189	0.122		Cette étude	
POMME 3	S-O 2001	40-43.5°N		0.003	0.002			
PAP	moyenne 6 ans	48.8°N				0.160	0.235	Lampitt et al., 2001
PAP (BENGAL)	S 96 - S 97	48.8°N					0.139	Ragueneau et al., 2001
PAP (BENGAL)	S 97 - A 98	48.8°N					0.096	
NABE pre-bloom	Avr 89 - Avr 90	47.3°N				0.024	0.005	
NABE bloom	Avr 89 - Avr 90	47.3°N				0.117	0.018	Honjo et Manganini, 1993
NABE post bloom	Avr 89 - Avr 90	47.3°N				0.028	0.011	
JGOFS/BOFS	Avr 89 - S 90	47.5°N					0.186	Newton et al., 1994
BATS (Sargasses)	Aout 91 - Aout 92	31.5°N	0.130	0.113	0.085		0.052	Brzezinski et Nelson, 1995

La fraction de la production de Si exportée à 400 m ($\Sigma \rho \text{ Si}/\text{flux BSi} \cdot 100$), est reportée pour chaque site en fonction des saisons (Figure III.36). Le pourcentage d'exportation moyen sur l'ensemble des sites est plus élevé au printemps, avec une valeur de 4.5 %, et diminue en période hivernale (3.8 %) ainsi qu'en période automnale (3.2 %). La fraction de silice biogénique exportée à 400 m varie peu entre les saisons, mais présente une variabilité spatiale entre sites plus importante, avec un facteur 2 à 4 entre les valeurs minimales et maximales. La fraction de Si exportée est toujours plus importante dans le tourbillon anticyclonique sud (A2) et est également élevée dans le tourbillon cyclonique C4 en période productive (5.58 %), de même qu'au point selle (5.76 %). En revanche, le

site anticyclonique nord (A1), où les plus forts taux de production avaient été mesurés, présente de faibles taux d'exportation de la BSi produite en dans la couche de surface (1.43 %).

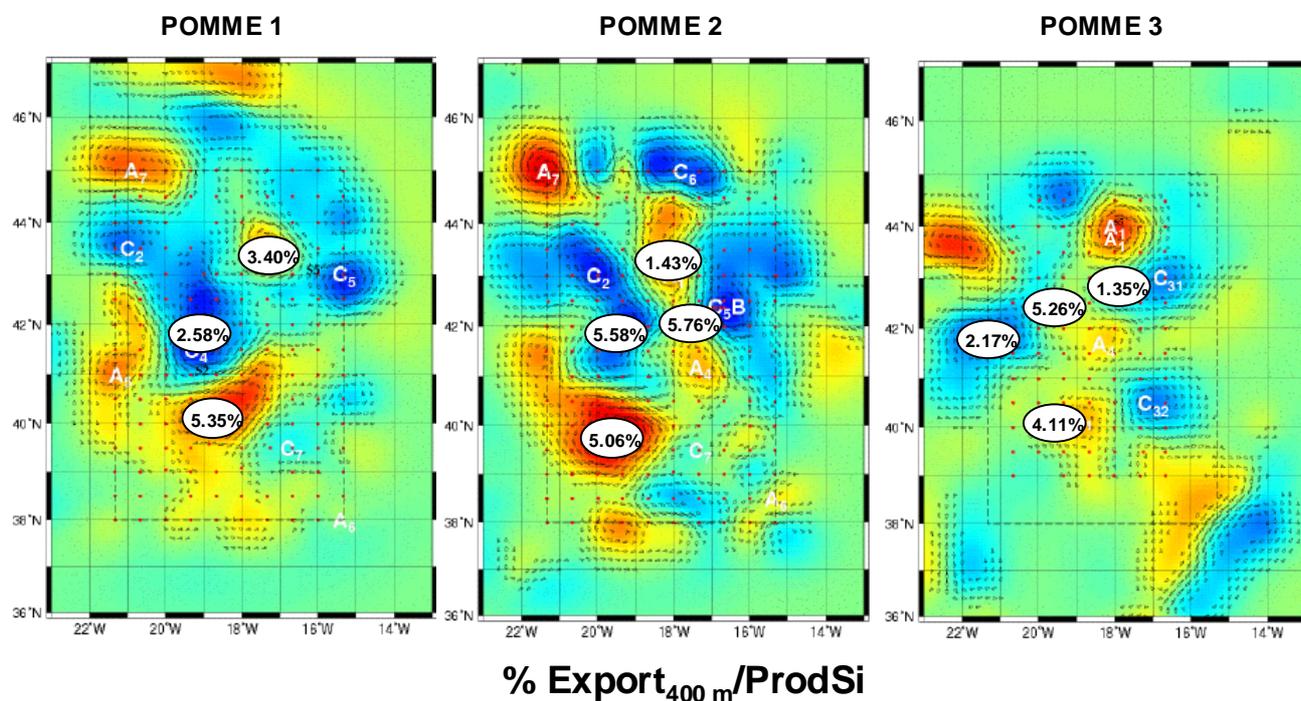


Figure III.36: Flux d'exportation de BSi à 400 m exprimés en pourcentage du flux de production de Si intégré (sur 80 m) à chaque site au cours des trois saisons.

Ces flux d'exportation de la BSi vers l'océan profond restent relativement faibles par rapport à la moyenne globale de 50 % (Tréguer et al., 1995; Nelson et al., 1995). La moyenne calculée pour l'Océan Austral est de 40 % (Ragueneau et al., 2002a) ce qui est également largement supérieur à la fraction exportée au cours des campagnes POMME. Les pourcentages de Si exportée se rapproche plus des valeurs de 10 % observées dans le Pacifique Equatorial oligotrophe (Blain et al., 1999).

III.4. Synthèse

Les résultats des campagnes POMME ont montré une importante variabilité saisonnière du compartiment phytoplanctonique siliceux en Atlantique Nord-Est, de même qu'une variabilité spatiale suivant un gradient sud-nord, en relation avec la disponibilité des sels nutritifs. La variabilité qui aurait pu être induite par les structures hydrologiques (tourbillons cycloniques, anticycloniques, zone frontale...) n'a pas été observée et semble avoir été gommée par le gradient sud-nord.

Au mois de mars, caractérisé comme la période hivernale en raison de la profondeur importante des couches de mélange, les stocks de Chl *a* observés se sont révélés équivalents voire légèrement supérieurs à ceux quantifiés pour le mois d'avril, indiquant un démarrage précoce de la floraison, avant la stratification de la couche de surface. La contribution des diatomées à l'assemblage phytoplanctonique n'est alors que très minoritaire et doit résulter d'une limitation par la disponibilité en acide orthosilicique. En effet les valeurs de $K_S\text{Si}$ (1.77 à 5.92 μM) mesurées à cette période sont relativement élevées, et supérieures aux concentrations ambiantes, indiquant une probable limitation du taux d'absorption de Si des diatomées ainsi que de leur taux de croissance. En période printanière, les diatomées restent peu abondantes sur la zone POMME, excepté en un site au nord de la zone (43.5°N), où une situation de bloom a été observée début mai. Les faibles concentrations en acide orthosilicique, par ailleurs déficitaires par rapport aux nitrates et aux phosphates, semblent être la principale cause de la limitation de la croissance des diatomées. Au sud de la zone, une importante consommation des nitrates au mois d'avril est susceptible d'avoir induit une co-limitation Si/N du microphytoplancton siliceux. En automne, l'épuisement complet de tous les macronutriments entraîne une forte diminution des stocks de Chl *a* et de la production primaire et une dominance du picophytoplancton sur les fractions nano- et microphytoplanctoniques.

Les expériences d'enrichissement réalisées au cours des deux premières campagnes ont par ailleurs mis en évidence de possibles processus de co-limitation de la croissance des diatomées par le fer et les macronutriments. Les ajouts de fer combinés aux macronutriments (Si, N, P) ont en effet systématiquement stimulé l'accumulation de biomasse siliceuse de même que les vitesses spécifiques et absolues d'absorption de Si par rapport aux seuls ajouts de macronutriments ou de fer. Les concentrations en fer dissous inférieures à 1 nM sont généralement considérées comme pouvant limiter la croissance phytoplanctonique, ainsi les concentrations mesurées sur la zone POMME, comprises entre 0.10 et 0.64 nM, s'avèrent potentiellement limitantes.

Les deux expériences de co-limitation Fe/Si réalisées en hiver et au printemps semblent indiquer un impact des ajouts de fer sur les cinétiques d'absorption du Si, avec dans un cas une augmentation des V_{max} , et dans l'autre une diminution des K_S , ce qui tend à renforcer l'hypothèse du rôle du fer dans l'absorption du silicium. Le faible nombre d'expériences réalisées ainsi que l'absence de réplicats, justifiés par le coût élevé du ^{32}Si , ne permettent pas d'affirmer si ces résultats sont significatifs de réels processus de co-limitation dans le milieu étudié, mais donnent cependant un faisceau d'indices tendant à montrer un impact des ajouts de fer dans cette région de l'Atlantique Nord-Est.

Les bilans de production estimés pour la zone POMME au cours des trois saisons sont à rapprocher de ceux établis pour la gyre oligotrophe de l'Atlantique Nord-Ouest (Gulf Stream et mer des Sargasses) et confirment l'important degré de limitation nutritionnel de la croissance des diatomées. Les flux d'exportation moyens de la BSi sont comparables en période printanière aux flux mesurés lors de précédentes campagnes dans la même région de l'Atlantique Nord-Est (PAP, NABE). Sur une moyenne des trois saisons, ces flux s'avèrent en revanche inférieurs aux flux annuels mesurés entre 47 et 48°N, où la contribution saisonnière des diatomées apparaît beaucoup plus importante. Les taux d'exportation à 400 m de silice biogénique produite en surface varient entre 1 et 6 % sur la zone POMME, et la variabilité inter-sites de ces taux d'exportation apparaît plus élevée que la variabilité saisonnière. Ces mesures de flux, issues de pièges dérivants immergés pour une période inférieure à 3 jours à chaque site, devront être affinées par la suite lorsque les données des 4 pièges fixes, immergés pendant 6 mois sur la zone seront disponibles.

CHAPITRE IV. CYCLE DU SILICIUM EN MEDITERRANEE.

IV.1. La Campagne SOFi.

V.1.1 Introduction

Les marges continentales, malgré leur faible superficie, jouent un rôle important dans les cycles biogéochimiques des éléments biogènes à l'échelle globale. On estime en effet que ces zones peuvent représenter entre 18 et 33 % de la production primaire océanique (Wollast, 1991) et recevoir jusqu'à 75 % des flux de C vers le sédiment (Liu et al., 2000). La compréhension du fonctionnement de ces systèmes et la quantification des processus qui s'y produisent sont un pré-requis à l'élaboration des bilans biogéochimiques globaux, mais restent cependant relativement mal connues (Wollast et Chou, 2001). A l'interface entre continents et océans, les marges continentales sont des lieux privilégiés de l'étude des transferts de matière des côtes vers le large, mais également de l'impact des activités anthropiques sur le milieu marin. Sous l'égide de l'IGBP (International Geosphere-Biosphere Program), la commission européenne s'inscrit dans l'intérêt international porté aux zones côtières et a permis entre 1993 et 1997 la mise en œuvre d'un vaste programme d'étude (OMEX: Ocean Margin EXchange) du plateau continental Atlantique (Wollast et Chou, 2001). En Méditerranée Nord-Occidentale, où les marges continentales sont relativement réduites, le Golfe du Lion, soumis à diverses influences océaniques, côtières et anthropiques (courant Nord-Méditerranéen, rejets fluviaux du Rhône, voir § II.1.1.2.), est un site d'étude privilégié des processus biogéochimiques en milieu côtier. Dans le cadre du suivi régulier du site SOFi (Station d'Observation Fixe), localisé au large de Marseille au niveau de la rupture de pente du plateau continental, une étude ciblée du cycle biogéochimique du silicium a été conduite entre septembre 1999 et septembre 2000. Longtemps considéré comme non limitant en Méditerranée (Jacques et Tréguer, 1986), le silicium reste un élément relativement peu étudié à l'échelle du bassin. Le programme BioSiCa (Flux Biologique de CO₂ et couplage Silicium/Carbone), bénéficiant du support logistique des missions SOFi, a permis de réaliser un bilan annuel du cycle du silicium, de déterminer la variabilité temporelle de la disponibilité en Si(OH)₄ et des flux de production et d'exportation de Si, ainsi que d'estimer l'importance relative des diatomées dans l'assemblage phytoplanctonique.

Dans la première partie de ce chapitre, le cycle du silicium dans la colonne d'eau au site SOFi est décrit dans une publication acceptée à la parution pour la revue *Oceanologica Acta*. La seconde partie présente les résultats des flux d'exportation couplés de silice biogénique et de carbone dans les pièges à sédiment ainsi que les teneurs en opale des sédiments de surface. Les bilans annuels de production et d'exportation de la silice biogénique sont estimés en dernier lieu et comparés à ceux d'autres études réalisées en Méditerranée.

IV.1.2. Variabilité saisonnière des flux et des stocks de Si dans la colonne d'eau au site SOFi.

Oceanologica Acta

21/05/02

accepté

**Silicon cycle in the Northwestern Mediterranean Sea:
seasonal study of a coastal oligotrophic site.**

Leblanc^{*} K., Quéguiner^{*} B., Garcia^{*} N., Rimmelin^{*} P., Raimbault^{*} P.

^{*}Laboratoire d'Océanographie et de Biogéochimie, UMR 6535 - CNRS, Campus de Luminy -
Case 901 - F-13288. Marseille Cedex 09.

RESUME

Une étude saisonnière du cycle du silicium (Si) a été réalisée dans le Golfe du Lion (Méditerranée Nord-Occidentale) de septembre 1999 à septembre 2000. Le site d'étude est placé durant la majeure partie de l'année sous l'influence du Courant Nord Méditerranéen (CNM), dont les eaux sont oligotrophes. Une variation saisonnière des stocks de Si a été mise en évidence, montrant une distribution annuelle inverse de la silice biogénique (BSi) et de la silice lithogénique (LSi). Les stocks intégrés de BSi sont plus élevés au printemps et en été (21.5 and 19.3 mmol m⁻²) en raison de l'absorption de Si par le phytoplancton et de l'accumulation de biomasse dans la colonne d'eau. En revanche, les stocks intégrés de LSi sont plus élevés en automne et en hiver (61.8 and 45.0 mmol m⁻²), ce qui peut s'expliquer par l'augmentation de la turbulence dans la colonne d'eau, favorisant la remise en suspension du sédiment. Les comptages phytoplanctoniques ont montré que les diatomées représentent en moyenne sur l'année 51 % du microphytoplancton au maximum de Chl *a*. La production de Si, mesurée *in situ* entre mars et septembre 2000, est restée faible sur l'ensemble de la période ($S_p\text{Si} = 0.14\text{-}1.4 \text{ mmol Si m}^{-2} \text{ j}^{-1}$). L'utilisation du ³²Si pour les mesures de production, permettant un très faible ajout du traceur, s'est révélée particulièrement bien adaptée au vu des faibles concentrations en Si(OH)₄ rencontrées. Le rôle potentiellement limitant du silicium pour le phytoplancton siliceux au cours du développement printanier tend à être démontré d'une part par les cinétiques d'enrichissement, qui aboutissent à des valeurs de K_s relativement élevées (3.46 et 4.97 μM) et d'autre part par la distribution des sels nutritifs, qui montre un épuisement complet de la colonne d'eau en Si(OH)₄ à la mi-avril. La production annuelle intégrée de Si s'élève à 0.14 mol Si m⁻² an⁻¹, une des plus faibles valeurs jamais documentée, et la contribution des diatomées à la production primaire annuelle a été estimée à 24-36 %. Le cycle du silicium dans le CNM présente des caractéristiques communes avec d'autres systèmes oligotrophes de l'océan ouvert, en terme de stocks, de production annuelle de Si et de contribution des diatomées à la production primaire phytoplanctonique.

ABSTRACT

A study of the biogeochemical cycle of silicon (Si) has been conducted in the Gulf of Lions (Northwestern Mediterranean) from September 1999 to September 2000. Most of the year the study site was under the influence of the Northwestern Mediterranean Current (NMC), characterized by oligotrophic conditions. A seasonal pattern of Si stocks was found, showing an inverse annual distribution of biogenic silica (BSi) and lithogenic silica (LSi). BSi integrated stocks were higher during spring and summer (21.5 and 19.3 mmol m⁻²) due to siliceous phytoplankton Si uptake and build-up of biomass. By contrast LSi integrated stocks were highest during the fall and winter (61.8 and 45.0 mmol m⁻²), which may be explained by a higher degree of turbulence of the water column, inducing sediment resuspension. Phytoplankton counts showed that the relative contribution of diatoms to microphytoplankton at the Chl *a* maximum averaged 51 % during the study period. Si uptake rates, measured *in situ* from March to September 2000, were low ($S\rho\text{Si} = 0.14\text{-}1.4$ mmol Si m⁻² d⁻¹) throughout the study period. The use of the ³²Si method, allowing for very small Si additions, proved particularly well adapted to the low ambient Si(OH)₄ concentrations encountered. Potential Si limitation of siliceous phytoplankton in the course of spring bloom development was evidenced both by Si enrichment kinetics, yielding relatively high K_s values (3.46 and 4.97 μM), and by nutrient distributions, exhibiting Si exhaustion over the entire water column by mid-April. The annual integrated Si production rate amounted to 0.14 mol Si m⁻² y⁻¹, one of the lowest rates reported to date, and the diatom contribution to annual carbon primary production was estimated to range between 24-36 %. The silicon cycle at the NMC site was similar to that observed in other oligotrophic open-ocean systems in terms of stocks, annual Si production rates, and the relative contribution of diatoms to phytoplanktonic primary production.

KEY WORDS

Mediterranean Sea - Gulf of Lions - Silicon cycle - Biogenic silica - ³²Si uptake rates - Phytoplanktonic community - Limiting nutrient - Seasonal cycle.

INTRODUCTION

Continental margins are known to play a major role in global biogeochemical cycles. Although they occupy only 8 % of the ocean's surface, they contribute to between 18 and 33 % of global oceanic primary production (Wollast, 1991). Up to 75 % of the carbon burial occurs in margins (Liu et al., 2000). At the confluence of marine, terrestrial and atmospheric influences, coastal areas often exhibit higher fertility by comparison to open ocean zones, mainly due to river nutrient discharges and human activities. Coastal margins, due to their shallow depth, are the site of enhanced CO₂ sequestration in sediments through the biological pump (Berger *et al.*, 1989). As a consequence, numerous studies on primary production and export of organic matter have been conducted in these areas, but most often focused on C, N or P cycling and annual budgets. Silicon, however, is a major component of marine biogenic matter, since its uptake under the dissolved form is essential to diatom growth, a siliceous phytoplanktonic group which often dominates pelagic assemblages. The contribution of diatoms to global primary productivity varies between 25-30 % in open ocean oligotrophic areas to up to 75 % in eutrophic coastal areas (Nelson et al., 1995), but the importance of Si in driving new production has long been ignored (Dugdale and Minas, 1995). The dominance of diatoms in a phytoplanktonic assemblage is of major importance for the biological pump, since they export C more efficiently than non-siliceous (flagellates) species. Large enclosure experiments demonstrated that moderate Si(OH)₄ addition resulted in a two-fold increase of C primary production (Egge and Jacobsen, 1997) and in an increased vertical C export by 18 % (Wassmann, 1996).

In the last decade, several studies have observed an increasing dystrophy in coastal waters submitted to the influence of riverine discharges. A consequent decrease in the Si:N ratio appears to be a general trend in various coastal areas. This is the case in the Adriatic Sea (Po), the North Sea (Rhine/Elbe), the Gulf of Mexico (Mississippi) (Smayda, 1990; Jickells, 1998) and the Bay of Brest (Aulne/Elorn) (Del Amo et al., 1997; Le Pape et al., 1996). As hypothesized by Officer and Ryther (1980) and Smayda (1990), a decrease in the Si:N ratio would lead to a predominance of non-siliceous (flagellates) and sometimes toxic species over diatoms, resulting in undesirable eutrophication effects such as anoxic conditions, fish and shellfish mortality, and harmful algal blooms... Several authors have even evoked Si addition to nutrient discharges as a potential solution to eutrophication problems (Officer and Ryther, 1980; Wassmann et al., 1996). In the Gulf of Mexico however, the effect of nutrient dystrophy rather led to a shift within the diatom community, favoring species with high affinity constants for Si(OH)₄, rather than a shift towards non-siliceous species (Nelson and Dortch, 1996).

Few studies concerning the silicon cycle on continental margins are available (Shipe and Brzezinski, 2001; Del Amo et al., 1997; Nelson and Dortch, 1996; Ragueneau et al., 1994; Officer and Ryther, 1980; Nelson and Goering, 1978) and even fewer address the Mediterranean Sea. In the Northwestern Mediterranean, biogenic silica (BSi) profiles were derived by Copin-Montégut (1988), Price *et al.*, (1999) and opal (BSi) rain rates have been measured in sediment traps in the Adriatic and in the Gulf of Lions (Miserocchi *et al.*, 1999; Monaco *et al.*, 1990). Orthosilicic acid (Si(OH)₄) concentrations are rarely systematically measured in parallel with other nutrients. Some profiles were

presented in Coste and Minas (1977), Béthoux *et al.* (1998), Conan (1996) and Denis (1999) for the Northwestern Mediterranean and for the Gulf of Lions. As for direct silicon uptake rate measurements in the Mediterranean Sea, none have been published yet to our knowledge.

Results presented in this paper aim at providing some additional data concerning the silicon cycle in coastal waters, with measurements made throughout an annual cycle at a study site in the Northwestern Mediterranean. The Gulf of Lions (GL) is a complex hydrological area, due to the inputs of fresh water from the Rhone River, to the entrance of Modified Atlantic Waters (MAW) originating from the Northern Mediterranean Current (NMC), to frequent episodic wind stress from the North West and to intense convection events during winter (Millot, 1990). This article addresses the seasonal variations of the Si cycle in the GL and estimates annual Si standing stocks and fluxes while integrating shifts in phytoplanktonic communities. One of the objectives of this paper is to determine to what extent nutrients, in particular Si, exert a control over primary production and over the floristic composition of the phytoplanktonic community. The contribution of diatoms to primary production is assessed by *in situ* C and Si uptake measurements. Finally, we try to characterize the silicon cycle by the season and by the main hydrological features encountered in this area.

MATERIAL AND METHODS

Sampling strategy

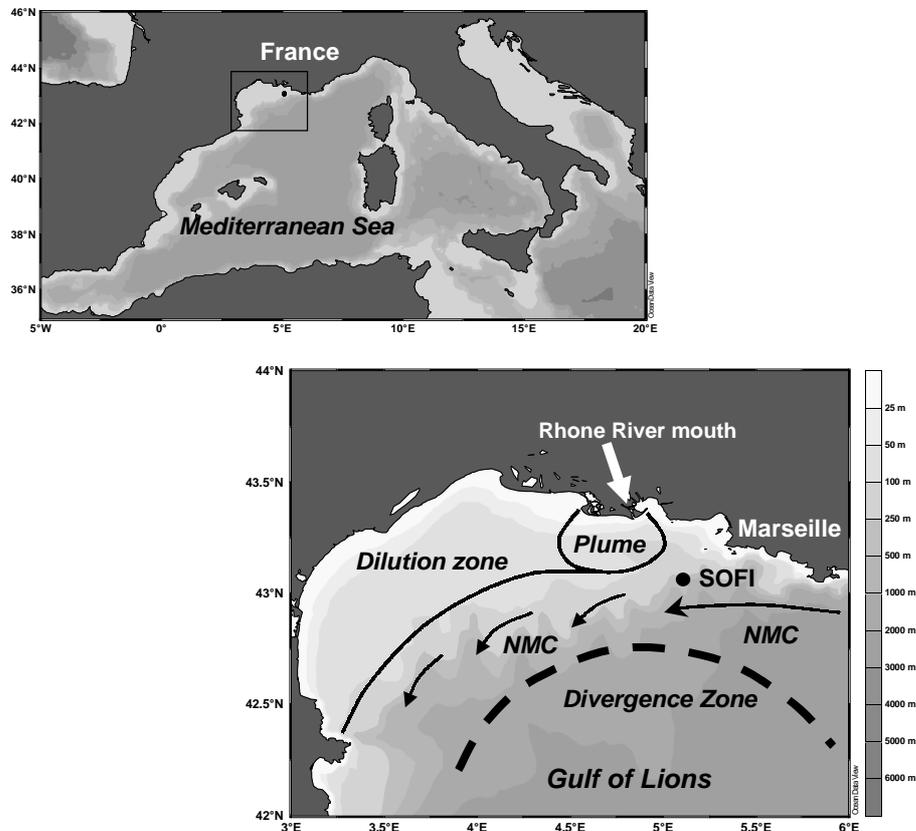


Figure 1: Study site (SOFI) location. NMC : North Mediterranean Current. Modified from Diaz, 2000. Mapping freeware: Ocean Data View (Schlitzer, 2001).

This study was part of the SOFI (*Site d'Observation Fixe*) program, a contribution to the French PNOC (*Programme National d'Océanographie Côtière*) which aimed at establishing C and N annual budgets on continental margins. The SOFI program focused more particularly on the temporal variability of primary production, export and burial of organic matter at a coastal site. The campaigns started in 1998, but the analyses concerning the silicon cycle were carried out only from September 1999 to September 2000 on board the R/Vs Tethys and Georges Petit (INSU/CNRS). The SOFI site was located in the Gulf of Lions (5°07'60 E 43°04'00 N) at 162 m depth on the edge of the continental slope 20 miles off Marseille (Figure 1).

This location allowed a minimum transit time from Marseille and was considered to be only rarely under the influence of the Rhone river. Campaigns occurred generally once a month except in April where campaigns occurred on a weekly basis in order to better characterize the spring bloom (Table 1). December, January and August months were not sampled due to ship immobilization.

Table 1: The names and dates of the missions at SOFI are listed in this table, a square indicates when Si and C uptake rate measurements were carried out.

MISSIONS	DATES	ρSi	ρC
SOFI 6-99	10/09/99		
SOFI 7-99	04/11/99		
SOFI 8-99	25/11/99		
SOFI 1-00	05/02/00		■
SOFI 2-00	30/03/00	■	■
SOFI 3-00	08/04/00	■	■
SOFI 4-00	14/04/00		
SOFI 5-00	30/04/00	■	■
SOFI 6-00	28/05/00	■	■
SOFI 7-00	12/06/00	■	■
SOFI 8-00	17/07/00	■	■
SOFI 9-00	14/09/00	■	■

Dissolved and particulate matter analysis

Water was collected at 12 discrete depths: 5, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 120 and 150 m with 12 L Niskin bottles mounted on a Seabird CTDO rosette sampler (model SBE 911+). Water samples were filtered and fixed on board and later analyzed at the laboratory for dissolved and particulate matter (Si, C, N, P). Particulate C, N and P were analyzed using the wet oxydation method as described in Raimbault et al. (1999).

Orthosilicic acid ($\text{Si}(\text{OH})_4$) concentrations were analyzed using the colorimetric method of Strickland and Parsons (1972), modified by Brzezinski and Nelson, (1986) on a CECIL (CE 1011) spectrofluorometer, with a detection limit of 50 nM. $[\text{NH}_4]$ was measured manually using the colorimetric method of Koroleff (1969) with a detection limit of 30 nM. $[\text{NO}_3]$, $[\text{NO}_2]$ and $[\text{PO}_4]$ were measured by standard automated colorimetric methods (Tréguer and Le Corre, 1975) on a Technicon autoanalyzer with a detection limit of 20 nM for PO_4 and 50 nM for dissolved inorganic nitrogen ($\text{DIN}=[\text{NH}_4]+[\text{NO}_3]+[\text{NO}_2]$).

For particulate Si, 1 L seawater was filtered on board on 0.6 μm polycarbonate membranes (47 mm, Nucleopore). Biogenic silica (BSi) was measured using the hot NaOH digestion technique for 45 mn and lithogenic silica (LSi) was subsequently digested with HF for 48 h, according to Nelson et al. (1989).

Chlorophyll *a* (Chl *a*) was determined after filtration on board using 125 mL of seawater on pre-combusted GF/F filters (25 mm, Whatman). Extraction was carried out in methanol for 30 mn and fluorescence of the extract was measured by fluorometry (fluorometer Turner Design, model 10.005R) (Raimbault et al., 1988).

Si uptake measurements (ρSi)

Dawn-to-dawn *in situ* uptake experiments were realized using an immersed production line, at 6 incubation depths corresponding respectively to 50 % (5 m), 25 % (20 m), 15 %, (30 m), 8 % (40 m), 4 % (50 m) and 1 % (70 m) of incoming surface light.

Seawater (275 mL) sampled before dawn, were spiked with 0.022 μCi (800 Bq) of the radioactive isotope silicon-32 (^{32}Si). The specific activity of the ^{32}Si solution was 15.5 kBq $\mu\text{g Si}^{-1}$. For 3 samples out of 42, Si addition increased initial $[\text{Si}(\text{OH})_4]$ by 1, 4 and 18 % respectively. For all other samples Si addition did not exceed 1 % of the initial concentration. After incubation, samples were filtered on polycarbonate Nucleopore membrane (0.6 μm , 47 mm). Filters were rinsed with filtered (0.2 μm) seawater, and placed in scintillation vials. The ^{32}Si uptake was measured in a Packard 1600-TR scintillation counter by Cerenkov effect, following the method described by Tréguer *et al.*, (1991) and Leynaert (1993). Precision of the method averages 10%. Si specific uptake rates V_{Si} (in d^{-1}) have been derived from BSi and ρSi measurements using the following equation :

$$V_{\text{Si}} = \frac{\rho\text{Si}}{\text{BSi}} \quad (1)$$

Biogenic silica doubling time k (in doublings d^{-1}) is calculated as follows, assuming logarithmic growth:

$$k = \frac{\ln \frac{\text{BSi} + \Delta \text{BSi}}{\text{BSi}}}{\ln(2)} \quad (2)$$

where ΔBSi is the BSi increase during one day and has the same value as ρSi with nmol L^{-1} units.

Si kinetics (K_s and V_{max})

Due to a limited ^{32}Si solution stock, only two kinetic uptake experiments were made on the last two cruises, SOFI 8-00 and SOFI 9-00. Samples used were issued from the same Niskin bottles as those used for *in situ* incubation and the depths chosen corresponded to the Chl *a* maximum. 6 samples from each depth received non radioactive $\text{Si}(\text{OH})_4$ additions so that concentrations increased respectively by 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 5 and 10 μM . Bottles were incubated on board in a deck incubator for 8h using neutral nickel screens. Samples were thereafter treated as described for *in situ* samples. Kinetic parameters V_{max} and K_s were calculated by fitting the data to a Michaelis-Menten curve using the procedure described by Wilkinson (1961).

Phytoplankton counting

Between one and three depths were chosen during each cruise, according to the position of the fluorescence maximum. For each depth two samples were collected and treated with two different fixing reagents: buffered formaldehyde and acidified lugol which allowed respectively good coccolithophorid and diatom preservation. Formaldehyde fixation is qualitatively selective in that it distorts cell shape of naked flagellates (Sournia, 1978). Diatom and flagellates quantification were done using the Lugol samples, while coccolithophorids were quantified in the formaldehyde samples. Identification and counting of nano- and microplankton were made by direct observation using an inversed microscope according to Utermöhl (1931).

RESULTS

Hydrological environment

The Gulf of Lions is a complex hydrological area where different water bodies interact and can be subdivided into several hydrological systems of variable fertility (Figure 1). Surface waters are primarily Modified Atlantic Waters (MAW) entering the GL under the influence of the Northern Mediterranean Current (NMC). The NMC flows from the east to the west along the continental slope, forming meanders from a few tens of km up to a few hundreds of km wide (Millot, 1999). The current is 20 to 50 km broad and 100 to 200 m thick according to the season. The NMC indeed exhibits marked seasonal variations : the current stream is narrower, closer to the continental slope and extends deeper in winter than in summer (Conan and Millot, 1995). The θ -S diagrams (Figure 2) showed that the SOFI site was under the influence of the NMC most of the year with a predominance of MAW in surface waters characterized by salinity values ranging between 37.9 - 38.45 and relatively high temperatures (Conan, 1996). When the NMC lies at its southernmost position, or when strong northwesterly winds (Mistral) occur, the SOFI site may occasionally be under the influence of diluted Coastal Waters (CW) discharged from the Rhone River. CW flows to the west under normal conditions spreading into the northwestern part of the GL (Conan, 1996). CW, easily identifiable by salinity values <37.8, were observed at the SOFI site in July 2000. This extension of CW followed a period of 12 days of Mistral (strong and sustained northwesterly wind) prior to the SOFI 8-00 mission, and was clearly visible from Seawifs and AVHRR images. Aperiodic and strong wind events are a frequent feature in the GL, inducing a high short-scale (few days) variability (Millot, 1990). In winter, intense cooling and mixing of the water column results in the formation of Winter Intermediate Water (WIW) (Millot, 1999) characterized by temperatures <13.1°C and ranging between 38.00-38.25 in salinity. This phenomenon was observed from February to April (Figure 2). The characteristics of the different water masses are resumed in Table 2.

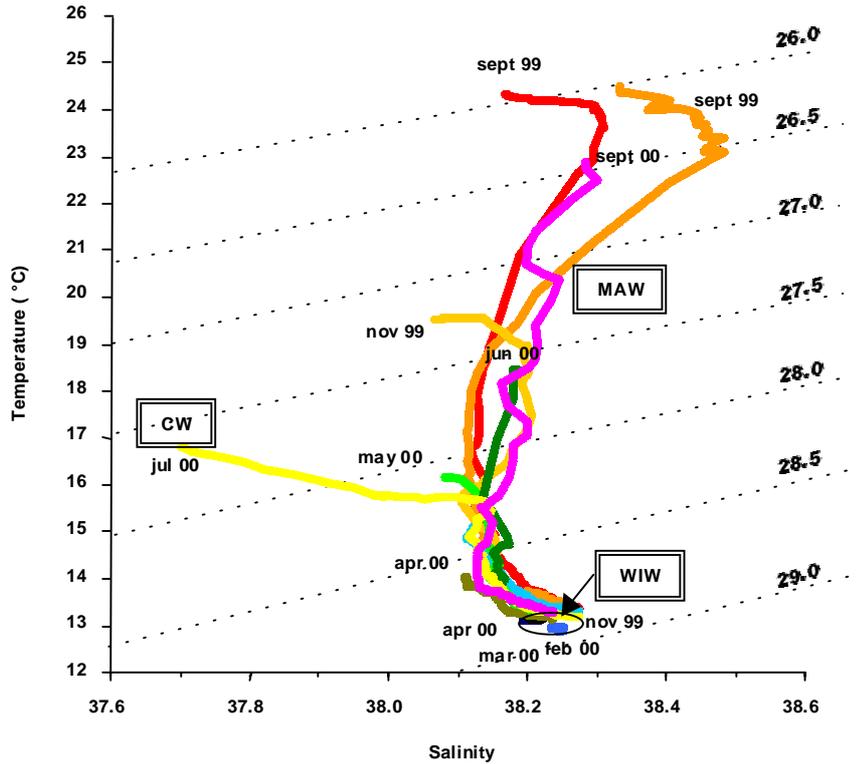


Figure 2: Temperature-Salinity diagram of the 0-150 m layer at SOFI. Dashed lines represent the isodensity lines. The water masses in presence were the Modified Atlantic Water (MAW), the Coastal Water (CW) and the Winter Intermediate Water (WIW).

Table 2: Characteristics of the different water masses at the SOFI site. From Lacombe and Tchernia (1972) modified by Conan (1996).

	Temperature (°C)	Salinity	Potential density anomaly
MAW	[13.25-13.35] - max	37.90 - 38.45	>27.00 - 29.00
CW	variable - variable	min. - <37.80	min. - <28.60
WIW	min. - <13.10	38.00 - 38.25	28.70 - <29.00

The seasonal evolution of temperature and salinity at the SOFI site is depicted in Figure 3. During our survey, the lowest temperature (13°C) occurred in late spring (February to March), while the highest temperatures (23-24°C) were observed in late summer/early fall (Sept. 99 and Sept. 00). Stratification of the water column was first observed in late April and was sustained until September. The thermocline extended as deep as 75 m in the beginning of November 99 due to stronger mixing of the water column, and began to be eroded at the end of November. Salinities throughout the study period were homogeneous (38.1-38.2) and representative of MAW, except in July where coastal waters reached SOFI, bringing the surface salinity down to 37.7.

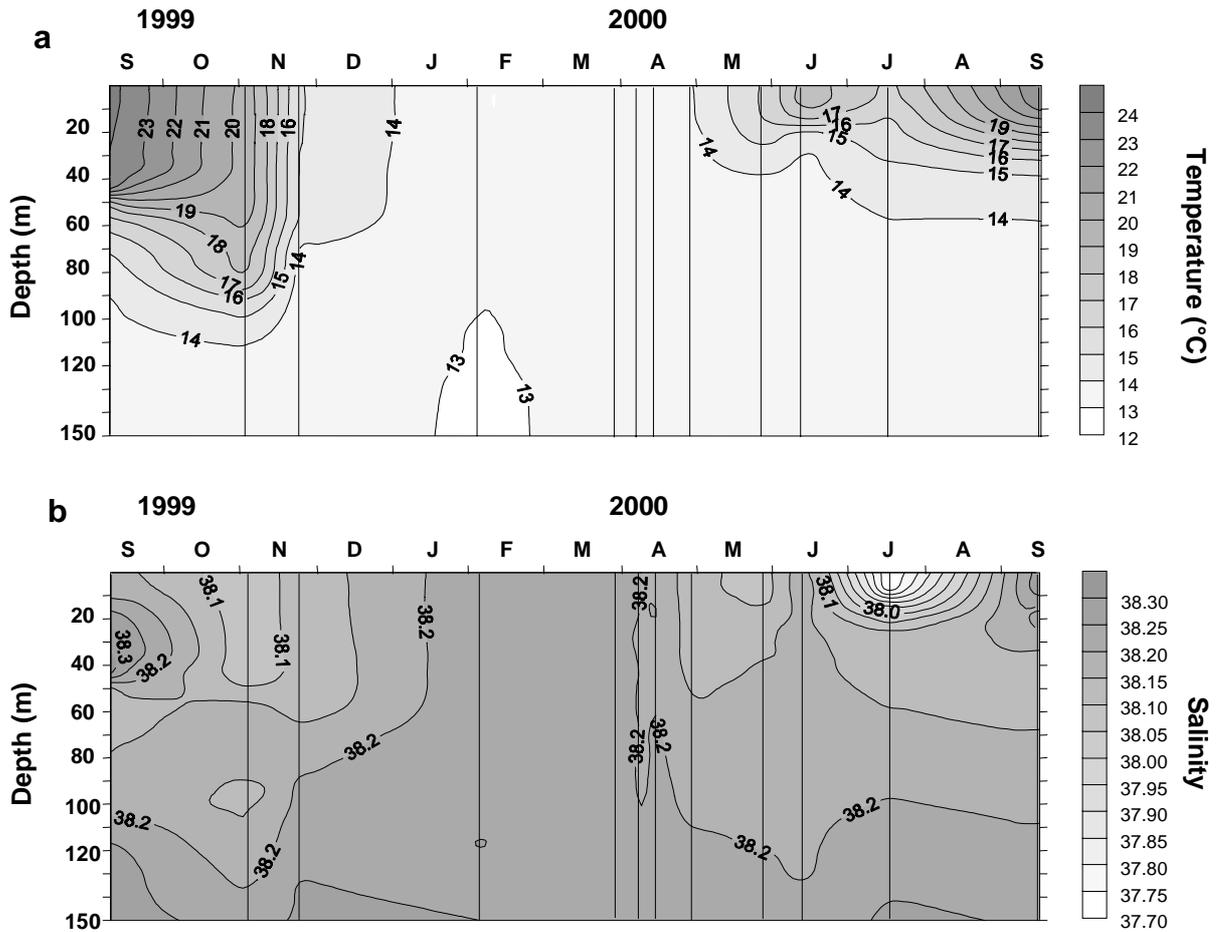


Figure 3: Seasonal evolution of temperature and salinity at SOFI. Dashed lines represent each mission and CTD cast.

Nutrients

All nutrients (Si(OH)_4 , PO_4 , total DIN ($\text{NO}_3 + \text{NO}_2 + \text{NH}_4$)) showed the same seasonal trend (Figure 4). During winter (November to February), strong vertical mixing allowed the water column to be replenished with nutrients. The highest nutrients concentrations were observed at the end of November in bottom waters ($[\text{Si(OH)}_4] = 2.84 \mu\text{M}$, $[\text{PO}_4] = 0.18 \mu\text{M}$, $[\text{NO}_3] = 5.2 \mu\text{M}$). Due to phytoplankton uptake, nutrients started to decrease in March and became severely depleted by the end of April when thermal stratification of the surface layer occurred. One of the most striking features was the severe Si depletion over the whole water column at the end of April ($[\text{Si(OH)}_4] < 0.12 \mu\text{M}$), which never occurred for the other nutrients. The depletion of DIN and PO_4 paralleled Si depletion, but were confined to the euphotic layer (0-70 m). Si depletion concomitant to higher DIN concentrations has already been documented in the coastal waters of the Bay of Brest (Del Amo et al., 1997) and in the DYFAMED data base (long term study site off Villefranche, France). Oligotrophic conditions were sustained until late summer/fall : DIN remained under the detection limit of 50 nM in surface waters (5 - 30 m) from May to September while PO_4 was very low (<50 nM) in the first 60 m from April to

September. Strong P, N and Si depletions, as deep as a 100 m, were also observed at the beginning of the survey in early November 1999; during that period PO_4 remained under the detection limit from 5 to 100 m. In summer (July-August 2000), bottom waters showed an increase in nutrient concentrations from 90 to 150 m while surface values remained low.

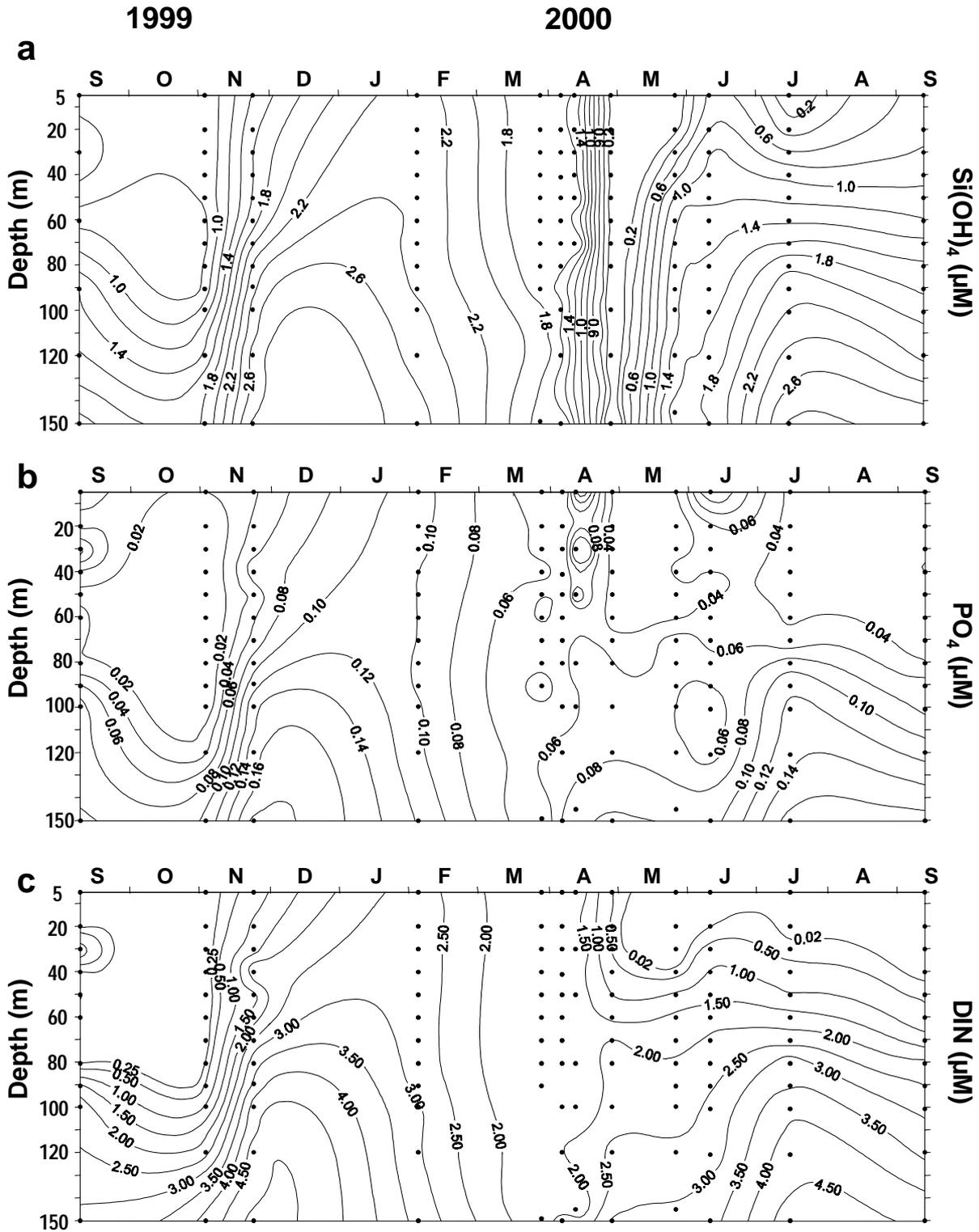


Figure 4: Seasonal evolution of a. orthosilicic acid (Si(OH)_4), b. phosphates (PO_4) and c. nitrates (NO_3) at SOFI. Units are in μM .

Particulate matter distribution

The seasonal evolution of Chl *a* is shown in Figure 5a. During fall and winter, minimum values ranging between 0.2-0.4 $\mu\text{g L}^{-1}$ were observed over most of the water column. The deep distribution of Chl *a* (up to 120 m) in February was probably due to winter mixing, entraining phytoplankton cells out of the euphotic zone. The spring development started in the beginning of April, but Chl *a* reached its highest concentration in May with 1.5 $\mu\text{g L}^{-1}$ at 40 m. A secondary bloom, associated with the presence of CW originating from the Rhone River (Figure 2) was observed in July; the highest values, measured between the surface and 50 m, ranged between 1.0 - 1.2 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Biogenic silica was measured using the hot NaOH digestion technique (Nelson et al., 1989). This method is well-suited for routine measurements of particulate silica in the open ocean, but corrections need to be made on data when using this technique in coastal waters (Ragueneau and Tréguer, 1994). Indeed, when water samples are enriched with LSi, it has been shown that a fraction of the aluminosilicates present on the filter dissolves during the first NaOH extraction, resulting in an overestimation of BSi if data remain uncorrected. Ragueneau and Tréguer (1994) have shown that a fairly constant percentage of siliceous lithogenic material dissolves during the first alkaline extraction. This percentage is determined by using data collected in winter, when LSi concentrations are usually high and BSi are low, resulting in the highest degree of interference. Plotting LSi vs BSi (data used: SOFI 6-99, 7-99 and 8-99) yields a highly significant linear relationship ($r = 0.78$, $v = 30$, $\alpha = 0.005$):

$$\text{BSi}_{\text{uncorrected}} = 0.137 \times \text{LSi}_{\text{uncorrected}} + 0.0145 \quad (3)$$

From Eq (3), the derived percentage of LSi interfering with BSi is 13.7 %, which is in very good agreement with the range of 14 - 16 % found for the Bay of Brest and the western English Channel by Ragueneau and Tréguer (1994). Thus, the subsequent corrections were applied :

$$\text{BSi}_{\text{corrected}} = \text{BSi}_{\text{uncorrected}} - 0.137 \times \text{LSi}_{\text{uncorrected}} \quad (4)$$

and

$$\text{LSi}_{\text{corrected}} = (\text{BSi} + \text{LSi})_{\text{uncorrected}} - \text{BSi}_{\text{corrected}} \quad (5)$$

Biogenic silica (BSi) biomass slowly started accumulating in March with values exceeding 0.10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ but the spring bloom was delayed until May with high values restricted to the first 20 m (Figure 5b); concentrations reached the maximum value of 0.99 $\mu\text{mol L}^{-1}$ at 5 m. In June, the BSi declined to values <0.25 $\mu\text{mol L}^{-1}$ in the surface layer. A secondary peak was observed in July, during the Rhone event, where surface BSi reached up to 0.95 $\mu\text{mol L}^{-1}$. No sinking of BSi was evidenced, since BSi remained confined in the first 80 m corresponding to the euphotic layer. A comparison with the seasonal evolution of Chl *a* (Figure 5a) shows that non-siliceous phytoplankton started developing very early in the season, with Chl *a* values >0.4 $\mu\text{g L}^{-1}$ in November and February. During the productive period, the maximum biomass was observed at 40 m, deeper than the BSi maximum.

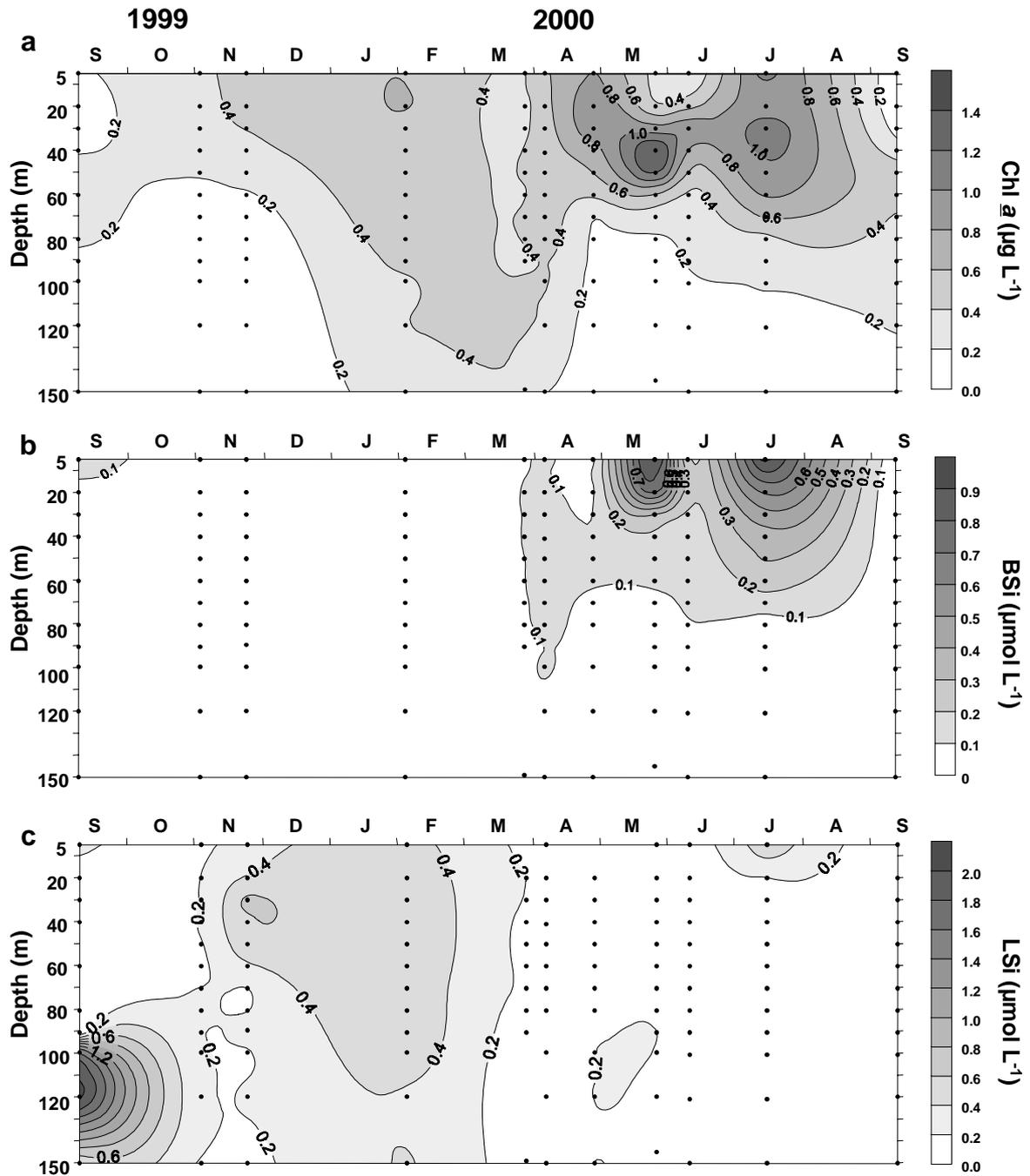


Figure 5: Seasonal evolution of a. chlorophyll a (Chl a) in $\mu\text{g L}^{-1}$, b. biogenic silica (BSi) in $\mu\text{mol L}^{-1}$ and c. lithogenic silica (LSi) in $\mu\text{mol L}^{-1}$ at SOFI.

Lithogenic silica (LSi) showed an inverse seasonal pattern as compared to BSi (Figure 5c). LSi was abundant in the water column during fall and winter (September to April) while BSi accumulated in spring and summer (April to August). Very high concentrations ($2.13 \mu\text{mol L}^{-1}$) were measured near the bottom in September 1999, probably due to the presence of a nepheloid layer flowing down along the continental slope. Concentrations in the surface layer (0-70 m) in September and November remained low ($<0.26 \mu\text{mol L}^{-1}$) under conditions of stratification (Figure 3). As soon as the winter deep mixing occurred LSi values rose up to $0.40\text{-}0.60 \mu\text{mol L}^{-1}$. LSi then declined ($<0.1 \mu\text{mol L}^{-1}$) during spring and summer along with water warming and stratification. A slight

increase was observed in July, corresponding to the input of fresher waters from the Rhone River, which were enriched with suspended lithogenic material.

Si uptake and kinetic parameters

In situ Si uptake rates (ρ_{Si}) were extremely low throughout the study (Figure 6). Two peaks were measured in May during the spring bloom ($26 \text{ nmol L}^{-1} \text{ d}^{-1}$) and in July ($46 \text{ nmol L}^{-1} \text{ d}^{-1}$) during the Rhone River event. Maximum uptake rates were found at 30 m in May and July, below the BSi maximum, but corresponded to the Chl *a* maximum (Figure 5a and 5b). A secondary maximum was also found at 5 m ($44 \text{ nmol L}^{-1} \text{ d}^{-1}$) in July, coinciding with high BSi surface concentrations.

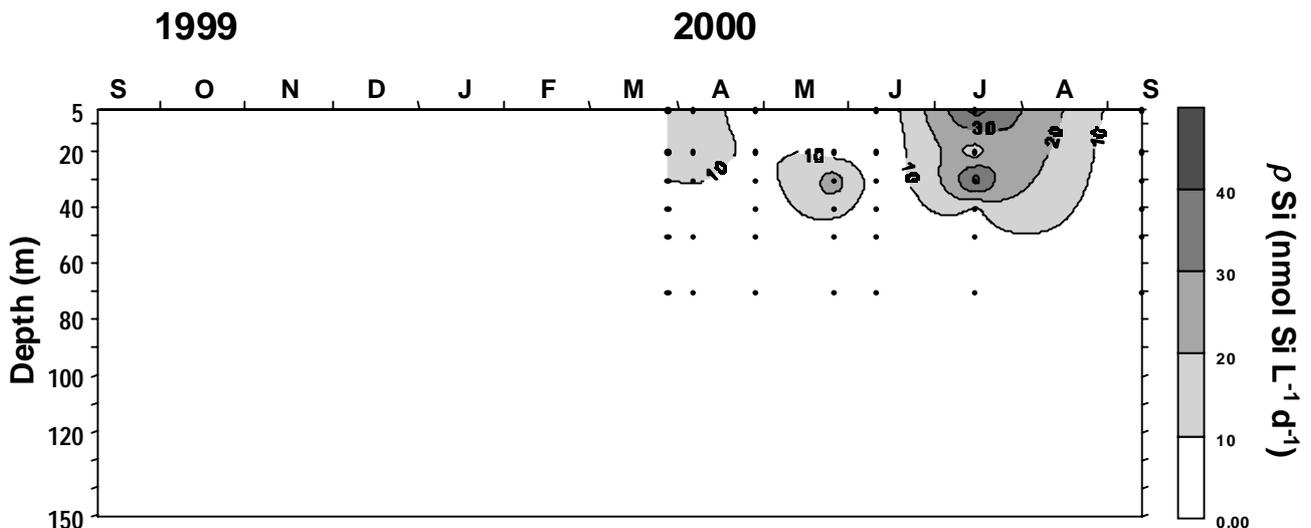


Figure 6: Si uptake rates (ρ_{Si}) in $\text{nmol L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ at SOFi from March to September 2000 in the euphotic layer.

Specific Si uptake rates (VSi) (Figure 7) were highest in March and April, ranging between $0.11 - 0.13 \text{ d}^{-1}$ at the surface corresponding to BSi doubling rates ranging between $0.15 - 0.18 \text{ doubl. d}^{-1}$. During this period, specific uptake rates were high at the surface and rapidly decreased until 40 m. From May and later on, the VSi maximums were located more at depth, around 30 m, following the deeper Chl *a* extension, and values varied from 0.04 to 0.10 d^{-1} . Mean BSi doubling time for surface values throughout the study was $0.11 \text{ doubl. d}^{-1}$ (9.5 days).

Kinetic parameters were measured in July and September, at 40 and 50 m respectively, at the Chl *a* maximum (Figure 8). V_{\max} was 5 times greater in September (0.97 d^{-1}) than in July during the Rhone event (0.19 d^{-1}). The $V_{\text{ambient}}/V_{\max}$ ratio gives an indication of the degree of limitation of *in situ* specific uptake rates: in July, VSi at ambient concentration was only 27 % of V_{\max} while in September, VSi had increased up to 32 % of V_{\max} . K_S , the half-saturation constants were high, $3.46 \mu\text{M}$ in July and $4.97 \mu\text{M}$ in September and in any case much higher than ambient $\text{Si}(\text{OH})_4$ concentrations which were 0.95 and $1.11 \mu\text{M}$ respectively.

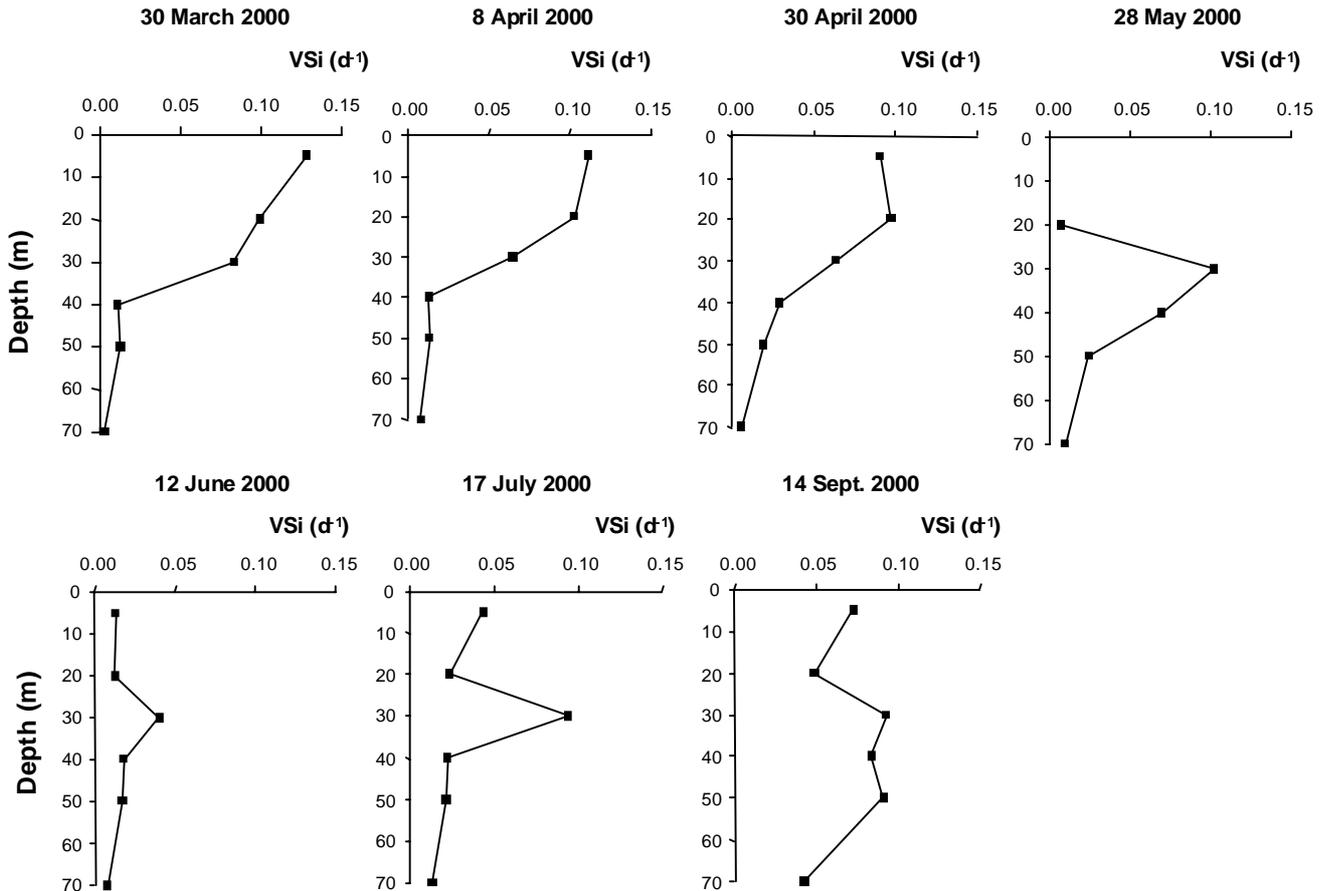


Figure 7: Specific Si uptake rates profiles (V_{Si}) in d^{-1} at SOFi from March to September 2000 in the euphotic layer.

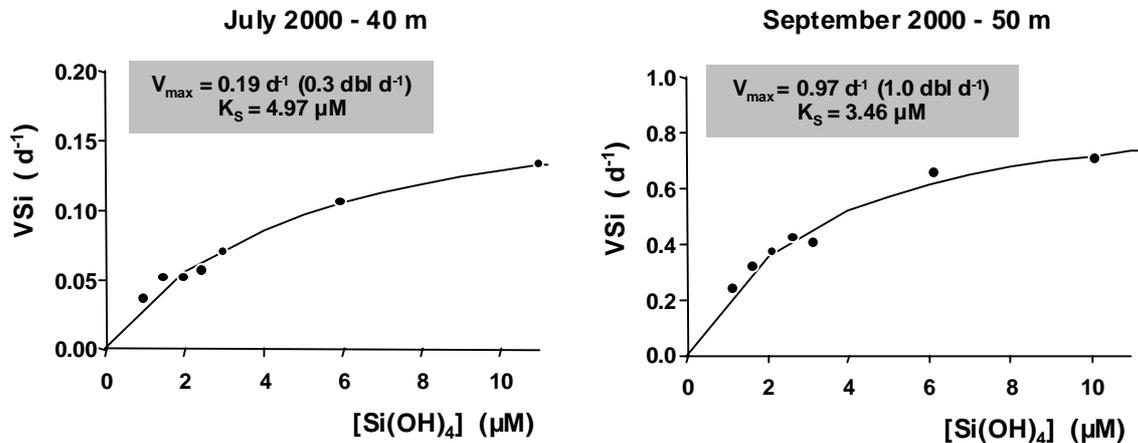


Figure 8: Si enrichment kinetic experiments realized in deck incubators during 8h. The curves were adjusted to fit the Michaelis-Menten law using the procedure described by Wilkinson (1961). V_{max} is the potential maximum Si specific uptake rate (in d^{-1}), and the equivalent potential doubling time is given in brackets (in doublings d^{-1}). The half-saturation constant, K_s , is given in μM .

Phytoplankton communities

Microphytoplankton ($>20 \mu m$) cell number (Figure 9a) was low and stable throughout fall and winter (September to March). Cell abundance started to increase in the beginning of April, with 23 000 cells L^{-1} , but was again low by mid-April (6 900 cells L^{-1}). This decline corresponded to a strong increase in ciliate number (19 000 cells L^{-1}) and to the presence at this period of swarms of pteropods

(observed through zooplankton hauls and in sediment trap material), suggesting zooplankton control of phytoplankton abundance. During the spring bloom in May, when Chl *a* was highest (Figure 9b), abundance rose up to 34 000 cells L⁻¹. A strong increase in cell numbers occurred in July (258 000 cells L⁻¹) during the Rhone river event. Cell numbers were one order of magnitude above spring values and were not matched by an equivalent increase in Chl *a*. This exceptional situation was changed by the September sampling where cell abundances were within the range of more regular values (20 700 cells L⁻¹). Nanophytoplankton (<20 µm) abundance was high through out the year (Figure 9a) and the highest cell concentrations (10×10⁶ cells L⁻¹) occurred in late April and May.

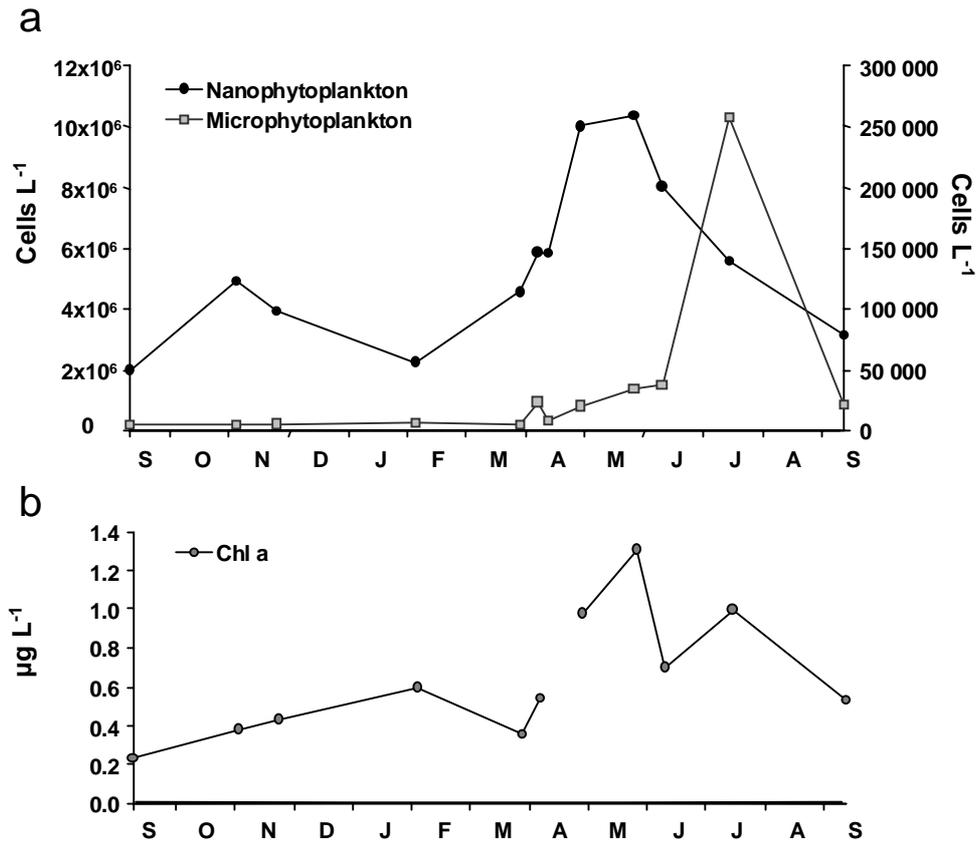


Figure 9: a. Seasonal evolution of microphytoplankton —□— (right axis) and of nanophytoplankton —●— (left axis) in cells L⁻¹. b. Chl *a* concentrations —○— at the Chl *a* maximum in $\mu\text{g L}^{-1}$.

The dominant microphytoplankton species and their seasonal evolution are plotted in Figure 10. Diatoms were the largest phytoplankton group in terms of mean annual relative contribution (51 %). The major diatom groups were, in order of importance, *Leptocylindrus sp.*, *Chaetoceros sp.*, *Pseudo-Nitzschia sp.* and *Rhizosolenia sp.*. During the Rhone event in July, the microphytoplankton community was almost entirely dominated by two diatom species (*Leptocylindrus sp.* = 130 000 cells L⁻¹ and *Pseudo-Nitzschia seriata* = 92 000 cells L⁻¹) that were not observed at the SOFI site during the rest of the year. Dinoflagellates, essentially represented by *Gymnodinium sp.* and *Gyrodinium sp.* were present throughout the study period, with a mean annual relative abundance of 36 %. Silicoflagellates (*Dictyocha sp.*) and coccolithophorids (*Syracosphaera sp.*, *Rhabdosphaera sp.*) were the least abundant groups.

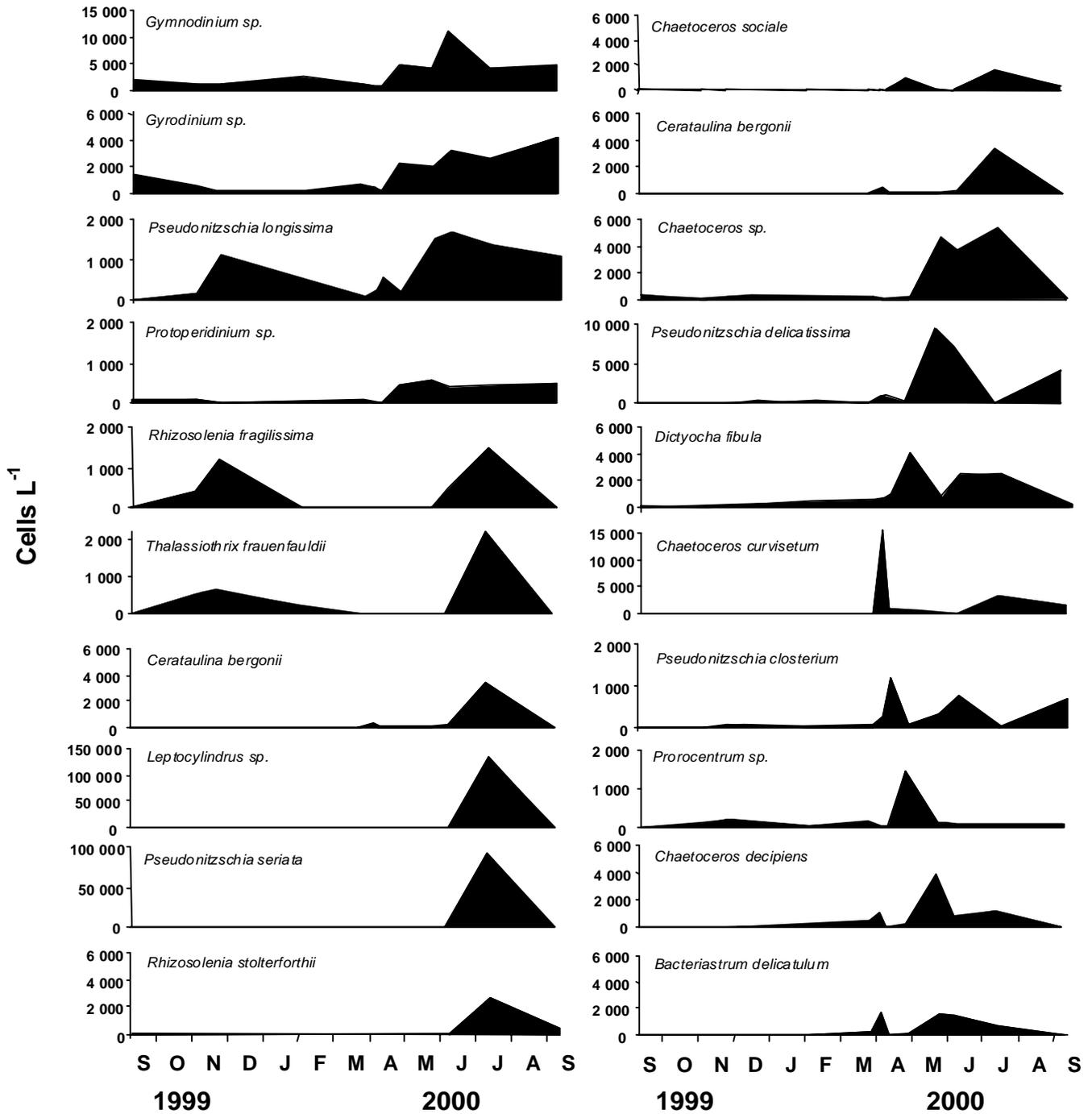


Figure 10: Seasonal evolution of the dominant species cellular abundance, in cells L^{-1} .

