



HAL
open science

Dynamiques saisonnière et pluriannuelle du système des carbonates dans les eaux de surface en mer Méditerranée

Cathy Wimart-Rousseau

► **To cite this version:**

Cathy Wimart-Rousseau. Dynamiques saisonnière et pluriannuelle du système des carbonates dans les eaux de surface en mer Méditerranée. Sciences de l'environnement. Aix-Marseille Université, 2021. Français. NNT: . tel-03523187

HAL Id: tel-03523187

<https://hal.science/tel-03523187>

Submitted on 12 Jan 2022

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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

THÈSE DE DOCTORAT

Soutenue à Aix-Marseille Université

le 14 décembre 2021 par

Cathy WIMART-ROUSSEAU

Dynamiques saisonnière et pluriannuelle du système des carbonates dans les
eaux de surface en mer Méditerranée

Discipline

Sciences de l'Environnement

Spécialité

Océanographie

École doctorale

École Doctorale des Sciences de l'Environnement
(ED 251)

Laboratoire

Institut Méditerranéen d'Océanologie
(MIO) - Marseille

Composition du jury

Pr. Ferial LOUANCHI ENSSMAL (Alger)	Rapporteuse
M. Gilles REVERDIN LOCEAN (Paris)	Rapporteur
Mme. Marta ÁLVAREZ IEO (A Coruña)	Examinatrice
Pr. Melika BAKLOUTI MIO (Marseille)	Examinatrice
M. Patrick RAIMBAULT MIO (Marseille)	Directeur de thèse
M. Thibaut WAGENER MIO (Marseille)	Co-Directeur de thèse
M. Dominique LEFÈVRE MIO (Marseille)	Invité

Affidavit

Je soussignée, Cathy Wimart-Rousseau, déclare par la présente que le travail présenté dans ce manuscrit est mon propre travail, réalisé sous la direction scientifique de Patrick Raimbault, Thibaut Wagener et Dominique Lefèvre, dans le respect des principes d'honnêteté, d'intégrité et de responsabilité inhérents à la mission de recherche. Les travaux de recherche et la rédaction de ce manuscrit ont été réalisés dans le respect à la fois de la charte nationale de déontologie des métiers de la recherche et de la charte d'Aix-Marseille Université relative à la lutte contre le plagiat.

Ce travail n'a pas été précédemment soumis en France ou à l'étranger dans une version identique ou similaire à un organisme examinateur.

Fait à Marseille le 4 octobre 2021,



Ce travail est mis à disposition selon les termes de la [Licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de Modification 4.0 International](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

Ce travail a été réalisé dans le cadre des projets :

Pelagic Ecosystem Response to dense water formation in the Levant Experiment (PERLE), du programme MERMeX MISTRALS

Mediterranean Ocean Observing System for the Environment (MOOSE)

Et des Services Nationaux d'Observation (SNO) :

Service d'Observation en Milieu LITtoral (SOMLIT)

Labex Objectif Terre - Bassin MEDiterranéen (OT-MED) / Aix-Marseille Carbon (AMC pilot study)

Résumé

La mer Méditerranée, qui présente un temps de renouvellement de ses eaux rapide, subit de nombreuses perturbations en réponse au changement climatique actuel induit par les activités anthropiques. En conséquence, la baisse du pH des eaux, l'augmentation de la température et la modification des échanges air-mer de CO_2 y sont observables. Dans ce contexte, l'étude du système des carbonates océanique et de sa variabilité à court et long termes dans ce bassin est essentielle pour estimer l'impact des changements actuels et à venir sur le cycle du carbone océanique. Ces travaux de thèse, réalisés dans le cadre du projet PERLE et des Services Nationaux d'Observation MOOSE et SOMLIT, visent à décrire la variabilité du système des carbonates océanique dans les eaux de surface de trois régions distinctes du bassin méditerranéen. Avec l'utilisation complémentaire d'outils d'acquisition de données à haute résolution (flotteurs Argo, planeurs sous-marins, lignes de mouillage instrumentées), ces travaux ont contribué à mieux comprendre et quantifier les processus responsables de la variabilité à court (saison) et long (pluriannuelle) termes.

Bien que les processus thermiques et les variations des concentrations en carbone inorganique total (C_T) soient généralement admis comme étant les facteurs régissant la variabilité saisonnière, ces travaux ont mis en lumière l'impact des variations de l'alcalinité totale (A_T) sur les changements saisonniers de la $p\text{CO}_2$ océanique en Méditerranée orientale. Ainsi, le rapport des variations annuelles de l' A_T par rapport au C_T estimé dans le sous-bassin oriental montre l'intérêt de cette métrique pour estimer la sensibilité du système aux changements de l' A_T , et souligne la singularité de ce sous-bassin par rapport aux autres régions océaniques, y compris la Méditerranée occidentale. En milieu côtier, les événements d'intrusion d'eaux douces et les panaches de CO_2 émis par les agglomérations urbaines ont été mis en évidence comme des contributeurs notables de la variabilité saisonnière. Les épisodes venteux et le temps de renouvellement des eaux impactent également ces environnements dynamiques.

L'évolution à long terme des paramètres du système des carbonates en Méditerranée est contrôlée au premier ordre par l'augmentation de la concentration en CO_2 atmosphérique. Des processus distincts entre les sous-bassins orientaux et occidentaux peuvent moduler ces tendances. Dans le Nord-Ouest du Levantin, une augmentation du contenu en A_T semble affecter l'évolution à long terme des propriétés du système des carbonates au cours des 20 dernières années. L'influence de l'alcalinité sur les capacités tampons des eaux océaniques a été soulignée dans ces travaux. En mer Ligure, ces travaux soulèvent l'hypothèse que les tendances à long terme dans cette région peuvent être attribuées à la dynamique hydrologique particulière. La présence du Courant Nord, qui module les processus biologique, physique, et chimique, semble impacter les tendances observées au site ANTARES.

Ainsi, ces travaux de thèse soulignent les différences de dynamique des paramètres du système des carbonates à travers le bassin méditerranéen aux échelles saisonnière et pluriannuelle. La compréhension de ces résultats majeurs sur la chimie des carbonates océanique nécessite des études de processus basées sur la mise en place de stratégies d'échantillonnage adaptées à ces objectifs. Ceci soulève l'intérêt de cette zone d'étude pour la compréhension plus globale du cycle du carbone océanique.

Mots-clés : mer Méditerranée, biogéochimie, système des carbonates océanique, échanges air-mer de CO_2 , séries-temporelles.

Abstract

The Mediterranean Sea, which has a rapid water masses' renewal time, undergoes numerous upheavals in response to the current climate change induced by anthropic activities. As a consequence, the oceanic pH decrease, the temperature increase, and the modification of air-sea CO₂ exchanges are already visible. In this context, the study of the oceanic carbonate system and its short- and long-term variability in this basin is essential to estimate the impact of current and future changes on the oceanic carbon cycle. This thesis, carried out in the framework of the PERLE project and the National Observation Services MOOSE and SOMLIT, aims to describe the variability of the oceanic carbonate system in the surface waters of three distinct regions of the Mediterranean basin. With the complementary use of high-resolution data acquisition tools (Argo floats, underwater gliders, instrumented mooring lines), this work has contributed to better understand and quantify the processes responsible for the short (seasonal) and long (multiannual) term variability.

Although thermal processes and variations in total inorganic carbon (C_T) concentrations are generally accepted as the factors governing seasonal variability, this work has highlighted the impact of total alkalinity (A_T) variations on seasonal oceanic $p\text{CO}_2$ changes in the Eastern Mediterranean Sea. Thus, the estimated ratio of annual variations in A_T to C_T in the Eastern sub-basin shows the interest of this metric to estimate the sensitivity of the system to changes in A_T , and highlights the uniqueness of this sub-basin compared to other oceanic regions, including the Western Mediterranean Sea. In the coastal environment, freshwater intrusion events and CO₂ plumes emitted by urban areas have been identified as significant contributors to seasonal variability. Windy events and water renewal time also impact these dynamic environments.

The long-term evolution of the mediterranean carbonate system parameters is firstly controlled by increasing atmospheric CO₂ concentration. Distinct processes between the Eastern and Western sub-basins may modulate these trends. In the North Western Levantine basin, an increase in the A_T content seems to affect the long-term evolution of carbonate system properties over the past 20 years. The influence of alkalinity on the buffering capacities of oceanic waters has been highlighted in this work. In the Ligurian Sea, this work raises the hypothesis that the long-term trends in this region can be attributed to the peculiar hydrological dynamic. The presence of the Northern Current, which modulates biological, physical, and chemical processes, seems to impact the trends observed at the ANTARES site.

Thus, this work highlights the important differences in the dynamics of carbonate system parameters across the Mediterranean basin on seasonal and multi-year scales. Understanding these major findings on oceanic carbonate chemistry requires process studies based on the implementation of sampling strategies adapted to these objectives. This raises the interest of this study area for a more global understanding of the oceanic carbon cycle.

Keywords : Mediterranean Sea, biogeochemistry, oceanic carbonate system, air-sea CO₂ exchanges, time-series.

Remerciements

Cette thèse n'aurait pu voir le jour et aboutir sans de nombreuses personnes qui ont contribué, en m'aidant et en m'épaulant, de près ou de loin, à la réalisation de celle-ci. Je voudrais ici leur exprimer mes très sincères et vifs remerciements.

En premier lieu, je tiens à exprimer toute ma gratitude et mes sincères remerciements à mes directeurs de thèse, Patrick Raimbault, Thibaut Wagener et Dominique Lefèvre, sans qui ce travail n'aurait été possible. Je les remercie pour toutes les qualités humaines et scientifiques dont ils ont fait preuve à mon égard. Ils m'ont donné les clés et ont su me guider pour débiter au mieux mes premiers travaux de recherche. Je les remercie pour leur aide, leur implication, leur disponibilité et la confiance (et bien d'autres qualités encore) qu'ils m'ont témoignées durant ces trois années de travail. Apprendre à leurs côtés est une chance dont je suis pleinement consciente ; tout comme de la reconnaissance que je leur dois.

Également, je tiens à remercier l'ensemble des personnes, marins et scientifiques, qui ont contribué à l'obtention des données utilisées dans ces travaux de thèse.

Je remercie Richard Sempéré, directeur du MIO, de m'avoir permis d'effectuer mon doctorat au sein du laboratoire Mediterranean Institute of Oceanography.

J'exprime ma vive gratitude à Ferial Louanchi et Gilles Reverdin qui ont accepté d'évaluer mes travaux de recherche. Je remercie également les membres du jury, Marta Álvarez et Melika Baklouti, pour l'honneur qu'elles me font de prendre part à cette soutenance. Votre implication dans l'aboutissement de ces travaux m'honore.

Table des matières

Résumé	6
Abstract	7
Table des figures	13
Liste des tableaux	15
1 Introduction	17
1.1 Le changement global	18
1.2 Le cycle global du carbone	20
1.3 La mer Méditerranée	24
1.3.1 L'hydrodynamique méditerranéenne	24
1.3.2 La mer Méditerranée face au changement global	28
1.3.3 Observations en mer Méditerranée	30
1.4 Problématiques de travail	34
Bibliographie	38
2 Le carbone inorganique dans l'océan	45
2.1 Définition du système des carbonates océanique	46
2.1.1 Équilibres chimiques	46
2.1.2 Variables opérationnelles	47
2.1.3 Résolution du système des carbonates	51
2.1.4 Dynamique du système des carbonates océanique	52
2.2 Singularités du système des carbonates en mer Méditerranée	57
Bibliographie	60
3 Variations saisonnière et interannuelle du CO₂ en Méditerranée orientale : une étude spécifique dans le bassin Levantin Nord-Ouest	63
3.1 Avant-propos	64

3.2	<i>Seasonal and Interannual Variability of the CO₂ System in the Eastern Mediterranean Sea : A Case Study in the North Western Levantine Basin</i>	65
3.2.1	Résumé en français	65
3.2.2	Article	66
3.2.3	Informations supplémentaires	94
3.3	Conclusions et perspectives	98
	Bibliographie	101
4	Estimations des variations saisonnière et interannuelle du système des carbonates d’après deux séries temporelles acquises en Méditerranée Nord occidentale	109
4.1	Avant-propos	110
4.2	<i>Assessing seasonal and interannual changes in carbonate chemistry across two time-series sites in the North Western Mediterranean Sea</i>	111
4.2.1	Résumé en français	111
4.2.2	Article	112
4.2.3	Informations supplémentaires	135
4.3	Conclusions et perspectives	138
	Bibliographie	140
5	Variabilité temporelle du système des carbonates et des échanges air-mer de CO₂ au niveau d’un site côtier méditerranéen anthropisé	149
5.1	Avant-propos	150
5.2	<i>Temporal variability of the carbonate system and air-sea CO₂ exchanges in a Mediterranean human-impacted coastal site</i>	151
5.2.1	Résumé en français	151
5.2.2	Article	152
5.2.3	Informations supplémentaires	177
5.3	Conclusions et perspectives	179
	Bibliographie	180
6	Conclusions et perspectives	187
6.1	Principaux résultats	188
6.2	Synthèse	190
6.3	Perspectives	193
	Bibliographie	197
	ANNEXES	205
	ANNEXE A : Travaux réalisés durant la thèse	206
	ANNEXE B : Méthodes de traitement des données	209
	Liste des acronymes	214

Table des figures

1.1 Moyennes mensuelles en CO ₂ atmosphérique à Mauna Loa, Hawaï. Source : TANS [2020]	19
1.2 Schéma simplifié du cycle global du carbone. Source : GIEC [2013]	21
1.3 Les pompes à carbone océanique. Source : GIEC [2007]	23
1.4 Circulation générale de la mer Méditerranée. Source : TAUPIER-LETAGE [2020]	25
1.5 Tendances décennales en pH _T ²⁵ et C _{ANT} des eaux mesurées au détroit de Gibraltar. Source : FLECHA et al. [2019]	29
1.6 Carte des données du système des carbonates recueillies en mer Méditerranée	31
1.7 Représentation schématique des facteurs de contrôle de la variabilité saisonnière en mer Méditerranée	35
2.1 Proportions relatives des espèces carbonatées. Source : ZEEBE et WOLF-GLADROW [2001]	48
2.2 Effets de divers processus sur A _T et C _T en système fermé. Source : ZEEBE et WOLF-GLADROW [2001]	53
3.1 Carte de la région échantillonnée durant les campagnes PERLE	68
3.2 (A) Profils verticaux des données d'A _T , C _T et pH _T ²⁵ mesurées lors des campagnes PERLE. (B) Diagrammes Θ - S _A observés lors des trois campagnes PERLE	77
3.3 Profils verticaux des données de pH _T ²⁵ , température, salinité, fluorescence et AOU mesurées lors des campagnes PERLE	79
3.4 Relation A _T - salinité observée durant les campagnes PERLE0 et PERLE2	80
3.5 A _T et C _T normalisés vis-à-vis de la salinité durant les 3 campagnes PERLE	84
3.6 A _T et C _T mesurés dans la couche de mélange lors des 3 campagnes PERLE	86
3.7 Relation A _T - température dans les eaux de sub-surface du bassin Levantin Nord-Ouest	87
3.8 Tendances à long terme en C _T (et C _T normalisé à une salinité constante), A _T (et A _T normalisé à une salinité constante) et pH _T ²⁵ dans les eaux de sub-surface du bassin Levantin Nord-Ouest	89
4.1 Carte du bassin méditerranéen Nord-Ouest où les sites ANTARES et DY-FAMED sont mensuellement échantillonnés	115

4.2 Variations temporelles de la profondeur de mélange, de la température, de la salinité, du C_T et de l' A_T aux sites ANTARES et DYFAMED entre 2010 et 2019	121
4.3 Climatologie du Courant Nord aux sites ANTARES et DYFAMED et positionnement des échantillonnages vis-à-vis de celui-ci	122
4.4 Contributions relatives des processus thermique et non-thermique aux variations de la $p\text{CO}_2$ dans la couche de mélange aux sites DYFAMED et ANTARES	125
4.5 Relations entre A_T et C_T normalisés à une salinité constante, NO_3^- et C_T normalisés à une salinité constante, NO_3^- normalisé à une salinité constante et la température, et C_T normalisé à une salinité constante et la température dans la couche de mélange aux sites ANTARES et DYFAMED	128
4.6 Tendances temporelles du C_T , de la $p\text{CO}_2^{IS}$ et du pH_T^{IS} mesurées entre janvier 2010 et décembre 2019 aux sites ANTARES et DYFAMED	129
4.7 Variations du $\Delta p\text{CO}_2$ aux sites ANTARES et DYFAMED entre janvier 2010 et décembre 2019	133
5.1 Carte de la Méditerranée Nord occidentale et des stations fixes permettant son étude	155
5.2 Séries temporelles pour la température, la salinité et la couche de mélange en baie de Marseille entre 2016 et 2018	162
5.3 Séries temporelles pour les paramètres du système des carbonates (A_T , C_T , pH_T^{is} et $p\text{CO}_2^{SW}$) en baie de Marseille entre 2016 et 2018	163
5.4 Variations des flux air-mer de CO_2 en baie de Marseille entre 2016 et 2018	166
5.5 Relation A_T - salinité en baie de Marseille	170
5.6 (A) Séries temporelles pour la $p\text{CO}_2$, la $p\text{CO}_2^N$ et la $p\text{CO}_2^{TD}$ dans les eaux de surface de la baie de Marseille. (B) Contributions relatives des processus thermique et non-thermique aux variations de la $p\text{CO}_2$ dans les eaux de surface en baie de Marseille	172
5.7 Variations de la production nette de l'écosystème en fonction des flux air-mer de CO_2 en baie de Marseille	174
6.1 Représentation schématique des facteurs de contrôle de la variabilité saisonnière au niveau de trois sites d'étude en mer Méditerranée	191
6.2 Schéma spatio-temporel des processus physique, chimique et biologique impactant la variabilité temporelle du système des carbonates, et les outils d'acquisition des données associés permettant d'étudier les systèmes océaniques	195

Liste des tableaux

2.1 Valeurs moyennes des paramètres du système des carbonates océanique dans différentes régions océaniques	58
3.1 Informations générales et paramètres acquis lors des campagnes PERLE . .	71
3.2 Rapports $\Delta A_T/\Delta C_T$ mesurés en mer Méditerranée et dans plusieurs zones océaniques	82
3.3 Projections des changements futurs des paramètres du système des carbonates dans le Levantin Nord-Ouest en réponse à différents forçages	90
3.4 Valeurs des facteurs tampons dans le bassin Levantin Nord-Ouest lors des campagnes PERLE	92
4.1 Valeurs moyennes, minimales et maximales des paramètres acquis aux sites ANTARES et DYFAMED entre 2010 et 2019	124
4.2 Variabilité de la $p\text{CO}_2^{IS}$ liée aux processus thermique et non-thermique . .	126
4.3 Changements en C_T mesurés et attendus aux sites ANTARES et DYFAMED selon différents scénarios	130
5.1 Valeurs moyennes, minimales et maximales des paramètres acquis au point SOLEMIO entre 2016 et 2018	164
5.2 Valeurs moyennes en A_T and C_T en Méditerranée Nord occidentale d'après plusieurs jeux de données	167
5.3 Salinités, taux de décharge du Rhône, directions et vitesses du vent et taux de précipitation enregistrés lors des événements d'intrusion d'eaux dessalées	169

Introduction

Sommaire

1.1	Le changement global	18
1.2	Le cycle global du carbone	20
1.3	La mer Méditerranée	24
1.3.1	L'hydrodynamique méditerranéenne	24
1.3.2	La mer Méditerranée face au changement global	28
1.3.3	Observations en mer Méditerranée	30
1.4	Problématiques de travail	34
	Bibliographie	38

Les activités anthropiques¹ sont responsables d'une augmentation des gaz à effet de serre [GIEC, 2021], et notamment du CO₂, qui s'accumulent dans l'atmosphère. Une part de ce CO₂ est transféré vers l'océan. Les travaux de thèse présentés ici s'inscrivent dans ce contexte général et s'intéressent plus particulièrement aux variations temporelles du système des carbonates océanique et aux échanges à l'interface atmosphère-océan en mer Méditerranée.

Ce chapitre introductif vise à décrire le contexte scientifique de cette étude en présentant successivement les notions de changement global et de cycle du carbone. Le contexte particulier du bassin méditerranéen sera ensuite décrit avant de poser la problématique, les objectifs, et le plan suivi dans ce travail de thèse.

1.1 Le changement global

Depuis 1958, les concentrations en CO₂ atmosphérique sont mesurées avec précision à l'observatoire de Mauna Loa, à Hawaï (Figure 1.1 ; TANS [2020]). Cette série historique a permis de mettre en évidence, outre la saisonnalité de la concentration en CO₂ atmosphérique, l'augmentation continue de sa teneur. En effet, tandis que la teneur moyenne globale en CO₂ atmosphérique était de ~ 280 ppm en 1750 (estimée à partir de l'air extrait de carottes de glace prélevées Law Dome, Antarctique ; ETHERIDGE et al. [1996]), cette concentration n'a eu de cesse d'augmenter et a atteint la valeur moyenne globale de ~ 410 ppm pour l'année 2019 [<https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html>] ; franchissant le seuil des 400 ppm jusqu'alors jamais atteint au cours des 2,1 dernières millions d'années [HÖNISCH et al., 2009]. Parallèlement, une augmentation de la température terrestre moyenne de 0,6 °C a été enregistrée entre 1951 et 2010 [GIEC, 2021]. L'analyse de bulles d'air emprisonnées dans des carottes de glace prélevées à Vostok (Antarctique) a permis de reconstruire les concentrations en CO₂ atmosphérique au cours des 800 000 dernières années et a révélé une fluctuation naturelle du CO₂ atmosphérique lors des successions glaciaires et inter-glaciaires avec des valeurs oscillant entre ~ 180 ppm et 300 ppm [PETIT et al., 1999]. LORIUS et al. [1990] ont présenté des résultats indiquant une étroite corrélation entre les fluctuations de température et les variations de la teneur atmosphérique en CO₂ et CH₄. Mais, alors que par le passé les plus fortes variations de CO₂ enregistrées (~ 100 ppm) s'effectuaient sur plusieurs milliers d'années, la forte augmentation de CO₂ atmosphérique actuelle se réalise sur quelques décennies. Entre 1750 et 2019, il est estimé que les émissions de CO₂ anthropique dans l'atmosphère étaient de 685 ± 75 Pg C (1 Pg C = 10^{15} g C) et ce en raison notamment de l'utilisation

1. Le terme d'Anthropocène [CRUTZEN et STOERMER, 2000] est parfois utilisé pour définir cette nouvelle ère géologique introduite depuis que les effets des activités humaines ont eu un impact global et notable à l'échelle de la planète.

des combustibles fossiles (charbon, gaz, pétrole) et de la production de ciment, et du changement d'utilisation des sols (déforestation, reboisement), qui ont contribué à fournir 445 ± 20 Pg C et 240 ± 70 Pg C, respectivement [GIEC, 2021].

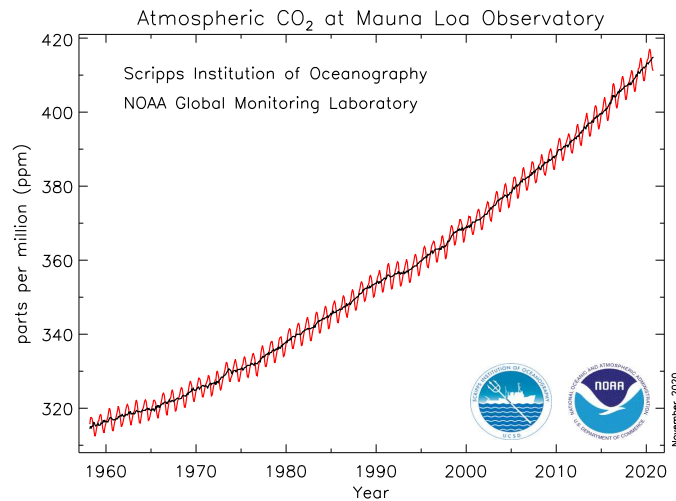


FIGURE 1.1 – Moyennes mensuelles en CO_2 atmosphérique à Mauna Loa, Hawaï. Source : TANS [2020].

Le CO_2 atmosphérique est un gaz dit "à effet de serre". Comme la vapeur d'eau (H_2O), le méthane (CH_4) et les oxydes nitreux (N_2O), il a la propriété d'absorber une partie des radiations émises par la surface terrestre dans le domaine infrarouge ; emprisonnant ainsi dans l'atmosphère une partie de la chaleur terrestre. Ce phénomène naturel permet la régulation de la température à la surface de la Terre. Mais, la teneur en CO_2 atmosphérique étant en augmentation, tout comme celle du méthane et des oxydes nitreux [GIEC, 2021], cela induit un dérèglement de l'effet de serre naturel et conduit à un réchauffement global à la surface de la Terre. Selon le Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat [GIEC, 2021], si les tendances actuelles perdurent, un réchauffement de la planète pouvant atteindre $5,7$ °C d'ici à 2100 par rapport aux années 1850-1900 pourrait avoir lieu.

Outre le réchauffement global de l'atmosphère et des océans, ce changement climatique affecte de nombreux processus à la surface du globe et induit, entre autres : une perturbation du cycle global de l'eau, une fonte des glaces, une augmentation du niveau de la mer, une modification des propriétés thermiques saisonnières, une augmentation de la salinité océanique, une intensification de la stratification de la colonne d'eau océanique et une occurrence plus marquée des événements climatiques extrêmes.

À ces conséquences directes du changement global sur les facteurs environnementaux s'ajoutent des impacts indirects : modification des habitats naturels des espèces, migrations des organismes, augmentation des zones à minimum d'oxygène (OMZ - *Oxygen*

Minimum Zone) voire anoxiques (*'Dead zones'*), etc. Enfin, la pénétration du CO₂ anthropique dans l'océan induit de nombreux changements dans la chimie des carbonates océanique (décrite en détail dans le chapitre 2) ce qui représente une menace conséquente pour les organismes calcifiants planctoniques et benthiques (voir Encadré 2.1). Communément appelé "acidification océanique" (OA - "*Ocean Acidification*") [DONEY et al., 2009], la baisse de pH induite par la pénétration de carbone anthropique² a d'ores et déjà été observée avec une diminution globale du pH océanique de surface de 0,1 par rapport à l'ère pré-industrielle. D'ici la fin du siècle, selon le scénario d'émission du GIEC envisagé, le pH océanique pourrait encore diminuer de 0,3-0,4 [BOPP et al., 2013].

Actuellement, les teneurs en CO₂ atmosphérique ne cessent de croître. Exception faite d'une prise de conscience majeure et mondiale amenant à la réduction voire à l'arrêt de l'utilisation des énergies fossiles, cette augmentation perdurera [GIEC, 2021]. En raison du lien étroit entre les divers réservoirs impliqués dans le cycle global du carbone, et notamment entre les compartiments océanique et atmosphérique, l'accumulation de CO₂ anthropique dans l'atmosphère impacte le cycle global du carbone, les flux entre les réservoirs naturels et, indéniablement, les capacités de stockage de ces derniers. De surcroît, l'absence de connaissances actuelles sur les rétroactions possibles (positives ou négatives) de notre environnement suite aux modifications anthropiques qu'il subit laisse de nombreuses incertitudes pour les prévisions climatiques à long terme.

1.2 Le cycle global du carbone

Le cycle global du carbone peut être schématisé par de nombreux réservoirs de stockage reliés entre-eux par des flux d'échange (Figure 1.2). Des mécanismes de contrôle régulent ces flux et stabilisent le cycle du carbone. Aussi, les flux échangés entre les trois principaux réservoirs superficiels que sont l'atmosphère, la biosphère terrestre et les sols, et l'océan avec les sédiments, peuvent être considérés, avant toute perturbation anthropique, comme équilibrés du fait de l'état relativement stationnaire des concentrations en CO₂ atmosphérique. Mais, comme l'indiquent les flèches rouges sur la Figure 1.2, les forçages anthropiques induisent un déséquilibre de ces flux. La compréhension du cycle global du carbone et la quantification des flux de carbone entre ces différents réservoirs requiert d'appréhender les différentes échelles de temps associées à ces flux.

À des échelles de temps longues (échelle de temps supérieure à 10 000 ans), dans les roches et sédiments, du carbone est stocké sous forme de carbone organique fossile ou de roche carbonatée. Ce carbone, piégé, présente des échanges très faibles et lents avec les autres réservoirs. Ce stockage géologique du carbone à long terme n'est que peu

2. Le carbone anthropique, noté C_{ANT} , réfère à la fraction de carbone inorganique océanique issue du carbone injecté dans l'atmosphère par les activités humaines depuis la révolution industrielle.

impacté par les modifications anthropiques des concentrations en CO_2 atmosphérique. En revanche, les flux de carbone présentés sur la Figure 1.2 mettent en lumière les événements d'échange rapides (de l'ordre de l'année au millier d'années), et donc impactés par les modifications anthropiques dans l'atmosphère, se produisant entre les différents réservoirs.

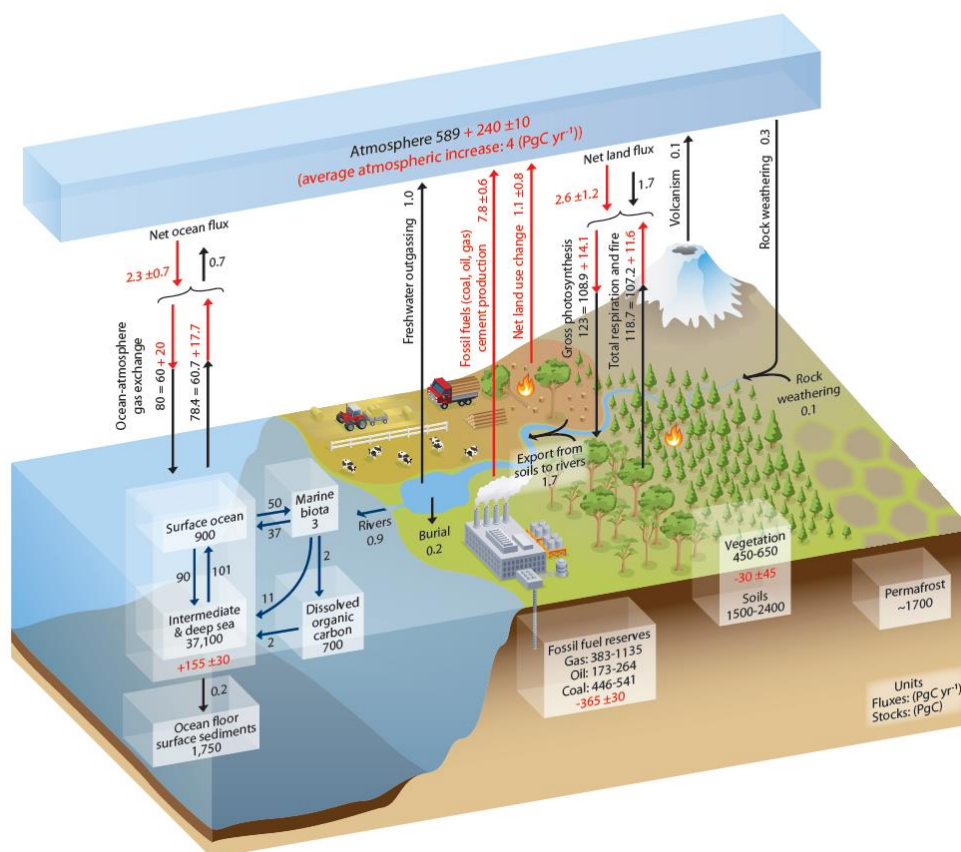


FIGURE 1.2 – Schéma simplifié du cycle global du carbone. Les chiffres représentent les stocks de carbone en Pg C et les flux annuels d'échange de carbone en Pg C an⁻¹ (1 Pg C = 10¹⁵ g C). Les nombres et les flèches noirs indiquent les stocks de carbone et les flux d'échange estimés pour la période antérieure à l'ère industrielle. Les flèches et les nombres rouges indiquent les flux « anthropiques » annuels en moyenne sur la période 2000-2009. Source : GIEC [2013].

Parmi les trois réservoirs superficiels considérés, l'atmosphère représente le plus petit de ceux-ci avec un stockage de carbone de ~ 830 Pg C (ce dernier ayant augmenté de près de 40 % depuis le début de l'ère industrielle). La biosphère terrestre et les sols (composés par la végétation, la matière organique séquestrée dans les sols et la litière, et le permafrost) stockent entre 4 000 et 5 500 Pg C. L'océan contient, quant à lui, la plus grande quantité de carbone avec $\sim 40\,000$ Pg C de carbone qui sont stockés en majorité dans le milieu océanique intermédiaire et profond. Le contenu de ce réservoir est plus de 65 et 8 fois supérieur à ceux des réservoirs atmosphérique et terrestre, respectivement.

Avec l'atmosphère, l'océan échange environ 80 Pg de carbone par an (Figure 1.2). Via ces échanges, l'océan contribue à atténuer le réchauffement en diminuant le taux de CO₂ émis dans l'atmosphère [GIEC, 2013]. Entre 1750 et 2011, il a été estimé que sur les 555 Pg de carbone anthropique émis vers l'atmosphère, 240 ± 10 Pg C, 160 ± 90 Pg C et 155 ± 30 Pg C avaient été stockés dans l'atmosphère, la biosphère terrestre et l'océan, respectivement [GIEC, 2013]. Également, il a été estimé que pour un flux de $8,9 \pm 1,3$ Pg C a⁻¹ de CO₂ anthropique émis dans l'atmosphère, l'océan global aurait absorbé $2,3 \pm 0,7$ Pg C a⁻¹, soit environ 25 % des émissions globales pour la période 1750-2011 (Figure 1.2; GIEC [2013]).

Ainsi, l'océan joue un rôle clé dans la régulation du CO₂ atmosphérique à l'échelle globale à travers un mécanisme d'absorption de CO₂ atmosphérique à l'interface air-mer, et le transfert du CO₂ absorbé dans les profondeurs océaniques. Ce mécanisme est schématiquement décrit comme la « pompe océanique de carbone ». Cette pompe décrit les processus physique et biologique qui permettent d'établir, de manière concomitante, un gradient vertical de carbone [SARMIENTO et GRUBER, 2006; VOLK et HOFFERT, 1985]. Comme illustré en Figure 1.3, on distingue la pompe de solubilité de la pompe biologique.

La pompe de solubilité

La pompe physico-chimique, ou pompe de solubilité, décrit les processus inhérents à la solubilité et à la circulation océanique qui permettent l'établissement d'un gradient vertical de carbone inorganique dans l'océan.

La circulation thermohaline grande échelle est régie par la plongée, aux hautes latitudes, d'eaux froides et denses vers l'océan profond. La solubilité des gaz dans l'eau augmentant inversement avec la température, les eaux froides de surface aux hautes latitudes permettent de dissoudre plus de CO₂. La plongée (ou subduction) des eaux froides, denses et capables de dissoudre de plus grandes quantités de CO₂ dans certaines zones océaniques, tel que l'Atlantique Nord par exemple, va permettre de transporter et transférer vers les couches plus profondes de l'océan de grandes quantités de carbone atmosphérique. Ces zones constituent donc des puits de CO₂ pour l'atmosphère. Inversement, aux latitudes tropicales et équatoriales ou au niveau des zones d'upwelling (basses latitudes), les remontées (ou obductions) d'eaux sursaturées en CO₂ à la surface provoquent un dégagement de CO₂ vers l'atmosphère.

La pompe physique de solubilité expliquerait 90 % du transfert de carbone hors de la couche de mélange [LEVY et al., 2013]. Toutefois, le réchauffement des eaux de surface tend à réduire la solubilité du CO₂ et à augmenter la stratification. Ces processus ont pour conséquence une réduction du transfert de CO₂ vers l'océan profond [LE QUÉRÉ et al., 2010]. D'autre part, les transferts air-mer étant liés aux différences de pression

partielle de CO_2 , l'augmentation de la teneur en CO_2 atmosphérique (liée à l'activité anthropique) pourrait conduire à un renforcement du puits de carbone dans les zones puits de CO_2 , et inversement à une atténuation de la libération du CO_2 dans les zones sources.

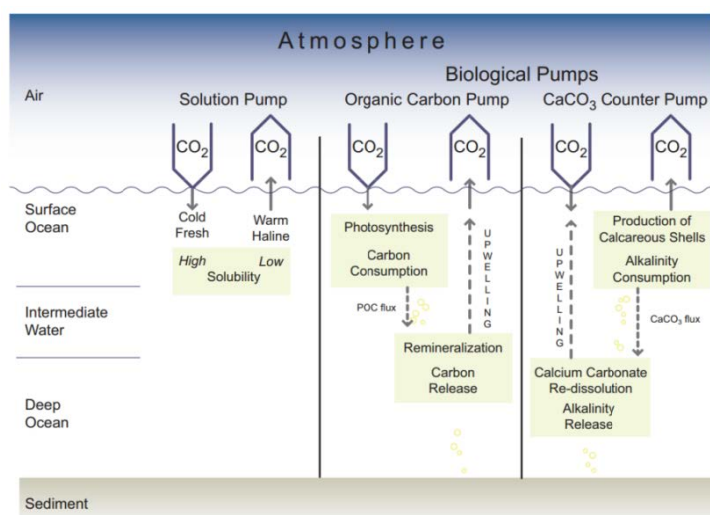


FIGURE 1.3 – Trois principales pompes océaniques régissent la régulation des changements naturels du CO_2 atmosphérique par l'océan : la pompe de solubilité, la pompe biologique et la « contre-pompe » CaCO_3 . Source : GIEC [2007].

La pompe biologique

La pompe biologique de carbone réfère aux processus de transfert de carbone, de la surface vers le fond, par le biais de la production primaire.

La photosynthèse du phytoplancton s'effectue dans l'océan de surface et transforme le carbone inorganique dissous en carbone organique particulaire et dissous. Ce processus dépend de facteurs tels que la disponibilité en lumière, la température, la profondeur de la couche mélangée, la disponibilité en ressource nutritive mais aussi la pression induite par les organismes environnants et la composition de la communauté. Une partie de la matière organique formée est exportée de la couche euphotique³ vers le fond où elle est reminéralisée en carbone inorganique dissous par des organismes hétérotrophes : c'est la "*soft-tissue pump*" [BISHOP, 1989]. Une partie de la matière organique produite en surface est transférée vers l'océan profond sous forme de carbone organique dissous et particulaire (tel que les pelotes fécales, les détritiques planctoniques ou les cellules planctoniques) ce qui permet de transférer une partie du carbone inorganique de la surface vers le fond (Figure

3. La couche euphotique est définie comme la zone de surface des océans où la lumière pénètre, permettant ainsi aux processus photosynthétiques d'avoir lieu.

1.3). Ainsi, l'efficacité de la pompe biologique de carbone est relative à la fraction de production primaire exportée depuis la zone euphotique vers l'océan profond. Dans un océan où la pompe biologique ne fonctionnerait plus, aussi appelé théorie du "*Strangelove Ocean*" [e.g. HSÜ et MCKENZIE, 1985], la concentration atmosphérique en CO_2 tendrait à augmenter de près de 200 ppm [BOYD et HURD, 2009].