Four different periods of major siliceous phytoplankton dominance were observed (Figure 11): at the end of November, in the beginning of April, and during the May and July blooms. The mean relative contribution of siliceous cells (diatoms+silicoflagellates) for the year study at the Chl a maximum was 57 %.

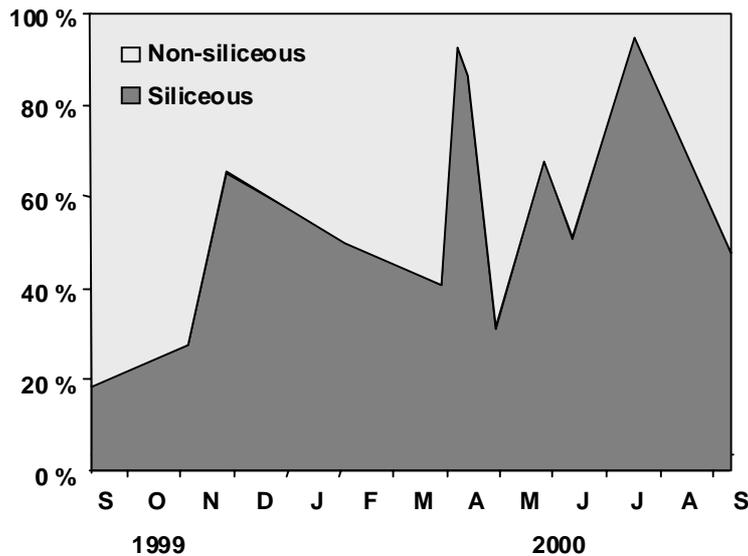


Figure 11: Seasonal evolution of the relative abundance of siliceous phytoplankton (diatoms +silicoflagellates) versus non-siliceous phytoplankton (dinoflagellates +cryptophyceans +prymnesiophyceans +coccolithophorids) at the Chl a maximum at SOFI.

DISCUSSION

Potential limiting nutrient

The onset of the bloom at the SOFI site is driven by physical parameters such as increasing light intensity and thermal stratification (Diaz, 2000). However, nutrient exhaustion occurring during the productive period suggests that chemical factors then control the phytoplankton development. One way of determining the potential limiting factor in the sense of Liebig's "law of minimum" (Liebig, 1840) is to examine the nutrient ratios in the water column. This ratio is derived from the composition of biogenic matter for living diatoms (Si:N:P=16:16:1) (Brzezinski, 1985; Redfield et al., 1963) which gives an estimate of the nutrient requirement. All data collected at the SOFI site are plotted in Figure 12, where the Si:N=1, Si:P=16 and N:P=16 lines delimit 6 areas, each characterizing a different hierarchy for the potential limiting factors. The potential limiting factors exhibit different patterns according to the season and they also vary with depth (Figure 13). During fall 99, N and P appeared as the principal potential limiting factors. In winter and early spring, P became the primary potential limiting factor as previously observed by Diaz et al. (2001); water mixing increased DIN and Si(OH)₄ concentrations while PO₄ concentrations remained low (<0.1 μM). During the onset of the spring bloom, in late April, Si seemed to control phytoplankton development in the entire water column. Si also appeared limiting at the surface in May, which corresponded to the highest BSi accumulation. For the rest of the year (summer and fall), the water column could be divided in to two periods: N was the potential limiting factor in the surface layer (0-50 m), while P became the potential limiting factor in the waters below.

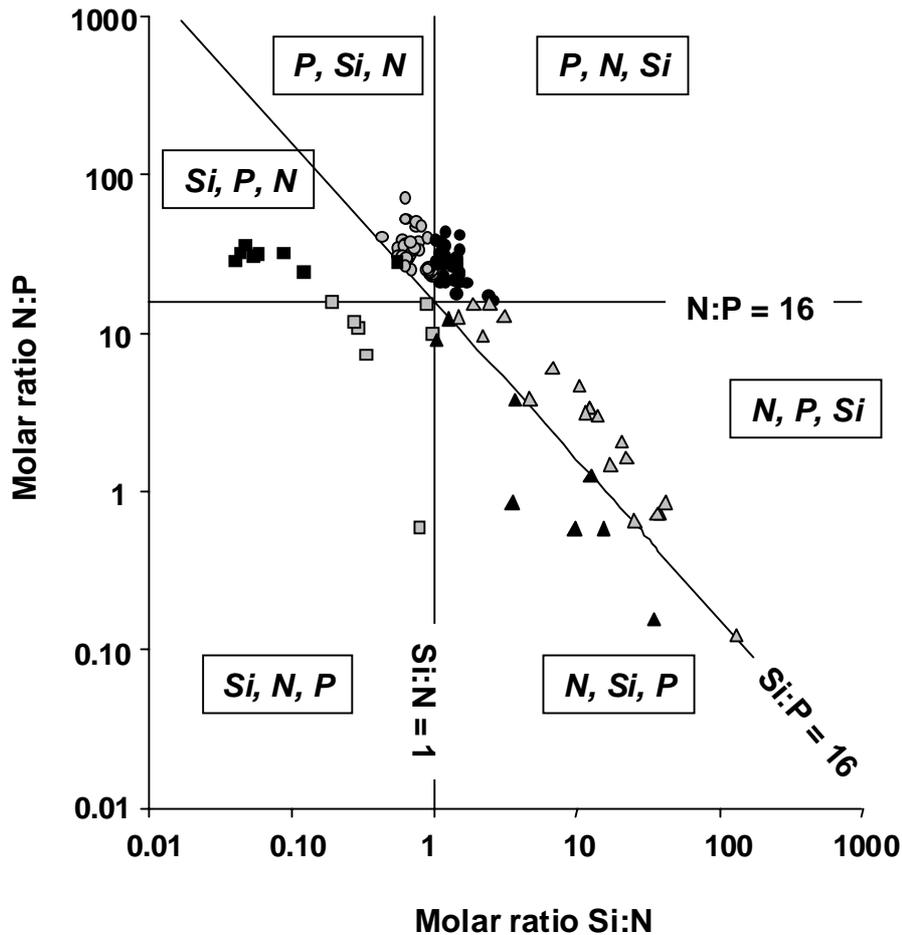


Figure 12: Si:N:P molar ratio of all data collected at SOFI from September 1999 to September 2000. In each area, delimited by the Brzezinski (1985) ratio and by the Redfield (1963) ratio ($\text{Si:N:P} = 16:16:1$), the potential limiting nutrient (PLN) are reported in order of priority. Circles : P first PLN (● N second PLN, ○ Si second PLN). Triangles: N first PLN (▲ Si second PLN, △ P second PLN). Squares : Si first PLN (■ P second PLN, □ N second PLN).

The same data are plotted on an annual cycle and versus depth in Figure 13. From Figure 12, P appears to be the primary potential limiting factor, followed equally by Si and N. The N:P ratio varied from 0.12 in September 99 to 70 in October 99. The Si:N ratio exhibited strong variations as well: values ranged between 0.04 in late April and 130 in September 99. Very low Si:N ratios were observed in late April when Si(OH)_4 concentrations were close to depletion. Del Amo et al., (1997) reported Si:N ratios of 0.2 in the Bay of Brest, which were already among the lowest ever published. Such low Si values are rarely documented anywhere in the ocean, and particularly for the Mediterranean Sea. Jacques (1986) reported for instance that $\text{NO}_3 + \text{NO}_2 / \text{Si}$ ratios were usually close to 1 for the surface layers, and excluded thereby Si as a limiting factor. Nonetheless it seems that spring Si depletion is a recurrent feature in coastal North Western Mediterranean waters. The DYFAMED database (<http://www.obs-vlfr/jgofs2/sodyf/home.htm>) provides further elements: the Si concentration falls regularly under $1 \mu\text{M}$ in fall and winter, but most often in July and September (this was the case for 8 years out of a 10 year study). Values $< 0.2 \mu\text{M}$ were also measured in June, July, September, November and December for different years, confirming that the pattern observed at the SOFI site is not unusual.

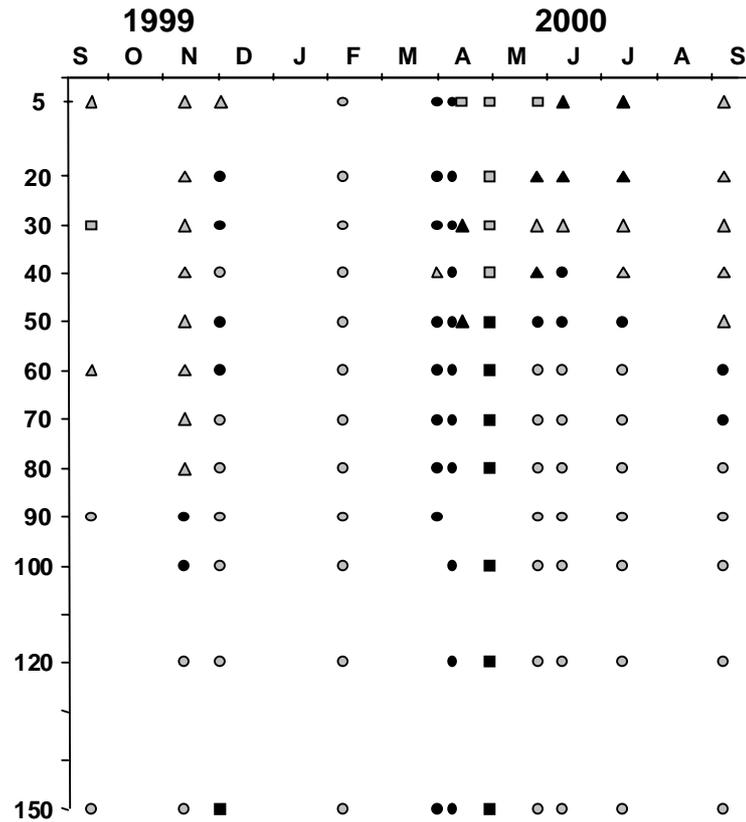


Figure 13: Synthetic graph of the potential limiting nutrient in order of priority (same legend as figure 14) for each mission and versus depth.

The extremely low Si:N and Si:P ratios in late April can be explained by the ‘silicate pump’ model (Dugdale and Minas, 1995). Figure 4 shows that nutrient remineralization in deep waters occurred earlier for DIN and PO₄ than for Si(OH)₄. Indeed, the increase in DIN and PO₄ in the bottom layer started almost simultaneously with the onset of the bloom in late April/May, while Si really increased by June. Si is lost from the surface layer more rapidly through sinking of diatoms or through fecal pellets while a larger fraction of N and P is recycled through the microbial loop. Particulate Si also takes longer time to dissolve, due to the organic coating protecting the frustules and due to Si dissolution kinetics (Dugdale and Minas, 1995).

Considering the fact that the SOFI site is under the influence of river discharge from time to time, it is interesting to examine the Si:N ratios for the Rhone river. Recent studies have shown that coastal waters under the influence of river discharge were exhibiting increasing dystrophy. Indeed the Si:N ratio of riverine waters has decreased drastically in a number of regions. In ‘pristine conditions’ the Si:N ratio may be as high as 17.4 (Meybeck, 1982), but in many regions this ratio now falls under 1. This is the case, among other, in the Gulf of Mexico, in the Northern Adriatic (Justic et al., 1995), in the English channel (Wafar, 1981) and in the Bay of Brest where the ratio can be as low as 0.2 (Del Amo et al., 1997). Nutrient measurements realized monthly during our year survey in the Rhone River are shown on Figure 14. During most of the year, Si:N ratios are below the usual value of Si:N=1, and vary from 0.46 in April to 1.18 in October, confirming the general trend observed in other coastal areas concerning the decrease in the Si:N ratio. However, it appears that Rhone river waters are

strongly P deficient, with N:P ratios as high as 115 in March, which is a probable consequence of the efforts made to reduce urban phosphate discharges.

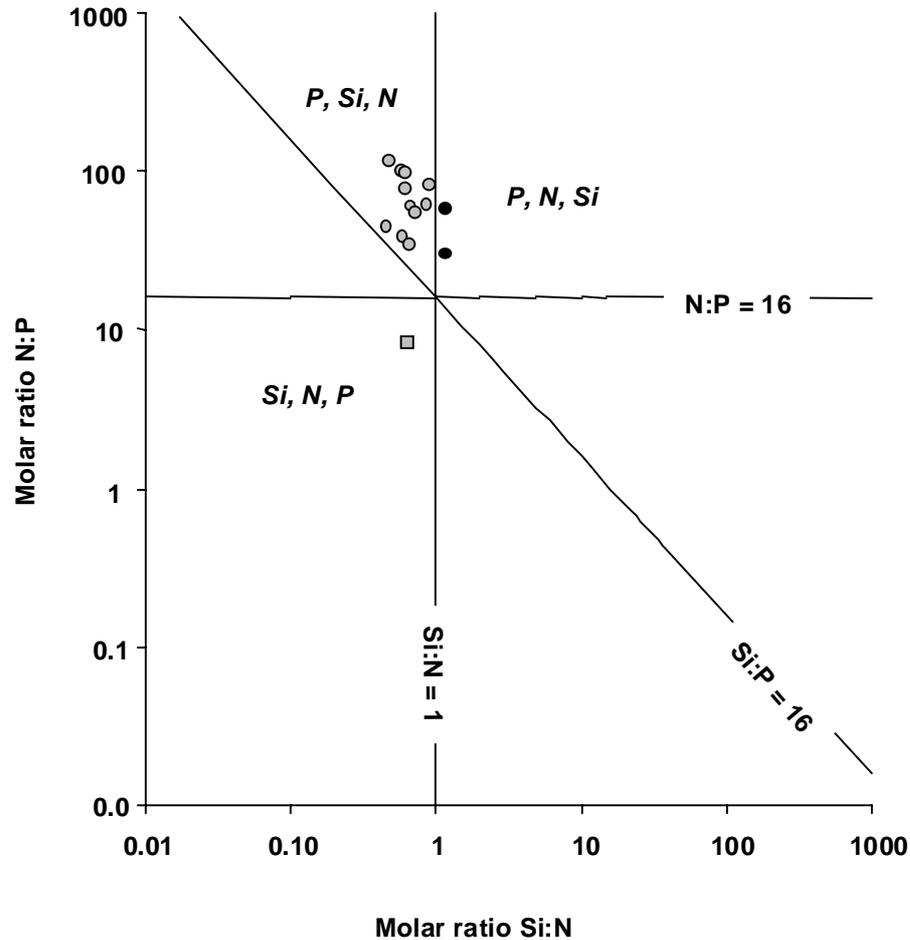


Figure 14: Si:N:P molar ratio of monthly data collected in the Rhone River during the time-course of our survey. Symbols represent the potential limiting nutrient in order of priority (same legend as figure 14).

Another approach for assessing the potential limiting factor is to compare ambient nutrient concentrations to half-saturation constants (K_S) for Si, N and P uptake. Indeed, considering nutrient ratio alone does not provide definitive evidence concerning the potential limiting factor. Actual limitation depends on a variety of factors, such as species composition, kinetic constants, regeneration rates and more widely on environmental conditions (Del Amo et al., 1997). Half-saturation constants for Si uptake were determined at two occasions (July and September 2000). On the other hand K_S for N and P were not measured during our survey, but a large set of data exists in the literature. Mean values of $0.2 \mu\text{M}$ for PO_4 , $2 \mu\text{M}$ for DIN and $2 \mu\text{M}$ for $\text{Si}(\text{OH})_4$ were used by Del Amo et al. (1997). Estimated K_S values for Si uptake (Figure 8) were high ($4.97 \mu\text{M}$ in July and $3.46 \mu\text{M}$ in September) but in good agreement with the range of $0.4\text{-}5 \mu\text{M}$ given by Nelson and Tréguer (1992). Egge and Aksnes (1992) demonstrated from enclosure experiments that diatom dominance occurred irrespectively of the season if Si concentration exceeded a threshold of approximately $2 \mu\text{M}$ and that otherwise diatom dominance shifted to flagellate dominance; and if initial $[\text{Si}(\text{OH})_4]$ was $<1.5 \mu\text{M}$, a diatom bloom would not occur (Egge, 1998). According to Nelson and Dortch (1996), the situation most likely to provoke Si limitation of diatoms is characterized by waters having Si:N ratio <1 and

$[\text{Si}(\text{OH})_4] < 1.5 \mu\text{M}$. As K_s for diatoms $> 2 \mu\text{M}$ are often reported, which is confirmed by our own measurements, $[\text{Si}(\text{OH})_4]$ values $< 1 \mu\text{M}$ and furthermore $< 0.2 \mu\text{M}$ may already be considered as limiting for diatom growth. During our study, there was no linear relationship between the relative abundance of siliceous phytoplankton and $\text{Si}(\text{OH})_4$ concentrations, but whenever the $[\text{Si}(\text{OH})_4]$ fell below $1 \mu\text{M}$, the relative contribution of diatoms and silicoflagellates dropped to less than 35 %, confirming Egge's findings (Egge, 1998). The one exception occurred in July where diatoms represented 96 % of the phytoplankton while $\text{Si}(\text{OH})_4$ concentration was slightly under $1 \mu\text{M}$. However the diatoms observed in July were probably originating from the inner Gulf of Marseille, and were brought at the SOFI site along with the mixed waters from the Rhone river. With water column Si:N ratios ranging from 0.04 to 0.4 and $[\text{Si}(\text{OH})_4] < 0.12 \mu\text{M}$ in late April, Si thus appears to be the most probable limiting nutrient at the beginning of the spring bloom. Comparison of the two approaches leaves unchanged the conclusions reached in Figure 13 (potential limiting factor vs depth and time). N is the most probable limiting factor in the surface layer in late spring and summer, while P is limiting in depth and over the whole water column in winter.

Seasonal cycle

Four different biological and hydrological phases were observed at the SOFI site during our year survey. Integrated values for nutrients, biomass and uptake parameters and mean values for each season are summarized in Table 3.

I. Fall (September-early November): The system was stratified with a deep thermocline; NO_3 and PO_4 were severely depleted, with the lowest values for all seasons ($157.7 \text{ mmol m}^{-2}$ and 5.9 mmol m^{-2}). Identically, biomass parameters such as BSi or Chl *a* were at their lowest level with a mean value of 3.1 mmol m^{-2} and 24.9 mg m^{-2} , respectively. Microphytoplankton was essentially non-siliceous and dominated by dinoflagellates. Si kinetic experiments showed a rather high V_{max} (0.97 d^{-1}) and a high doubling rate (1.0 doubl.d^{-1}). However, V_{ambient} was limited to only 32 % of V_{max} and the half-saturation constant was as high as $3.46 \mu\text{M}$. Si/P and Si/N nutrient ratios were rather elevated, but the high K_s measured was likely to impose a secondary Si limitation on phytoplankton development. LSi was highest in that season (61.8 mmol m^{-2}), due to the enrichment of the bottom waters by a nepheloid layer.

II. Winter (late November-March): This period was marked by an important cooling of the surface layer, with minimum values of 12.8°C in February. The water column was homogeneous and nutrients were replenished, reaching their highest surface values in February, where vertical mixing was highest. This nutrient increase allowed moderate Chl *a* build-up (51.9 mg m^{-2}), but light limitation was likely to occur due to strong vertical mixing. In February, the ratio Chl *a*/cell number increased (Figure 9a and 9b) implying a higher Chl *a* cell content, which can be an indication of light limitation. The relative abundance of siliceous phytoplankton increased slightly (Figure 11), in parallel with a decrease in the integrated Si/N and Si/P ratios due to biological uptake and with an increase in the BSi/Chl *a* ratio. Integrated LSi was elevated (45.0 mmol m^{-2}) and probably reflected bottom sediment resuspension throughout the water column.

Table 3: Integrated values for nutrient, Chl *a*, biogenic and lithogenic silica (BSi and LSi), particulate organic carbon, C primary production rates (ρC), Si uptake rates, BSi/POC ratios and $\rho Si/\rho C$ ratios are listed below. Nutrients and biomass parameters were integrated over the 0-150 m layer (units in mmol m^{-2} and in mg m^{-2} for $\Sigma\text{Chl } a$) while uptake rates were integrated over the euphotic layer (0-70 m) (units in $\text{mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). Mean integrated values were calculated for each season (bold numbers). (See Garcia et al., in prep. for C primary production method).

	ΣNO_3	ΣPO_4	$\Sigma\text{Si(OH)}_4$	$\Sigma\text{Chl } a$	ΣBSi	ΣLSi	ΣPOC	$\Sigma\rho C$	$\Sigma\rho\text{Si}$	$\Sigma\text{BSi}/\Sigma\text{POC}$	$\Sigma\rho\text{Si}/\Sigma\rho C$
	mmol m^{-2}	mmol m^{-2}	mmol m^{-2}	mg m^{-2}	mmol m^{-2}	mmol m^{-2}	mmol m^{-2}	$\text{mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$	$\text{mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$	mol:mol	mol:mol
S-99	175.0	9.1	193.7	24.2	5.1	93.3					
N-99	140.4	2.6	154.7	25.6	1.0	30.3					
Fall	157.7	5.9	174.2	24.9	3.1	61.8					
N-99	434.3	14.8	315.4	27.3	2.2	46.8					
F-00	384.6	15.5	362.0	71.1	12.2	71.1	760.6	15.7		0.016	
M-00	167.3	6.7	247.2	57.2	12.8	17.0	870.1	21.6	0.45	0.015	
Winter	328.7	12.3	308.2	51.9	9.1	45.0	815.3	18.7	0.45	0.015	
A-00	218.1	8.0	253.6	67.0	18.1	5.4		19.9	0.51		0.026
A-00	213.2	16.8	124.4								
A-00	199.8	7.3	13.1	58.3	11.1	23.9	517.6	42.4	0.36	0.022	0.008
M-00	230.0	8.2	162.4	61.0	35.1	20.7	547.0	9.1	0.53	0.064	0.058
Spring	215.3	10.0	138.4	62.1	21.5	16.7	532.3	23.8	0.47	0.043	0.031
J-00	250.7	9.1	195.9	50.8	17.2	16.6	781.5	10.0	0.21	0.022	0.021
J-00	349.7	12.6	241.9	80.6	36.9	20.0	815.8	10.9	1.40	0.045	0.129
S-00	254.7	9.5	230.9	36.0	3.7	10.9	255.9	3.8	0.14	0.015	0.038
Summer	285.0	10.4	222.9	55.8	19.3	15.8	617.7	8.2	0.58	0.027	0.062

III. Spring (April-May): Warming and stratification of the surface layer began between mid- and late April. At the same period, nutrients started to be depleted due to phytoplankton uptake and build-up of biomass. ΣBSi and $\Sigma\text{Chl } a$ were highest with 21.5 mmol m^{-2} and 62.1 mg m^{-2} respectively. Si appeared to be limiting for diatom growth, with a mean Si/N and Si/P integrated ratio for this season of 0.64 and 13.77 respectively. Si limitation maintained Si uptake rates at a low level. Indeed ρSi increase was very small as compared to winter values, and $\Sigma\text{BSi}/\Sigma\text{POC}$ or $\Sigma\rho\text{Si}/\Sigma\rho C$ ratios remained under the ratio of 0.09-0.13 given by Brzezinski for cultured diatoms (Brzezinski, 1985), confirming the weak representation of diatoms. Non-siliceous phytoplankton was dominant during the Si exhaustion period, but diatoms dominated the assemblage in early April and in May. The highest integrated C primary production occurred in late April (42.4 mmol m^{-2}), when dinoflagellates dominated the phytoplankton assemblage. The strongest increase in BSi and Chl *a* occurred in May, during the first spring bloom. $\Sigma\text{BSi}/\Sigma\text{POC}$ was highest at this period, with a ratio of 0.064, supporting the increase in diatom numbers and relative abundance. Integrated LSi was very low in this season, with 16.7 mmol m^{-2} , which may be explained by the stabilization of the water column.

IV. Summer (June-August): During summer, integrated BSi and Chl *a* remained high, due to the high biomass episode recorded in July. In June, a southern wind event just prior to the sampling date provoked water mixing (Figure 3) and an increase in the nutrient stock. The increase in Si(OH)_4 concentration between May and June was higher than the $[\text{NO}_3]$ and $[\text{PO}_4]$ increase, inducing a shift in the limiting factor, from Si to N in the surface layer and from Si to P in the aphotic layer (Figure 13). In July, microphytoplankton cell numbers rose up to $258\,000 \text{ cells L}^{-1}$ at the Chl *a* maximum, following a period of 12 days of strong northwesterly winds implying lateral advection of water masses from the

inner Gulf of Lions. Species composition was also markedly different in July, supporting the hypothesis of allochthonous origin of phytoplankton cells. This sharp increase was not followed by any similar rise in Chl *a* or carbon primary production, which increased only slightly by comparison to May values where cell number was only 34 000 cells L⁻¹. The number of diatoms increased more than ten times between May and July, but $\Sigma\rho\text{Si}$ increased only by a factor 2.6 and ΣBSi remained fairly similar. This suggests that this massive phytoplankton increase, almost entirely constituted of two species of diatoms, was in a poor physiological state or senescent and that diatoms were likely to be less silicified. The integrated BSi/POC ratio indeed decreased from 0.064 in May to 0.045 in July. Kinetic experiments clearly showed a high degree of Si limitation. V_{max} was low (0.19 d⁻¹) and ambient specific uptake rate represented only 27 % of the potential maximum uptake rate. Doubling rate was lowered ($k=0.05$ doubl. d⁻¹) while the K_s value of 4.97 μM was much higher than the ambient Si(OH)_4 concentration (0.95 μM). Integrated LSi was lowest in summer (15.8 mmol m⁻²), probably due to stratification and subsequent stabilization of the water column. However, surface concentrations increased under the influence of inputs of Rhone river water in July. In late summer (July-August), surface nutrient concentrations remained low while increasing in bottom waters (90-150 m) as a probable consequence of remineralization of sinking organic matter.

Despite the clear seasonal trends depicted above, a paradox seems to emerge from the data concerning the Si cycle: the data showed a near complete exhaustion of Si(OH)_4 over the whole water column while this biological consummation of Si was not matched by any equivalent increase in BSi or in Si uptake rates which remained extremely low. Different explanations can be used to explain this apparent discrepancy between the $\Delta\text{Si(OH)}_4$ and the ΔBSi . Whenever comparing stocks and fluxes together, one is confronted with the problem that stocks, such as Si(OH)_4 or BSi concentrations, reflect an integrated image, while fluxes such as Si uptake rates or grazing rates reflect the situation met on the day measurements are made. Due to the time elapsed between each sampling as compared to the short-scale variability encountered at the SOFI site (frequent strong wind events, Rhone incursions, CNM variability), episodes of higher Si uptake rates have probably been missed in our sampling. Secondly, intensive grazing of diatoms may have precluded any measurements of high biomass and even though no data are available, zooplanktonic clearance rates could have been significant if we are to explain the low siliceous biomass encountered. Finally, other loss terms to be considered are events of rapid sedimentation of diatoms after a bloom that could have been missed during sampling as well as lateral advection of biomass.

Diatom contribution to primary production and comparison with other regions

An estimate of the annual integrated Si production was derived from the production profiles obtained between March and September 2000. The extremely low Si production rates observed in September 2000 were representative of the non-productive period and were extrapolated to the period ranging from September 1999 to March 2000. The integrated annual Si production amounted to 0.14 mol Si m⁻² y⁻¹. Using the 0.09-0.13 range for diatom Si:C mole ratio (Brzezinski, 1985), the annual Si production yielded a range of 1.1 to 1.6 mol C m⁻² y⁻¹. This annual production rate may yet be considered as a low estimate, taking into consideration that Rhone incursion events, which significantly raise the Si production budget, may have occurred between the campaigns. The

integrated annual carbon primary production for the same period was $4.5 \text{ mol C m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ (Garcia et al., this issue) which is very close to the value of $4.1 \text{ C m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ previously calculated by Diaz (Diaz, 2000) during the 1998-1999 survey. Diatoms consequently accounted for 24 to 36 % of the total annual primary production. This is very close to the value of 25 % estimated for the Central North Pacific in mid-summer (Brzezinski et al., 1998) or to the estimate of 34 % given for the Equatorial Pacific (Blain et al., 1997).

Table 4: Comparative table of integrated annual Si production rates (in $\text{mol Si m}^{-2} \text{ y}^{-1}$) for different open-ocean and coastal areas.

Location	Integrated annual production ($\text{mol Si m}^{-2} \text{ y}^{-1}$)	References
SOFI	0.14	<i>this study</i>
Mid-ocean gyres	0.20	<i>Brzezinski and Nelson, 1995</i>
BATS (Sargasso Sea)	0.24	<i>Nelson and Brzezinski, 1997</i>
Santa Barbara Basin	5.5	<i>Shipe and Brzezinski, 2001</i>
Coastal Upwellings	8.3	<i>Nelson et al., 1981</i>

Si integrated annual production is similar to that observed in mid-ocean gyres and in other oligotrophic areas (Sargasso Sea), but is one order of magnitude lower than the values found in coastal sites such as the Santa Barbara basin or in coastal upwellings (Table 4). Silica production at SOFI appears to be one of the lowest ever reported for the world ocean up to date, which is surprising for a coastal site. On the other hand, SOFI remains most of the year under the direct influence of the NMC, implying a high degree of oligotrophy and successive nutrient limitation during the productive period.

CONCLUSIONS

A clear seasonal cycle of BSi and LSi standing stocks was evidenced at SOFI. Integrated biogenic silica was highest in spring and summer during the major phytoplankton developments (21.5 and 19.3 mmol m⁻²). In winter relatively high Chl *a* concentrations originating from non-siliceous phytoplankton were sustained over the water column. Due to frequent wind events the water column was well-mixed during winter, allowing sediment resuspension and resulting in high LSi integrated stocks (61.8 and 45.0 mmol m⁻²). The data collected showed that correction for the interference between BSi and LSi was needed in coastal waters. The use of the aluminum correction method for BSi measurements (Kamatani, 2000) may be the subject of further investigations for water column and sediment trap samples. Siliceous phytoplankton (diatoms and silicoflagellates) represented an average contribution of 57 % of microphytoplankton abundance at the Chl *a* maximum throughout the year, implying that dissolved Si availability may play an important role in driving new production. This paper reports Si depletion over the entire water column during the onset of the spring bloom, which has never been documented to our knowledge for the Mediterranean Sea. The “silicate pump” model thus seems to apply at the SOFI site (Dugdale and Minas, 1995) with Si lost more rapidly from the surface layer than N or P, which could be more rapidly recycled via the food web. This study also reports the first *in situ* Si uptake rates measurements for the Mediterranean Sea. Integrated Si uptake rates ($\Sigma\rho\text{Si} = 0.14\text{-}1.40 \text{ mmol Si m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) were close to the minimum value of 0.1 mmol Si m⁻² d⁻¹ reported for the World Ocean (Nelson et al., 1995) indicating a high degree of Si limitation. Half-saturation constants (K_s), derived from kinetic experiments, were much superior (3.46 and 4.97 μM) to ambient Si(OH)₄ concentrations, which tends to confirm this hypothesis. From nutrients molar ratios, it appeared that successive nutrient limitation may occur at SOFI: P seemed to be potentially limiting early in the season, followed by Si during the onset of the bloom, while N appeared to be limiting in summer and fall. The integrated Si annual production was estimated to 0.14 mol Si m⁻² y⁻¹, a value comparable to open-ocean oligotrophic systems, such as mid-ocean gyres, but an order of magnitude lower than values found for other coastal sites. Yet, this annual budget may be considered as a low estimate if other Rhone incursion events occurred, however, undocumented at the SOFI site due to sampling strategy. The contribution of diatoms to C primary production amounted to 24-36 % which is also characteristic for oligotrophic systems. The SOFI site is placed most of the year under the influence of the oligotrophic North Mediterranean Current and is therefore not representative of the coastal shelf area. A previous study also showed the poor representativity of the SOFI site on a regional scale (Diaz, 2000). Thus, the calculated Si annual budget may not be extrapolated to the inner Gulf of Lions, which is probably more impacted by the river discharges with Si:N<1. Further studies on a larger spatial scale are thus needed to assess the potential role of Si in driving new production and in structuring phytoplankton communities on continental margins.

ACKNOWLEDGMENTS

This study was supported by the Programme National d'Océanographie Côtière (PNOC). We would also like to thank the crews of the R/V Téthys and G.Petit for making these missions possible. F. Diaz is acknowledged for his comments and constructive remarks on this manuscript. A special thanks to the many students who volunteered to come on board and for their help at sea. D. Conley and an anonymous reviewer are thanked for their helpful comments on the manuscript.

REFERENCES

- BERGER**, W.H., Smetacek, V.S. and Wefer, G. (1989). Ocean productivity and paleoproductivity, An overview. In *Productivity of the Ocean: Present and Past* (Eds, W.H.Berger, V. S. S., G.Wefer) John Wiley & Sons Ltd, pp. 1-34.
- BÉTHOUX**, J.P., Morin, P., Chaumery, C., Connan, O., Gentili, B. and Ruiz-Pino, D. (1998). Nutrients in the Mediterranean Sea, mass balance and statistical analysis of concentrations with respect to environmental change. *Mar. Chem.*, **63**, (1-2), 155-169.
- BLAIN**, S., Leynaert, A., Tréguer P., Chrétiennot-Dinet, M.-J. and Rodier M. (1997). Biomass, growth rates and limitation of Equatorial Pacific diatoms. *Deep-Sea Res.*, **44**, 1255-1275.
- BRZEZINSKI**, M.A. and Nelson, D.M. (1986). A solvent extraction method for the colorimetric determination of nanomolar concentrations of silicic acid in seawater. *Mar. Chem.*, **19**, 139-151.
- BRZEZINSKI**, M.A., Phillips, D.R., Chave, z F.P., Friederich, G.E. and Dugdale R.C. (1998). Silica production in the Monterey, California, upwelling system. *Limnol. Oceanogr.*, **42**, (8), 1694-1705.
- BRZEZINSKI**, M.A. (1985). The Si:C:N ratio of marine diatoms: interspecific variability and the effect of some environmental variables. *J. Phycol.*, **21**, 347-357.
- CONAN**, P. (1996). Variabilité et bilan de la production primaire en zone côtière (Méditerranée Nord occidentale ; entrée du golfe du Lion) en relation avec les systèmes biologiques, chimiques et hydrodynamiques (Courant Nord Méditerranéen). *PhD thesis*, Université d'Aix-Marseille II, Volume I, 185 pp.
- CONAN**, P. and Millot, C., (1995). Variability of the Northern Current off Marseilles, western Mediterranean Sea, from February to June 1992. *Oceanol. Acta*, **18**, (2), 193-205.
- COPIN-MONTEGUT**, C. (1988). Eléments majeurs des particules en suspension de la Méditerranée occidentale. *Oceanol. Acta*, **N° sp.**, 95-102.
- COSTE**, B. and Minas, HJ. (1977). Conditions estivales dans la divergence de Méditerranée nord-occidentale. IV. Hydrologie et sels nutritifs. *Ann. Inst. océanogr.*, Paris, **53** (2), 177-188.
- DEL AMO**, Y., Le Pape, O., Tréguer, P., Quéguiner, B., Ménesguen, A. and Aminot, A. (1997). Impacts of high-nitrate freshwater inputs on macrotidal ecosystems. I. Seasonal evolution of nutrient limitation for the diatom-dominated phytoplankton of the Bay of Brest (France). *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **161**, 213-224.
- DENIS**, L. (1999). Dynamique des flux d'oxygène et de sels nutritifs à l'interface eau-sédiment sur la marge continentale du Golfe du Lion (Méditerranée nord occidentale). *PhD thesis*, Université d'Aix-Marseille II, 129 pp.
- DIAZ**, F. (2000). Evolution saisonnière de la production primaire et des processus d'assimilation - régénération de l'azote dans le Golfe du Lion. Estimation d'un bilan de carbone. Approches in situ et modélisation. *PhD thesis*, Université de la Méditerranée, 339 pp.
- DIAZ**, F., Raimbault P., Boudjellal B., Garcia, N. and Moutin, T. (2001). Early spring phosphorus limitation of primary productivity in a NW Mediterranean coastal zone (Gulf of Lions). *Mar. Ecol. Progr. Ser.*, **211**, 51-62.
- DUGDALE**, R.C., Wilkerson, F. P. et Minas, H.J. (1995). The role of a silicate pump in driving new production. *Deep-Sea Res.*, **42**, 697-719.
- EGGE**, J.K and Aksnes, D.L. (1992). Silicate as regulating nutrient in phytoplankton competition. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **83**, 281-289.
- EGGE**, J.K. and Jacobsen, A. (1997). Influence of silicate on particulate carbon production in phytoplankton. *Mar. Ecol. Progr. Ser.*, **147**, 219-230.
- EGGE**, J.K. (1998). Are diatoms poor competitors at low phosphate concentrations ? *J. Mar. Syst.*, **16**, 191-198.
- JACQUES**, G. and Tréguer, P. (1986). Les écosystèmes pélagiques marins III. L'océan Antarctique. La méditerranée occidentale. (Eds, Tréguer, P. and Jacques, G.) Masson, Paris. pp. 255.
- JICKELLS**, T.D. (1998). Nutrient biogeochemistry of the coastal zone. *Science*, **281**, 217-222.

- KAMATANI, A.** and Oku, O. (2000). Measuring biogenic silica in marine sediments. *Mar. Chem.*, **68**, 219-229.
- KOROLEFF, F.** (1969). Direct determination of ammonia in natural waters as indophenol blue. *Int. Counc. Explor. Sea, C.M.*, **9**, (C), 19-22.
- LACOMBE, and Tchernia,** (1972). Caractères hydrologiques et circulation des eaux en Méditerranée. In: *The Mediterranean Sea*. Stanley D.J. (Eds). Dowden, Hutchinson and Ross, Stroudsburg, 25-36.
- LEYNAERT, A.** (1993). La production de silice biogénique dans l'océan : de la mer de Weddell à l'océan Antarctique. *PhD thesis*, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI). pp. 99.
- LE PAPE, O.,** Del Amo, Y., Menesguen, A., Aminot, A., Quéguiner, B. and Tréguer, P. (1996). Resistance of a coastal ecosystem to increasing eutrophic conditions: the Bay of Brest (France), a semi-enclosed zone of Western Europe. *Cont. Shelf Res.*, **16** (5), 1885-1907.
- LIEBIG, J.** (1840). *Die Chemie in ihrer Anwendung auf agricultur, und physiologie*, 4th ed. 1847. London, Taylor and Watson.
- LIU, K.K.,** Atkinson L., Chen, C.T.A., Gao, S., Hall, J., Macdonald R.W., Talaeu McManus L. and Quiñones R. (2000). Exploring continental margin carbon fluxes on a global scale. *EOS, Trans., A.G.U.*, **81**, (52), 641-644.
- MEYBECK, M.,** (1982). Carbon, nitrogen, and phosphorus transport by world rivers. *Am. J. Sci.* **282**, 401-450.
- JUSTIC, D.,** Rabalais, N.N. and Turner, R.E. (1995). Stoichiometric nutrient balance and origin of coastal eutrophication. *Mar. Poll. Bull.*, **30**, 41-46.
- MILLOT, C.** (1999). Circulation in the Western Mediterranean Sea. *J. Mar. Syst.*, **20**, 423-442.
- MISEROCCHI, S.,** Faganeli, J., Balboni, V., Heussner, S., Monaco, A. and Kerhervé, P. (1999). Characteristics and sources of the settling particulate organic matter in the South Adriatic basin. *Org. Geochem.*, **30**, (6), 411-421.
- MONACO, A.,** Biscaye, P., Soyer, J., Pocklington, R. and Heussner, S. (1990). Particle fluxes and ecosystem response on a continental margin: the 1985-1988 Mediterranean ECOMARGE experiment. *Cont. Shelf Res.*, **10**, (9-11), 809-839.
- NELSON, D.M. and Dortch, Q.** (1996). Silicic acid depletion and silicon limitation in the plume of the Mississippi River: evidence from kinetic studies in spring and summer. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **136**, 163-178.
- NELSON, D.M. and Goering, J.J.** (1978). Assimilation of silicic acid by phytoplankton in the Baja California and northwest Africa upwelling systems. *Limnol. Oceanogr.*, **23**, (3), 508-517.
- NELSON, D.M. and Tréguer, P.** (1992). Role of silicon as a limiting nutrient to Antarctic diatoms: evidence from kinetic studies in the Ross Sea ice-edge zone. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **80**, 255-264.
- NELSON, D.M.,** Smith, Jr W.O., Muench, R.D., Gordon, L.I., Sullivan, C.W. and Husby, D.M. (1989). Particulate matter and nutrient distribution in the ice edge zone of the Weddell Sea: relationship to hydrography during late summer. *Deep-Sea Res.*, **36**, 191-209.
- NELSON, D.M.,** Tréguer, P., Brzezinski, M.A., Leynaert, A. and Quéguiner, B. (1995). Production and dissolution of biogenic silica in the ocean: revised global estimates, comparison with regional data and relationship to biogenic sedimentation. *Global Biogeochem. Cycles*, **9**, 359-732.
- OFFICER, C.B. and Ryther, J.H.** (1980). The possible importance of silicon in marine eutrophication. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **3**, 83-91.
- PRICE, N.B.,** Brand, T., Pates, J.M., Mowbray, S., Theocharis, A., Civitarese, G., Misericchi, S., Heussner, S. and Lindsay, F. (1999). Horizontal distributions of biogenic and lithogenic elements of suspended particulate matter in the Mediterranean Sea. *Prog. Oceanogr.*, **44**, 191-218.
- RAGUENEAU, O. and Tréguer, P.** (1994). Determination of biogenic silica in coastal waters: applicability and limits of the alkaline digestion method. *Mar. Chem.*, **45**, 43-51.
- RAIMBAULT, P.,** Rodier, M. and Taupier-Letage, I. (1988). Size fraction of phytoplankton in the Ligurian Sea and the Algerian Basin (Mediterranean Sea): size fraction versus total concentrations. *Mar. Microb. Food Webs*, **3**, 1-7.

RAIMBAULT, P., Pouvesle, W. and Boudjellal, B. (1999). A semi-automatic, wet-oxidation method for simultaneous determination of particulate carbon, nitrogen and phosphorus collected on filters. *Mar. Ecol. Progr. Ser.* **180**, 289-295.

REDFIELD, A.C., Ketchum, B.H. and Richards, F.A. (1963). The influence of organisms on the composition of sea water. In : Hill M.N. (Editor). *The Sea, Wiley-Interscience, New York*, 26-77.

SCHLITZER, R., Ocean Data View, <http://www.awi-bremerhaven.de/GEO/ODV>, 2002.

SHIPE, R.F. and Brzezinski, M.A. (2001). A time series study of silica production and flux in an eastern boundary region: Santa Barbara Basin, California. *Global Biogeochem. Cycles*, **15**, (2), 517-531.

SMAYDA, T.J. (1990). Novel and nuisance phytoplankton blooms in the sea: evidence for a global epidemic. In *Toxic Marine Phytoplankton* (Ed, Granéli E.) Elsevier Science Publ., pp. 29-40.

SOURNIA, A. (1978). *Phytoplankton manual*. UNESCO (Eds). Paris, 337 pp.

STRICKLAND, J.D.H. and Parsons, T.R. (1972). *A Practical Handbook of Seawater Analysis. Fish. Res. Bd. Can. Bull.*, **167**, 1-310.

TREGUER, P. and Le Corre, P. (1975) Laboratoire d'Océanographie Chimique, U.B.O., Brest.

TRÉGUER, P., Lindner, L., Van Bennekom, A.J., Leynaert, A., Panouse, M. and Jacques, G. (1991). Production of biogenic silica in the Weddell-Scotia Seas measured with ^{32}Si . *Limnol. Oceanogr.*, **36**, 1217-1227.

UTERMÖHL, M. (1931). Über das umgekehrte mikroskop. *Arch. Hydrobiol. Plankt.*, **22**, 643-645.

WAFAR, M. (1981). Nutrients, primary production, and dissolved and particulate organic matter in well-mixed temperate coastal waters (bay of Morlaix, western English Channel). Université de Paris VI. pp. 226.

WASSMANN, P., Egge, J.K., Reigstad, M. and Aksnes, D. (1996). Influence of dissolved silicate on vertical flux of particulate biogenic matter. *Mar. poll. Bull.*, **33**, (1-6), 10-21.

Wilkinson G.N. (1961). Statistical estimations in enzyme kinetics. *Biochem. J.*, **80**, 324-332.

WOLLAST, R. (1991). The coastal organic carbon cycle: fluxes, sources and sinks. In: *Ocean margin processes in global change*. Mantoura R.F.C, Martin J.M. and Wollast R. (Eds), Wiley J. and Sons Ltd.

IV.1.3. Flux d'exportation de silice biogénique et de carbone au site SOFi

Les échantillons de pièges et de sédiment ont été traités selon la méthode des cinétiques Si/Al (Kamatani et Oku, 2000), décrite dans le paragraphe II.3.1.2. La faible pente de la partie linéaire des courbes de silice dissoute indiquent une interférence négligeable des minéraux silicatés au cours de la digestion. Les mesures du rapport Si/Al en ICP-AES ont révélé des teneurs en aluminium proches de la limite de détection (2 ppb), confirmant l'inutilité d'une correction pour la silice lithogénique (Ragueneau et al., 2001). Malgré la proximité du plateau continental et les incursions occasionnelles des eaux du Rhône, les apports terrigènes semblent ainsi peu élevés au site SOFi. En revanche, la dissolution de la silice particulaire dans les godets a été prise en compte et a permis d'apporter une correction sur les calculs de flux. La quantité de silice dissoute augmente linéairement avec la quantité de BSi (Figure IV.1) puis atteint un plateau vers 0.2 mmol de Si(OH)_4 par godet, correspondant à une concentration élevée de 0.82 mM en solution, qui doit approcher la valeur de l'équilibre de solubilité dans la solution formolée.

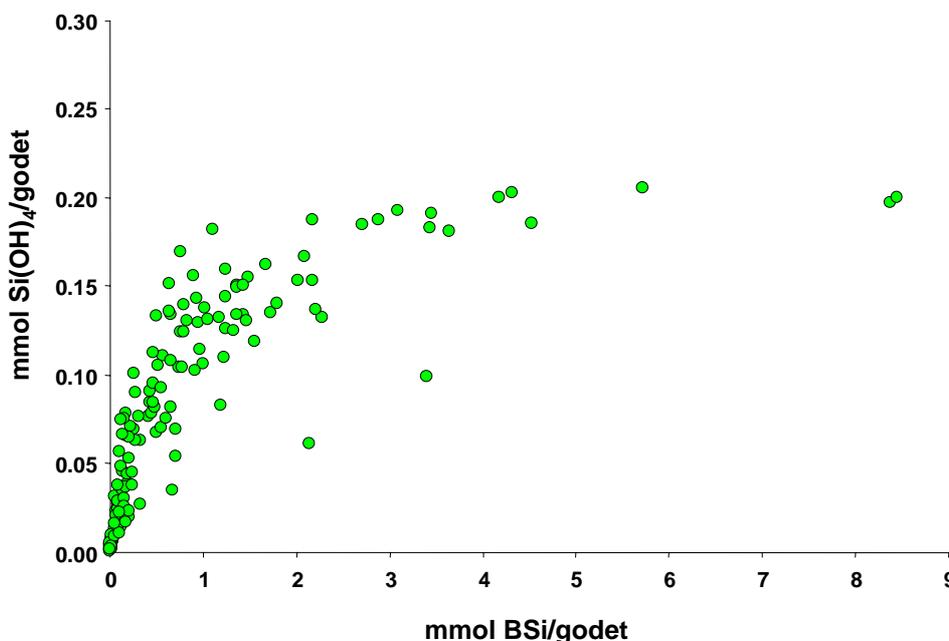


Figure IV.1: Quantité de silice dissoute par rapport à la quantité de silice particulaire dans les godets de pièges.

Le pourcentage relatif de dissolution peut varier entre 2 et 96 %, et représente en moyenne 21 % sur les 140 godets. Les taux de dissolution sont les plus élevés pour les faibles teneurs en BSi dans les godets (Figure IV.2), ainsi la correction apportée au flux annuel en quantité absolue n'est que de 9.5 %.

Les flux de BSi et de POC sont quantifiés dans les deux pièges fixes mis en place à 56 et 142 m de profondeur. Le piège profond est situé à une vingtaine de mètres au-dessus du fond dans le but d'éviter les phénomènes de resuspension des sédiments susceptibles de biaiser les mesures de flux (Figure IV.3).

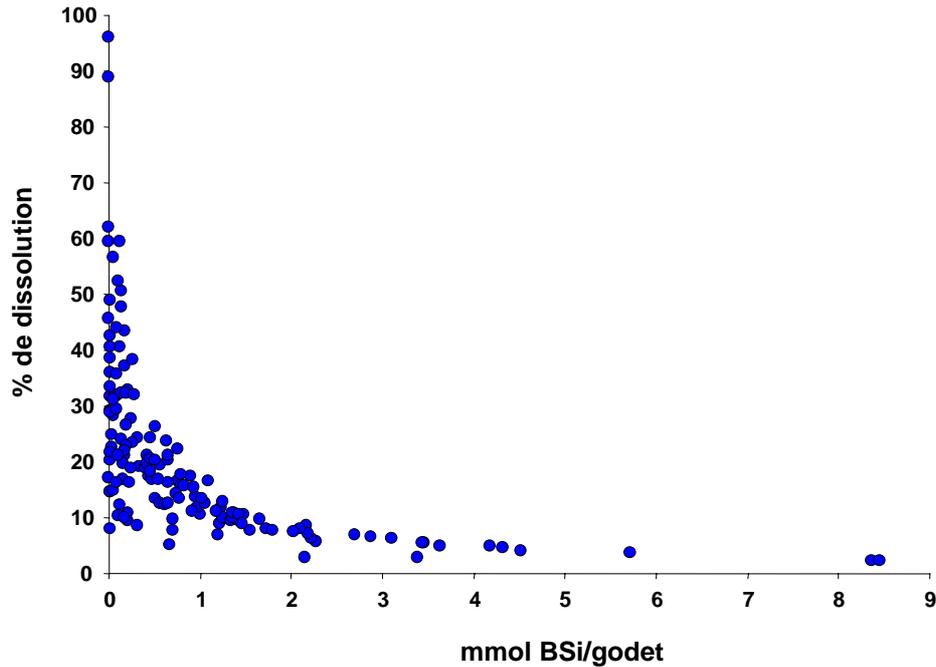


Figure IV.2: Pourcentage relatif de la silice dissoute par rapport à la silice particulaire dans chaque godet de piège.

Les pièges sont relevés en moyenne tous les deux mois et demi, mais en raison d'un mauvais fonctionnement des moteurs des plateaux de godets, certaines séries sont interrompues, notamment entre fin novembre et février, où la ligne de pièges n'a pu être mise à l'eau. La série continue la plus longue a été enregistrée entre février et novembre 2000 à 142 m. Le piège du fond enregistre les plus forts flux journaliers de BSi entre le 9 et le 21 avril, avec une valeur maximale de $2.8 \text{ mmol Si m}^{-2} \text{ j}^{-1}$ atteinte entre le 12 et le 18 avril. Cet épisode de sédimentation en masse des diatomées est enregistré avant la période d'accumulation maximum de BSi dans la couche de surface, située au début du mois de mai à partir des mesures réalisées dans la colonne d'eau (Figure 5 dans Leblanc et al., accepté). Un événement de forte intensité à l'échelle de la semaine peut cependant avoir eu lieu dans la colonne d'eau malgré l'échantillonnage resserré au mois d'avril. Cet épisode correspond à une période qui n'a pu être échantillonnée lors des sorties hebdomadaires, puisque la mission prévue le 14 avril a dû être écourtée en raison d'une mauvaise météo. Ce pic d'exportation n'est pas observée dans le piège de surface, où les flux les plus importants sont observés au cours du mois de février ($1.1 \text{ mmol Si m}^{-2} \text{ j}^{-1}$), indiquant la présence de phytoplancton siliceux dans la colonne d'eau bien avant le mois d'avril.

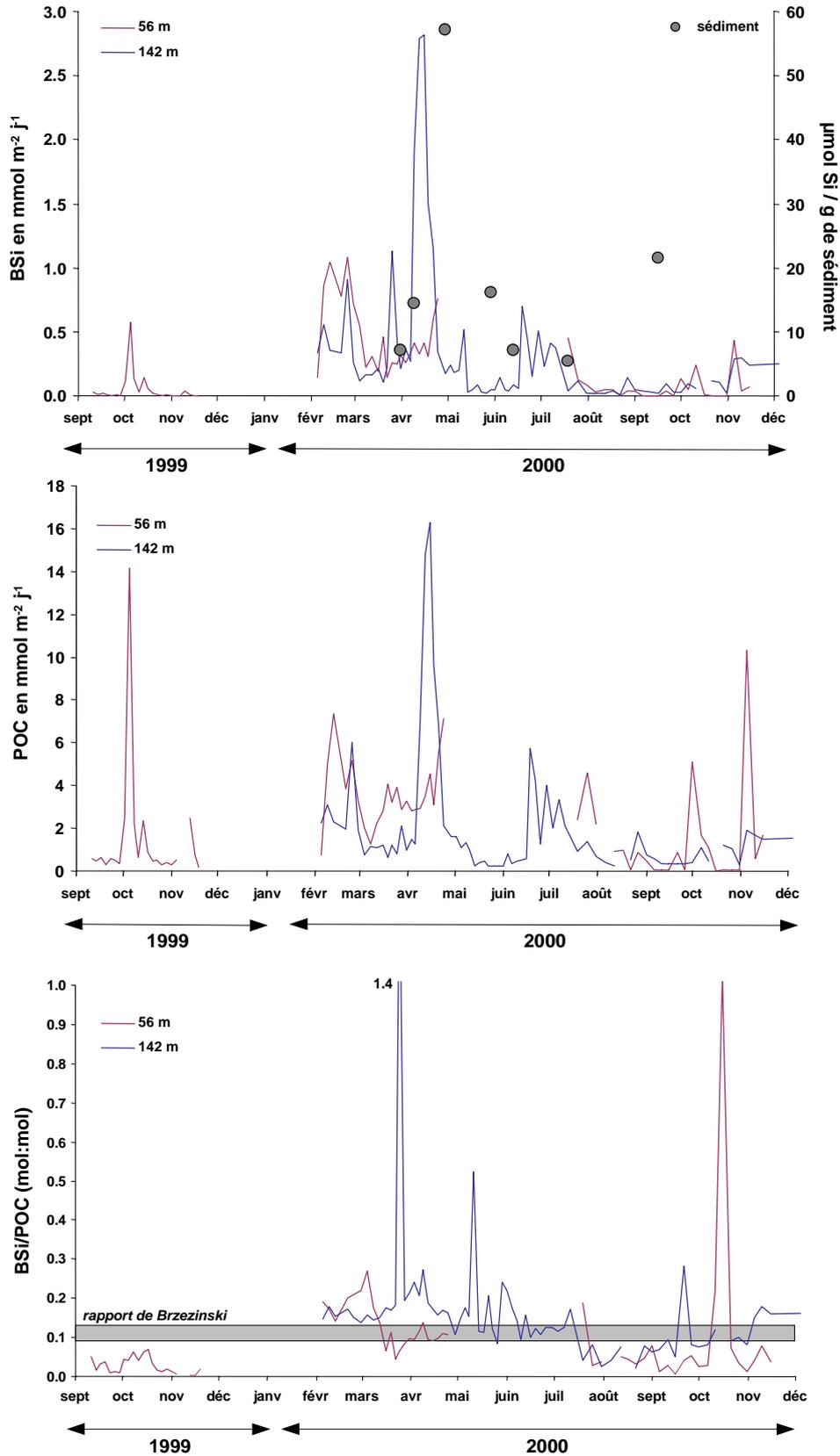


Figure IV.3: a. Flux de BSi en $\text{mmol Si m}^{-2} \text{ j}^{-1}$ dans les pièges à sédiments à 56 et 142 m de profondeur et teneur en BSi des sédiments de surface (tranche 0-0.5 cm) en $\mu\text{mol Si/mg}$ de sédiment lyophilisé. b. Flux de POC (en $\text{mmol C m}^{-2} \text{ j}^{-1}$) à 56 et 142 m. c. Rapports élémentaires des flux d'exportation BSi/POC (mol:mol) comparés au rapport de Brzezinski (0.09-0.13).

On retrouve ce pic précoce de flux de BSi dans le piège profond fin février ainsi qu'un second pic fin mars, indiquant que le pas de temps des missions en début d'année n'a pas permis d'échantillonner la première période d'accumulation de biomasse. Une augmentation des flux d'exportation apparaît également en période estivale dans le piège profond, entre mi-juin et mi-juillet.

Les teneurs en BSi des sédiments de surface (premiers 0.5 cm), reportées sur la Figure IV.3.a, indiquent une forte saisonnalité des flux de Si, avec un maximum observé fin avril de $57.1 \mu\text{mol Si mg}^{-1}$ de sédiment lyophilisé, une semaine après l'épisode important de sédimentation observé dans le piège profond. Ce décalage temporel est probablement moins important, puisque 20 m seulement séparent le piège profond du sédiment, et est attribué au pas d'échantillonnage qui est en moyenne de 15 jours en période productive et qui ne peut prendre en compte les processus à courtes échelles de temps, inférieures à la semaine. Le flux de Si vers les sédiments est à cette période 10 fois plus élevé qu'au mois de juillet, où la teneur en BSi est de $5.4 \mu\text{mol mg}^{-1}$ de sédiment.

De manière générale les flux de BSi et de POC apparaissent bien corrélés avec des pics d'exportation concomitants, mais d'intensité différente (Figure IV.3.b). L'étude des rapports BSi/POC de la matière exportée confirme la dominance des diatomées en période printanière observée par ailleurs dans la colonne d'eau (Leblanc et al., accepté). Les rapports BSi/POC sont les plus proches du rapport de Brzezinski (0.09-0.13) en surface (56 m) pour la période de février à mai, avec des valeurs comprises entre 0.07 et 0.22. La période automnale, caractérisée par une forte oligotrophie, présente des rapports BSi/POC en nette diminution dans le piège de surface avec un rapport moyen de 0.04. Le fort rapport BSi/POC de 1.03 enregistré mi-octobre n'est pas attribué à une dominance soudaine des diatomées mais à de très faibles flux de POC, peu différents de zéro. Dans le piège du fond, les rapports BSi/POC s'avèrent plus élevés, avec des valeurs supérieures ou égales au rapport de Brzezinski durant la période allant de février à juillet. Au cours de l'épisode de sédimentation importante des diatomées début avril, le rapport BSi/POC varie entre 0.16 et 0.19, indiquant un recyclage légèrement plus rapide du C. Le rapport le plus fort (BSi/POC=1.4) est enregistré fin mars, parallèlement à un pic précoce d'exportation de BSi. Un second maximum (BSi/POC=0.52) est observé début mai, précédant une diminution des rapports BSi/POC jusqu'en septembre, où on note l'apparition d'un troisième pic, dû à un flux de POC extrêmement faible.

Les flux de BSi et de POC se montrent extrêmement bien corrélés dans le piège profond ($r^2=0.90$), tandis que cette corrélation se dégrade dans le piège de surface ($r^2=0.51$) (Figure IV.4). La plus faible relation entre le flux de BSi et le flux de POC à 56 m peut s'expliquer par la présence de groupes phytoplanctoniques non siliceux de petite taille (nano- et picoplancton) présents en surface, mais qui tendent à être reminéralisés dans la couche euphotique, n'atteignent donc pas le piège profond.

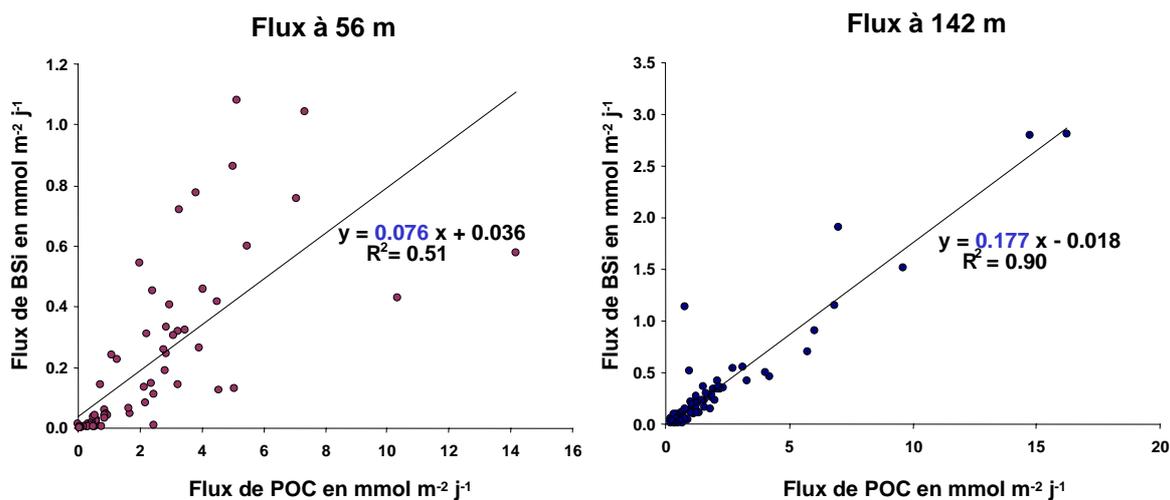


Figure IV.4: Corrélation entre les flux de BSi et les flux de POC sur l'ensemble des échantillons à 56 et 142 m de profondeur.

Le flux à 142 m est à l'inverse constitué d'espèces microphytoplanctoniques, à vitesse de chute plus rapide. Les diatomées, alourdies par leur frustule et capables de sédimenter en masse en période de carence nutritionnelle (Smetacek, 1985; Rey et Skjodal, 1987), constituent l'essentiel du flux de matière organique vers le fond au site SOFi, comme l'indique le taux de corrélation de 0.90. Le coefficient de la pente de la régression donne le rapport BSi/POC moyen pour l'ensemble des données disponibles dans les deux pièges. A 56 m, le rapport BSi/POC est logiquement plus faible qu'à 142 m, avec une valeur moyenne de 0.08, légèrement inférieure au rapport de Brzezinski (0.09-0.13), indiquant une tendance à la dominance des diatomées sur une moyenne annuelle. Les comptages phytoplanctoniques réalisés dans la colonne d'eau confirment cette dominance, avec une contribution relative du phytoplancton siliceux au maximum de Chl *a* de 57 % sur l'année. Dans le piège du fond, ce rapport moyen augmente (0.18) et devient supérieur au rapport de Brzezinski, en accord avec le concept de «la pompe à silicates» qui prédit un découplage Si/C avec un recyclage plus rapide du C par rapport au silicium.

Une comparaison des rapports Si/C avec ceux obtenus à d'autres sites d'observation (détaillés dans Ragueneau et al., 2002a) place le site SOFi au niveau de la moyenne calculée pour le Pacifique équatorial en ce qui concerne les rapports de production ($\Sigma\text{Si}/\Sigma\text{C} = 0.14 \text{ mol Si m}^{-2} \text{ an}^{-1} / 4.5 \text{ mol C m}^{-2} \text{ an}^{-1} = 0.03$) mais au-dessus des valeurs observées aux sites BATS et PAP (Figure IV.5). Les rapports Si/C des flux d'exportation sont similaires à ceux observés aux sites atlantiques et pacifiques (BATS, PAP), mais inférieurs aux rapports Si/C calculés pour les zones frontales ou la zone de l'océan ouvert de l'Océan Austral.

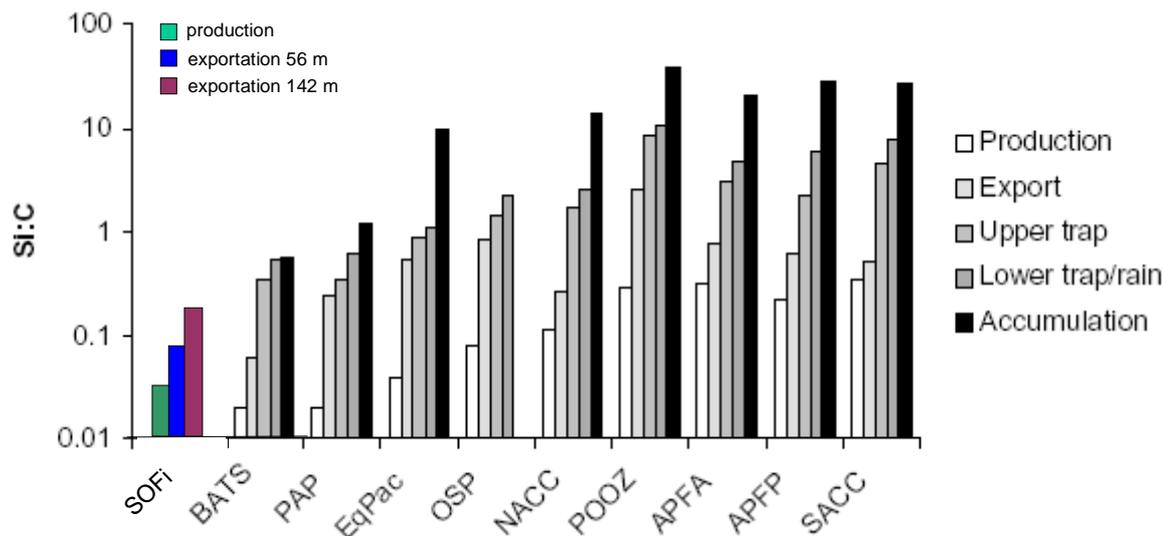
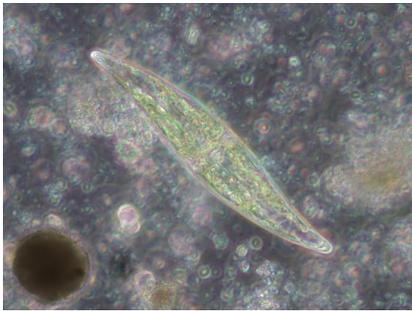


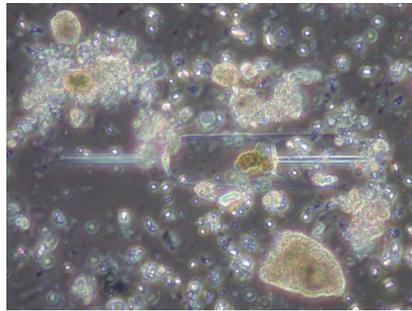
Figure IV.5: Comparaison des rapports Si/C de production et d'exportation entre le site SOFi et différentes régions océaniques (BATS: Atlantique oligotrophe; PAP (Porcupine Abyssal Plain): Atlantique nord-est; EqPac: Pacifique équatorial; OSP (Ocean Station PAPA): Pacifique nord; NACC (Northern Atlantic Circumpolar Current): O.A; POOZ (Permanently Open Ocean Zone): O.A; APFA (Atlantic Sector of the Antarctic Polar Front): O.A; APFP (Antarctic Polar Front Region): O.A; SACC (Southern Atlantic Circumpolar Current): O.A. Schéma adapté de Ragueneau et al., 2002a.

Un examen de l'échantillon de piège correspondant à la valeur maximale de flux de BSi à 142 m (godet du 15 au 18 avril) montre la présence de diatomées de grande taille comme *Dytilum brightwelli* (500 μm), *Thalassionema sp.* (500 μm), *Pleurosigma sp.* (500 μm), *Biddulphia mobiliensis* (100 μm), plusieurs espèces de *Pseudonitzschia sp.*, apparaissant fortement silicifiées, ainsi que de nombreux fragments de *Coscinodiscus sp.* (>100 μm) et de squelettes de *Dictyocha fibula* (60 μm) (Planche V). Les diatomées les plus abondantes répertoriées au niveau du maximum de Chl a, à savoir *Chaetoceros curvisetum* et *Pseudonitzschia closterium* (<20 μm) ne sont pas retrouvées dans le piège profond, suggérant des vitesses de sédimentation moins élevées et des processus de reminéralisation plus rapides dans la couche euphotique. L'échantillon de piège correspondant au pic d'exportation de BSi à 56 m révèle la présence d'un assemblage de diatomées sensiblement différent de celui observé dans le piège profond, où l'espèce dominante était *D. brightwelli*. Le genre *Chaetoceros* apparaît en plus grande abondance dans le piège de surface, représentée entre autres par *Chaetoceros curvisetum* qui semble dominer le flux de biomasse siliceuse (Planche V). Un grand nombre de diatomées centriques comme *Bacteriastrum sp.* et *Coscinodiscus sp.* sont également répertoriées, en plus des diatomées déjà observées dans le piège du fond (*D. brightwelli*, *B. mobiliensis*, *Pseudonitzschia sp.*).

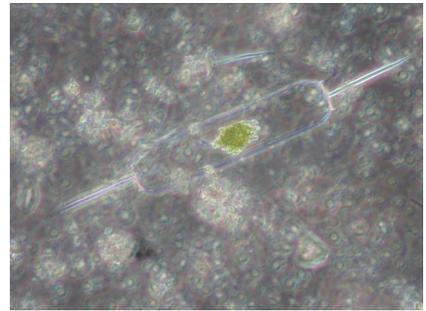
142 m - flux maximum de BSi le 15/04



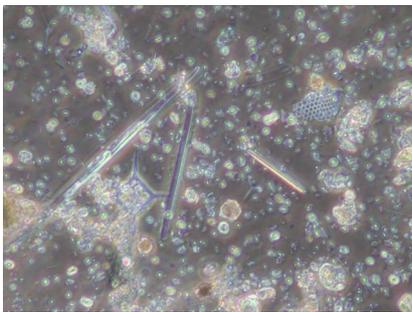
Pleurosigma sp.