Outre les organismes photosynthétiques, des organismes phytoplanctonique et zooplanctonique développent dans l'océan de surface des coquilles et squelettes (aussi appelés "tests") calcaires formés de carbonate de calcium (CaCO_3 ; voir Encadré 2.1). La sécrétion de carbonate de calcium consomme des ions bicarbonates HCO_3^- . Pour chaque molécule de CaCO_3 précipitée, deux ions bicarbonates sont consommés et une molécule de CO_2 est produite. Ainsi, la formation de CaCO_3 va induire une baisse du carbone inorganique total dissous dans le milieu (voir section 2.1.4) et être source de CO_2 . Ce processus de formation va donc agir contre la pompe de carbone organique précédemment exposée. Pour cette raison, ce mécanisme est appelé "contre-pompe des carbonates" (Figure 1.3).

L'importance de la pompe biologique est moindre que celle de la pompe physique de solubilité : seuls 0,2 Pg C de carbone sont exportés annuellement de la surface vers les fonds marins par ces deux processus biologiques. Toutefois, dans les sédiments, ce carbone sera stocké durant plusieurs millénaires [GIEC, 2007].

1.3 La mer Méditerranée

1.3.1 L'hydrodynamique méditerranéenne

La mer Méditerranée est une mer marginale, semi fermée, qui représente 0,8 % de la surface océanique globale. Elle est connectée à l'océan Atlantique par le détroit de Gibraltar large de 14 km. La perte d'eau qu'elle subit via l'évaporation excède les apports dûs aux précipitations et aux fleuves [e.g. BERGAMASCO et MALANOTTE-RIZZOLI, 2010]. En conséquence, la mer Méditerranée présente un bilan hydrique négatif se traduisant par une perte annuelle de 0,5 à 1 mètre d'eau sur l'ensemble du bassin méditerranéen [BÉTHOUX, 1979]. Cette perte est compensée, au niveau du détroit de Gibraltar, par l'entrée d'eaux atlantiques en surface. Les eaux méditerranéennes, plus salées se rejettent en profondeur (MOW - *Mediterranean Outflow Waters*) dans l'océan Atlantique. Ce type de circulation, composée d'une veine superficielle plus fraîche en provenance de l'océan et d'un export d'eaux plus denses en profondeur, est qualifiée d'anti-estuarienne [STRATFORD et al., 2000].

La mer Méditerranée est découpée en deux sous-bassins, le bassin oriental et le bassin occidental, connectés entre-eux par le détroit de Sicile. De plus, la mer Méditerranée dispose d'une circulation thermohaline [BERGAMASCO et MALANOTTE-RIZZOLI, 2010] influencée par les vents [PINARDI et NAVARRA, 1993], les apports en eaux atlantiques

[MILLOT, 1999] et en provenance des rivières [STRUGLIA et al., 2004], ainsi que par l'orographie et la bathymétrie du bassin [e.g. TESTOR et al., 2005]. La circulation générale de la mer Méditerranée peut-être schématisée en considérant trois types de masses d'eau : les eaux de surface d'origine atlantique, les eaux intermédiaires formées dans le bassin oriental et les eaux profondes formées dans les deux sous-bassins (Figure 1.4).

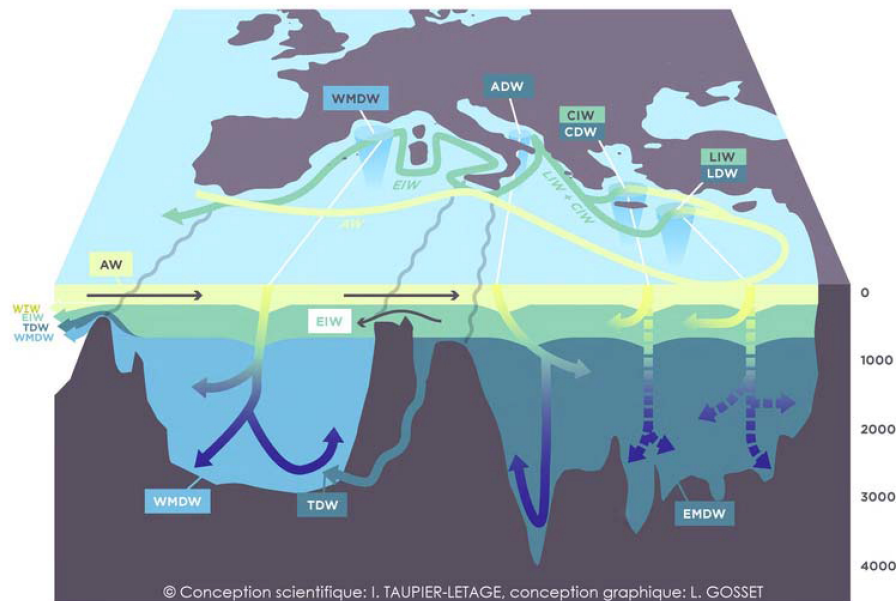


FIGURE 1.4 – Schéma de la circulation thermohaline en mer Méditerranée. La flèche verte représente la circulation des eaux atlantiques de surface. L'eau de surface d'origine atlantique et se propageant dans l'entièreté du bassin méditerranéen est représentée par la flèche jaune (AW - *Atlantic Waters*). La ligne verte représente la propagation des eaux intermédiaires formées dans le bassin oriental (LIW - *Levantine Intermediate Waters*). Les flèches bleues correspondent aux eaux de fond, résultantes de la convection, que sont les eaux de fonds orientales (EMDW - *Eastern Mediterranean Deep Waters*), occidentales (WMDW - *Western Mediterranean Deep Waters*) et Tyrrhéniennes (TDW - *Tyrrheniennan Deep Waters*). Les eaux de fonds en pointillées dans le bassin oriental sont plus épisodiques. Les cônes bleus présents dans les zones de formation d'eau de fond indiquent une perte de chaleur due au refroidissement hivernal et/ou au vent. Source : TAUPIER-LETAGE [2020].

En surface, les eaux atlantiques (AW - *Atlantic Waters*), peu salées ($S \simeq 36$), entrent par le détroit de Gibraltar et se propagent dans l'entièreté du bassin en suivant un circuit cyclonique. Lors de ce trajet, les propriétés des AW évoluent pour former des MAW (*Modified Atlantic Waters*). À l'exception de certaines zones, les MAW forment une couche de l'ordre de 100 à 200 mètres d'épaisseur et sont caractérisées par des salinités croissantes d'ouest en est en raison de l'évaporation et du mélange. Ainsi, les valeurs de salinité passent $\simeq 36$ à Gibraltar à $\simeq 38$ dans le Nord-Ouest du bassin méditerranéen [MILLOT, 1999]. À leur arrivée dans le sous-bassin oriental, les MAW présentent de fortes valeurs de salinité ($S \simeq 39$) en raison de la forte évaporation et des faibles apports d'eau

douce par les précipitations ou les fleuves.

Diverses hypothèses ont été présentées pour expliquer la formation des eaux intermédiaires [e.g. LACOMBE et TCHERNIA, 1960; NIELSEN, 1912; OVCHINNIKOV, 1984; WÜST, 1961]. Toutefois, il est généralement admis qu'en raison des régimes tourbillonnaires et des vents froids hivernaux, les MAW, hydrologiquement pré-conditionnées⁴, vont se densifier et plonger en profondeur dans le bassin Levantin, au niveau du gyre de Rhodes, pour former les eaux levantines intermédiaires (LIW - *Levantine Intermediate Waters*). D'autres sites de formation peuvent contribuer à la formation d'eaux intermédiaires dans le bassin oriental telles que les CIW (*Cretan Intermediate Waters*) en mer de Crète [VELAORAS et al., 2019]. À l'échelle du bassin, les eaux intermédiaires sont généralement décrites sous la dénomination « LIW ». Observables dans une grande partie de la Méditerranée à des profondeurs variant entre 200 à 400 mètres d'après un maximum de salinité, les LIW sont subductées à un taux moyen annuel de 1,2 Sv (1 Sv = 10⁶ m³.s⁻¹) variant en fonction des forçages atmosphériques [LASCARATOS et NITTIS, 1998]. Ces eaux intermédiaires, formées dans le bassin oriental, sont capables de passer le seuil du détroit de Sicile pour se répandre horizontalement dans le sous-bassin occidental. Le temps de renouvellement des LIW est d'environ 10 à 20 ans [STRATFORD et R. WILLIAMS, 1997]. De part ses caractéristiques hydrologiques, la LIW va jouer un rôle majeur dans la formation des eaux de fond orientale et occidentale, notamment en "pré-conditionnant" les processus de formation [ROBINSON et al., 2001].

Enfin, on distingue deux types de masses d'eaux profondes : les eaux orientales (EMDW - *Eastern Mediterranean Deep Waters*), et occidentales (WMDW - *Western Mediterranean Deep Waters*). Les zones de formation d'eaux profondes (DWF - *Dense Water Formation site*) sont liées à l'existence de gyres cycloniques. Au niveau de celles-ci, les eaux intermédiaires, plus denses, remontent en surface [GASCARD, 1978]. En hiver, les forçages représentés par les faibles températures et les régimes de vents (ex. les vents Mistral, Tramontane, Bora, Meltem, etc.) froids et secs engendrent une perte de chaleur et un gain de sel des eaux de surface qui deviennent ainsi plus denses et cassent la stabilité de la colonne d'eau, permettant aux processus de convection profonde de se produire [MERTENS et SCHOTT, 1998]. Ainsi, dans le sous-bassin occidental, une partie de la LIW est advectée vers le nord du sous-bassin Algéro-Provençal et participe, avec plus ou moins d'intensité, à la formation de l'eau profonde Ouest-méditerranéenne au niveau des DWF (*i.e.* le Golfe du Lion, le sous-bassin Liguro-Provençal, et le sous-bassin Catalan). Dans le sous-bassin occidental, la convection hivernale peut atteindre, quelques fois, l'intégralité de la colonne d'eau, soit 2000 m de profondeur [LASCARATOS et al., 1999]. En Méditerranée orientale, les sous-bassins Adriatique et Egée représentent les zones de formation d'eau de fond où se forment respectivement les AdDW (*Adriatic Deep*

4. L'augmentation du contenu halin des eaux lors de leur transit vers le sous-bassin oriental permet leur pré-conditionnement.

Waters) et les AeDW (*Aegean Deep Waters*).

La contribution de ces deux zones de formation aux EMDW n'est pas égale. Classiquement, le sous-bassin Adriatique est considéré comme la zone de formation des EMDW [WÜST, 1961]. Mais, durant les années 1980-1990, le sous-bassin Egée, jusqu'alors considéré comme un contributeur mineur dans la formation des EMDW, est devenu un site majeur de DWF. Ce changement brusque dans les zones de formation d'eau profonde en mer Méditerranée a été nommé "*Eastern Mediterranean Transient*" (EMT). ROETHER et al. [1996] estiment qu'environ 20 % des eaux de fond orientales ont été remplacées durant l'EMT. En conséquence, les EMDW sont devenues plus chaudes et salées ($T \simeq 13,88$ °C et $S \simeq 38,8$; KLEIN et al. [1999] et ROETHER et al. [1996]) qu'auparavant ($T \simeq 13,38$ °C et $S \simeq 38,66$; SCHLITZER et al. [1991]). Cet apport d'eau de fond dense dans le bassin oriental a conduit à un soulèvement des eaux profondes et a ainsi influencé la circulation à une profondeur intermédiaire [KLEIN et al., 1999]. De part la connexion entre les deux sous-bassins méditerranéens, les modifications des propriétés des eaux de fond ont été ultérieurement observées dans le sous-bassin occidental et sont décrites sous le terme "*Western Mediterranean Transient*" (WMT; SCHROEDER et al. [2016] et ZUNINO et al. [2012]).

En raison de la présence de ces différentes cellules de circulation thermohaline, la mer Méditerranée présente un temps de renouvellement des eaux rapide en comparaison à l'océan global [LACOMBE et TCHERNIA, 1972]. Pour l'entièreté du bassin, le temps de résidence des eaux est estimé à ~ 150 ans [SCHNEIDER et al., 2010]; bien que des disparités existent entre les deux bassins en raison de l'isolation bathymétrique. En effet, le temps de renouvellement des eaux profondes a été estimé entre 20 et 40 ans dans le bassin occidental [STRATFORD et al., 1998], et entre 70 et 120 ans dans le bassin oriental [ROETHER et al., 1996; STRATFORD et al., 1998]. La réponse aux variations climatiques du bassin méditerranéen, induites par les forçages atmosphériques lorsque les masses d'eaux sont en contact avec l'atmosphère, est plus rapide en raison du temps de renouvellement des eaux. Ainsi, l'entièreté des masses d'eaux méditerranéennes a déjà été exposée à du CO₂ anthropique présent dans l'atmosphère [TOURATIER et GOYET, 2011].

Enfin, la Méditerranée est caractérisée par une circulation multi-échelles allant de l'échelle du bassin (circulation thermohaline) jusqu'aux structures de méso-échelle (gyres et tourbillons) [e.g. SAMMARI et al., 1995]. L'analyse de données issues de la modélisation à haute résolution spatiale semble indiquer que la dynamique de méso-échelle peut jouer un rôle important sur les flux biogéochimiques du bassin méditerranéen [e.g. HERRMANN et al., 2008]. Ces structures de méso-échelle peuvent modifier les flux biogéochimiques dans les écosystèmes en modulant les contenus en salinité, la température, la disponibilité en nutriments, et la biomasse [e.g. LÉVY et al., 2018; LIU et LEVINE, 2016]. En Méditerranée Nord occidentale, par exemple, les instabilités frontales liées au Courant Nord sont associées à des signaux de chlorophylle *a* importants [NIEWIADOMSKA et al.,

2008]. Dans le sous-bassin Algérien, les tourbillons de méso-échelle cycloniques présentent des taux de production primaire élevés [MORÁN et al., 2001].

1.3.2 La mer Méditerranée face au changement global

La mer Méditerranée est un bassin enclavé, isolé des autres océans et soumis à une pression anthropique particulièrement marquée. La vingtaine de pays riverains de la mer Méditerranée regroupaient, en 2016, 502 millions d’habitants, soit près de 7 % de la population mondiale, dont la majorité réside sur les zones côtières⁵. Selon les projections, cette valeur pourrait atteindre jusqu’à 659 millions d’ici à 2050 [MEDECC, 2020]. Zone très touristique, la région méditerranéenne accueille, de surcroît, près de 100 millions de visiteurs chaque année. Cette pression démographique provoque une intensification des activités agricoles et industrielles. Ainsi, la construction de barrages sur le pourtour méditerranéen tels que les barrages d’Assouan ou de la mer Noire a eu pour effet de réduire les apports en eau douce, notamment dans le sous-bassin oriental. Véritable carrefour des routes maritimes, le bassin méditerranéen est largement emprunté pour le transport maritime avec 30 % du commerce maritime mondial qui transite sur cette mer qui ne représente que 0,8 % de la surface du globe. En outre, de nombreuses métropoles se développent et plus de 285 villes de plus de 100 000 habitants⁶ ont été recensées en région méditerranéenne. Une urbanisation croissante est attendue avec plus de la moitié des 46 000 km de côtes qui pourraient être bétonnés d’ici à 2025⁵. Les grandes agglomérations urbaines sont responsables d’une large part des émissions de CO₂ issues de l’utilisation des énergies fossiles [IEA, 2009 ; SETO et al., 2014] et peuvent émettre des panaches de CO₂ d’origine anthropique à des teneurs bien supérieures aux moyennes observées à l’échelle du globe [CHURKINA, 2016].

En plus de cette pression anthropique exacerbée en Méditerranée, le changement climatique global contraint les conditions climatiques méditerranéennes avec une importante variabilité régionale [MEDECC, 2020]. Au cours de ces dernières décennies, plusieurs tendances significatives ont été décelées :

(1) une baisse des taux de précipitation sur l’ensemble du bassin méditerranéen [DROBINSKI et al., 2018 ; NORRANT et DOUGUEDROIT, 2006] associée à une augmentation de la stratification et à une augmentation des températures, en surface comme en profondeur [BÉTHOUX et GENTILI, 1999 ; BÉTHOUX et al., 1999], au large comme en milieu côtier [NYKJAER, 2009 ; OZER et al., 2017 ; VARGAS-YÁÑEZ et al., 2008]. Une augmentation des températures de surface de 1 °C à 4 °C durant le 21^{ème} siècle est attendue [MEDECC, 2020] ;

(2) une augmentation des événements extrêmes de courte durée tels que des tempêtes, des vagues de chaleur ou des épisodes de pluie intenses [DARMARAKI et al., 2019 ; DURRIEU

5. Source : Agence des Villes et Territoires Méditerranéens durables (AViTeM).

6. Source : *Mediterranean Cities and Climate Change*.

DE MADRON et al., 2011];

(3) une réduction des apports en nutriments via les rivières due à l'augmentation des périodes de sécheresse, induisant une augmentation de l'oligotrophie du bassin [MOON et al., 2016; PAGÈS et al., 2020a,b];

(4) selon le scénario le plus pessimiste, une baisse du pH des eaux méditerranéennes pouvant atteindre 0,462 et 0,457 dans les sous-bassins Ouest et Est, respectivement, d'ici à 2100 [GOYET et al., 2016];

(5) une hausse du niveau moyen de la mer qui pourrait atteindre plus d'un mètre d'ici la fin du siècle [MEDECC, 2020];

(6) des modifications de toutes les masses d'eaux méditerranéennes, notamment les eaux intermédiaires et profondes [SCHROEDER et al., 2017, et les références de la section 1.3.1].

Au vu du renouvellement rapide des eaux méditerranéennes en comparaison avec l'océan global, les conséquences des modifications anthropiques sur l'évolution du système des carbonates méditerranéen sont d'ores et déjà perceptibles et quantifiables (Figure 1.5). En comparaison avec les autres zones océaniques, la mer Méditerranée accumule de plus grandes quantités de carbone anthropique [SCHNEIDER et al., 2010]. Dans l'ensemble des eaux du bassin méditerranéen, des concentrations de C_{ANT} variant entre 20,5 et 70 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$ ont été estimées [*e.g.* HASSOUN et al., 2015b; SCHNEIDER et al., 2010; TOURATIER et GOYET, 2011].

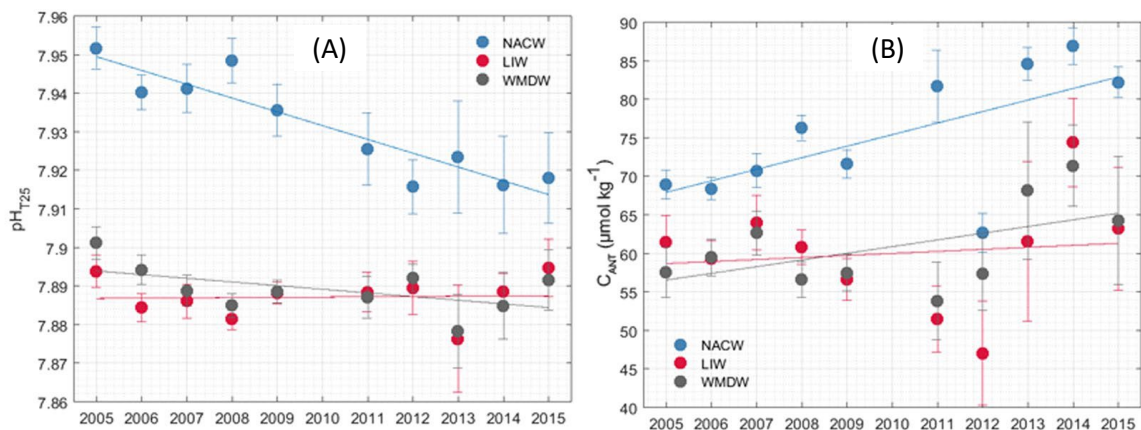


FIGURE 1.5 – Tendances décennales (2005-2015) en pH_T^{25} (Fig.1.5A) et C_{ANT} (Fig.1.5B) des eaux mesurées au détroit de Gibraltar. Une discrimination des eaux selon leurs profondeurs a été réalisée (eaux de surface en bleu, intermédiaires en rouge et profondes en gris). Source : FLECHA et al. [2019].

D'après des données acquises à haute fréquence dans le détroit de Gibraltar, l'impact des changements climatiques actuels a pu être illustré via des tendances temporelles significatives indiquant une baisse du pH des eaux méditerranéennes [*e.g.* FLECHA et al.,

2019]. D'autres études, basées sur des données acquises à plus basse fréquence en mer Méditerranée, confirment cette baisse notable de son pH, avec une acidification des eaux comprise entre 0,055 [HASSOUN et al., 2015b] et 0,156 unités de pH [TOURATIER et al., 2012] depuis l'ère pré-industrielle.

1.3.3 Observations en mer Méditerranée

Face aux pressions subies par la Méditerranée, l'analyse de l'évolution des propriétés du système des carbonates du bassin méditerranéen requiert des observations soutenues et pérennes. En raison de sa faible dimension, le bassin méditerranéen est resté négligé par les premiers grands programmes internationaux GEOSECS (années 70) et WOCE (années 90). Mais, depuis le début des années 2000, plusieurs campagnes océanographiques ont échantillonné l'entièreté du bassin méditerranéen : PROSOPE [BÉGOVIC, 2001] METEOR 51/2 [SCHNEIDER et al., 2007], TRANSMED [RIVARO et al., 2010], BOUM [TOURATIER et al., 2012], METEOR 84/3 [ÁLVAREZ et al., 2014], MedSeA [HASSOUN et al., 2015b] ou MSM72 [HAINBUCHER et al., 2019]. Ces campagnes, basées sur la collecte d'échantillons discrets le long de la colonne d'eau, ont permis d'avoir une estimation de la distribution globale du système des carbonates en Méditerranée. Également, le programme MED-SHIP a été mis en place afin de collecter, de manière répétée, des données dans l'entièreté du bassin méditerranéen [SCHROEDER et al., 2015]. En parallèle, des campagnes océanographiques sont aussi menées de manière plus localisée dans certains sous-bassin méditerranéens tel que dans le Golfe du Lion [AÏT-AMEUR, 2007] ou le sous-bassin Algérien [KERAGHEL et al., 2020] afin d'étudier les variations saisonnières et les changements pluriannuels dans ces zones spécifiques.

Afin de discriminer les changements naturels des modifications induites par l'impact anthropique, les variations des paramètres du système des carbonates doivent être suivies avec une résolution temporelle élevée. À la fin des années 80, la première série temporelle⁷ a été initiée en mer Méditerranée, dans le cadre du programme international JGOFS, au site DYFAMED. Par la suite, d'autres séries temporelles ont été développées en mer Méditerranée. Très souvent positionnées en milieux côtiers [*e.g.* DE CARLO et al., 2013; HASSOUN et al., 2019; INGROSSO et al., 2016; KAPSENBERG et al., 2017; SISMA-VENTURA et al., 2017], certaines sont toutefois placées en milieu hauturier et ce dans les sous-bassins orientaux [PETIHAKIS et al., 2018] comme occidentaux [COPPOLA et al., 2020b; LEFEVRE, 2010]. Ces séries temporelles sont elles aussi souvent basées sur la collecte d'échantillons discrets dans la colonne d'eau avec une résolution temporelle de l'ordre de la semaine au mois.

7. Le terme série temporelle définit une suite de mesures réalisées en un point fixe, selon une grille d'échantillonnage temporelle fixe et répétée afin d'acquérir une base de données consistante pour l'analyse de l'évolution à long terme et l'obtention de tendances temporelles.

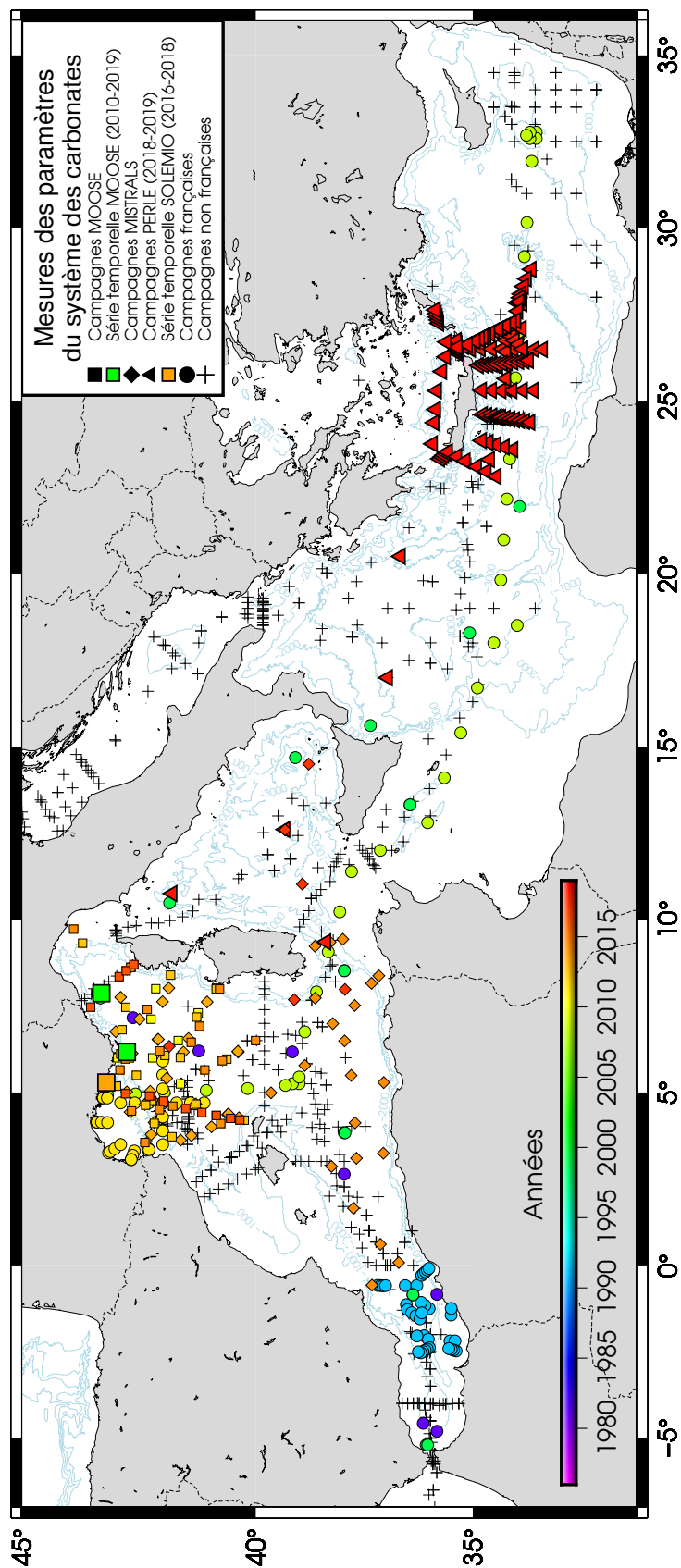


FIGURE 1.6 – Carte des sites échantillonnés pour l’analyse des données du système des carbonates en mer Méditerranée selon l’année de prélèvement. Les données issues de campagnes françaises et non-françaises ont été discriminées. Outre la campagne Peacetime, seules les données présentes dans la base de données CARIMED ont été représentées.

Au niveau français, un effort d'acquisition de données particulier a été développé au cours de la dernière décennie à l'échelle du bassin méditerranéen dans le cadre du programme de recherche MISTRALS, mais aussi dans le cadre du développement d'infrastructures de recherche qui ont permis de fédérer les observations acquises par les services nationaux d'observation (Voir encadré 1.1 et Figure 1.6). Cet effort particulier a permis l'acquisition d'un grand nombre de mesures du système des carbonates en mer Méditerranée.

Encadré 1.1 : Un effort national de recherche en mer Méditerranée au cours des 10 dernières années

- **Le chantier méditerranéen MISTRALS**

Le programme international de recherche MISTRALS (*Mediterranean Integrated Studies at Regional And Local Scales*), lancé pour 10 ans en 2010, fédère aux niveaux national et international des recherches consacrées à l'étude du bassin méditerranéen et de son environnement, avec l'objectif de comprendre l'impact des facteurs globaux dans la région méditerranéenne et d'anticiper l'évolution, sur un siècle, de ses conditions d'habitabilité. Pour répondre le plus efficacement aux questions scientifiques découlant de cette thématique, MISTRALS est organisé en six programmes de recherche centrés sur diverses questions scientifiques.

Le sous-programme MERMeX (*Marine Ecosystems Response in the Mediterranean eXperiment*) avait pour objectif d'étudier l'évolution et la sensibilité des cycles biogéochimiques marins et de la biodiversité face aux changements globaux, naturels comme anthropiques. Dans le cadre de MERMeX, deux projets ont permis d'étudier le système des carbonates océanique plus particulièrement en Méditerranée Nord occidentale (le projet DEWEX) et en Méditerranée orientale (le projet PERLE). Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse s'inscrivent dans le cadre du projet PERLE (*the Pelagic Ecosystem Response to dense water formation in the Levant Experiment*). Celui-ci a permis un suivi de la mer Levantine entre les années 2018 et 2019 via une série de campagnes océanographiques menées à trois périodes distinctes et ce afin d'étudier la saisonnalité de la région.

- **Le développement des infrastructures de recherche**

Issue d'une volonté de l'État d'inscrire la recherche nationale dans le paysage européen, l'infrastructure de Recherche Littoral et COtière (IR - ILICO) a été mise en place afin d'améliorer les connaissances des grands processus à l'œuvre au sein des grands compartiments du système Terre et des relations qui existent entre

eux. Pour répondre à cette thématique, ILICO regroupe des Services Nationaux d'Observation (SNO) tels que MOOSE ou SOMLIT :

- MOOSE (*Mediterranean Ocean Observing System for the Environment*; <https://www.moose-network.fr/>), construit comme un réseau d'observation à plusieurs échelles, repose sur un système multi-sites de stations fixes du plateau continental et des grands fonds, ainsi que sur des plates-formes lagrangiennes et eulériennes pour observer la variabilité spatio-temporelle des processus d'interaction entre les réservoirs océaniques, atmosphériques et continentaux. C'est dans le cadre de ce SNO que les sites ANTARES (*Astronomy with a Neutrino Telescope and Abyss environmental RESearch*) et DYFAMED (Dynamique des Flux Atmosphériques en MEDiterranée) sont échantillonnés mensuellement, et ce afin d'obtenir un suivi à long terme de l'évolution du bassin Nord occidental. Par ailleurs, une partie des activités présentes dans le réseau MOOSE s'inscrivent également dans l'IR européenne EMSO-ERIC (*European Multidisciplinary Seafloor and water column Observatory - European Research Infrastructure Consortium*) qui vise à acquérir des séries temporelles en milieu marin profond pour l'observatoire des fonds marins et de la colonne d'eau.
- SOMLIT (Service d'Observation en Milieu Littoral; <https://www.somlit.fr/>), regroupant de multiples sites côtiers français, a pour objectif de caractériser l'évolution pluridécennale des écosystèmes côtiers et littoraux français, et de déterminer les forçages climatiques et anthropiques influant sur ces derniers. Dans le cadre de ce SNO, le point SOLEMIO (Site d'Observation Littoral pour l'Environnement du MIO), situé en baie de Marseille, est échantillonné bi-mensuellement.

Les méthodes classiques d'échantillonnage ont montré certaines limites pour l'observation et la compréhension du cycle du carbone en raison de la dynamique du milieu océanique. Afin de palier aux limites induites par les moyens d'observations traditionnels, des outils d'acquisition autonomes (*e.g.* flotteurs Argo, planeurs sous-marins) ont été mis en place depuis une vingtaine d'années [CHAI et al., 2020; TESTOR et al., 2019]. En mer Méditerranée, leur déploiement connaît un essor notable depuis la dernière décennie (*e.g.* le programme NAOS - *Novel Argo Ocean observing System*). Ces outils permettent de mesurer en continu les paramètres biogéochimiques en surface comme en profondeur. Actuellement, l'étude des propriétés biogéochimiques et des paramètres du système des carbonates en mer Méditerranée se situe alors en ce point charnière.

1.4 Problématiques de travail

Cette première partie a permis de dégager le contexte particulier dans lequel s'est inscrit ce travail de thèse : une série de mesures originales permettant de caractériser le système des carbonates, à partir d'échantillons discrets, a été collectée au cours des dix dernières années dans le cadre de nombreuses initiatives nationales. Si une nouvelle ère de l'observation de la biogéochimie marine a commencé avec le déploiement massif de capteurs automatisés permettant d'observer en continu l'intérieur des océans, il n'en reste pas moins indispensable d'exploiter ces jeux de données historiques basés sur la collecte d'un grand nombre d'échantillons discrets au cours de la dernière décennie.

Ces travaux de thèse ont pour ambition, outre une description plus complète du système des carbonates en mer Méditerranée, de contribuer (1) à mieux comprendre sa saisonnalité, (2) à quantifier son évolution à long terme et, enfin, (3) à mettre en lumière les atouts et limites de la stratégie d'échantillonnage mise en place au cours de la dernière décennie (Figure 1.7). Afin de répondre à ces questionnements scientifiques, ces travaux de thèse sont basés sur l'exploitation de trois jeux de données collectés dans des zones d'étude présentant des caractéristiques particulières :

(1) Les données des campagnes PERLE réalisées en 2018-2019.

Le bassin oriental étant largement sous-échantillonné par rapport au bassin occidental, les campagnes océanographiques PERLE0, PERLE1 et PERLE2 ont permis la première investigation du Nord du bassin Levantin à trois saisons différentes d'une même année.

(2) Les données des séries temporelles MOOSE-ANTARES et MOOSE-DYFAMED sur la période 2010-2019.

Le bassin Nord occidental de la Méditerranée présente certainement une singularité unique au monde vis-à-vis de la chimie des carbonates avec deux séries temporelles de 10 ans acquises dans le même bassin océanique au niveau de sites situés à moins de 100 km l'un de l'autre. Conditionnés par leurs positions vis-à-vis du parcours du courant Liguro-Provençal appelé Courant Nord, ces deux sites présentent des dynamiques hydrologiques différentes. Si la série de données acquises au site DYFAMED a déjà été étudiée, les 10 ans de données du site ANTARES n'ont pas encore été exploitées.

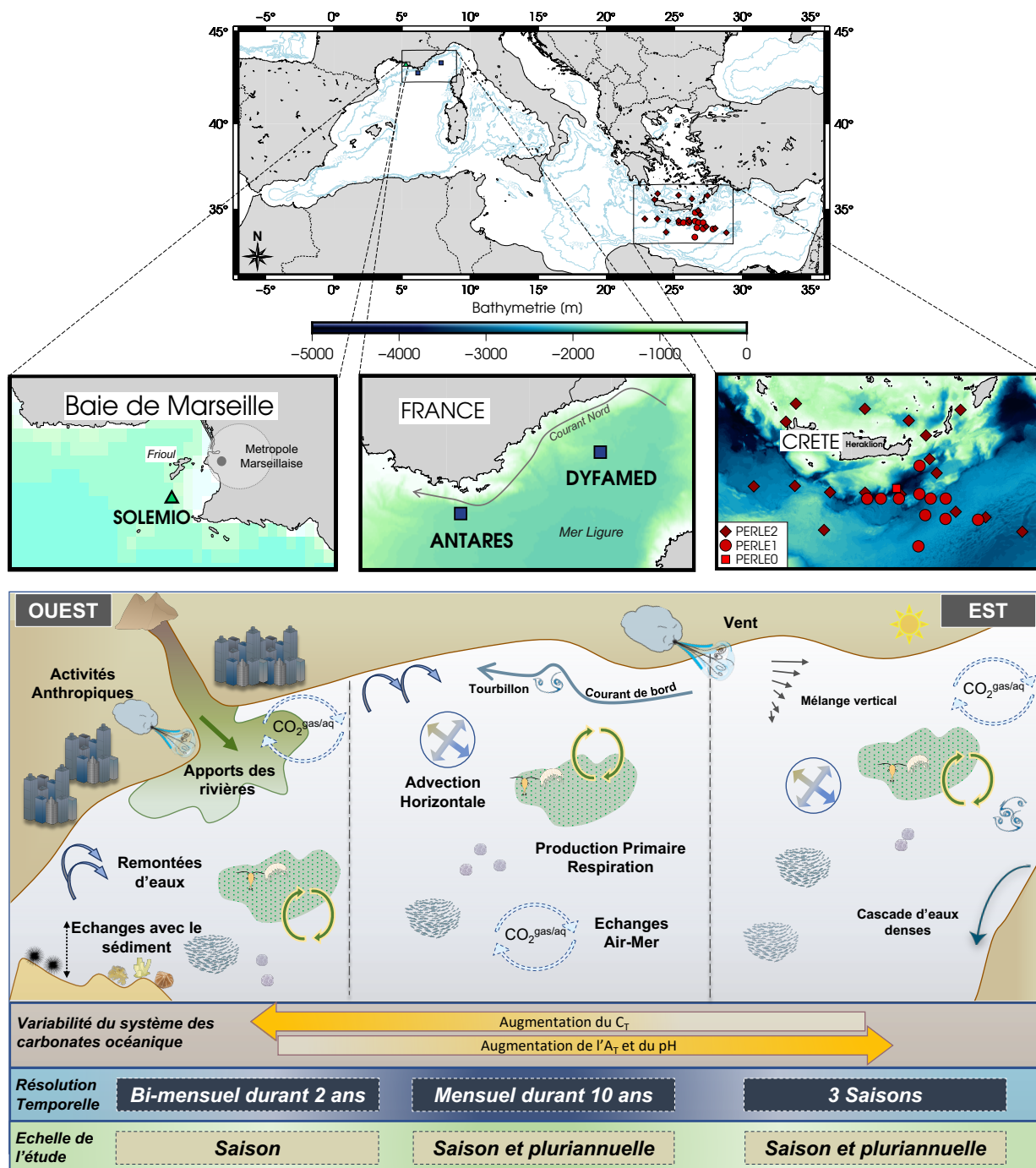


FIGURE 1.7 – Représentation schématique résumant les facteurs de contrôle de la variabilité saisonnière en baie de Marseille, en Méditerranée Nord occidentale et dans le Nord-Ouest du Levantin. La résolution temporelle d'échantillonnage et l'échelle d'étude associée à chaque site est indiquée. Les processus thermiques, biologiques et physiques relevés dans ces travaux de thèse comme impactant la variabilité à court (saison) et long terme (pluriannuelle) ont été représentés pour chaque site d'étude. Communément à tous les sites d'étude, les échanges air-mer de CO_2 (doubles flèches bleues), le vent (nuage) et les processus biologiques de photosynthèse et respiration (doubles flèches jaunes et vertes associées à des organismes photosynthétiques) ont été représentés.

FIGURE 1.7 – Suite - En milieu côtier urbanisé, les apports par les rivières (flèche verte), l'impact anthropique de la ville adjacente (aire urbaine), les remontées d'eaux côtières (flèches bleues), et les échanges avec le sédiment impacté par les organismes calcifiants ont été représentés. En Méditerranée Nord occidentale, le Courant Nord et les tourbillons associés à cette structure (flèche et méandre bleus) ainsi que l'advection horizontale (double flèche bleue) ont été représentés. Le mélange vertical et les cascades d'eaux denses sont représentés par des flèches bleues.