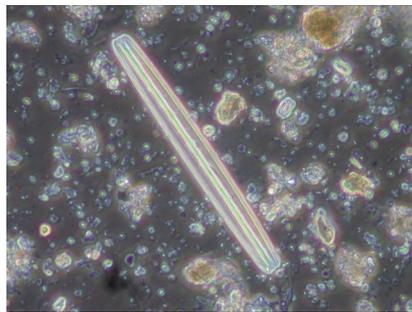
Ditylum brightwelli



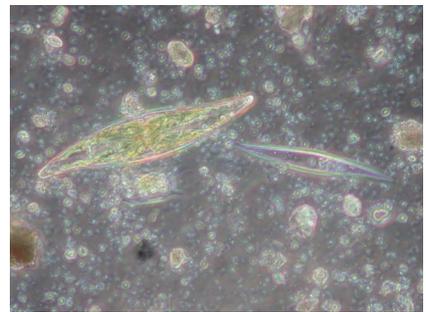
Ditylum brightwelli



Pseudonitzschia sp., Dictyocha fibula, Coscinodiscus sp.

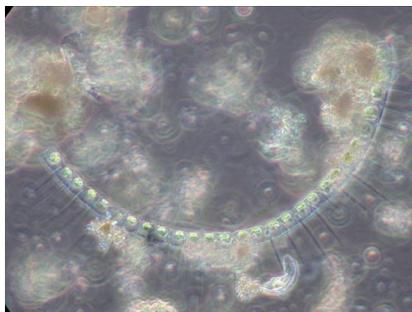


Thalassionema sp. (?)

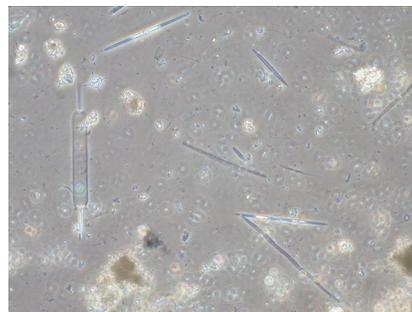


Pleurosigma sp., Biddulphia mobiliensis

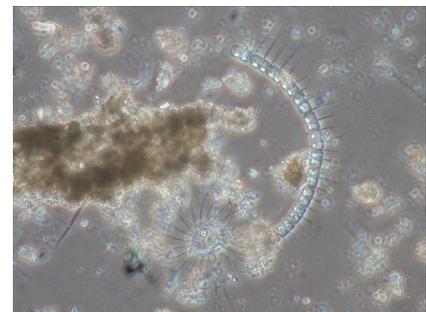
56 m - flux maximum de BSi le 25/05



Chaetoceros curvisetum



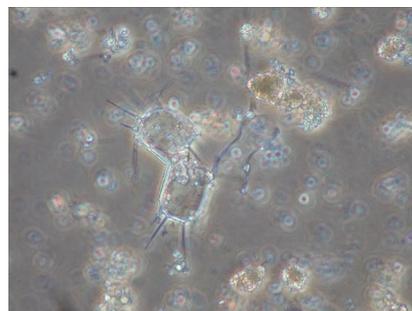
Ditylum brightwelli, Pseudonitzschia sp.



Chaetoceros curvisetum, Bacteriastrum sp.



Chaetoceros decipiens, Coscinodiscus sp., Rhizosolenia alata



Biddulphia mobiliensis



Coscinodiscus sp.

Planche V: Espèces dominant les flux de silice biogénique dans les pièges à sédiment au site SOFi lors des pics d'exportation enregistrés à 142 m le 15/04/00 et à 56 m le 25/02/00.

IV.1.4. Bilans annuels de production et d'exportation.

Un fort signal saisonnier est observé au mois d'avril, avec un quasi épuisement en acide orthosilicique sur l'ensemble de la colonne d'eau (Figure 4 dans Leblanc et al., accepté), correspondant au pic de sédimentation observé à 142 m. La rapide diminution des concentrations en acide orthosilicique semble ainsi être à l'origine de la sédimentation en masse des diatomées. Entre le 8 avril (SOFI 3-00) et le 30 avril (SOFI 5-00), le stock intégré de Si(OH)_4 diminue de $240.5 \text{ mmol Si m}^{-2}$, équivalent à une consommation de $10.9 \text{ mmol m}^{-2} \text{ j}^{-1}$ (sur une période de 22 j). Le calcul du bilan de production et d'exportation au cours de cette période (entre le 08 et le 30 avril), ne suffit pas à expliquer l'épuisement du stock d'acide orthosilicique. Le bilan de production intégré, calculé à partir de la moyenne des taux entre les deux missions (SOFI 3-00 et SOFI 5-00), est estimé à $9.6 \text{ mmol Si m}^{-2}$, correspondant à une production moyenne journalière de $0.43 \text{ mmol Si m}^{-2} \text{ j}^{-1}$. Le flux total exporté dans les deux pièges à sédiment au cours de la même période équivaut à $94 \text{ mmol Si m}^{-2}$, soit $4.3 \text{ mmol Si m}^{-2} \text{ j}^{-1}$. Ainsi, le bilan total de silice biogénique produite et exportée est de $103.6 \text{ mmol m}^{-2}$ et ne représente que 43 % de la quantité d'acide orthosilicique consommée. Ceci suggère que les taux de production de Si ont pu être sous-estimés (probablement en raison d'un épisode productif non échantillonné à la mi-avril), ou que l'efficacité de collecte des pièges est inférieure à 100 %, ces deux hypothèses n'étant par ailleurs pas mutuellement exclusives.

Le bilan annuel des flux de Si est estimé à partir des données du piège profond, car il présente la série continue la plus longue. Le piège supérieur, immergé à 56 m seulement, ne peut prendre en compte la totalité des processus de sédimentation de la biomasse, distribuée sur une plus grande profondeur. Les données de flux manquantes pour les deux périodes hivernales du 01/01/00 au 05/02/00 et du 15/11/00 au 31/12/00 ont été extrapolées au flux moyen mesuré pour la période du 1^{er} septembre au 15 novembre 2000, pendant laquelle l'exportation est faible et homogène. Le flux annuel de BSi est estimé à $89.9 \text{ mmol Si m}^{-2} \text{ an}^{-1}$, soit une moyenne journalière de $0.25 \text{ mmol m}^{-2} \text{ j}^{-1}$.

Les flux verticaux de silice biogénique les plus élevés sont observés avant la stratification thermique printanière, avec 38 % du flux annuel au cours du mois d'avril, mais un premier épisode de sédimentation de BSi a lieu en période hivernale, avec près de 15 % du flux annuel en février.

La production exportée à 142 m représente ainsi 64 % de la production annuelle de Si, ($0.14 \text{ mol m}^{-2} \text{ an}^{-1}$). La différence de 36 % doit être attribuée à la somme des processus de reminéralisation dans la couche de surface et d'advection latérale. L'exportation annuelle de POC, calculée de la même façon que le flux de silice biogénique, est estimée à $154.9 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ an}^{-1}$ et ne représente en revanche que 3.4 % de la production primaire annuelle ($4.5 \text{ mol C m}^{-2} \text{ an}^{-1}$), confirmant le découplage du Si et du C le long de la colonne d'eau. Ce pourcentage reste proche de la valeur de 6 % donné par Diaz (2000) pour l'année 1997-1998 au site SOFi.

Une comparaison avec les données de la littérature pour les marges continentales indiquent que le flux annuel d'export à SOFi est inférieur aux deux études déjà réalisées en Méditerranée (Tableau IV.1). Le flux d'exportation de BSi au site SOFi pour l'année 1999-2000 est inférieur d'un

facteur 3 à 4 aux flux mesurés dans le Golfe du Lion en 1988-1989 ainsi que dans le bassin Adriatique. Les flux de BSi observés en Mer Ionienne, caractérisée par une forte oligotrophie, sont en revanche deux fois inférieurs pour la même profondeur. Les flux verticaux d'opale mesurés en Atlantique Nord sont également inférieurs, mais ont été observés en milieu océanique ouvert. Le bassin de Santa Barbara présente les plus forts flux d'exportation jamais documentés avec des valeurs situées deux ordres de magnitude au-dessus des flux de BSi au site SOFi.

Tableau IV.1: Comparaison des flux d'exportation de Si au niveau des marges continentales (en $\text{mmol Si m}^{-2} \text{an}^{-1}$).

Site d'étude	Flux de BSi ($\text{mmol Si m}^{-2} \text{an}^{-1}$)	Profondeur (m)	Références
Méditerranée			
Mer Ionienne	46 ; 27	150 ; 2250	<i>Boldrin et al., 2002</i>
Bassin Adriatique	302 ; 420	150 ; 1050	<i>Boldrin et al., 2002</i>
Bassin Adriatique	211 ; 327	500 ; 1000	<i>Miserocchi et al., 1999</i>
Golfe du Lion	213 ; 331	80 ; 200	<i>Monaco et al., 1999</i>
Golfe du Lion	89.9	142	<i>Cette étude</i>
Atlantique Nord			
Station PAP (Porcupine Abyssal Plain)	43	3000	<i>Ragueneau et al., 2001</i>
Plateau continental (Programme OMEX)	0.02-0.21	600	<i>Antia et al., 2001</i>
Pacifique			
Bassin de Santa Barbara	1570 -2009	470	<i>Shipe et Brzezinski, 2001, Thunell, 1998</i>

IV.5. Synthèse

Les résultats acquis au cours des campagnes SOFi en 1999-2000, contribuent à améliorer la compréhension du cycle du silicium, par ailleurs très peu documenté en Méditerranée. Le suivi mensuel d'un site fixe localisé dans le Golfe du Lion, a permis de mettre en lumière quelques points originaux concernant le silicium, longtemps considéré comme non-limitant pour la croissance des diatomées en Méditerranée.

1. Les résultats obtenus a SOFi ont mis en évidence le rôle important du silicium en tant que facteur de contrôle de la composition spécifique de l'assemblage phytoplanctonique. Les diatomées semblent en effet limitées par la disponibilité en acide orthosilicique, avec des concentrations en avril proches du seuil de détection ($<0.2 \mu\text{M}$) sur l'ensemble de la colonne d'eau (0-150 m) induisant des rapports Si/N et Si/P en défaveur du silicium. L'épuisement de la colonne d'eau en silicium dissous pourrait ainsi être à l'origine de l'épisode de sédimentation en masse des diatomées mi-avril, enregistré par les pièges. Les valeurs de K_S mesurées en période estivale sont relativement élevées et indiquent que des concentrations ambiantes en acide orthosilicique de $1 \mu\text{M}$ sont déjà susceptibles de limiter les vitesses spécifiques d'absorption à 30 % de leur maximum potentiel.

2. Les flux précoces de sédimentation d'opale et l'importance de la consommation biologique d'acide orthosilicique suggèrent des taux de production de Si supérieurs aux taux effectivement mesurés et une probable sous-estimation du bilan annuel de production.

3. Un épisode d'incursion d'eaux de faible salinité au mois de juillet a permis de mettre en évidence que les eaux du Rhône peuvent ponctuellement marquer leur influence jusqu'au site SOFi et induire une importante variabilité à courte échelle de temps des bilans annuels de biomasse et de production, de la même façon que les processus hydrodynamiques complexes (coups de vent, variabilité du Courant Nord-Méditerranéen...) qui ont cours dans le Golfe du Lion.

4. Les diatomées représentent en moyenne 57 % de l'assemblage microphytoplanctonique au maximum de Chl a et leur contribution à la production primaire est estimée à une fourchette de 24 à 36 %, mais pourrait s'avérer supérieure si les bilans de production de Si sont effectivement sous-estimés. Les flux de production de Si sont par ailleurs similaires à ceux déjà observés dans d'autres zones oligotrophes du Pacifique nord et équatorial ou de l'Atlantique.

5. En terme d'export, les flux verticaux de Si représentent 64 % de la production de surface alors que seulement 3.5 % de la production primaire de surface est exportée sous forme de POC. La «pompe à silicates» semble donc bien fonctionner au site SOFi, entraînant un rapide export de Si vers le sédiment tandis que la fraction la plus importante du C organique est reminéralisé dans la couche de surface. La forte corrélation des flux de BSi et de POC dans le piège profond montre par ailleurs que l'export de C vers le sédiment est en quasi totalité relié à la sédimentation des diatomées, d'où l'importance de la compréhension des facteurs de contrôle de leur croissance dans la couche euphotique.

IV.2. LA CAMPAGNE ALMOFRONT II

La description du cycle du silicium dans la zone du front d'Almeria-Oran en mer d'Alboran, à l'entrée de la Méditerranée, est abordée dans ce sous-chapitre sous la forme d'une publication, en préparation pour *Geophysical Research Letters*.

RESUME:

Une étude des propriétés biogéochimiques du Front Almeria-Oran a été conduite en Décembre 1997-Janvier 1998. Le fort gradient de salinité créé entre les eaux Atlantiques et Méditerranéennes en mer d'Alboran permet de différencier plusieurs sous-systèmes: les eaux méditerranéennes, la zone frontale proprement dite, et la gyre anticyclonique d'eaux atlantiques. La dynamique frontale entraîne une nette augmentation des stocks et des flux de production de Si et de C, tandis que les eaux méditerranéennes, fortement appauvries en sels nutritifs, sont caractérisées par une oligotrophie marquée dans la couche de surface. La distribution de la matière particulaire est contrôlée par le downwelling des isopycnes qui affleurent à la surface au niveau de la limite méditerranéenne du front et s'enfoncent progressivement vers le bord atlantique du jet. Un découplage des maximums de biomasses et de production apparaît entre la zone frontale, où la matière est produite, et la gyre anticyclonique, où la matière est accumulée et exportée. Les flux d'exportation à 300 m sont faibles en zone frontale (1-2 % de la production de Si et de C) malgré une biomasse zooplanctonique élevée, suggérant que la limite supérieure de l'accumulation de la biomasse est fixée par les flux advectifs latéraux plutôt que par la pression de broutage. Les sous-systèmes adjacents (gyre anticyclonique et eaux méditerranéennes) apparaissent exporter plus efficacement la Si particulaire que la zone frontale. La système frontal Almeria-Oran semble également permettre un découplage plus rapide du Si et du C dans la couche de surface par rapport à d'autres systèmes de l'océan ouvert. Le bilan de production de Si du système frontal pour la période hivernale est estimé à $0.83 \text{ mmol Si m}^{-2} \text{ j}^{-1}$, plus proche des valeurs observées dans les gyres oligotrophes océaniques que dans d'autres systèmes frontaux.

ABSTRACT	171
1. INTRODUCTION	172
2. MATERIAL AND METHODS.....	173
2.1. Study area and sampling strategy	173
2.2. Sample treatment and analysis	174
<i>Bulk parameters</i>	174
<i>Silicon uptake rates and primary carbon production</i>	174
3. RESULTS	175
3.1. Hydrological and nutrients status.....	175
3.2. Cross-jet distribution of particulate matter parameters.....	178
3.3. Export fluxes of particulate Si, C and N	182
4. DISCUSSION	184
4.1. Comparison of spring (Almofront I) and winter (Almofront II) situations.....	184
4.2. Cross-frontal exchange of particulate matter.....	184
4.3. Qualitative analysis of suspended particulate material and sediment trap material.....	185
<i>The Mediterranean waters</i>	185
<i>The frontal zone</i>	186
<i>The anticyclonic gyre (AG)</i>	187
4.4. Biomass and production limitation processes	187
<i>The Mediterranean waters</i>	187
<i>The frontal zone</i>	188
<i>The anticyclonic gyre (AG)</i>	188
4.5. Si and C uncoupling.....	188
4.6. Silicon budget for the A-O Frontal system	190
5. CONCLUSION	191
ACKNOWLEDGMENTS	192
REFERENCES	193

Siliceous phytoplankton production and export related to trans-frontal dynamics of the Almeria-Oran frontal system (Western Mediterranean Sea) during winter.

K. Leblanc⁽¹⁾, B. Quéguiner⁽¹⁾, L. Prieur⁽²⁾, H. Claustre⁽²⁾, K. Oubelkheir⁽²⁾, F. Bruyant⁽²⁾

04/09/02

Journal of Geophysical Research

En préparation

⁽¹⁾ Laboratoire d'Océanographie et de Biogéochimie, UMR 6535 - CNRS, Campus de Luminy, Case 901, F-13288 Marseille Cedex 09, France.

⁽²⁾ Laboratoire d'Océanographie de Villefranche, CNRS-INSU et Université Pierre et Marie-Curie, B.P. 28, F-06238 Villefranche-sur-mer, France.

Corresponding author : leblanc@com.univ-mrs.fr

ABSTRACT

A study of the biogeochemical properties of the Almeria-Oran front was carried out in December 1997-January 1998. The location of a strong salinity gradient between Atlantic and Mediterranean waters in the Alboran Sea allowed the differentiation of several sub-systems: the Mediterranean waters, the frontal zone and the anticyclonic gyre. Si and C biomass and production were clearly enhanced by the frontal dynamics on the Atlantic side of the jet while Mediterranean waters, which encountered severe nutrient depletion in the mixed layer, exhibited a typical oligotrophic regime. The distribution of particulate matter was controlled by a cross-frontal downwelling along the isopycnal slopes which shoaled to the surface on the dense Mediterranean side and deepened towards the Atlantic side of the jet. A strong decoupling of production and biomass maximums occurred between the frontal limit, where particulate matter was produced, and the gyre, where it was accumulated. Export fluxes at 300 m were low at the frontal limit, representing 1-2 % of surface Si and C production, and it is hypothesized that advective fluxes rather than grazing were the main factor limiting the accumulation of biomass. The adjacent systems, namely the associated anticyclonic gyre and the Mediterranean waters, were exporting Si to depth more efficiently than the frontal zone. The Si and C decoupling with depth appeared higher in the Almeria-Oran frontal system than in other open-ocean zones. The integrated Si production at the Almeria-Oran Front was $0.83 \text{ mmol Si m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, which was closest to the production rates of mid-ocean oligotrophic gyres than of other frontal systems, and may be explained by the sampling period, which occurred in the winter season.

Keywords: Almeria-Oran front, Mediterranean Sea, Si cycle, diatoms, biogenic silica, Si uptake rates.

Index terms:

- 4223 Descriptive and regional oceanography
- 4243 Marginal and semi-enclosed seas
- 4279 Upwelling and convergence
- 4806 Carbon cycling
- 4845 Nutrients and nutrient cycling

1. INTRODUCTION

The status of frontal zones as enhanced sites of primary production has been well documented in previous studies [Pingree *et al.*, 1975; Simpson *et al.*, 1982; Boucher *et al.*, 1987; Traganza *et al.*, 1987; Franks, 1992; Claustre *et al.*, 1994a]. The confrontation of two impoverished water bodies, characterized by strong differences in salinity values or heat content, may generate hydrodynamic instabilities creating secondary ageostrophic vertical and horizontal movements [Kerr, 1986; Bower and Rossby, 1989; Arnone *et al.*, 1990; Dewey *et al.*, 1991; Tintoré *et al.*, 1991]. As a consequence, nutrients are upwelled in a relatively narrow region, inducing the fertilization of open-ocean frontal systems and allowing high accumulation of biomass as stated in the “ergocline theory” [Legendre and Le Fèvre, 1989]. The areal coverage of frontal zones is relatively narrow on a global scale, but it has been demonstrated through several studies that their impact in regional production budgets may be of importance [Boucher *et al.*, 1987; Lohrenz *et al.*, 1988a; Sournia *et al.*, 1990; Franks, 1992; Claustre *et al.*, 1994a].

The existence of the Almeria-Oran Front (A-O Front), located in the eastern part of the Alboran Sea at the entrance of the Mediterranean Sea, was first evidenced in 1985-1987 by the international Western Mediterranean Circulation Experiment [La Violette, 1988, 1989; Tintoré *et al.*, 1988; Arnone *et al.*, 1990; Heburn and La Violette, 1990; Beckers and Nihoul, 1992]. A strong salinity gradient stretches out between Almeria (Spain) and Oran (Algeria) when the cold and fresh inflowing Atlantic jet meets the warmer and more saline Mediterranean waters, inducing a quasi-permanent geostrophic frontal structure, clearly visible on sea surface thermal and color satellite images [Arnone and La Violette, 1984, 1986; Wiesenburg and Arnone, 1986; Arnone and Wiesenburg, 1988; Lohrenz *et al.*, 1988b; Morel and André, 1991; Ruiz *et al.*, 2001]. The inflowing jet generates the formation of two anticyclonic gyres, the Eastern and the Western Alboran gyres (EAG and WAG, Figure 1) [Arnone *et al.*, 1990; Folkard *et al.*, 1994; Tintoré *et al.*, 1988] and is then either re-entrained into the Alboran gyres or participates to the main flow of the Algerian Current (AC) along the North-African coast [Arnone *et al.*, 1990]. The WAG is a quasi-permanent feature and has been seen to collapse only on rare occasions (about one week per year), while the EAG is a much more dynamic structure and has been known to break down for longer time periods [Cheney and Doblar, 1982; Perkins *et al.*, 1987; Heburn and La Violette, 1990]. The A-O Front location, determined by the position of the eastern branch of the EAG, is thus subject to strong temporal and spatial variability [Prieur and Sournia, 1994] and has been observed in its southernmost position along the 1000 m isobath close to the Algerian coast [Salat *et al.*, 1990; Prieur and Sournia, 1994] and up to 38 °N in its northernmost position [Heburn and La Violette, 1990].

Both satellite derived informations [Arnone and La Violette, 1984, 1986; Wiesenburg and Arnone, 1986; Arnone and Wiesenburg, 1988; Lohrenz *et al.*, 1988b; Morel and André, 1991] and *in situ* measurements [Lohrenz *et al.*, 1988a; La Violette, 1989; Gould and Wiesenburg, 1990; Prieur and Sournia, 1994; Claustre *et al.*, 1994a; Fiala *et al.*, 1994; Videau *et al.*, 1994; Fielding *et al.*, 2001; Ruiz *et al.*, 2001] have evidenced anomalously high chlorophyll concentrations associated to the A-O Front. Extreme Chl *a* concentrations of 23 µg L⁻¹ in a band of narrow width (6 m) have been measured at 54 m depth in the A-O Front in November [Gould and Wiesenburg, 1990]. This amount of Chl *a* is typical

of highly productive coastal environments, such as the coast of Peru and West Africa and is unusual for open-ocean systems, as was the monospecific nature of this bloom event. Indeed up to 98 % of the biomass was represented by the colonial centric diatom *Thalassiosira partheneia* with a cell abundance of 1.10^7 cells L^{-1} . Several species of the genus *Thalassiosira*, a colonial diatom well-adapted to low light, have been observed to bloom in other systems, such as upwellings, warm-core rings or the Antarctic edge, all having in common high turbulence and high nutrient availability [Gould and Wiesenburg, 1990]. Other studies have also evidenced the dominance of diatoms in the A-O Frontal region [Fiala et al., 1994; Claustre et al., 1994a, 1994b; Videau et al., 1994; Peinert and Miquel, 1994; Ruiz et al., 2001] confirming the opportunistic nature and the preferential growth of diatom populations in highly turbulent and nutrient rich areas.

Based on the first available studies of this frontal structure in 1989, the FRONTAL group, part of JGOFS France, decided to undertake a case study of a frontal system in the A-O Front region in order to describe and quantify the secondary circulation pattern and to assess its potential enhancement effect on biological parameters [Prieur and Sournia, 1994]. The first cruise, Almofront I, was carried out during spring (April-May 1991), while the second campaign, Almofront II, was undertaken in winter (December 1997-January 1998). The present article deals with the results of Almofront II and focuses on the coupled silicon and carbon cycles in the frontal system as compared to adjacent waters. As evidenced from the literature, diatoms are a major component of the phytoplankton assemblages in frontal systems and are thus one of the key genera controlling primary production and organic matter export flux to depth. The objectives of this paper are 1. to investigate the cross-frontal exchanges of particulate matter and the interactions between the anticyclonic gyre and the Atlantic jet, 2. to compare the winter situation with the spring one (Almofront I), 3. to determine the factors that control diatom development in the frontal system, 4. to quantify Si and C production and export budgets for the A-O frontal zone and in adjacent waters.

2. MATERIAL AND METHODS

2.1. Study area and sampling strategy

Seawater samples were collected across the Almeria-Oran Front (Figure 1) in the eastern Alboran Sea (0-3°W ; 35-36°N) during the leg 2 of the Almofront II cruise, carried out between 22 December 1997 and 16 January 1998 on board R/V *L'Atalante*. The first leg, undertaken between 29 November and 21 December 1997, was devoted to a high frequency sampling of the hydrological and biogeochemical characteristics of the frontal system. The hydrological features thus defined, 8 sites were chosen across the A-O Front, the associated anticyclonic gyre (AG) and adjacent Mediterranean waters and visited for 36 h for biogeochemical process studies (Figure 1). A floating mooring, equipped with two PPS 5/2 sediment traps (at 100 m and 300 m depth), was deployed at each site and allowed to drift during the 36 h sampling period. In the course of the 36 h, several CTD-casts allowed to verify that the sampling occurred in the same water mass. Seawater was collected at discrete depths on a 0-200 m layer with 12 L Niskin® bottles mounted on a Seabird® SBE 911+ CTD rosette sampler equipped with a Chelsea® Fluorimeter.

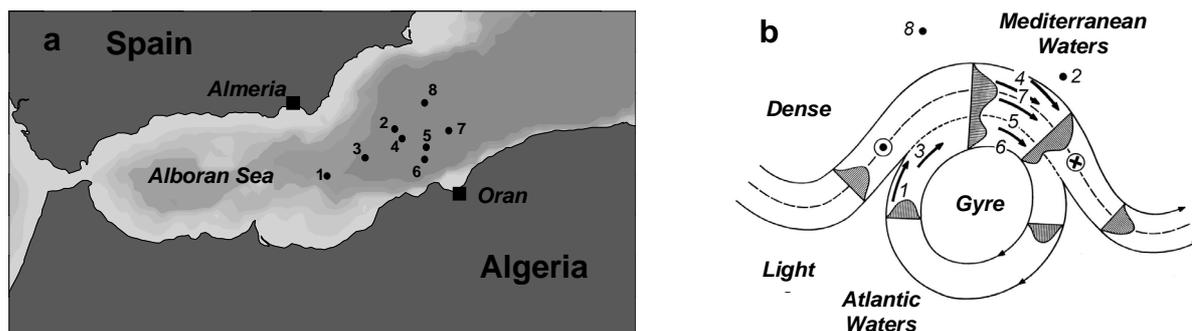


Figure 1: (a) Study area in the Alboran Sea and localization of the 8 study sites. (b) Schematic structure of the frontal system and repositioning of the study sites according to the hydrological feature. Shaded areas are proportional to the speed current.

2.2. Sample treatment and analysis

Bulk parameters

Nitrate (NO_3), phosphate (PO_4) and orthosilicic acid ($\text{Si}(\text{OH})_4$) were determined on a Technicon Autoanalyzer[®] following the protocol described by *Strickland and Parsons* [1972]. The detection limit was 20 nM for PO_4 and 50 nM for NO_3 and $\text{Si}(\text{OH})_4$ and the precision was 0.01 μM .

For particulate biogenic silica determinations, 1 L seawater was filtered onto 0.6 μm polycarbonate membranes (47 mm, Nucleopore[®]). For the sediment trap material, a fraction of each sample (1/8) was filtered onto 0.6 μm polycarbonate membranes and treated as water column samples. Biogenic silica (BSi) was measured using the hot NaOH digestion technique during 45 mn according to *Nelson et al.* [1989]. The precision of the method was 0.008 $\mu\text{mol L}^{-1}$ and the detection limit was 0.010 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

Seawater samples (2.8 L) were filtered onto Whatman[®] GF/F membranes for pigment determination and filters were preserved in liquid nitrogen. Total Chl *a* and fucoxanthin concentrations were determined by HPLC using the protocol described in *Vidussi et al.* [1996]. Precision of the method averaged 5 % and the detection limit was 1-2 ng L^{-1} .

Seawater (2.8 L) were filtered onto precombusted GF/F membranes for particulate carbon determinations (PC) and samples were analyzed at the laboratory using a LECO[®] 900 carbon analyzer [*Claustre et al.*, 1999].

Silicon uptake rates and primary carbon production

Dawn-to-dawn Si uptake experiments were realized in simulated *in situ* conditions using on-deck incubation tanks cooled by running sea-surface water. 6 incubation depths were chosen and PAR (Photosynthetically Available Radiation) levels (corresponding respectively to 50, 25, 15, 8, 4 and 1 % of incoming surface light) were simulated using nickel screens. The depth of the euphotic layer (depth of the 1 % PAR level) was determined at each site using a SATLANTIC[®] in-water radiometer and estimated with an uncertainty of 1 to 2 m. 275 mL seawater, sampled before dawn, were spiked with 2500 Bq (0.068 μCi) of the radioactive isotope silicon-32 (^{32}Si), which specific activity was 42.2 $\text{kBq } \mu\text{g Si}^{-1}$. For all samples, Si addition did not exceed 1 % of the initial concentration. After incubation, samples were filtered on polycarbonate Nucleopore membrane (0.6 μm , 47 mm). Filters

were rinsed with filtered (0.2 μm) seawater, and placed in scintillation vials. The ^{32}Si uptake was measured in a Packard® 1600-TR scintillation counter by Cerenkov effect, following the method described by Tréguer *et al.* [1991] and Leynaert *et al.* [1993]. Precision of the method averages 10%. Si specific uptake rates V_{Si} (in d^{-1}) have been derived from B_{Si} ($\mu\text{mol L}^{-1}$) and absolute uptake rates (ρ_{Si} in $\mu\text{mol Si m}^{-2} \text{d}^{-1}$) measurements using the following equation: $V_{\text{Si}} = \rho_{\text{Si}} / B_{\text{Si}}$.

P vs I curves were used to determine the phytoplankton photosynthetic parameters of carbon fixation vs irradiance. Samples were inoculated with ^{14}C ($\text{NaH}^{14}\text{CO}_3$, 0.4 $\mu\text{Ci/mL}$) and exposed to different light levels in a radial photosynthetron [Babin *et al.*, 1994]. The maximum chlorophyll-specific carbon fixation rates P_{max}^B ($\text{mg C (mg Chl a)}^{-1} \text{h}^{-1}$) were estimated by fitting the expression proposed by Platt *et al.* [1980] to the raw data of carbon fixation vs irradiance. Primary carbon production was calculated according to the model proposed by Morel *et al.* [1996].

3. RESULTS

3.1. Hydrological and nutrients status.

CTD profiles of temperature, salinity, potential density anomaly and fluorescence displayed the various influence of Atlantic and Mediterranean waters, the latter being colder, saltier and poorer than the Atlantic ones (Figure 2). Three CTD casts are presented for each site. Some intra-site variability was apparent from the hydrological profiles. However, the inter-site variability was much higher than the intra-site variability of the physical parameters, allowing a clear distinction between each site according to the hydrological features. Sites located in the anticyclonic gyre and in the jet were representative of low density Modified Atlantic Waters (MAW) ($<27 \text{ kg m}^{-3}$). The highest horizontal velocities were associated with the lighter density-field, confirming that the core of the jet was located on the Atlantic side [Claustre *et al.*, 2000]. Mediterranean waters were more stratified, with a shallower mixed layer ($\approx 40 \text{ m}$), as estimated from the density profiles, as compared to Atlantic waters (60 to 100 m) (Table I).

Table I : Depths of the mixed layer (Z_m), the euphotic layer (Z_e) and the nutricline (Z_n).

	8 Mediterranean waters	2	7 Frontal limit	4 Core of the jet	5	6	3 Anticyclonic gyre	1
Z_m (m)	40	40	50	50	60	100	95	60
Z_e (m)	61	55	45	48	54	48	56	61
Z_n (m)	30	30	10	50	65	75	80	50

Sites 1, 3 and 6, which displayed the deepest mixed layer (60-100 m), were located in the anticyclonic gyre (AG), upstream for site 1 and 3 and downstream for site 6. Sites 4 and 5 were in the core of the jet, where the stream velocities were highest. Site 7 exhibited the steepest density gradient, showing a rapid transition from Atlantic to Mediterranean waters, and was considered as the frontal limit. Yet, this site appeared atypical, considering the higher inter-site variability of hydrological properties as compared to the other sites, which was attributed to a drift between day 1 and 2 from the

frontal limit towards the inner part of the jet. As all biogeochemical parameters were measured on the first day (except for Si production), we did not try to differentiate the results between site 7a and 7b, as has been done in other studies [Bruyant, 2002]. Sites 2 and 8 were typical of Mediterranean waters with the highest surface densities. The results obtained at the different sites are presented according to a Mediterranean-Atlantic gradient (Figure 2), based on the density of surface waters, in the following order: 8, 2 (Mediterranean waters), 7 (frontal limit), 4, 5 (core of the jet), 6, 3, 1 (Anticyclonic Gyre: AG).

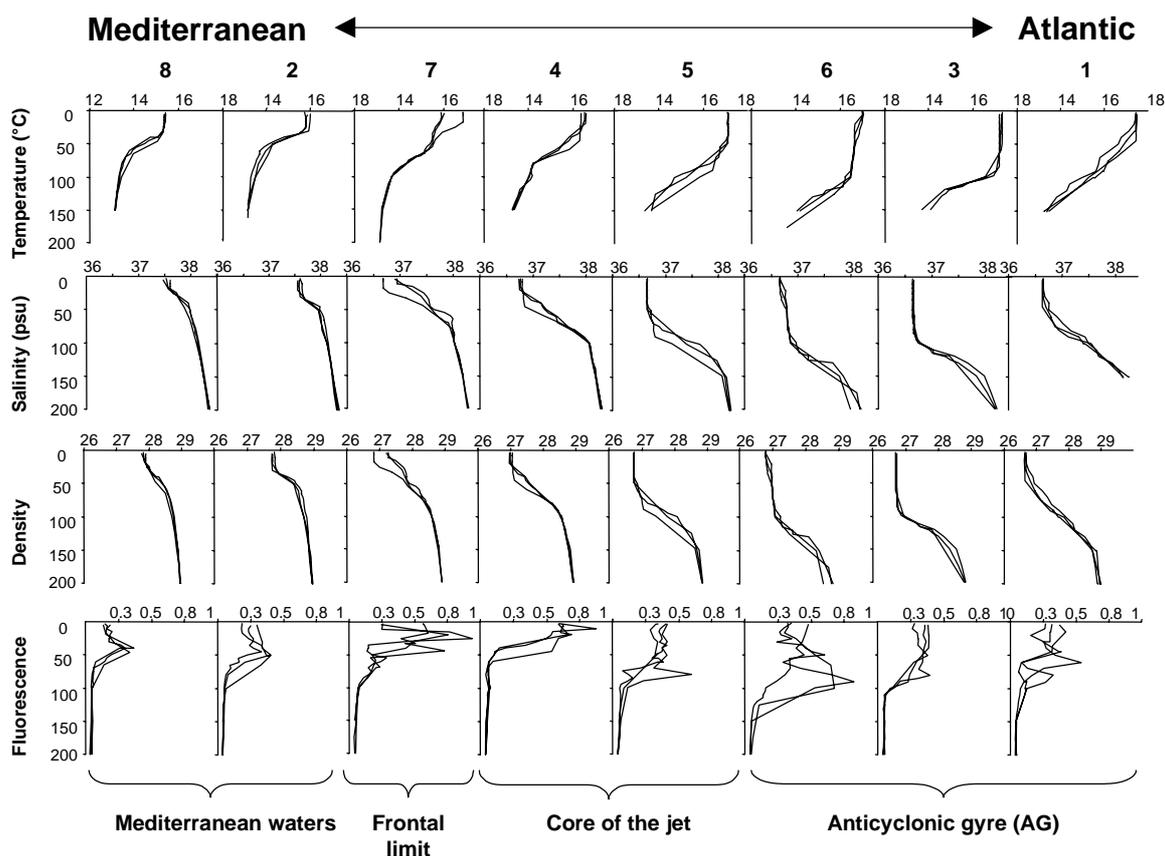


Figure 2: CTD profiles of temperature, salinity, density and fluorescence at the 8 study sites placed on a gradient from Atlantic waters towards Mediterranean waters.

The Mediterranean waters sites (sites 2, 8) were severely depleted in both NO_3 and PO_4 in the mixed layer (Figure 3). PO_4 concentrations remained under the limit of detection ($<0.02 \mu\text{M}$) in the top 40 m while NO_3 concentrations were low but detectable ($0.03\text{-}0.06 \mu\text{M}$) in the first 20 m. Surface $\text{Si}(\text{OH})_4$ values were also among the lowest observed and were as low as $0.8 \mu\text{M}$ at site 2 in the first 20 m. The highest surface $\text{Si}(\text{OH})_4$ concentrations were reached at the frontal limit (site 7) with $2 \mu\text{M}$ at 20 m. The depth of the nitracline shelved between 50 and 80 m on the Atlantic side of the jet and shoaled to 30 m on the Mediterranean side, following the variations in the mixed layer depth (Table I). The nutrient signature differed at site 4, located in the core of the jet and close to the frontal limit, and exhibited a deep minimum (100 m) for all nutrients (Figure 4). This sharp decrease was explained by a downwelling of surface Mediterranean waters, impoverished with nutrients, along the isopycnal slopes. A sub-surface minimum (20 m) was also noted at the frontal limit and may again reflect the influence of subducted Mediterranean waters.

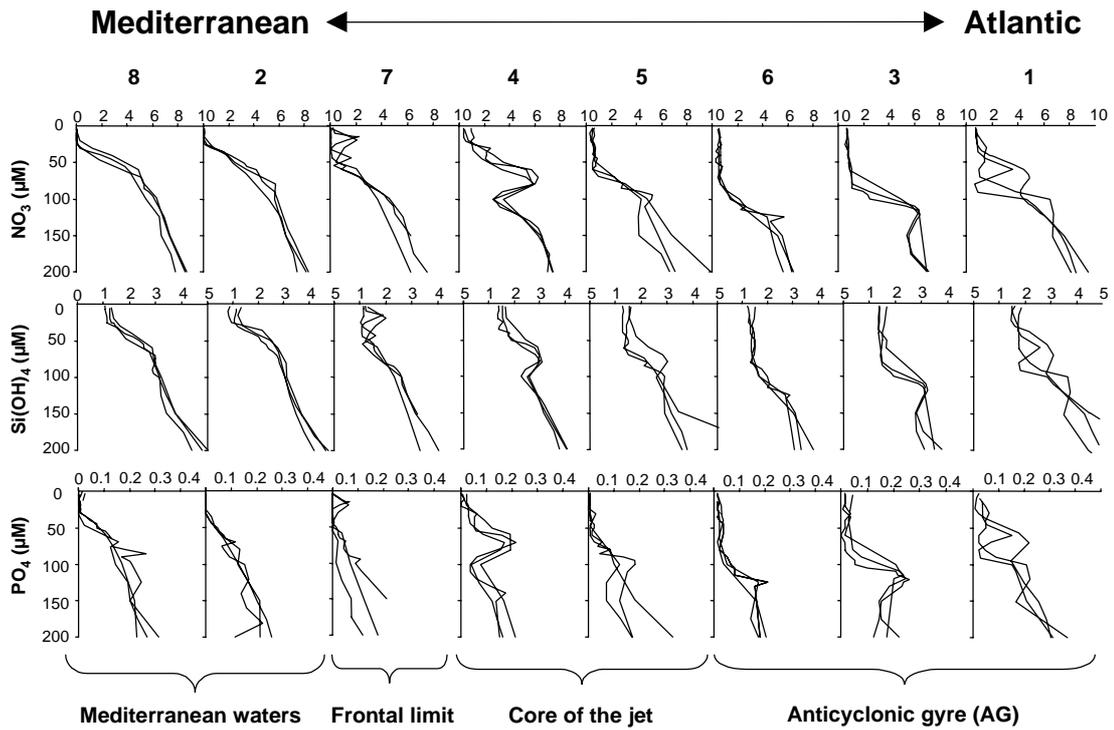


Figure 3: Vertical profiles of NO_3 , Si(OH)_4 and PO_4 concentrations (in μM).

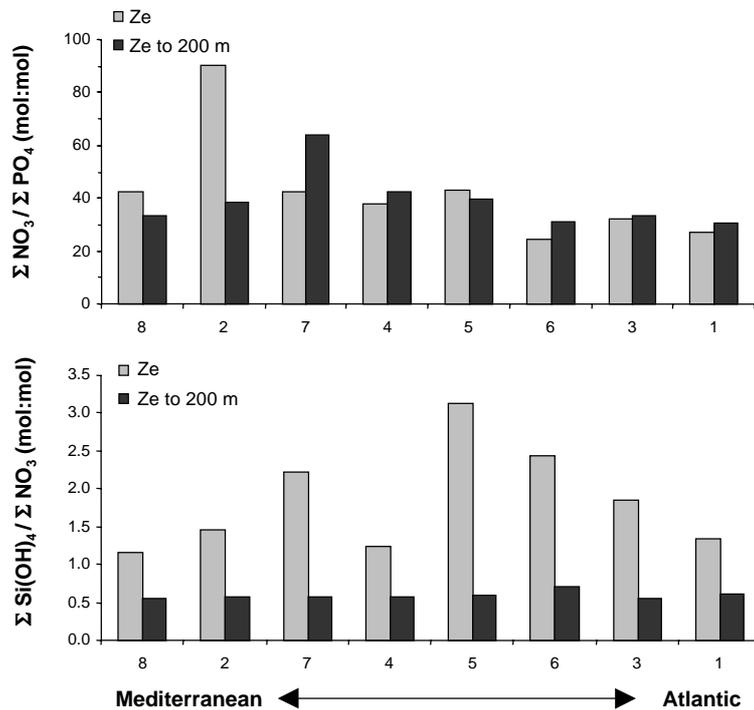


Figure 4: Integrated NO_3/PO_4 and $\text{Si(OH)}_4/\text{NO}_3$ ratios over the euphotic layer (Z_e) and between the euphotic layer and 200 m (Z_e-200) (in mol:mol).

Integrated N/P and Si/N nutrient ratios were calculated over the euphotic layer (0- Z_e) and compared with the ratios obtained from Z_e to 200 m (Z_e-200) in order to assess the nutritive potential of deep waters (Figure 4). Nutrient deficiency was estimated as compared to the phytoplankton nutrient requirements, expected to be in the following molar ratios Si:N:P=1:1:16 according to *Redfield*

et al. [1963] and *Brzezinski* [1985]. The nutrient ratios showed contrasted situations: in the euphotic layer, $N/P_{(0-Z_e)}$ ratios exhibited a severe PO_4 deficiency, with values ranging from 24 at site 6, which is the mean for the Mediterranean Sea [*Mc Gill*, 1965], up to 90 at site 2. $Si/N_{(0-Z_e)}$ ratios were always higher than 1 (1.2-3.1), reflecting a deficiency of nitrogen over silicon. The P deficiency appeared even more drastic below the euphotic layer, with generally higher ratios at all sites (30-40) except at the Mediterranean sites (sites 2, 8) where the P deficiency over N diminished (33-38). On the other hand, the reverse situation occurred for Si vs N availability: the integrated $Si/N_{(Z_e-200)}$ ratio fell below 1 at all sites, with values between 0.5 and 0.7, reflecting a systematic Si deficiency below the euphotic layer.

3.2. Cross-jet distribution of particulate matter parameters

Vertical distributions of particulate matter (Chl *a*, fucoxanthin, biogenic silica and particulate carbon) are depicted in Figure 5. The Mediterranean sites (sites 2, 8) clearly exhibited the lowest particulate matter concentrations. Chl *a* concentrations ranged between 0.23-0.45 $\mu\text{g L}^{-1}$ and were rather homogeneously distributed in the surface layer, yet exhibiting a slight maximum at the bottom of the mixed layer (around 50 m).

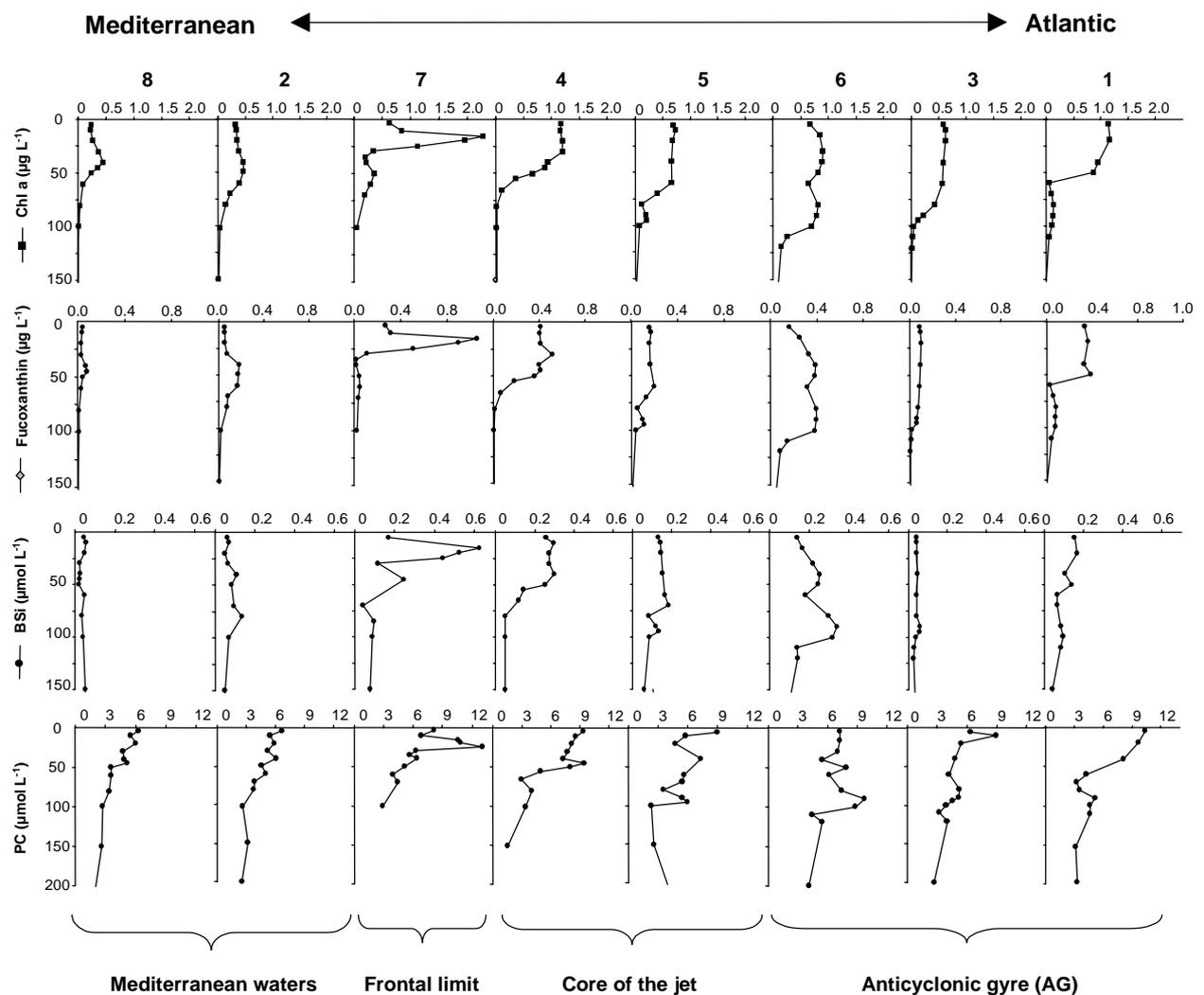


Figure 5: Particulate matter vertical profiles (chlorophyll *a* and fucoxanthin in $\mu\text{g L}^{-1}$, biogenic silica (BSi) and particulate carbon (PC) in $\mu\text{mol L}^{-1}$).

Fucoxanthin, a pigment found in Bacillariophyceae (diatoms) and occasionally in Prymnesiophyceae and Chrysophyceae, was close to the detection limit at the Mediterranean sites (sites 2, 8). This was paralleled by very low biogenic silica (BSi) concentrations, which ranged from 0.02 to 0.10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ in the mixed layer. Particulate carbon (PC) concentrations were likewise lower than at the Atlantic sites, and varied between 3.6 to 6.3 $\mu\text{mol L}^{-1}$. On the Atlantic side of the jet (AG and core of the jet), Chl *a* concentrations increased (0.56-1.20 $\mu\text{g L}^{-1}$) and extended at depth following the increase in the mixed layer (Table I). Fucoxanthin concentrations also showed a general increase at sites 1, 6 and 4. Intermediate BSi values (0.04-0.30 $\mu\text{mol L}^{-1}$) were found at the AG and jet sites in the surface layer. PC ranged between 4.7 to 13.1 $\mu\text{mol L}^{-1}$ in the first 50 m and showed a strong variability within the first 100 m. A deep PC maximum (90 m) was apparent at site 6 (9.7 $\mu\text{mol L}^{-1}$), coinciding with a BSi maximum (0.34 $\mu\text{mol L}^{-1}$) and with an increase of both Chl *a* and fucoxanthin. A secondary PC deep maximum also occurred at depth at sites 1, 3, 5, and 4. The frontal limit (site 7) presented a distinct pattern in the particulate matter vertical distribution. All biomass parameters were significantly higher than at all other sites and exhibited a marked maximum at the subsurface (15 m). Chl *a*, fucoxanthin, BSi and PC exhibited the highest concentrations encountered during the cruise with values as high as 2.43 $\mu\text{g L}^{-1}$, 1.51 $\mu\text{g L}^{-1}$, 0.62 $\mu\text{mol L}^{-1}$ and 12.8 $\mu\text{mol L}^{-1}$ respectively.

Integrated particulate matter stocks over 200 m (PC, BSi, Chl *a* and fucoxanthin) are plotted on the cross-frontal section in Figure 6. Particulate carbon and Chl *a* followed the same trend, with the lowest stocks encountered at the Mediterranean sites (sites 2, 8) as well as in the core of the jet (sites 4, 5). Integrated stocks were intermediate at the frontal limit (site 7) and highest in the AG (sites 1, 3, 6). The highest integrated BSi and fucoxanthin stocks were observed at the frontal limit (site 7) and on the right side of the jet (site 6), while low values were encountered in adjacent waters. On the Mediterranean side, site 2 (which was closest to the front) exhibited higher pigment integrated stocks as compared to site 8. Integrated $\Sigma\text{BSi}/\Sigma\text{PC}$ ratios (Figure 6) were higher across the front, from the frontal limit (site 7) to the edge of the AG (site 6). The $\Sigma\text{BSi}/\Sigma\text{PC}$ ratios varied from 0.020 to 0.029 at these sites (7, 4, 5, 6) and were lower in adjacent waters (sites 1, 3 and 2, 8) with values ranging between 0.010 and 0.015.

The vertical distribution of C and Si uptake rates exhibited different patterns along the Mediterranean-Atlantic gradient. Primary production (Figure 7) was highest on the Atlantic side of the jet (sites 1 to 7), with C uptake rates ranging between 0.65 to 1.75 $\mu\text{mol C L}^{-1} \text{d}^{-1}$ in the surface layer, whereas the Mediterranean sites (sites 2, 8) again exhibited the lowest values (0.16-0.34 $\mu\text{mol C L}^{-1} \text{d}^{-1}$). The frontal limit (site 7) exhibited the same feature as for particulate matter (Figure 5) with a sharp increase at the subsurface (15 m). However, the highest primary production rates were observed in the core of the jet, near the frontal limit at site 4, with a maximum value of 1.75 $\mu\text{mol C L}^{-1} \text{d}^{-1}$. The Si uptake rates (ρSi) were extremely low at all sites (Figure 7), with a maximum uptake rate as low as 60 $\text{nmol Si L}^{-1} \text{d}^{-1}$ (site 4), which coincided with the maximum C uptake rate. The ρSi did not exhibit any increase at the subsurface at the frontal limit (site 7) like all other parameters but showed a small increase at 40 m corresponding to a secondary BSi maximum (Figure 5). However, Si uptake rates were measured on the second day, after the ship had drifted from the frontal limit towards the jet, where the biomass encountered was much lower than on the first day.

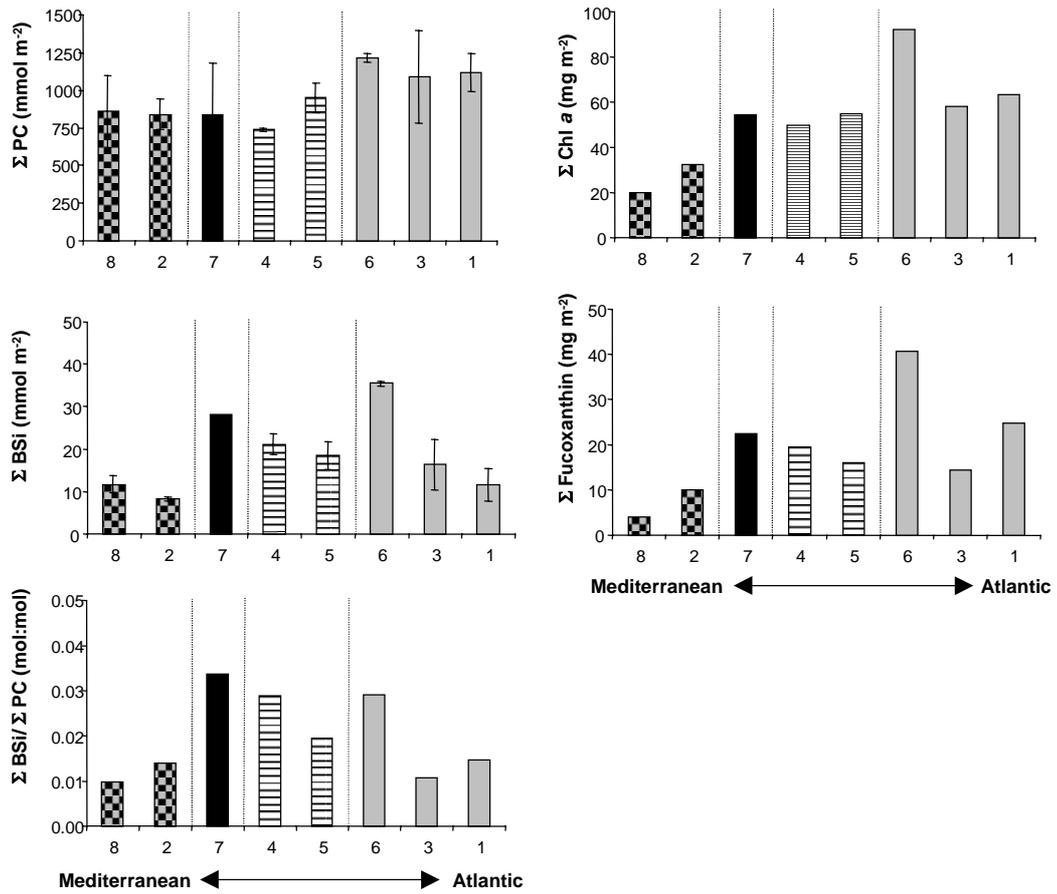


Figure 6: Integrated particulate matter distribution over 200 m : particulate carbon and biogenic silica in mmol m⁻², chlorophyll a and fucoxanthin in mg m⁻² and BSi/POC ratios (mol:mol).

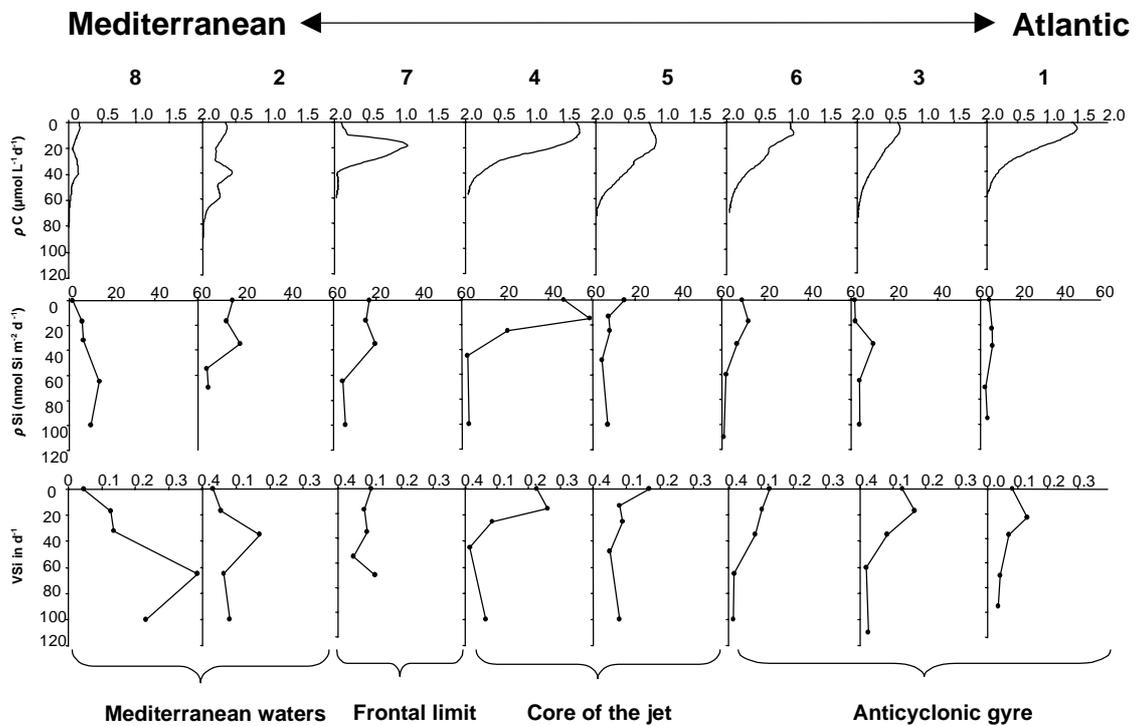


Figure 6: Primary C production profiles (ρC in $\mu\text{mol C L}^{-1} \text{d}^{-1}$), Si uptake rates (ρSi in $\text{nmol Si L}^{-1} \text{d}^{-1}$) and Si specific uptake rates (VSi in d^{-1}).

Subsequently, ρSi values are likely to be underestimated and may not be representative of the frontal limit. Elsewhere, surface values of ρSi were generally lower than $20 \text{ nmol Si L}^{-1} \text{ d}^{-1}$. The specific Si uptake rates ($V\text{Si}$) varied between 0.05 and 0.39 d^{-1} . In the Atlantic waters, $V\text{Si}$ values were more elevated in the first 20 m, whereas a deep maximum was observed at the Mediterranean sites (0.17 d^{-1} at 40 m, site 2 and 0.39 d^{-1} at 65 m, site 8).

Integrated Si and C production rates (over Z_e) were plotted in Figure 8. Interestingly, integrated production rates did not exactly follow the same trend as the integrated biomass distribution. Integrated primary production ($\Sigma\rho\text{C}$) ranged from 12 to $42 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$; the lowest values were found at the Mediterranean sites and increased by a factor 3 in the core of the jet. Integrated Si uptake rates ($\Sigma\rho\text{Si}$) varied between 0.24 to $1.44 \text{ mmol Si m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ and were lowest in the AG and highest in the core of the jet (site 4: $1.44 \text{ mmol Si m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) and at the frontal limit (site 7: $0.98 \text{ mmol Si m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). Integrated production ratios ($\Sigma\rho\text{Si}/\Sigma\rho\text{C}$) were generally much lower than $\Sigma\text{BSi}/\Sigma\text{PC}$ stock ratios and were comprised between 0.01 and 0.05, except for site 8 where the $\Sigma\rho\text{Si}/\Sigma\rho\text{C}$ ratio (0.08) was significantly higher than the $\Sigma\text{BSi}/\Sigma\text{PC}$ ratio (0.01) (Figure 8). Intermediate values were found at the frontal limit (0.05), but should be considered as a minimum estimate as $\Sigma\rho\text{Si}$ was probably underestimated at this site. $\Sigma\rho\text{Si}/\Sigma\rho\text{C}$ ratios decreased towards the AG where they reached a minimum value (0.01).

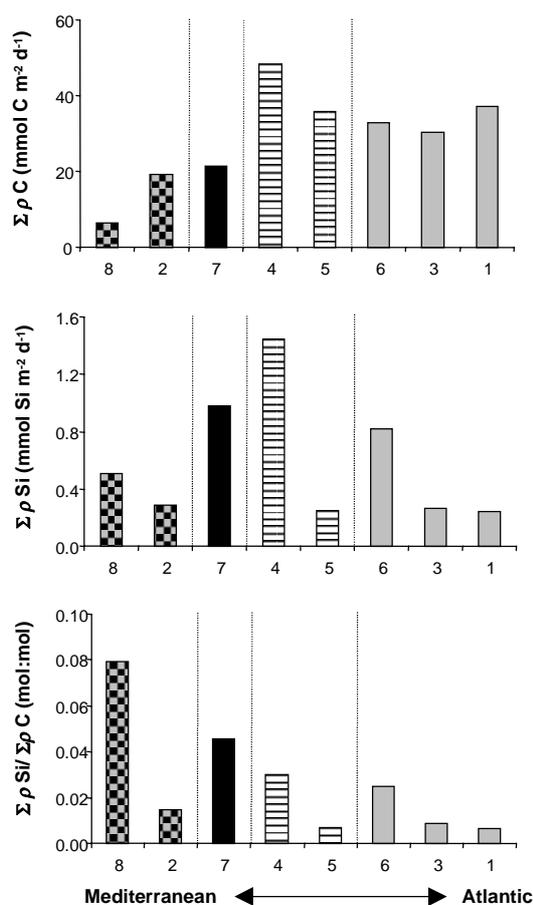


Figure 8: Integrated C primary production and Si uptake rates (in $\text{mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) over the euphotic layer and $\square\text{Si}/\square\text{C}$ ratios (mol:mol).

3.3. Export fluxes of particulate Si, C and N

The mean daily export fluxes for BSi, PC and PON, obtained from the sediment traps data, were calculated at 100 and 300 m depth (Figure 9). A common feature for every parameter was the very low fluxes at 100 m at the frontal limit (site 7), despite high integrated stocks (Figure 6) and high integrated production rates (Figure 8). The export flux increased regularly across the front towards the AG where the highest fluxes were recorded, with a significant maximum at site 6. The increasing factor between site 7 and site 6 ranged between 20 to 29 for biogenic matter (BSi, PC, PON). Export was low at the Mediterranean sites, yet site 2 exhibited higher fluxes than site 8, corresponding to higher integrated stocks. The decrease of the export fluxes of the different parameters between 100 and 300 m for each parameter appeared rather proportional. However, at site 1, the PC export fluxes was higher at 300 m than at 100 m. This deep increase, only visible on PC fluxes, paralleled the high abundance of foraminifers observed in the bottom trap. These zooplanktonic calcareous organisms are probably responsible for the increase of the PC flux. The variability range of export fluxes at 100 and 300 m for BSi, PC and PON are reported in Table II.

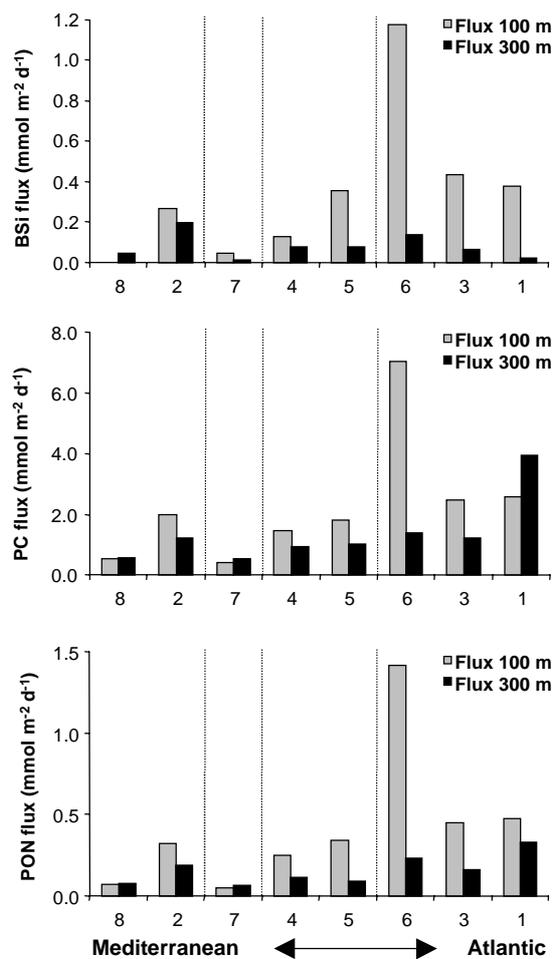


Figure 9: Export fluxes of BSi, PC and PON in mmol m⁻² d⁻¹ at 100 m and 300 m.

Table II : Range values of BSi, PC and PON mean daily export fluxes (in $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$).

	BSi flux	PC flux	PON flux
100 m	0.04-1.18	0.4-7.0	0.0-1.4
300 m	0.01-0.19	0.5-3.9	0.1-0.3

Si/C and C/N molar ratios of the sedimenting material, referred to as Si/C_{sed} and C/N_{sed} , were reported in Figure 10. The inter-site variability of particulate matter composition increased with depth, as evidenced by a larger range of variations of the molar ratios at 300 m than at 100 m. Si/C_{sed} ratios were rather elevated at 100 m and ranged between 0.09 to 0.20, with higher values on the Atlantic side of the jet (sites 1 to 5) than at the frontal limit and at the Mediterranean sites. Surprisingly, the Si/C_{sed} ratios decreased with depth, with lower values noticed at 300 m at all sites (0.01 to 0.17), except at site 2, where the Si/C_{sed} ratio increased slightly. A sharp decrease of the Si/C_{sed} ratio between the top and the bottom traps was particularly visible in the AG and on the right side of the jet core (sites 1, 3, 6, 5) as well as at the frontal limit (site 7). The C/N_{sed} ratios ranged from 5.0 to 8.4 at 100 m, with higher values at the frontal limit and in the Mediterranean waters (6.2-8.4) as compared to Atlantic waters (5.0-5.9). At 300 m, C/N_{sed} ratios increased at all sites, ranging from 6.0 to 11.9, except on the Mediterranean side of the jet, where the ratios were not similar at the two sampling depths. A strong increase of the C/N_{sed} ratio with depth was observed at sites 1 and 5, with values as high as 11.9 and 10.8 respectively.

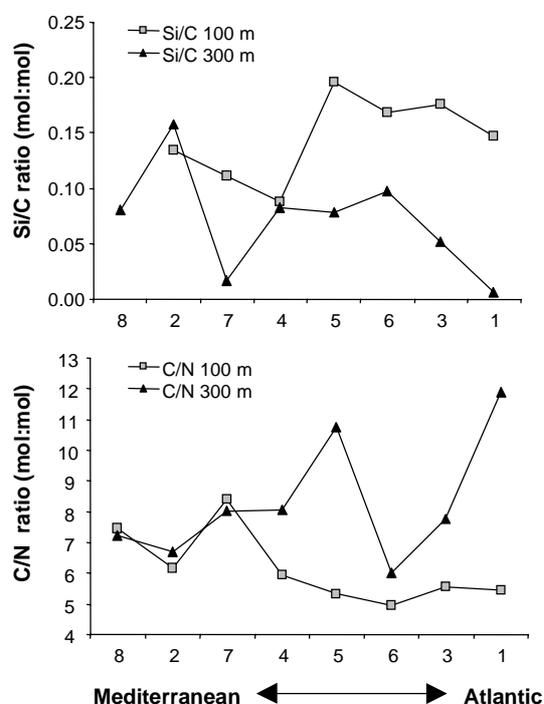


Figure 10: Si/C and C/N molar ratios of sedimenting organic material at 100 m and 300 m.

4. DISCUSSION

4.1. Comparison of spring (Almofront I) and winter (Almofront II) situations

During Almofront I (spring 1991), the A-O Front was located in its southernmost position along the 1000 m isobath, due to the collapse of the EAG at the time of the cruise [Prieur and Sournia, 1994]. By contrast, during Almofront II (winter 1997), the EAG was well developed and the A-O Front was located in its median position. During the first cruise, the fertilization of the frontal zone was clearly evidenced by the shoaling of the nitracline in the frontal system, inducing higher integrated stocks in the Atlantic waters than in the Mediterranean ones [L'Helguen et al., 2002; Videau et al., 1994]. It was also noticed that diatoms quantitatively dominated the phytoplankton assemblage and were particularly abundant on the Atlantic side of the jet [Fiala et al., 1994; Videau et al., 1994; Claustre et al., 1994a, 1994b]. The comparison of integrated stocks and production values for the two cruises evidenced the decreased contribution of diatoms to the phytoplankton assemblage in winter (Table III). Integrated Chl a were similar for the two seasons, while the fucoxanthin and the BSi stocks were 30 to 38 % lower in winter, confirming the decline of the siliceous component. The diminished abundance of diatoms was further evidenced by the $\Sigma\text{BSi}/\Sigma\text{PC}$ ratios, which were lower by a factor 2 in winter as compared to the spring values. PC integrated stocks were approximately 10 to 20 % higher in winter, while primary production diminished by a factor 3, which suggested either a more important contribution of the heterotrophic compartment or a more detrital biomass.

Table III: Comparison of integrated stock and production values between the Almofront I cruise (spring) and Almofront II (winter). (¹) Peinert and Miquel, [1994], (²) Fiala et al., [1994], (³) Videau et al., [1994].

	Almofront I (Spring 91)	Almofront II (Winter 97)
<i>Suspended particulate matter</i>		
Σ Chl a (mg m ⁻²)	25-97 ¹	20-92
Σ Fucoxanthin (mg m ⁻²)	0-65 ²	4-41
Σ BSi (mmol m ⁻²)	6-50 ¹	8-35
Σ POC (mmol m ⁻²)	540-1080 ¹	740-1210
Σ C Primary production (mmol m ⁻² d ⁻¹)	42-150 ³	6-48
Σ BSi/ Σ POC (mol:mol)	0.015-0.060 ¹	0.010-0.029

4.2. Cross-frontal distribution of particulate matter

Both horizontal and vertical distributions of biomass and production rates were strongly affected by the hydrological features. Distinct patterns could be observed between the different sub-systems: biomass and production were clearly enhanced by the frontal dynamics on the Atlantic side, while Mediterranean waters exhibited particulate matter concentrations and production rates typical of an oligotrophic regime (Figures 5 and 7). One of the most striking features was the confinement of biomass in the first 35-40 m at the frontal limit while it extended down to 80-100 m on the Atlantic side

of the jet (Figure 5). This feature has already been described in previous studies of the A-O Front and similar accumulation of biomass was observed on the lighter (Atlantic) side of the jet [Priour *et al.*, 1993; Tintoré *et al.*, 1988; Johnson *et al.*, 1989; Claustre *et al.*, 1994a; Videau *et al.*, 1994]; the same trend has also been observed in the Ligurian front [Boucher *et al.*, 1987; Sournia *et al.*, 1990]. This distribution of particulate matter was explained by a cross-frontal downwelling along the isopycnal slopes which shoaled to the surface on the dense Mediterranean side and deepened towards the right side of the jet [Priour and Sournia, 1994], resulting in a deeper extension of the nutricline (Table I). The oblique advective flux occurring at the frontal limit towards the Atlantic side resulted in a deep secondary maximum (100 m) in the vertical profiles of Chl *a*, BSi and PC on the frontal edge of the AG (site 6), a feature already described by Videau *et al.* [1994] during Almofront I. The close interaction between the jet and the associated AG was further evidenced by the sediment trap results, showing a strong decoupling between the productive areas and the sedimentation areas. Export fluxes exhibited a regular cross-frontal increase (Figure 9) from the frontal limit (site 7), where particulate matter was produced, towards the AG (site 6), where it was exported to depth. Sites 1 and 3, also located in the gyre, received very similar amount of sedimented material but distinguished themselves from site 6 as they were located more up-stream on the right side of the jet (Figure 1). It is probable that a fraction of the biomass produced at these sites was advected with the jet and participated to the high vertical export at site 6. It is hypothesized that similar cross-frontal exchanges occurred all along the jet trajectory and that this process may have fuelled the sediment fluxes at sites 1 and 3, where intermediate export values were reported.