(3) Les données de la série temporelle SOLEMIO sur la période 2016-2018.

Bien que la baie de Marseille ait fait l'objet de nombreux travaux, le système des carbonates dans cette zone n'avait pas été étudié à l'échelle de la baie. Ainsi, l'échantillonnage bi-mensuel réalisé dans le cadre du suivi SOMLIT en ce site a permis d'obtenir un jeu de données de deux ans permettant de caractériser le système des carbonates en ce site côtier singulier soumis à l'influence de la métropole adjacente (Marseille), des apports du plus grand fleuve méditerranéen (le Rhône) et d'un forçage atmosphérique marqué (le Mistral).

Les trois questions scientifiques auxquelles ce travail de thèse cherche à répondre peuvent être formulées de la manière suivante :

- (1) Quels sont les facteurs contrôlant les variations du système des carbonates océanique et des échanges air-mer de CO_2 , à l'échelle d'une année, dans les eaux de surface de la Méditerranée orientale ?
- (2) Quelles sont les différences et similitudes observées, aux cours de 10 années de mesures mensuelles effectuées, sur deux sites distincts en Méditerranée Nord occidentale ? Que peut-on apprendre de cette stratégie « d'échantillonnage en parallèle » sur les variations saisonnières des échanges air-mer de CO_2 et sur l'évolution à long terme de la chimie des carbonates ?
- (3) Dans une zone côtière dynamique telle que la baie de Marseille, que peut-on apprendre, d'après un échantillonnage bi-mensuel, sur l'influence des apports d'un grand fleuve et des rejets de CO_2 d'une métropole sur le système des carbonates océanique et les échanges air-mer de CO_2 ?

Afin de répondre à ces problématiques, ces travaux de thèse se sont appuyés sur l'exploitation de données :

- issues des eaux méditerranéennes superficielles ;
- obtenues à partir d'échantillons discrets analysés en laboratoire (à bord ou à terre) ;
- essentiellement non exploitées à ce jour, exception faite des données obtenues au site DYFAMED.

Après ce premier chapitre ayant permis d'introduire le contexte qui a conduit à ces travaux, ce manuscrit se décompose comme suit :

Le chapitre 2 présente les équilibres chimiques qui caractérisent le système des carbonates océanique ainsi que les variables qui le décrivent et les méthodes permettant de les déterminer. Ces bases de chimie océanographique sont indispensables à la compréhension du reste du manuscrit.

Le chapitre 3 est basé sur un article publié décrivant, d'après les données récoltées dans le cadre des campagnes PERLE et les données provenant d'un capteur Argo, le cycle saisonnier du système des carbonates en Méditerranée orientale et les tendances à long terme dans cette zone.

Le chapitre 4 porte sur les données recueillies dans le cadre du programme MOOSE en Méditerranée Nord occidentale, à deux sites d'étude où les dynamiques hydrologiques sont distinctes. Il fait l'objet d'un article en préparation.

Le chapitre 5, basé sur un article publié, est consacré à l'étude du système des carbonates océanique et des flux air-mer de CO_2 en baie de Marseille.

Enfin, le chapitre 6 résume les principaux résultats obtenus au cours de cette thèse. Une synthèse des résultats permet de discuter de leurs implications et des recommandations possibles pour de futurs travaux.

Bibliographie

- AÏT-AMEUR, N. (2007). Contribution à la quantification du CO₂ anthropique en mer méditerranée et en mer de ross. *Thèse de doctorat de l'université de Perpignan*.
- ÁLVAREZ, M., SANLEÓN-BARTOLOMÉ, H., TANHUA, T., MINTROP, L., LUCHETTA, A., CANTONI, C., SCHROEDER, K. & CIVITARESE, G. (2014). The CO₂ system in the Mediterranean Sea : a basin wide perspective. *Ocean Science*, 10(1), 69-92.
- BÉGOVIC, M. (2001). Contribution à l'étude du système des carbonates en Méditerranée Distribution et variation spatio-temporelle de la pression partielle de CO₂ dans les eaux superficielles du bassin liguro-provençal. *Thèse de doctorat de l'Université Paris VI*,
- BERGAMASCO, A. & MALANOTTE-RIZZOLI, P. (2010). The circulation of the Mediterranean Sea : a historical review of experimental investigations. *Advances in Oceanography and Limnology*, 1(1), 11-28.
- BÉTHOUX, J.-P. (1979). Budgets of the mediterranean sea - their dependance on the local climate and on the characteristics of the atlantic waters. Article.
- BÉTHOUX, J.-P. & GENTILI, B. (1999). Functioning of the Mediterranean Sea : past and present changes related to freshwater input and climate changes. *Journal of Marine Systems*, 20(1), 33-47.
- BÉTHOUX, J.-P., GENTILI, B., MORIN, P., NICOLAS, E., PIERRE, C. & RUIZ-PINO, D. (1999). The Mediterranean Sea : a miniature ocean for climatic and environmental studies and a key for the climatic functioning of the North Atlantic. *Progress in Oceanography*, 44(1), 131-146.
- BISHOP, J. (1989). *Regional extremes in particulate matter composition and flux : Effects on the chemistry of the ocean interior*. In : Productivity of the Ocean : Present et al.
- BOPP, L., RESPLANDY, L., ORR, J., DONEY, S., DUNNE, J., GEHLEN, M., HALLORAN, P., HEINZE, C., ILYINA, T., SÉFÉRIAN, R., TJIPUTRA, J. & VICHI, M. (2013). Multiple stressors of ocean ecosystems in the 21st century : projections with CMIP5 models. *Biogeosciences*, 10, 6225-6245.
- BOYD, P. W. & HURD, C. L. (2009). *Ocean nutrients. in surface ocean-lower atmosphere processes*. C. Le Quéré et E. S. Saltzman editors, eds., Geophysical Monograph Series 187, 329 pp.
- CHAI, F., KENNETH, J., CLAUSTRE, H., XING, X., WANG, Y., BOSS, E., RISER, S., FENNEL, K., SCHOFIELD, O. & SUTTON, A. (2020). Monitoring ocean biogeochemistry with autonomous platforms. *Nature Reviews Earth and Environment*, 1(6), 315-326.
- CHURKINA, G. (2016). The role of urbanization in the global carbon cycle. *Frontiers in Ecology and Evolution*, 3, 144.
- COPPOLA, L., DIAMOND RIQUIER, E. & CARVAL, T. (2020b). Dyfamed observatory data, DOI:10.17882/43749.
- CRUTZEN, P. J. & STOERMER, E. (2000). The anthropocene. *Global Change Newsletter n°41*, 17-18.
- DARMARAKI, S., SOMOT, S., SEVAULT, F., NABAT, P., CABOS NARVAEZ, W. D., CAVICCHIA, L., DJURDJEVIC, V., LI, L., SANNINO, G. & SEIN, D. (2019). Future evolution of Marine Heatwaves in the Mediterranean Sea. *Climate Dynamics*, 53.

- DE CARLO, E. H., MOUSSEAU, L., PASSAFIUME, O., DRUPP, P. S. & GATTUSO, J.-P. (2013). Carbonate Chemistry and Air–Sea CO₂ Flux in a NW Mediterranean Bay Over a Four-Year Period : 2007–2011. *Aquatic Geochemistry*, 19(5-6), 399-442.
- DONEY, S., FABRY, V. J., FEELY, R. & KLEYPAS, J. A. (2009). Ocean Acidification : The Other CO₂ Problem. *Annual Review of Marine Science*, 1(1), 169-192.
- DROBINSKI, P., DA SILVA, N., PANTHOU, G., BASTIN, S., MULLER, C., AHRENS, B., BORGA, M., CONTE, D., FOSSER, G., GIORGI, F., GÜTTLER, I., KOTRONI, V., LI, L., MORIN, E., ÖNOL, B., QUINTANA-SEGUI, P., ROMERA, R. & ZSOLT TORMA, C. (2018). Scaling precipitation extremes with temperature in the Mediterranean : past climate assessment and projection in anthropogenic scenarios. *Climate Dynamics*, 51(3), 1237-1257.
- DURRIEU DE MADRON, X., GUIEU, C., SEMPÉRÉ, R., CONAN, P., COSSA, D., D'ORTENZIO, F., ESTOURNEL, C., GAZEAU, F., RABOUILLE, C., STEMMANN, L., BONNET, S., DIAZ, F., KOUUBI, P., RADAKOVITCH, O., BABIN, M., BAKLOUTI, M., BANCON-MONTIGNY, C., BELVISO, S., BENSOUSSAN, N., BONSANG, B., BOULOUBASSI, I., BRUNET, C., CADIOU, J.-F., CARLOTTI, F., CHAMI, M., CHARMASSON, S., CHARRIÈRE, B., DACHS, J., DOXARAN, D., DUTAY, J.-C., ELBAZ-POULICHET, F., ELÉAUME, M., EYROLLES, F., FERNANDEZ, C., FOWLER, S., FRANCOUR, P., GAERTNER, J., GALZIN, R., GASPARINI, S., GHIGLIONE, J.-F., GONZALEZ, J.-L., GOYET, C., GUIDI, L., GUIZIEN, K., HEIMBÜRGER, L.-E., JACQUET, S., JEFFREY, W., JOUX, F., LE HIR, P., LEBLANC, K., LEFÈVRE, D., LEJEUSNE, C., LEMÉ, R., LOÏE-PILOT, M.-D., MALLET, M., MÉJANELLE, L., MÉLIN, F., MELLON, C., MÉRIGOT, B., MERLE, P.-L., MIGON, C., MILLER, W., MORTIER, L., MOSTAJIR, B., MOUSSEAU, L., MOUTIN, T., PARA, J., PÉREZ, T., PETRENKO, A., POGGIALE, J.-C., PRIEUR, L., PUJO-PAY, M., PULIDO-VILLENA, RAIMBAULT, P., REES, A., RIDAME, C., RONTANI, J.-F., RUIZ-PINO, D., SICRE, M., TAILLANDIER, V., TAMBURINI, C., TANAKA, T., TAUPIER-LETAGE, I., TEDETTI, M., TESTOR, P., THÉBAULT, H., THOUVENIN, B., TOURATIER, F., TRONCZYNSKI, J., ULSES, C., VAN WAMBEKE, F., VANTREPOTTE, V., VAZ, S. & VERNEY, R. (2011). Marine ecosystems' responses to climatic and anthropogenic forcings in the Mediterranean. *Progress in Oceanography*, 91(2), 97-166.
- ETHERIDGE, D., STEELE, L., LANGENFELDS, R., FRANCEY, R., BARNOLA, J.-M. & MORGAN, V. (1996). Natural and anthropogenic changes in atmospheric CO₂ over the last 1000 years from air in Antarctic ice and firn. *Journal of Geophysical Research - Atmospheres*, 101, 4115-4128.
- FLECHA, S., PÉREZ, F., MURATA, A., MAKAOUI, A. & HUERTAS, I. (2019). Decadal Acidification in Atlantic and Mediterranean Water Masses Exchanging at the Strait of Gibraltar. *Scientific Reports*, 9.
- GASCARD, J.-C. (1978). Mediterranean deep water formation baroclinic instability and oceanic eddies. *Oceanologica Acta*, 1, 315-330.
- GIEC. (2007). Climate Change 2007 : The physical science basis. Contribution of working group I to the fourth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.)] *Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA*.
- GIEC. (2013). Climate Change 2013 : The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)] *Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA*.
- GIEC. (2021). Climate Change 2021 : The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Masson-Delmotte, V., P. Zhai, A. Pirani, S. L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, L. Goldfarb, M. I.

- Gomis, M. Huang, K. Leitzell, E. Lonnoy, J. B. R. Matthews, T. K. Maycock, T. Waterfield, O. Yelekçi, R. Yu and B. Zhou (eds.) *Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA*.
- GOYET, C., HASSOUN, A., GEMAYEL, E., TOURATIER, F., ABBOUD-ABI SAAB, M. & GUGLIELMI, V. (2016). Thermodynamic forecasts of the mediterranean sea acidification. *Mediterranean Marine Science*, 17(2), 508-518.
- HAINBUCHER, D., ÁLVAREZ, M., ASTRAY, B., BACHI, G., CARDIN, V., CELENTANO, P., CHAIKAKIS, S., CHAVES MONTERO, M., CIVITARESE, G., HASSOUN, A., FAJAR, N., FRIPIAT, F., GERKE, L., GOGOU, A., GUALLART, E., GÜLK, B., LANGE, N., ROCHNER, A., SANTINELLI, C., SCHROEDER, K., STEINHOFF, T., TANHUA, T., URBINI, S., VELAORAS, D., WOLF, F. & WELSCH, A. (2019). Variability and Trends in Physical and Biogeochemical Parameters of the Mediterranean Sea, Cruise no. MSM72, March 02, 2018 – April 03, 2019, Iraklion (Greece) – Cádiz (Spain), MED-SHIP2. *Bremen : Gutachterpanel Forschungsschiffe*, 61 pp.
- HASSOUN, A., FAKHRI, M., RAAD, N., ABBOUD-ABI SAAB, M., GEMAYEL, E. & DE CARLO, E. H. (2019). The carbonate system of the Eastern-most Mediterranean Sea, Levantine Sub-basin : Variations and drivers. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*.
- HASSOUN, A., GEMAYEL, E., KRASAKOPOULOU, E., GOYET, C., ABBOUD-ABI SAAB, M., GUGLIELMI, V., TOURATIER, F. & FALCO, C. (2015b). Acidification of the Mediterranean Sea from anthropogenic carbon penetration. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, 102, 1-15.
- HERRMANN, M., SOMOT, S., SEVAULT, F., ESTOURNEL, C. & DÉQUÉ, M. (2008). Modeling the deep convection in the northwestern Mediterranean sea using an Eddy-permitting and an Eddy-resolving model : case study of winter 1986–1987. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 113(C4), C04011.
- HÖNISCH, B., HEMMING, N., ARCHER, D., SIDDALL, M. & MCMANUS, J. (2009). Atmospheric carbon dioxide concentration across the mid-Pleistocene transition. *Science*, 324, 1551-1554.
- HSÜ, K. J. & MCKENZIE, J. A. (1985). *A “strangelove” ocean in the earliest tertiary*. Natural variations Archean to present. Sidney, BC : Sundquist, E. T., Broecker, W. S., The carbon cycle et atmospheric CO₂, American Geophysical Union, Washington, D.C., USA, 487–492.
- IEA. (2009). *World Energy Outlook 2009*. Paris (with additional data supplied from IEA).
- INGROSSO, G., GIANI, M., COMICI, C., KRALJ, M., PIACENTINO, S., DE VITTOR, C. & DEL NEGRO, P. (2016). Drivers of the carbonate system seasonal variations in a Mediterranean gulf. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 168, 58-70.
- KAPSENBERG, L., ALLIOUANE, S., GAZEAU, F., MOUSSEAU, L. & GATTUSO, J.-P. (2017). Coastal ocean acidification and increasing total alkalinity in the northwestern Mediterranean Sea. *Ocean Science*, 13(3), 411-426.
- KERAGHEL, M. A., LOUANCHI, F., ZERROUKI, M., AÏT KACI, M., AÏT-AMEUR, N., labaste matthieu, m., LE GOFF, H., TAILLANDIER, V., HARID, R. & MORTIER, L. (2020). Carbonate system properties and anthropogenic carbon inventory in the Algerian Basin during SOMBA cruise (2014) : Acidification estimate. *Marine Chemistry*, 221, 103783.
- KLEIN, B., ROETHER, W., MANCA, B. B., BREGANT, D., BEITZEL, V., KOVACEVIC, V. & LUCHETTA, A. (1999). The large deep water transient in the eastern mediterranean. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, 46(3), 371-414.
- LACOMBE, H. & TCHERNIA, P. (1960). Quelques traits généraux de l’hydrologie méditerranéenne d’après diverses campagnes hydrologiques récentes en Méditerranée, dans le proche Atlantique et dans le détroit de Gibraltar. *Cahiers Oceanographiques*, 12, 527-547.

- LACOMBE, H. & TCHERNIA, P. (1972). *Caractères hydrologiques et circulation des eaux en Méditerranée*. In *The Mediterranean Sea* (ed. Stanley, D. J.), Dowden, Hutchinson, Ross., 26-36.
- LASCARATOS, A. & NITTIS, K. (1998). A high-resolution three-dimensional numerical study of intermediate water formation in the Levantine Sea. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 103(C9), 18497-18511.
- LASCARATOS, A., ROETHER, W., NITTIS, K. & KLEIN, B. (1999). Recent changes in deep water formation and spreading in the eastern Mediterranean Sea : A review. *Progress in Oceanography*, 1, 5-36.
- LE QUÉRÉ, C., TAKAHASHI, T., BUITENHUIS, E. T., RÖDENBECK, C. & SUTHERLAND, S. C. (2010). Impact of climate change and variability on the global oceanic sink of CO₂. *Global Biogeochemical Cycles*, 24, GB4007.
- LEFEVRE, D. (2010). MOOSE (ANTARES), DOI :10.18142/233.
- LEVY, M., BOPP, L., KARLESKIND, P., RESPLANDY, L., ETHE, C. & PINSARD, F. (2013). Physical pathways for carbon transfers between the surface mixed layer and the ocean interior. *Global Biogeochemical Cycles*, 7(4), 1001-1012.
- LÉVY, M., FRANKS, P. & SMITH, K. (2018). The role of submesoscale currents in structuring marine ecosystems. *Nature Communication*, 9(4758).
- LIU, X. & LEVINE, N. M. (2016). Enhancement of phytoplankton chlorophyll by submesoscale frontal dynamics in the north pacific subtropical gyre. *Geophysical Research Letters*, 43(4), 1651-1659.
- LORIUS, C., JOUZEL, J., RAYNAUD, D., HANSEN, J. & LE TREUT, H. (1990). The ice-core record : climate sensitivity and future greenhouse warming. *Nature*, 347, 139-145.
- MEDÉCC. (2020). *Climate and Environmental Change in the Mediterranean Basin – Current Situation and Risks for the Future. First Mediterranean Assessment Report* [Cramer, W., Guiot, J., Marini, K. (eds.)] Union for the Mediterranean, Plan Bleu, UNEP/MAP, Marseille, France, 632pp.
- MERTENS, C. & SCHOTT, F. (1998). Interannual variability of deep-water formation in the Northwestern Mediterranean. *Journal of Physical Oceanography*, 28, 1410-1424.
- MILLOT, C. (1999). Circulation in the Western Mediterranean Sea. *Journal of Marine Systems*, 20(1-4), 423-442.
- MOON, J.-Y., LEE, K., TANHUA, T., KRESS, N. & KIM, I.-N. (2016). Temporal nutrient dynamics in the Mediterranean Sea in response to anthropogenic inputs. *Geophysical Research Letters*, 45, 5243-5251.
- MORÁN, X., TAUPIER-LETAGE, I., VAZQUEZ-DOMINGUEZ, E., RUIZ, S., ARIN, L., RAIMBAULT, P. & ESTRADA, M. (2001). Physical–biological coupling in the Algerian Basin (SW Mediterranean) : influence of mesoscale instabilities on the biomass and production of phytoplankton and bacterioplankton. *Deep-Sea Research I*, 48(2), 405-1659.
- NIELSEN, J. (1912). Hydrography of the Mediterranean and adjacent waters. *Rep. Dan. Oceanogr. Exp. Medit.* 1, 77-192.
- NIEWIADOMSKA, K., CLAUSTRE, H., PRIEUR, L. & D'ORTENZIO, F. (2008). Submesoscale physical-biogeochemical coupling across the Ligurian current (northwestern Mediterranean) using a bio-optical glider. *Limnology and Oceanography*, 53(3), 2210-2225.
- NORRANT, C. & DOUGUEDROIT, A. (2006). Monthly and daily precipitation trends in the mediterranean (1950-2000). *Theoretical and Applied Climatology*, 83(1-4), 89-106.
- NYKJAER, L. (2009). Mediterranean Sea surface warming 1985–2006. *Climate Research*, 39, 11-17.
- OVCHINNIKOV, I. (1984). The formation of intermediate water in the Mediterranean. *Oceanology*, 24(10), 168-173.
- OZER, T., GERTMAN, I., KRESS, N., SILVERMAN, J. & HERUT, B. (2017). Interannual thermohaline (1979–2014) and nutrient (2002–2014) dynamics in the Levantine surface and intermediate water

- masses, SE Mediterranean Sea. *Global and Planetary Change*, 151, 60-67. Climate Variability and Change in the Mediterranean Region.
- PAGÈS, R., BAKLOUTI, M., BARRIER, N., RICHON, C., DUTAY, J.-C. & MOUTIN, T. (2020a). Projected Effects of Climate-Induced Changes in Hydrodynamics on the Biogeochemistry of the Mediterranean Sea Under the RCP 8.5 Regional Climate Scenario. *Frontiers in Marine Science*, 7, 957.
- PAGÈS, R., BAKLOUTI, M., BARRIER, N., RICHON, C., DUTAY, J.-C. & MOUTIN, T. (2020b). Changes in rivers inputs during the last decades significantly impacted the biogeochemistry of the eastern Mediterranean basin : A modelling study. *Progress in Oceanography*, 181, 102242.
- PETIHAKIS, G., PERIVOLIOTIS, L., KORRES, G., BALLAS, D., FRANGOULIS, C., PAGONIS, P., NTOUMAS, M., PETTAS, M., CHALKIOPOULOS, A., SOTIROPOULOU, M., BEKIARI, M., KALAMPOKIS, A., RAVDAS, M., BOURMA, E., CHRISTODOULAKI, S., ZACHARIOUDAKI, A., KASSIS, D., POTIRIS, E., TRIANTAFYLLOU, G., TSIARAS, K., KRASAKOPOULOU, E., VELANAS, S. & ZISIS, N. (2018). An integrated open-coastal biogeochemistry, ecosystem and biodiversity observatory of the eastern Mediterranean - the Cretan Sea component of the POSEIDON system. *Ocean Science*, 14, 1223-1245.
- PETIT, J., JOUZEL, J., RAYNAUD, D., BARKOV, N., BARNOLA, J.-M., BASILE, I., BENDER, M., CHAPPELLAZ, J., DAVIS, M., DELAYGUE, G., DELMOTTE, M., KOTLYAKOV, V., LEGRAND, M., LIPENKOV, V., C., L., PÉPIN, L., RITZ, C., SALTZMAN, E. & STIEVENARD, M. (1999). Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. *Nature*, 399, 429-436.
- PINARDI, N. & NAVARRA, A. (1993). Baroclinic wind adjustment processes in the Mediterranean Sea. *Deep-Sea Research Part II*, 40(6), 1299-1326.
- RIVARO, P., MESSA, R., MASSOLO, S. & FRACHE, R. (2010). Distributions of carbonate properties along the water column in the Mediterranean Sea : Spatial and temporal variations. *Marine Chemistry*, 121(1-4), 236-245.
- ROBINSON, A., LESLIE, W., THEOCHARIS, A. & LASCARATOS, A. (2001). *Mediterranean sea circulation*. Encyclopedia of Ocean Science, vol. 3. Academic Press, San Diego, CA, pp. 1689-1705.
- ROETHER, W., MANCA, B., KLEIN, B., BREGANT, D., GEORGOPOULOS, D., BEITZEL, V., KOVACEVIC, V. & LUCHETTA, A. (1996). Recent changes in Eastern Mediterranean deep waters. *Science*, 271, 333-335.
- SAMMARI, C., MILLOT, C. & PRIEUR, L. (1995). Aspects of the seasonal and mesoscale variabilities of the Northern Current in the western Mediterranean Sea inferred from the PROLIG-2 and PROS-6 experiments. *Deep-Sea Research Part I : Oceanographic Research Paper*, 42(6), 893-917.
- SARMIENTO, J. & GRUBER, N. (2006). *Ocean biogeochemical dynamics*. Princeton University Press, Princeton, Etats-Unis, 503 p.
- SCHLITZER, R., ROETHER, W., OSTER, H., JUNGHANS, H.-G., HAUSMANN, M., JOHANNSEN, H. & MICHELATO, A. (1991). Chlorofluoromethane and oxygen in the eastern mediterranean. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 38(12), 1531-1551.
- SCHNEIDER, A., WALLACE, D. W. R. & KÖRTZINGER, A. (2007). Alkalinity of the Mediterranean Sea. *Geophysical Research Letters*, 34(15).
- SCHNEIDER, A., WALLACE, D. W. R. & KÖRTZINGER, A. (2010). High anthropogenic carbon content in the eastern Mediterranean. *Journal of Geophysical Research*, 115(C12).
- SCHROEDER, K., CHIGGIATO, J., BRYDEN, H., BORGHINI, M. & BEN ISMAIL, S. (2016). Abrupt climate shift in the western mediterranean sea. *Scientific Reports*, 6, 23009.
- SCHROEDER, K., CHIGGIATO, J., JOSEY, S., BORGHINI, M., ARACRI, S. & SPARNOCCHIA, S. (2017). Rapid response to climate change in a marginal sea. *Scientific Reports*, 7.

- SCHROEDER, K., TANHUA, T., BRYDEN, H. L., ÁLVAREZ, M., CHIGGIATO, J. & ARACRI, S. (2015). Mediterranean sea ship-based hydrographic investigations program (med-ship). *Oceanography*, 28(3), 12-15.
- SETO, K. C., DHAKAL, S., BIGIO, A., BLANCO, H., DELGADO, G., DEWAR, D., HUANG, L., INABA, A., KANSAL, A., LWASA, S., MCMAHON, J., MÜLLER, D., MURAKAMI, J., NAGENDRA, H. & RAMASWAMI, A. (2014). *Human Settlements, Infrastructure and Spatial Planning*. In : Climate Change 2014 : Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Edenhofer, O., R. Pichs-Madruga, Y. Sokona, E. Farahani, S. Kadner, K. Seyboth, A. Adler, I. Baum, S. Brunner, P. Eickemeier, B. Kriemann, J. Savolainen, S. Schlömer, C. von Stechow, T. Zwickel, J.C. Minx (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom et New York, NY, USA.
- SISMA-VENTURA, G., BIALIK, O. M., YAM, R., HERUT, B. & SILVERMAN, J. (2017). PCO₂ variability in the surface waters of the ultra-oligotrophic Levantine Sea : Exploring the air-sea CO₂ fluxes in a fast warming region. *Marine Chemistry*, 196, 13-23.
- STRATFORD, K. & WILLIAMS, R. (1997). A tracer study of the formation, dispersal, and renewal of Levantine Intermediate Water. *Journal of Geophysical Research*, 102, 12539-12549.
- STRATFORD, K., WILLIAMS, R. & DRAKOPOULOS, P. (1998). Estimating climatological age from a model derived oxygen-age relationship in the Mediterranean. *Journal of Marine System*, 18, 215-226.
- STRATFORD, K., WILLIAMS, R. & MYERS, P. (2000). Impact of the circulation on sapropelformation in the eastern Mediterranean. *Global Biogeochemical Cycles*, 14(2), 683-695.
- STRUGLIA, M., MARIOTTI, A. & FILOGRASSO, A. (2004). River Discharge into the Mediterranean Sea : Climatology and Aspects of the Observed Variability. *Journal of Climate*, 17(24), 4740-4751.
- TANS, P. (2020). Trends in Atmospheric Carbon Dioxide (NOAA/ESRL).
- TAUPIER-LETAGE, I. (2020). Le circuit 3d des masses d'eau en méditerranée. *CNRS Website*.
- TESTOR, P., SEND, U., GASCARD, J.-C., MILLOT, C., TAUPIER-LETAGE, I. & BÉRANGER, K. (2005). The mean circulation of the southwestern Mediterranean Sea : Algerian Gyres. *Journal of Marine Systems*, 110(C11), 11017.
- TESTOR, P., de YOUNG, B., RUDNICK, D. L., GLENN, S., HAYES, D., LEE, C. M., PATTIARATCHI, C., HILL, K., HESLOP, E., TURPIN, V., ALENIUS, P., BARRERA, C., BARTH, J. A., BEAIRD, N., BÉCU, G., BOSSE, A., BOURRIN, F., BREARLEY, J. A., CHAO, Y., CHEN, S., CHIGGIATO, J., COPPOLA, L., CROUT, R., CUMMINGS, J., CURRY, B., CURRY, R., DAVIS, R., DESAI, K., DIMARCO, S., EDWARDS, C., FIELDING, S., FER, I., FRAJKA-WILLIAMS, E., GILDOR, H., GONI, G., GUTIERREZ, D., HAUGAN, P., HEBERT, D., HEIDERICH, J., HENSON, S., HEYWOOD, K., HOGAN, P., HOUPERT, L., HUH, S., E. INALL, M., ISHII, M., ITO, S.-i., ITOH, S., JAN, S., KAISER, J., KARSTENSEN, J., KIRKPATRICK, B., KLYMAK, J., KOHUT, J., KRAHMANN, G., KRUG, M., MCCLATCHIE, S., MARIN, F., MAURI, E., MEHRA, A., P. MEREDITH, M., MEUNIER, T., MILES, T., MORELL, J. M., MORTIER, L., NICHOLSON, S., O'CALLAGHAN, J., O'CONCHUBHAIR, D., OKE, P., PALLÀS-SANZ, E., PALMER, M., PARK, J., PERIVOLIOTIS, L., POULAIN, P.-M., PERRY, R., QUESTE, B., RAINVILLE, L., REHM, E., ROUGHAN, M., ROME, N., ROSS, T., RUIZ, S., SABA, G., SCHAEFFER, A., SCHÖNAU, M., SCHROEDER, K., SHIMIZU, Y., SLOYAN, B. M., SMEED, D., SNOWDEN, D., SONG, Y., SWART, S., TENREIRO, M., THOMPSON, A., TINTORE, J., TODD, R. E., TORO, C., VENABLES, H., ... WILSON, D. (2019). Ocean gliders : a component of the integrated goos. *Frontiers in Marine Science*, 6, 422.
- TOURATIER, F. & GOYET, C. (2011). Impact of the Eastern Mediterranean Transient on the Distribution of Anthropogenic CO₂ and First Estimate of Acidification for the Mediterranean Sea. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, 58(1), 1-15.

- TOURATIER, F., GUGLIELMI, V., GOYET, C., PRIEUR, L., PUJO-PAY, M., CONAN, P. & FALCO, C. (2012). Distributions of the carbonate system properties, anthropogenic CO₂ and acidification during the 2008 BOUM cruise (Mediterranean Sea). *Biogeosciences Discussions*, 9(3), 2709-2753.
- VARGAS-YÁÑEZ, M., JESÚS GARCÍA, M., SALAT, J., GARCÍA-MARTÍNEZ, M., PASCUAL, J. & MOYA, F. (2008). Warming trends and decadal variability in the Western Mediterranean shelf. *Global and Planetary Change*, 63(2-3), 177-184.
- VELAORAS, D., PAPADOPOULOSA, V. P., KONTOYIANNISA, H. & CARDIN, V. (2019). Water masses and hydrography during April and June 2016 in the Cretan Sea and Cretan Passage (Eastern Mediterranean Sea). *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 164, 25-40.
- VOLK, T. & HOFFERT, M. I. (1985). Ocean carbon pumps : Analysis of relative strengths and efficiencies in ocean-driven atmospheric CO₂ changes. *The carbon cycle and atmospheric CO₂ : natural variations Archean to present*, 32, 99-110.
- WÜST, G. (1961). On the vertical circulation of the Mediterranean Sea. *Journal of Geophysical Research*, 66(10), 3261-3271.
- ZUNINO, P., SCHROEDER, K., VARGAS-YÁÑEZ, M., GASPARINI, G., COPPOLA, L., GARCIA-MARTINEZ, M. & MOYA-RUIZ, F. (2012). Effects of the western mediterranean transition on the resident water masses : pure warming, pure freshening and pure heaving. *Journal of Marine Systems*, 96-97, 15-23.

Le carbone inorganique dans l'océan

Sommaire

2.1	Définition du système des carbonates océanique	46
2.1.1	Équilibres chimiques	46
2.1.2	Variables opérationnelles	47
2.1.2.1	pH	48
2.1.2.2	Pression partielle de CO ₂	49
2.1.2.3	Carbone Total	50
2.1.2.4	Alcalinité Totale	50
2.1.3	Résolution du système des carbonates	51
2.1.4	Dynamique du système des carbonates océanique	52
2.1.4.1	Flux air-mer de CO ₂	54
2.1.4.2	Facteurs tampons	55
2.1.4.3	Quantification des processus biologiques	56
2.2	Singularités du système des carbonates en mer Méditerranée	57
	Bibliographie	60

Les différents travaux présentés dans ce manuscrit reposent sur une même stratégie : décrire, à partir de variables mesurées analytiquement, le système des carbonates océanique. Les variations spatiale et temporelle du système des carbonates observées permettent alors de proposer des scénarios et des hypothèses afin de mieux comprendre le fonctionnement du cycle du carbone inorganique en mer Méditerranée. Ainsi, ce chapitre vise à :

- définir les équilibres chimiques associés au système des carbonates océanique et les variables « opérationnelles » permettant de décrire ce dernier ;
- décrire les processus susceptibles de faire varier l'équilibre du système des carbonates et les estimations pouvant être dérivées de ces variations ;
- présenter les particularités du système des carbonates océanique en mer Méditerranée.

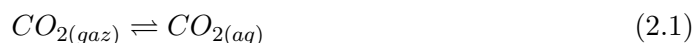
En revanche, les protocoles analytiques permettant de quantifier les variables utilisées dans la description du système des carbonates ne seront pas détaillés dans ce chapitre ; ces derniers étant présentés dans les différentes parties "matériel et méthodes" des chapitres à venir.

2.1 Définition du système des carbonates océanique

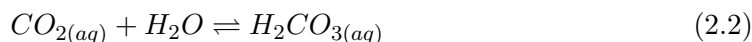
Le dioxyde de carbone (CO_2) est un gaz atmosphérique qui se dissout dans les eaux naturelles. Le CO_2 dissous réagit avec l'eau pour former les ions bicarbonate et carbonate. Ces réactions sont régies par une série d'équilibres chimiques décrits ci-dessous.

2.1.1 Équilibres chimiques

En solution, le CO_2 dissous se trouve sous deux formes : l'acide carbonique ($\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}$) et le dioxyde de carbone aqueux ($\text{CO}_{2(aq)}$). La concentration en $\text{CO}_{2(aq)}$ est gouvernée par l'équilibre suivant :



Une fois dans l'eau de mer, le dioxyde de carbone réagit selon l'équilibre suivant :



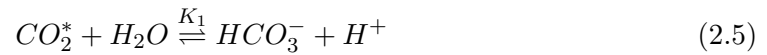
$\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}$ et $\text{CO}_{2(aq)}$ étant des formes chimiquement équivalentes pour échanger des protons, c'est leur somme qui est généralement considérée et notée sous le terme CO_2^* . On considère donc que la dissolution à l'interface, qui obéit à la loi de Henry, est définie par l'équilibre suivant :



Cet équilibre de solubilité est défini par la coefficient de solubilité du CO_2 K_0 qui dépend de la température et de la salinité [WEISS, 1974] :

$$K_0 = \frac{[CO_2^*]}{pCO_2} \quad (2.4)$$

Ce CO_2^* va agir comme un acide faible (donneur d' H^+), ce qui va former des bases conjuguées : les ions bicarbonate (HCO_3^-) et carbonate (CO_3^{2-}), selon les équations d'équilibre suivantes :



L'abondance relative des espèces en solution dépend du déplacement des équilibres définis par les constantes de dissociation notées respectivement K_1 et K_2 .

$$K_1 = \frac{[HCO_3^-] \times [H^+]}{[CO_2^*]} \quad (2.7)$$

$$K_2 = \frac{[CO_3^{2-}] \times [H^+]}{[HCO_3^-]} \quad (2.8)$$

En chimie marine, les constantes d'équilibre chimiques sont exprimées avec des concentrations en mole par kilogramme de solution. Leurs valeurs dépendent de la température, de la pression et de la salinité afin de tenir compte de la variation des coefficients d'activité des ions en solution.

La Figure 2.1 décrit les variations des concentrations des espèces du système des carbonates en fonction du pH. Dans les conditions "typiques" de l'océan où le pH moyen de l'eau de mer est de l'ordre de 8,1, le partage entre ces espèces dissoutes est tel que : $[CO_2^*] \simeq 0,5 \%$, $[HCO_3^-] \simeq 86,5 \%$ et $[CO_3^{2-}] \simeq 13 \%$ [ZEEBE et WOLF-GLADROW, 2001]. Dans des conditions légèrement plus acides, les espèces CO_2^* et HCO_3^- se trouveraient légèrement favorisées par rapport au CO_3^{2-} , tandis que dans conditions plus basiques, l'espèce CO_3^{2-} serait favorisée par rapport au CO_2^* et au HCO_3^- .

2.1.2 Variables opérationnelles

Les espèces du système des carbonates ne sont pas toutes mesurables. En revanche, quatre variables dites « opérationnelles » peuvent être quantifiées pour définir l'état du système des carbonates océanique.

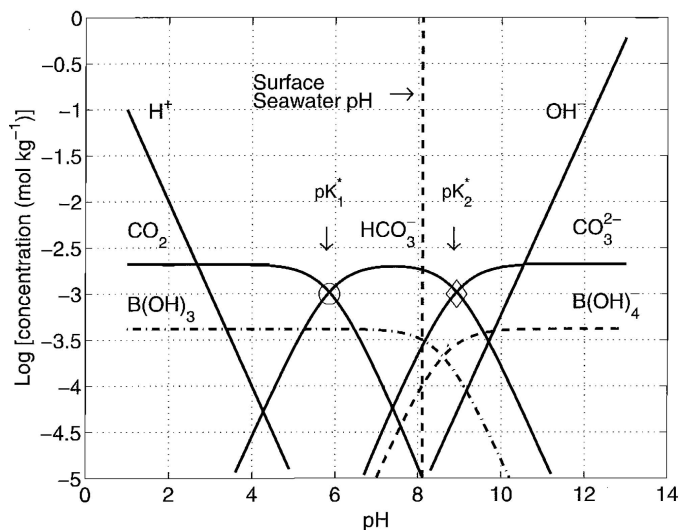


FIGURE 2.1 – Proportions relatives des espèces carbonatées dominantes à $T = 25\text{ °C}$ et $S = 35$; aussi appelé "diagramme de Bjerrum". Source : ZEEBE et WOLF-GLADROW [2001].

2.1.2.1 pH

Le pH, potentiel hydrogène, mesure l'activité des protons en solution. Il est conventionnellement défini comme :

$$pH = -\log(H^+) \quad (2.9)$$

où (H^+) correspond à l'activité du proton. Il reflète l'état thermodynamique des systèmes acide-base. L'activité protonique peut être estimée par mesure potentiométrique avec une électrode de verre. Le pH mesuré dépend des solutions étalons de référence choisies pour le définir. L'échelle NBS (National Bureau of Standard ; R. BATES [1973]) est utilisée pour la chimie des solutions aqueuses diluées dans l'eau douce, mais n'est pas recommandée pour les mesures dans l'eau de mer [MILLERO, 1986]. Basée sur des tampons de faible force ionique (tampons NBS) et de composition éloignée du milieu marin, elle engendre des différences entre les potentiels de jonction liquide¹ pour l'eau de mer et pour les tampons [DICKSON, 1984].