4.3. Qualitative analysis of suspended particulate material and sediment trap material

The Mediterranean waters

The Mediterranean sites (2, 8) were characterized by the lowest biomass accumulation. The integrated PC stocks were not significantly different from the other sites, while Σ fucoxanthin and Σ BSi stocks were much lower, indicating a shift in the phytoplankton composition. The integrated Σ BSi/ Σ PC ratios were extremely low (0.01) as compared to Brzezinski's ratio for living diatoms of 0.09-0.13 [Brzezinski, 1985], indicating a very weak contribution of diatoms to the algal biomass. The Mediterranean waters were also characterized by the lowest primary production rates as well as by low Si uptake rates. However, a deep increase of Si uptake rates occurred at the bottom of the euphotic zone (Figure 7) and was reflected by an increase of the integrated production ($\Sigma\rho$ Si/ $\Sigma\rho$ C) ratio (Figure 8), which was highest at site 8 (0.08) and close to Brzezinski's ratio for small diatoms (0.09). This discrepancy between biomass and production ratios may be explained by a very low siliceous biomass however comprised of cells actively taking up silicon. A similar deep increase in VSi was noticed at site 2, and this feature coincided at both sites with the presence of a deep Chl *a* maximum (Figure 5) which presumably reflected distinct phytoplankton populations between the nutrient-depleted surface layer and the waters below the pycnocline. Pigment determination during the first leg indeed evidenced the dominance of pico- and secondarily nanophytoplankton in the surface layer, while microphytoplankton, which was probably diatom-dominated, was the mean component of

the floristic assemblage below the pycnocline [Bruyant, 2002]. Despite the low export fluxes recorded, the $\text{Si}/\text{C}_{\text{sed}}$ ratio in the lower trap was equal to the water column integrated production ratio at site 8 (Figure 8 and 10), suggesting rapid sedimentation processes of small diatoms. Closest to the frontal limit, the $\text{Si}/\text{C}_{\text{sed}}$ ratios at site 2 indicated a more detrital siliceous material (0.13-0.16) as water column production and biomass Si/C ratios were one order of magnitude lower (Figure 6 and 8).

The frontal zone

The frontal limit (site 7) and the core of the jet (sites 4 and 5) characterized the frontal zone and exhibited some common features. The highest diatom contribution to the biomass was found at the frontal limit (site 7) and at the neighboring site on the left core of the jet (site 4), as shown by the high concentrations of both fucoxanthin and biogenic silica (Figure 5), the elevated contribution of fucoxanthin stocks to Chl *a* (around 40 %) and the highest $\Sigma\text{BSi}/\Sigma\text{PC}$ ratios (Figure 6). This was supported by the reported dominance of microphytoplankton (65 % of the phytoplankton assemblage) in the frontal zone during the first leg of the cruise [Bruyant, 2002; Claustre *et al.*, 2000; Striby, 2000]. However, the $\Sigma\text{BSi}/\Sigma\text{PC}$ biomass ratios appeared very low (0.02-0.03) as compared to Brzezinski's ratio (0.09-0.13), but these values hid contrasted situations as they were integrated over 200 m, whereas diatoms accumulated in the first 30-40 m. If calculated over the euphotic layer, the biomass ratio at the frontal limit equaled the production ratio of 0.05 (Figure 8) and was closer to the value for living diatoms. The high relative abundance of nano- and picophytoplankton (45 %) was probably the explanation of the low Si/C ratios which did not reach Brzezinski's ratio. Paradoxically, the frontal limit exhibited lower Si and C absolute uptake rates as compared to site 4 (Figure 8), at the immediate proximity of the frontal limit, in spite of a higher integrated biomass (Figure 6). Both VSi and C specific uptake rates (computed as $\rho\text{C}/\text{PC}$) were higher at site 4, indicating a higher activity of phytoplankton in the first 20 m in the core of the jet than at the frontal limit, which may be due to less turbulent conditions. Moreover, a shift in the phytoplankton community across the frontal zone was evidenced by the sharp decrease of Si/C production ratios from the frontal limit towards the right side of the jet (Figure 8). A similar transition was observed during Almofront I, where diatoms were dominant at the frontal limit while dinoflagellates dominated the floristic assemblage in the core of the jet [Claustre *et al.*, 1994a]. In the upper sediment trap, $\text{Si}/\text{C}_{\text{sed}}$ ratios were lowest at the two productive sites of the frontal limit (sites 7, 4) and in the range of those of living diatoms (0.09-0.11) whereas the $\text{Si}/\text{C}_{\text{sed}}$ ratio nearly doubled at site 5 (Figure 10), indicating a more detrital siliceous biomass and supporting the hypothesis of a decreased contribution of diatoms to production towards the AG. The regular decrease of the $\text{C}/\text{N}_{\text{sed}}$ ratios in the upper trap across the front (from site 7 towards site 5) also emphasized the change in the phytoplankton community. Several authors showed a transition between microphytoplankton and nanophytoplankton dominance from the frontal zone towards the AG during Almofront II [Claustre *et al.*, 1994a; Bruyant, 2002; Striby, 2000], which was in agreement with the decrease of the $\text{C}/\text{N}_{\text{sed}}$ ratios, higher for living diatoms as compared to nanophytoplankton and cyanobacteria.

The anticyclonic gyre (AG)

Some inter-site variability was apparent in the anticyclonic gyre, between site 6, located on the right edge of the cross-frontal transect and near the AG center, and sites 1 and 3, located upstream and closest to the jet. The cross-frontal export of particulate matter resulted in an accumulation in the center of the AG (site 6), as shown by high values of ΣBSi , $\Sigma\text{Chl } a$ and $\Sigma\text{Fucoxanthin}$ (Figure 6) and the increased export fluxes in the upper sediment trap (Figure 9). The more detrital character of the siliceous phytoplankton at site 6 as compared to sites 1 and 3, was illustrated by the higher BSi/PC ratios in both the water column and the sediment traps (Figure 6 and 10). Furthermore, the Si/C production ratios were extremely low (Figure 8), emphasizing that the accumulating siliceous components weakly active and that the productive phytoplankton assemblage was dominated by non-siliceous species. This statement is supported by several authors, who reported the dominance of nano- and picophytoplankton in the AG [Claustre *et al.*, 1994a; Bruyant, 2002; Striby, 2000]. As a general trend, the Si/C_{sed} ratio in the AG decreased in the material collected by the bottom trap (Figure 10), contradicting the current assumption of faster recycling of C vs Si down through the water column, as stated in the “silicate pump” model [Dugdale *et al.*, 1995]. It would be very unusual to observe preferential Si loss processes over C in sedimenting material, even if considering a high dissolution term. As this ratio is calculated on the basis of total particulate carbon, we hypothesize that the inorganic carbon fraction increased with depth due to the presence of foraminifers in the bottom trap. If this is true, the increase of the C/N_{sed} ratio with depth could partly be attributed to faster N remineralization processes through the microbial loop and partly be the consequence of the increasing flux of inorganic carbon.

4.4. Biomass and production limitation processes*The Mediterranean waters*

The Mediterranean waters were highly stratified (shallow Z_m) and oligotrophic, as underlined by the 1 % PAR level which reached 60 m at site 8. The phytoplankton community was submitted to high irradiance levels [Bruyant, 2002] as Z_m was < to Z_e , excluding light as a limiting factor. This shallow stratification caused a severe nutrient depletion of surface waters, which were particularly P-limited, and the subsequent limitation of primary production. As a consequence, the phytoplankton assemblage was dominated by picophytoplankton [Bruyant, 2002] and the lipid analysis reported in Striby [2000] evidenced a well developed microbial loop. Below the nutricline, a different community dominated by micro-phytoplankton [Bruyant, 2002] was able to exploit the higher nutrient pool, as evidenced by the increased VSi and the deep Chl *a* maximum. The grazing pressure was reduced compared to the Atlantic side of the jet, where the zooplankton biomass was 3 to 4 times more elevated [Youssara and Gaudy, 2001] leading to relatively small export fluxes. Low surface current velocities outside the jet presumably led to weak lateral advection processes, which was supported by the good conservativity of C/N_{sed} ratios between the surface and the bottom sediment traps. Thus, in this highly stratified and weakly turbulent regime, the diffusive flux at the bottom of the mixed layer appeared to be the principal limiting factor of primary production.

The frontal zone

The frontal zone was characterized by a mesotrophic regime, caused by nutrient upwelling at the frontal limit, due to vertical velocities associated with ageostrophic secondary circulation (Bower et Rossby, 1989; Franks, 1992). The frontal fertilization strongly enhanced phytoplankton development, however confined within a thin layer. The depth of the mixed layer slightly exceeded Z_e , which probably caused phytoplankton cells to be entrained out of the euphotic zone periodically. However, the frontal phytoplankton populations, and chiefly diatoms, were less affected by light shifts than those of adjacent waters, as shown by kinetic experiments carried out during *Almofront I* [Claustre et al., 1994b]. The grazing pressure was particularly intense in this area, as evidenced by the highest proportion of phytol, a selective index of phytoplankton degradation [Youssara and Gaudy, 2001]. This may partly explain why the frontal limit, which has been reported to be the site of enhanced primary production as compared to adjacent waters, did not exhibit higher integrated stocks. The downwelling processes that occurred in the divergence zone towards the AG also contributed to the advection of part of the biomass from highly productive zones to less productive ones. The day-to-day variability of biomass was relatively high, as can be seen from the error bars on integrated stocks (Figure 6), emphasizing the importance of advective fluxes in the spatial uncoupling of phytoplankton biomass and new production maximums [Zakardjian and Prieur, 1998].

The anticyclonic gyre (AG)

The anticyclonic system became more oligotrophic in the surface layer as it got more isolated from the jet and remote from the upwelled nutrient supply. The depth of the mixed layer (Z_m) extended below the euphotic layer towards the center of the gyre, homogeneously redistributing the biomass over the 80-100 m layer. As the siliceous phytoplankton was advected at depth, it probably encountered both light [Bruyant, 2002] and nutrient limitations. At sites 6 and 3, the nutricline was indeed as deep as 75-80 m. The NO_3/PO_4 ratio in the euphotic layer (Figure 4) indicated a tendency towards N-limitation of surface phytoplankton. Despite higher integrated biomass, the integrated production rates remained equivalent or lower than those observed in the frontal system. Thus, the upper limit to primary production appeared controlled by nutrient and light availability, while biomass accumulation depended on the advection rate from the frontal system.

4.5. Si and C uncoupling

It is now well known that the Si and C cycles become uncoupled during export, with rapidly increasing Si/C ratios with depth [Officer and Ryther, 1980; Dugdale et al., 1995], due to slower remineralization rate of particulate Si vs C. The dissolution of siliceous frustules depends on the co-occurrence of high temperatures and bacterial attacks of the protective organic coatings [Biddle and Azam, 1999]. The horizontal (inter-site variability) and vertical variations of the Si/C ratio are shown for the different compartments (production, stock, 100 m and 300 m exports) (Figure 11). None of the study sites presented the classical evolution of the Si/C ratio, i.e. a constant increase from production to export, as usually observed in other open-ocean systems [Ragueneau et al., 2002]. The Si/C stock ratios were for instance lower than the Si/C production ratios in the frontal zone (sites 7, 4) and in the

Mediterranean waters (sites 8, 2). This may be explained by a rapid loss of Si in the surface layer due to dissolution processes, or by a stronger increase of integrated PC (ΣPC) as compared to integrated primary production (ΣpC). By contrast, on the Atlantic side of the jet (sites 5, 6, 3, 1), the Si/C stock ratios were higher than the Si/C production ratios, in agreement with the more detrital character of the siliceous particulate matter accumulated in the anticyclonic gyre. The vertical evolution of the Si/C ratios also differed from the classical pattern due to higher Si/C ratios in the surface trap than in the bottom trap, previously explained by the presence of foraminifers. Otherwise, the evolution of the Si/C ratio from production to 100 m export was found to be in the range of the results found in other studies. The mean increasing factor of the Si/C ratio between production and 100 m export was 13.1 (range: 2.4-28.1), slightly higher than the mean value of 9.72 (range: 3-13.8) found for open ocean-systems of the North East Atlantic or the Equatorial Pacific [review in *Ragueneau et al., 2002*]. Thus, the frontal system appeared more efficient than open-ocean zones in decoupling the Si and C cycles through the upper water column.

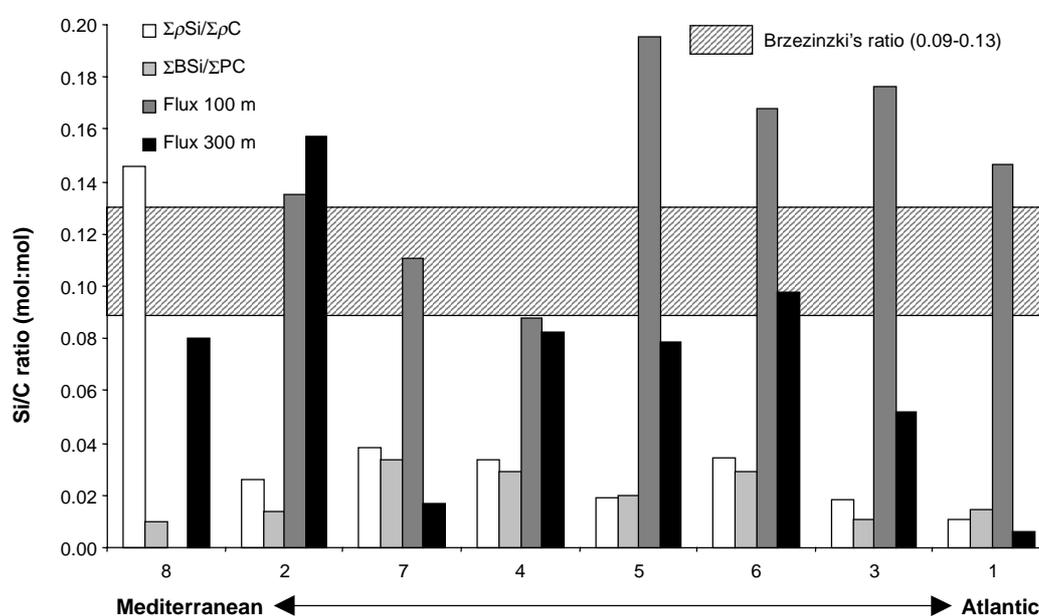


Figure 11: Si/C molar ratios in the production ($\Sigma pSi/\Sigma pC$), stock ($\Sigma BSi/\Sigma PC$), 100 m export and 300 m export compartment.

The relative amounts of BSi and PC reaching each trap, expressed in percentage of the Si production and primary C production respectively, are summarized in Table IV. A very high percentage of the BSi produced in the euphotic layer was exported at 100 m in the AG, in opposition to the very low percentage of C export at the same depth, already showing differential sedimentation processes for Si and C in the upper layer. The fraction of the produced BSi and PC exported to 300 m decreased sharply, yet differences remained, with still higher percentages of export for Si. The AG sub-system was actively exporting Si to depth, with 78 to 106 % of the Si production exported to 100 m. At site 6, export exceeded surface production due to the supply of organic matter from the jet along the isopycnals. At the Mediterranean sites, intermediate values were found, with a high percentage of Si production exported at 100 m (53 %) and at 300 m (39 %) at site 2. On the other hand, the frontal

zone (sites 7, 4) was an area of weak sedimentation, since only 6 to 8 % of the Si production was exported to 100 m (while 1 to 5 % reached the bottom trap).

Table IV : Percentage of the integrated Si and C production exported to 100 m and 300 m.

Sites	BSi Flux _{100 m} /Si prod	BSi Flux _{300 m} /Si prod	PC Flux _{100 m} /C prod	PC Flux _{300 m} /C prod
8		5	8	9
2	53	39	10	6
7	6	1	2	2
4	8	5	3	2
5	52	12	5	3
6	106	12	21	4
3	78	11	8	4
1	92	6	7	11

This fraction was even smaller for PC, since an average of 2 % of the primary production was exported to depth. Grazing activity was shown to be highest at the frontal sites [*Youssara and Gaudy, 2001*], and yet the percentage of produced material exported were considerably lower than at other sites. We therefore emphasize that advective fluxes rather than grazing were probably the main processes setting a limit to the biomass accumulation in the frontal zone. In summary, it appeared that export was delocalized from the production area in the frontal zone and that the most efficient systems for exporting Si and C were the adjacent sub-systems, namely the anticyclonic gyre and secondarily the Mediterranean waters.

4.6. Silicon budget for the A-O Frontal system

A Si budget was established for each sub-systems of the A-O Front (Figure 12), illustrating the average stocks [$\Sigma\text{Si(OH)}_4$ and ΣBSi over 200 m] and fluxes [$\Sigma\rho\text{Si}$ (over 100 m) and export fluxes]. The Mediterranean waters were clearly impoverished in BSi, with the lowest average stock (10.0 mmol m⁻²), while waters of the frontal zone and of the AG presented a 2-fold increase of the BSi stocks (19.8-23.0 mmol m⁻²). The dissolved Si stock was lower at the frontal limit than in the other sub-systems, as a result of enhanced diatom new production and nutrient consumption. The average Si budget for the AG and the frontal limit clearly evidenced the spatial decoupling between the production and the biomass maximums, which was attributed to the strong lateral advection processes occurring in the frontal zone. The most efficient system in exporting Si was the anticyclonic gyre, with an export flux at 100 m equivalent to Si production in the surface layer.

The mean integrated Si production (over 100 m) at the A-O Front (average of all sites) amounted to 0.83 mmol Si m⁻² d⁻¹. The Si production appeared slightly higher (2-fold) than the annual average for typical Mediterranean waters off the Gulf of Lions (NW Mediterranean) estimated to 0.37 mmol Si m⁻² d⁻¹ [*Leblanc et al., accepted*]. Yet, the integrated production rate found for the A-O Front in the winter season was closest to Si budgets established for oligotrophic systems [BATS: $\Sigma\rho\text{Si}$ = 0.66

$\text{mmol Si m}^{-2} \text{d}^{-1}$, *Nelson and Brzezinski, 1997*; mid-ocean gyre of the central North Pacific: $\Sigma\rho\text{Si}=0.64$ $\text{mmol Si m}^{-2} \text{d}^{-1}$, *Brzezinski and Kosman, 1997*], than to that of other frontal zones, which were one or two orders of magnitude higher [*Nelson et al., 1995*]. A study conducted in the WAG in the Alboran Sea in 1997-1998 reported higher Si export fluxes on an annual basis, with values ranging from 0.01 to 1.55 $\text{mmol Si m}^{-2} \text{d}^{-1}$ at 400 m depth and from 0.03 to 2.39 $\text{mmol Si m}^{-2} \text{d}^{-1}$ at 1000 m depth [*Fabres et al., 2002*]. The comparison with the Almofront I cruise showed a clear diminution of diatom abundance in the winter season, indicating that the estimated Si production budget for the A-O front is susceptible to increase drastically during spring.

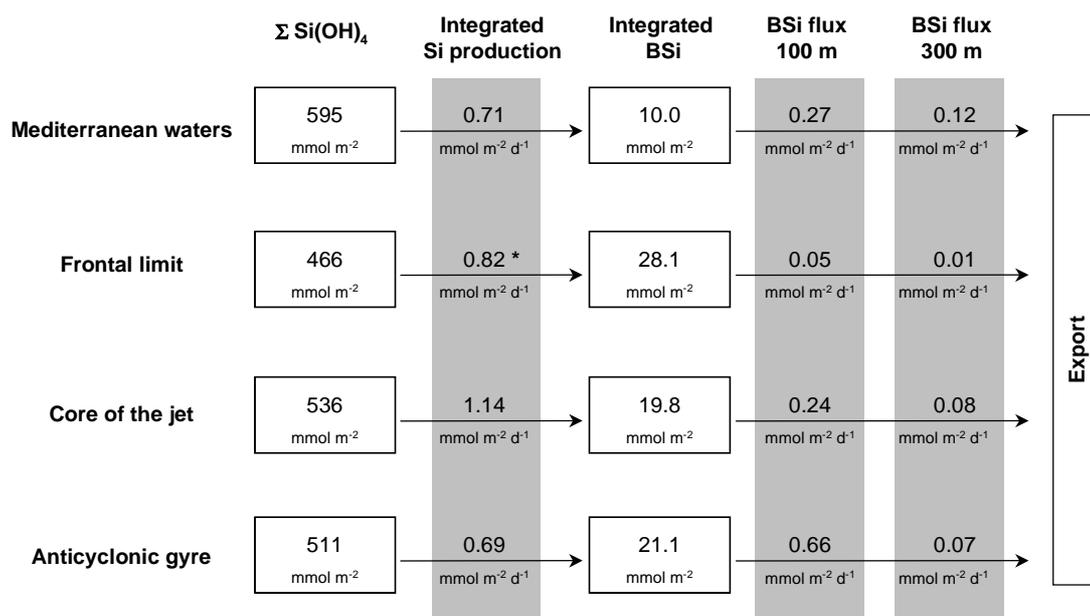


Figure 12: Si budget in the different sub-systems of the A-O front system. Boxes represent stock data ($\Sigma\text{Si(OH)}_4$) and ΣBSi integrated over 200 m) and arrows represent the production and sedimentation Si fluxes. Si production fluxes were integrated over 100 m. (*): Si production was measured on the second day at the frontal limit (site 7) whereas the dissolved and particulate Si stocks were measured on the first day. Due to a drift towards a lower biomass area between the two days sampling, the integrated Si production rate is likely to be underestimated.

5. CONCLUSION

The present article aimed at establishing a Si budget for the A-O Front in winter 1997 and at investigating the main processes controlling the enhancement of production in the frontal region and the distribution of biomass. The synoptic view of biological processes in the frontal system was achieved through the use of an adequate sampling strategy elaborated to address the meso-scale variability of this highly dynamic system [Frontal group, *Prieur and Sournia, 1994*]. The main results of this study are summarized as following:

1. The frontal system was closely linked to the associated anticyclonic gyre, which accumulated and exported organic matter produced in the frontal zone and in the jet. Secondary vertical movements occurred on both sides of the jet: upwelling of nutrients enhanced primary production at the frontal limit, while oblique downwelling occurred along the density isopycnal towards the anticyclonic gyre, inducing a cross-frontal exchange of particulate matter. This induced the aging

of the particulate matter from the left side to the right side of the jet and a change in the specific composition of the phytoplankton assemblage, from a diatom- towards a nanoflagellate-dominated community. The nutrient enrichment occurred in a relatively restricted area at the contact zone between Atlantic and Mediterranean waters, but seemed to have a large impact on the trophic regime of the adjacent sub-systems. These results emphasized the necessity to consider not only the jet in itself, but also the associated sub-systems if accurate production and export budgets are to be estimated.

2. The winter situation showed lowered primary production rates, representing about one-third of the spring production. The diatom contribution to the phytoplankton assemblage was dominant in the frontal zone and at the deep Chl *a* maximum in Mediterranean waters but never reached the impressive bloom situation observed by *Gould and Wiesenburg* [1990] in autumn. Physical gradients appeared stronger in autumn [references in *Fiala et al.*, 1994] and could be at the origin of higher secondary vertical movements, thereby enhancing considerably diatom production. Further studies should determine if this event was exceptional or if it is recurrent in the fall season, before being able to derive an annual Si budget.

3. The enhancement of Si production by the fertilization of surface waters by the A-O Front was sustained in the winter season. Production rates were indeed more elevated than Si production measured in oligotrophic Mediterranean waters. However, this enhancement effect on the Si integrated production was moderate, and the production budget was closest to that established for oligotrophic mid-ocean gyres than to that of other productive frontal areas, probably due to the sampling period, which occurred in the winter season.

ACKNOWLEDGMENTS

The Almofront II program was supported by CNRS and Frontal (JGOFS/France) programs. We are grateful to J. Fauchot for her work at sea, to N. Leblond for the PC and PON export flux data and to P. Morin for providing the nutrient data. We would also like to thank the crew of the R/V *L'Atalante* for their help at sea.

REFERENCES

- Arnone**, R.A. and La Violette, P.E. Bio-optical variability in the Alboran Sea as assessed by Nimbus-7 Coastal Zone Color Scanner. *Naval Ocean Res. Dev. Activ., Techn. Note*, 283, iii-26 pp., 1984.
- Arnone**, R.A. and La Violette, P.E. Satellite definition of the bio-optical thermal variation of coastal eddies associated with the African current. *J. Geophys. Res.*, 91, 2351-2364, 1986.
- Arnone**, R.A. and Wiesenburg, D.A. Upwelling irradiance distribution across frontal zones and implications to ocean processes. In: M.A. Blizard (Editor), *Ocean optics*, 9, *Proc. Soc. Photo. Opt. Instrum. Engin.*, 925, 124-130, 1988.
- Arnone**, R.A., Wiesenburg, D.A. and Saunders, K.D. The origin and characteristics of the Algerian current. *J. Geophys. Res.*, 95, 1587-1598, 1990.
- Babin**, M., Morel, A. and Gagnon, R. An incubator designed for extensive and sensitive measurements of phytoplankton photosynthetic parameters. *Limnol. Oceanogr.*, 39, 694-702, 1994.
- Beckers**, J.-M. and Nihoul, J.C.J. Model of the Algerian Current's instability. *J. Mar. Sys.*, 3(5), 441-451, 1992.
- Bidle**, K. D. and Azam, F. Accelerated dissolution of diatom silica by marine bacterial assemblages. *Nature*, 397, 508-512, 1999.
- Boucher**, J., Ibanez, F., Prieur, L. 1987. Daily and seasonal variations in the spatial distribution of zooplankton populations in relation to the physical structure in the Ligurian front. *J. Mar. Res.*, 45, 133-173.
- Bower**, A.S. and Rossby, H.T. Evidence of cross frontal exchange processes in the Gulf Stream based on isopycnal RAFOS float data. *J. Phys. Oceanogr.*, 19(9), 1177-1180, 1989.
- Bruyant**, F. *Variations circadiennes et spatiales de la photosynthèse: étude dans différentes conditions hydrologiques et trophiques*. PhD thesis. Pierre et Marie Curie University, 396 pp., 2002.
- Brzezinski**, M. A. The Si:C:N ratios of marine diatoms : interspecific variability and the effect of some environmental variables. *J. Phycol.*, 21, 345-357, 1985.
- Brzezinski**, M.A. and Kosman, C.A. Silica production in the Sargasso Sea during spring 1989. *Mar. Ecol. Progr. Ser.*, 142, 39-45, 1997.
- Cheney**, R.E. and Doblar, R.A. Structure and variability of the Alboran Sea frontal system. *J. Geophys. Res.*, 87, 585-594, 1982.
- Claustre**, H., Kerhervé, P., Marty, J.C., Prieur, L., Videau, C., Hecq, J.H. Phytoplankton dynamics associated with a geostrophic front: ecological and biogeochemical implications. *J. Mar. Res.*, 52, 711-742, 1994a.
- Claustre**, H., Kerhervé, P., Marty, J. C., Prieur, L. Phytoplankton photoadaptation related to some frontal physical processes. *Journal of Marine Systems*, 5, 251-265, 1994b.
- Claustre**, H., Morel, A., Babin, M., Cailliau, C., Marie, D., Marty, J.-C., and D. Vaultot. Variability in particle attenuation and stimulated fluorescence in the tropical and equatorial Pacific: scales, patterns and some biogeochemical implications. *J. Geophys. Res.*, 104, 3401-3422, 1999.
- Claustre**, H., Fell, F., Oubelkheir, K., Prieur, L., Sciandra, A., Gentili, B., Babin, M. continuous monitoring of surface optical properties across a geostrophic front: Biogeochemical inferences. *Limnol. Oceanogr.*, 45(2), 309-321, 2000.
- Dewey**, R. K., Moum, J. N., Paulson, V. A., Caldwell, D.R. and Piera, S.D. Structures and dynamics of a coastal filament. *J. Geophys. Res.*, 96, 14,885-14,907, 1991.
- Dugdale**, R. C., Wilkerson, F. P. and Minas, H. J. The role of silicate pump in driving new production. *Deep-Sea Res.*, 42, 697-719, 1995.
- FABRES**, J., Calafat, A., Sanchez-Vidal, A., Canals, M. and Heussner, S. (2002). Composition and saptio-temporal variability of particle fluxes in the Western Alboran Gyre, Mediterranean Sea. *Journal of Marine Systems*, 33-34, 431-456.
- Fiala**, M., Sournia, A., Claustre, H., Marty, J. C., Prieur, L. and Vétion, G. Gradients of phytoplankton abundance, composition and photosynthetic pigments across the Almeria-Oran front (SW Mediterranean). *J. Mar. Sys.*, 5, 223-233, 1994.

- Fielding**, S., Crisp, N., Allen, J. T., Hartman, M. C., Rabe, B. and Roe, H. S. J. Mesoscale subduction at the Almeria-Oran front. Part II: Biophysical interactions. *J. Mar. Sys.*, 30, 287-304, 2001.
- Folkard**, A.M., Davies, P.A. and Prieur, L. The surface temperature field and dynamical structure of the Almeria-Oran front from simultaneous shipboard and satellite data. *J. Mar. Sys.*, 205-222, 1994.
- Franks**, P.J.S. Sink or swim: Accumulation of biomass at fronts. *Mar. Ecol. Progr. Ser.*, 82, 1-12, 1992.
- Gould**, R.W.Jr. and Wiesenburg, D.A. Single species dominance in a subsurface phytoplankton concentration at a Mediterranean Sea front. *Limnol. Oceanogr.*, 35(1), 211-220, 1990.
- Heburn**, G.W. and La Violette, P.E. Variations in the structure of the anticyclonic gyres found in the Alboran Sea. *J. Geophys. Res.*, 95(C2), 1599-1613, 1990.
- Johnson**, K.S., Willason, S.W., Wiesenburg, D.A., Lohrenz, S.E., and Arnone, R.A. Hydrogen peroxide in the western Mediterranean Sea: a tracer for vertical advection. *Deep-Sea Res.*, 36, 241-254, 1989.
- Kerr**, R.A. The ocean's desert are blooming. *Science*, 232, 1345, 1986.
- L'Helguen**, S., Le Corre, P., Madec, C. and Morin, P. New and regenerated production in the Almeria-Oran front area, eastern Alboran Sea. *Deep Sea Res.*, 49, 83-99, 2002.
- La Violette**, P.E. Abstracts and agenda. Western Mediterranean Circulation Experiment symposium and workshop. Bay St. Louis, Mississippi. *WMCE Newsl.*, 11, 71 pp., 1988.
- La Violette**, P.E. WMCE. Western Mediterranean Circulation Experiment: a preliminary review of results. *Eos Trans. Am. Geophys. Union*, 70(31), 746, 756-757, 1989.
- Leblanc**, K., Quéguiner, B., Garcia, N., Rimmelin, P. and Raimbault, P. Silicon cycle in the Northwestern Mediterranean Sea: a seasonal study of a coastal oligotrophic site. *Oceanologica Acta*, accepted.
- Legendre**, L. and Le Fèvre, J. Hydrodynamical singularities as control of recycled versus export production in the oceans. In: *Berger, W.H., Smetacek, V.S and Wefer, G. (Editors), Dahlem Workshop on productivity of the Ocean; present and past*. Wiley, New York, pp. 49-63, 1989.
- Leynaert**, A., Nelson, D. M., Quéguiner, B. and Tréguer, P. The silica cycle in the Antarctic Ocean : is the Weddell Sea atypical ? *Mar. Ecol. Progr. Ser.*, 96, 1-15, 1993.
- Lohrenz**, S.E., Wiesenburg, D.A., De Palma, I.P., Johnson, K.S. and Gustafson, D.E. Interrelationships among primary production, chlorophyll, and environmental conditions in frontal regions of the Western Mediterranean Sea. *Deep-Sea Res.*, 35A(5), 793-810, 1988a.
- Lohrenz**, S.E., Arnone, R.A., Wiesenburg, D.A. and DePalma, I.P. Satellite detection of transient enhanced primary production in the western Mediterranean Sea. *Nature*, 335, 245-247, 1988b.
- Mc Gill**, D.A. The relative supplies of phosphate, nitrate and silicate in the Mediterranean Sea. *ICES Mar. Sci. Symp.* 18, 737-744, 1965.
- Morel**, A. and André, J.-M. Pigment distribution and primary production in the Western Mediterranean as derived and modeled from coastal zone color scanner observations. *J. Geophys. Res.*, 96(C7), 12,685-12,698, 1991.
- Morel**, A., Antoine, D., Babin, M., Dandonneau, Y. Measured and modeled primary production in the Northeast Atlantic (EUMELI JGOFS program): The impact of natural variations in photosynthetic parameters on model predictive skill. *Deep-Sea Res. I*, 43(8), 1273-1304, 1996.
- Nelson**, D.M. and Brzezinski, M.A. Diatom growth and productivity in an oligotrophic mid-ocean gyre : A 3-yr record from the Sargasso Sea near Bermuda. *Limnol. Oceanogr.*, 42(3), 473-486, 1997.
- Nelson**, D. M., Smith, W. O. J., Muench, R. D., Gordon, L. I., Sullivan, C. W. and Husby, D. M. Particulate matter and nutrient distributions in the ice-edge zone of the Weddell Sea : relationship to hydrography during late summer. *Deep-Sea Research*, 36(2), 191-209, 1989.
- Nelson**, D. M., Tréguer, M. A., Brzezinski, M. A., Leynaert, A. and Quéguiner, B. Production and dissolution of biogenic silica in the Ocean : revised global estimates, comparison with regional data and relationship to biogenic sedimentation. *Global Biogeochemical Cycle*, 9(3), 359-372, 1995.

- Officer**, C.B. and Ryther J.H. The possible importance of silicon in marine eutrophication. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 3, 83-91, 1980.
- Peinert**, R. and Miquel, J.-C. The significance of frontal processes for vertical particle fluxes: A case study in the Alboran Sea (SW Mediterranean Sea). *J. Mar. Sys.*, 5(3-5), 377-390, 1994.
- Perkins**, H., Kinder, T.H., La Violette, P.E. Variation in the Alboran Sea Gyre and its relationship to meteorological forcing in the Gulf of Cadiz. *Eos Trans. Am. Geophys. Union*, 68(50), 1725, 1987.
- Pingree**, R.D., Pugh, P.R., Holligan, P.M. and Forster, G.R. Summer phytoplankton blooms and red tides along tidal fronts in the approaches to the English channel. *Nature*, 258, 672-677, 1975.
- Platt**, T., Gallegos, C.L. and Harrison, W.G. Photoinhibition of photosynthesis in natural assemblages of marine phytoplankton. *J. Mar. Res.*, 38, 687-701, 1980.
- Prieur**, L. and Sournia, A. "Almofront-1" (April-May 1991): an interdisciplinary study of the Almeria-Oran geostrophic front, SW Mediterranean Sea. *J. Mar. Sys.*, 5 (3-5), 187-203, 1994.
- Prieur**, L., Copin-Montégut, C. and Claustre, H. Biophysical aspects of "Almofront-1", an intensive study of a geostrophic frontal jet. *Ann. Inst. Océanogr., Paris*, 69(1), 71-86, 1993.
- Ragueneau**, O., Dittert, N., Pondaven, P., Tréguer, P. and Corrin, L. Si/C decoupling in the world ocean: is the Southern Ocean different? *Deep-Sea Res. II*, 49(16), 3127-3154, 2002.
- Redfield**, A.C., Ketchum, B.H. and Richards, F.A. The influence of organisms on the composition of sea water. In : Hill M.N. (Editor). *The Sea*, Wiley-Interscience, New York, 26-77, 1963.
- Ruiz**, J., Echevarria, F., Font, J., Ruiz, S., Garcia, E., Blanco, J. M., Jiménez-Gómez, F., Prieto, L., Gonzalez-Alaminos, A., Garcia, C. M., Cipollini, P., Snaith, H., Bartual, A., Reul, A. and Rodriguez, V. Surface distribution of chlorophyll, particles and gelbstoff in the Atlantic jet of the Alboran Sea: from submesoscale to subinertial scales of variability. *J. Mar. Sys.*, 29, 277-292, 2001.
- Salat**, J., Castellon, J. and Font, J. Does the Almeria-Oran front disappear sometimes ? *Rapp. Proc. -Verb. Réun. CIESM*, 32(1), 173, 1990.
- Simpson**, J.H., Tett, P.B., Argotte-Espinoza, M.L, Edwards, A., Jones, K.J., Savidge, J. Mixing and phytoplankton growth around an island in stratified sea. *Cont. Shelf Res.*, 1, 15-31, 1982.
- Sournia**, A., Brylinski, J.-M., Dallot, S., Leveau, M., Prieur, L. Froget, C. *Fronts hydrologiques au large des côtes françaises: les sites ateliers du programme frontal. Oceanologica Acta*, 13, 413-437, 1990.
- Striby**, L. *Biogéochimie de la matière organique dans deux écosystèmes marins. Cas d'une structure physique unidimensionnelle verticale (mer Ligure) et d'une structure physique frontale (front Almería-Oran). Variations spatio-temporelles de la fraction lipidique à petite échelle. PhD thesis. Aix-Marseille II University*, 292 pp., 2000.
- Strickland**, J. D. H. and Parsons, T. R. A practical handbook of seawater analysis. *Fisheries Research Board of Canada Bulletin*, 167, 310, 1972.
- Tintoré**, J., Violette, P.E.L., Blade, I. and Cruzado, A. A study of an intense density front in the Eastern Alboran Sea. *J. Phys. Oceanogr.*, 18, 1384-1397, 1988.
- Tintoré**, J., Gomis, D., Alonso, S., Parrilla, G. Mesoscale dynamics and vertical motion in the Alboran Sea. *J. Phys. Oceanogr.*, 21, 811-823, 1991.
- Traganza**, E.D., Redalje, D.G. and Garwood, R.W. Chemical flux, mixed layer entrainment and phytoplankton blooms at upwelling fronts in the California coastal zone. *Cont. Shelf Res.*, 7, 89-105, 1987.
- Tréguer**, P., Lindner, L., Van Bennekom, A. J., Leynaert, A., Panouse, M. and Jacques, M. Production of biogenic silica in the Weddell-Scotia Seas measured with ³²Si. *Limnol. Oceanogr.*, 36, (6), 1217-1227, 1991.
- Videau**, C, Sournia, A., Prieur, L. and Fiala, M. Phytoplankton and primary production characteristics at selected sites in the geostrophic Almeria-Oran front system (SW Mediterranean Sea). *J. Mar. Sys.*, 5(3-5), 235-250, 1994.
- Vidussi**, F., Claustre, H., Bustillos-Guzman, J., Cailliau, C. and Marty, J.C. Rapid HPLC method

for determination of phytoplankton chemotaxonomic pigments: separation of chlorophyll a from divinyl-chlorophyll a and zeaxanthin from lutein. *J. Plankton Res.*, 18, 2377-2382, 1996.

Wiesenburg, D.A. and Arnone, R.A. Bio-optical characteristics of the Almeria-Oran front, *Eos Trans. Am. Geophys. Union*, 67(44), 969, 1986.

Youssara, F. and Gaudy, R. Variations of zooplankton in the frontal area of the Alboran sea (Mediterranean sea) in winter 1997. *Oceanologica Acta*, 24(4), 361-376, 2001.

Zakardjian, B. and Prieur, L. Biological and chemical signs of upward motions in permanent geostrophic fronts of the Western Mediterranean. *J. Geophys. Res.*, 103(C12), 27,849-27,866, 1998.

SYNTHESE :

Ce travail avait pour but d'établir un bilan de Si pour le Front Almeria-Oran au cours de l'hiver 1997 et d'appréhender les principaux processus de contrôle de l'augmentation de la production et de la distribution de la biomasse en zone frontale. La stratégie d'échantillonnage, étudiée pour couvrir la variabilité à méso-échelle d'un système hautement dynamique [Frontal group, *Prieur et Sournia*, 1994], a permis d'avoir une vision synoptique des processus biologiques à l'échelle du front. Les principaux résultats de cette étude sont résumés ici :

1. Le jet frontal est étroitement associé à la gyre anticyclonique, zone privilégiée d'accumulation et d'export de la matière produite au niveau de la zone frontale. Des mouvements verticaux secondaires de part et d'autres du front entraînent une fertilisation en sels nutritifs et une augmentation de la production sur le bord gauche du jet, tandis que des processus de downwelling le long des isopycnes de densité induisent des échanges trans-frontaux de matière vers la gyre anticyclonique. On observe ainsi un vieillissement de la matière particulaire du bord gauche vers le bord droit du front, de même qu'une transition dans la composition de l'assemblage phytoplanctonique, dominée par les diatomées à la limite du front et par le nanophytoplancton vers la gyre anticyclonique. L'enrichissement des masses d'eaux qui a lieu dans une zone relativement restreinte au contact des eaux méditerranéennes et atlantiques semble avoir un profond impact sur les systèmes adjacents. Ces résultats soulignent l'importance de l'étude de ces systèmes associés au jet frontal dans l'élaboration des bilans de production et d'export.

2. En conditions hivernales, la production primaire est réduite et représente le tiers des taux de production observés au printemps (Almofront I). La contribution des diatomées à l'assemblage floristique est plus élevée en zone frontale ainsi qu'au niveau du maximum profond de Chl a dans les eaux méditerranéennes, mais n'atteint à aucun moment la situation de bloom massif observée en période automnale (Gould et Wiesenburg, 1990). Les gradients physiques apparaissent plus intenses en automne (références dans Fiala et al., 1994) et pourraient être à l'origine d'une fertilisation accrue induisant une augmentation considérable de la production des diatomées. D'autres études devraient s'attacher à déterminer le caractère exceptionnel ou récurrent d'un tel événement, susceptible de modifier les bilans de Si à l'échelle annuelle.

3. La fertilisation des eaux de surface par le front A-O, permettant un développement accru des diatomées, est maintenue en période hivernale. Les taux de production de Si sont en effet plus élevés que ceux obtenus en un site oligotrophe méditerranéen dans le Golfe du Lion, mais cette augmentation reste modérée en comparaison des bilans établis pour d'autres systèmes frontaux. Le bilan de production de Si en période hivernale s'apparente ainsi à ceux établis pour les grandes gyres oligotrophes de l'océan ouvert.

IV.3. La campagne PROSOPE

IV.3.1. Introduction

La campagne PROSOPE (Productivity of Oceanic Pelagic Systems) a permis d'échantillonner les paramètres du compartiment phytoplanctonique siliceux sur une large échelle spatiale, couvrant deux grands transects entre l'upwelling côtier du Maroc, un site ultra-oligotrophe de la mer Ionienne et la station fixe DYFAMED au large des côtes françaises. Le bassin méditerranéen constitue l'une des entités hydrologiques les plus oligotrophes à l'échelle du globe (Ryan, 1966; Dugdale, 1976), de part l'absence d'importantes zones d'upwellings et de part la faible intensité des apports continentaux (Azov, 1991). Le bassin méditerranéen présente en outre un gradient d'oligotrophie très marqué d'ouest en est (Sournia, 1973; Azov, 1991), repérable de l'espace sur les images satellites de la couleur de la mer (Figure IV.6).

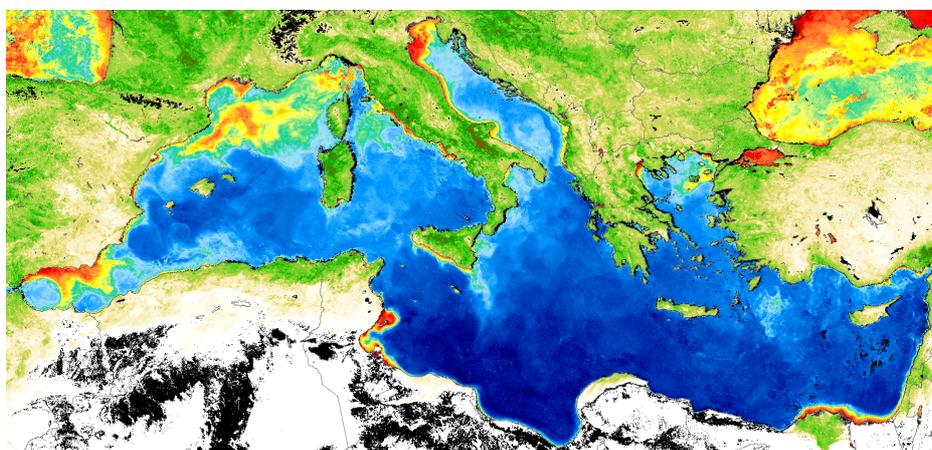


Figure IV.6: Images SeaWiFS composite du mois de mai 2000, site web: <http://www.me.sai.jrct.it>

Le bassin occidental reçoit en effet les entrées d'eaux atlantiques, ainsi que les rejets du Rhône, première source fluviale de sels nutritifs à l'échelle du bassin depuis la construction du barrage d'Assouan sur le Nil, qui a fortement diminué l'apport en sels nutritifs dans le bassin oriental (Jacques et Tréguer, 1986). L'écosystème méditerranéen est globalement caractérisé par deux types de régimes trophiques: en période hivernale, les mélanges verticaux dus aux vents entraînent l'installation d'un régime mésotrophe, caractérisé par des taux de production nouvelle et de sédimentation élevés; en été, le régime devient oligotrophe dans les eaux du large, fortement stratifiées et caractérisées par de faibles taux de production primaire ainsi que par une dominance du pico- et du nanoplancton. La régénération par la boucle microbienne devient alors la voie principale de transfert de matière (Allen et al., 2002). De nombreux auteurs ont mis en évidence la limitation de la croissance phytoplanctonique par la disponibilité en N et en P (Agusti et al., 1998; Béthoux et al., 1992; Dugale et Wilkerson, 1998; Krom et al., 1991; Psarra et al., 2000; Thingstad et Rassoulzagedan, 1995; Van Wambeke et al., 2000; Moutin et Raimbault, 2002), mais peu d'études se sont portées sur l'impact de la disponibilité en Si. Par ailleurs, la structure des communautés phytoplanctoniques, à la base de la chaîne trophique secondaire, apparaît rarement détaillée.

La Méditerranée est souvent considérée comme un océan miniature, soumise à une circulation thermohaline semblable au fonctionnement du «conveyor belt», avec la formation d'eaux profondes en plusieurs régions côtières et du large (Béthoux et al., 1999). Le réchauffement sensible des eaux profondes, considéré comme l'une des premières manifestations visibles de l'effet de serre (Béthoux et al., 1998a), ainsi qu'une tendance à l'évolution des rapports élémentaires des sels nutritifs au cours des dernières décennies (Béthoux et al., 2002) indiquent que la Méditerranée constitue également un lieu d'études privilégié de l'impact des forçages climatiques et anthropiques. Bordée par près de 200 millions d'habitants, l'impact des rejets anthropiques pourrait devenir un des forçages principaux régulant la structure des communautés phytoplanctoniques et à terme le tonnage des pêches en Méditerranée. Les pêches en Méditerranée sont constituées à 40 % de sardines et d'anchois, dont la principale nourriture est constituée de copépodes, eux-mêmes prédateurs des diatomées (EEA, 1999). En dépit de l'augmentation des apports fluviaux d'N et de P, le volume des pêches semble stagner depuis une décennie (UNEP, 1999). Cette stagnation peut être mise en relation avec la pression de pêche exercée sur les stocks de poissons, mais Béthoux et al. (2002) ont émis l'hypothèse que cette diminution pouvait également résulter de la modification des rapports élémentaires Si:N:P des masses d'eaux. Depuis quelques décennies, la diminution des apports en Si dissous par les fleuves, suite à la construction de barrages constituant de véritables pièges à Si (Conley et al., 1993), parallèlement à l'augmentation croissante des rejets d'N ou de P ont entraîné une dystrophie dans de nombreux écosystèmes côtiers. La diminution des rapports Si:N et Si:P peut induire des conséquences particulièrement néfastes pour l'environnement marin, en favorisant le développement d'algues toxiques au détriment des diatomées, qui sont le premier maillon du réseau trophique secondaire (Officer et Ryther, 1980; Conley et Malone, 1992; Del Amo et al., 1997a). En ce qui concerne les rejets de Si dissous par les fleuves, deux événements majeurs sont à l'origine de la diminution des apports en Méditerranée: la diminution des apports du Nil suite à la construction du barrage d'Assouan ainsi que la diminution des rejets de la Mer Noire (Béthoux et al., 2002).

La modification des rapports élémentaires des eaux profondes entre le bassin occidental et le bassin oriental est cependant encore débattue. D'après Béthoux et al. (2002), l'augmentation des rejets fluviaux de N et de P aurait entraîné une augmentation des concentrations de nitrates et de phosphates des eaux de fond du bassin occidental entre les années 1960 et la période actuelle. Or les mesures réalisées au cours des campagnes Médiprod et MINOS dans le bassin occidental n'indiquent pas d'évolution perceptible des concentrations de nitrates et de phosphates (Raimbault et al., 1995; Moutin et Raimbault, 2002) remettant en cause l'hypothèse de Béthoux et al. (2002). L'importance des rejets fluviaux relativement aux entrées d'eaux atlantiques à Gibraltar dans le bilan nutritionnel de la Méditerranée n'est pas établi clairement; en effet les estimations actuelles de la contribution des fleuves aux stocks de sels nutritifs varient dans une très large proportion, de 10 % (Coste et al., 1988) à 90 % (Béthoux et al., 1998). Il a également été démontré qu'il était nécessaire de prendre en compte le piégeage des nutriments dans les sédiments côtiers pour évaluer l'apport nutritif du Rhône en Méditerranée (Van den Broeck et Moutin, 2002). Les conséquences des modifications des rapports élémentaires à l'échelle de quelques décennies sur la structure des communautés restent ainsi à être démontrées à l'échelle de la Méditerranée.

Les objectifs de cette étude sont de décrire la variabilité spatiale du phytoplancton siliceux et d'appréhender les facteurs de contrôle de la structure des communautés le long d'un gradient d'oligotrophie en Méditerranée occidentale jusqu'à la mer Ionienne. Un bilan des stocks d'acide orthosilicique et de silice biogénique est établi dans un premier temps pour la période automnale, et mis en relation avec la distribution de la matière particulaire et de la production primaire dans le but d'appréhender le fonctionnement des différents systèmes rencontrés. Les bilans d'exportation de Si et de C_{org} sont également établis pour l'upwelling (eutrophe), le site DYF (mésotrophe) et le site MIO (ultra-oligotrophe).

IV.3.2. Résultats

IV.3.2.1. Contexte hydrologique

La campagne PROSOPE, effectuée entre le 4 septembre et le 4 octobre 1999, a permis de traverser différents systèmes océaniques: un upwelling au large du Maroc, la Mer d'Alboran, le bassin Algérien, la mer ionienne, la mer Tyrrénienne et la mer Ligure. Les stations sont séparées en moyenne de 500 km (Figure IV.7). Les résultats seront présentés sous la forme de deux transects, qui, bien que ne présentant pas une réelle continuité physique des masses d'eaux (de part les seuils, les détroits et la distance entre stations), permettent néanmoins de caractériser le gradient ouest-est.

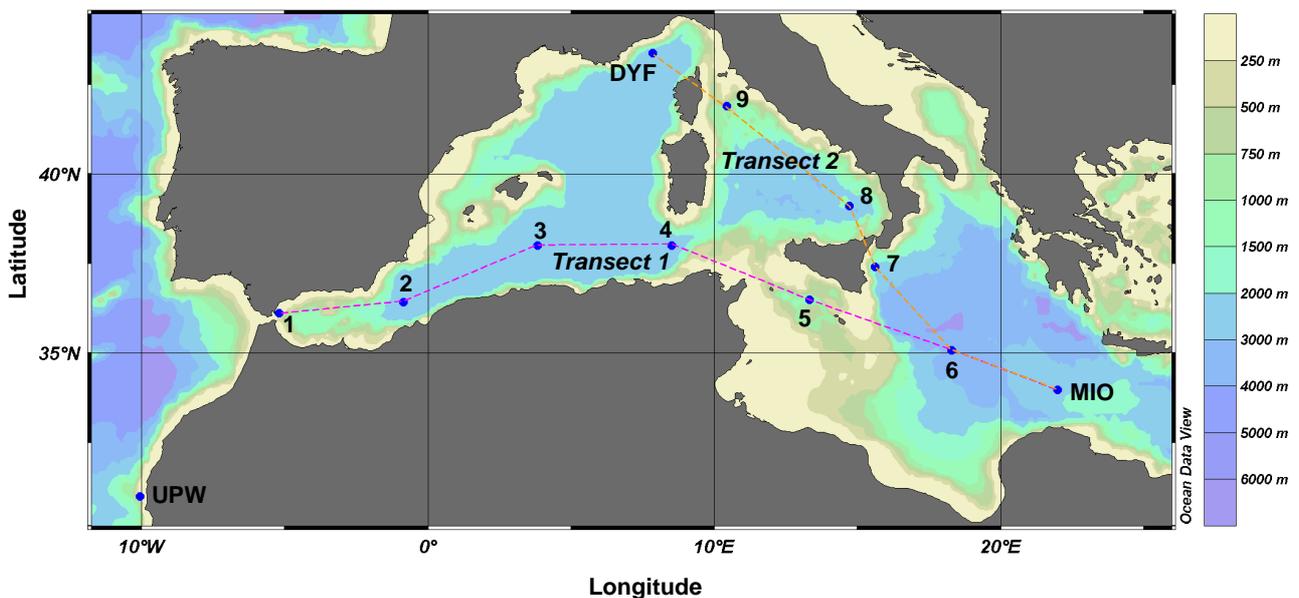


Figure IV.7: Carte du trajet effectué lors de la campagne PROSOPE et des deux transects: transect 1 (Site 1 à MIO), transect 2 (Site MIO à DYF). UPW: Upwelling, MIO: mer Ionienne, DYF: Dyfamed.

La couche de surface est constituée en Méditerranée d'eaux atlantiques modifiées (MAW), qui subissent un réchauffement et une augmentation de salinité d'ouest en est (Figure IV.8). L'influence des eaux Atlantiques entrantes est nettement identifiable sur les coupes de salinité du transect 1 (Figure IV.8), avec des valeurs de salinités minimums (36.5) dans les 50 premiers mètres de la mer d'Alboran au bassin Algérien (site 1 au site 3). Les MAW circulant dans le bassin Algérien (sites 4 et 5) sont caractérisées par des salinités intermédiaires, comprises entre 38 et 38.5, tandis que les sites

situés en mer Ionienne (sites 6 et MIO) et en mer Ligure (sites 7, 8, 9, DYF) présentent des salinités très élevées caractéristiques des MAW provenant du bassin oriental (>38.5). En période automnale, le réchauffement important de la couche de surface (>25°C) induit une stratification des masses d'eaux et une faible profondeur de la couche de mélange, comprise entre 10 et 40 m sur l'ensemble des sites.

IV.3.2.2. Distribution des sels nutritifs

La signature des eaux atlantiques entrantes est particulièrement marquée en ce qui concerne les concentrations en acide orthosilicique. Les eaux entrantes sont en effet épuisées en Si(OH)_4 , avec des concentrations indétectables dans les 50 premiers mètres à l'entrée de la Méditerranée en mer d'Alboran (Site 1). Cet épuisement de la couche de surface est également observé aux sites 2 et 3, mais sur une moins grande profondeur (30 et 10 m respectivement). Les concentrations en Si(OH)_4 augmentent ensuite progressivement en surface d'ouest en est, atteignant des valeurs comprises entre 0.6 et 0.9 μM à l'extrémité est du premier transect (Sites 6 et MIO). Aux sites 2 et 3 un minimum profond de Si(OH)_4 est observé vers 90 m, coïncidant avec un minimum de nitrates et de phosphates, et témoigne probablement d'une subduction d'eaux méditerranéennes appauvries en profondeur. Par ailleurs, l'isoplette 1 μM s'approfondit vers l'est, passant de 65 m au site 1 à 110 m au site MIO. Un schéma similaire est observé sur le transect 2: l'isoplette 1 μM , repéré à 40 m au site 9 s'enfonce progressivement jusqu'à 110 m au site MIO. Les concentrations en Si(OH)_4 les plus élevées sont observées au site DYFAMED, avec des valeurs de 1.40 μM en surface et jusqu'à 5.70 μM à 150 m.

Les teneurs en nitrates et en phosphates suivent globalement la même distribution que celle de l'acide orthosilicique, avec un approfondissement marqué de la nitracline et de la phosphacline d'ouest en est, et ce sur les deux transects 1→MIO et MIO→DYF. En revanche, l'épuisement de la couche de surface s'accroît vers l'est à l'inverse de ce qui est observé pour l'acide orthosilicique. Dans la partie occidentale du transect 1, les profondeurs de la phosphacline et de la nitracline sont équivalentes tandis qu'un décalage croissant apparaît vers l'est. Au site MIO, où cette différence est la plus marquée, le décalage est d'environ 30 m entre la phosphacline (125 m) et la nitracline (90 m).

Le site 1 présente des concentrations élevées à partir de 100 m pour l'ensemble des sels nutritifs en parallèle à l'augmentation de la salinité et à la diminution des températures jusqu'à 12.5-13°C, caractérisant les eaux méditerranéennes profondes sortant à Gibraltar sous les MAW entrantes.

IV.3.2.3. Distribution de la matière particulaire

La distribution de la matière particulaire le long des deux transects est représentée sur les coupes longitudinales de la Figure IV.9. Les concentrations en silice biogénique relevées sur les deux transects sont généralement faibles et ne dépassent pas 0.05 $\mu\text{mol L}^{-1}$ aux sites 4 à 9, MIO et DYF. En revanche les sites 1 à 3, sous l'influence des entrées d'eaux atlantiques à Gibraltar (salinité < 37) présentent une nette augmentation des concentrations en BSi, avec des valeurs atteignant 0.38 $\mu\text{mol L}^{-1}$ à la station 2 à 60 m.

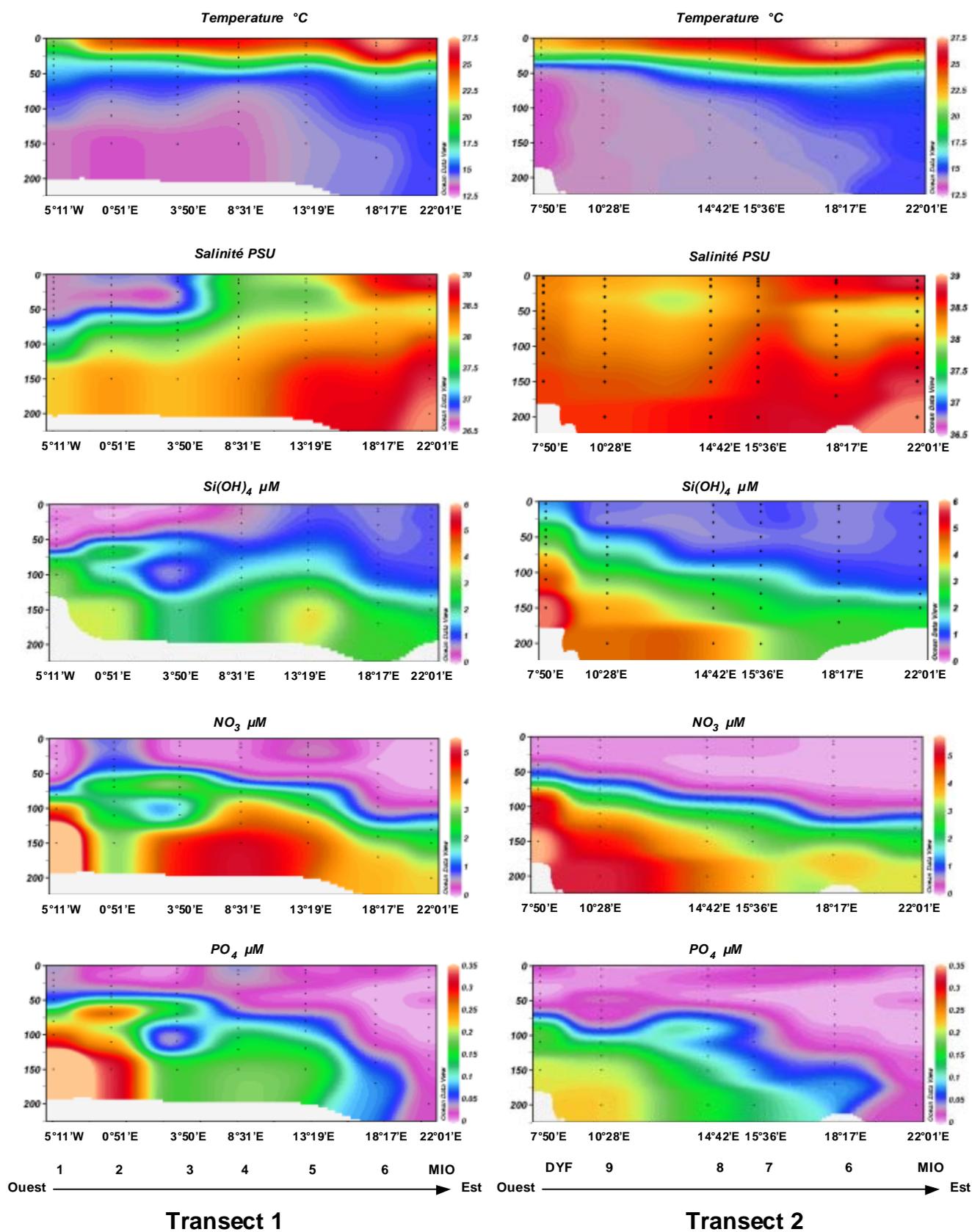


Figure IV.8: Coupes longitudinales de température, salinité, et sels nutritifs (Si(OH)_4 , NO_3 , PO_4 en μM) des deux transects 1 \rightarrow MIO et DYF \rightarrow MIO.

La tendance générale est caractérisée par un approfondissement de ce maximum d'ouest en est qui atteint à MIO, la station la plus orientale, la valeur maximale de $0.12 \mu\text{mol L}^{-1}$ à 110 m. La distribution de la fucoxanthine, présente chez les diatomées, apparaît bien corrélée avec la distribution de la BSi, notamment aux stations 1, 2, 3, MIO et DYF. En revanche une nette augmentation de la fucoxanthine et de la Chl *a* est visible au site 5 à 75 m, ne correspondant qu'à une très faible augmentation de la BSi, laissant supposer la présence de populations phytoplanctoniques différentes. Cette augmentation peut être le fait des prymnésiofycées ou des chrysophycées qui possèdent également de la fucoxanthine. L'approfondissement du maximum de BSi et de fucoxanthine vers l'est est également très marquée au niveau du transect 2, malgré les plus faibles concentrations rencontrées. La Chl *a* et la fluorescence présentent de la même façon un net enfoncement du maximum de concentrations vers l'est, mais différent de la distribution du phytoplancton siliceux par un maximum au site 5 (75 m) ainsi qu'au site 6 (80 m). Au site MIO le maximum profond de Chl *a* (MPC) est décalé d'une vingtaine de mètres (90 m) par rapport au maximum de BSi et de fucoxanthine situés à 110 m.

En ce qui concerne la distribution de la silice lithogénique, la maximum de concentration est situé au niveau du maximum de BSi repéré au site 2 à 75 m. Les teneurs en LSi sont globalement plus élevées au sein des MAW entrantes en Méditerranée et varient entre 0.01 et $0.14 \mu\text{mol L}^{-1}$. On remarque un appauvrissement général vers l'est, avec des valeurs proches de la limite de détection au site MIO. Les coupes de LSi montrent par ailleurs un net enrichissement de la couche de surface (25 premiers mètres) sur les deux transects, avec des valeurs comprises entre 0.03 et $0.10 \mu\text{mol L}^{-1}$. On note également un enrichissement en LSi en profondeur aux sites 4 et 5 et aux sites 7, 8 et 9.

IV.3.2.4. Variabilité temporelle de la silice particulière (BSi et LSi) aux sites longs

En raison de problèmes techniques survenus en début de campagne, la silice particulière n'a pas pu être échantillonnée dans l'upwelling. En revanche un suivi temporel journalier de 5 jours a été entrepris aux sites longs MIO et DYF. Les sites MIO et DYF présentent tous deux de faibles concentrations de BSi en surface ($<0.02 \mu\text{mol L}^{-1}$) ainsi qu'un maximum en profondeur (Figure IV.10). Au site DYF, ce maximum est moins profond (entre 40 et 75 m) et moins marqué qu'au site MIO, avec des concentrations $<0.06 \mu\text{mol L}^{-1}$. Au site MIO le pic de BSi est deux fois plus important ($0.12 \mu\text{mol L}^{-1}$) et est localisé à 110 m. L'intensité de ce pic diminue régulièrement au cours des 5 jours du suivi et le maximum de BSi s'enfonce le dernier jour jusqu'à 150 m et n'atteint plus que $0.05 \mu\text{mol L}^{-1}$. Cette diminution est mise en relation avec la variabilité des masses d'eaux pendant le suivi, au cours duquel une transition entre les eaux méditerranéennes et les MAW a été observée. Au site DYF, la variabilité temporelle est légèrement moins importante, avec des concentrations équivalentes d'un jour à l'autre. On note cependant une légère remontée du maximum de BSi, localisé entre 60 et 75 m en début de suivi et entre 40 et 50 m les deux derniers jours.

A l'inverse, la variabilité temporelle apparaît plus importante au site DYF qu'au site MIO en ce qui concerne les profils de silice lithogénique (Figure IV.11). Les profils présentent un net enrichissement dans la couche de surface aux deux sites, mais ce pic est néanmoins plus marqué au site DYF, qui reçoit des apports atmosphériques plus élevés, avec jusqu'à $0.06 \mu\text{mol L}^{-1}$ à 10 m.

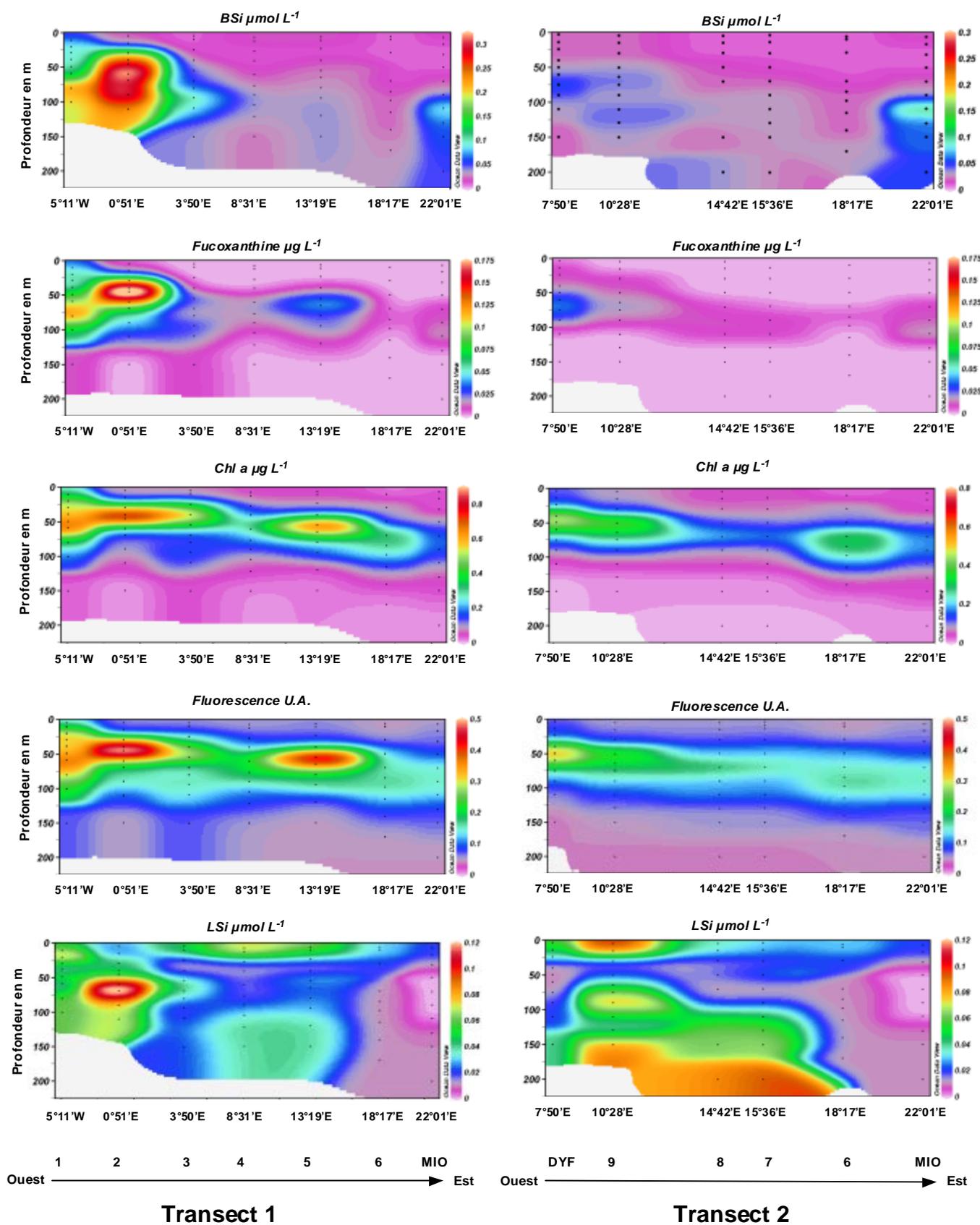


Figure IV.9: Coupes longitudinales de BSi, fucoxanthine, Chl a, fluorescence (U.A.: unités arbitraires) et LSi le long des deux transects 1 → MIO et DYF → MIO.