Dans l'eau de mer, solution de forte force ionique, les nombreuses interactions ioniques rendent difficile l'utilisation de ces principes. En effet, une partie significative des ions H^+ en solution peut se trouver capturée par les ions SO_4^{2-} ou F^- . Afin de palier à cela, trois échelles de pH différentes ont été mises en place pour la mesure du pH dans

1. Le potentiel de jonction liquide correspond à la différence de potentiel électrique entre la solution dans l'électrode et la solution de mesure. Il dépend majoritairement de la composition de la solution dans l'électrode et de la solution de mesure.

l'eau de mer : les échelles "Free", "Total" et "Seawater". Ces dernières ont été définies en fonction des espèces associées aux protons.

(1) L'échelle des protons libres ("Free scale"; [MILLERO, 1977]) définit le pH tel que :

$$\text{pH}_F = -\log [\text{H}^+]_F$$

(2) L'échelle des protons totaux ("Total scale"; DICKSON [1993]) considère les protons libres et les protons associés aux sulfates tel que :

$$\text{pH}_T = -\log [\text{H}^+]_T = -\log ([\text{H}^+]_F + [\text{HSO}_4^-])$$

(3) L'échelle de l'eau de mer ("SWS, Sea Water Scale"; DICKSON et MILLERO [1987]) considère, en plus des protons libres, les protons associés aux sulfates et aux fluorures présents dans le milieu tel que :

$$\text{pH}_{SWS} = -\log [\text{H}^+]_{SWS} = -\log ([\text{H}^+]_F + [\text{HSO}_4^-] + [\text{HF}^-])$$

Dans ce travail de thèse, comme recommandé par Dickson et al. [2007], l'échelle "Totale" (pH_T) a été systématiquement utilisée et les constantes définies sur cette échelle ont été utilisées.

2.1.2.2 Pression partielle de CO_2

La pression partielle de CO_2 ($p\text{CO}_2$) attribuée à un échantillon d'eau de mer se réfère à la pression partielle du CO_2 dans la phase gazeuse qui est en équilibre avec celle-ci. La pression partielle d'un gaz est définie telle que :

$$p\text{CO}_2 = x\text{CO}_2 \times p \quad (2.10)$$

où p représente la pression totale du mélange, en atm. La fraction molaire de CO_2 dans le gaz ($x\text{CO}_2$ en $\mu\text{mol mol}^{-1}$) est déterminée en équilibrant un grand volume d'eau de mer avec un faible volume d'air à partir duquel la fraction molaire de CO_2 sera mesurée (Eq.2.11).

La prise en compte du caractère non-idéal² du CO_2 implique de considérer préférentiellement la fugacité ($f\text{CO}_2$) à la $p\text{CO}_2$ [DOE, 1994; WEISS, 1974]. La fugacité peut être calculée telle que :

$$f\text{CO}_2 = p\text{CO}_2 \times \exp\left(p \frac{B + 2\delta}{RT}\right) \quad (2.11)$$

où p représente la pression totale du mélange en atm, B le premier coefficient du viriel [WEISS, 1974] et δ le coefficient du viriel croisé sont en $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$. La constante des

2. Un gaz au caractère non-idéal, aussi appelé gaz réel, correspond à un gaz ne satisfaisant pas le modèle du gaz parfait. Les gaz parfaits sont composés de particules identiques qui se déplacent de manière aléatoire, qui sont de tailles négligeables et possèdent des forces intermoléculaires négligeables.

gaz parfaits R vaut $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ et T représente la température en Kelvin. Les grandeurs $f\text{CO}_2$ et $p\text{CO}_2$ sont en μatm .

Toutefois, la différence entre $f\text{CO}_2$ et $p\text{CO}_2$ étant presque négligeable (0,3 % - 0,5 %), ces deux termes sont souvent utilisés indifféremment [TAKAHASHI et al., 1982]. En effet, les incertitudes sur la $p\text{CO}_2$ associées aux procédures analytiques et aux corrections, variant entre $10 \mu\text{atm}$ et $2 \mu\text{atm}$ selon le type de système utilisé, sont plus importantes que celles résultant de la différence entre la pression partielle et la fugacité [KÖRTZINGER, 1999; WANNINKHOF et THONING, 1993].

Dans la suite de ce manuscrit, exception faite d'une notion explicite, le terme $p\text{CO}_2$ est relatif à la $p\text{CO}_2$ océanique.

2.1.2.3 Carbone Total

Le carbone inorganique dissous total, désigné sous le terme de Carbone Total (C_T) est une grandeur conservative correspondant à la somme des concentrations des espèces aqueuses du système des carbonates que sont HCO_3^- , CO_3^{2-} et CO_2^* tel que :

$$C_T = [\text{CO}_2^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (2.12)$$

Le C_T correspond à la mesure du CO_2 gazeux extrait d'un échantillon d'eau non filtré acidifié à un pH proche de 2.

2.1.2.4 Alcalinité Totale

L'alcalinité totale (A_T) a été définie par DICKSON [1981] comme " le nombre de moles d'ions hydrogène équivalent à l'excès d'accepteurs de protons (bases conjuguées des acides faibles avec une constante de dissociation $K \leq 10^{-4,5}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ et à une force ionique nulle) par rapport aux donneurs de protons (acides avec $K > 10^{-4,5}$) dans un échantillon d'eau d'un kilogramme". Dans l'eau de mer, A_T correspond donc à :

$$\begin{aligned} A_T = & [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] \\ & + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] + [\text{NH}_3] + [\text{HS}^-] + [\dots] \\ & - [\text{H}^+]_F - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}] - [\text{H}_3\text{PO}_4] - [\dots] \end{aligned} \quad (2.13)$$

où $[\text{H}^+]_F$ réfère à la concentration en ions hydrogènes libres et les crochets représentent les concentrations en solution. Les termes "[...]" dans l'équation 2.1.2.4 représentent les acides et bases mineures, notamment organiques HUNT et al. [2011], qui peuvent agir comme des accepteurs ou donneurs de protons.

L'alcalinité totale, mesure de la capacité d'une solution à capter les protons, est à 98 % régie par les ions carbonates et bicarbonates dans l'eau de mer. En exprimant l'alcalinité totale sous sa forme explicite conservative, WOLF-GLADROW et al. [2007] ont montré que

les variations de A_T dépendent essentiellement du déséquilibre de charge des ions alcalins, alcalino-terreux, halogénures et sulfates. A_T varie également avec les concentrations totales en nitrate, silicate, ammonium et phosphate. Ainsi, cette expression conservative explicite permet de montrer que :

- (1) L' A_T est conservée durant le mélange. Si deux masses d'eaux aux propriétés de température et de salinité distinctes se mélangent, l' A_T va suivre une droite de mélange ;
- (2) La différence de charge entre les cations et les anions "conservatifs" dépendant majoritairement de la salinité, les variations de l' A_T sont essentiellement liées aux variations de salinité ;
- (3) L' A_T n'est pas impactée par les échanges air-mer de CO_2 . Bien que l'entrée ou le dégagement de CO_2 depuis et vers l'atmosphère modifient les valeurs de C_T , l' A_T reste constante car les ions conservatifs ne sont pas affectés par ces variations.

2.1.3 Résolution du système des carbonates

Pour être en mesure de résoudre le système des carbonates, les valeurs de constantes d'équilibre sont nécessaires. De nombreuses valeurs ont été proposées dans la littérature. Ces valeurs sont basées sur des mesures de K_1 et K_2 ayant été réalisées dans de l'eau de mer artificielle [GOYET et POISSON, 1989 ; HANSSON, 1973 ; ROY et al., 1993] ou naturelle [MEHRBACH et al., 1973 ; MILLERO et al., 2006 ; MOJICA-PRIETO et MILLERO, 2002]. Cependant, ces constantes donnent des résultats qui diffèrent significativement en raison de leurs différentes gammes de température et de salinité [MILLERO, 2007]. Les diverses techniques analytiques associées à l'étude de ces constantes ont mis en avant de fortes différences de K_2 entre les eaux naturelle et artificielle, soulignant l'importance des interactions ioniques du CO_3^{2-} avec les ions $\text{B}(\text{OH}_3)$ et $\text{B}(\text{OH}_4^-)$. Une étude détaillée de ces diverses constantes et de leurs caractéristiques peut être retrouvée dans MILLERO [2007].

La description complète du système des carbonates océanique repose sur l'utilisation de ces constantes d'équilibres et des variables opérationnelles du système des carbonates. Les concentrations totales des autres couples acide-base sont également nécessaires. Elles sont estimées à partir de la salinité. Il est alors généralement admis que les valeurs de deux variables opérationnelles (*i.e.* A_T , C_T , pH et $p\text{CO}_2$) du système des carbonates sont suffisantes pour obtenir une description complète de celui-ci. Les équations nécessaires à la résolution de ce problème sont décrites en détails par MILLERO [2007] et sont généralement résolues par des programmes informatiques dédiés [ORR et al., 2015].

Il est intéressant de noter que ceci repose sur l'hypothèse que notre connaissance de tous les couples acide-base impliqués est complète. En réalité, il a été démontré que les erreurs induites sur les paramètres calculés diffèrent selon le couple de grandeur d'entrée, et ce en raison des incertitudes associées aux constantes [MILLERO, 1995 ; ORR et al., 2018]. En effet, les erreurs dans l'estimation du pK_1 ont un effet important sur la pCO_2 calculée tandis que les erreurs associées au pK_2 impactent les grandeurs A_T et C_T calculées.

2.1.4 Dynamique du système des carbonates océanique

Dans l'océan, les paramètres définissant le système des carbonates océanique sont affectés par de nombreux processus physiques (mélanges advectif et diffusif), chimiques (échanges air-mer de CO_2) et biologiques (processus de photosynthèse et de respiration, formation et dissolution de carbonate de calcium). Ainsi, un ajout de CO_2 dans le milieu océanique en réponse aux échanges air-mer de CO_2 ou au processus biologique de respiration induit une diminution du pH, favorisant alors la formation des ions bicarbonates, des acides carboniques et des ions hydrogènes. Inversement, une diminution du contenu en CO_2 dans le milieu induit une augmentation du pH et déplace les équilibres en faveur des ions carbonates. Ainsi, les variations de pH dans l'eau de mer affectent l'occurrence des espèces en solution. Cependant, l'inverse est tout aussi vrai car le pH océanique est majoritairement gouverné par le système des carbonates qui joue un rôle de tampon. En réponse à une modification dans le milieu, les proportions relatives des différentes espèces du système des carbonates vont être naturellement modifiées pour maintenir le pH à une valeur constante.

Alors, les multiples processus impactant le système des carbonates océanique peuvent être décrits sur un diagramme C_T vs. A_T tel que celui représenté en Figure 2.2 [ZEEBE et WOLF-GLADROW, 2001]. Lors de la pénétration de CO_2 atmosphérique dans le milieu océanique, le contenu en C_T va être impacté. En revanche, la concentration en A_T ne va pas évoluer (voir section 2.1.2.4). Inversement, le dégagement de CO_2 par l'océan vers l'atmosphère va induire une baisse de sa concentration en C_T . En conséquence, le système va se décaler vers des valeurs de pH plus élevées (Figure 2.2). On peut ici noter que les variations de température influent sur la solubilité du CO_2 : plus la température augmente, plus le coefficient de solubilité diminue et donc la pCO_2 océanique augmente. En conséquence du réchauffement global, le milieu océanique aura tendance à dégager du CO_2 vers l'atmosphère, ce qui affectera de manière indirecte le système des carbonates et la grandeur C_T .

Les processus biologiques impactent les contenus en A_T et C_T . Le processus de photosynthèse, qui transforme le carbone inorganique en carbone organique, induit une réduction du contenu en C_T . Dans une bien moindre mesure, la photosynthèse induit une

augmentation des concentration en A_T car, en plus du carbone, des nutriments, notamment du nitrate (NO_3^-), sont utilisés lors de ce processus [ZEEBE et WOLF-GLADROW, 2001]. Le processus inverse de la respiration induit une baisse de l' A_T et une augmentation des concentrations en C_T .

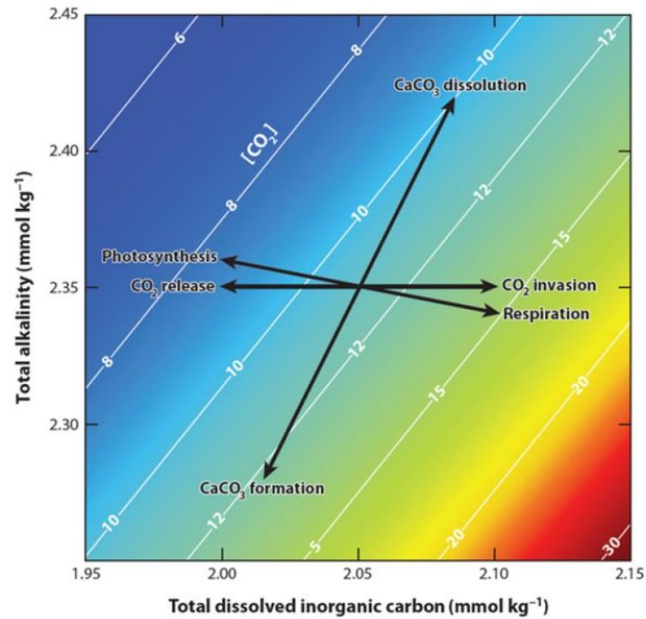
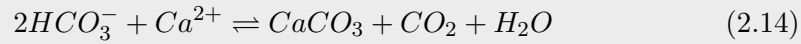


FIGURE 2.2 – Effets de divers processus sur les variables opérationnelles A_T et C_T en système fermé. Les lignes pleines représentent les isolignes de CO_2 dissous (en $\mu\text{mol.kg}^{-1}$) en fonction des variations en A_T et C_T . Source : ZEEBE et WOLF-GLADROW [2001].

En réponse aux changements induits par ces différents processus, les espèces du système des carbonates et le pH sont modulés. Les coefficients utilisés pour relier les modulations des grandeurs A_T et C_T en réponse à ces processus biologiques (photosynthèse et respiration) sont présentés en section 2.1.4.3. Le processus de calcification (la formation de carbonate de calcium par les organismes calcifiants – voir Encadré 2.1) diminue dans un rapport 2 pour 1 l' A_T et le C_T . En effet, pour chaque mole de CaCO_3 précipitée, une mole de carbone et une mole de Ca^{2+} sont consommées [ZEEBE et WOLF-GLADROW, 2001]. En conséquence, le système va se décaler vers des valeurs de pH plus faibles et de CO_2 dissous plus fortes (Figure 2.2). Inversement, le processus contraire de dissolution de CaCO_3 augmente l' A_T et le C_T dans les mêmes proportions. Enfin, les processus physiques de mélange (vertical et horizontal) affectent l' A_T et le C_T . À la différence du pH et de la $p\text{CO}_2$ qui ne sont pas conservatifs durant le mélange et qui ne présentent pas un comportement conservatif, A_T et C_T vont suivre la même droite de mélange.

Encadré 2.1 : Organismes calcifiants et états de saturation

La calcification correspond à la précipitation biogénique pour la formation de bio-minéraux de carbonate de calcium selon l'équation, simplifiée, suivante :



La vaste majorité du carbonate de calcium marin est produite par des organismes qui vont biominéraliser leurs coquilles ou squelettes calcitiques ou aragonitiques. La calcite et l'aragonite sont des cristaux polymorphes de carbonate de calcium ($CaCO_3$) dont la structure minéralogique et les constantes de solubilité diffèrent. Les principaux producteurs de calcite en océan ouvert sont les coccolithophoridés et les foraminifères, tandis que les organismes d'aragonite pélagique les plus abondants sont les ptéropodes.

L'état de saturation Ω rend état du taux de saturation du minéral considéré dans le milieu océanique (Ω_x où x représente le minéral formé, à savoir aragonite ou calcite). Ce niveau de saturation influe sur les taux de calcification ; ce dernier processus ne pouvant avoir lieu dans des eaux sous-saturées. Les concentrations des ions Ca^{2+} étant relativement constantes dans l'eau de mer, ce paramètre est en majorité déterminé par la concentration en carbonate (CO_3^{2-}). À l'échelle globale, l'océan de surface est sur-saturé vis-à-vis des différents minéraux ($\Omega > 1$). Toutefois, de nombreux scénarios [*e.g.* GATTUSO et BUDDEMEIER, 2000] prédisent une baisse de cet état de saturation à l'avenir ; ce qui aurait pour conséquence d'induire une diminution des taux de calcification.

Le système des carbonates océanique étant impacté par des processus physique, chimique et biologique, des paramètres dérivés permettant de quantifier ces impacts ont été utilisés dans ces travaux de thèse.

2.1.4.1 Flux air-mer de CO_2

Entre l'océan et l'atmosphère, un échange continu de CO_2 en phase gazeuse se produit. Le déséquilibre de pCO_2 entre ces deux réservoirs (ΔpCO_2) régit le flux air-mer de CO_2 qui est défini tel que :

$$F = ([CO_2^{SW}] - [CO_2^{ATM}]) \times k = (\Delta pCO_2) \times K_0 \times k \quad (2.15)$$

où F représente le flux air-mer de CO_2 (en $mmolC.m^{-2}.d^{-1}$), K_0 le coefficient de solubilité du CO_2 dans l'eau de mer (en $mol.^{-1}.atm^{-1}$), k la vitesse de transfert du CO_2 (en $cm.h^{-1}$) et ΔpCO_2 la différence de pression partielle de CO_2 à l'interface air-mer ($pCO_2^{SW} - pCO_2^{ATM}$) en μatm . La pCO_2^{SW} peut être soit mesurée directement (voir section 2.1.2.2),

soit déduite à partir d'autres variables opérationnelles en résolvant le système des carbonates.

Le sens du flux air-mer est représenté par le signe de ce flux. Par convention, un flux positif indique une $p\text{CO}_2$ océanique supérieure à la $p\text{CO}_2$ atmosphérique : le réservoir océanique sera "source" pour l'atmosphère. Inversement, un flux négatif indique une $p\text{CO}_2$ océanique inférieure à la $p\text{CO}_2$ atmosphérique : le réservoir océanique sera "puits" pour l'atmosphère.

Le coefficient de solubilité K_0 peut-être calculé d'après WEISS [1974] en fonction de la température et, dans une moindre mesure, de la salinité. La valeur de k , la vitesse de transfert du gaz, dépend des conditions atmosphérique et océanique. Le vent, qui intensifie les échanges, la présence de glace ou de surfactants qui les freinent, l'entraînement par les bulles, les vagues déferlantes, la pluie, la stabilité de la couche limite ou la vitesse de frottement comptent parmi les processus influant sur les transferts de gaz entre ces deux réservoirs.

Dans la littérature, plusieurs relations ont été proposées afin de calculer le coefficient d'échange de CO_2 [*e.g.* HO et al., 2006 ; LISS et MERLIVAT, 1986 ; WANNINKHOF, 1992, 2014 ; WANNINKHOF et MCGILLIS, 1999]. **Dans ce travail de thèse, la paramétrisation proposée par Wanninkhof [2014] a été privilégiée.**

2.1.4.2 Facteurs tampons

Lorsque le CO_2 (acide faible) se dissout dans l'eau de mer, le système des carbonates réagit en associant les ions CO_3^{2-} au CO_2 dissous en excès selon la réaction 2.16, ce qui a pour effet de neutraliser l'impact de cet apport sur le pH.