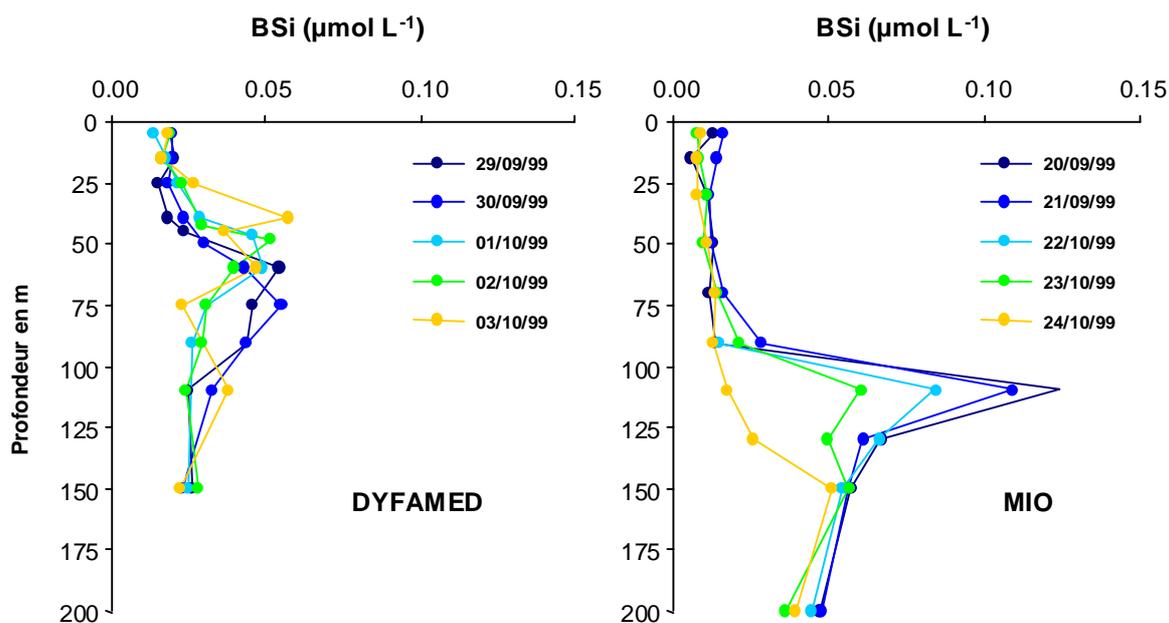


Figure IV.10: Suivi journalier de la concentration en BSi ($\mu\text{mol L}^{-1}$) aux sites MIO et DYF sur une période de 5 jours.

La couche de surface apparaît considérablement enrichie au site DYF dans les 25 premiers mètres, puis les profils présentent un minimum de concentrations entre 25 et 50 m ($0.005 \mu\text{mol L}^{-1}$) et une réaugmentation en profondeur, avec des teneurs en LSi de l'ordre de $0.04 \mu\text{mol L}^{-1}$ à 150 m. Au site MIO, on note également un enrichissement de la couche de surface, de plus faible intensité qu'au site DYF ($0.02 \mu\text{mol L}^{-1}$) suivi de concentrations faibles et homogènes en profondeur.

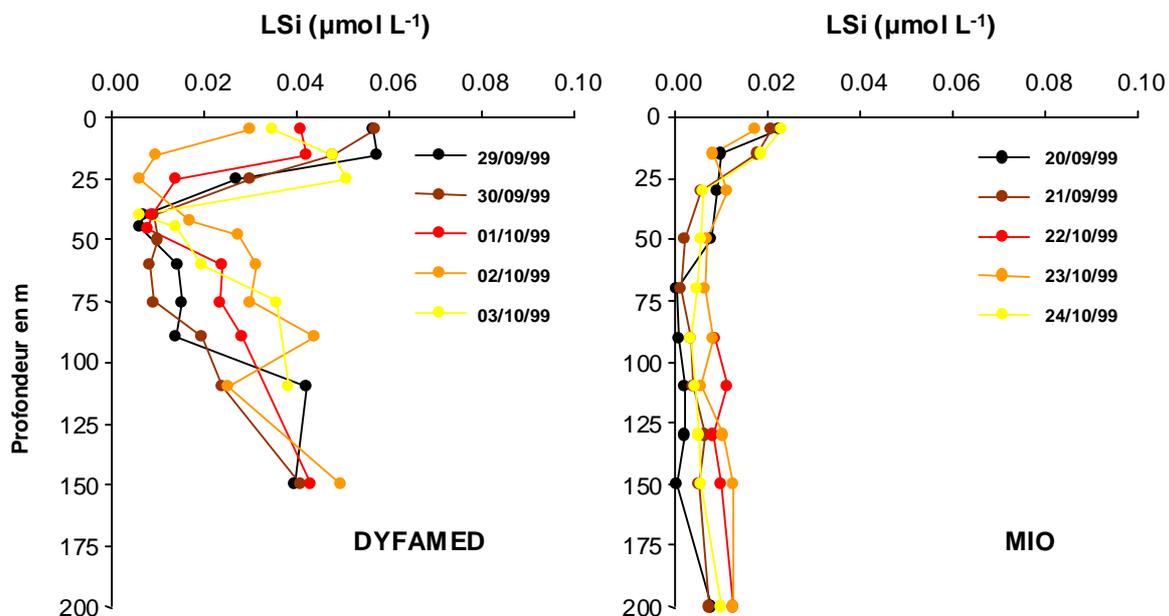


Figure IV.11: Suivi journalier de la concentration en LSi ($\mu\text{mol L}^{-1}$) aux sites MIO et DYF sur une période de 5 jours.

IV.3.2.5. Structure de taille des communautés

L'analyse pigmentaire réalisée en HPLC à chaque site (données H. Claustre, J. Ras, J.C. Marty, LOV, Villefranche) permet de caractériser l'abondance respective des compartiments pico-, nano- et microphytoplanctoniques grâce aux pigments diagnostiques (DP). Ces pigments, caractéristiques d'un groupe d'algues phytoplanctoniques donné, permettent d'estimer la structure de taille de la biomasse autotrophe, définie d'après Sieburth (1978): picophytoplancton (<2 µm), nanophytoplancton (2-20 µm), microphytoplancton (20-200 µm) (Tableau IV.2).

Tableau IV.2: Correspondance entre pigments et groupes taxonomiques. D'après Vidussi et al. (2000).

Pigments	Signification taxonomique	Taille
Fucoxanthine	Diatomées	micro
Péridinine	Dinoflagellés	micro
19'-HF + 19'-BF	Prymnesiophytes/Chromophytes	nano
Alloxanthine	Cryptophytes	nano
Zeaxanthine	Cyanobactéries/Prochlorophytes	pico
T Chl <i>b</i>	Prochlorophytes/Prasinophytes	pico

Pigments diagnostiques (DP) = Fuco + Péri + 19'-HF + 19'-BF + Allo + Zea + T Chl *b*

La proportion de la biomasse associée à chaque classe de taille est alors définie de la façon suivante:

$$\% \text{ micro} = (\text{Fuco} + \text{Péri})/\text{DP}$$

$$\% \text{ nano} = (19'\text{-HF} + 19'\text{-BF} + \text{Allo})/\text{DP}$$

$$\% \text{ pico} = (\text{Zea} + \text{T Chl } b)/\text{DP}$$

Le calcul est effectué à chaque point d'échantillonnage sur la couche 0-75 m, puis les valeurs sont moyennées par site et présentées selon un gradient ouest-est (Figure IV.12).

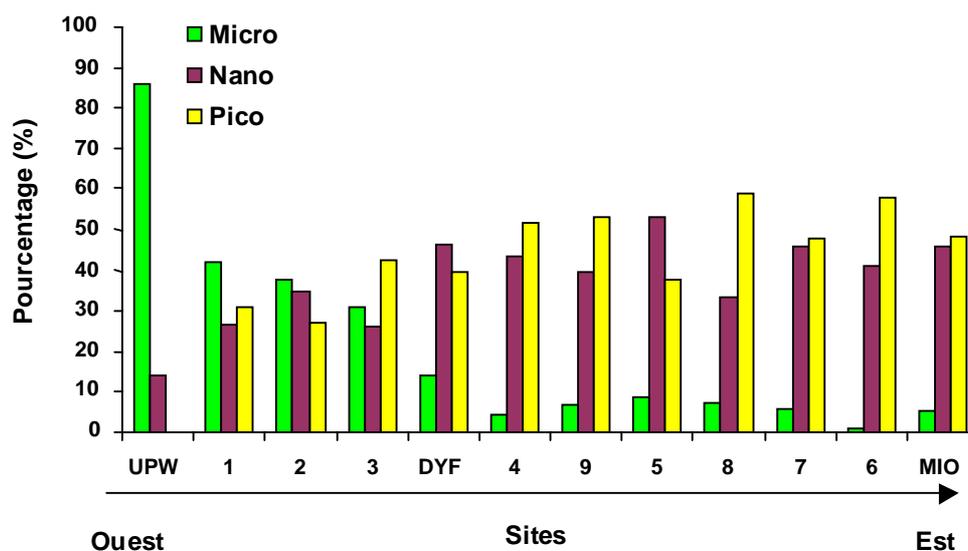


Figure IV.12: Contribution relative, exprimée en pourcentage, des classes de taille micro-, nano- et picophytoplanctoniques à la biomasse autotrophe, définie ici comme la somme des pigments diagnostiques. A chaque site, la moyenne des contributions relatives est calculée sur 0-75 m.

Dans l'upwelling du Maroc, la contribution du microphytoplancton est très importante (85 %), celle du nanophytoplancton est faible (15 %) et la contribution du picophytoplancton est quasi nulle, les concentrations en pigments caractéristiques de ce dernier groupe (Zea et TChl b) étant inférieures à la limite de détection. Le microphytoplancton à ce site est essentiellement constitué de diatomées puisque la fucoxanthine représente en moyenne 85 % des pigments diagnostiques de cette classe de taille. La contribution du microphytoplancton reste importante en mer d'Alboran et dans le bassin Algérien (sites 1 à 3), en concordance avec les coupes de BSi et de fucoxanthine (Figure IV.9), puis diminue drastiquement vers l'est et reste inférieure à 10 %. A l'inverse, la contribution du nano- et du picophytoplancton augmente sensiblement vers l'est. La contribution du nanophytoplancton oscille entre 14 et 53 % tandis que celle du picophytoplancton est légèrement plus élevée et comprise entre 27 et 59 %.

Les comptages en microscopie optique du microphytoplancton ont permis de détailler la distribution spatiale des trois genres principaux: les diatomées, les dinoflagellés et les silicoflagellés (Figure IV.13). On observe un bloom modéré de diatomées dans l'upwelling marocain, avec 82 000 cellules L^{-1} et une abondance décroissante vers l'est. Dans le bassin méditerranéen, les sites 1 et 2 présentent les abondances de diatomées les plus élevées (6600 et 3500 cellules L^{-1} respectivement) puis les concentrations restent inférieures à 200 cellules L^{-1} à tous les autres sites. L'abondance des dinoflagellés est à nouveau la plus élevée dans l'upwelling, avec une moyenne de 6500 cellules L^{-1} , et diminue d'un facteur 3 au site 1 à l'entrée du détroit de Gibraltar (2200 cellules L^{-1}). Vers l'est l'abondance des dinoflagellés reste faible (<1000 cellules L^{-1}) excepté au site DYF, où la concentration moyenne dans la couche de surface atteint 2900 cellules L^{-1} . Les concentrations en silicoflagellés sont extrêmement faibles, avec moins de 260 cellules L^{-1} sur l'ensemble des sites, et présentent les abondances les plus élevées dans l'upwelling, suivi du site DYF et du site 8.

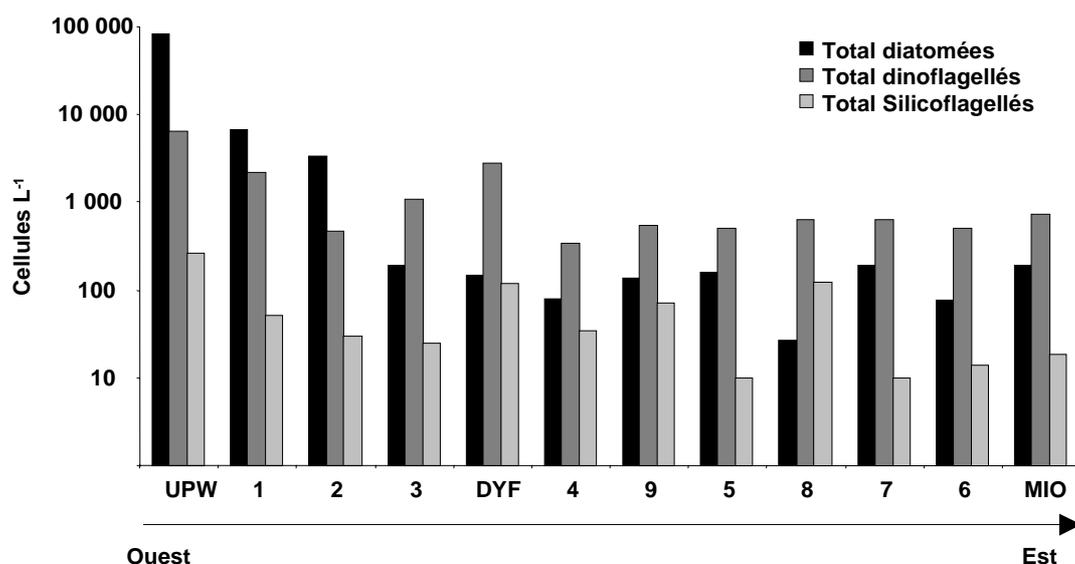


Figure IV.13: Comptages en microscopie optique de l'abondance cellulaire (échelle logarithmique) des 3 groupes microphytoplanctoniques principaux (diatomées, dinoflagellés, silicoflagellés). Données fournies par F.Gomez. L'abondance cellulaire est la moyenne à chaque site de l'ensemble des comptages réalisés sur 0-100 m.

IV.3.2.6. Production primaire

Les profils de production primaire (PP) en fonction de la profondeur sont disponibles pour les sites longs (données T. Moutin, LOB). Les valeurs de PP sont extrêmement élevées dans l'upwelling, avec des valeurs situées deux ordres de grandeur au-dessus de celles observées aux sites MIO et DYF (Figure IV.14). La valeur maximale est atteinte en surface ($19.4 \mu\text{mol C L}^{-1} \text{j}^{-1}$), et la PP décroît ensuite rapidement et n'est plus détectable dès 40 m. Au site MIO, le profil de PP décroît linéairement avec la profondeur mais reste mesurable jusqu'à 130 m. Le maximum est atteint en surface avec $0.29 \mu\text{mol C L}^{-1} \text{j}^{-1}$ à 5 m. Le profil de PP au site DYF se distingue des deux autres sites en présentant un maximum marqué à 40 m ($0.36 \mu\text{mol C L}^{-1} \text{j}^{-1}$). Par ailleurs, l'absorption de C est restreinte à la couche 0-70 m.

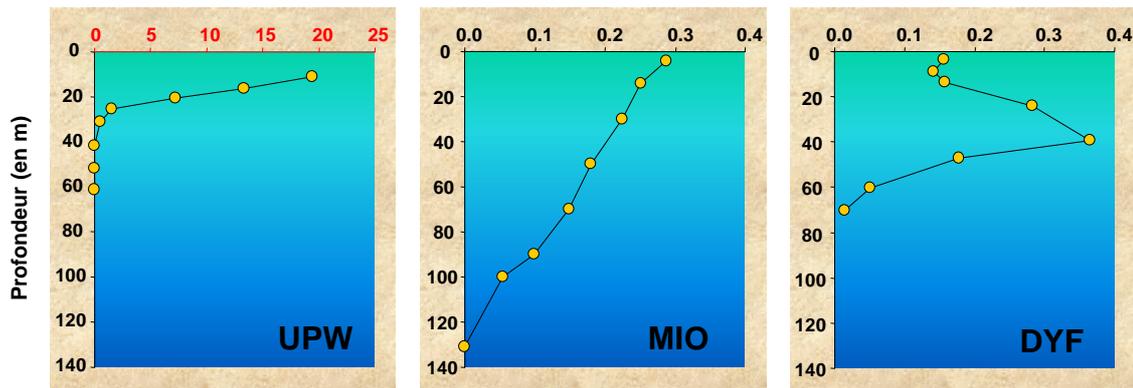


Figure IV.14: Profils de production primaire ($\mu\text{mol C L}^{-1} \text{j}^{-1}$) aux trois sites longs (UPW, MIO et DYF). Données T. Moutin, LOB. Noter le changement d'échelle pour l'upwelling.

Les taux de PP ont été mesurés aux sites courts à 10 m de profondeur et sont présentés selon un gradient ouest-est (Figure IV.15). Pour permettre la comparaison, les taux de production mesurés à la même profondeur aux sites longs ont été replacés sur la figure IV.15. La PP montre une nette décroissance d'ouest en est, avec des taux 4 fois moins élevés à l'entrée de la Méditerranée (sites 1 à 3) par rapport à l'upwelling. Les plus faibles valeurs sont observées au site DYF et MIO (0.16 et $0.25 \mu\text{mol C L}^{-1} \text{j}^{-1}$) respectivement, tandis que les autres sites présentent de valeurs intermédiaires comprises entre 1.48 et $3.59 \mu\text{mol C L}^{-1} \text{j}^{-1}$. La faible valeur observée au site DYF est à relativiser car elle correspond à une mesure de PP en surface alors que le maximum de production est 2 fois plus élevé en profondeur (40 m) (Figure IV.14).

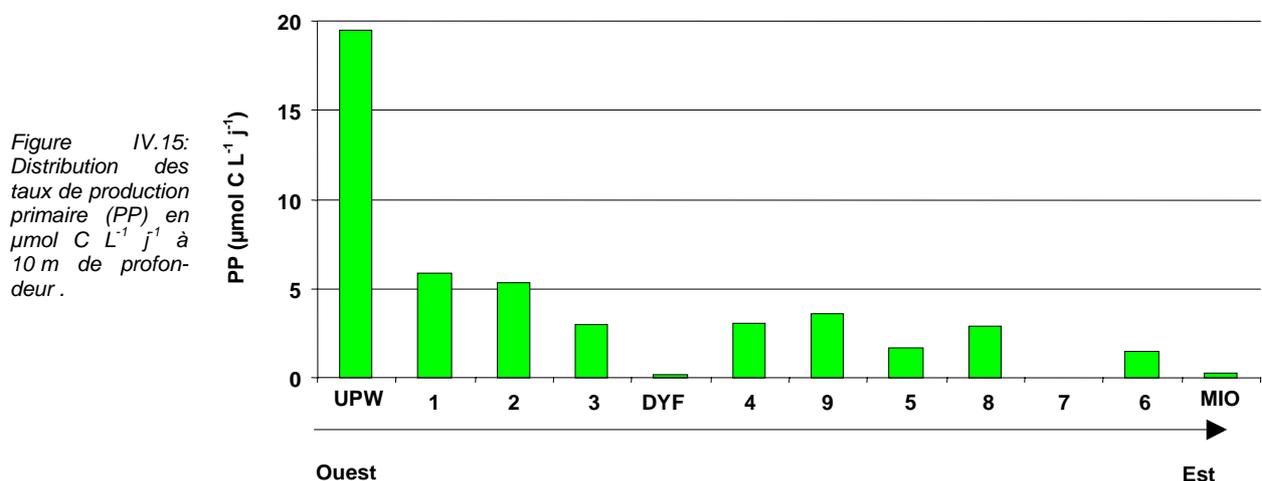


Figure IV.15: Distribution des taux de production primaire (PP) en $\mu\text{mol C L}^{-1} \text{j}^{-1}$ à 10 m de profondeur.

IV.3.2.7. Stocks intégrés

Les stocks de sels nutritifs intégrés sur 150 m sont globalement distribués selon un gradient décroissant d'ouest en est, mais montrent cependant quelques différences entre les éléments étudiés (Figure IV.16). Les stocks de phosphates diminuent régulièrement à partir de l'upwelling jusqu'au site MIO, à l'exception du site DYF où l'on note une forte augmentation des stocks par rapport aux sites typiquement méditerranéens (sites 4 à 9, MIO). Cette disparité importante est également visible en ce qui concerne les stocks intégrés de nitrates et d'acide orthosilicique, supérieurs d'un facteur 2 en moyenne à ceux des autres sites méditerranéens. Les stocks de nitrates s'amenuisent régulièrement depuis l'upwelling jusqu'au site 3 dans le bassin algérien, et du site 4 jusqu'au site MIO à l'est. En revanche la distribution des stocks de Si(OH)_4 diffère de celle des nitrates et des phosphates et présente une nette diminution des stocks intégrés dans l'upwelling ainsi qu'au niveau des eaux atlantiques entrantes (sites 1 à 3). Les stocks calculés pour les sites 1 et 3 sont inférieurs aux stocks observés à l'extrême est du transect (sites 6 et MIO), et les valeurs de l'upwelling et du site 3 sont quasi équivalentes à celles de la mer Ionienne (site 6) et de la mer Thyrrénienne (sites 7, 8, 9). Les stocks d'acide orthosilicique les plus élevés sont observés au site DYF et sont deux fois plus élevés qu'au niveau de l'upwelling, ce qui s'explique par la plus faible profondeur d'intégration à ce site (90 m).

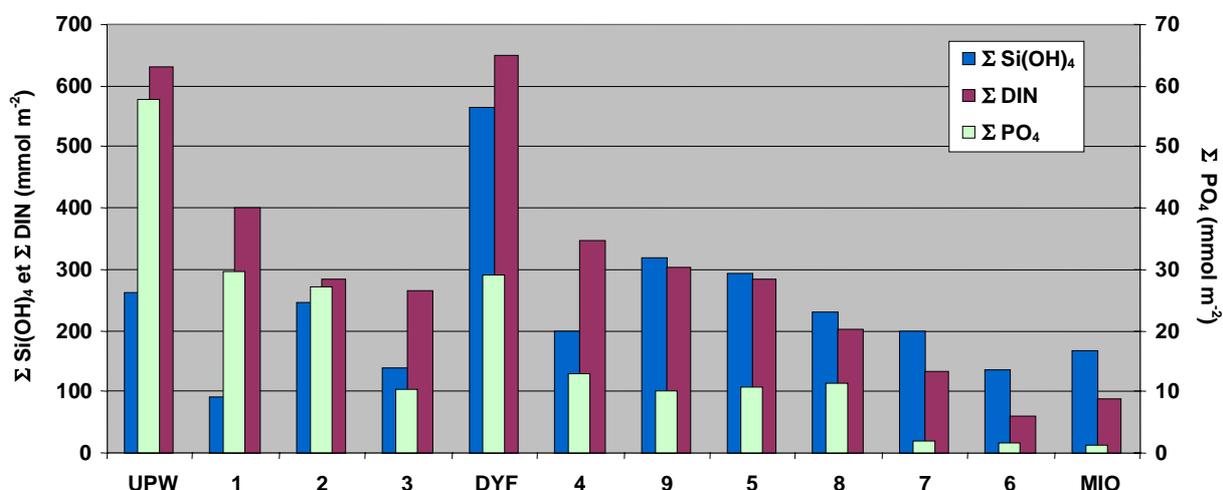


Figure IV.16: Distribution des stocks intégrés de Si(OH)_4 , NO_3 et PO_4 en mmol m^{-2} . Tous les stocks sont intégrés sur 150 m excepté pour le site UPW, où les stocks sont intégrés sur 90 m.

Les gradients sont en revanche beaucoup plus marqués en ce qui concerne la matière particulaire caractérisant le compartiment siliceux (Figure IV.17). Les stocks de fucoxanthine intégrés dans l'upwelling sont supérieurs à ceux observés en Méditerranée d'un facteur 5 par rapport aux sites 1 et 2 et d'un facteur 100 par rapport au site 6, le plus appauvri en fucoxanthine. La silice particulaire n'a pu être mesurée dans l'upwelling, mais on observe à nouveau des stocks plus importants aux sites 1 à 3. Aux autres sites, les stocks restent faibles et quasi équivalents. Les stocks de silice lithogénique sont à l'inverse relativement peu variables tout au long du transect, et présentent les plus fortes valeurs aux sites 9, 5 et 2 respectivement. Les stocks les plus faibles sont observés au site MIO.

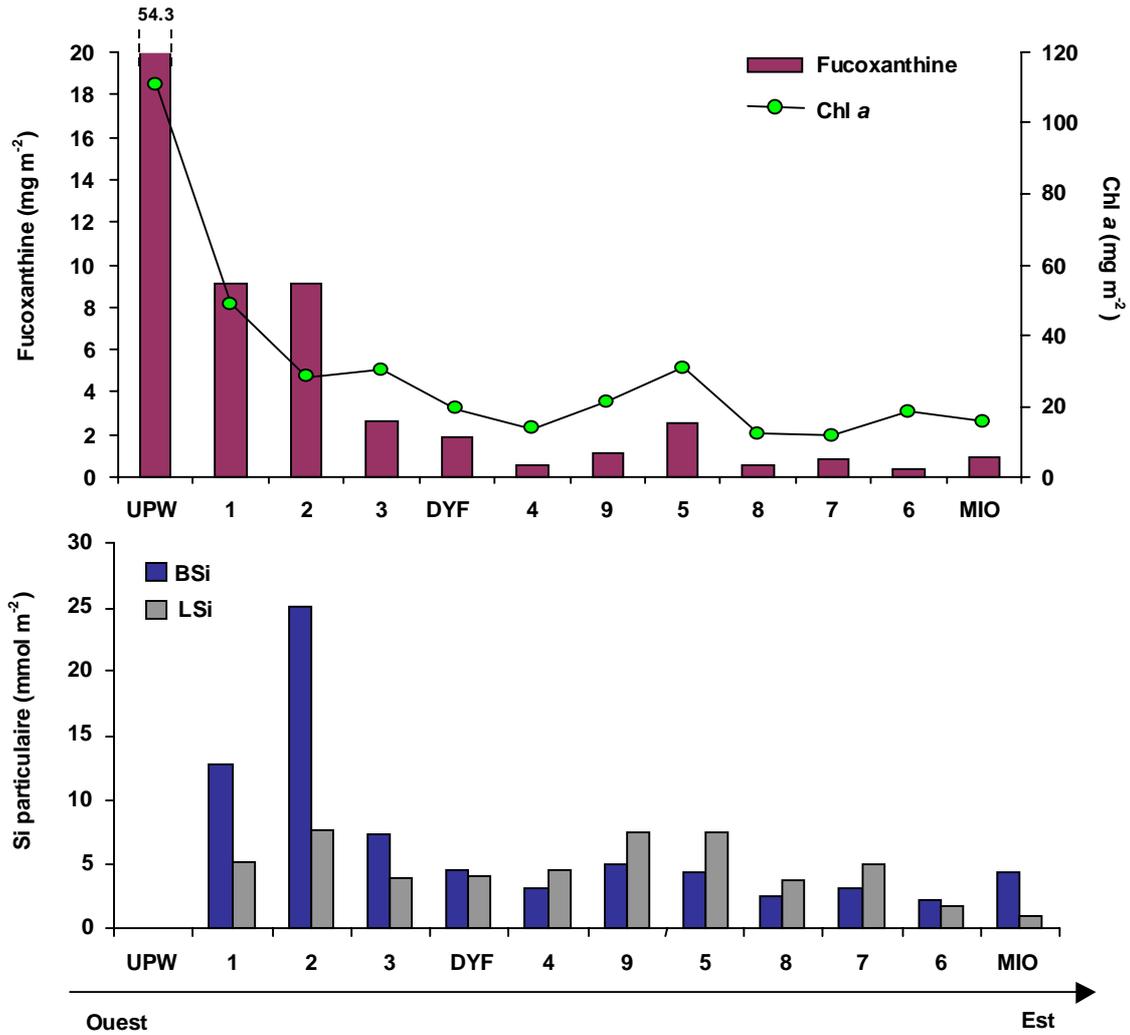


Figure IV.17: Distribution des stocks intégrés de fucoxanthine, de Chl a (mg m^{-2}) et de silice particulaire (mmol m^{-2}). Tous les stocks sont intégrés sur 150 m excepté pour le site UPW, où les stocks sont intégrés sur 90 m, correspondant aux profondeurs d'acquisition des données.

VI.3.2.8. Flux verticaux de Si particulaire, C_{org} et N_{org}

Les flux de masse mesurés dans les pièges mis en place aux sites longs (Figure IV.18) montrent des quantités de matière exportée légèrement décroissantes de l'upwelling au site MIO.

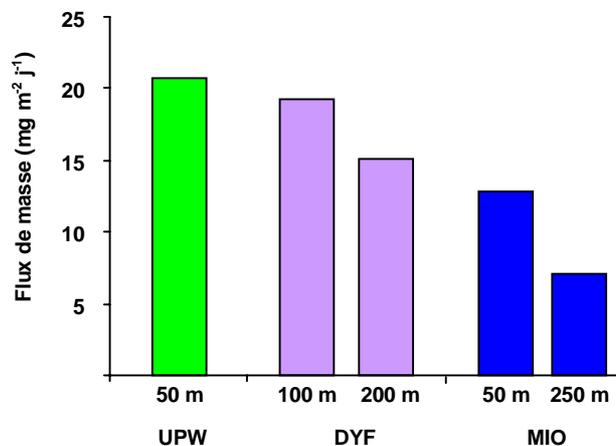


Figure IV.18: Flux de masse moyens journaliers ($\text{mg m}^{-2} \text{ j}^{-1}$) dans les pièges aux trois sites longs. Données N. Leblond, LOV.

Les flux de masse sont quasi équivalents dans l'upwelling ($20.7 \text{ mg m}^{-2} \text{ j}^{-1}$) et au site DYF à 100 m ($19.3 \text{ mg m}^{-2} \text{ j}^{-1}$), tandis que les différences avec le site MIO ($12.8 \text{ mg m}^{-2} \text{ j}^{-1}$) à 50 m restent modérées.

Les flux verticaux de Si particulaire, de POC et de PON ont été mesurés aux trois sites longs à l'aide de pièges dérivants, immergés pendant une période de 2 jours dans l'upwelling et de 5 jours aux sites MIO et DYF. Les mesures de silice biogénique ont été corrigées de la dissolution dans chaque godet (Figure IV.19). La dissolution est particulièrement importante dans certains godets et peut atteindre 1200 % pour les plus faibles quantités de BSi. La relation observée entre le pourcentage de dissolution et la quantité de BSi par godet est sensiblement identique à celle observée pour les échantillons de SOFi (Chapitre IV.1, Figure IV.2). Les processus de dissolution dans les godets sont en revanche très supérieurs à ceux observés pendant la campagne POMME, et la correction moyenne apportée aux valeurs de flux de BSi est de 61.6 %.

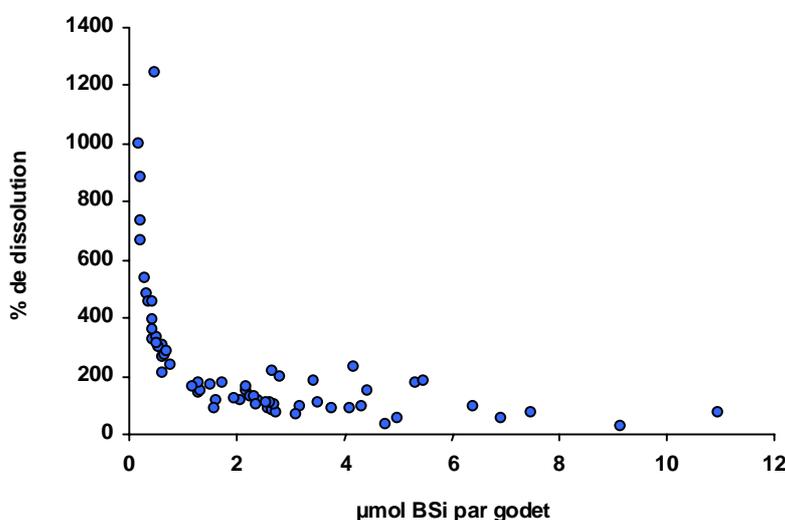


Figure IV.19: Pourcentage relatif de la silice dissoute par rapport à la silice particulaire dans chaque godet de piège.

Les flux verticaux de BSi les plus élevés sont enregistrés dans l'upwelling à 50 m de profondeur et représentent une moyenne journalière de $43.5 \text{ } \mu\text{mol Si m}^{-2} \text{ j}^{-1}$ (Figure IV.20). Les flux de BSi au site DYF sont environ deux fois moins élevés, avec 25.7 et $17.3 \text{ } \mu\text{mol Si m}^{-2} \text{ j}^{-1}$ à 100 et 200 m de profondeur respectivement. Les plus faibles quantités de BSi exportées sont observées au site MIO, avec 5.8 et $16.8 \text{ } \mu\text{mol Si m}^{-2} \text{ j}^{-1}$ à 50 et 250 m. Les flux de BSi au site MIO sont plus élevés dans le piège profond, en cohérence avec la présence du pic de BSi observé à 110 m de profondeur. Les flux de LSi présentent des valeurs d'exportation équivalentes ou légèrement inférieures à la BSi aux sites MIO et DYF. Dans l'upwelling, les flux verticaux de LSi excèdent légèrement ceux de BSi, avec une valeur maximale de $47.1 \text{ } \mu\text{mol Si m}^{-2} \text{ j}^{-1}$. Les flux de POC et de PON suivent les mêmes tendances, avec des flux verticaux maximums dans l'upwelling (784.1 et $78.7 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2} \text{ j}^{-1}$) et minimums au site MIO à 50 m (389.1 et $37.3 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2} \text{ j}^{-1}$). À l'inverse des flux de BSi, les flux de POC et de PON sont plus élevés dans le piège de surface (50 m) que dans le piège profond (250 m) au site MIO où les flux diminuent d'un facteur 3. Au site DYF, les flux verticaux de POC et de PON ne diminuent que faiblement entre 100 et 200 m.

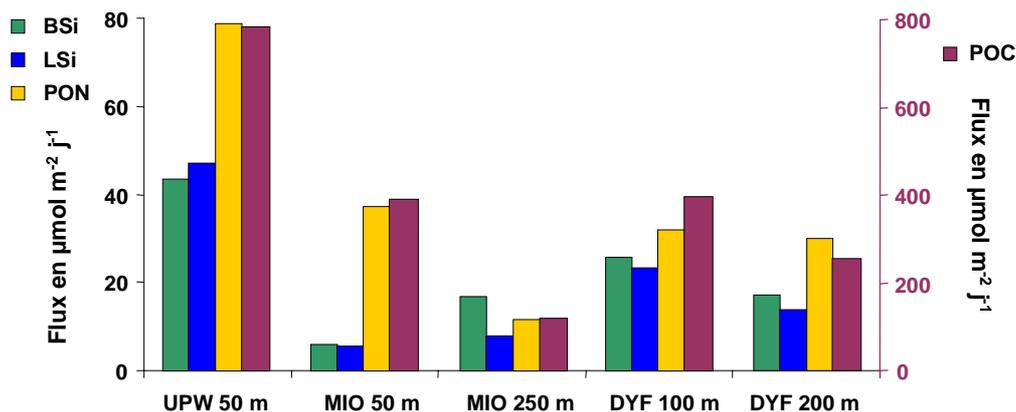


Figure IV.20: Flux journaliers moyens de BSi, LSi POC et PON en $\mu\text{mol m}^{-2} \text{j}^{-1}$ dans les pièges à sédiment dérivants mis en place aux sites longs UPW, MIO et DYF. (Données de POC et de PON: P. Raimbault, LOB).

Les rapports molaires BSi/POC sont calculés pour chaque godet de piège, puis moyennés pour chaque site et chaque profondeur (Figure IV.21). Les rapports BSi/POC varient entre 0.033 et 0.095 dans l'upwelling et restent en moyenne inférieurs au rapport de Brzezinski (0.09-0.13). Les rapports BSi/POC sont assez similaires au site DYF, avec néanmoins une gamme de variations plus importante, de 0.041 à 0.149 à 100 m et de 0.023 à 0.110 à 200 m. On trouve au site MIO les valeurs les plus extrêmes, avec les rapports les plus faibles à 50 m (0.007-0.039) et les rapports les plus élevés à 250 m (0.065-0.321).

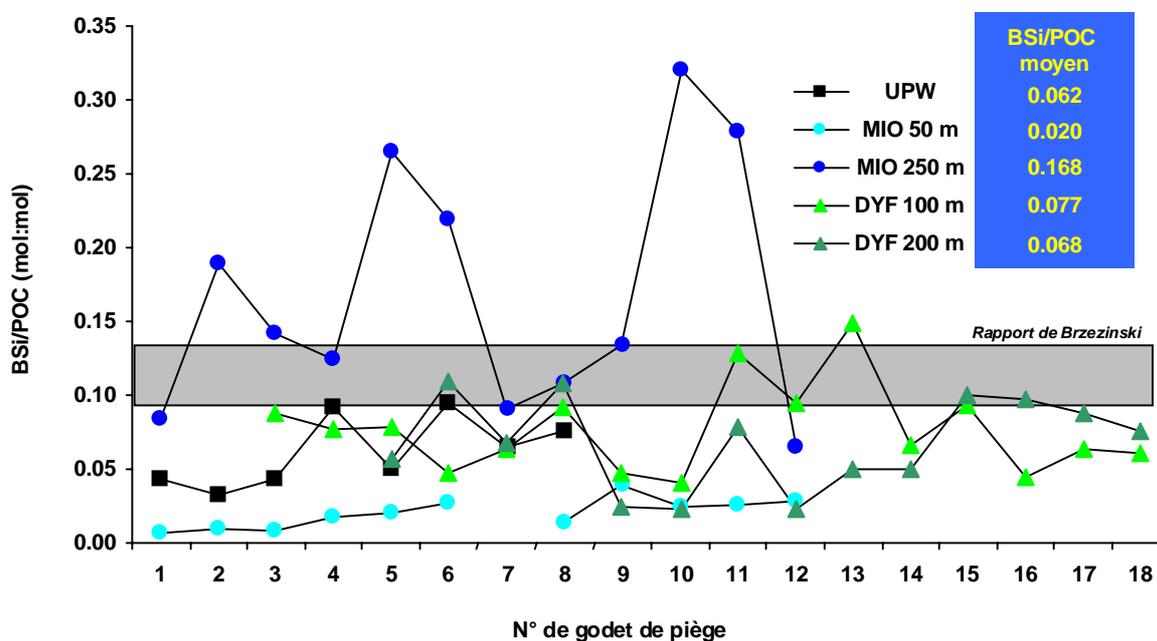


Figure IV.21: Rapports molaires BSi/POC pour chaque godet de piège aux trois sites UPW, MIO et DYF. Chaque godet représente une période d'échantillonnage de 6h. Les rapports moyens pour chaque série de piège sont indiqués dans l'encadré bleu. Le rapport Si:C de Brzezinski (0.09-0.13) est indiqué en grisé.

IV.3.3. Discussion

IV.3.3.1. Caractéristiques de la matière particulaire

Les sites choisis devaient permettre de couvrir une large gamme de conditions trophiques, eutrophes dans l'upwelling du Maroc, mésotrophe à oligotrophe pour les sites méditerranéens. Les résultats concernant la matière particulaire permettent ainsi de distinguer 3 grands ensembles de stations: l'upwelling atlantique, les sites 1 à 3 sous l'influence des MAW entrantes et les sites 4 à 9, MIO et DYF, sites typiquement méditerranéens.

L'upwelling du Maroc est caractérisé par les plus fortes valeurs de biomasse et de production primaire. La production primaire intégrée atteint en effet $4.50 \text{ g C m}^{-2} \text{ j}^{-1}$ à comparer avec 0.23 et 0.16 $\text{g C m}^{-2} \text{ j}^{-1}$ aux sites MIO et DYF respectivement. Les stocks de Chl a sont 23 fois plus élevés que la moyenne des stocks des sites méditerranéens et les stocks de fucoxanthine γ sont 13 fois plus importants (Figure IV.17). La silice biogénique n'a pu être mesurée, mais peut être estimée à partir des données de fucoxanthine. Les coupes longitudinales indiquent une très bonne corrélation entre les profils de BSi et de fucoxanthine, pigment caractéristique des diatomées (Figure IV.9); cette relation est retrouvée pour les stocks intégrés et montre un bon coefficient de variation ($r^2=0.8126$).

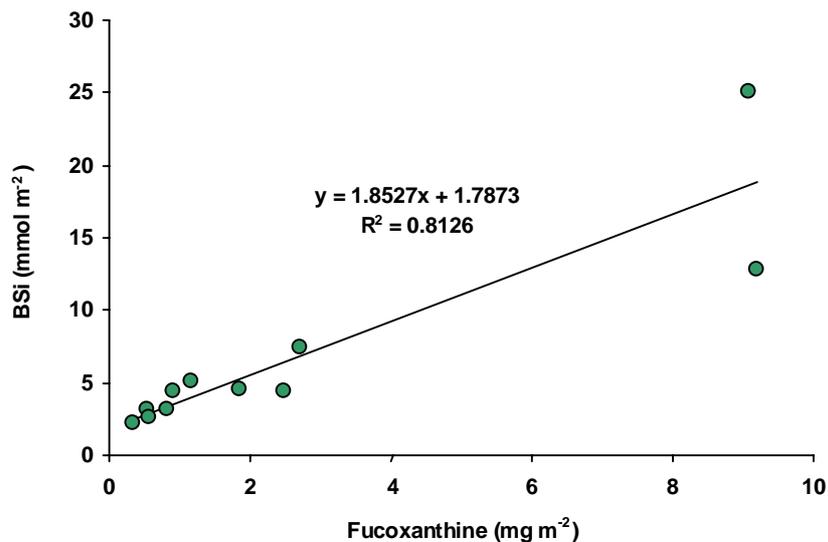


Figure IV.22: Corrélation entre les stocks de fucoxanthine intégrés (mg m^{-2}) et de BSi intégrée (mmol m^{-2}) sur 150 m.

Connaissant la valeur des stocks de fucoxanthine pour l'upwelling (54.3 mg m^{-2}), une extrapolation de la droite de régression permet d'estimer le stock de BSi à $102.5 \text{ mmol m}^{-2}$, ce qui représente 8 fois la moyenne des stocks des sites 1 à 3 sous l'influence des MAW, et 30 fois la moyenne des stocks des sites méditerranéens 4 à 9, MIO et DYF. La floraison phytoplanctonique est dominée à 85 % par le microphytoplancton dans l'upwelling, essentiellement représenté par des diatomées de grande taille (*Guinardia delicatula*, *Pseudo Nitzschia delicatissima*, *Ps. seriata*), et se trouve concentrée dans les 20 premiers mètres.

La Méditerranée, caractérisée par des conditions nutritionnelles très oligotrophes, présente ainsi des taux de production primaire et des biomasses intégrées très inférieures aux valeurs rencontrées dans l'upwelling.

Les sites 1 à 3, situés à l'entrée de la Méditerranée en mer d'Alboran, ainsi que dans le bassin Algérien, présentent les plus fortes valeurs de biomasse phytoplanctonique avec des stocks de Chl *a*, de fucoxanthine et de BSi supérieurs aux autres sites méditerranéens (Figure IV.17). Les maximums de biomasse sont observés en subsurface à 40 m (Figure IV.9). L'analyse pigmentaire indique une contribution à peu près égale des trois classes phytoplanctoniques (pico-, nano- et micro-) à ces trois sites (Figure IV.12) avec une légère dominance du microphytoplancton aux sites 1 et 2 et une dominance du picophytoplancton au site 3. Le site 2 est par ailleurs caractérisé par un maximum de BSi distribué entre 20 et 100 m (Figure VI.4), correspondant à un pic de *Leptocylindrus minimum* à 30 m et une dominance de *Pseudo-Nitzschia delicatissima* aux autres profondeurs. Les stocks de BSi observés aux sites 1 et 2 (12.8 et 25.0 mmol m⁻²) en Mer d'Alboran sont par ailleurs en bon accord avec les données de la campagne Almofront II (§ IV.2, Figure 12) comprises entre 10 et 28 mmol m⁻² en moyenne pour les différents sous-systèmes de la zone frontale Almeria-Oran. Les stocks moyens de Chl *a* pour ces trois sites sont par ailleurs deux fois supérieurs (36.0 mg m⁻²) aux stocks calculés pour les sites typiquement méditerranéens (18.0 mg m⁻²).

Les sites 4 à 9, MIO et DYF situés dans la partie est du bassin occidental, en mer Ionienne, Thyrrénienne et Ligure, sont plus typiques du système méditerranéen, et présentent une faible biomasse phytoplanctonique (Figure IV.17), un maximum profond de Chl *a* localisé entre 50 et 110 m (Figure IV.9) et une dominance des communautés pico- et nanophytoplanctoniques (Figure IV.12). Ces sites sont caractérisés par des conditions nutritionnelles oligotrophes dans la couche de surface, voire ultra-oligotrophe en mer Ionienne au site MIO, où les stocks intégrés de sels nutritifs sont les plus faibles (Figure IV.16). L'importance de la biomasse siliceuse décroît fortement avec des stocks de BSi compris entre 2.2 et 4.5 mmol m⁻², en moyenne 4 fois inférieurs aux stocks calculés pour les sites 1 à 3 et près de 28 fois moins élevés que ceux estimés pour l'upwelling. Le microphytoplancton siliceux est dominé sur l'ensemble des sites par le nano- et le picophytoplancton, favorisés en conditions oligotrophes par l'utilisation des sels nutritifs régénérés. La présence d'un maximum profond de Chl *a* constitue par ailleurs une particularité de la floraison phytoplanctonique en milieu oligotrophe comme la Méditerranée. L'enfoncement progressif du MPC vers l'est se retrouve sur les deux transects (Figure IV.9) et peut être mis en relation avec l'approfondissement de la nutricline (Estrada, 1985; Ediger et Yilmaz, 1996). La profondeur du MPC relevée au site MIO correspond aux valeurs de la littérature données pour le bassin oriental (Yacobi et al., 1995; Ediger et Yilmaz, 1996; Moutin et Raimbault, 2002).

IV.3.3.2. Matière exportée

Les flux de masse et de matière organique semblent indiquer une sous-estimation des flux dans les pièges à sédiment, notamment dans l'upwelling où les flux apparaissent considérablement sous-estimés. En effet, la PP intégrée est 20 fois plus élevée dans l'upwelling qu'au site MIO, et 28 fois plus élevée qu'au site DYF, or le flux de masse est très peu différent à ces trois sites (Figure

IV.18) et le flux de POC n'est que deux fois supérieur (Figure IV.20). De la même façon, les stocks de fucoxanthine et de BSi (extrapolés) sont de l'ordre de 30 à 60 fois plus importants au niveau de l'upwelling alors que les données de pièges ne reflètent qu'une variation d'un facteur 2 à 8 dans les flux de silice biogénique (Figure IV.20). Il est envisageable que des processus d'advection latérale importants aient eu lieu dans l'upwelling. En effet, l'upwelling est caractérisé par un entraînement régulier des eaux de remontée vers le large, où des processus de sédimentation plus importants doivent avoir lieu. Le piège situé à 50 m au niveau de la remontée d'eau est ainsi susceptible de recevoir des flux beaucoup moins élevés et non représentatifs des quantités de matière organique produites en surface. Le pourcentage d'exportation de POC par rapport à la production primaire intégrée n'est que de 0.21 % à ce site, ce qui apparaît largement sous-estimé. Aux sites méditerranéens, le pourcentage d'exportation de C_{org} atteint 5.06 % au site MIO et 2.99 % au site DYF dans les pièges de surface (100 et 50 m respectivement) et atteint 1.92 et 0.63 % dans les pièges profonds (à 100 et 200 m respectivement).

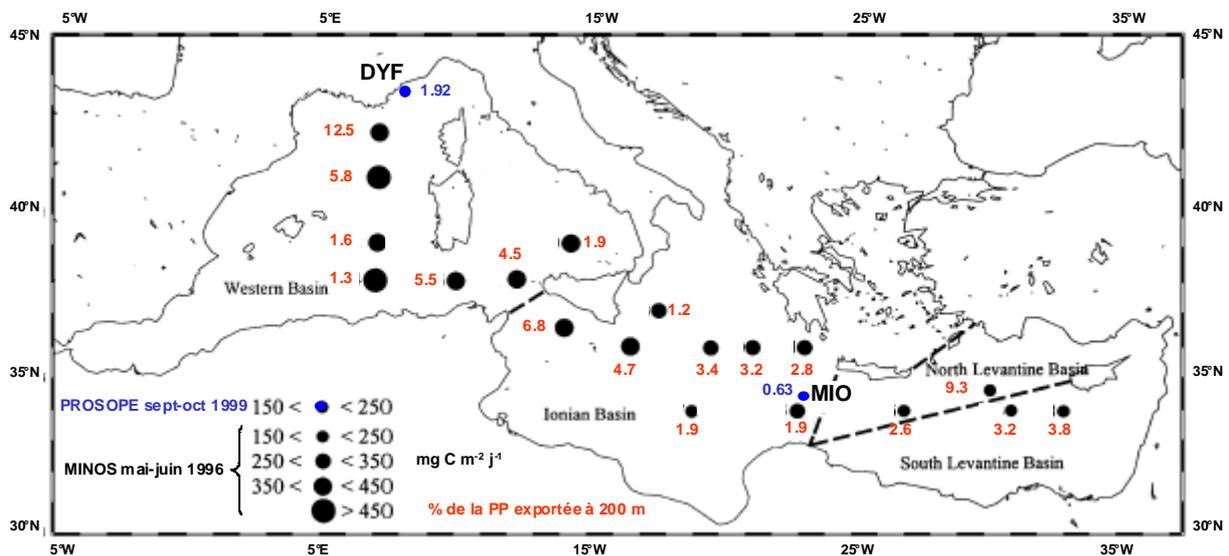


Figure IV.23: Production primaire intégrée ($mg C m^{-2} j^{-1}$) lors de la campagne MINOS (mai-juin 1996). Les chiffres en rouge correspondent au pourcentage de la PP exportée à 200 m sous forme de C total (organique et inorganique). Les données des sites MIO et DYF (250 et 200 m) sont replacées sur la carte. D'après Moutin et Raimbault, 2002.

Une comparaison des données de PP ainsi que de la fraction exportée aux sites MIO et DYF avec des données similaires obtenues lors de la campagne MINOS (Moutin et Raimbault, 2002) est présentée Figure IV.23. Au cours de la campagne MINOS, les données de PP étaient comprises entre $180 mg C m^{-2} j^{-1}$ dans le bassin Levantin et $996 mg C m^{-2} j^{-1}$ dans le bassin Algérien. En période automnale les valeurs de PP sont situées dans la fourchette basse de celles mesurées durant MINOS ($230 mg C m^{-2} j^{-1}$ à MIO, $159 mg C m^{-2} j^{-1}$ à DYF). Les pourcentages de la PP exportée à 200 m sur MINOS varient entre 1.2 et 12.5 %, avec une moyenne de 4 % (± 2.9), ce qui est très similaire à la fourchette de 5-10 % donnée par Buesseler (1998) pour l'océan ouvert. Les valeurs observées pendant PROSOPE sont en revanche plus faibles aux mêmes profondeurs (1.92 et 0.63 % pour les pièges profonds).

L'examen des rapports Si/C dans les godets de pièges (Figure IV.21) permet de caractériser la contribution des diatomées au flux vertical de matière. Les rapports Si/C sont les plus élevés au site MIO dans le piège profond. Le pic de BSi est situé en profondeur à 110 m (Figure IV.10) et le piège de surface (50 m) ne reçoit qu'un faible flux de BSi. Les rapports Si/C sont en général supérieurs au rapport de Brzezinski et atteignent une valeur élevée de 0.32, indiquant la sédimentation de matériel siliceux détritique et un recyclage rapide du C organique. Au site MIO, l'essentiel du phytoplancton est représenté par les communautés pico- et nanoplanctoniques, mais ces populations participent peu au flux d'exportation et sont rapidement reminéralisées dans la couche de surface. Ainsi l'essentiel du flux de matière apparaît dominé par les diatomées au site MIO, en dépit du caractère ultra-oligotrophe du site.

La variabilité des rapports Si/C à 250 m est relativement importante et se trouve corrélée au cycle diurne. Les rapports les moins élevés sont observés dans les godets de pièges 3 et 4, 7 et 8 et 12 qui correspondent aux périodes nocturnes (de 23h à 5h) en ce qui concerne le site DYF (les périodes d'échantillonnage sont variables en fonction des sites). Ainsi, les processus de broutage du zooplancton entraînent une exportation plus importante de diatomées par le biais des pelotes fécales au cours de la journée, induisant une augmentation du rapport Si/C, tandis que ce flux tend à diminuer la nuit. Cette observation, en apparence contradiction avec le comportement habituellement nocturne de prédation des copépodes, peut s'expliquer par le décalage de quelques heures entre le broutage et la sédimentation des pelotes fécales. Cette variabilité diurne n'est pas retrouvée dans le piège de surface (50 m) en raison de la faible abondance des diatomées, qui induit par ailleurs des rapports Si/C extrêmement faibles (0.020 ± 0.01).

Au site DYF, les rapports Si/C moyens à 100 et 200 m sont quasiment équivalents (0.077 ± 0.03 et 0.068 ± 0.03) et sont légèrement inférieurs au rapport de Brzezinski, alors que les stocks de BSi sont équivalents aux sites DYF et MIO (Figure IV.17). Ceci suggère que le matériel exporté résulte d'un mélange de communautés phytoplanctoniques, constitué de diatomées et de phytoplancton non siliceux. La part du microphytoplancton dans l'assemblage phytoplanctonique est légèrement supérieure au site DYF par rapport à MIO, et l'abondance des dinoflagellés dans la colonne d'eau est 2 à 3 fois supérieure. Les dinoflagellés microphytoplanctoniques peuvent également être exportés par le biais des pelotes fécales des brouteurs, et peuvent ainsi contribuer à la diminution des rapports Si/C en augmentant le flux de POC dans les pièges.

Dans l'upwelling, les rapports Si/C s'avèrent relativement faibles en comparaison de l'importance des stocks de fucoxanthine et de BSi ainsi que de la forte abondance cellulaire des diatomées, représentées essentiellement par des espèces de grande taille. Les valeurs observées sont peu différentes des rapports Si/C du piège profond au site DYF, avec un rapport moyen de 0.062 ± 0.02 , et pourraient s'expliquer par un sous-échantillonnage des diatomées dans le piège de l'upwelling en raison de l'advection latérale vers le large.

IV.3.3.3. Facteurs limitants

L'oligotrophie en Méditerranée est une conséquence de la circulation thermohaline anti-estuarienne, qui induit un budget négatif de sels nutritifs par le détroit de Gibraltar (Coste et al., 1988), en important des eaux atlantiques appauvries et en exportant des eaux relativement plus riches en sels nutritifs. Le degré d'oligotrophie est ensuite déterminé par la circulation générale à l'échelle du bassin mais peut être affecté zonalement par la présence des tourbillons cycloniques permanentes et par les processus de production, de reminéralisation et d'export de la matière organique (Crise et al., 1999). Le gradient d'oligotrophie est relativement bien documenté (McGill, 1961; Sournia, 1973; Berland, 1980; Crise et al., 1999; Turley, 1999; Crispi et al., 2001; Moutin et Raimbault, 2002) et est caractérisé par un épuisement plus rapide des phosphates par rapport aux nitrates vers l'est, induisant une limitation par le P dans une grande partie du bassin (Jacques et al., 1973; Berland, 1980; Krom et al., 1991; Moutin et Raimbault, 2002; Karafistan et al., 2002). Ce gradient d'oligotrophie d'ouest en est résulte en partie de l'asymétrie des apports entre le bassin oriental et occidental, qui reçoit les entrées d'eaux Atlantiques, des apports fluviaux plus importants, et présente des zones d'upwelling plus étendues, mais ne saurait être maintenu sans l'effet de la pompe biologique, qui entraîne un épuisement en sels nutritifs par la sédimentation de matière organique (Crispi et al., 2001). L'effet de la pompe biologique sur le gradient d'oligotrophie est représenté dans le schéma conceptuel ci-dessous (Figure IV.24).

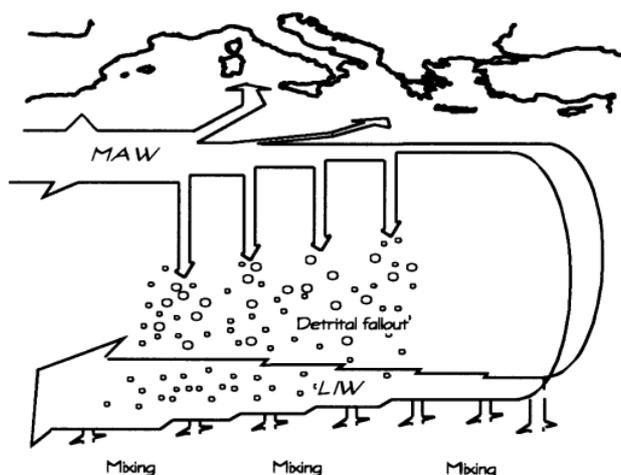


Figure IV.24: Schéma conceptuel de la formation du gradient trophique en Méditerranée. L'épaisseur de la flèche représente les stocks de sels nutritifs. Dans Crise et al., 1999.

Si l'azote et le phosphore sont habituellement considérés comme limitants en Méditerranée, le silicium est en revanche considéré comme abondant dans la couche euphotique (Jacques et Tréguer, 1986; Krom et al., 1993) et est volontairement ignoré en tant que facteur potentiellement limitant dans les modèles biogéochimiques (Crispi et al., 2002). Or le silicium peut s'avérer déficitaire par rapport à l'azote comparativement au rapport élémentaire de la matière organique (Si:N=1) dans une grande partie de la Méditerranée Occidentale dans la couche de surface, comme l'indiquent les résultats obtenus au cours de la campagne PROSOPE.

Entre 5°W et 10°E (sites 1 à 4, et DYF), les stocks d'acide orthosilicique s'avèrent déficitaires par rapport aux stocks de nitrates (Figure IV.25) et peuvent être jusqu'à 4 fois moins élevés, notamment au site 1 (Figure IV.16). Si on considère un rapport Si:N de 1 pour le phytoplancton siliceux (Brzezinski, 1985), la disponibilité en acide orthosilicique pourrait alors être potentiellement limitante pour la croissance des diatomées. Dans la partie orientale du bassin, au-delà de 10°E, les stocks d'acide orthosilicique deviennent excédentaires par rapport à l'azote. Si l'on considère un rapport N:P de 16 (Redfield et al., 1963), les stocks de nitrates sont à l'inverse déficitaires par rapport aux phosphates dans la partie ouest du bassin, en Mer d'Alboran, mais deviennent rapidement excédentaires vers l'est avec un déficit de plus en plus marqué en phosphates, notamment aux sites 6, 7 et MIO où le rapport intégré N:P varie entre 40 et 65 (Figure IV.25), tandis que les rapports individuels dépassent fréquemment 100. Ces données sont cohérentes avec les forts rapports N:P habituellement trouvé en Méditerranée comparativement au rapport de Redfield de 16 et qui peuvent avoisiner des valeurs de 20 à 30 dans les eaux profondes et jusqu'à 100 dans les eaux de surface (Mc Gill, 1969; Jacques et Tréguer, 1986; Moutin et Raimbault, 2002).

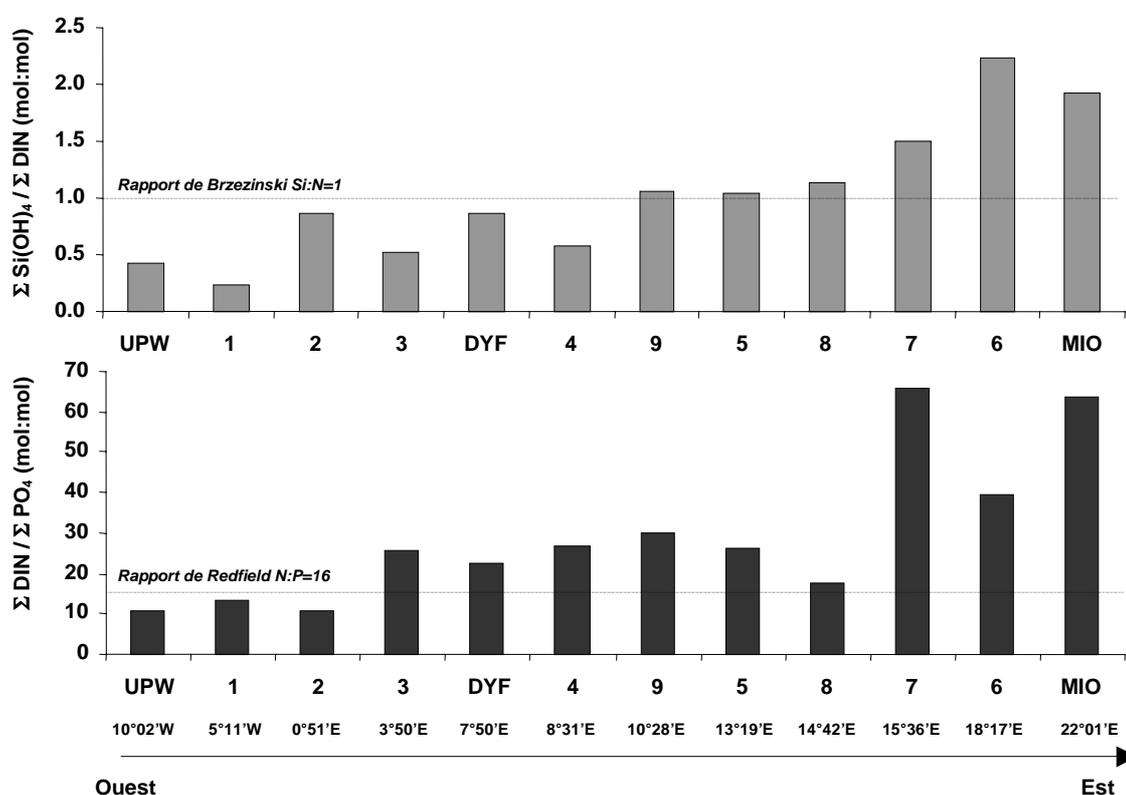


Figure IV.25: Rapports molaires Si:N et Si:P des stocks de sels nutritifs intégrés sur 150 m pour les sites méditerranéens et sur 90 m pour l'upwelling.

En considérant l'ensemble des rapports Si:N:P simultanément, on note une prédominance de l'azote et du phosphore en tant que facteurs potentiellement limitants, mais le silicium apparaît cependant comme premier facteur limitant à certains sites (Figure IV.26). En replaçant chacun des points du graphique en fonction des sites et de la profondeur d'échantillonnage des sels nutritifs (Figure IV.27), on remarque que le déficit en acide orthosilicique par rapport aux autres éléments est limité à la partie ouest du bassin occidental, depuis l'entrée de la Méditerranée jusqu'à 8°E (sites 1 à 4

et DYF). L'acide orthosilicique est potentiellement limitant sur l'ensemble de la colonne d'eau au niveau de l'upwelling du Maroc, avec des rapports Si:N <0.5 et Si:P<7. A l'entrée de la Méditerranée, en Mer d'Alboran ainsi que dans le bassin Algérien (sites 1 à 3), l'azote et l'acide orthosilicique apparaissent tour à tour potentiellement limitants sur la couche 0-150 m, avec un déficit plus marqué en silicium par rapport aux autres sels nutritifs.

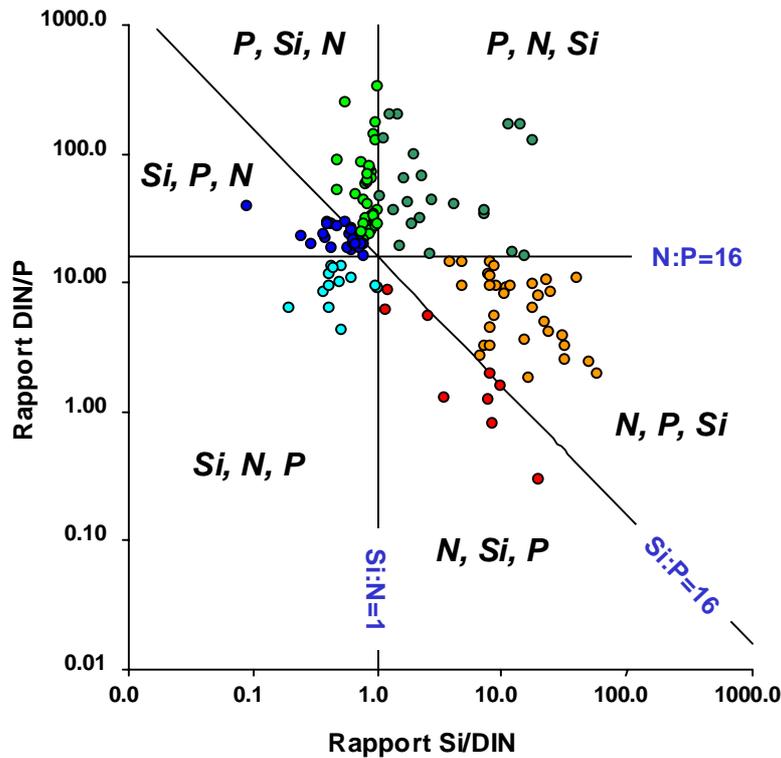


Figure IV.26 : Rapports molaires Si:N:P des sels nutritifs mesurés sur 0-150 m. Chaque partie du graphique délimite une zone correspondant à une hiérarchie différente du premier facteur potentiellement limitant.

L'acide orthosilicique apparaît en effet épuisé à ces trois sites, où les concentrations peuvent être inférieures à la limite de détection ($0.05 \mu\text{M}$) dans les 40 premiers mètres. Cet épuisement est lié à l'appauvrissement des MAW entrantes dans la couche de surface ainsi qu'à la consommation biologique par les diatomées en période productive. En période automnale, la faible disponibilité en $\text{Si}(\text{OH})_4$ ne permet qu'une accumulation modérée de BSi (Figure IV.9) avec un maximum de concentration en profondeur, entre 60 et 100 m aux sites 1 à 3, sous la profondeur de la nutricline. Vers 8°E , au site DYF et au site 4, l'azote et le phosphore sont majoritairement limitants dans la couche de surface (0-50 m), tandis que l'acide orthosilicique devient déficitaire par rapport aux autres sels nutritifs à partir de 60-75 m. Le maximum de BSi au site DYF (Figure IV.9) apparaît à la profondeur de transition entre la limitation par le P et la limitation par le Si. En surface au site DYF, l'azote apparaît être le premier facteur potentiellement limitant, suivi du P dans la couche de subsurface entre 30 et 60-75 m. Cette situation se retrouve en partie aux autres sites situés à l'est de 8°E (sites 4 à 9 et MIO), avec une prédominance de la limitation potentielle par l'azote en surface, suivie d'une transition vers un déficit relatif en P par rapport aux autres sels nutritifs en profondeur. Cette situation peut paraître paradoxale car les concentrations en phosphates sont indétectables dans la

couche de surface au-delà du site 4, et entraînent probablement une forte limitation de la croissance phytoplanctonique. Les concentrations en nitrates sont également faibles et les rapport élémentaires N:P sont déséquilibrés en défaveur de l'azote (<16). Malgré ce déficit, les concentrations en nitrates dans la couche de surface restent au-dessus de la limite de détection, excepté à l'extrême est du transect, où les concentrations sont indétectables entre 10 et 30 m au site 6 et entre 10 et 90 m au site MIO. L'acide orthosilicique, toujours présent à ces sites à des concentrations légèrement inférieures à 1 μM , n'est jamais déficitaire par rapport aux autres sels nutritifs qui apparaissent épuisés dans la couche de surface.

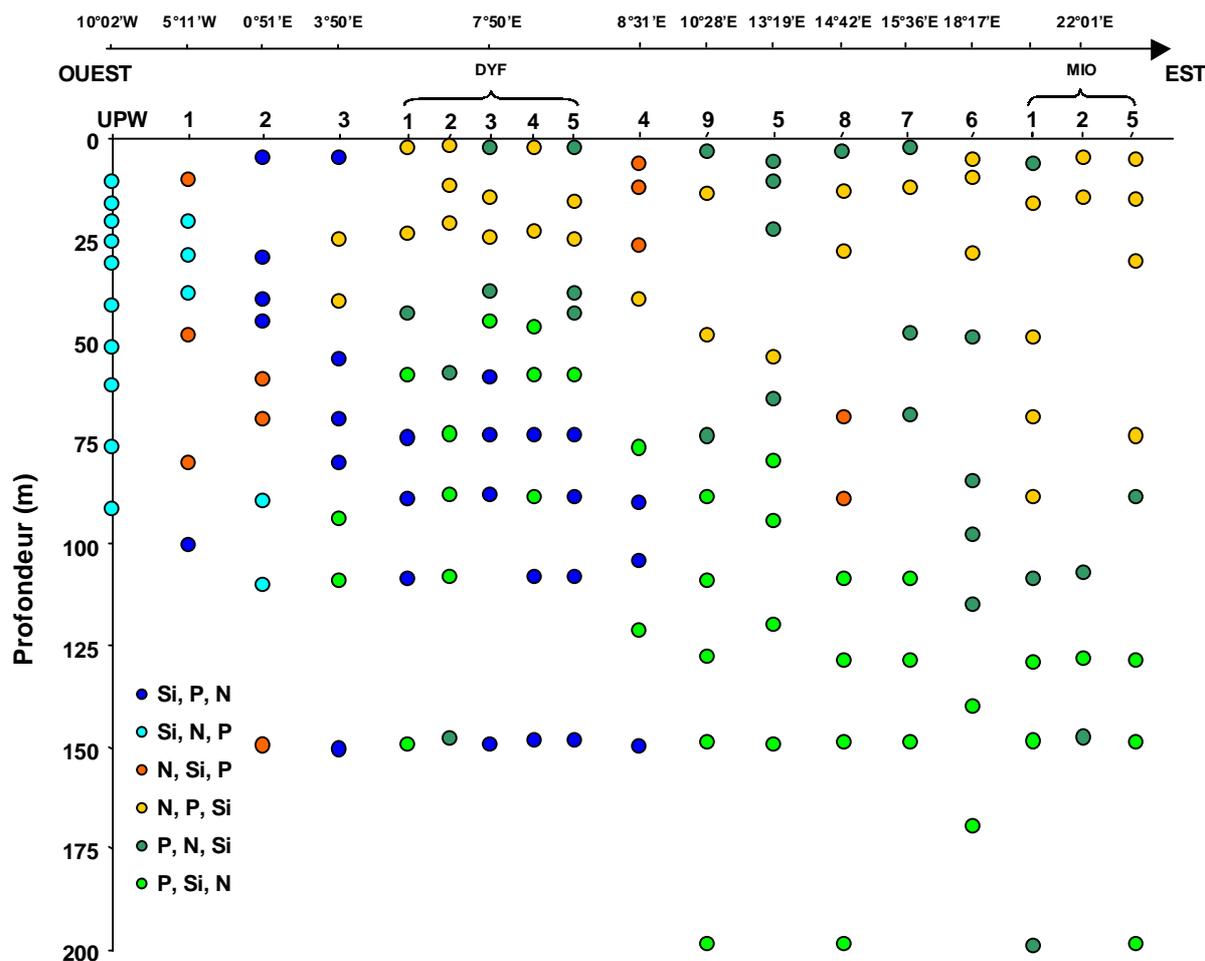


Figure IV.27: Rapports molaires Si:N:P à chaque site et à chaque profondeur de mesure. Chaque point coloré correspond à une hiérarchie différente du premier facteur potentiellement limitant (bleu: Si, rouge: N, vert: P). Aux sites MIO et DYF, l'ensemble des profils réalisés sur les 5 jours de suivi est figuré.

Bien entendu, cette analyse ne suffit pas à décrire avec certitude le rôle limitant ou non des 3 macro-éléments étudiés en fonction des sites et de la profondeur, mais permet d'évaluer le potentiel nutritif des masses d'eaux par rapport aux ratios empiriques Si:N:P de la matière organique, qui donnent une estimation des besoins du phytoplancton. Le rôle limitant d'un élément nutritif donné dépend aussi des conditions nutritionnelles passées des masses d'eaux et des processus d'adaptation du phytoplancton, des concentrations intracellulaires en sels nutritifs et des caractéristiques physiologiques du phytoplancton à un instant t. Un élément en faible abondance dans la colonne d'eau peut cependant suffire à supporter un taux de croissance modéré si son temps de

renouvellement (*turnover*) par des processus de reminéralisation est très court. Les temps de turnover du P mesurés lors de la campagne PROSOPE sont en effet de l'ordre de l'heure dans la partie est du bassin (au-delà de 8°E) et les constantes d'affinités (α) pour le P des cyanobactéries (*Synechococcus*) de même que leurs vitesses maximales d'absorption (V_{max}) s'avèrent supérieures à celles des bactéries hétérotrophes ou des algues eucaryotes (Moutin et al., 2002). Ceci permettrait aux cyanobactéries d'exploiter efficacement les concentrations nano- et subnanomolaires de PO_4 dans les milieux très oligotrophes et leur conférerait ainsi un avantage compétitif sur les autres classes d'algues (Moutin et al., 2002). Une étude du compartiment bactérien réalisée au cours de PROSOPE a également montré une forte limitation de la production bactérienne par le P, s'accroissant d'ouest en est (Van Wambeke et al., 2002). L'absence de mesures des paramètres cinétiques d'absorption des autres éléments au cours de la campagne PROSOPE ne permet pas d'estimer les constantes d'affinité des différentes classes d'algues pour l'azote, le silicium ou même le fer et ainsi de déterminer avec plus de certitudes le rôle des différents éléments à un instant donné.

Par ailleurs l'apport atmosphérique de PO_4 et de fer, entre autres éléments, dans la couche de surface par le biais des poussières sahariennes constitue un aspect souvent négligé de l'étude des conditions nutritionnelles en Méditerranée. Il semblerait que l'impact de ces apports en milieu ultra-oligotrophe comme la mer Ionienne puissent stimuler la production primaire et bactérienne lorsque la colonne d'eau est stratifiée et les flux diffusifs par la base de la couche de mélange réduits (Bergametti et al., 1992; Herut, 1999; Ridame, 2001; Kouvarakis et al., 2001; Ridame et Guieu, soumis). Béthoux et al. (1998) estiment que 10 % des apports de P en Méditerranée proviennent des poussières atmosphériques. Les deux coupes longitudinales réalisées lors de la campagne PROSOPE indiquent un net enrichissement de la couche de surface en silice lithogénique (Figure IV.9). Les maximums profonds sont essentiellement liés à des remontées de la bathymétrie (resuspension) ou à la proximité des côtes (Figure IV.7), en revanche les très faibles concentrations de LSi entre les eaux profondes et la couche de surface permettent de relier l'enrichissement superficiel des masses d'eaux aux apports atmosphériques. La coïncidence entre les maximums de BSi et de LSi observée au niveau des MAW entrantes (sites 1 à 3, Figure IV.9) semble être un phénomène récurrent dans le milieu marin, et peut trouver diverses explications. Des processus physiques d'entraînement et d'accumulation passive des particules pourraient être à l'origine de la coïncidence des maximums de BSi/LSi, de même que des processus d'adsorption des particules minérales de LSi sur les agrégats organiques et notamment sur les diatomées. Au travers d'un certain nombre d'expériences d'enrichissement en fer maintenant réalisé, il apparaît acquis que les ajouts de fer bénéficient en premier lieu au groupe des diatomées, qui se développent majoritairement et de façon quasi-systématique dans les ajouts de fer (Coale et al., 1991; Hutchins et Bruland, 1998; Takeda, 1998; Hutchins et al., 1999; Boyd et al., 2000; Franck et al., 2002). Ainsi l'abondance de LSi dans certaines régions, induisant un enrichissement en fer, pourrait favoriser un développement de diatomées et ainsi apporter une hypothèse biologique à l'origine de ces maximums de BSi et de LSi concomitants. Les stocks de LSi intégrés sur PROSOPE sont modérés, avec une valeur moyenne pour l'ensemble des sites de 4.76 mmol m^{-2} , et représentatifs des valeurs rencontrées en milieu océanique ouvert. Par comparaison les stocks moyens de LSi dans l'Atlantique Nord étaient de 3.03

et 1.17 sur POMME 1 et 2 respectivement, tandis que le stock moyen en un site côtier (SOFi) sur une période annuelle est de 32.4 mmol m^{-2} . Le rôle des poussières atmosphériques a déjà été mis en évidence en ce qui concerne les apports de fer dans les zones HNLC, mais leur impact global sur l'activité biologique reste encore à être déterminé, notamment en quantifiant de façon plus précise l'apports en sels nutritifs divers: PO_4 , mais aussi Si(OH)_4 , NO_3 et autres métaux traces. En méditerranée, plusieurs processus ont été invoqués pour expliquer le rapport N:P élevé (22 dans les eaux profondes), à savoir l'adsorption de P sur les poussières atmosphériques (Krom et al. , 1991) ou la fixation biologique de N_2 par les cyanobactéries (Béthoux et Copin-Montégut, 1986; Béthoux et al., 1992; Hood et al., 2000). Cette dernière hypothèse est la plus couramment admise, même si elle reste à être démontrée. Dans ce cas, la diazotrophie des cyanobactéries nécessiterait un apport en fer accru et ce besoin serait alors pourvu en fonction de l'intensité des apports atmosphériques dans les zones oligotrophes du large. Une étude récente tend également à démontrer l'importance des poussières atmosphériques dans l'apport d'azote inorganique dans la couche de surface, qui permettrait de maintenir une production nouvelle dans des zones ultra-oligotrophe (Kouvarakis et al., 2001). La quantification des concentrations en LSi, rapidement réalisée à partir des échantillons de BSi (dosage sur le même filtre) peut ainsi apporter des informations intéressantes sur le milieu en tant que traceur des apports de poussières atmosphériques.

Par ailleurs il a été démontré au cours de la campagne PROSOPE que l'enrichissement de la couche de surface en LSi, même faible, pouvait induire un biais significatif dans les mesures de Chl *a* en imagerie satellitale, en diminuant artificiellement le rapport de réflectance des longueurs d'onde bleues/vertes, contrôlé par le phytoplancton dans les eaux oligotrophes. Ce rapport diminue en effet avec l'abondance du phytoplancton, et est utilisé dans les algorithmes pour convertir les signaux de la couleur de la mer en concentrations en Chl *a*. En ce qui concerne les eaux oligotrophes de la Méditerranée (cas I), la présence de particules en suspension tend à augmenter le coefficient d'absorption des eaux de surface et a induit dans le cas de la campagne PROSOPE une surestimation des concentrations en Chl *a* d'un facteur 2 par les techniques d'imagerie satellitale (Claustre et al., 2002 en ANNEXE 1).

IV.3.4. SYNTHÈSE

La campagne PROSOPE illustre l'évolution du concept d'oligotrophie depuis ces dernières décennies. En dépit des faibles concentrations en sels nutritifs, la couche de surface n'est plus considérée comme un désert biologique. Le développement du picophytoplancton (précédemment indétectable par les techniques de microscopie optique) adapté aux conditions d'éclairement ainsi qu'aux faibles concentrations, est capable d'exploiter des concentrations nano- voire subnanomolaires de P et de maintenir des taux de croissance élevés.

Comme l'indiquent les rapports molaires des sels nutritifs dans la colonne d'eau, le concept d'un facteur limitant unique dans le temps et sur une large échelle spatiale comme la Méditerranée, habituellement attribué à l'N ou au P en fonction de la saison, résulte d'une simplification excessive. Une succession relativement rapide des facteurs limitants en fonction du temps, de la localisation géographique, mais aussi de la profondeur doit être envisagée si l'on veut appréhender les processus de contrôle de la croissance phytoplanctonique correctement.

Les résultats de la campagne PROSOPE ont permis de dégager une tendance à la limitation de la croissance des diatomées par la disponibilité en acide orthosilicique dans une grande partie du bassin occidental, déjà observée au cours des campagnes ALMOFRONT II et SOFi. Jusqu'au site DYFAMED, localisé à 8°E, les masses d'eaux montrent régulièrement un déficit en Si dissous par rapport aux autres éléments, susceptible de modifier la structure des communautés et les flux d'exportation associés. A l'entrée de la Méditerranée, en mer d'Alboran et dans le bassin Algérien, les concentrations en Si(OH)_4 peuvent être inférieures à la limite de détection, allant à l'encontre du paradigme généralement admis que le silicium dissous n'est jamais inférieur à 1 μM en Méditerranée. Par ailleurs, des concentrations en acide orthosilicique inférieures à 1 μM , régulièrement rencontrées dans les eaux de surface, sont susceptibles d'être limitantes pour le développement du phytoplancton siliceux si l'on considère la gamme de variations des valeurs de K_S (0.4-5 μM) données dans la littérature.

L'impact des apports fluviaux, désormais caractérisés par un déficit en Si par rapport à l'N, doit être quantifié dans le but d'estimer si ces rejets pourront à terme modifier les rapports élémentaires des eaux profondes en Méditerranée. La disponibilité en silicium, de même que l'impact des poussières sahariennes sur la productivité océanique sont deux aspects encore largement négligés de l'étude du milieu Méditerranéen, et devront à l'avenir être mieux caractérisés de même qu'inclus dans les modèles biogéochimiques, en raison de leur incidence sur la structure des communautés phytoplanctoniques.

CHAPITRE V. BILAN DE SI EN FIN DE PERIODE ESTIVALE DANS LA ZONE FRONTALE DE L'OCEAN AUSTRAL.

V. La Campagne Antares 4.

V.1. Introduction

L'Océan Austral a d'abord été considéré comme un des écosystèmes les plus riches de la planète, compte tenu des fortes concentrations en sels nutritifs et de l'observation de blooms côtiers ainsi que de l'abondance du krill et des prédateurs secondaires du réseau trophique (Jacques et Tréguer, 1986). Par ailleurs l'importance des dépôts d'opale dans les sédiments a largement contribué à suggérer l'existence d'intenses floraisons phytoplanctoniques (DeMaster, 1981; Ledford-Hoffman et al., 1986). Il a été estimé dans un premier temps que près des deux tiers de l'accumulation mondiale d'opale sédimentaire étaient réalisés dans la zone du Courant Circumpolaire Antarctique (ACC) au sud du Front Polaire Antarctique (AFP), ce qui sous-entendait des taux de production exceptionnels des eaux de surface ou bien l'existence de mécanismes de préservation particuliers de la silice biogénique (Nelson *et al.*, 1995).

Il a fallu attendre le début des années 1970, avec les premières campagnes multidisciplinaires pour que soient révisées à la baisse les estimations de production. Les premières mesures de production primaires réalisées sur le terrain ont révélé de très faibles niveaux de productivité dans la zone de l'ACC (Holm-Hansen et al., 1977; Priddle et al., 1986; Jacques et Tréguer, 1986; Banse, 1996) tandis que des régions de productivité accrue étaient reconnues notamment au niveau de la zone marginale des glaces (MIZ) (Smith et Nelson, 1985; Sullivan et al., 1993; Moore et al., 2000), autour des îles et le long des fronts, au niveau de l'AFP (Quéguiner *et al.*, 1997; Smetacek *et al.*, 1997; Bathmann *et al.*, 1997) et de la zone de confluence du Front Sub-Antarctique (SAF) et Sub-Tropical (STF) (Laubscher *et al.*, 1993; Banse, 1996). L'Océan Austral est ainsi apparu comme une mosaïque de systèmes présentant une grande variabilité spatiale des taux de production (Tréguer et Jacques, 1992). Malgré de fortes concentrations en sels nutritifs dans la zone de l'océan ouvert (POOZ), située entre la MIZ (Marginal Ice Zone) et l'AFP (Antarctic Polar Front), de nombreuses études ont relevé les faibles biomasses de cette région depuis caractérisée comme une zone HNLC (Nelson et Gordon, 1982; Smetacek *et al.*, 1997; Bathmann *et al.*, 1997; Quéguiner *et al.*, 1997).

A la suite de ces observations, la production de Si, d'abord estimée à 120 Tmoles Si an⁻¹ (Spencer, 1983; Calvert, 1983) a été révisée à la baisse et estimée à 50 Tmoles Si an⁻¹ (Tréguer et Van Bennekom, 1991) puis à 20 Tmoles Si an⁻¹ (Nelson et al., 1995). La production de C a également été réévaluée à 1-2 Gt de C an⁻¹ soit 2 à 4 % de la production globale alors que l'Océan Austral représente 20 % de la surface de l'océan mondial (Tréguer, 2002). L'efficacité de la préservation de l'opale dans les sédiments de l'AFP était alors estimée à 20%, valeur bien supérieure au reste de l'océan mondial (3%), impliquant des mécanismes de préservation particuliers à l'Océan Austral

(Nelson et al., 1995). Cette apparente contradiction (faible production de surface/forte accumulation dans les sédiments) sera exprimée dans le concept du "paradoxe de l'opale". Ainsi l'utilisation de l'opale sédimentaire en tant que proxy de la paléoproduction a été largement critiquée au cours de la dernière décennie, d'une part en raison de la variabilité spatiale de l'efficacité de préservation (paradoxe de l'opale) mais aussi en raison du fort découplage observé entre Si et C au cours des processus successifs de production, d'exportation et d'enfouissement (Berger et Herguera, 1992).

Un certain nombre d'articles récents ont permis de remettre en cause le concept précédemment admis du paradoxe de l'opale. Une première étude menée dans le secteur indien de l'Océan Austral (campagnes ANTARES 2 et 3) a indiqué une forte sous-estimation des taux de production de silice ainsi qu'une surestimation des taux d'accumulation de l'opale dans les sédiments d'un facteur 2, réduisant considérablement l'efficacité de préservation de la BSi de l'Océan Austral (1.5 à 6% au lieu de 40%) (Pondaven et al., 2000a; Nelson et al., 2002; Rutgers van der Loeff et al., in press), le rapprochant ainsi de la moyenne globale de 3% (Tréguer et al., 1995). D'après les images SEAWifs et CZCS, l'Océan Austral présente une forte variabilité spatiale et temporelle de la biomasse et de la production primaire. Ainsi des résultats contradictoires de production primaire ont pu être obtenus en partie en raison des diverses méthodes d'échantillonnage et de mesures employées à diverses saisons et au cours d'années différentes. Cette forte variabilité interannuelle de la production et de l'exportation pourrait être liée à des variations océaniques et atmosphériques à grande échelle, telles que les ondes circumpolaires Antarctiques et l'El Nino Southern Ocean (Fisher et al., 2002). Le faible nombre de déploiements de pièges à particules a également entraîné un manque de perception de cette variabilité interannuelle dans les flux de matière (Wefer et Fischer, 1991). La réévaluation du bilan de Si par Pondaven et al., (2000a) est basée sur des données robustes des variations saisonnières de la concentration en acide orthosilicique, corrigées du transfert vertical de Si(OH)_4 à partir de la couche de subsurface par la diffusion turbulente, de l'advection latérale des eaux de surface riches en Si(OH)_4 en provenance de la divergence Antarctique ainsi que du recyclage de la BSi au sein de la colonne d'eau par dissolution. Les taux de production obtenus par cette méthode indirecte sont 4 à 8 fois supérieurs aux valeurs obtenues dans la POOZ par des mesures directes de production et 3 à 4 fois supérieurs à la limite haute fixée par Nelson et al., (1995) de $1 \text{ mol Si m}^{-2} \text{ an}^{-1}$, mais sont concordants avec les sorties du modèle 1-D appliqué à la station KERFIX (Pondaven et al., 2000b). Hoppema et al., (2000) estiment la production de Si à partir de la consommation de l'acide orthosilicique à $171 \pm 25 \text{ Tmoles Si an}^{-1}$ ($126 \pm 19 \text{ g Si m}^{-2} \text{ an}^{-1}$ rapportés à la surface de l'Océan Austral de 38 millions de km^2). La ré-évaluation de la production primaire de C est également en accord avec une étude récente basée sur les estimations à partir d'images CZCS, qui donne un bilan 4 à 5 fois supérieur aux anciennes estimations réalisées à partir de mesures *in situ* (Arrigo et al., 1998). En effet d'après certains auteurs, il semblerait que les mesures directes par la méthode au ^{14}C tendent à sous-estimer les taux de production (Martin et al., 1987; Longhurst et al., 1995). D'autres études basées sur des mesures saisonnières de production, comme la campagne AESOPS (ACC nord, ACC sud, APF et mer de Ross), tendent à confirmer ces bilans (Honjo et al., 2000; Sambrotto et Mace, 2000; Brzezinski et al., 2002; Nelson et al., 2002; Dickson et Orchado, 2001; Sayles et al., 2002; Sigmon et al., 2002). Les taux de production au niveau de l'APF ont aussi été revus à la hausse

grâce notamment aux travaux de Quéguiner et al., (1997), Brzezinski et al., (2001) et Quéguiner et Brzezinski (2002). Ces études apportent les premiers résultats permettant de valider l'hypothèse de la consommation biologique par les diatomées pour expliquer le déplacement important du gradient d'acide orthosilicique vers le sud au cours de la floraison printanière ainsi que de justifier la présence de la ceinture d'opale dans les sédiments sous-jacents du Front Polaire.

Par ailleurs les taux d'accumulation de l'opale dans les sédiments ont été fortement surestimés en raison des processus de remaniements latéraux des sédiments (*focusing*). En raison de la bathymétrie accidentée, les carottes sont en général prélevées dans les vallées sous-marines plus faciles à échantillonner que les sommets. Or ces zones concentrent les sédiments, remaniés par les courants de fond et l'écoulement le long des reliefs. La méthode au ^{240}Th a permis tout récemment de corriger les processus de *focusing* (Dezileau et al., 2000) et les bilans d'accumulation d'opale ont ainsi été révisés à la baisse de 35 % pour l'ensemble de l'Océan Austral et d'un facteur 2 pour la ceinture d'opale (Pondaven et al, 2000a). Une des critiques majeures formulée à l'encontre de l'utilisation des archives d'opale comme proxy de la paléoproduktivité (paradoxe de l'opale) étant ainsi levée, il reste maintenant à caractériser les processus de couplage/découplage des cycles du Si et du C. Les processus de production et d'exportation de Si au niveau de l'APF sont maintenant relativement bien documentés alors que peu de données sont encore disponibles pour la zone de confluence du SAF et du STF qui serait pourtant le lieu d'une production primaire accrue selon les images satellites (Figure III.12).

Les résultats de la campagne ANTARES 4, présentés dans la suite de ce chapitre, apportent des données de production de Si et de C en période estivale pour trois régions différentes situées de part et d'autre de la zone frontale de l'ACC. La distribution de la silice particulaire et des sels nutritifs de la grille de surface (Figure III.11) sont décrits dans la première partie; la seconde partie, présentée sous la forme d'une publication reprend les données des transects et des stations longues. Les données de pièges sont exposées dans une troisième partie. Un bilan des stocks et des flux d'exportation de matière dans la zone de confluence du Front Sub-Antarctique (SAF) et Sub-Tropical (STF) est ainsi réalisé et replacé dans le contexte des autres études qui ont été menées dans l'Océan Austral.

V.2. La grille de surface.

V.2.1. Les conditions hydrologiques.

Les données de température et de salinité de la grille de surface (Figure V.1.) mettent clairement en évidence les différentes structures frontales : au nord-est de la zone, les eaux chaudes (16-17°C) et salées (35.1-35.5) caractérisent la zone Sub-Tropicale, au sud-ouest, la zone Sub-Antarctique est délimitée par les eaux froides (10°C) et peu salées (34-34.5). La position exacte des fronts au cours de la campagne a été positionnée par Park et al., (2002) grâce aux isothermes de surface: 17°C pour le courant de retour des Aiguilles (AF–Aghulas Front), 13°C pour le STF et 10°C pour le SAF (voir Figure III.12).

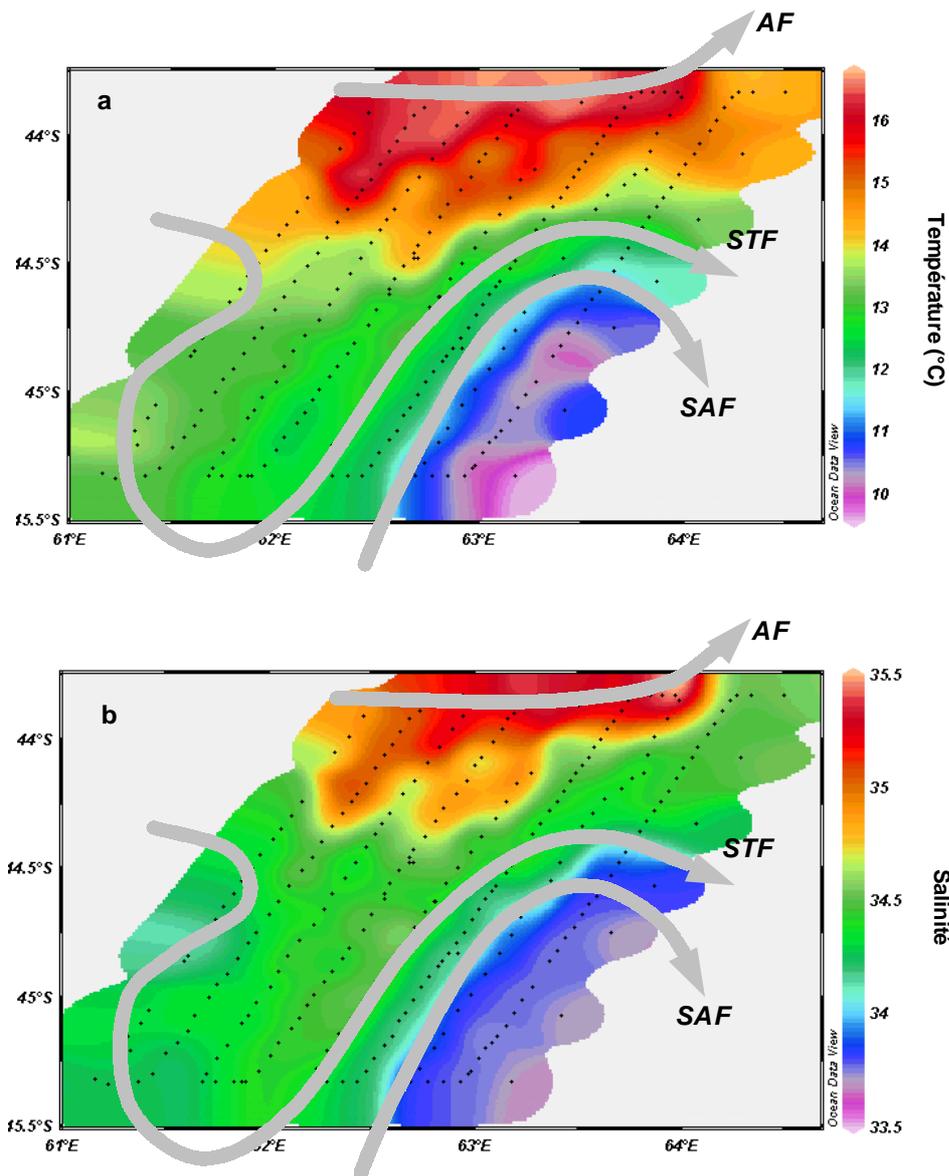


Figure V.1: Températures (a) et salinités (b) de la grille de surface d'ANTARES 4. Données TOW-YO.

Les distributions de nitrate et de l'acide orthosilicique présentent deux schémas bien distincts (Figure V.2). La distribution des nitrates se montre conservative avec la salinité (relation linéaire, $r=0.93$), ce qui n'est pas le cas de l'acide orthosilicique qui montre une forte hétérogénéité spatiale sur l'ensemble de la grille de surface. Les concentrations de nitrates sont comprises entre $0 \mu\text{M}$ (<L.D.) dans la zone du front polaire (PFZ-Polar Frontal Zone) au sud du SAF et $17 \mu\text{M}$ dans la Zone Sub-Tropicale (STZ) au nord du STF. Les concentrations en acide orthosilicique varient entre 0.12 et $1.40 \mu\text{M}$, et atteignent des valeurs maximales au niveau de l'AF dans une zone où les nitrates sont quasiment épuisés. La disponibilité en nitrates est largement supérieure à celle de l'acide orthosilicique sur l'ensemble de la zone, caractérisant ainsi une zone HNLSiLC (High Nutrient Low Silicate Low Chlorophyll). La zone comprise entre le SAF et l'AF montre des situations très contrastées avec des patches de fortes et de faibles concentrations.

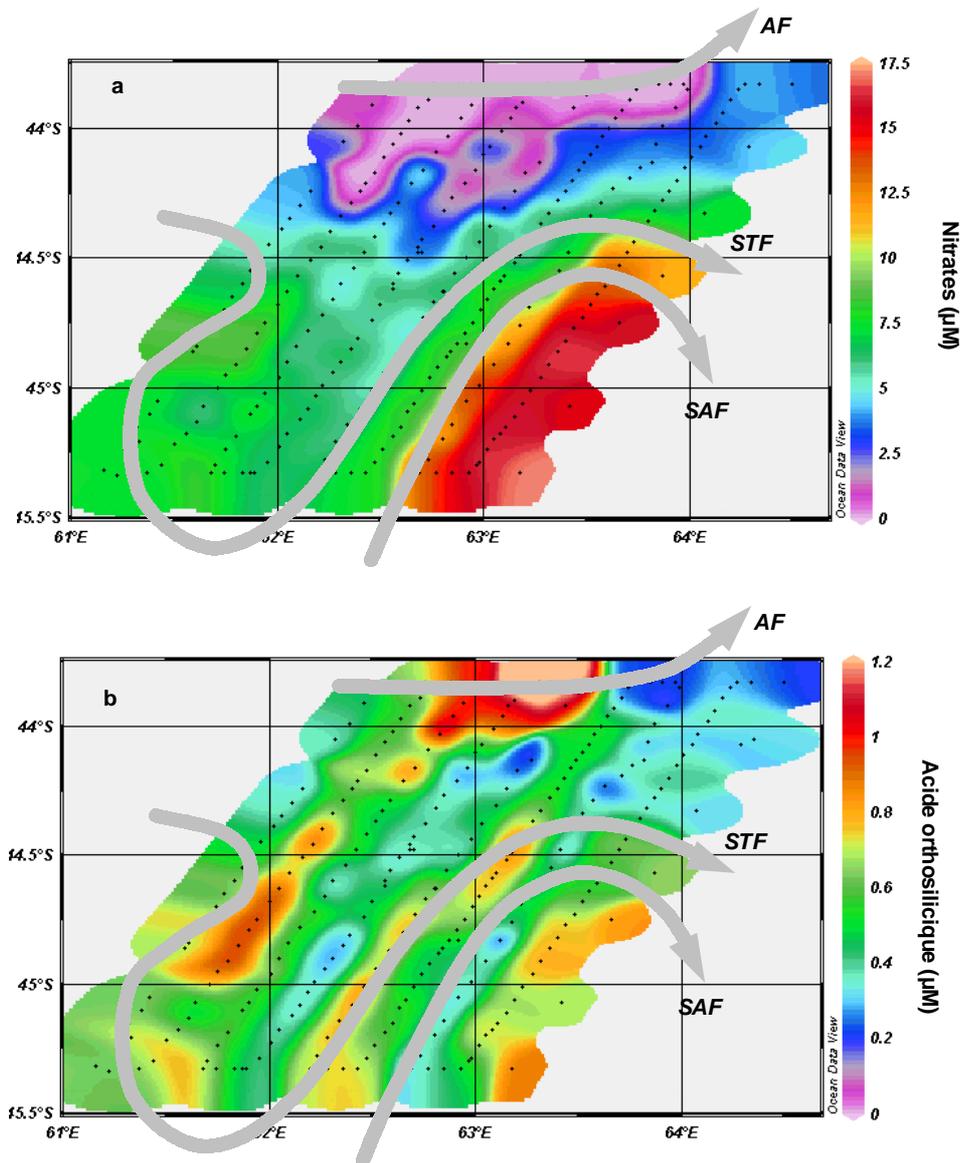


Figure V.2: Concentrations en nitrates (a) et en acide orthosilicique (b) de la grille de surface d'ANTARES 4.

V.2.2. La distribution de la silice particulaire (BSi et LSi) et de la Chl a.

La distribution de la matière particulaire apparaît fortement influencée par les structures frontales. La caractéristique majeure est le contraste observé au niveau de la frontière SAF/STF, avec une rapide transition entre une zone appauvrie (SAF) et une zone d'accumulation (STF) en matière particulaire. Les eaux sub-tropicales au nord de la zone au niveau du passage de l'AF sont également appauvries en surface en BSi, LSi et Chl a par rapport au reste de la zone d'étude (Figure V.3 et V.4).

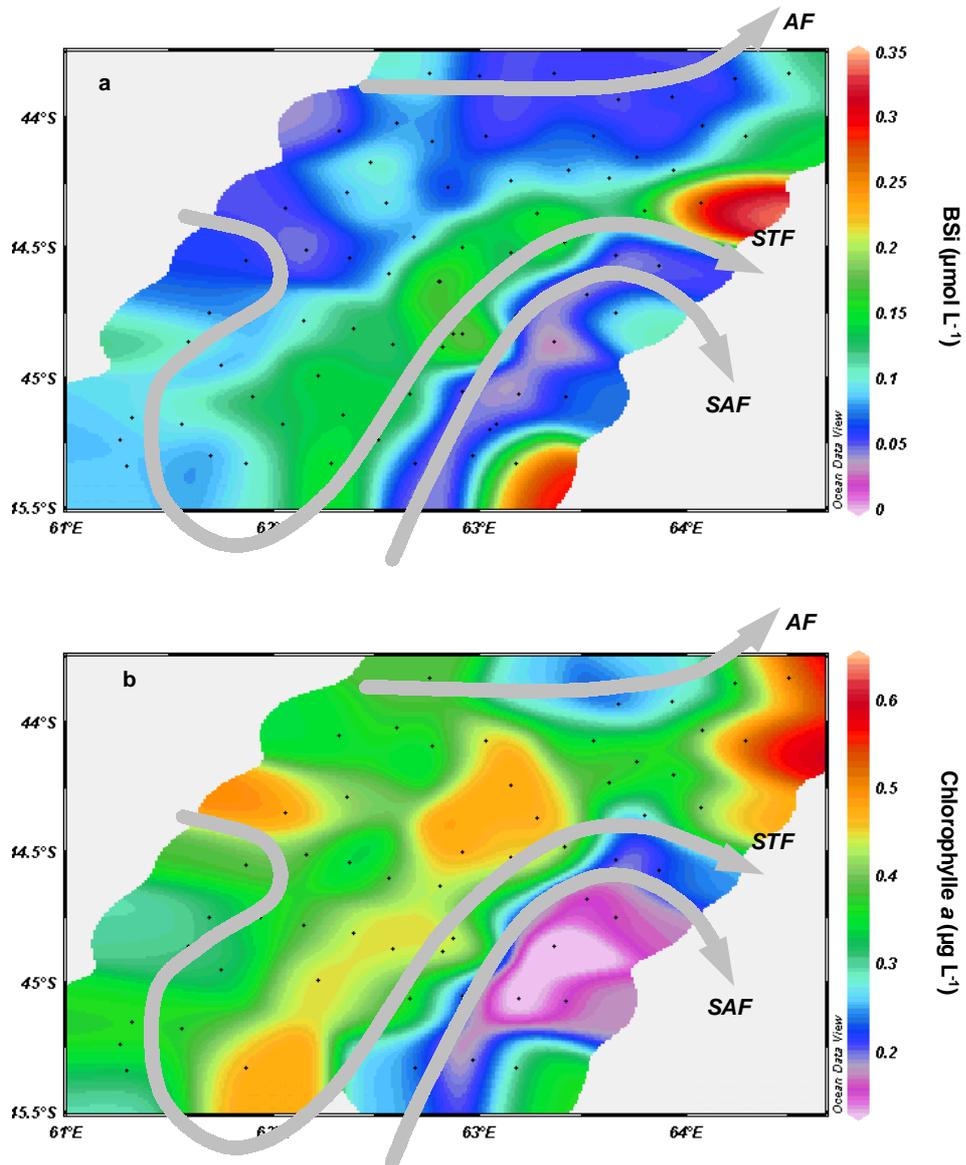


Figure V.3: Concentrations en (a) silice biogénique (BSi) en $\mu\text{mol L}^{-1}$ et en (b) chlorophylle a (Chl a) en $\mu\text{g L}^{-1}$ de la grille de surface d'ANTARES 4.

Les valeurs de BSi restent relativement faibles en surface et varient entre la limite de détection et $0.34 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Figure V.3). La région la plus appauvrie en BSi se trouve localisée sur une bande suivant le trajet du SAF avec des valeurs inférieures à $0.05 \mu\text{mol L}^{-1}$. Cette bande de faibles valeurs le long du SAF coïncide avec les plus basses concentrations de Chl a (Figure V.4) et de pCO_2 (Fiala et al., soumis), suggérant une activité biologique réduite. Une situation inverse se produit le long du STF, où l'on note une accumulation de BSi qui coïncide avec des valeurs relativement élevées de Chl a et avec une diminution de 20-30 ppm en pCO_2 par rapport au SAF. Les eaux subtropicales de la STZ sont également très pauvres en silice biogénique (de l'ordre de $0.05 \mu\text{mol L}^{-1}$) malgré les concentrations plus élevées en acide orthosilicique. Une augmentation sensible de la teneur en BSi ($0.3 \mu\text{mol L}^{-1}$) est visible au sud-est de la grille de surface dans la PFZ à la première station des transects (station 4a) et coïncide avec des teneurs relativement plus élevée de LSi ($0.07 \mu\text{mol L}^{-1}$) et de Chl a.

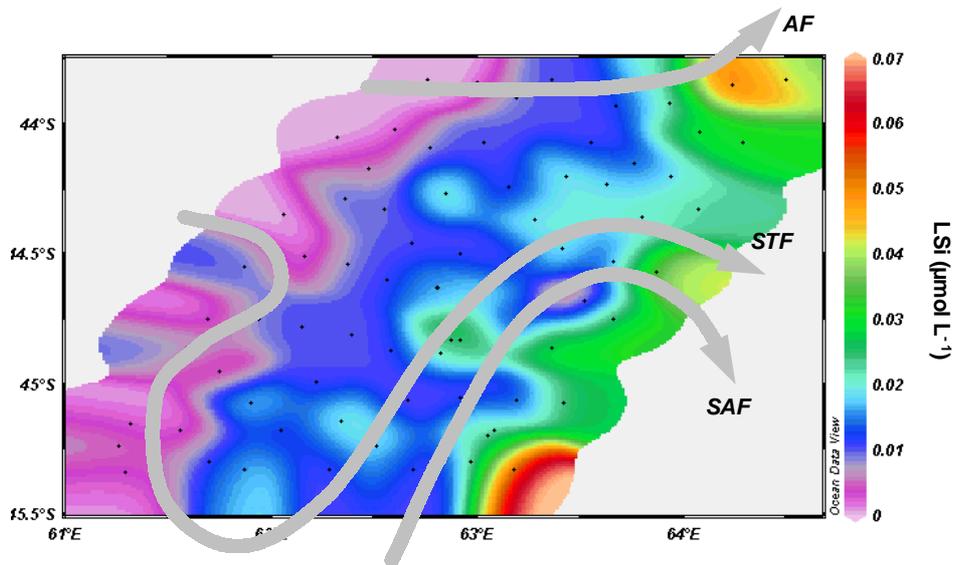


Figure V.4: Concentrations en silice lithogénique (LSi) en $\mu\text{mol L}^{-1}$ de la grille de surface d'ANTARES 4.

Les teneurs en LSi des eaux de surface sont extrêmement faibles, entre des valeurs inférieures à la limite de détection et $0.07 \mu\text{mol L}^{-1}$, et sont caractéristiques des zones de l'océan ouvert non influencées par les effets de terre et recevant relativement peu d'apports éoliens. La LSi est distribuée selon un gradient croissant d'ouest en est, avec les plus fortes concentrations observées le long du transect 1 (station 4a à 5, Figure III.11).

L'ensemble des données concernant la grille de surface de la campagne ANTARES 4 est par ailleurs repris dans la publication de Fiala et al., (*soumis*).

V.3. Distribution de la matière particulaire (BSi, LSi, POC) et flux de production (ρSi , ρC).

Les stocks de Si particulaire, de POC, PON et de Chl *a* ont été mesurés lors de la réalisation des deux transects sur la couche 0-300 m ainsi que les flux de production de C et de Si lors des stations longues situées chacun des trois sous-systèmes (PFZ, SAZ, STZ). Cette étude est présentée sous la forme d'un article paru dans le numéro spécial de Deep-Sea Research II consacré au symposium Southern Ocean-JGOFS, et permet de mettre en évidence les différences entre les régions du système frontal de l'ACC (Antarctic Circumpolar Current) ainsi que d'établir des bilans de production de silice et de les comparer avec ceux obtenus dans d'autres secteurs de l'Océan Austral à diverses saisons.

RESUME

Une étude du cycle du silicium et du carbone a été réalisée dans la zone Sub-Antarctique durant l'été 1999 dans le secteur indien de l'océan austral. Les valeurs de biomasse de silice biogénique (BSi) et de production de silice étaient faibles et caractéristiques de la fin de la période productive. Les paramètres biogéochimiques ont révélé une faible contribution du compartiment siliceux à l'assemblage phytoplanctonique. La zone d'étude était dominée par les communautés nanoplanctoniques. La BSi intégrée présentait un gradient positif du nord vers le sud: les valeurs moyennes étaient de $45.65 \text{ mmol m}^{-2}$ dans la zone du Front Polaire (PFZ) et de $19.82 \text{ mmol m}^{-2}$ dans la zone Sub-Tropicale (STZ). Les frustules des diatomées apparaissaient légèrement détériorés, et la distribution de la BSi suggérait une sédimentation du matériel particulaire au sud de la zone, où les concentrations en BSi les plus élevées étaient observées (750 nmol L^{-1}). Une accumulation de BSi était observée le long du front Sub-Tropical, avec des valeurs atteignant 420 nmol L^{-1} . Les valeurs intégrées de production de Si présentaient une distribution inverse par rapport à celle de la BSi intégrée: les valeurs maximales et minimales étaient notées respectivement, dans la STZ ($0.72 \text{ mmol m}^{-2} \text{ j}^{-1}$) et dans la PFZ ($0.25 \text{ mmol m}^{-2} \text{ j}^{-1}$). La région Sub-Antarctique, localisée entre la PFZ et la STZ, était caractérisée par des valeurs intégrées intermédiaires de BSi ($31.58 \text{ mmol m}^{-2} \text{ j}^{-1}$) et de production de Si ($0.50 \text{ mmol m}^{-2} \text{ j}^{-1}$). L'hypothèse de l'existence d'un régime de production basé sur la régénération de l'acide orthosilicique est émise pour la STZ, où les températures de surface apparaissent suffisamment élevées pour maintenir de forts taux de dissolution. En période estivale, la production de Si dans la zone frontale du secteur indien est comparable aux valeurs les plus faibles mesurées dans des systèmes oligotrophes.

V.4. Flux d'exportation de matière – pièges à particules.

Durant la campagne ANTARES 4, des pièges dérivants ont été déployés à chacune des stations longues à 200 m de profondeur pendant en moyenne 3 jours et les flux de BSi/LSi et POC/PON ont été collectés toutes les 6h. La station 7 n'a malheureusement pas pu être échantillonnée car le piège à particules s'est emmêlé dans sa ligne lors de la mise à l'eau et est resté en position retournée le temps de la station. Les résultats obtenus concernent la station 3 dans la PFZ et la station 8 dans la STZ. Le détail des flux de BSi/LSi et de POC/PON par godet sont donnés dans les figures V.5 et V.6.

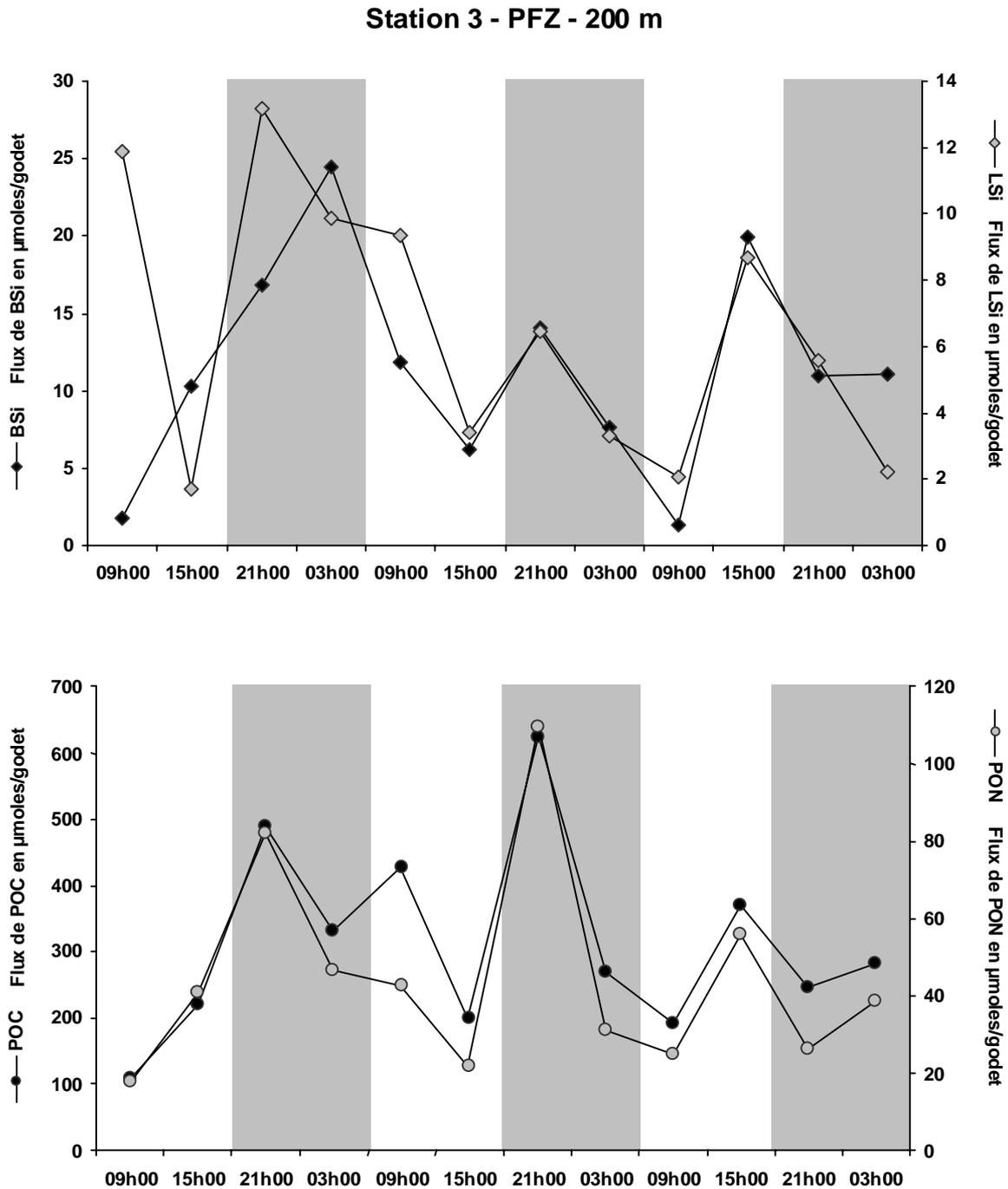


Figure V.5: Flux de BSi, LSi, POC et PON en $\mu\text{moles/godet}$ à la station 3 (PFZ). Les zones grisées représentent les périodes nocturnes.

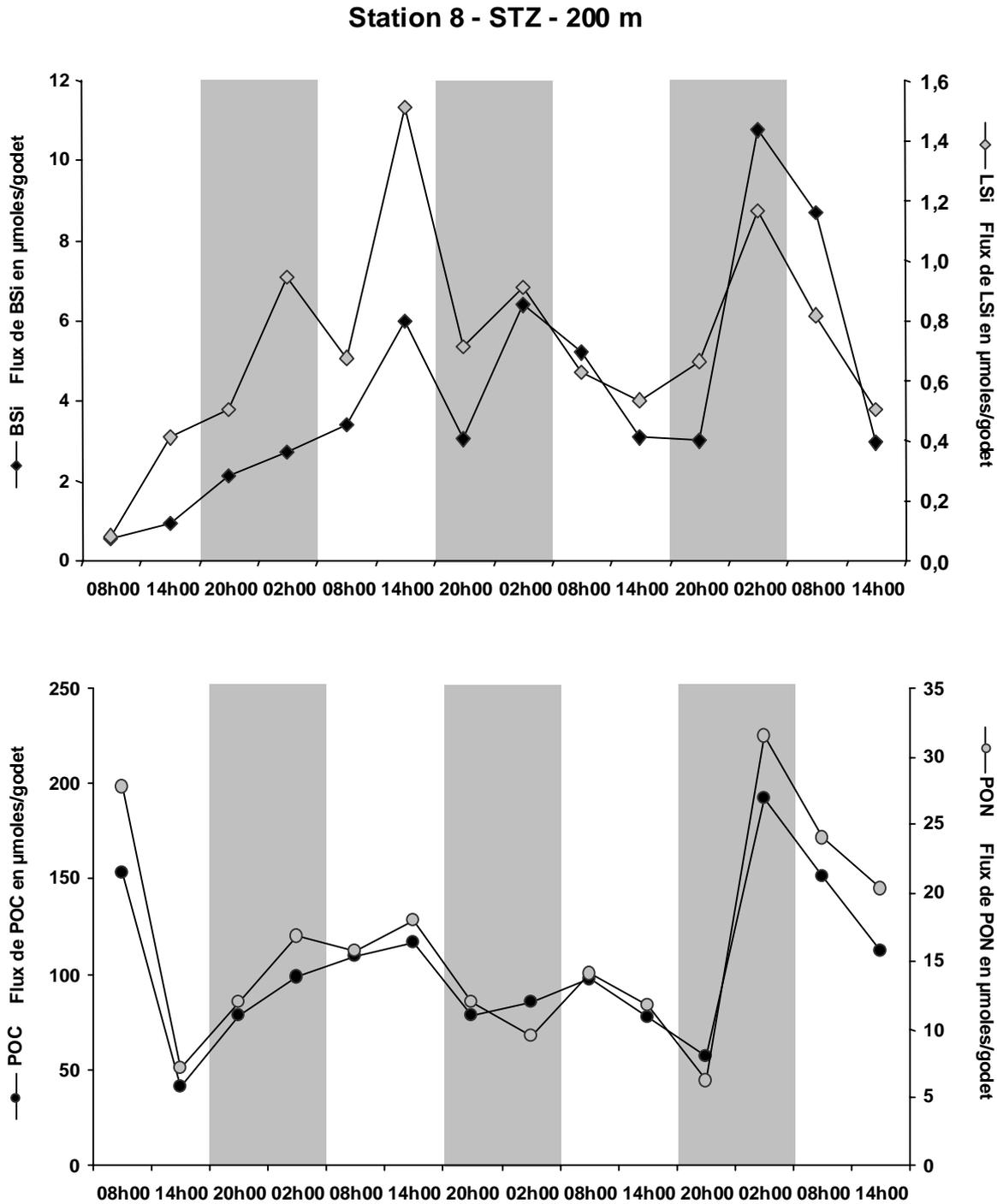


Figure V.6 : Flux de BSi, LSi, POC et PON en $\mu\text{moles/godet}$ à la station 8 (STZ). Les zones grisées représentent les périodes nocturnes.

On observe une excellente corrélation entre les flux de POC et de PON par godet aux deux stations ($r_{\text{moyen}}=0.95$). En revanche, les flux de BSi et de POC apparaissent moins bien couplés ($r_{\text{moyen}}=0.76$), indiquant une dominance du phytoplancton non-siliceux dans les flux de sédimentation ce qui correspond à la situation rencontrée en surface (Leblanc et al., 2002). Les flux de BSi et de LSi sont les moins bien corrélés ($r_{\text{moyen}}=0.65$) malgré des similitudes au niveau des pics et des minimums des flux de sédimentation, comme après le deuxième jour à la station 3 par exemple. La coïncidence entre les pics d'exportation de matière organique et de silice lithogénique peut s'expliquer par des

processus de d'adsorption (*scavenging*) de la LSi sur les particules en cours de sédimentation, par adsorption ou par incorporation aux pelotes fécales qui sédimentent rapidement. L'artefact lié à la méthode de dosage (interférence BSi/LSi) doit être considéré comme mineur par rapport à ces processus et peut au maximum expliquer 10 à 15 % de la corrélation (Ragueneau et Tréguer, 1994).

Le temps de collecte des godets de 6h permet d'appréhender les variations jour/nuit et de déterminer si cette forte variabilité intersite peut être attribuée à un cycle nyctéméral lié aux migrations et aux rythmes d'alimentation du zooplancton. En effet certains pics d'exportation de matière se produisent la nuit (zones grisées), mais on observe également la situation inverse, avec une augmentation des flux le matin ou l'après-midi. Les moyennes des flux de jour et de nuit pour chaque paramètre sont représentées dans la figure V.7. et indiquent qu'entre 52 et 62 % des flux moyens de BSi, LSi, POC et PON se produisent la nuit à la station 3 tandis qu'on observe des flux nocturnes légèrement moins élevés à la station 8 (entre 48 et 59 %). Les biomasses zooplanctoniques étaient généralement plus faibles le jour et permettent de confirmer l'existence de migrations verticales entraînant un flux de matière organique via les pelotes fécales légèrement plus élevé la nuit au moment du broutage (Mayzaud et al., 2002).

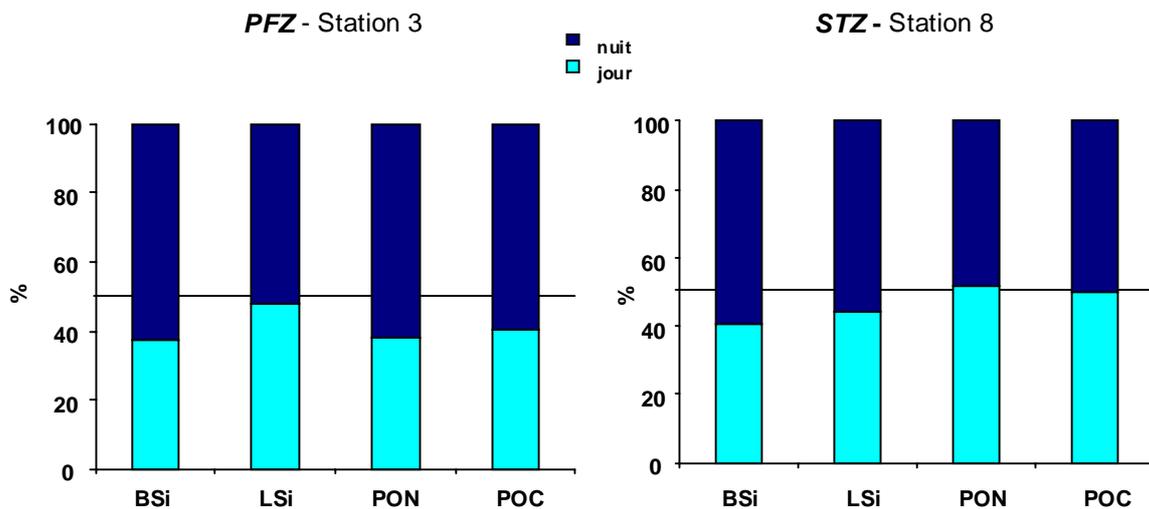


Figure V.7: Moyennes relatives (en pourcentage) des flux de jour et de nuit (périodes de 12 h) de BSi, LSi, POC et PON en $\text{mmol m}^{-2} \text{j}^{-1}$ aux stations 3 et 8 (PFZ et STZ).

La variabilité intersite est également importante; le flux de BSi par godet varie d'un facteur 19 entre le flux minimum et le flux maximum et ce aux deux stations, tandis que le flux de LSi varie également d'un facteur 19 dans la STZ mais présente une variabilité plus faible dans la PFZ (facteur 8). Les flux de POC et de PON sont les moins variables et varient d'un facteur 5-6 aux deux sites. Les fourchettes de variation des flux journaliers moyens sont indiqués dans le tableau V.I.

Tableau V.I: Variabilité des flux journaliers de BSi, LSi, POC, PON aux sites 3 et 8 sur les 3 jours de temps de collecte des pièges à particules (\pm écart-type).

	Flux de BSi ($\mu\text{moles BSi m}^{-2} \text{j}^{-1}$)	Flux de LSi ($\mu\text{moles LSi m}^{-2} \text{j}^{-1}$)	Flux de POC ($\mu\text{moles POC m}^{-2} \text{j}^{-1}$)	Flux de PON ($\mu\text{moles PON m}^{-2} \text{j}^{-1}$)
PFZ – Station 3	39.6 – 53.4 \pm 7.1	18.6 – 36.6 \pm 9.5	1091 – 1521 \pm 232	146 – 188 \pm 30
STZ – Station 8	6.3 – 23.3 \pm 7.8	1.9 – 3.8 \pm 0.8	371 – 528 \pm 70	55 – 89 \pm 14

Le bilan de matière pour les deux stations 3 et 8 est présenté dans le tableau V.II, où sont calculés pour les mêmes paramètres les productions et les stocks intégrés sur 150 m, les flux de sédimentation à 200 m, ainsi que les rapports Si/C, Si/N et C/N pour chacun des compartiments: production, stocks et flux de sédimentation. On observe que les flux de production sont supérieurs dans la STZ d'un facteur 2.9 pour la silice (0.72 contre $0.25 \text{ mmol Si m}^{-2} \text{j}^{-1}$) et d'un facteur 1.4 pour la production carbonée (39.9 contre $27.6 \text{ mmol C m}^{-2} \text{j}^{-1}$). En revanche les stocks et les flux de sédimentation sont supérieurs dans la PFZ et ce pour tous les paramètres. Les stocks de matière organique (BSi, POC et PON) sont entre 1.3 et 2 fois plus élevés dans la PFZ, alors que le stock de LSi intégré sur 150 m est 9.5 fois supérieur. On retrouve le même schéma en ce qui concerne les flux de sédimentation: les flux de matière organique (BSi, POC, PON) sont en moyenne 3 fois plus élevés dans la zone du front polaire que dans la zone sub-tropicale, tandis que les flux de silice lithogénique sont 9 fois plus élevés, ce qui reste cohérent avec les différences observées au niveau des stocks intégrés.

Les valeurs d'exportation de Si et de C plus élevées dans la PFZ malgré les plus faibles taux de production mesurés sont expliqués par la présence d'une biomasse résiduelle en cours de sédimentation qui correspond à une situation de fin de floraison (voir les maximums profonds de BSi/LSi sur les transects 1 et 2 dans Leblanc et al., 2002) ainsi qu'à une pression de broutage plus intense. Les traits de zooplancton effectués pendant la campagne ont révélé des biomasses maximales dans la PFZ (13 g m^{-2}) et minimales dans la STZ (0.3 g m^{-2}), ce qui pourrait expliquer le flux d'exportation supérieur dans la zone du Front Polaire (Mayzaud et al., 2002). Les flux de sédimentation plus faibles dans la STZ peuvent aussi s'expliquer par des taux de reminéralisation plus élevés au sein de la couche euphotique. Des expériences de dégradation ont montré que l'efficacité de croissance bactérienne ainsi que les taux de reminéralisation du carbone organique total étaient plus élevés dans la SA_r que dans la PFZ (Panagiotopoulos et al., 2002), probablement en raison de la présence d'un stock de POC plus élevé, mais aussi en conséquence de l'augmentation des températures vers le nord de la zone. L'action conjuguée de la dégradation bactérienne (Biddle et Azam, 2001) et des températures plus élevées rencontrées dans la STZ pourrait expliquer le faible flux d'exportation de BSi ($0.016 \text{ mmol m}^{-2} \text{j}^{-1}$), alors que la production de Si est plus élevée que dans la PFZ où le flux est plus important ($0.045 \text{ mmol m}^{-2} \text{j}^{-1}$). Le temps de renouvellement de la biomasse intégrée sur 150 m (stock/production) est en effet très inférieur dans la STZ, avec des temps de renouvellement identiques de 16 j pour la BSi et le C_{org} contre 85 et 28 j respectivement dans la PFZ.

Tableau V.II: Bilan des flux de production de Si et de C (en mmol m⁻² j⁻¹), des stocks de matière particulaire (en mmol m⁻²) et des flux de sédimentation de BSi, LSi, POC, PON (en mmol m⁻² j⁻¹) aux stations 3 et 8.

		BSi	POC	PON	LSi	Si/C	Si/N	C/N
PFZ - Station 3	Production intégrée sur 150 m	0.25	27.6			0.009		
	Stocks intégrés sur 150 m	21.2	788	153	9.5	0.027	0.14	5.15
	Sédimentation à 200 m	0.045	1.3	0.18	0.026	0.035	0.25	7.22
STZ - Station 8	Production intégrée sur 150 m	0.72	39.9			0.018		
	Stocks intégrés sur 150 m	11.8	624	96	1.0	0.014	0.12	6.50
	Sédimentation à 200 m	0.016	0.4	0.06	0.003	0.040	0.26	6.66

Les rapports Si/C sont très faibles en ce qui concerne les flux de production dans la couche euphotique (0.009 et 0.018 pour la PFZ et la STZ respectivement), indiquant une faible contribution des diatomées à la production primaire. On note une augmentation sensible de ces rapports au niveau des stocks pour la station 3 (0.027) et au niveau des flux de sédimentation pour les deux sites (0.035 et 0.040). Cette tendance s'applique également au ratio Si/N qui augmente d'un facteur 2 entre le compartiment de la biomasse et celui du flux de sédimentation. L'augmentation du ratio Si/C avec la profondeur est cohérent avec le concept de la "pompe à silicates" (Dugdale et al., 1995), et indique un découplage du recyclage de la silice par rapport au carbone et à l'azote qui sont recyclés plus rapidement au sein de la colonne d'eau.

Les valeurs de production, de stocks et d'exportation sont extrêmement faibles en période estivale dans la zone de l'ACC (voir tableau comparatif entre différentes provinces de l'Océan Austral, Leblanc et al., 2002). Il s'agit surtout d'étudier les mécanismes de l'exportation de la matière organique et du découplage Si/C et d'évaluer si ces processus diffèrent dans l'ACC par rapport au reste de l'Océan Austral ainsi que par rapport à d'autres régions océaniques.

Fischer et al. (2000) ont estimé l'efficacité d'exportation du C organique pour différents sites de l'Océan Austral et de l'Atlantique en calculant le ratio du flux à 1000 m par rapport à la production primaire de surface (exportation fraction=EF, flux annuels), déterminée par les images CZCS. L'équation proposée par Martin et al. (1987) permet de normaliser les flux de C obtenus pour n'importe quelle profondeur de pièges à un flux à 1000 m:

$$\text{Flux}_{1000} = \text{Flux}_{\text{piège}} / (Z_{\text{piège}}/1000)^{-0.858}$$

Les flux d'exportation de C de la campagne ANTARES 4 ont ainsi été recalculés et les flux à 1000 m sont de 0.33 et 0.10 mmol C m⁻² j⁻¹ pour la PFZ et la STZ respectivement. L'efficacité d'exportation à 1000 m du C_{org} est alors de 1.2 % dans la PFZ et de 0.25 % dans la STZ en ce qui

concerne la période d'étude (Tableau V.3), ce qui reste très similaire à la gamme de valeurs calculées par Fischer et al. (2000) pour les zones côtières (Déroit de Bransfield: 0.3-1.2 %) ou pour l'océan ouvert (Maud Rise, mer de Weddell : 0.01-1.4 %) dans l'Océan Austral, mais plus faible que l'EF₁₀₀₀ calculé pour la PFZ qui varie entre 0.6 et 3.9 %. Ragueneau et al. (2002a) ont réalisé une moyenne pour 5 sites de l'Océan Austral ouvert (ACC, PFZ) et obtiennent également une valeur élevée de 3.5 %, ce qui est supérieur à la moyenne obtenue pour 4 sites d'observation à long terme (0.8 %) situés en dehors de l'Océan Austral (BATS, PAPA, Pacifique équatorial, PAP). D'après ces deux études, une valeur d'efficacité d'exportation du C_{org} de 3-3.5 % semble se dégager pour la zone de l'ACC et du Front Polaire. L'EF₁₀₀₀ obtenue dans notre étude est environ 2 fois inférieure à cette moyenne, mais reste cependant plus élevée que la valeur obtenue pour la zone Sub-Tropicale, confirmant l'efficacité d'exportation accrue du C_{org} dans la PFZ dans la zone 0-1000 m. En revanche, Ragueneau et al. (2002a) ont montré que les différences de préservation du C_{org} s'estompent avec la profondeur; l'Océan Austral se distingue par des valeurs d'EF élevées à 200 et à 1000 m, mais ces rapports se rapprochent de la moyenne des autres sites au-delà de cette profondeur. Les auteurs émettent l'hypothèse que la profondeur de reminéralisation du C_{org} est plus élevée (au-delà de 1000 m) pour l'Océan Austral que pour les autres régions océaniques, ce qui appelle à des études focalisées sur la «twilight zone» encore mal connue et sur les processus de reminéralisation qui s'y produisent.

Le tableau ci-dessous (Tableau V.III) donne en pourcentage les fractions de BSi et de C_{org} exportées à 200 m et à 1000 m (pour le C_{org}) par rapport à la production de surface. L'efficacité de l'exportation de la matière organique (Si et C) est largement supérieure dans la PFZ où 18 % de la BSi produite en surface est exportée à 200 m et 4.7 % du C_{org} contre 2.2 et 1.0 % respectivement dans la STZ. Ces résultats, ainsi que les rapports Si/C (Tableau V.II) confirme le processus de découplage Si/C avec la profondeur.

Ragueneau et al. (2002a) ont mis en évidence le statut particulier de l'Océan Austral en ce qui concerne les rapports Si/C dans la couche de surface (rapports de production) avec des valeurs 6 fois plus élevées que pour le reste de l'océan mondial, la moyenne étant de 0.04 pour ce dernier et de 0.25 pour l'Océan Austral. Cette différence d'un facteur 6 est expliquée par une production de C_{org} deux fois inférieure et par une production de Si trois fois plus élevée dans l'Océan Austral par rapport aux autres régions océaniques. Cette variabilité spatiale du ratio Si/C est attribuée à la disponibilité en Si(OH)₄ de la couche de surface, hypothèse confirmée par la bonne corrélation entre l'augmentation du ratio Si/C et celle de la quantité de Si(OH)₄ vers les latitudes élevées.

Tableau V.III: Pourcentages des flux de sédimentation à 200 m (Exportation) de Si et de C par rapport aux flux de production intégrés sur 150 m (Prod), des flux de sédimentation à 1000 m (Flux₁₀₀₀, calculés) par rapport à la production intégrée. Temps de renouvellement en jours des stocks intégrés sur 150 m de Si et de C en fonction des taux de production (Stocks/Prod).

	Export/Prod Si	Export/Prod C	Flux ₁₀₀₀ /Prod C
PFZ – Station 3	18.0	4.7	1.20
STZ – Station 8	2.2	1.0	0.25

Si la valeur absolue du ratio Si/C présente de larges variations spatiales au sein des différents réservoirs de la MO, il semble en revanche que le facteur d'augmentation (IF: increasing factor) du ratio avec la profondeur soit réalisé dans les mêmes proportions pour l'ensemble des zones océaniques (Ragueneau et al., 2002a), rendant ainsi plus prévisible le fonctionnement de l'Océan Austral. Les rapports Si/C calculés au cours de la campagne ANTARES 4 pour la production, les stocks et l'exportation à 200 m sont très inférieurs aux valeurs habituellement relevées dans l'Océan Austral, et se rapprochent de celles calculées pour les gyres oligotrophiques de l'Atlantique et du Pacifique (Figure V.8).

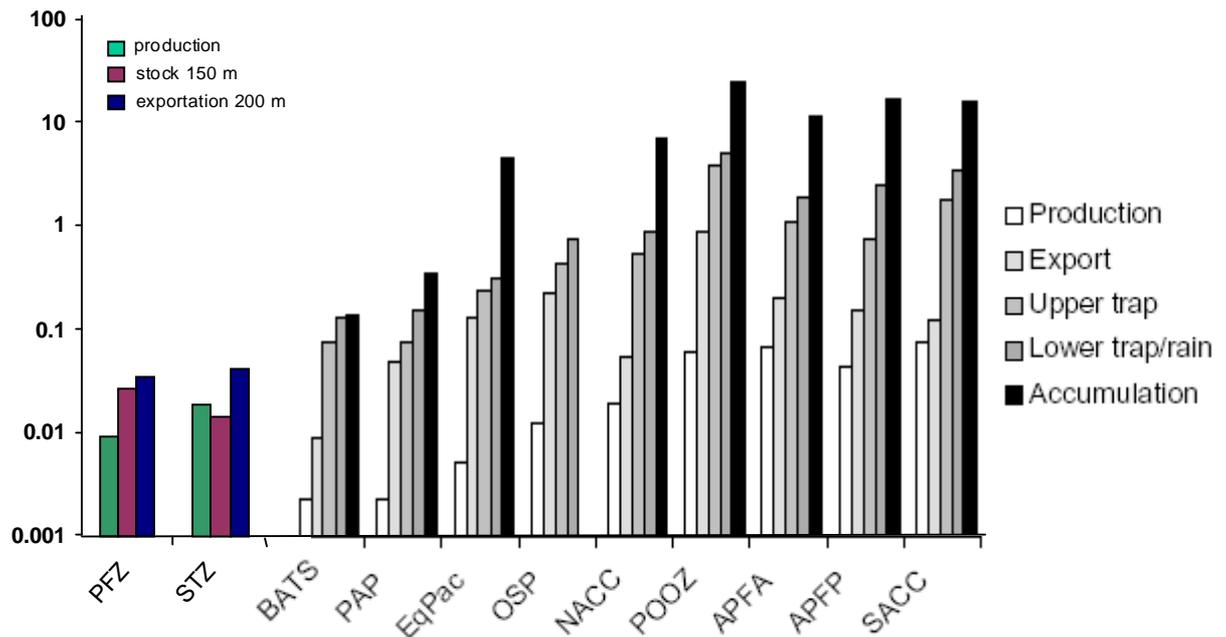


Figure V.8: Variabilité spatiale du ratio Si/C entre différentes régions océaniques (PFZ-STZ, ANTARES 4; BATS: Atlantique oligotrophe; PAP (Porcupine Abyssal Plain): Atlantique nord-est; EqPac: Pacifique équatorial; OSP (Ocean Station PAPA): Pacifique nord; NACC (Northern Atlantic Circumpolar Current): O.A.; POOZ (Permanently Open Ocean Zone): O.A.; APFA (Atlantic Sector of the Antarctic Polar Front): O.A.; APFP (Antarctic Polar Front Region): O.A.; SACC (Southern Atlantic Circumpolar Current): O.A. Schéma adapté de Ragueneau et al., 2002a.

En revanche, le facteur d'augmentation IF du ratio Si/C entre la production et l'exportation à 200 m est de 3.9 dans la PFZ et de 2.2 dans la STZ, soit un IF moyen pour ces deux régions de 3.05, ce qui est quasiment identique à la moyenne obtenue par Ragueneau et al. (2002a) pour les 5 sites de l'Océan Austral de 3.64 ± 3.05 (IF=1.5-2.8 pour les stations de l'ACC, IF=9 pour la POOZ). La valeur d'IF moyenne obtenue pour les autres sites est de 9.72 ± 4.72 , ce qui est non significativement différent de la moyenne de l'Océan Austral au vu de l'écart-type (Ragueneau et al., 2002a).

Ainsi, malgré de fortes disparités des valeurs absolues du ratio Si/C, les mécanismes de découplage au niveau de l'exportation semble très similaires entre l'Océan Austral et le reste de l'océan mondial. Ces résultats contrastent avec les paradigmes précédemment admis pour l'Océan Austral et permettent de se rapprocher d'une vue plus synoptique des processus de découplage Si/C dans l'optique principale d'utiliser l'opale sédimentaire comme proxy de la paléoprodutivité.

V.5. Synthèse

Les résultats de la campagne ANTARES 4 auront montré en période estivale:

1. Une forte influence des structures frontales sur la distribution de la matière particulaire, avec une accumulation de BSi et de Chl a le long du Front Sub-Tropical.
2. Des valeurs extrêmement faibles de production de Si et des rapports Si/C, parmi les plus faibles jamais mesurés. La faible contribution des diatomées à l'assemblage phyto-planctonique en période estivale est attribuée aux processus multiples de co-limitation Fe/Si/macronutriments rencontrés dans la zone de l'ACC.
3. Un découplage croissant des cycles du Si et du C au cours de l'exportation, avec une augmentation des rapports Si/C en cohérence avec le concept de la «pompe à silicates» qui prédit un recyclage plus rapide du C par rapport à la Si au sein de la colonne d'eau.
4. Des mécanismes de découplage Si/C similaires à ceux enregistrés dans d'autres secteurs de l'Océan Austral ainsi que dans d'autres provinces océaniques, et ce malgré les valeurs minimum atteintes pour les valeurs d'exportation de matière organique.

CHAPITRE VI. CONCLUSION GENERALE - PERSPECTIVES.

Les principaux objectifs de ce travail consistaient à décrire le cycle biogéochimique du Si dans divers systèmes océaniques et côtiers présentant des conditions nutritionnelles très contrastées, à quantifier la part du phytoplancton siliceux à la production primaire ainsi qu'à appréhender les principaux facteurs de contrôle de la distribution des diatomées.

L'étude des résultats de 5 campagnes océanographiques dans des milieux aussi divers que l'Océan Austral (zone HNLSiLC), l'Atlantique Nord (zone mésotrophe) et la Méditerranée (zone oligotrophe) nous a permis de dégager des bilans de production et d'exportation de Si à l'échelle saisonnière, ainsi qu'à l'échelle annuelle dans le cas du programme SOFi (Golfe du Lion) et du programme POMME (Atlantique Nord). L'ensemble des mesures de production de Si publiées sont récapitulées dans un tableau, réactualisé d'après celui de Ragueneau et al., 2000, et les données obtenues dans le cadre de ce travail sont replacées dans le contexte des grands systèmes océaniques et côtiers précédemment décrits (Tableau VI.1). Il est à noter que les données de production de Si ont significativement augmenté en deux ans (1/3 de données supplémentaires), avec un nombre actuel de 470 profils (en incluant les données de la thèse) à comparer aux 350 profils publiés en 2000.

Les taux de production de Si sont extrêmement élevés au niveau des zones d'upwelling et des zones côtières, suivies de l'Océan Austral qui présente des taux de production intermédiaires, tandis que les plus faibles valeurs sont notées dans les zones océaniques ouvertes, hiérarchie qui reste à nuancer en fonction de la superficie couverte par chaque grand système. Ainsi, les zones oligotrophes pourraient représenter entre 9 et 40 % du bilan global de production de Si. Le développement de la méthode au ^{32}Si , qui permet un enrichissement minimal des échantillons (moins de 1 % de la concentration ambiante) ainsi que la mesure de taux de production extrêmement faibles (de l'ordre de la nmole de $\text{Si L}^{-1} \text{ j}^{-1}$) a permis ces dernières années d'affiner les mesures de production dans ces systèmes.

Le bilan annuel de production établi pour le site SOFi, apparaît considérablement moins élevé que ceux établis pour d'autres systèmes côtiers et la moyenne annuelle ($0.5 \text{ mmol m}^{-2} \text{ j}^{-1}$) est 36 fois inférieure à la moyenne des zones côtières. Malgré une possible sous-estimation du bilan de production au site SOFi, en raison de la forte variabilité à courte échelle de temps, ce bilan reste le plus faible à ce jour pour une zone côtière, se rapprochant des taux de production observés en milieu océanique, et doit s'expliquer par les conditions d'oligotrophie marquées induites par le courant Nord-Méditerranéen. Les taux de production de Si moyens mesurés dans le système frontal Almeria-Oran sont similaires à ceux observés à SOFi et caractéristiques de la période hivernale. Malgré les faibles bilans de production de Si dans cette zone, on note cependant une augmentation des taux de production au niveau de la zone frontale elle-même ainsi qu'au niveau du jet par rapport aux systèmes méditerranéens adjacents, indiquant une fertilisation permanente à l'échelle annuelle du front Almeria-Oran.

Tableau VI.1: Tableau récapitulatif des données de production intégrée de Si dans différents systèmes océaniques et côtiers. Réactualisé d'après Ragueneau et al., 2000.

Région	profils	Production de Si en mmol Si m ⁻² j ⁻¹			Saison	Références
		min	moy	max		
Moyenne globale		1.5	2.1			Nelson et al., 1995
Zones d'upwellings	77	2.3	90.0	1140.0		
Baja Californie	25	2.3	89.0	307.0	printemps 73	Nelson et Goering, 1978
Afrique N-O	17	2.4	22.0	99.0	printemps 74	Nelson et Goering, 1978
Pérou	25	2.6	27.0	97.0	printemps 74	Nelson et al., 1981
Monterey Bay	10	70.0	222.0	1140.0	Printemps 95	Brzezinski et Phillips, 1996
Autres zones côtières	105	0.2	17.9	132.0		
Bassin de Santa Barbara	38	0.7	17.5	57.3	toute l'année	Shipe et Brzezinski, 2001
Panâche de l'Amazone	15	3.2	36.7	132.0	toute l'année	DeMaster et al., 1991
Plateau continental en Mer Noire et panâche du Danube	9 5	0.2 4.4	6.3 10.6	16.5 16.5	printemps 97/été 95 printemps 97/été 95	Ragueneau et al., en préparation Ragueneau et al., en préparation
Mer de Béring	31	1.8	17.7	51.0	printemps/été 78-80	Banahan et Goering, 1986
Golfe du Lion (Méditerranée)	7	0.1	0.5	1.4	toute l'année	Leblanc et al., accepté
Zones océaniques	83	0.1	2.0	11.7		
Tourbillon chaud du Gulf Stream	14	2.0	6.4	11.7	printemps 82	Brzezinski et Nelson, 1989
Mer des Sargasses (Gulf Stream)	8	0.2	0.6	1.5	printemps 89	Brzezinski et Kosman, 1996
Mer des Sargasses (BATS)	12	0.1	0.4	0.9	toute l'année	Nelson et Brzezinski, 1997
Pacifique Nord	20	0.5	1.2	2.9	été 95/96	Brzezinski et al., 1998
Pacifique équatorial (oligotrophe)	5		3.9		automne 94	Blain et al., 1997; Leynaert et al., 2001
Atlantique Nord (BENGAL)	3	0.5	0.9	1.3	été 97	Ragueneau et al., 1997
Atlantique Nord (POMME)	13	0.1	1.7	11.2	printemps/automne	chapitre III
Front Almeria-Oran (Méditerranée)	8	0.4	0.8	1.6	hiver 97/98	Leblanc et al., en préparation
Océan Austral	204	0.2	7.5	93.0		
CCSZ (Mer de Ross)	8	7.1	38.0	93.0	été 83 et 90	Nelson et Smith, 1986
SIZ	37	2.0	6.8	22.9		
Weddell Sea	9	2.0	2.6	3.2	fin d'hiver 90	Leynaert et al., 1993
Confluence Weddell/Scotia	18	2.3	10.9	22.9	été/hiver 88/89	Quéguiner et al., 1991; Tréguer et al., 1991
Secteur Pacifique	1		6.8		printemps 78	Nelson et Gordon, 1982
Secteur Indien	4	5.7	7.0	8.9	printemps 95/été 94	Caubert, 1998
Secteur Atlantique	5	3.8	6.9	11.0	été 92	Quéguiner et Brzezinski, 2002
POOZ	12	2.3	3.7	6.9		
Secteur Pacifique	1		3.6		printemps 78	Nelson et Gordon, 1982
Secteur Indien	6	2.3	3.1	3.9	printemps 95/été 94	Caubert, 1998
Secteur Atlantique	5	2.5	4.5	6.9	printemps 92	Quéguiner et Brzezinski, 2002
PFZ	59	0.2	9.2	45.5		
Secteur Pacifique	3	0.9	2.1	3.1	printemps 78	Nelson et Gordon, 1982
Secteur Pacifique	36	0.2	13.8	45.5	printemps/été 97/98	Brzezinski et al., 2001
Secteur Pacifique	9	0.5	2.6	5.2	été 98	Quéguiner, 2001
Secteur Indien	2	1.7	2.0	2.2	printemps 95/été 94	Caubert, 1998
Secteur Indien	1		0.3		été 99	Leblanc et al., 2002
Secteur Atlantique	8	12.6	34.8	60.7	printemps 92	Quéguiner et Brzezinski, 2002
SAZ	12	0.2	1.6	4.2		
Secteur Pacifique	10	0.2	2.6	4.2	été 98	Quéguiner, 2001
Secteur Indien	2	0.4	0.5	0.5	été 99	Leblanc et al., 2002
STZ	6	0.2	0.7	0.9		
Secteur Pacifique	4	0.2	0.6	0.8	été 98	Quéguiner, 2001
Secteur Indien	2	0.5	0.7	0.9	été 99	Leblanc et al., 2002

De façon plus surprenante, les résultats des campagnes POMME en Atlantique Nord ont montré une très faible contribution des diatomées à la production primaire, malgré des conditions nutritionnelles mésotrophes en période printanière, qui se traduit par un bilan de production équivalent à celui d'un tourbillon chaud et oligotrophe du Gulf Stream. Les taux maximums de production observés dans ces deux systèmes de l'Atlantique Nord ($11.5 \text{ mmol m}^{-2} \text{ j}^{-1}$) restent cependant les plus élevés pour l'ensemble des systèmes océaniques ouverts, mis à part l'Océan Austral, qui occupe une place particulière dans le bilan global du Si. Les mesures de production réalisées dans la zone de confluence du front Sub-Antarctique et Sub-Tropical au cours de la campagne ANTARES 4 ont révélé des taux extrêmement faibles en fin d'été, notamment dans la zone du front polaire (PFZ), où les bilans de production ont été revus à la hausse ces dernières années.

Malgré des taux de production de Si moyens relativement similaires entre les 5 campagnes effectuées, des différences non négligeables apparaissent au niveau de la fraction de la silice biogénique produite exportée en profondeur, indiquant des mécanismes distincts de contrôle de la biomasse (Tableau VI.2).

Tableau VI.2: Pourcentage de la silice biogénique intégrée produite dans la couche de surface 0-100 m exportée en profondeur dans les pièges à sédiment (situés en moyenne à 200 m). ⁽¹⁾ Moyenne globale de l'efficacité de préservation de la BSi produite dans les sédiments, Tréguer et al., 1995. ⁽²⁾ Moyenne globale du pourcentage d'exportation de Si produite en surface vers l'océan profond (Tréguer et al., 1995; Nelson et al., 1995).

Campagnes	Période	Profondeur	% d'exportation de Si
Efficacité de préservation dans les sédiments ⁽¹⁾			3 %
Moyenne globale d'exportation ⁽²⁾			50 %
Atlantique Nord			
Zone POMME	février-mars	200 m	1.2 %
	mars-avril	200 m	3.5 %
	septembre-octobre	200 m	4.5 %
	février-mars	400 m	3.8 %
	mars-avril	400 m	4.5 %
	septembre-octobre	400 m	3.2 %
Méditerranée			
Système frontal Almeria-Oran	décembre-janvier	100 m	56.4 %
		300 m	11.4 %
Golfe du Lion (SOFi)	moyenne annuelle	140 m	64.0 %
Océan Austral			
PFZ	janvier-février	200 m	18.0 %
STZ	janvier-février	200 m	2.2 %

Les taux d'exportation de Si calculés pour les différents systèmes étudiés se situent généralement en dessous de la moyenne globale de 50 % (Tréguer et al., 1995; Nelson et al., 1995) excepté en Méditerranée, dans le front Almeria-Oran ainsi que dans le Golfe du Lion. Les taux d'exportation de Si sont minimums en Atlantique Nord comparés aux autres systèmes étudiés,

contrairement aux précédentes études qui avaient mis en évidence un flux vertical massif et rapide de diatomées au site PAP à 48.5°N (Lampitt et al., 2001). La zone POMME, située légèrement plus au sud, ne connaît pas de floraison importante de diatomées au cours de l'année (hormis au site anticyclonique nord début mai), et le taux d'exportation de la BSi en profondeur est réduit, probablement en l'absence de développement de brouteurs des diatomées. Des taux d'exportation beaucoup plus élevés sont enregistrés en Méditerranée, notamment au site SOFi, qui présente une moyenne annuelle d'exportation de Si de 64 %. Ce taux est susceptible d'être légèrement surestimé dans le cas d'une révision à la hausse des taux de production à SOFi. Ce site côtier se démarque cependant des autres sites étudiés par l'excellente corrélation de la BSi et du POC dans le piège profond ($r=0.9$), indiquant que l'essentiel de la matière exportée est attribuée aux diatomées selon un mode d'exportation rapide. Malgré des conditions oligotrophes et des taux de production modérés, le Golfe du Lion pourrait ainsi s'avérer être une zone privilégiée d'exportation de Si et de C_{org} . De la même façon, le système frontal Almeria-Oran semble constituer une zone non négligeable d'exportation de Si en profondeur, liée à l'action conjuguée de l'advection de matière le long des isopycnes, du broutage et de la formation d'agrégats de diatomées. Les deux systèmes de l'Océan Austral pour lesquels les données de flux sont disponibles (PFZ et STZ) indiquent une disparité dans le fonctionnement de ces deux zones. La Zone du Front Polaire présente un taux d'exportation élevé, liée à la sédimentation en masse d'un bloom de diatomées, tandis que la Zone Sub-Tropicale présente un taux relativement faible et proche de la moyenne globale du taux de préservation dans les sédiments (3 %, Tréguer et al., 1995). La capacité réduite du système à exporter du Si, malgré des taux de production 3 fois plus élevés que dans la PFZ, a été expliquée par la mise en place d'un système de production régénérée à partir du Si, rapidement reminéralisé dans la couche de surface comme en témoignent les faibles biomasses mesurées.

Les études en biogéochimie ont longtemps abordé les processus de limitation de la croissance phytoplanctonique par la seule approche de l'étude de l'azote et du phosphore, or les conditions nutritionnelles pouvant conduire à une limitation de la croissance sont multiples et se doivent d'être abordés selon une approche «multi-éléments». Le rôle potentiellement limitant du silicium à des concentrations non nulles a été mis en évidence au cours de ces dix dernières années, et sa particularité en tant qu'élément constitutif des diatomées lui confère un rôle à part dans la structuration des communautés phytoplanctoniques. Les résultats issus de ce travail tendent à confirmer le statut potentiellement limitant du Si dans des milieux très divers. La disponibilité en acide orthosilicique s'est révélée limitante pour la croissance des diatomées dans l'ensemble des systèmes étudiés, et des processus de co-limitation fer/N/P/Si ont par ailleurs été mis en évidence, notamment dans les zones d'études POMME et ANTARES, représentatives de vastes étendues océaniques, essentiellement caractérisées par des co-limitations Si/N et Si/Fe. Par ailleurs, les résultats des 3 campagnes réalisées en Méditerranée Occidentale ont mis en évidence un déficit récurrent des eaux profondes et des eaux de surface en acide orthosilicique par rapport à l'azote, susceptible d'induire une limitation de la croissance des diatomées à certaines périodes de l'année et pouvant être à l'origine de la faible abondance des diatomées à l'échelle du bassin. L'approche multi-élémentaire à

démonstré qu'il était nécessaire de considérer d'une part les concentrations effectives en nutriments mais également le rapport molaire des éléments Si:N:P entre eux afin d'appréhender correctement les processus de limitation nutritionnelle. La dystrophie de plus en plus marquée des rejets fluviaux, qui par ailleurs apportent des quantités croissantes de sels nutritifs en milieu marin, ont ainsi un impact déterminant sur la structure des communautés des milieux côtiers et estuariens. Ces modifications d'origine anthropiques ont déjà été perçues à l'échelle de la Méditerranée, avec une diminution de l'occurrence des blooms côtiers de diatomées, supplantés par des blooms de dinoflagellés toxiques. Si la disponibilité en acide orthosilicique ne semble pas contrôler directement le niveau de la production primaire, son rôle reste essentiel sur le contrôle de la structure spécifique de l'assemblage phytoplanctonique, en permettant la dominance ou non des diatomées, principal groupe responsable de la production nouvelle et de l'export rapide de matière organique hors de la couche euphotique. A l'échelle globale, le rôle du Si sur la structure des communautés apparaît primordial dans le sens où la dominance d'un groupe fonctionnel (diatomées, coccolithophoridés, prymnésiophyceées, pico- et nanophytoplancton...) sur de vastes étendues océaniques a non seulement un impact sur l'efficacité de la pompe biologique, et ainsi sur les quantités de CO₂ absorbées ou réémises par l'océan, mais également sur l'abondance d'autres composés à effet de serre comme la vapeur d'eau, le DMS ou le N₂O... La composition spécifique apparaît donc comme le facteur déterminant des flux de production de matière, des échanges entre les différents compartiments trophiques ainsi que de la capacité de l'océan à séquestrer du CO₂ atmosphérique par le biais de l'exportation de C organique particulaire ou dissous en profondeur.

En plus de l'aspect spécifique, la compréhension des systèmes biologiques est rendue complexe par l'importance de la variabilité spatiale et temporelle à méso-échelle des forçages hydrodynamiques et climatiques, qui modulent à courte échelle de temps la disponibilité en sels nutritifs et les conditions d'éclairement de la couche de surface. Cette forte variabilité, observée sur l'ensemble des campagnes étudiées, nécessite une stratégie d'échantillonnage adaptée, mais la multidisciplinarité croissante des études menées rend souvent difficile la mise en œuvre d'une stratégie permettant d'appréhender les processus aux échelles adéquates. Dans le cadre du programme SOFi, la variabilité temporelle des processus qui modulent les conditions d'oligotrophie peut être inférieure à la semaine, sous l'influence des coups de mistral, des apports du Rhône ou des variations de trajectoires du Courant Nord Méditerranéen. Ainsi, de la stratégie d'échantillonnage mensuelle choisie, découle forcément une incertitude au niveau des bilans annuels de production. Cette incertitude est illustrée par l'épisode d'apports des eaux du Rhône jusqu'au site SOFi au mois de juillet, consécutivement à une période de 12 jours de mistral, qui a entraîné un apport massif de diatomées en provenance du milieu côtier et contribué à augmenter significativement le bilan de production de Si. A l'inverse, les profils de sels nutritifs, qui intègrent la consommation biologique à l'échelle saisonnière, de même que les données de pièges qui révèlent des flux importants de BSi, indiquent que le maximum de production des diatomées n'a pas été échantillonné au moment de la floraison phytoplanctonique. En Atlantique Nord, l'intense activité tourbillonnaire à méso-échelle superposée au gradient sud-nord de sels nutritifs, a également rendu particulièrement difficile

l'interprétation des données. Le parcours d'un réseau de stations en 25 j sur 4° de latitude a intégré à la fois la variabilité spatiale nord-sud et inter-sites (tourbillons cycloniques ou anticycloniques) et la variabilité temporelle, traduite par une progression rapide du bloom phytoplanctonique vers le nord. La variabilité des paramètres du phytoplancton siliceux (production de Si, BSi, fucoxanthine) s'est avérée plus élevée que celle des paramètres globaux (Chl a, PP), révélant de rapides changements dans la composition spécifique des communautés. De la même façon, la zone du courant Circumpolaire Antarctique, étudiée au cours de la campagne ANTARES 4, est soumise à une forte variabilité temporelle d'origine climatique, se traduisant par des coups de vent fréquents et intenses, qui peuvent empêcher l'accumulation de la biomasse et déterminer l'occurrence d'un bloom phytoplanctonique en période productive. A l'échelle d'un front géostrophique comme le front Almeria-Oran en Méditerranée, la variabilité spatiale s'avère également importante, et la transition rapide du système frontal aux systèmes adjacents moins productifs est réalisée à l'échelle de quelques kilomètres. Ainsi, l'approche des mesures de taux de production *in situ* à un instant t amène fréquemment à une sous- ou à une surestimation des bilans de production à l'échelle saisonnière et annuelle. Le paradoxe de l'opale précédemment admis pour l'Océan Austral, a en partie découlé d'une sous-estimation des taux de production de Si par des mesures *in situ*, récemment réévalués à la hausse par le biais du calcul de la consommation biologique des stocks d'acide orthosilicique. L'approche multiparamétrique, couplant les mesures *in situ* aux approches intégrées (pièges fixes, bouées dérivantes, variation des stocks de sels nutritifs à l'échelle saisonnière) ainsi qu'aux approches indirectes (imagerie satellitale, modélisation) semble la seule façon cohérente d'appréhender le milieu océanique dans toute sa complexité.

Perspectives

L'étude du cycle biogéochimique du silicium a connu d'importantes avancées au cours de la dernière décennie, notamment grâce à la généralisation de l'emploi du ^{32}Si , mais de nombreux points restent encore mal connus, ouvrant ainsi plusieurs voies de recherche.

En premier lieu, la diversité des techniques de dosage de la BSi actuellement utilisées en océanographie reflète la difficulté de discriminer la silice d'origine biogénique de la silice minérale (LSi). Dans les milieux côtiers et estuariens, où les quantités de LSi peuvent s'avérer très importantes, de même que dans les zones sujettes à de forts apports éoliens de poussières, la quantification précise des stocks de BSi et de LSi reste problématique. Les techniques de dosage utilisant l'aluminium comme élément discriminant entre BSi et LSi semblent prometteuses, mais les protocoles doivent être améliorés et simplifiés avant d'envisager l'emploi en routine de ces méthodes.

La disponibilité en Si dissous dans la couche de surface dépend en grande partie des conditions hydrodynamiques et de la quantité d'acide orthosilicique des eaux de fond, mais peut dans de nombreuses régions océaniques être conditionnée par les processus de reminéralisation du Si dans la couche de surface lors de la dissolution des frustules. Des mesures directes ont révélé des processus de dissolution de la BSi variant entre 10 et 100 % dans la couche de surface (Nelson et al., 1995), mais les flux de dissolution de Si dans la couche euphotique sont relativement peu documentés

(45 profils mesurés en 2000). L'impossibilité actuelle d'utiliser le ^{32}Si pour mesurer les flux de dissolution nécessite l'emploi des isotopes stables (^{29}Si et ^{30}Si) en spectrométrie de masse. Cette méthode de dilution isotopique est difficile à mettre en œuvre et donc peu utilisée, avec pour conséquence une connaissance très limitée des flux de dissolution du Si et de la capacité des diatomées à fonctionner en mode de production régénérée.

La compréhension des mécanismes de découplage entre absorption et dépôt de Si accuse également un certain retard. En effet, les différences significatives entre les taux de croissance (μ_{max}) et les taux d'absorption du Si dissous (V_{max}), liée à la capacité des diatomées à réduire l'épaisseur de leur frustule, doivent être mieux caractérisées et quantifiées dans l'objectif de modéliser la réponse du phytoplancton siliceux en conditions de carence nutritionnelle.

De nombreux points concernant les processus d'absorption et de dépôt du Si au sein de la cellule sont également encore mal connus. Si dans une grande majorité des cas, l'absorption de Si dissous est conforme à une cinétique michaelienne, on observe cependant relativement fréquemment des cinétiques de type linéaires ou atteignant un plateau dès les faibles ajouts, suggérant la présence de différents types de transporteurs dans la cellule, à faible et forte affinités pour le Si. Différents gènes responsables de l'élaboration des transporteurs ont été identifiés, mais les processus de contrôle de l'expression de ces gènes, de même que la localisation des transporteurs au sein de la cellule ne sont pas encore identifiés. Plusieurs mécanismes d'absorption du Si peuvent avoir lieu en fonction des concentrations intracellulaires et externes de l'acide orthosilicique. Les pools internes de Si dissous pourraient réguler les vitesses d'absorption de l'acide orthosilicique, mais ces processus semblent intimement liés à la structure spécifique des communautés de diatomées. Des processus d'absorption de Si extrêmement rapides, qualifiés de «*surge uptake*» peuvent se produire lorsqu'une cellule carencée en Si est soumise à un apport nouveau d'acide orthosilicique (Martin-Jézéquel et al., 2000).

Par ailleurs, la part active que pourraient prendre les métaux traces comme le fer ou le Zn aux mécanismes d'absorption et de transport du Si reste encore à être démontrée clairement, même si les expériences d'enrichissement réalisées jusqu'à présent tendent à montrer des processus de co-limitation Fe/Si, une carence en fer entraînant une diminution des vitesses d'absorption du Si et une augmentation des K_s (De La Rocha, 2000). Ces expériences, dont l'interprétation reste controversée ont cependant permis de collecter un faisceau d'indices pointant vers un impact plus important de la disponibilité en fer sur la croissance des diatomées que sur les autres groupes phytoplanctoniques. A l'avenir, l'utilisation de méthodes non-intrusives comme l'étude des marqueurs cellulaires de la carence en fer, qui s'exprime notamment par le remplacement de la ferredoxine par la flavodoxine (La Roche, 1995; Erdner, 1999), devrait permettre d'affiner la compréhension des processus de limitation par le fer et de co-limitations Fe/macro-éléments.

Par ailleurs, les modèles actuels paramétrisant l'absorption de nutriments par le phytoplancton considèrent généralement que les cellules absorbent les sels nutritifs à un taux constant. Cette assertion n'est pas valable dans le cas de l'absorption du Si, qui est limitée à certaines périodes du cycle cellulaire, cette synchronicité étant par ailleurs propre à chaque espèce (Brzezinski, 1992). Les mesures directes des taux d'absorption du Si englobent la plupart du temps des populations non

synchrones, à divers stades de la division cellulaire, ce qui est susceptible d'entraîner une sous-estimation systématique des vitesses d'absorption spécifiques, ainsi que des paramètres cinétiques (V_{\max} et K_S). Ainsi les populations de diatomées sont constituées d'un mélange de cellules actives, en phase d'absorption et de dépôt de Si, et de cellules inactives, en phase de latence. Le pool de BSi d'un système donné comprend également souvent une part de silice détritique, constituée par les frustules vides de diatomées et les cellules en phase de sénescence. Or les méthodes chimiques de quantification de la BSi ne permettent pas de discriminer entre le pool vivant et le pool détritique. Ainsi, les vitesses d'absorption spécifiques (V_{Si}) et des paramètres cinétiques (V_{\max} et K_S), qui ramènent le taux d'absorption absolu (ρ_{Si}) à la biomasse (BSi) pourraient être sous-estimés de près d'un ordre de grandeur, et pourrait modifier notre perception des facultés d'adaptation des diatomées aux faibles concentrations en Si dissous. La découverte récente de l'utilisation d'un fluorochrome déjà commercialisé, le PDMPO, dans le marquage à l'échelle de la cellule du dépôt de Si (Shimizu et al., 2001) devrait permettre des avancées considérables dans ce domaine. Ce composé pénètre rapidement dans la cellule et s'accumule dans les vésicules de dépôt de silice (SDV) pour être ensuite incorporé au frustule au sein de la matrice siliceuse. Le PDMPO permet ainsi de marquer tout dépôt de Si nouvellement polymérisée au sein de la cellule. La forte potentialité de cette technique repose sur le marquage spécifique des processus de silicification, les propriétés de fluorescence du PDMPO et la possibilité de conserver des échantillons fixés pendant plusieurs mois. L'application de cette technique en parallèle des mesures de production devrait permettre:

- de quantifier la fraction du pool de diatomées en phase active de dépôt de Si, ce qui permettrait d'évaluer la part de la fraction détritique et non active de la BSi et ainsi de corriger les estimations de V_{Si} et de K_S ,
- de repérer, dans divers systèmes océaniques, les espèces «clés» responsables de la silicification, apportant ainsi une approche spécifique dans les mesures de flux.

Le développement des techniques d'analyse d'images et de marquage cellulaire, couplé à l'utilisation des méthodes isotopiques classiques devraient permettre une meilleure compréhension des processus d'absorption et de production de Si pour les espèces clés dominants l'assemblage phytoplanctonique en milieu naturel. Cette progression semble nécessaire à l'application future d'une modélisation biogéochimique couplée multi-éléments et multi-espèces.

REFERENCES

- AGUSTI, S.**, Satta, M.P., Mura, M.P. et Benavent, E. (1998). Dissolved esterase activity as a tracer of phytoplankton lysis: Evidence of high phytoplankton lysis rates in the northwestern Mediterranean. *Limnol. and Oceanogr.*, **43** (8), 1836-1849.
- ALLDREDGE, A.L.** et Gotschalk, C.C. (1989). Direct observations of the mass flocculation of diatom blooms: characteristics, settling velocities and formation of diatom aggregates. *Deep-Sea Res. I*, **36**, 159-171.
- ALLEN, J.I.**, Somerfield, P.J. et Siddorn, J. (2002). Primary and bacterial production in the Mediterranean Sea: a modelling study. *J. of Mar. Syst.*, **33-34**, 473-495.
- ANTIA, A.N.**, Maaßen, J., Herman, P., Voß, M., Scholten, J., Groom, S. et Mille, P. (2001). Spatial and temporal variability of particle flux at the N.W. European continental margin. *Deep-Sea Res. II*, **48** (14-15), 3083-3106.
- ANTOINE, D.**, Andre, J.M. et Morel, A. (1996). Oceanic primary production. 2. Estimation at global scale from satellite (coastal zone color scanner) chlorophyll. *Global Biogeochem. Cycles*, **10**, 57-69.
- ARCHER, D.**, Winguth, A., Lea, D. et Mahowald, N. (2000). What caused the glacial/interglacial atmospheric pCO₂ cycles ? *Rev. Geophys.*, **38**, 159-189.
- ARNONE, R.A.**, Wiesenburg, D.A. et Saunders, K.D. (1990). The origin and characteristics of the Algerian current. *J. Geophys. Res.*, **95**, 1587-1598.
- ARRIGO, K.R.**, Worthen, D., Schnell, A. et Lizotte, M.P. (1998). Primary production in the Southern Ocean waters. *J. of Geophys. Res.*, **103** (C8), 15587-15600.
- AZAM, F.**, Hemmingsen, B.B. et Volcani, B.E. (1974). Role of silicon in diatom metabolism. V. Silicic acid transport and metabolism in the heterotrophic diatom *Nitzschia alba*. *Arch. Microbiol.*, **97**, 103-114.
- AZOV, Y.** (1991). Eastern Mediterranean - A Marine Desert ? *Mar. Poll. Bull.*, **23**, 225-232.
- BABIN, M.**, Morel, A. et Gagnon, R. (1994). An incubator designed for extensive and sensitive measurements of phytoplankton photosynthetic parameters. *Limnol. Oceanogr.*, **39**, 694-702.
- BALKANSKI, Y.**, Monfray, P., Battle, M. et Heimann, M. (1999). Ocean primary production derived from satellite data: An evaluation with atmospheric oxygen measurements. *Global Biogeochem. Cycles*, **13**, 257-271.
- BANAHAN, S.** et Goering, J.J. (1986). The production of biogenic silica and its accumulation on the south eastern Bering Sea shelf. *Cont. Shelf Res.*, **5**, 199-213.
- BANSE, K.** (1991a). Rates of phytoplankton cell division in the field and iron enrichment experiments. *Limnol. and Oceanogr.*, **36**, 1886-1898.
- BANSE, K.** (1991b). Iron availability, nitrate uptake, and exportable new production in the subarctic Pacific. *J. of Geophys. Res.*, **96**, 741-748.
- BANSE, K.** (1996). Low seasonality of low concentrations of surface chlorophyll in the subantarctic water ring: underwater irradiance, iron, or grazing ? *Progr. in Oceanogr.*, **37** 241-249.
- BAREILLE, G.**, Labracherie, M., Labeyrie, L., Pichon, J. J. et Turon, J.L. (1991). Biogenic accumulation rate during the Holocene in the southeastern Indian Ocean. *Mar. Chem.*, **35**, 537-551.
- BARINGER, M. O.** et Price, J. F. (1999). A review of the physical oceanography of the Mediterranean outflow. *Mar. Geol.*, **155**, 63-82.
- BARLOW, R.G.**, Mantoura R.F.C., Gough M.A. et Fileman T.W. (1993). Pigment signatures of the phytoplankton composition in the northeastern Atlantic during the 1990 spring bloom. *Deep-Sea Res. II*, **40**, 459-477.
- BATHMANN, U.V.**, Scharek, R., Klaas, C., Dubischar, C.D. et Smetacek, V. (1997). Spring development of phytoplankton biomass and composition in major water masses of the Atlantic sector of the Southern Ocean. *Deep-Sea Res. II*, **44** (1-2), 51-67.
- BEHRENFELD, M.J.** et Kolber, Z.S. (1999). Widespread iron limitation of phytoplankton in the South Pacific Ocean. *Science*, **283**, 840-843.
- BERGAMETTI, G.**, Remoudaki, E., Losno, R., Steiner, E., Chatenet, B. et Buat-Ménard, P. (1992). Source, transport and deposition of atmospheric phosphorus over the north western Mediterranean. *Atmos. Chem.*, **14**, 501-513.
- BERGER, W.H.**, Smetacek, V.S. et Wefer, G. (1989). Ocean productivity and paleoproductivity - An overview. In *Productivity of the Ocean: Present and Past*. Ed: Berger, W.H, Smetacek, V.S, Wefer, G. John Wiley & Sons Ltd, pp. 1-34.
- BERGER, W.H.** et Wefer, G. (1990). Export production: seasonality and intermittency, and paleoceanographic implications. *Palaeoceanography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **89**, 245-254.

- BERGER**, W.H. et Herguera, J.-C. (1992). Reading the sedimentary record of the ocean's productivity. In: *Falkowski, P.G., Woodhead, A.D. (Eds.), Primary Productivity and Biogeochemical Cycles in the Sea. Plenum Press, NY*, pp. 455-486.
- BERLAND**, B.R., Bonin, D.J. et Maestrini, S.Y. (1980). Azote ou Phosphore? Considérations sur le "paradoxe nutritionnel" de la mer Méditerranée. *Oceanol. Acta*, **3**, 135-142.
- BIDDLE**, K.D. et Azam, F. (2001). Bacterial control of silicon regeneration from diatom detritus: Significance of bacterial ectohydrolases and species identity. *Limnol. and Oceanogr.*, **46**, 1606-1623.
- BETHOUX**, J.P. et Copin-Montégut, G. (1986). Biological fixation of atmospheric nitrogen in the Mediterranean Sea. *Limnol. and Oceanogr.*, **31**, 1353-1358.
- BETHOUX**, J.P., Morin, P., Madec, C. et Gentili, B. (1992). Phosphorus and nitrogen behaviour in the Mediterranean Sea. *Deep Sea Res.*, **39**, 1641-1654.
- BETHOUX**, J.P., Morin, P., Chaumery, C., Connan, O., Gentili, B. et Ruiz-Pino, D. (1998). Nutrients in the Mediterranean Sea, mass balance and statistical analysis of concentrations with respect to environmental change. *Mar. Chem.*, **63**, 155-169.
- BETHOUX**, J.P., Gentili, B., Morin, P., Nicolas, E., Pierre, C. et Ruiz-Pino, D. (1999). The Mediterranean Sea: a miniature ocean for climatic and environmental studies and a key for the climatic functioning of the North Atlantic. *Progr. in Oceanogr.*, **44**, 131-146.
- BETHOUX**, J.P., Morin, P. et Ruiz-Pino, D.P. (2002). Temporal trends in nutrient ratios: chemical evidence of Mediterranean ecosystem changes driven by human activity. *Deep-Sea Res. II*, **49**, 2007-2016.
- BIDLE**, K.D. et Azam F. (2001). Bacterial control of silicon regeneration from diatom detritus: Significance of bacterial ectohydrolases and species identity. *Limnol. and Oceanogr.*, **46** (7), 1606-1623.
- BIENFANG**, P.K., Harrison, P.J. et Quarmby, L.M. (1982). Sinking rate response to depletion of nitrate, phosphate and silicate in four marine diatoms. *Mar. Biol.*, **67**, 295-302.
- BLAIN**, S., Leynaert, A., Tréguer, P., Chrétiennot-Dinnet, M.J. et Rodier, M. (1997). Biomass, growth rates and limitation of equatorial Pacific diatoms. *Deep-Sea Res.*, **44**, 1255-1275.
- BLAIN**, S., Tréguer, P. et Rodier, M. (1999). Stocks and fluxes of biogenic silica in the western oligotrophic equatorial Pacific. *J. of Geophys. Res.*, **104** (C2), 3357-3367.
- BLANK**, G.S., Robinson, D.H. et Sullivan, C.W. (1986). Diatom mineralization of silicic acid. VIII. Metabolic requirements and the timing of protein synthesis. *J. Phycol.*, **22**, 382-389.
- BLANK**, G.S. et Sullivan, C.W. (1979). Diatom mineralization of silicic acid-III. Si(OH)₄ binding and light dependent transport in *Nitzschia angularis*. *Mar. Biol.*, **67**, 295-302.
- BOLDRIN**, A., Miserocchi, S., Rabitti, S., Turchetto, M. M., Balboni, V. et Socal, G. (2002). Particulate matter in the southern Adriatic and Ionian Sea: characterisation and downward fluxes. *J. of Mar. Sys.*, **33-34**, 389-410.
- BOYD**, P. et Newton, P. (1995). Evidence of the potential influence of phytoplanktonic community structure on the interannual variability of particulate organic carbon flux. *Deep-Sea Res. I*, **42**, 619-639.
- BOYD**, P.W. et Newton, P.P. (1999). Does planktonic community structure determine downward particulate organic carbon fluxes in different oceanic provinces? *Deep-Sea Res. I*, **46**, 63-91.
- BOYD**, P. et Harrison, P.J. (1999). Phytoplankton dynamics in the NE subarctic Pacific. *Deep-Sea Res. II*, **46** (11-12), pp. 2405-2432.
- BOYD**, P., Watson, A. et Law, C. (1999). Spotlight is on iron at international SOIREE in Southern Ocean. In: *U.S. JGOFS Newsletter*, pp. 10-11.
- BOYD**, P.W., Watson, A.J., Law, C.S., Abraham, E.R., Trull, T., Murdoch, R., Bakker, D.C.E., Bowie, A. R., Buesseler, K.O., Chang, H., Charette, M., Croot, P., Downing, K., Frew, R., Gall, M., Hadfield, M., Hall, J., Harvey, M., Jameson, G., LaRoche, J., Liddicoat, M., Ling, R., Maldonado, M.T., McKay, R. M., Nodder, S., Pickmere, S., Pridmore, R., Rintoul, S., Safi, K., Sutton, P., Strzepek, R., Tanneberger, K., Turner, S., Waite, A. et Zeldis, J. (2000). A mesoscale phytoplankton bloom in the polar Southern Ocean stimulated by iron fertilization. *Nature*, **407**, 695-702.
- BREWER**, P.G. (1978). Direct observations of the oceanic CO₂ increase. *Geophys. Res. Letters*, **5**, 997-1000.
- BREWER**, P.G., Goyet, C. et Dyrssen, D. (1989). Carbon dioxide transport by ocean currents at 25 degree N latitude in the Atlantic Ocean. *Science*, **246** (4929), 477-479.
- BROECKER**, W.S. (1991). The great ocean conveyor. *Oceanogr.*, **4** (2), 79-89.
- BROWN**, O.B., Evans, R.H., Brown, J.W., Gordon, H.R., Smith, R.C. et Baker, K.S. (1985)

- Phytoplankton blooming off the U.S. East Coast: A satellite description. *Science* (Washington) *Science*, **229** (4709), pp. 163-167,
- BROWN**, C.W. et Yoder, J.A. (1994). Coccolithophorid blooms in the global ocean: Ocean color from space: a coastal zone color scanner retrospective. *J. of Geophys. Res.*, **99**, 7467-7482.
- BRYDEN**, H.L., Candela, J.C. et Kinder, T.H. (1994). Exchange through the Strait of Gibraltar. *Prog. Oceanogr.* **33** (3), 201-248.
- BRZEZINSKI**, M.A. (1985). The Si:C:N ratio of marine diatoms: interspecific variability and the effect of some environmental variables. *J. of Phycol.*, **21**, 347-357.
- BRZEZINSKI**, M. A. et Nelson, D. M. (1989). Seasonal changes in the silicon cycle within a Gulf Stream warm-core ring. *Deep-Sea Res.*, **36**, 1009-1030.
- BRZEZINSKI**, M.A., Olson, R.J. et Chisholm, S.W. (1990). Silicon availability and cell-cycle progression in marine diatoms. *Mar. Ecol. Progr. Ser.*, **67**, 83-96.
- BRZEZINSKI**, M.A. (1992). Cell-cycle effects on the kinetics of silicic acid uptake and resource competition among diatoms. *J. of Plankt. Res.*, **14**, 1511-1539.
- BRZEZINSKI**, M.A. et Nelson, D.M. (1995). The annual silica cycle in the Sargasso Sea near Bermuda. *Deep-Sea Research*, **42**, 1215-1237.
- BRZEZINSKI**, M. A. et Kosman, C. A. (1996). Silica production in the Sargasso Sea during spring 1989. *Marine Ecology Progress Series*, **142**, 39-45.
- BRZEZINSKI**, M.A. et Nelson, D.M. (1996). Chronic substrate limitation of silicic acid uptake rates in the western Sargasso Sea. *Deep-Sea Res. II*, **43**, 437-453.
- BRZEZINSKI**, M.A. et Phillips, D.R. (1996). Silica production rates in the Monterey Bay, California, upwelling system. In: *Ragueneau, O., Leynaert, A., Treguer, P. Eds. , OPALEO: On the use of Opal as a Paleo-Productivity Proxy. Minutes of the first workshop, Brest, France.* pp. 32-36.
- BRZEZINSKI**, M.A. et Kosman, C.A. (1997). Silica Production in the Sargasso Sea during Spring 1989. *Mar. Ecol. Progr. Ser.*, **142**, 39-45.
- BRZEZINSKI**, M.A. et Phillips, D.R. (1997). Evaluation of Si as a tracer for measuring silica production rates in marine waters. *Limnol. and Oceanogr.*, **42**, 856-865.
- BRZEZINSKI**, M.A., Villareal, T.A. et Lipschultz, F. (1998). Silica production and the contribution of diatoms to new and primary production in the central North Pacific. *Mar. Ecol. Progr. Ser.*, **167**, 89-104.
- BRZEZINSKI**, M.A., Nelson, D.M., Franck, V.M. et Sigmon, D.E. (2001). Silicon dynamics within an intense open-ocean diatom bloom in the Pacific sector of the Southern Ocean. *Deep-Sea Res. II*, **48**, 3997-4018.
- BRZEZINSKI**, M.A., Pride, C.J., Franck, V.M., Sigman, D.M., Sarmiento, J.L., Matsumoto, K., Gruber, N., Rau, G.H. et Coale, K.H. (2002). A switch from Si(OH)₄ to NO₃⁻ depletion in the glacial Southern Ocean. *Geophys. Res. Letters*, **29** (12), 10.1029/2001GL014349.
- BUCIARELLI**, E. (2001). Rôle du fer dans le contrôle biologique de CO₂ dans l'Océan Austral. *Thèse, Université de Bretagne Occidentale, Brest*, pp. 287.
- BUESSELER**, K.O. (1998). The decoupling of production and particulate export in the surface ocean. *Global Biogeochem. Cycles*, **12**, 297-310.
- BUMA**, A.G.J., De Baar, H.J.W., Nolting, R.F. et Van Bennekom, A.J. (1991). Metal enrichment experiments in the Weddell-Scotia seas: effect of iron and manganese on various plankton communities. *Limnol. and Oceanogr.*, **36**, 1865-1878.
- BURY**, S.J., Boyd, P.W., Preston, T., Savidge, G. et Owens, N.J.P. (2001). Size-fractionated primary production and nitrogen uptake during a North Atlantic phytoplankton bloom: implications for carbon export estimates. *Deep-Sea Res. I*, **48**, 689-720.
- CALVERT**, S.E. (1983). Sedimentary geochemistry of silicon. In: *Silicon Geochemistry and Biogeochemistry* (Ed, Aston S.R.) Academic Press, San Diego, CA, pp. 143-186.
- CAUBERT**, T. (1998). Le cycle du silicium dans l'océan Austral: détermination par spectrométrie de masse de la production de silice biogénique dans le secteur Indien. *Thèse, Université de Bretagne occidentale.* pp. 146.
- CHESTER**, R. et Elderfield, H. (1968). The infrared determination of opal in siliceous deep-sea sediments: *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **32**, 1128-1140.
- CHISHOLM**, S.W. (2000). Stirring times in the Southern Ocean. *Nature*, **407**, 685-687.
- CHISHOLM**, S.W., Falkowski, P.G. et Cullen, J.J. (2001). Dis-crediting ocean fertilization. *Science*, **294**, 309-310.
- CLAUSTRE**, H., Kerhervé, P., Marty, J.C., Prieur, L., Videau, C. et Hecq, J.H. (1994). Phytoplankton dynamics associated with a geostrophic front: ecological and biogeochemical implications. *J. Mar. Res.*, **52**, 711-742.

- CLAUSTRE, H.**, Morel, A., Babin, M., Cailliau, C., Marie, D., Marty, J.-C., et Vaulot, D. (1999). Variability in particle attenuation and stimulated fluorescence in the tropical and equatorial Pacific: scales, patterns and some biogeochemical implications. *J. Geophys. Res.*, **104**, 3401-3422.
- COALE, K.H.** (1991). Effects of iron, manganese, copper and zinc enrichments on productivity and biomass in the subarctic Pacific. *Limnol. and Oceanogr.*, **36**, 1865-1878.
- COALE, K.H.**, Johnson K.S., Fitzwater S.E., Gordon R.M., Tanner S., Chavez F.P., Ferioli L., Sakamoto C., Rogers P., Millero F., Steinberg P., Nightingale P., Cooper D., Cochlan W.P., Landry M.R., Constantinou J., Rollwagen G., Trasvina A. et Kudela R. (1996). A massive phytoplankton bloom induced by an ecosystem-scale iron fertilization experiment in the equatorial Pacific Ocean. *Nature*, **383**, 495-501.
- CODISPOTI, L.A.** (1983). On nutrient variability and sediments in upwelling areas. In: *Suess, E., Thiede, J. (Eds.), Coastal Upwelling, Part A, Plenum*, 125-145.
- CONAN, P.** (1996). Variabilité et bilan de la production primaire en zone côtière (Méditerranée Occidentale; entrée du Golfe du Lion) en relation avec les systèmes biologiques, chimiques et hydrodynamiques (Courant Nord Méditerranéen). *Thèse, Université de la Méditerranée*, pp.183.
- CONLEY, D.J.** et Malone, T.C. (1992). Annual cycle of dissolved silicate in Chesapeake Bay: implications for the production and fate of phytoplankton biomass. *Mar. Ecol. Progr. Ser.*, **81**, 121-128.
- CONLEY, D.J.**, Schelske, C.L., Stormer, E.F. (1993). Modification of the biogeochemical cycle of silica with eutrophication. *Mar. Ecol. Progr. Ser.*, **101**, 179-192.
- CONLEY, D.J.** (1997). Riverine contribution of biogenic silica to the oceanic silica budget. *Limnol. and Oceanogr.*, **42**, 774-777.
- COSTE, B.**, Le Corre, P., Minas, H.J. et Morin, P. (1988). Nutrients in the western basin of the Mediterranean Sea with special reference to the Strait of Gibraltar and the Alboran Sea. *Aspects interdisciplinaires de l'océanographie méditerranéenne dans le domaine pélagique. Oceanol. Acta*, **9**, 87-94.
- CRISE, A.**, Allen, J. I., Baretta, J., Crispi, G., Mosetti, R. et Solidoro, C. (1999). The Mediterranean pelagic ecosystem response to physical forcing. *Progr. in Oceanogr.*, **44**, 219-243.
- CRISPI, G.**, Mosetti, R., Solidoro, C. et Crise, A. (2001). Nutrients cycling in Mediterranean basins: the role of the biological pump in the trophic regime. *Ecological Modelling*, **138**, 101-114.
- CRISPI, G.**, Crise A. et Solidoro, C. (2002). Coupled Mediterranean ecomodel of the phosphorus and nitrogen cycles. *J. of Mar. Sys.*, **33-34**, 497-521.
- DARLEY, W.M.** et Volcani, B.E. (1969). Role of silicon in diatom metabolism. A silicon requirement for deoxyribonucleic acid synthesis in the diatom *Cylindrotheca fusiformis* Reimannand Lewin. *Exp. Cell Res.*, **58**, 334-343.
- DE BAAR, H.J.W.**, Buma A.G.J., Nolting R.F., Cadée G.C., Jacques G. et Tréguer P. (1990). On iron limitation of the Southern Ocean: Experimental observations in the Weddell and Scotias seas. *Mar. Ecol. Progr. Ser.*, **65**, 105-122.
- DE BAAR, H.J.W.**, De Jong, J.T.M., Bakker, D.C.E., Löscher, B.M., Veth, C., Bathmann, U. et Smetacek, V. (1995). Importance of iron for plankton blooms and carbon dioxide drawdown in the Southern Ocean. *Nature*, **373**, 412-415.
- DEL AMO, Y.**, Le Pape, O., Tréguer, P., Quéguiner, B., Ménesguen, A. et Aminot, A. (1997a). Impacts of high-nitrate freshwater inputs on microtidal ecosystems. I. Seasonal evolution of nutrient limitation for the diatom-dominated phytoplankton of the Bay of Brest (France). *Mar. Ecol. Progr. Ser.*, **161**, 213-224.
- DEL AMO, Y.**, Quéguiner, B., Tréguer, P., Breton, H. et Lampert, L. (1997b). Impacts of high-nitrate freshwater inputs on macrotidal ecosystems. II. Specific role of the silicic acid pump in the year-round dominance of diatoms in the Bay of Brest (France). *Mar. Ecol. Progr. Ser.*, **161**, 225-237.
- DEL AMO, Y.** et Brzezinski, M.A. (1999). The chemical form of dissolved Si taken up by marine diatoms. *J. of Phycol.*, **35**, 1162-1170.
- DE LA ROCHA, C.L.**, Hutchins, D.A., Brzezinski, M.A. et Zhang, Y. (2000). Effects of iron and zinc deficiency on elemental composition and silica production by diatoms. *Mar. Ecol. Progr. Ser.*, **195**, 71-79.
- DEMASTER, D.J.** (1981). The supply and accumulation of silica in the marine environment. *Cosmochim. Acta*, **45**, 1715-1732.
- DEMASTER, D.J.**, Nelson, T.M., Harden, S.L. et Nittrouer, C.A. (1991). The cycling and accumulation of biogenic silica and organic carbon in Antarctic deep-sea and continental margin environments. *Mar. Chem.*, **35**, 489-502.
- DEMASTER, D.J.** (2002). The accumulation and cycling of biogenic silica in the Southern Ocean:

- revisiting the marine silica budget. *Deep-Sea Res. II*, **49**, 3155-3167.
- DEMERS**, S., Legendre, L., Therriault, J.C. et Ingram, R.G. (1986). Biological production at the ice-water ergocline. In: *Nihoul, J.C.J. (Ed), Marine Interface Ecohydrodynamics*. Elsevier, Amsterdam, **42**, pp. 31-54.
- DEZILEAU**, L., Bareille, G., Reyss, J.L., Lemoine, F. (2000). Evidence for strong sediment redistribution by bottom currents along the southeast Indian ridge. *Deep-Sea Res. I*, **47**, 1899-1936.
- DIAZ**, F. (2000) Evolution saisonnière de la production primaire et des processus d'assimilation - régénération de l'azote dans le golfe du Lion. Estimation d'un bilan de carbone. Approches *in situ* et modélisation. Thèse, Université de la Méditerranée, pp. 341.
- DICKSON**, M.L. et orchado, J. (2001). Oxygen production and respiration in the Antarctic Polar Front region during the austral spring and summer.
- DUCKLOW**, H.W. et Harris, R.P. (1993) Introduction to the JGOFS North Atlantic Bloom Experiment. *Deep-Sea Res.*, **40**, 1-8.
- DUGDALE**, R.C. et Goering, J.J. (1967). Uptake of new and regenerated forms of nitrogen in primary productivity. *Limnol. and Oceanogr.*, **12**, 196-206.
- DUGDALE**, R.C. (1976). Nutrient cycles. In: *The Ecology of the Sea, Cushing, D.H. (Ed), Blackwell*, 141-172.
- DUGDALE**, R.C., Wilkerson, F.P. et Minas, H.J. (1995). The role of silicate pump in driving new production. *Deep-Sea Res.*, **42**, 697-719.
- DUGDALE**, R.C. (1983). Effects of source nutrient concentrations and nutrient regeneration on production of organic matter in coastal upwelling centers. In: *Suess, E., Thiede, J. (Eds.), Coastal Upwelling, Part A, Plenum*, 175-182.
- DUGDALE**, R.C., Wilkerson F.P. et Minas H.J. (1995). The role of a silicate pump in driving new production. *Deep-Sea Res.*, **42**, 697-719.
- DUGDALE**, R.C. et Wilkerson, F.P. (1998). Silicate regulation of new production in the equatorial Pacific upwelling. *Nature*, **391**, 270-273.
- EDIGER**, D. et Yilmaz, A. (1996). Characteristic of deep chlorophyll maximum in the Northeastern Mediterranean with respect to environmental conditions. *J. of Mar. Syst.*, **9**, 291-303.
- EEA** (European Environmental Agency). (1999). State and pressures of the marine and coastal Mediterranean environment. *Environmental Assessment Series*, **5**, pp. 137.
- EGGE**, J.K. et Aksnes, D.L. (1992). Silicate as regulating nutrient in phytoplankton competition. *Mar. Ecol. Progr. Ser.*, **83**, 281-289.
- EGGMANN**, D.W., Manheim, F.T. et Betzer, P.R. (1980). Dissolution and analysis of amorphous silica in marine sediments. *J. of Sedimentary Petrology*, **50**, 215-225.
- EISMA**, D. et Van Der Gaast, S.J. (1971). Determination of opal in marine sediments by X-ray diffraction. *Neth. J. of Sea Res.*, **5**, 382-389.
- EMERSON**, S. et Hedges, J.I. (1988). Processes controlling the organic carbon content of open ocean sediments. *Paleoceanogr.*, **3**, 621-634.
- EPPLEY**, R.W., Holmes, W., et al. (1967). Periodicity in cell division and physiological behaviour of *Ditylum brightwellii*, a marine planktonic diatom, during growth in light-dark cycles. *Ach. Microbiol.* **56**, 305-323.
- ERDNER**, D.L. et Anderson, D.M. (1999). Ferredoxin and flavodoxin as biochemical indicators of iron limitation during open-ocean iron enrichment. *Limnol. and Oceanogr.*, **44** (7), 1609-1615.
- ESAIAS**, W.E., Feldman, G.C., McClain, C.R. et Elrod, J.A. (1986). Monthly satellite-derived phytoplankton pigment distribution for the North Atlantic Ocean basin. *EOS*, **67** (44), 835-83.
- ESTRADA**, M. (1985). Primary production at the deep chlorophyll maximum in the western Mediterranean. In: *19th European Marine Biology Symposium (EMBS)(Ed, Gibbs, P. E.) Cambridge University Press*, pp. 109-121.
- FALKOWSKI**, P.G., Barber, R.T. et Smetacek, V.S. (1998). Biogeochemical controls and feedbacks on ocean primary production. *Science*, **281**, 200-206.
- FALKOWSKI**, P., Scholes, R.J., Boyle, E., Canadell, J., Canfield, D., Elser, J., Gruber, N., Hibbard, K., Högberg, P., Linder, S., Mackenzie, F.T., Moore III, B., Pedersen, T., Rosenthal, Y., Seitzinger, S., Smetacek, V. et Steffen, W. (2000). The global carbon cycle: a test of our knowledge of earth as a system. *Science*, **290**, 291-296.
- FIALA**, M., Sournia, A., Claustre, H., Marty, J. C., Prieur, L. et Vétion, G. (1994). Gradients of phytoplankton abundance, composition and photosynthetic pigments across the Almeria-Oran front (SW Mediterranean). *J. Mar. Sys.*, **5**, 223-233.
- FIALA**, M., Delille, B., Dubreuil, C., Kopczynska, E., Leblanc, K., Morvan, J., Quéguiner, B., Blain, S., Caillau, C., Conan, P., Corvaisier, R., Denis, M., Oriol, L. et Roy, S. (soumis). Mesoscale surface distribution of biogeochemical characteristics

- associated with a frontal system in the Crozet Basin during austral summer 1999.
- FISCHER, G.,** Ratmeyer, V. et Wefer, G. (2000). Organic carbon fluxes in the Atlantic and the Southern Ocean: relationship to primary production compiled from satellite radiometer data. *Deep-Sea Res. II*, **47** 1961-1997.
- FISCHER, G.,** Gersonde, R. et Wefer, G. (2002). Organic carbon, biogenic silica and diatom fluxes in the marginal winter sea-ice zone and in the Polar Front Region: interannual variations and differences in composition. *Deep-Sea Res. II*, **49** 1721-1745.
- FIELD, C.B.,** Behrenfeld, M.J., Randerson, J.T. et Falkowski, P. (1998). Primary production of the biosphere: Integrating terrestrial and oceanic components. *Science*, **281**, 237-240.
- FRANCK, V.M.,** Brzezinski, M.A., Coale, K.H. et Nelson, D.M. (2000). Iron and silicic acid concentrations regulate Si uptake north and south of the Polar Frontal Zone in the Pacific Sector of the Southern Ocean. *Deep Sea Res. II*, **47**, 3315-3338.
- FROELICH, P.N.,** Blanc, V., Mortlock, R.A., Chillrud, S.N., Dunstan, W., Udomkit, A. et Peng T.H. (1992). River fluxes of dissolved silica to the ocean where higher during glacials: Ge/Si in diatoms, rivers and ocean. *Paleoceanogr.*, **7**, 739-767.
- FUNG, I.Y.,** Meyn, S.K., Tegen, I., Doney, S.C., John, J.G. et Bishop, J.K.B. (2000). Iron supply and demand in the upper ocean. *Glob. Biogeochem. Cycles*, **14** (1), 281-295.
- GARÇON, V.C.,** Oschlies, A., Doney, S.C., McGillicuddy, D., Waniek, J. (2001). The role of mesoscale variability on plankton dynamics in the North Atlantic. *Deep-Sea Res. II*, **48**, 2199-2226.
- GASCARD, J.C.** (1978). Mediterranean deep water formation, baroclinic instability and oceanic eddies. *Oceanol. Acta*, **1**, 315-330.
- GOLDBERG, E.D.** (1958). Determination of opal in marine sediments. *J. of Mar. Res.*, **17**, 178-182.
- GOLDMAN, J.C.** (1993). Potential role of large oceanic diatoms in new primary production. *Deep-Sea Res. I*, **40**, 159-168.
- GOLTERMAN, H.E.** (1969). Methods for chemical analysis of fresh water. *International Biological Program Handbook 8. Blackwell Scientific Publications, Oxford.*
- GOULD, R.W.Jr.** et Wiesenburg, D.A. (1990). Single species dominance in a subsurface phytoplankton concentration at a Mediterranean Sea front. *Limnol. Oceanogr.*, **35** (1), 211-220
- GORDON, R.** et Drum, R.W. (1994). Addendum to the chemical basis of diatom morphogenesis. *International Review of Cytology*, **150**, 421-422.
- HARRISSON, K.G.** (2000). Role of increased marine silica input on paleo-pCO₂ levels. *Paleoceanogr.*, **15**, 292-298.
- HEBURN, G.W.** et La Violette, P.E. (1990). Variations in the structure of the anticyclonic gyres found in the Alboran Sea. *J. Geophys. Res.*, **95** (C2), 1599-1613.
- HECKY, R.E.,** Mopper, K., Kilham, P. et Degens, E.T., (1973). The amino acids and sugar composition of diatom cell-walls. *Mar. Biol.*, **19**, 323-331.
- HELBLING, E.W.,** Villafane, V. et Holm-Hansen, O. (1991). Effect of iron on productivity and size distribution of Antarctic phytoplankton. *Limnol. and Oceanogr.*, **36**, 1879-1885.
- HERUT, B.,** Krom, M.D., Pan, G. et Mortimer, R. (1999). Atmospheric input of nitrogen and phosphorus to the Southeast Mediterranean: Sources, fluxes, and possible impact. *Limnol. Oceanogr.*, **44**, 1683-1692.
- HOLM-HANSEN, O.,** El-Sayed, S.Z., Franceschini G.A. et Cuhel, R., (1977). Primary production and the factors controlling phytoplankton growth in the Southern Ocean. In: *Adaptation within Antarctic Ecosystems, III SCAR Symposium on Antarctic Biology (Ed, Llano, G.A.) Smithsonian Institute*, pp. 11-50.
- HOLM-HANSEN, O.** et Rieman, B. (1978). Chlorophyll a determination: improvements in methodology. *Oikos*, **30**: 438-447.
- HONJO, S.** et Manganini, S.J. (1993). Annual biogenic particle fluxes to the interior of the North Atlantic Ocean studied at 34°N 21°W and 48°N 21°W. *Deep-Sea Res. II*, **40** (1-2), 587-607.
- HONJO, S.,** Francois, R., Manganini, S., Dymond, J. et Collier, R. (2000). Particle fluxes to the interior of the Southern Ocean in the Western Pacific sector along 170°W. *Deep-Sea Res. II*, **47** 3521-3548.
- HOOD, R.R.,** Michaels, A.F. et Capone, D.G. (2000). Answers sought to the enigma of marine nitrogen fixation. *EOS*, **81**, 133-139.
- HOPPEMA, M.,** Fahrbach, E. and De Baar, H. J. W. (2000). Surface layer balance of the Southern Antarctic Circumpolar Current (prime meridian) used to drive carbon and silicate consumptions and annual air-sea exchange for CO₂ and oxygen. *J. of Geophys. Res.*, **105** (C5), 11359-11371.
- HULBURT, E.M.** (1990). Description of phytoplankton and nutrients in spring in the

- western North Atlantic Ocean. *J. Plankt. Res.*, **12**, 1-28.
- HUTCHINS**, D.A. et Bruland, K. W. (1998). Iron-limited diatom growth and Si:N uptake ratios in a coastal upwelling regime. *Nature*, **393**, 561-564.
- HUTCHINS**, D.A., DiTullio, G.R., Zhang, Y. et Bruland, K.W. (1998). An iron limitation mosaic in the California upwelling regime. *Limnol. and Oceanogr.*, **43**, 1037-1054.
- HUTCHINS**, D.A., Franck, V.M., Brzezinski, M.A. et Bruland, K.W. (1999). Inducing phytoplankton iron limitation in iron-replete coastal waters with a strong chelating ligand. *Limnol. and Oceanogr.*, **44**, 1009-1018.
- HUTCHINS**, D.A., Sedwick, P.N., DiTullio, G.R., Boyd, P.W., Quéguiner, B., Griffiths, F.B. et Crossley, C. (2001). Control of phytoplankton growth by iron and silicic acid availability in the subantarctic Southern Ocean: Experimental results from the SAZ project. *J. of Geophys. Res.*, **106**, 31559-31572.
- HUTCHINS**, D.A., Hare, C.E., Weaver, R.S., Zhang, Y., Firme, G.F., DiTullio, G.R., Alm, M.B., Riseman, S.F., Maucher, J.M. and Geesey, M.E. (2002). Phytoplankton iron limitation in the Humboldt Current and Peru Upwelling. *Limnol. Oceanogr.*, **47**(4) 997-1011.
- JACQUES**, G., Minas, H.J., Minas, M.M. et Nival, P. (1973). Influence des conditions hivernales sur les productions phytoplanctonique et zooplanctonique en Méditerranée Nord-Occidentale. II. Biomasse et production planctonique. *Mar. Biol.*, **23**.
- JACQUES**, G. et Tréguer, P. (1986). Les écosystèmes pélagiques marins III. L'océan Antarctique. La méditerranée occidentale. (Eds, Tréguer, P. et Jacques, G.), Masson, Paris, pp. 255.
- JOINT**, I., Pomroy, A., Savidge, G. et Boyd, P. (1993) Size-fractionated primary productivity in the Northeast Atlantic in May-July 1989. *Deep-Sea Res. II*, **40** (1-2), 423-440.
- KAMATANI**, A. (1974). Studies on the dissolution of biogenous silica. *Mar. Biol.*, **8**, 89-95.
- KAMATANI**, A. et Oku, O. (2000). Measuring biogenic silica in marine sediments. *Mar. Chem.*, **68**, 219-229.
- KARAFISTAN**, A., Martin, J.M., Rixen, M. et Beckers, J.M. (2002). Space and time distributions of phosphate in the Mediterranean Sea. *Deep-Sea Res. I*, **49**, 67-82.
- KEMP**, A.E.S, Pike, J., Pearce, R.B. et Lange, C.B. (2000). The "fall dump" – a new perspective on the role of a "shade flora" in the annual cycle of diatom production and export flux. *Deep-Sea Res. II*, **47**, 2129-2154.
- KOEVE**, W., Pollehne, F., Oschlies, A. et Zeitzschel, B. (2002). Storm-induced convective export of organic matter during spring in the northeast Atlantic Ocean. *Deep-Sea Res. I*, **49**, 1431-1444.
- KOUVARAKIS**, G., Mihalopoulos, N., Tselepidis, A. and Stavrakakis, S. (2001). On the importance of atmospheric inputs of inorganic nitrogen species on the productivity of the eastern Mediterranean Sea. *Glob. Biogeochem. Cycles*, **15**, 805-817.
- KROM**, M.D., Kress, N., Brenner, S. et Gordon, L.I. (1991). Phosphorus limitation of primary productivity in the eastern Mediterranean Sea. *Limnol. and Oceanogr.*, **36**, 424-432.
- KROM**, M.D., S.B., Kress, N., Neori, A. et Gordon, L.I. (1993). Nutrient distributions during an annual cycle across a warm-core eddy from the E. Mediterranean Sea. *Deep-Sea Res.*, **40**, 805-825.
- LAMPITT**, R.S. (1985). Evidence for the seasonal deposition of detritus to the deep-sea floor and its subsequent resuspension. *Deep-Sea Res. I*, **32**, 885-897.
- LAMPITT**, R.S., Bett, B. J., Kiriakoulakis, K., Popova, E.E., Ragueneau, O., Vangriesheim, A. et Wolff, G. A. (2001). Material supply to the abyssal seafloor in the Northeast Atlantic. *Progr. in Oceanogr.*, **50**, 27-63.
- LANDEN**, A., Holby, O. et Hall, P.O.J. (1996). Determination of biogenic silica in marine sediments-Selection of pretreatment method and effect of sample size. *Vatten*, **52**, 85-92.
- LANDRY**, M.R., Barber, R.T., Bidigare, R.R., Chai, F., Coale, K.H., Dam, H.G., Lewis, M.R., Lindley, S.T., McCarthy, J.J., Roman, M.R., Stoecker, D.K., Verity, P.G. et White, J.R. (1997). Iron and grazing constraints on primary production in the central equatorial Pacific: An EqPac synthesis. *Limnol. and Oceanogr.*, **42** (3), 405-418.
- LA ROCHE**, J., Murray, H., Orellana, M. et Newton, J. (1995). Flavodoxin expression as an indicator of iron limitation in marine diatoms. *J. of Phycol.*, **31** (4), 520-530.
- LAUBSCHER**, R.K., Perissinotto, R. et McQuaid C.D. (1993). Phytoplankton production and biomass at frontal zones in the Atlantic sector of the Southern Ocean. *Polar Biol.*, **13** 471-481.
- LEDFORD-HOFFMAN**, P.A., DeMaster, D.J. et Nittrouer, C.A. (1986). Biogenic silica accumulation in the Ross Sea and the importance of Antarctic continental-shelf deposits in the marine silica budget. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **50**, 2099-2110.

- LEGENBRE, L.**, Demers, S. et Lefaivre, D. (1986). Biological production at marine ergoclines. In: *Nihoul, J.C.J. (Ed), Marine Interface Ecohydrodynamics. Elsevier, Amsterdam*, pp. 1-29.
- LEGENBRE, L.** et Le Fèvre, L. (1989). Hydrodynamical singularities as controls of recycled versus export production in oceans. In *Productivity of the Ocean: Present and Past. Ed: Berger, W.H, Smetacek, V.S et Wefer, G. John Wiley & Sons Ltd*, pp. 49-63.
- LEWIN, J.M.** (1961). The dissolution of silica from diatom walls. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **21**, 182-198.
- LEWIS, M.R.** (1989). The variegated ocean: a view from space. *New Scientist*, **1685**, 37-40.
- LEYNART, A.** (1993). La production de la Silice Biogénique dans l'Océan: de la Mer de Weddell à l'Océan Antarctique. *Thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris*, 100 pp.
- LEYNART, A.**, Nelson, D.M., Quéguiner, B. and Tréguer, P. (1993). The silica cycle in the Antarctic Ocean: is the Weddell Sea atypical? *Mar. Ecol. Progr. Ser.*, **96**, 1-15.
- LEYNART, A.**, Tréguer, P., Nelson, D.M. et Del Amo, Y. (1996). Why and how measure the biogenic silica production? In: *Ragueneau, O., Leynaert, A., Tréguer, P. (Eds.), OPALEO: On the use of opal as a paleo-productivity proxy. Minutes of the first workshop, Brest, France*. pp. 27-31.
- LEYNART, A.**, Tréguer, P., Lancelot, C. and Rodier, M. (2001). Silicon limitation of biogenic silica production in the Equatorial Pacific. *Deep-Sea Res. I*, **48**, 639-660.
- LI, W.K.W.**, Dickie, P.M., Harrison, W.G. et Irwin, B.D. (1993). Biomass and production of bacteria and phytoplankton during the spring bloom in the western North Atlantic Ocean. *Deep-Sea Res. II*, **40**, 307-327.
- LIU, K.K.**, Atkinson, L., Chen, C.T.A., Gao, S., Hall, J., Macdonald, R.W., Talaue MacManus, L. et Quinones, R. (2000). Exploring continental margin carbon fluxes on a global scale. *EOS*, **81**, 641-644.
- LOCHTE, K.**, Ducklow, H.W., Fasham M.J.R. et Stienens C. (1993). Plankton succession and carbon cycling at 47°N 20°W during the JGOFS North Atlantic Bloom Experiment. *Deep-Sea Res. II*, **40**, 91-114.
- LONGHURST, A.**, Sathyendranath, S., Platt, T. et Caverhill, C. (1995). An Estimate of global primary production in the ocean from satellite radiometer data. *J. of Plankt. Res.*, **17**, 1245-1271.
- LUTHER, G.W. III.** et Wu, J. (1997). What controls dissolved iron concentrations in the world ocean – A comment. *Mar. Chem.*, **57**, 173-179.
- MAIER-REIMER, E.**, Mikolajewicz, U. et Winguth, A. (1996). Future ocean uptake of CO₂ - Interaction between ocean circulation and biology. *Climate Dynamics*, **12**, 711-721.
- MARGALEF, R.** (1978). Life-forms of phytoplankton as survival alternatives in an unstable environment. *Oceanol. Acta*, **1**, 493-509.
- MARGAT, J.** (1992). L'eau dans le bassin Méditerranéen, situation et prospective. In: *Les fascicules du plan bleu, (Margat, J., Ed.), Economica, Paris*, **6**, 196 pp.
- MARRA, J.**, Bidigare, R.R. et Dickey, T.D. (1990). Nutrients and mixing, chlorophyll and phytoplankton growth. *Deep-Sea Res.*, **37**, 127-143.
- MARTIN, J.H.** (1990). Glacial-interglacial CO₂ change: the iron hypothesis. *Paleoceanography*, **5**, 1-13.
- MARTIN, J.H.**, Knauer, G.A., Karl, D.M. et Broenkow, W.W. (1987). VERTEX: Carbon cycling in the Northeast Pacific. *Deep-Sea Res.*, **34** (2A), 267-285.
- MARTIN, J.H.** et Fitzwater, S.E. (1988). Iron deficiency limits phytoplankton growth in the north-east Pacific subarctic. *Nature*, **331**, 341-343.
- MARTIN, J.H.**, Gordon, R.M., Fitzwater, S. et Broenkow, W.W. (1989). VERTEX: phytoplankton/iron studies in the Gulf of Alaska. *Deep-Sea Res.*, **36**, 649-680.
- MARTIN, J.H.**, Fitzwater, S.E. et Gordon, R.M. (1990). Iron deficiency limits phytoplankton growth in Antarctic waters. *Glob. Biogeochem. Cycles*, **4**, 5-12.
- MARTIN, J.H.**, Gordon, R.M. et Fitzwater, S.E. (1991). The case for iron. *Limnol. and Oceanogr.*, **36**, 1793-1802.
- MARTIN, J.H.**, Fitzwater, S.E., Gordon, R.M., Hunter, C.N. et Tanner, S.J. (1993). Iron, primary production and carbon-nitrogen flux studies during the JGOFS North Atlantic Bloom Experiment. *Deep-Sea Res. II*, **40** (1-2), 115-134.
- MARTIN-JÉZÉQUEL, V.**, Hildebrand, M. et Brzezinski, M. (2000). Silicon metabolism in diatoms: implications for growth. *J. of Phycol.*, **36**, 821-840.
- MAYZAUD, P.**, Tirelli, V., Errhif, A., Labat, J.P., Razouls, S. et Perissinotto, R. (2002). Carbon intake by zooplankton. Importance and role of zooplankton grazing in the Indian sector of the

- Southern Ocean. *Deep-Sea Res. II*, **49** 3169-3187.
- MCCARTNEY**, M.S. et Talley, L.D. (1982). The subpolar mode water of the North Atlantic Ocean. *J. of Phys. Oceanogr.*, **12** (11), 1169-1188.
- MCGILL**, D.A. (1961). A preliminary study of the oxygen and phosphate distribution in the Mediterranean Sea. *Deep-Sea Res.*, **8**, 259-275.
- MCGILL**, D.A. (1969). A budget for dissolved salts in the Mediterranean Sea. *Cah. Oceanogr.*, **21**, 543-554.
- MCGILLICUDDY**, Jr, D.J., McCarthy, J.J., et Robinson, A.R. (1995). Coupled physical and biological modelling of the spring bloom in the North Atlantic (I): model formulation and one dimensional bloom processes, *Deep-Sea Res.*, **42**, 1313-1357.
- MERLIVAT**, L., Etcheto, J. et Boutin, J. (1991). CO₂ exchange at the air-sea interface: time and space variability. *Advances in Space Research*, **11**, 77-85.
- METZL**, N., Tilbrook, B. et Poisson, A. (1999). The annual fCO₂ cycle and the air-sea CO₂ flux in the sub-Antarctic Ocean. *Tellus*, **51B**.
- MILLIGAN**, A.J. (2002). A diatom buffering role for silica in diatoms. Ocean Science Meeting, Hawai. *EOS transactions, AGU*, **83** (4).
- MILLOT**, C. (1999). Circulation in the Western Mediterranean. *J. of Mar. Sys.*, **20**, 423-442.
- MISEROCCHI**, S., Faganeli, J., Balboni, V., Heussner, S., Monaco, A. et Kerherve, P. (1999). Characteristics and sources of the settling particulate organic matter in the South Adriatic basin. *Organic Biogeochem.*, **30**, 411-421.
- MONACO**, A., Courp, T., Heussner, S., Carbonne, J., Fowler, S.W. et Deniaux, B. (1990). Seasonality and composition of particle fluxes during ECOMARGE -I, western Gulf of Lions. *Cont. Shelf Res.*, **10** (9-11), 959-987.
- MONACO**, A., Durrieu de Madron, X., Radakovitch, O., Heussner, S. et Carbonne, J. (1999). Origin and variability of downward biogeochemical fluxes on the Rhone continental margin (NW Mediterranean). *Deep-Sea Res. I*, **46**, 1483-1511.
- MOREL**, A. et Berthon, J.F. (1989). Surface pigments, algal biomass profiles, and potential production of the euphotic layer: Relationships reinvestigated in view of remote-sensing applications. *Limnol. Oceanogr.*, **34**, 1545-1562.
- MOORE**, J.K. et Abbott, M.R. (2000). Phytoplankton chlorophyll distributions and primary production in the Southern Ocean. *J. of Geophys. Res.*, **105** (C12), 28709-28722.
- MOORE**, J.K., Doney, S.C., Kleypas, J. A., Glover, D.M. et Fung, I.Y. (2002a). An intermediate complexity marine ecosystem model for the global domain. *Deep-Sea Res. II*, **49**, 403-462.
- MOORE**, J.K., Doney, S.C., Glover, D.M. et Fung, I.Y. (2002b). Iron cycling and nutrient limitation patterns in surface waters of the world ocean. *Deep-Sea Res. II*, **49**, 463-507.
- MORTLOCK**, R.A., Charles. C. D., Froelich P.N., Zibello, M.A., Saltzman, J., Hays, J.D., et Burcklev (1991). Evidence for lower productivity in the Antarctic Ocean during the last glaciation. *Nature*, **351**, 220-223.
- MORTLOCK**, R.A. et Froelich, P.N. (1989). A simple method for the rapid determination of biogenic opal in pelagic marine sediments. *Deep-Sea Res.*, **36**, 1415-1426.
- MOUTIN**, T. et Raimbault, P. (2002). Primary production, carbon export and nutrients availability in western and eastern Mediterranean Sea in early summer 1996 (MINOS cruise). *J. of Mar. Syst.*, **33-34**, 273-288.
- MOUTIN**, T., Thingstad, T.F., Van Wambeke, F., Marie, D., Slawyck, G., Raimbault, R. et Claustre, H. (2002). Does competition for nanomolar phosphate supply explain the predominance of the cyanobacterium *Synechococcus*? *Limnol. and Oceanogr.*, **47** (5), 1562-1567.
- MUGGLI**, D.L., Lecourt, M. et Harrison, P.J. (1996). Effects of iron and nitrogen source on the sinking rate, physiology and metal composition of an oceanic diatom from the subarctic Pacific. *Mar. Ecol. Progr. Ser.*, **132**, 215-227.
- MÜLLER**, P.J. et Schneider, R. (1993). An automated leaching method for the determination of opal in sediments and particulate matter. *Deep-Sea Res. I*, **40**, 425-444.
- MULLIN**, J.B. et Riley, J.P. (1962). A modified single solution method for determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chem. Acta*, **27**, 31-36.
- NELSON**, D.M., Goering, J.J., Kilham, S.S. et Guillard, R.R.L. (1976). Kinetics of silicic acid uptake and rates of silica dissolution in the marine diatom *Thalassiosira pseudonana*. *J. of Phycol.*, **12**, 246-252.
- NELSON**, D.M. et Goering, J.J. (1977). Near-surface dissolution in the upwelling region off northwest Africa. *Deep-Sea Res.*, **24**, 65-73.
- NELSON**, D.M. et Goering, J.J. (1978). Assimilation of silicic acid by phytoplankton in the Baja California and northwest Africa upwelling systems. *Limnol. and Oceanogr.*, **23**, 508-517.
- NELSON**, D.M., Goering, J.J. et Boisseau, D.W. (1981). Consumption and regeneration of silicic

- acid in three coastal upwelling systems. *In: Richards, F.A. (Ed), Coastal Upwelling, AGU, Washington, DC, pp. 242-256.*
- NELSON, D.M.** et Gordon, L.I. (1982). Production and pelagic dissolution of biogenic silica in the Southern Ocean. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **46**, 491-501.
- NELSON, D.M.** et Smith, J.W.O. (1986). Phytoplankton bloom dynamics of the western Ross Sea ice edge- II. Mesoscale cycling of nitrogen and silicon. *Deep-Sea Res.*, **33**, 1389-1412.
- NELSON, D.M.**, Smith, W.O.J., Muench, R.D., Gordon, L.I., Sullivan, C.W. et Husby, D.M. (1989). Particulate matter and nutrient distributions in the ice-edge zone of the Weddell Sea: relationship to hydrography during late summer. *Deep-Sea Res.*, **36**, 191-209.
- NELSON, D.M.** et Smith, Jr. W.O. (1991). Sverdrup revisited: critical depths, maximum chlorophyll levels, and the control of Southern Ocean productivity by the irradiance-mixing regime. *Limnol. and Oceanogr.*, **36**, 1650-1661.
- NELSON, D.M.** et Tréguer, P. (1992). Role of silicon as a limiting nutrient to Antarctic diatoms: evidence from kinetic studies in the Ross Sea ice-edge zone. *Mar. Ecol. Progr. Ser.*, **80**, 255-264.
- NELSON, D.M.**, Tréguer, M.A., Brzezinski, M.A., Leynaert, A. et Quéguiner, B. (1995). Production and dissolution of biogenic silica in the Ocean: revised global estimates, comparison with regional data and relationship to biogenic sedimentation. *Glob. Biogeochem. Cycle*, **9**, 359-372.
- NELSON, M.D.** et Dortch, Q. (1996). Silicic acid depletion and silicon limitation in the plume of the Mississippi River: evidence from kinetic studies in spring and summer. *Mar. Ecol. Progr. Ser.*, **136**, 163-178.
- NELSON, D.M.**, DeMaster, D.J., Dunbar, R.B. et Smith, Jr W.O. (1996). Cycling of organic carbon and biogenic silica in the Southern Ocean: estimates of water-column and sedimentary fluxes on the Ross Sea continental shelf. *J. of Geophys. Res.*, **101**, 18519-18532.
- NELSON, D.M.** et Brzezinski, M.A. (1997). Diatom growth and productivity in an oligotrophic mid-ocean gyre: A 3-yr record from the Sargasso Sea near Bermuda. *Limnol. and Oceanogr.*, **42**, 473-486.
- NELSON, D.M.**, Anderson, R.F., Barber, R.T., Brzezinski, M.A., Buesseler, K.O., Chase, Z., Collier, R.W., Dickson, M., François, R., Hiscock, M.R., Honjo, S., Marra, J., Martin, W.R., Sambrotto, R.N., Sayles, F.L. et Sigmon, D.E. (2002). Vertical budgets for organic carbon and biogenic silica in the Pacific sector of the Southern Ocean, 1996–1998. *Deep-Sea Res. II* **49**, 1656-1674.
- NEUER, S.**, Ratmeyer, V., Davenport, R., Fischer, G. et Wefer, G. (1997). Deep water particle flux in the Canary Island region: seasonal trends in relation to long-term satellite derived pigment data and lateral sources. *Deep-Sea Res.*, **44** (8), 1451-1466.
- NEVEUX, J.** et Panouse M. (1987). Spectrofluorometric determination of chlorophylls and pheophytins. *Archiv für Hydrobiologie*, **109**, 567-581.
- NEWTON, P.P.**, Lampitt, R. S., Jickells, T.D., King, P. et Boutle, C. (1994). Temporal and spatial variability of biogenic particle fluxes during the JGOFS northeast Atlantic process studies at 47°N, 20°W. *Deep-Sea Res.*, **41**, 1617-1642.
- OFFICER, C.B.** et Ryther, J.H. (1980). The possible importance of silicon in marine eutrophication. *Mar. Ecol. Progr. Ser.*, **3** (1), 83-91.
- PAASCHE, E.** (1973). Silicon and the ecology of marine plankton diatoms. I. *Thalassiosira pseudonana* (*Cyclotella nana*) grown in a chemostat with silicate as the limiting nutrient. *Mar. Biol.*, **19**, 117-126.
- PAASCHE, E.** (1980). Silicon content of five marine plankton diatom species measured with a rapid filter method. *Limnol. and Oceanogr.*, **25**, 474-480.
- PAILLET, J.** et Arhan, M. (1996). Shallow pycnoclines and mode water subduction in the Eastern North Atlantic. *J. of Phys. Oceanogr.*, **26**, 96-114.
- PAILLET, J.** et Mercier, H. (1997). An inverse model of the eastern North Atlantic general circulation and thermocline ventilation. *Deep-Sea Res. I*, **44**, 1293-1328.
- PANAGIOTOPOULOS, C.**, Sempéré, R., Obernosterer, I., Striby, L., Goutx, M., Van Wambeke, F., Gautier, S. et Lafont, R. (2002). Bacterial degradation of large particles in the southern Indian Ocean using in vitro incubation experiments. *Organic Geochemistry*, **33** 985-1000.
- PARK, Y.**, Pollard, R.T., Read, J.F. et Leboucher, V. (2002). A quasi-synoptic view of the frontal circulation in the Crozet Basin during the Antares-4 cruise. *Deep-Sea Res. II*, **49**, 1823-1842.
- PASSOW, U.** et Peinert, R. (1993). The role of plankton in particle flux: two case studies from the northeast Atlantic, *Deep-Sea Res.*, **40**, 573-585.

- PASSOW**, U., Alldredge, A.L. et Logan, B.E. (1994). The role of particulate carbohydrate exudates in the flocculation of diatom blooms. *Deep-Sea Res. I*, **41**, 335-357.
- PEINERT**, R. et Miquel, J.-C. (1994). The significance of frontal processes for vertical particle fluxes: A case study in the Alboran Sea (SW Mediterranean Sea). *J. Mar. Sys.*, **5** (3-5), 377-390.
- PEINERUD**, E.K., Ingri, J. et Pontér, C. (2001). Non-detrital Si concentrations as an estimate of diatom concentrations in lake sediments and suspended material. *Chem. Geol.*, **177**, 229-239.
- PÉREZ-MARRERO**, J., Llinas, O., Maroto, L., Rueda, M.J. et Cianca, A. (sous presse). Saharan dust storms over the Canary Islands during winter 1998 as depicted from the advanced very-high resolution radiometer. *Deep-Sea Res. II*.
- PICKETT-HEAPS**, J., Schmid, A.M.M. et Edgar, L.A. (1990). The cell biology of diatom valve formation. *Prog. Phycol. Res.*, **7**, 1-168.
- POLLOCK**, D.E. (1997). The role of diatoms, dissolved silicate and Antarctic glaciation in glacial/interglacial climatic change: a hypothesis. *Global and Planetary Change*, **14**, 113-125.
- PONDAVEN**, P., Ruiz-Pino, D., Druon, J. N., Fravallo, C. et Tréguer, P. (1999). Factors controlling silicon and nitrogen biogeochemical cycles in high nutrient, low chlorophyll systems (the Southern Ocean and the North Pacific): Comparison with a mesotrophic system (the North Atlantic). *Deep-Sea Res.*, **46** 1923-1968.
- PONDAVEN**, P., Ragueneau, O., Tréguer, P., Hauvespre, A., Dezileau, L. et Reyss, J.L. (2000a). Resolving the 'opal paradox' in the Southern Ocean. *Nature*, **405**, 168-172.
- PONDAVEN**, P., Ruiz-Pino, D., Fravallo, C., Tréguer, P. et Jeandel, C. (2000b). Interannual variability of Si and N cycles at the time-series station KERFIX between 1990 and 1995 - a 1-D modelling study. *Deep-Sea Res. I*, **47** 223-257.
- PRICE**, N.M., Andersen, L.F. et Morel, F.M. (1991). Iron and nitrogen nutrition of equatorial Pacific plankton. *Deep-Sea Res.*, **38**, 1361-1378.
- PRICE**, N.M., Ahner, B.A. et Morel, F.M.M. (1994). The equatorial Pacific Ocean: grazer-controlled phytoplankton in an iron-limited ecosystem. *Limnol. and Oceanogr.*, **69**, 520-534.
- PRIDDLE**, J., Heywood, R.B. et Theriot, E. (1986). Some environmental factors influencing phytoplankton in the Southern Ocean around South Georgia. *Polar Biol.*, **5** 65-79.
- PRIDDLE**, J., Boyd, I.L., Whitehouse, M.J., Murphy, E.J. et Croxall, J.P. (1998). Estimates of Southern Ocean primary production-constraints from predator carbon demand and nutrient drawdown. *J. of Mar. Sys.*, **17** (1-4), 275-288.
- PRIEUR**, L. et Sournia, A. (1994). "Almofront-1" (April-May 1991): an interdisciplinary study of the Almeria-Oran geostrophic front, SW Mediterranean Sea. *J. Mar. Sys.*, **5** (3-5), 187-203.
- PSARRA**, S., Tselepidis, A. et Ignatiades, L. (2000). Primary productivity in the oligotrophic Cretan Sea (NE Mediterranean): seasonal and interannual variability. *Prog. Oceanogr.*, **46** (2-4), 187-204.
- QUÉGUINER**, B., Tréguer, P. et Nelson, D.M. (1991). The production of biogenic silica in the Weddell and Scotia Sea. *Mar. Chem.*, **35**, 449-459.
- QUEGUINER**, B., Tréguer, P., Peeken, I. et Scharek, R. (1997). Biogeochemical dynamics and the silicon cycle in the Atlantic sector of the Southern Ocean during austral spring 1992. *Deep-Sea Res. II*, **44** (1-2), 69-89.
- QUÉGUINER**, B. (2001). Biogenic silica production in the Australian sector of the Sub-Antarctic Zone of the Southern Ocean in late summer 1998. *J. of Geophys. Res.*, **106** (C12), 31627-31636.
- QUÉGUINER**, B. et Brzezinski, M.Z. (2002). Biogenic silica production rates and particulate organic matter distribution in the Atlantic sector of the Southern Ocean during austral spring 1992. *Deep-Sea Res. II*, **49**, 1765-1786.
- RAGUENEAU**, O., De Blas Varela, E., Tréguer, P., Quéguiner, B. et Del Amo, Y. (1994). Phytoplankton dynamics in relation to the biogeochemical cycle of silicon in a coastal ecosystem of western Europe. *Mar. Ecol. Progr. Ser.*, **106**, 157-172.
- RAGUENEAU**, O. et Tréguer, P. (1994). Determination of biogenic silica in coastal waters: applicability and limits of the alkaline digestion method. *Mar. Chem.*, **45**, 43-51.
- RAGUENEAU**, O., Quéguiner, B. et Tréguer, P. (1996). Contrast in biological responses to tidally-induced vertical mixing for two macrotidal ecosystems of western Europe. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **42**, 645-665.
- RAGUENEAU**, O., Leynaert, A., Tréguer, P., Nelson, D.M., Fischer, G., DeMaster, D.J., Heinze, C., François, R., Anderson, R.F. (1997). OPAL (OPAL as PALEO-productivity proxy), Synthesis and perspectives. In: Ragueneau, O., Leynaert, A., Tréguer, P. (Eds). *Final report from the first 2 international workshop (Brest 96, Corvallis 97)*, 77pp.
- RAGUENEAU**, O., Tréguer, P., Leynaert, A., Anderson, R.F., Brzezinski, M.A., Demaster, D.J.,

- Dugdale, R.C., Dymond, J., Fisher, G., François, R., Heinze, C., Maier-Reimer, E., Martin-Jézéquel, V., Nelson, D.M. et Quéguiner, B. (2000). A review of the Si cycle in the modern ocean: recent progress and missing gaps in the application of biogenic opal as a paleoproductivity proxy. *Global and Planetary Change*, **26**, 317-365.
- RAGUENEAU**, O., Gallinari, M., Corrin, L., Grandel, S., Hall, P., Hauvespre, A., Lampitt, R.S., Rickert, D., Stahl, H., Tengberg, A. et Witbaard, R. (2001). The benthic silica cycle in the Northeast Atlantic: annual mass balance, seasonality, and importance of non-steady state processes for the early diagenesis of biogenic opal in deep-sea sediments. *Prog. in Oceanogr.*, **50**, 171-200.
- RAGUENEAU**, O., Dittert, N., Pondaven, P., Tréguer, P. et Corrin, L. (2002a). Si/C decoupling in the world ocean: is the Southern Ocean different? *Deep-Sea Research II*, **49**, 3127-3154.
- RAGUENEAU**, O., Lancelot, C., Egorov, V., Vervlimmeren, Cociasu, A., Déliat, G., Krastev, A., Daoud, N., Rousseau, V., Popovitchev, V., Brion, N., Popa, L. et Cauwet, G. (2002b). Biogeochemical Transformations of Inorganic Nutrients in the Mixing Zone between the Danube River and the North-western Black Sea. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **54**, 321-336.
- RAGUENEAU**, O., Friederich, J., Momzikoff, A., Wijsman, J., Laureillard, J. et Corvaisier, R. En préparation. A silicon budget for the Danube river mouth.
- RAIMBAULT**, P., Conan, P. et Coste, B. (1995). Le phosphate en Méditerranée occidentale: données récentes et ré-évaluation de l'évolution temporelle au sein des eaux profondes. *Rapp. Comm. int. Mer. Médit.*, **34**, 68.
- RAIMBAULT**, P., Pouvesle, W. et Boudjellal, B. (1999). A semi-automatic, wet-oxydation method for simultaneous determination of particulate carbon, nitrogen and phosphorus collected on filters. *Mar. Ecol. Progr. Ser.* **180**, 289-295.
- RAVEN**, J.A. (1983). The transport and function in silicon in plants. *Biol. Rev.*, **58**, 179-207.
- READ**, J.F. et Ellet, D.J. (1991). Subarctic intermediate water in the eastern North Atlantic. *ICES, C.M.1991/C:42*, pp.11.
- REDFIELD**, A.C., Ketchum, B.H. et Richards, F.A. (1963). The influence of organisms on the composition of sea water. In: *The sea, ideas and observations on progress in the study of the seas* (Ed, Hill M.N.) Interscience Publ., NY, pp. 26-77.
- REY**, F. et Skjoldal, H.R. (1987). Consumption of silicic acid below the euphotic zone by sedimenting diatom blooms in the Barents Sea. *Mar. Ecol. Progr. Ser.*, **36** (3), 307-312.
- 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, Université Pierre et Marie Curie, pp.251.
- RIDAME**, C. et Guieu, C. (soumis). Saharan input of phosphorus to the oligotrophic water of the open Mediterranean. *Limnol. Oceanogr.*
- RILEY**, G.A. (1942). The relationship of vertical turbulence and spring diatom flowerings. *J. of Mar. Res.*, **5**, 67-87.
- RIOS**, A.P., Anderson, T.R. et Pérez, P.P. (1995). The carbonic system distribution and fluxes in the NE Atlantic during Spring 1991. *Prog. in Oceanogr.*, **35**, 295-314.
- ROOS**, M. et Gravenhorst, G. (1984). The increase in oceanic carbon dioxide and the net CO₂ flux into the North Atlantic. *J. of Geophys. Res.*, **89**, 8181-8193.
- ROJAS DE MENDIOLA**, B., (1981). Seasonal phytoplankton distribution along the Peruvian coast. In: *Richards, F.A. (Ed.), Coastal Upwelling. AGU, Washington, DC*, pp. 330-347.
- RUETER**, J.G. et Morel, F.M.M. (1981). The interaction between zinc deficiency and copper toxicity as it affects the silicic acid uptake mechanisms in *Thalassiosira pseudonana*. *Limnol. and Oceanogr.*, **26**, 67-73.
- RUTGERS VAN DER LOEFF**, M.M., Ken Buesseler, K., Bathmann, U., Hense, I. et Andrews, J. (sous presse). Comparison of carbon and opal export rates between summer and spring bloom periods in the region of the Antarctic Polar Front, SE Atlantic.
- RYAN**, W.B.F. (1966). Mediterranean Sea: physical oceanography. In: *The Encyclopedia of oceanography*, R.W. Fairbridge (Ed), Van Nostrand and Reinhold, pp. 492-495.
- SAMBROTTO**, R.N. et Mace, B.J. (2000). Coupling of biological and physical regimes across the Antarctic Polar Front as reflected by nitrogen production and recycling. *Deep-Sea Res. II*, **47** 3339-3367.
- SANCETTA**, C., Villareal, T. et Falkowski, P. (1991). Massive fluxes of rhizosolenid diatoms: A common occurrence? *Limnol. and Oceanogr.*, **36** (7), 1452-1457.
- SARMIENTO**, J.L. et Orr, J.C. (1991). Three-dimensional simulations of the impact of Southern Ocean nutrient depletion on atmospheric CO₂ and ocean chemistry. *Limnol. and Oceanogr.*, **36** (8), 1928-1950.

- SARMIENTO**, J.L. et Toggweiler, J.R. (1984). A new model for the role of the oceans in determining atmospheric pCO₂. *Nature*, **308** (5960), 621-624.
- SAVIDGE**, G., Boyd, P., Pomroy, A., Harbour, D. et Joint, I. (1995). Phytoplankton production and biomass estimates in the northeast Atlantic Ocean, May-June 1990. *Deep-Sea Res.*, **42**, 599-617.
- SAYLES**, F.L., Martin, W.R., Chase, Z. et Anderson, R.F. (2002). Benthic remineralization and burial of biogenic SiO₂, CaCO₃, organic carbon, and detrital material in the Southern Ocean along a transect at 170° West. *Deep-Sea Res. II*, **48** 4323-4383.
- SCHLÜTER**, M. et Rickert, D. (1998). Effect of PH on the measurement of biogenic silica. *Mar. Chem.*, **63**, 81-92.
- SEDWICK**, P.N., Blain, S., Quéguiner, B., Griffiths, F.B., Fiala, M., Bucciarelli, E. et Denis, M. (2002). Resource limitation of phytoplankton growth in the Crozet Basin, Subantarctic Southern Ocean. *Deep-Sea Res. II*, **49** (16), 3327-3349.
- SHIMIZU**, K., Del Amo, Y., Brzezinski, M.A., Stucky, G.D. et Morse, D. E. (2001). A novel fluorescent silica tracer for biological silicification studies. *Chem. and Biol.*, **136**, 1-10.
- SHIPE**, R.F. et Brzezinski, M.A. (2001). A time series study of silica production and flux in an eastern boundary region: Santa Barbara Basin, California. *Glob. Biogeochem. Cycles*, **0**, 1-16.
- SIEBURTH**, J.M., Smetacek, V. et Lenz, J. (1978). Pelagic ecosystem structure: heterotrophic compartments of the plankton and their relationship to plankton size-fractions. *Limnol. and Oceanogr.*, **23** 1256-1263.
- SIEGENTHALER** U. et Sarmiento, J. L. (1993). Atmospheric carbon dioxide and the ocean. *Nature*, **365**, 119-125.
- SIERACKI**, M.E., Verity, P.G., Stoecker, D.K., (1993). Plankton community response to sequential silicate and nitrate depletion during the 1989 North Atlantic spring bloom. *Deep-Sea Res. II*, **40**, 213-225.
- SIGMON**, D.E., Nelson, D.M. et Brzezinski, M.A. (2002). The Si cycle in the Pacific sector of the Southern Ocean: seasonal diatom production in the surface layer and export to the deep sea. *Deep-Sea Res. II*, **49** 1747-1763.
- SILLEN**, L.G. (1961). The physical chemistry of sea water. In 'Oceanography' (M. Sears, Ed.). *Am. Assoc. Adv. Pub.* **67**, 549-581.
- SJÖBERG**, S., Nordin, A. et Ingri, N. (1981). Equilibrium and structural studies of silicon (IV) and aluminium (III) in aqueous solution. *Mar. Chem.*, **10** 521-532.
- SLAWYK**, G., Minas, M., Collos, Y., Legendre L. et Roy S. (1984). Comparison of radioactive and stable isotope tracer techniques for measuring photosynthesis: ¹³C and ¹⁴C uptake by marine phytoplankton. *J. of Plankt. Res.*, **6**, 249-257.
- SMETACEK**, V.S. (1985). Role of sinking in diatom life-history cycles: ecological, evolutionary and geological significance. *Mar. Biol.*, **84**, 239-251.
- SMETACEK**, V., De Baar, H.J.W., Bathmann, U. V., Lochte, K. et Rutgers Van Der Loeff, M.M. (1997). Ecology and biogeochemistry of the Antarctic Circumpolar Current during austral spring : a summary of Southern Ocean JGOFS cruise ANT-X/6 of R.V. Polarstern. *Deep-Sea Res. II*, **44** (1-2), 1-21.
- SMETACEK**, V.S. (1999). Diatoms and the ocean carbon cycle. *Prostist*, **150**, 25-32.
- SMITH**, Jr.W.O. et Nelson, D.M. (1985). Phytoplanktonic bloom produced by a receding ice edge in the Ross Sea: spatial coherence with the density field. *Science*, **227**, 163-167.
- SOURNIA**, A. (1973). La production primaire planctonique en Méditerranée. *Newsl. Coop. Invest. Méditerran. Spec. Issue* **5**, 128 pp.
- SPENCER**, C.P. (1983). Marine biogeochemistry of silicon. In: *Silicon geochemistry and biogeochemistry*. (Ed, Aston, S.R.) Academic Press, London, pp. 101-139.
- STRAMSKA**, M., Dickey, T.D., Plueddemann, A., Weller, A., Langdon, C. et Marra, J. (1995). Bio-optical variability associated with phytoplankton dynamics in the North Atlantic ocean during spring and summer 1991. *J. of Geophys. Res.*, **100**, 6621-6632.
- STRICKLAND**, J.D.H. et Parsons, T.R. (1972). A practical handbook of seawater analysis. *Fisheries Res. Board of Canada Bull.*, **167**, 310.
- SULLIVAN**, C.W. et Volcani, B.E. (1973a). Role of silicon in diatom metabolism. II. Endogenous nucleoside triphosphate pools during silicic acid starvation of synchronized *Cylindrotheca fusiformis*. *Biochim. Biophys. Acta*, **308** (2), 205-211.
- SULLIVAN**, C.W. et Volcani, B.E. (1973b). Role of silicon in diatom metabolism. III. The effects of silicic acid on DNA polymerase, TMP kinase and DNA synthesis in *Cylindrotheca fusiformis*. *Biochim. Biophys. Acta*, **308** (2), 212-229.
- SULLIVAN**, C.W. et Volcani, B.E. (1981). Silicon in the cellular metabolism of diatoms. In: *Silicon and siliceous structures in biological systems*. Simpson, T.L. et Volcani, B.E. (Eds), Springer-Verlag, NY, pp.15-42.

- SULLIVAN**, C.W. (1986). Silicification by diatoms. *Ciba Foundation Symposium*, **121**, 59-89.
- SULLIVAN**, C.W., Arrigo, K.R., McClain, C.R., Comiso, J.C. et Firestone, J. (1993). Distributions of phytoplankton blooms in the Southern Ocean. *Science*, **262** 1832-1837.
- SUNDA**, W.G. et Huntsman, S.A. (1997). Interrelated influence of iron, light and cell size on marine phytoplankton growth. *Nature*, **390**, 389-392.
- SVERDRUP**, H.U. (1953). On conditions for the vernal blooming of phytoplankton. *J. Cons. Int. Expl. Mer*, **18**, 287-295.
- TAKAHASHI**, T. (1985). Only half as much CO₂ as expected from industrial emissions is accumulating in the atmosphere. Could the oceans be the storehouse for the missing gas ? *Oceanus*, **32**, 22-29.
- TAKAHASHI**, T., Takahashi, T.T., et Sutherland, S.C. (1995). An assessment of the role of the North Atlantic as a CO₂ sink. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. B*, **348**, 143-152.
- TAKEDA**, S. (1998). Influence of iron availability on nutrient consumption ratio of diatoms in oceanic waters. *Nature*, **393**, 774-777.
- TAYLOR**, A.H., Harbour, D.S., Harris, R.P., Burkill, P.H. et Edwards, E.S. (1993). Seasonal succession in the pelagic ecosystem of the North Atlantic and the utilization of nitrogen. *J. of Plankton Res.*, **15**, 875-891.
- THINGSTAD**, T.F. et Rassoulzadegan, F. (1995). Nutrient limitations, microbial food webs, and "biological C-pumps": suggested interactions in a P-limited Mediterranean. *Mar. Ecol. Progr. Ser.*, **117** 299-305.
- THUNELL**, R.C. (1998). Particle fluxes in a coastal upwelling zone: sediment trap results from Santa Barbara Basin, California. *Deep-Sea Res. II*, **45** (8-9), 1863-1884.
- TREGUER**, P. et Le Corre, P. (1975). Manuel d'Analyse des Sels Nutritifs dans l'Eau de Mer. Utilisation de l'Auto Analyzer II Technicon Laboratoire d'Océanographie Chimique, U.B.O., Brest.
- TREGUER**, P., Lindner, L., Van Bennekom, A.J., Leynaert, A., Panouse, M. et Jacques, G. (1991). Production of biogenic silica in the Weddell-Scotia Seas measured with ³²Si. *Limnol. and Oceanogr.*, **36**, 1217-1227.
- TRÉGUER**, P. et Van Bennekom, A. J. (1991). The annual production of biogenic silica in the Antarctic Ocean. *Mar. Chem.*, **35** 477-487.
- TRÉGUER**, P. et Jacques, G. (1992). Dynamics of nutrients and phytoplankton, and fluxes of carbon, nitrogen and silicon in the Antarctic Ocean. *Polar Biol.*, **12** (149-162),
- TRÉGUER**, P., Nelson, D.M., Van Bennekom, A.J., Demaster, D.J., Quéguiner, B. et Leynaert, A. (1995). The silica budget of the World Ocean: a re-estimate. *Science*, **268**, 375-379.
- TRÉGUER**, P. (2002). Silica and the cycle of carbon in the ocean. *C.R. Geoscience*, **334** 3-11.
- TURLEY**, C.M. (1999). The changing Mediterranean sea - A sensitive ecosystem ? *Progr. in Oceanogr.*, **44** 387-400.
- UNEP**. (1996). The state of the marine and coastal environment in the Mediterranean region. *MAP Technical Report Series*, **100**, pp. 142.
- UTERMÖHL**, M. (1931). Über das umgekehrte mikroskop. *Archiv für Hydrobiologie und Planktologie*, **22**, 643-645.
- VAN AKEN**, H.M. (2000a). The hydrography of the mid-latitude Northeast Atlantic Ocean. II: The intermediate water masses. *Deep-Sea Res. I*, **47**, 789-824.
- VAN AKEN**, H.M. (2000b). The hydrography of the mid-latitude northeast Atlantic Ocean. I: The deep water masses. *Deep-Sea Res. I*, **47**, 757-788.
- VAN AKEN**, H.M. (2001). The hydrography of the mid-latitude Northeast Atlantic Ocean - Part III: the subducted thermocline water mass. *Deep-Sea Res. I*, **48**, 237-267.
- VAN DEN BROECK**, N. et Moutin, T. (2002). Phosphate in the sediments of the Gulf of Lions (NW Mediterranean Sea), relationship with input by the River Rhone. *Hydrobiologia*, **471**, 85-94.
- VAN WAMBEKE**, F., Christaki, U., Bianchi, M. Psarra, S. et Tselepidis, A. (2000). Heterotrophic bacterial production in the Cretan Sea (NE Mediterranean). *Progr. in Oceanogr.*, **46** 205-216.
- VAN WAMBEKE**, F., Christaki, U., Giannakourou, A., Moutin, T. et Souvemerzoglou, K. (2002). Longitudinal and vertical trends of bacterial limitation by phosphorus and carbon in the Mediterranean Sea. *Microbial Ecology*, **43** 119-133.
- VIDEAU**, C., Sournia, A., Prieur, L. et Fiala, M. (1994). Phytoplankton and primary production characteristics at selected sites in the geostrophic Almeria-Oran front system (SW Mediterranean Sea). *J. Mar. Sys.*, **5** (3-5), 235-250.
- VIDUSSI**, F., Claustre, H., Bustillos-Guzman, J., Cailliau, C. et Marty, J.C. (1996). Rapid HPLC method for determination of phytoplankton chemotaxinomic pigments: separation of chlorophyll a from divinyl-chlorophyll a and zeaxanthin from lutein. *J. Plankt. Res.*, **18**, 2377-2382.

- VILLAREAL**, T.A., Woods, S., Moore, J.K. et Culver-Rymsza, K., (1996). Vertical migration of *Rhizosolenia* mats and their significance to fluxes in the central North Pacific gyre. *J. Plankt. Res.*, **18**, 1103-1121.
- VILLAREAL**, T.A., Pilskaln, C., Brzezinski, M., Lipschultz, F., Dennett, M. et Gardner, G.B. (1999). Upward transport of oceanic nitrate by migrating diatoms mats. *Nature*, **397**, 423-425.
- WATSON**, A.J.C., Robinson, C., Robertson, J.E., Williams, B. et Fasham, M.J.R. (1991). Spatial variability in the sink for atmospheric carbon dioxide in the North Atlantic. *Nature*, **350**, 50-53.
- WEFER**, G. et Fisher, G. (1991). Annual primary production and export flux in the Southern Ocean from sediment trap data. *Mar. Chem.*, **100** (1-4), 207-248.
- WERNER**, D. (1977). The biology of diatoms. *Botanical Monographs, Blackwell Scientific Publ.*, **13**, 498 pp.
- WESTBROECK**, P., Brown, C.W., van Bleijswijk, J., Brownlee, C., Brummer, G.J., Conte, M., Egge, J., Fernandez, E., Jorrdan, R., Knappetsbusch, M., Stefels, J., Veldhuis, M., van der Wal, P. et Young, J. (1993). A model system approach to biological climate forcing. The example of *Emiliana huxleyi*. *Global and Planetary Change*, **8**, 27-46.
- WILKINSON**, G.N. (1961). Statistical estimations in enzyme kinetics. *Biochem. Journal*, **80**, 324-332.
- WILSON**, D.L., Smith, Jr. W.O. et Nelson, D.M. (1986). Phytoplankton bloom dynamics of the Western Ross Sea ice edge: I. Primary productivity and species-specific production. *Deep-Sea Res.*, **33**, 1375-1377.
- WOLLAST**, R. et Chou, L. (1985). Kinetic study of the dissolution of albite with a continuous flow-through fluidized bed reactor. In: *The chemistry of weathering, Drever, J.I. (Ed).*, pp. 75-96.
- WOLLAST**, R. et Mackenzie, F.T. (1983) In: *Silicon geochemistry and biogeochemistry*. (Ed, Aston, S. R.) Academic Press, London, pp. 39-73.
- WOLLAST**, R. (1991). The coastal organic carbon cycle: fluxes, sources and sinks. In: *Ocean margin processes in global change. Mantoura R.F.C, Martin J.M. and Wollast R. (Eds), Wiley J. and Sons Ltd.*
- WOLLAST**, R. et Chou, L. (2001). Ocean Margin EXchange in the Northern Gulf of Biscay: OMEX I. An Introduction. *Deep-Sea Res. II*, **48** (14-15), 2971-2978.
- YACOBI**, Y.Z., Zohari, T., Kress, N., Hecht, A., Robarts, D.R., Waiser, M.J., Wood, A.M. and Li, K.W. (1995). Chlorophyll distribution throughout the southeastern Mediterranean in relation to the physical structure of the water mass. *J. of marine Syst.*, **6** 179-190.
- YODER**, J., Ackleson, S., Barber, R., Flament, P. et Balch, W. (1994). A line in the sea. *Nature*, **371**, 689-692.
- YOUNG**, R.W. (1991). Atmospheric iron inputs and primary productivity: phytoplankton responses in the North Pacific. *Glob. Biogeochem. Cycles*, **5**, 119-134.

Is desert dust making oligotrophic waters greener?

H. Claustre,¹ A. Morel,¹ S. B. Hooker,² M. Babin,¹ D. Antoine,¹ K. Oubelkheir,¹
A. Bricaud,¹ K. Leblanc,³ B. Quéguiner,³ and S. Maritorena⁴

Received 8 September 2001; accepted 28 January 2002; published 28 May 2002.

[1] In situ optical measurements provide evidence that oligotrophic waters of the Mediterranean Sea have a greener color than would result from their phytoplankton content alone. This anomaly, detectable in low chlorophyll waters, remains unnoticed in the chlorophyll-rich waters of the nearby waters of the Moroccan upwelling zone. It is due to enhanced absorption in the blue and enhanced backscattering in the green parts of the visible spectrum likely resulting from the presence of submicron Saharan dust in suspension within the upper layer. This result implies that regional estimations of carbon fixation from ocean color images might be significantly overestimated, not only in the Mediterranean Sea, but also in other oligotrophic areas of the Northern hemisphere, subjected to desert dust deposition. *INDEX TERMS*: 4552 Oceanography: Physical: Ocean optics; 4805 Oceanography: Biological and Chemical: Biogeochemical cycles (1615); 1640 Global Change: Remote sensing

1. Introduction

[2] Brick-red or pink dust massively exported from the Sahara is at the origin of the so-called “red-rains”, sporadically falling over Europe. Besides this spectacular effect, Saharan dust influences several atmospheric and marine processes, such as regional radiative budgets [Legrand *et al.*, 1992], the formation of clouds and rain [Levin and Ganor, 1996], the acidity of rainfall [Loyé-Pilot *et al.*, 1986]. Dust deposition also affects sedimentary processes and the biogeochemistry of the Mediterranean Sea, including, perhaps, its productivity through iron enrichment of surface waters [Guerzoni *et al.*, 1997]. Desert dust also impacts optical properties of the atmosphere, leading to some biases in the retrieval of the chlorophyll *a* concentration ($\langle Chla \rangle$) from color images of the upper ocean [Moulin *et al.*, 2001].

[3] The possible effect of desert dust on optical properties of oceanic waters remains however unknown. Therefore, one of the objectives of the PROSOPE (French acronym for Productivity of Pelagic Oceanic Systems) cruise (Figure 1) was to examine if any peculiar optical characteristic caused by Saharan dust deposition could be detected in oligotrophic Mediterranean waters, that would bias the optical assessment (in situ or remotely) of $\langle Chla \rangle$.

2. Methods-Background

[4] The cruise took place from 4 September to 4 October, 1999. The upwelling waters off Morocco (UPW station) were sampled over 3 days, and the MIO (Ionian Sea, eastern basin) and DYF

(Ligurian Sea, western basin) stations were occupied for 5 days each. Short intermediate stations (St 1 to St 9) were sampled over 4-h periods. Optical measurements and pigment sampling were always performed around noon, within 1 h of overflight by the SeaWiFS satellite.

[5] $\langle Chla \rangle$ was analysed according to a slightly modified version of the HPLC method described by Vidussi *et al.* [1996]. The accuracy of $\langle Chla \rangle$ measurements (8%) was checked as part of an international intercomparison exercise (four laboratories were involved) performed on samples taken during the cruise [Hooker *et al.*, 2001].

[6] In situ spectral measurements of upwelling irradiance or radiance and downwelling irradiance were performed using three instruments: LI-1800 LICOR, Satlantic LoCNESS and Satlantic SeaFALLS.

[7] The reflectance of a water body, $R(\lambda)$, is defined as the ratio of upwelling irradiance (or radiance) to downwelling irradiance, and the spectral shape of $R(\lambda)$ define the so-called “water color”. This color is indexed by the blue-to-green reflectance ratio (B/G), $R(443)/R(555)$, which, in open-ocean (Case-1) water is essentially governed by the phytoplankton content (actually B/G decreases with increasing phytoplankton content). Therefore, algorithms have been developed that relate surface $\langle Chla \rangle$ to B/G [O’Reilly *et al.*, 1998; Morel and Maritorena, 2001]. $R(\lambda)$ is approximately proportional to the ratio of the backscattering and absorption coefficients, $b_b(\lambda)/a(\lambda)$.

3. Results

[8] The PROSOPE data set spans two orders of magnitude in surface $\langle Chla \rangle$ (0.03 to 3.75 mg m⁻³) and about one order of magnitude in B/G (0.5 to 6.7) (Figure 2). Data collected in the upwelling (station UPW) off Morocco, are in close agreement with global algorithms (Figure 2). This is no longer the case for Mediterranean waters which look systematically greener (lower B/G) than typical oceanic waters with the same $\langle Chla \rangle$, as already observed by Gitelson *et al.* [1996] for the eastern Mediterranean sea. As a consequence, derivation of $\langle Chla \rangle$ from B/G measurements through conventional algorithms overestimates actual $\langle Chla \rangle$ in Mediterranean waters by a factor exceeding 2 (Table 1).

[9] For a given $\langle Chla \rangle$, a lower than expected B/G (Figure 2) is due to a lower than expected $b_b(440)/b_b(555)$ and/or a lower than expected $a(555)/a(440)$. When compared to optical properties modeled for a standard ocean with similar $\langle Chla \rangle$, PROSOPE data show two important features (Table 1): (i) the color shift is caused by both anomalous absorption and backscattering ratios (Mediterranean waters absorb more blue light and backscatter more green light than anticipated); and (ii) the particle scattering coefficients, $b_p(555)$, are anomalously high compared to those modeled for a standard ocean.

[10] Additional absorption measurements performed during the cruise permitted an inquiry into the substance(s) potentially responsible for the B/G changes. An absorption budget can be written as :

$$a(\lambda) = a_w(\lambda) + a_p(\lambda) + a_{os}(\lambda) \quad (1)$$

¹Laboratoire d’Océanographie de Villefranche, Villefranche-sur-mer, France.

²Laboratory for Hydrospheric Processes, NASA Goddard Space Flight Center, Greenbelt, MD, USA.

³Laboratoire d’Océanographie et de Biogéochimie, Marseille, France.

⁴Institute for Computational Earth System Science, University of California, Santa Barbara, CA, USA.

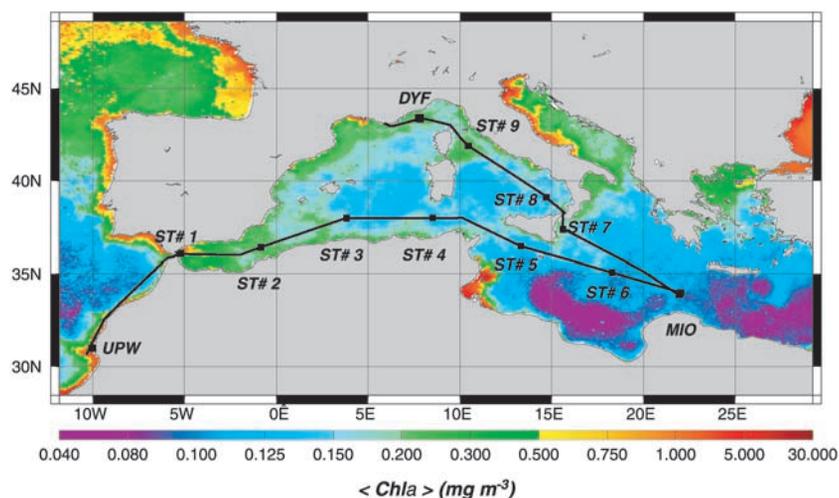


Figure 1. PROSOPE cruise track superimposed on the composite SeaWiFS image of surface $\langle \text{Chla} \rangle$ for September 1999. This composite was derived from SeaWiFS reflectances using the OC4v4 algorithm [O'Reilly *et al.*, 1998].

where $a(\lambda)$ is the total absorption, $a_w(\lambda)$ and $a_p(\lambda)$ are the absorption by water and particles (phytoplankton, heterotrophs, and associated biogenic detritus), respectively and $a_{OS}(\lambda)$ is a residual term accounting for “other substances”. The latter can be estimated by subtraction, because $a_w(\lambda)$ is known and $a(\lambda)$ and $a_p(\lambda)$ were measured.

[11] The high $a_p(440)$ values (Table 1) result primarily from the presence of non-photosynthetic carotenoids, typical of algae in oligotrophic surface waters, and, to a lesser extent, from non-algal particles. Such a pigmentation slightly decreases the ratio

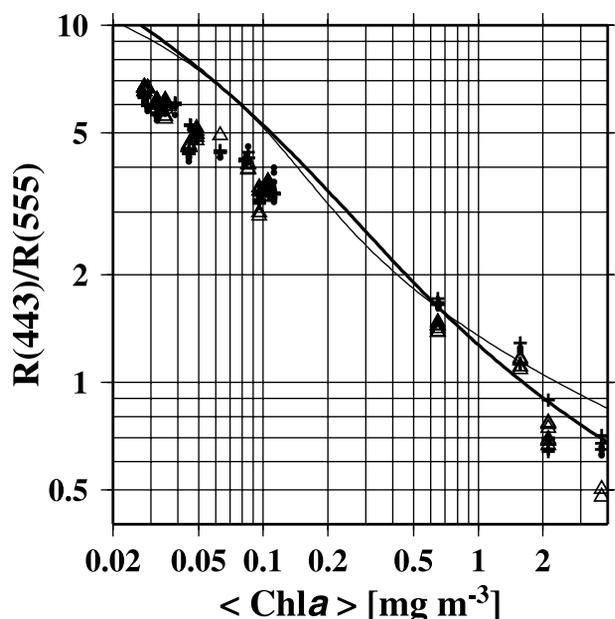


Figure 2. Relationship between surface $\langle \text{Chla} \rangle$ and the blue-to-green reflectance ratio derived from in situ data (determined just below the surface). The $\langle \text{Chla} \rangle$ values below 0.15 mg m^{-3} are from the Mediterranean, and values $>0.6 \text{ mg m}^{-3}$ are from the upwelling area off Morocco. The blue-to-green reflectance ratios were derived from spectral irradiance or radiance measurements performed by a LI-1800 LICOR (Δ), aSatlantic LoCNES (\blacktriangle) and aSatlantic SeaFALLS (+). The field data are compared to an empirical model [O'Reilly *et al.*, 1998] (algorithm OC4v4, thin line) and to a semi-analytical model [Morel and Maritorea, 2001] (thick line).

$a(555)/a(440)$. In open-ocean Case-1 waters, a_{OS} is generally believed to result from the presence of colored dissolved organic matter (CDOM). However, the PROSOPE $a_{OS}(440)$ values are inappropriately high when compared to modeled $a_{CDOM}(440)$ values for standard oceanic waters. Moreover, high CDOM content is unlikely for two reasons: (i) CDOM is a by-product of biological activity, which is rather low in the Mediterranean; and (ii) CDOM is exposed to intense photo-bleaching [Vodacek *et al.*, 1997], favored by the summer vertical stratification combined with high surface irradiance. In addition, CDOM has no scattering capability able to account for the high $b_p(555)$ value as well as for the unexpectedly low $b_b(440)/b_b(555)$ ratio, also observed. The presence of bubbles could be put forward to account for the enhanced scattering coefficient [Zhang *et al.*, 1998]. It is unlikely, however, as the conditions during the cruise were exceptionally good in term of sea state and ambient wind.

[12] Given that algal, non-algal particles, CDOM and bubbles are not plausible causes for concomitant decreases in both $a(555)/a(440)$ and $b_b(440)/b_b(555)$, and for enhanced $b_p(555)$ values, “other substances” have to be found to explain the conspicuous green color shift. We suggest that submicron Saharan dust, probably smaller than $0.7 \mu\text{m}$ [D'Almeda, and Schütz, 1983; Gomes *et al.*, 1990], is responsible for this unexpected observation. This hypothesis is supported by several observations: (i) Surface waters were enriched in lithogenic silica (Figure 3), a desert dust tracer [Betzer *et al.*, 1998] (ii) The absorbing aerosol index derived from TOMS observation (<http://toms.gsfc.nasa.gov/aerosols/aerosols.html>) show massive dust events over the Mediterranean before our campaign. They started in May (17–18), intensified in the first half of June. Then, between August 18 and September 19, 1999, eight Saharan dust events, leading to a total deposition of about 1 g m^{-2} , were recorded at a monitoring station near the DYF site (Guieu, pers. comm.). (iii) The sinking velocity of such minute desert dust particles is negligible, so they accumulate in the upper mixed layer (about 20 m thick in the present case, Figure 3), as long as deep convective processes do not occur.

[13] A red-rain event of 0.9 g m^{-2} was sampled on July 23, 2000, in Saint-Jean Cap Ferrat (52 km from the DYF site). The absorption spectrum of this rainwater was typical of clay particles, with a blue-to-green absorption ratio of about 2, while the scattering coefficient was essentially wavelength independent. We calculated that the increases in $a(440)$ and $b_p(555)$ that this “red rain” would have generated in a 20 m water column are 0.005 m^{-1} and 0.015 m^{-1} , respectively. Therefore, the conclusion is that 2 to 3 dust events of about 1 g m^{-2} are sufficient to explain the changes in the optical properties recorded here in the Mediterranean Sea

(Table 1). By comparison, the average annual fluxes recorded in the areas of DYF and MIO sites are 12 (range 4–25) and 21 (range 6–46) g m^{-2} , respectively [Guerzoni *et al.*, 1997].

[14] At the upwelling site, the dust was very likely present; nevertheless, its effect on water optical properties is masked by high $\langle \text{Chla} \rangle$, so that the color of these rich waters remains essentially unaffected (Figure 2).

4. Biogeochemical Implications

[15] A prerequisite for assessing the role of the ocean in the carbon cycle is to accurately estimate $\langle \text{Chla} \rangle$ fields. Indeed, carbon fixation by a water column is proportional to its integrated $\langle \text{Chla} \rangle$ content, which varies approximately as the square root of surface $\langle \text{Chla} \rangle$ [Antoine and Morel, 1996]. In other words, an overestimation by a factor of ~ 2 of surface $\langle \text{Chla} \rangle$ (as it is the case for Mediterranean waters, Figure 2), converts into a $\sim 40\%$ overestimation of carbon fixation. Applying generic algorithms to remotely-sensed B/G for dust-contaminated surface waters would result in an overestimation of $\langle \text{Chla} \rangle$ and thus of carbon fixation.

Table 1. Optical Properties, Measured in Two Locations of the Mediterranean Sea, Compared to Properties Modeled for Standard Oceanic Waters (see Figure 1 for station location)

		MIO	DYF
$\langle \text{Chla} \rangle$ (mg m^{-3})	in situ measured	0.035	0.109
	SeaWiFS ^a	0.106	0.223
R440/R550	measured	5.9	3.4
	modeled ^b	9.1	5.1
a(555)/a(440)	measured ^c	3.3	2
	modeled ^d	4.1	2.6
$b_b(440)/b_b(555)$	derived ^e	1.8	1.7
	modeled ^f	2.4	2.1
$b_p(555)$ (m^{-1})	measured ^g	0.067	0.102
	modeled ^h	0.028	0.077
a(440)– $a_w(440)$ (m^{-1})	measured ^c	0.013	0.031
	modeled ^d	0.009	0.019
$a_p(440)$ (m^{-1})	measured ⁱ	0.008	0.017
	modeled ^j	0.006	0.013
$a_{\text{OS}}(440)$ (m^{-1})	derived ^k	0.005	0.014
$a_{\text{CDOM}}(440)$ (m^{-1})	modeled ^l	0.003	0.005
$a_{\text{rr}}(440)$ (m^{-1})	measured ^m	0.005	0.005
$b_{\text{OS}}(440)$ (m^{-1})	derived ⁿ	0.039	0.025
$b_{\text{rr}}(440)$ (m^{-1})	measured ^m	0.015	0.015

^a $\langle \text{Chla} \rangle$ retrieved from values averaged over 15 km \times 15 km around the station and for September 1999.

^b see Morel and Maritorena [2001].

^c $a(\lambda)$ is derived from the measurement of the diffuse attenuation coefficient $K_d(\lambda)$ according to $a(\lambda) \approx K_d(\lambda) \mu_d(\lambda)$, where μ_d , the average cosine for downwelling irradiance, is computed through the radiative transfer equation for a sun zenith angle equal to 30° ($\mu_d = 0.800$ and 0.797 for MIO and DYF conditions, respectively).

^d $a(\lambda)$ is derived as above, but from modeled $K_d(\lambda)$ [Morel and Maritorena, 2001].

^e measured R440/R555 divided by measured a(555)/a(440).

^f modeled [Morel and Maritorena, 2001].

^g $b_p(555)$, the particle scattering coefficient, is estimated as $c(555) - a(555) - b_w(555)$, where $c(555)$ is the attenuation coefficient at 555 nm; vertical profiles of $c(555)$ were acquired using a Wet Labs AC9 and averaged over the upper 20 m.

^h modeled according to Loisel and Morel [1998].

ⁱ $a_p(440)$ was measured as described by Claustre *et al.* [2000] after water filtration onto a GF/F filter (nominal porosity of 0.7 μm).

^j see Bricaud *et al.* [1998].

^k $a_{\text{OS}}(440)$, the absorption by other substances, was computed using equation (1) and corresponds to absorption by substances (dissolved and/or particulate) $< 0.7 \mu\text{m}$.

^l $a_{\text{CDOM}}(440)$ modeled according to Morel and Maritorena [2001].

^m Subscript rr stands for red rain. The reported values corresponds to the effect of 1 g m^{-2} flux in a 20 m thick water column.

ⁿ $b_{\text{OS}}(555)$ is the difference between measured and modeled $b_p(555)$.

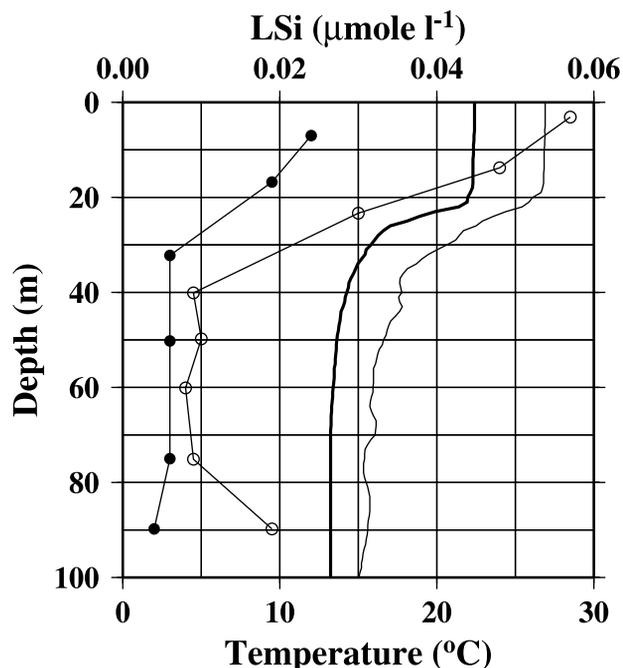


Figure 3. Vertical profiles of lithogenic silica in Mediterranean waters in September 1999. Profiles in the western (DYF, ●) and eastern (MIO, ○) basins are displayed together with corresponding temperature profiles (DYF: thick line; MIO, thin line). Lithogenic silica was measured according to Brzezinski and Nelson [1989] after concentrating particles on a 0.6 μm polycarbonate filter. Water samples were taken at the MIO and DYF stations on 24 and 30 September 1999, respectively.

[16] Improving the estimation of carbon fixation by marine biota at global scale would require that oceanic areas potentially contaminated by desert dust have been identified. Those areas have to be sought in oligotrophic areas (i.e. $\langle \text{Chla} \rangle$ is $\leq 0.1 \text{ mg m}^{-3}$) to the extent that only optical properties of such clear waters are sensitive to dust presence. Indeed, assuming a Chla -specific absorption coefficient at 440 nm of $0.10 \text{ m}^2 \text{ mg Chla}^{-1}$ [Bricaud *et al.*, 1998], the a(440) increase (see above) resulting from a $\sim 1 \text{ g m}^{-2}$ dust flux is equivalent to $0.05 \text{ mg Chla m}^{-3}$, which is very significant for oligotrophic waters. The sub-tropical gyres [about 40% of the world ocean] meet the criterion of oligotrophy. As the gyres of the southern hemisphere receive low dust fluxes [Duce and Tindale, 1991], their optical properties should be not affected by dust presence. In contrast, the north Pacific and north Atlantic gyres experience large dust deposition from the Asian (Gobi) and Saharan deserts [Young *et al.*, 1991; Prospero and Ness, 1986], respectively. Therefore, the optical properties of these gyres are expected of being, temporarily or permanently, affected by dust presence.

5. Concluding Remarks

[17] It has been shown that the presence of non-phytoplankton constituents — namely of dust — in open ocean waters with low $\langle \text{Chla} \rangle$ can depress the in situ B/G compared to its expected value. Moreover, the remotely-sensed B/G can be even more lowered because the atmospheric correction of the blue bands is less accurate when absorbing aerosols are present in the atmosphere [Moulin *et al.*, 2001], which leads to an undervaluation of the actual B/G. This appears to be the case in oligotrophic Mediterranean waters where the $\langle \text{Chla} \rangle$ retrieved from SeaWiFS (Figure 1) are distinctly higher than the sea truth data (Table 1). These observations suggest that regional algorithms are needed and that

the dependence of $\langle \text{Chla} \rangle$ retrieval on the proximity of desert dust sources must be systematically investigated. Given the large spatial extension of sub-tropical gyres, a proper estimation of their contribution to oceanic carbon fixation requires very accurate estimate of their surface $\langle \text{Chla} \rangle$. A careful re-examination of their optical properties is, therefore, a prerequisite to address (and quantify) potential dust-induced bias in $\langle \text{Chla} \rangle$ retrieval.

[18] **Acknowledgments.** The pigment analyses could not have been accomplished without the unselfish contributions of J.-C. Marty and J. Ras. B. Gentili is thanked for drafting the figures. We also thank the DYFAMED atmospheric time-series service of Cap Ferrat which gave us the opportunity for sampling a "red rain" event. Fruitful discussions with H. Loisel and suggestions by L. Legendre and C. Moulin were greatly appreciated. This is a contribution of the PROSOPE group (PROOF-JGOFS-France). Information and data concerning the PROSOPE cruise can be found at : <http://www.obs-vlfr.fr/jgofs/html/prosope/home.htm>

References

- Antoine, D., and A. Morel, Oceanic primary production. 2. Estimation at global scale from satellite (coastal zone color scanner) chlorophyll, *Global Biogeochem. Cycles*, 10, 57–69, 1996.
- Betzer, P. R., et al., Long-range transport of giant mineral aerosol particles, *Nature*, 336, 131–134, 1998.
- Brzezinski, M. A., and D. M. Nelson, Seasonal changes in the silicon cycle within a Gulf Stream warm-core ring, *Deep-Sea Res.*, 36, 1009–1030, 1989.
- Bricaud, A., A. Morel, M. Babin, K. Allali, and H. Claustre, Variations of light absorption by suspended particles with the chlorophyll a concentration in oceanic (Case 1) waters: Analysis and implications for bio-optical models., *J. Geophys. Res.*, 103, 31,033–31,044, 1998.
- Claustre, H., F. Fell, K. Oubelkheir, L. Prieur, A. Sciandra, B. Gentili, and M. Babin, Continuous monitoring of surface optical properties across a geostrophic front: Biogeochemical inferences, *Limnol. Oceanogr.*, 45, 309–321, 2000.
- D'Almeda, G. A., and L. Schütz, Number, mass and volume distribution of mineral aerosol and soils of the Sahara, *J. Clim. Appl. Meteorol.*, 22, 233–243, 1983.
- Duce, R. A., and N. W. Tindale, Atmospheric transport of iron and its deposition in the ocean, *Limnol. Oceanogr.*, 36, 1715–1726, 1991.
- Gitelson, A., N. Karnieli, Y. Goldman, Z. Jacobi, and M. Mayo, Chlorophyll estimation in the Southeastern Mediterranean using CZCS images: Adaptation of an algorithm and its validation, *J. Mar. Sys.*, 9, 283–290, 1996.
- Gomes, L., G. Bergametti, G. Coudé-Gausse, and P. Rognon, Submicron desert dusts: A sandblasting process, *J. Geophys. Res.*, 95, 13,927–13,935, 1990.
- Guerzoni, S., E. Molinaroli, and R. Chester, Saharan dust inputs to the western Mediterranean Sea: Depositional and sedimentological implications, *Deep-Sea Res. Part II*, 44, 631–654, 1997.
- Hooker, S. B., H. Claustre, J. Ras, L. Van Heukelem, J. F. Berthon, C. Targa, D. Van der Linde, R. Barlow, and H. Sessions, The first SeaWiFS HPLC analysis round-robin experiment (SeaHARRE-1), in *NASA Tech. Memo. 2000–206892*, edited by S. B. Hooker and E. R. Firestone, Vol. 14, NASA Goddard Space Flight Center, Greenbelt, Maryland, 2001.
- Legrand, J. P., G. Cautenet, and J. C. Buriez, Thermal impact of Saharan dust over land. Part II : Application to satellite IR remote sensing, *J. Appl. Meteorol.*, 31, 181, 1992.
- Levin, Z., and E. Ganor, The effect of desert particles on cloud and rain formation in the Eastern Mediterranean, in *The impact of Desert dust across the Mediterranean*, edited by S. Guerzoni, R. Chester, Kluwer Academic Publisher, pp. 77–86, 1996.
- Loisel, H., and A. Morel, Light scattering and chlorophyll concentration in case 1 waters: A reexamination, *Limnol. Oceanogr.*, 43, 847, 1998.
- Loÿe-Pilot, M. D., J. M. Martin, and J. Morelli, Influence of Saharan dust on the rain acidity and atmospheric input to the Mediterranean, *Nature*, 321, 427–428, 1986.
- Morel, A., and S. Maritorena, Bio-optical properties of oceanic waters: A reappraisal, *J. Geophys. Res.*, 106, 7163–7180, 2001.
- Moulin, C., H. R. Gordon, R. M. Chomko, V. F. Banzon, and R. H. Evans, Atmospheric correction of ocean color imagery through thick layers of Saharan dust, *Geophys. Res. Lett.*, 28, 5–8, 2001.
- O'Reilly, J. E., S. Maritorena, B. G. Mitchell, D. A. Siegel, K. L. Carder, S. A. Garver, M. Kahru, and C. McClain, Ocean color chlorophyll algorithms for SeaWiFS, *J. Geophys. Res.*, 103, 24,937–24,953, 1998.
- Prospero, J. M., and R. T. Nees, Impact of the North african drought and El Nino on mineral dust in the Barbados trade winds, *Nature*, 320, 735–738, 1986.
- Vidussi, F., H. Claustre, J. Bustillos-Guzmán, C. Cailliau, and J. C. Marty, Rapid HPLC method for determination of phytoplankton chemotaxonomic pigments: Separation of chlorophyll a from divinyl-chlorophyll a and zeaxanthin from lutein, *J. Plankton Res.*, 18, 2377–2382, 1996.
- Vodacek, A., N. V. Blough, M. D. DeGrandpre, E. T. Peltzer, and R. K. Nelson, Seasonal variations of CDOM and DOC in the Middle Atlantic Bight: Terrestrial inputs and photooxidation, *Limnol. Oceanogr.*, 42, 674–686, 1997.
- Young, R. W., K. L. Carder, P. R. Betzer, D. K. Costello, R. A. Duce, G. R. Dutilio, N. W. Tindale, E. A. Laws, M. Uematsu, J. T. Merrill, and R. A. Feely, Atmospheric iron inputs and primary productivity: Phytoplankton responses in the North Pacific, *Global Biogeochem. Cycles*, 5, 119–134, 1991.
- Zhang, X., M. Lewis, and B. Johnson, Influence of bubbles on scattering of light in the ocean, *Appl. Optics*, 37, 6525–6536, 1998.
- H. Claustre, A. Morel, M. Babin, D. Antoine, K. Oubelkheir, and A. Bricaud, Observatoire Océanologique, Laboratoire d'Océanographie de Villefranche, CNRS-INSU, and UPMC, B.P. 08, Villefranche-sur-mer, 06238 France. (claustre@obs-vlfr.fr; Morel@obs-vlfr.fr; babin@obs-vlfr.fr; antoine@obs-vlfr.fr; kadija@obs-vlfr.fr; bricaud@obs-vlfr.fr)
- S. B. Hooker, NASA Goddard Space Flight Center, Greenbelt, MD, USA. (stan@ardbeg.gsfc.nasa.gov)
- K. Leblanc and B. Quéguiner, Centre Océanologique de Marseille, Laboratoire d'Océanographie et de Biogéochimie, Campus de Luminy, Case 901, Marseille, F-13288, France. (karine.leblanc@com.univ-mrs.fr; bernard.queguiner@com.univ-mrs.fr)
- S. Maritorena, Institute for computational Earth System Science, University of California at Santa Barbara, 6841 Ellison Hall, Santa Barbara, CA 93106-3060, USA. (stephane@icess.ucsb.edu)

RESUME

Le cycle biogéochimique du silicium en milieu marin a été étudié dans divers systèmes océaniques et côtiers, oligotrophes à mésotrophes, en Méditerranée (campagnes SOFi, ALMOFRONT II, PROSOPE), en Atlantique Nord-Est (campagne POMME), et dans la zone HNLCLSi (High Nutrient Low Chlorophyll Low Silicate) du secteur Indien de l'Océan Austral (campagne ANTARES 4).

Ce travail a mis en évidence le rôle de la disponibilité en Si dissous sur la distribution des diatomées à l'échelle de la Méditerranée Occidentale, où les stocks d'acide silicique peuvent s'avérer déficitaires par rapport aux stocks de nitrates et de phosphates. Par ailleurs, les concentrations en Si(OH)_4 peuvent atteindre régulièrement des valeurs proches ou inférieures à la limite de détection, que ce soit en milieu côtier (Golfe du Lion) ou en milieu océanique ouvert (mer d'Alboran, bassin Algérien), allant à l'encontre de l'assertion couramment admise que les concentrations en Si(OH)_4 ne sont jamais inférieures à $1 \mu\text{M}$ en Méditerranée.

Les cinétiques d'absorption du Si réalisées au cours des campagnes POMME et SOFi ont mis en évidence des processus de limitation des taux d'absorption à des concentrations non nulles (de l'ordre de $1 \mu\text{M}$) en acide silicique. Les constantes de demi-saturation (K_s) mesurées semblent varier fortement en fonction de la structure spécifique de l'assemblage de diatomées en présence. Des expériences d'enrichissement réalisées au cours des campagnes POMME et ANTARES 4 ont également mis en évidence des processus de co-limitation Si/Fe et Si/N susceptibles de limiter la floraison printanière des diatomées en Atlantique Nord-Est et dans la zone HNLCLSi de l'Océan Austral.

Si la disponibilité en Si dissous ne semble pas contrôler directement le niveau de la production primaire, son rôle apparaît cependant essentiel en tant que facteur de contrôle de la structure spécifique de l'assemblage phytoplanctonique, en permettant la dominance ou non des diatomées, principal groupe responsable de l'exportation rapide de matière vers le fond.

Les résultats acquis au cours des différentes campagnes illustrent l'importance potentielle des processus de dissolution de la silice biogénique dans la couche euphotique lorsque les concentrations en acide silicique sont faibles, notamment au moment de la floraison printanière, en permettant un réapprovisionnement de la couche de surface et un fonctionnement des diatomées en mode de production régénérée sur le Si.

Par ailleurs les bilans de production et d'exportation de Si réalisés dans chaque zone ont permis de replacer les sites étudiés dans le contexte des grands systèmes océaniques. Le site SOFi présente un bilan annuel de production de Si extrêmement faible par rapport aux zones côtières précédemment décrites, notamment en raison des conditions oligotrophes induites par le courant Nord-Méditerranéen, mais se révèle être un site d'exportation privilégié de Si, avec une moyenne annuelle d'exportation équivalente à 64 % de la production de Si dans la couche euphotique. Le bilan de production le plus élevé est observé dans l'Atlantique Nord en période printanière, en revanche cette zone est caractérisée par de faibles flux d'exportation de Si (de l'ordre de 3-4 %). Les processus de découplage Si/C au sein des différents compartiments (production, stocks, exportation) montrent de la même façon des différences importantes selon les systèmes étudiés.

ABSTRACT

The silicon biogeochemical cycle was studied in diverse coastal and oceanic systems, oligotroph to mesotroph, in the Mediterranean Sea (SOFi, ALMOFRONT II and PROSOPE campaigns), in the North East Atlantic (POMME campaign) and in the HNLCLS_i area of the Indian sector of the Southern Ocean (ANTARES 4 campaign).

This work has evidenced the role of the availability of dissolved Si upon diatom distribution in the western Mediterranean, where silicic acid stocks can be inferior to nitrate stocks. Silicic acid concentrations can be very low and close to the detection limit in coastal systems (Gulf of Lions) as well as in open systems (Alboran Sea, Algerian Basin), contradicting the current assumption that dissolved silicon is never found below 1 μM in the Mediterranean.

Si uptake kinetics carried out during the POMME and SOFi campaigns highlighted Si limitation at relatively high concentrations ($\geq 1 \mu\text{M}$). The half-saturation constants for Si uptake varied strongly depending on the specific structure of the diatom assemblage. Nutrient enrichment experiments performed during the POMME and ANTARES 4 campaigns have showned Si/Fe and Si/N co-limitation processes liable to limit the diatom spring bloom in the North East Atlantic and in the Southern Ocean HNLCLS_i area.

If dissolved Si availability does not seem to directly control primary production, its role appears crucial in structuring the specific composition of the phytoplankton assemblage, by favouring or not the dominance of diatoms, one of the main group responsible for rapid C export to depth.

Results obtained throughout the different campaigns illustrated the potential importance of Si dissolution in the euphotic layer, when silicic acid concentrations are low. This process may be of particular importance during the spring bloom, by allowing a replenishment of the depleted surface layer and inducing a production regime based on regenerated Si.

Finally, production and exportation budgets established for each system studied allowed the comparison with the functioning of other oceanic systems. The SOFi study site exhibited an extremely low annual production budget as compared to other coastal systems, which was the result of the oligotrophic conditions induced by the Northern Mediterranean Current. Paradoxically, this site appeared to be a privileged area of Si sedimentation, with 64 % of the produced biogenic silica exported out of the euphotic layer. The highest production rates were on the other hand measured during the spring bloom in the North Atlantic, where very low exportation rates were recorded (3-4 %). The decoupling between Si production and exportation thus indicates distinct processes controlling the siliceous biomass in the different system studied. Furthermore, the Si/C decoupling in each compartment (production, stock, exportation) also exhibited significant differences.