Cependant, une petite partie du HCO_3^- résultant se dissociera en CO_3^{2-} et H^+ , ce qui abaissera le pH.

Le système des carbonates océanique est donc le principal tampon de l'acidité dans l'océan et joue un rôle clé dans le contrôle de la pression partielle de dioxyde de carbone ($p\text{CO}_2$). Le pouvoir tampon de l'eau de mer est caractérisé par des facteurs dits "facteurs tampons". Le plus utilisé est le facteur de Revelle [REVELLE et SUESS, 1957] qui exprime le rapport entre la variation relative de la $p\text{CO}_2^{ATM}$ et la variation relative du C_T correspondant, à alcalinité constante. Afin de quantifier la sensibilité du système des carbonates aux changements d' A_T ou de C_T , d'autres facteurs tampons, référencés γ , β et ω , ont été proposés [EGLESTON et al., 2010]. Les facteurs tampons γ_{A_T} (γ_{C_T}), β_{A_T} (β_{C_T}) et ω_{A_T} (ω_{C_T}) fournissent une estimation de la capacité de l'eau de mer à amortir ces variations vis-à-vis du CO_2 aqueux [CO_2], des protons [H^+] et des états de saturation (Ω) lorsque A_T (C_T) varie à C_T (A_T) constant.

Les valeurs de ces facteurs varient avec la température et la salinité : des valeurs faibles impliquent une faible capacité de tampon et des changements plus importants de $[\text{CO}_2]$, de pH ou de Ω pour un changement donné d' A_T ou de C_T .

2.1.4.3 Quantification des processus biologiques

Comme le représente la Figure 2.2, les processus biologiques que sont la photosynthèse et la respiration, et la formation/dissolution de carbonate de calcium, influent sur les grandeurs que sont A_T et C_T [ZEEBE et WOLF-GLADROW, 2001] :

- La fixation photosynthétique et la reminéralisation diminuent le contenu en C_T et augmentent l' A_T . En postulant que ces processus biologiques font varier les grandeurs A_T et C_T selon les changements en carbone et en azote associés à la relation empirique de REDFIELD et al. [1963], il est possible d'écrire que : $A_T = -0,15 \times C_T$.
- La formation et la dissolution de CaCO_3 font varier, dans un rapport 2 pour 1, la relation A_T/C_T .

Les processus de photosynthèse/respiration et de formation/dissolution de CaCO_3 n'étant pas dissociables, les grandeurs NEP (*Net Ecosystem Production*) et NEC (*Net Ecosystem Calcification*), reflétant la somme de ces processus, ont été mises en place. La NEP a été définie comme la somme des flux de carbone inorganique biotiques et abiotiques dans le système. La NEC est elle une mesure de la différence entre la formation de CaCO_3 (calcification) et la dissolution de CaCO_3 . Des valeurs de NEP et NEC positives représentent un milieu où les processus autotrophes et où la dissolution dominant, respectivement.³

Les variations (Δ) des grandeurs A_T et C_T dans le temps peuvent être quantifiées (valeur finale - valeur initiale) et exprimées d'après les changements induits par les processus biologiques présentés ci-dessus tels que :

$$\Delta C_T = -0,15 \times NEP + 0,9 \times NEC \quad (2.17)$$

$$\Delta A_T = 0,02 \times NEP + 1,8 \times NEC \quad (2.18)$$

Dans les équations présentées ci-dessus, les coefficients associés aux changements induits par les processus de NEP et NEC ont été acquis via la résolution du système présenté en Figure 2.2 par des calculs trigonométriques. Pour exemple, comme le représente la Figure 2.2, par rapport à la NEC, l'axe des variations de C_T va représenter le côté adjacent. À partir du calcul de l'angle associé à ce processus (déterminé comme étant l'arctangente de la pente), l'impact des variations de la NEP sur le C_T a pu être estimé via un coefficient.

3. Dans le chapitre 5 de ce manuscrit, la convention de signe utilisée pour la NEC diffère de cette définition.

Les autres coefficients ont été calculés de même.

Toutefois, l'utilisation de ces relations requiert de poser de nombreuses hypothèses de travail. Afin de minimiser l'impact des variations de salinité liées aux processus d'évaporation et de précipitation sur les concentrations en A_T et C_T , les données utilisées dans ces calculs ont été normalisées à une salinité constante. Dans la suite de ce manuscrit, ces grandeurs ont été notées NA_T et NC_T , respectivement. De plus, les échanges air-mer de CO_2 font varier le C_T indépendamment de l' A_T . Lorsque ces calculs sont effectués dans la couche de la colonne d'eau en contact avec l'atmosphère, les flux air-mer doivent être considérés dans l'estimation du ΔC_T . Enfin, comme l'indique la définition de la NEP, les flux abiotiques impactent les grandeurs A_T et C_T . L'hypothèse de travail d'un système clos utilisée dans ces travaux de thèse et de laquelle résultent les équations 2.17 et 2.18, permet de considérer ces flux comme négligeables ; mais soulève de nombreuses incertitudes lorsque la fréquence d'échantillonnage de l' A_T et du C_T est faible.

2.2 Singularités du système des carbonates en mer Méditerranée

Les campagnes océanographiques ayant eu lieu en mer Méditerranée aux cours des dernières décennies (voir section 1.3.3) ont permis de caractériser le système des carbonates méditerranéen via des mesures discrètes d' A_T , de C_T et de pH. Elles ont permis de mettre en évidence la singularité du système des carbonates méditerranéen par rapport à d'autres zones océaniques du globe. D'après les caractéristiques des eaux de surface, le tableau 2.1 permet de comparer (à latitude équivalente) les eaux de Méditerranée orientale et occidentale aux eaux atlantique et pacifique.

Le bassin méditerranéen est plus salé que le reste des eaux du globe (voir section 1.3.1). Les variations des concentrations en A_T étant essentiellement liées aux variations de salinité (voir section 2.1.2.4), les eaux du bassin méditerranéen présentent des valeurs d' A_T plus élevées que le reste des eaux du globe. Dans le bassin méditerranéen, l'alcalinité totale varie entre *ca.* 2500 et 2650 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$ [*e.g.* ÁLVAREZ et al., 2014; HASSOUN et al., 2015a], avec une concentration moyenne en A_T plus importante dans le sous-bassin oriental que dans le sous-bassin occidental. Comme dans le reste du globe, la forte corrélation entre les variations d' A_T et de salinité en mer Méditerranée a permis de déterminer de nombreuses lois empiriques [*e.g.* HASSOUN et al., 2015a] couramment utilisées pour estimer l' A_T .

Le C_T étant une grandeur conservative, ces fortes valeurs de salinité expliquent également les valeurs plus importantes de C_T rencontrées. Toutefois, à l'inverse des variations d' A_T , les concentrations en C_T , dont les valeurs fluctuent entre 2200 [GEMAYEL et al., 2015] et 2340 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$ [*e.g.* ÁLVAREZ et al., 2014], peuvent présenter de plus fortes valeurs à

l'ouest qu'à l'est. Au regard des valeurs de salinité observées, les concentrations en C_T de la Méditerranée orientale sont remarquablement faibles. L'oligotrophie croissante vers l'est du bassin méditerranéen [PUJO-PAY et al., 2011] doit être considérée pour expliquer ces variations de C_T : la très faible productivité du bassin oriental tend à atténuer le gradient vertical de C_T , diminuant ainsi les concentrations en C_T à l'échelle du sous bassin. La productivité étant plus importante dans le sous-bassin occidental, le contenu en C_T des eaux de celui-ci va diminuer en conséquence. Le réchauffement de ces eaux à leur arrivée dans le sous-bassin oriental va par la suite induire une perte de CO_2 par échange air-mer, ce qui va accroître ces valeurs de C_T plus faibles dans cette région. En normalisant le pH à une température de 25 °C, sa valeur dans les eaux méditerranéennes de surface est comprise entre 7,934 et 8,005. En raison du contraste en A_T et C_T entre l'est et l'ouest du bassin, les eaux orientales sont moins acidifiées que celles du bassin occidental [HASSOUN et al., 2015b]. En effet, les eaux de surface du bassin occidental présentent de faibles valeurs de pH en comparaison avec les autres régions océaniques, y compris la Méditerranée orientale.

TABLE 2.1 – Valeurs moyennes, pour une même résolution latitudinale, de salinité et des paramètres du système des carbonates en Méditerranée orientale et occidentale, dans l'Atlantique et dans le Pacifique.

Région	<i>Salinité</i>	A_T ($\mu\text{mol.kg}^{-1}$)	C_T ($\mu\text{mol.kg}^{-1}$)	pH_T^{25} ⁴	pCO_2^{25} ⁴ (μatm)	$\Omega_{\text{Aragonite}}$ ⁴	Ω_{Calcite} ⁴
Méditerranée orientale ¹	39,05	2612	2277	8,008	489,0	3,74	5,66
Méditerranée occidentale ¹	37,79	2522	2250	7,934	585,4	3,12	4,72
Atlantique ²	34,74	2342	2064	8,005	454,9	3,20	4,85
Pacifique ³	34,15	2263	2016	7,967	489,9	2,86	4,34

¹ D'après ÁLVAREZ et al. [2014]. Les données de Méditerranée orientale et occidentale correspondent aux valeurs des régions nommées "Levantine" et "Western" dans ÁLVAREZ et al. [2014].

² Valeurs obtenues d'après les moyennes GLODAPv2.2021 : 2005-2015, 0-50m, 30°N-45°N,65°W-15°W.

³ Valeurs obtenues d'après les moyennes GLODAPv2.2021 : 2005-2015, 0-50m, 30°N-45°N,115°E-135°W.

⁴ Grandeurs estimées d'après le couple de variables A_T/C_T .

En normalisant la pCO_2 à une température de 25 °C, le contraste entre les sous-bassins méditerranéens est également marqué avec des valeurs plus faibles de presque 100 μatm dans le bassin oriental. En raison de la forte dépendance à la température de la pCO_2 , le bassin méditerranéen présente un gradient permanent ouest-est avec des valeurs maximales de près de 500 μatm durant la saison estivale en mers Ionienne et Levantine, et des valeurs minimales d'environ 250 μatm observées en mer d'Alboran. Ces fluctuations

saisonniers de la $p\text{CO}_2$ océanique sont le fruit de processus thermique et non-thermique [e.g. COPIN-MONTÉGUT et BÉGOVIC, 2002].

Enfin, en terme de saturation vis à vis de la calcite et de l'aragonite, toutes les eaux méditerranéennes sont sur-saturées vis-à-vis de ces deux formes minérales, avec des valeurs de surface de Ω_{Calcite} et de $\Omega_{\text{Aragonite}}$ pouvant atteindre de 6 et 4 respectivement, pour le bassin oriental.

En conclusion, il apparaît que les eaux méditerranéennes sont singulières en terme de chimie des carbonates à deux titres : (1) les eaux salées méditerranéennes ont des concentrations en A_T et C_T globalement plus fortes que dans les autres régions océaniques, (2) et les deux sous-bassin méditerranéens présentent un contraste marqué en raison de la différence relative de leurs concentrations en A_T et C_T . Disposant d'un facteur de Revelle plus faible que les autres eaux du globe situées à une latitude équivalente, les eaux méditerranéennes, globalement chaudes, sont généralement considérées comme sensibles à la pénétration de carbone anthropique lié à l'augmentation de la $p\text{CO}_2$ atmosphérique.

Enfin, une dernière singularité des eaux méditerranéennes est à relever : d'après une analyse de cohérence interne entre des données mesurées et calculées, les constantes de dissociation K_1 et K_2 proposées par MEHRBACH et al. [1973] et modifiées par DICKSON et MILLERO [1987] ont été recommandées par ÁLVAREZ et al. [2014] pour résoudre le système des carbonates par rapport aux constantes de LUEKER et al. [2000], recommandées pour le reste des eaux du globe [DICKSON et al., 2007]. Bien qu'ayant un impact très marginal sur les résultats découlant des calculs réalisés avec ces constantes, **cette recommandation a été suivie au cours de ce travail de thèse.**

Bibliographie

- ÁLVAREZ, M., SANLEÓN-BARTOLOMÉ, H., TANHUA, T., MINTROP, L., LUCHETTA, A., CANTONI, C., SCHROEDER, K. & CIVITARESE, G. (2014). The CO₂ system in the Mediterranean Sea : a basin wide perspective. *Ocean Science*, 10(1), 69-92.
- BATES, R. (1973). *Determination of ph. theory and practice*. Theory et practice. (ed. Wiley) New-York.
- COPIN-MONTÉGUT, C. & BÉGOVIC, M. (2002). Distributions of carbonate properties and oxygen along the water column (0–2000m) in the central part of the NW Mediterranean Sea (Dyfamed site) : influence of winter vertical mixing on air–sea CO₂ and O₂ exchanges. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 49(11), 2049-2066.
- DICKSON, A. G. (1981). An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data. *Deep-Sea Research I*, 28, 609-623.
- DICKSON, A. G. (1984). pH scales and proton-transfer reactions in saline media such as seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2299-2308.
- DICKSON, A. G. (1993). The measurement of seawater pH. *Marine Chemistry*, 44(2–4), 131-142.
- DICKSON, A. G. & MILLERO, F. (1987). A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media. *Deep Sea Research*, 34(10), 1733-1743.
- DICKSON, A. G., SABINE, C. L. & CHRISTIAN, J. R. (2007). *Guide to best practices for ocean CO₂ measurements*. PICES special publication. IOCCP report No.8, 191 pp. Sidney, BC : North Pacific Marine Science Organization.
- DOE. (1994). Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water, version 2.
- EGLESTON, E. S., SABINE, C. L. & MOREL, F. M. M. (2010). Revelle revisited : buffer factors that quantify the response of ocean chemistry to changes in DIC and alkalinity. *Global Biogeochemical Cycles*, 24(1), GB1002.
- GATTUSO, J.-P. & BUDDEMEIER, R. (2000). Ocean biogeochemistry. calcification and CO₂. *Nature*, 407(6802), 311-313.
- GEMAYEL, E., HASSOUN, A., BENALLAL, M. A., GOYET, C., RIVARO, P., ABBOUD-ABI SAAB, M., KRASAKOPOULOU, E., TOURATIER, F. & ZIVERI, P. (2015). Climatological variations of total alkalinity and total dissolved inorganic carbon in the Mediterranean Sea surface waters. *Earth System Dynamics*, 6(2), 789-800.
- GOYET, C. & POISSON, A. (1989). New determination of carbonic acid dissociation constants in seawater as a function of temperature and salinity. *Deep Sea Research Part A : Oceanographic Research Papers*, 36(11), 1635-1654.
- HANSSON, I. (1973). A new set of acidity constants for carbonic acid and boric acid in sea water. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*, 20(5), 461-478.
- HASSOUN, A., GEMAYEL, E., KRASAKOPOULOU, E., GOYET, C., ABBOUD-ABI SAAB, M., ZIVERI, P., TOURATIER, F., GUGLIELMI, V. & FALCO, C. (2015a). Modeling of the Total Alkalinity and the

- Total Inorganic Carbon in the Mediterranean Sea. *Journal of Water Resources and Ocean Science*, 4(1), 24.
- HASSOUN, A., GEMAYEL, E., KRASAKOPOULOU, E., GOYET, C., ABBOUD-ABI SAAB, M., GUGLIELMI, V., TOURATIER, F. & FALCO, C. (2015b). Acidification of the Mediterranean Sea from anthropogenic carbon penetration. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, 102, 1-15.
- HO, D. T., LAW, C. S., SMITH, M. J., SCHLOSSER, P., HARVEY, M. & HILL, P. (2006). Measurements of air-sea gas exchange at high wind speeds in the Southern Ocean : Implications for global parameterizations. *Geophysical Research Letters*, 33(16).
- HUNT, C., SALISBURY, J. & VANDEMARK, D. (2011). Contribution of non-carbonate anions to total alkalinity and overestimation of pCO₂ in new england and new brunswick rivers. *Biogeosciences*, 8(10), 3069-3076.
- KÖRTZINGER, A. (1999). *Determination of carbon dioxide partial pressure (pco₂)*. Methods of Seawater Analysis. pp. 149-158. Wiley-VCH (1999) : Grasshoff K., Kremling K., Ehrhardt M. (Eds.),
- LISS, P. S. & MERLIVAT, L. (1986). Air-Sea Gas Exchange Rates : Introduction and Synthesis. In P. BUAT-MÉNARD (Éd.), *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling* (p. 113-127). Dordrecht : Springer Netherlands.
- LUEKER, T. J., DICKSON, A. G. & KEELING, C. D. (2000). Ocean pCO₂ calculated from dissolved inorganic carbon, alkalinity, and equations for K₁ and K₂ : validation based on laboratory measurements of CO₂ in gas and seawater at equilibrium. *Marine Chemistry*, 70(1-3), 105-119.
- MEHRBACH, C., CULBERSON, C. H., HAWLEY, J. E. & PYTKOWICZ, R. M. (1973). Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure. *Limnology and Oceanography*, 18(6), 897-907.
- MILLERO, F. (1977). Acid-base properties of TRIS(hydroxymethyl)aminomethane (TRIS) buffers in seawater from 5 to 40°C. *Analytical Chemistry*, 49, 867-870.
- MILLERO, F. (1986). The pH of estuarine waters. *Limnology and Oceanography*, 31, 839-847.
- MILLERO, F. (1995). Thermodynamics of the carbon dioxide system in the oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(4), 661-677.
- MILLERO, F. (2007). The Marine Inorganic Carbon Cycle. *Chemical Reviews*, 107(2), 308-341.
- MILLERO, F., GRAHAM, T., HUANG, F., BUSTOS-SERRANO, H. & PIERROT, D. (2006). Dissociation constants of carbonic acid in seawater as a function of salinity and temperature. *Marine Chemistry*, 100(1-2), 80-94.
- MOJICA-PRIETO, F. & MILLERO, F. (2002). The values of pk₁ + pk₂ for the dissociation of carbonic acid in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(14), 2529-2540.
- ORR, J., EPITALON, J.-M., DICKSON, A. G. & GATTUSO, J.-P. (2018). Routine uncertainty propagation for the marine carbon dioxide system. *Marine Chemistry*, 207, 84-107.
- ORR, J., EPITALON, J. & GATTUSO, J.-P. (2015). Comparison of ten packages that compute ocean carbonate chemistry. *Biogeosciences*, 12(8), 1483-1510.
- PUJO-PAY, M., CONAN, P., ORIOL, L., CORNET-BARTHAUX, V., FALCO, C., GHIGLIONE, J.-F., GOYET, C., MOUTIN, T. & PRIEUR, L. (2011). Integrated survey of elemental stoichiometry (C, N, P) from the Western to Eastern Mediterranean Sea. *Biogeosciences*, 8(1), 883-899.
- REDFIELD, A., KETCHUM, B. & RICHARDS, F. (1963). *The influence of organisms on the composition of sea-water*. Hill MN (ed) The sea, Vol 2. Wiley, New York, pp. 26-77.
- REVELLE, R. & SUESS, H. E. (1957). Carbon Dioxide Exchange Between Atmosphere and Ocean and the Question of an Increase of Atmospheric CO₂ during the Past Decades. *Tellus*, 9(1), 18-27.

- ROY, R., ROY, L., VOGEL, K., PORTER-MOORE, C., PEARSON, T., GOOD, C., MILLERO, F. & CAMPBELL, D. (1993). The dissociation constants of carbonic acid in seawater at salinities 5 to 45 and temperatures 0 to 45°C. *Marine Chemistry*, 44(2-4), 2529-2540.
- TAKAHASHI, T., WILLIAMS, R. & BOS, D. (1982). Carbonate chemistry. national science foundation. *GEOSECS Pacific Expedition*, 3(Hydrographic Data 1973-19743), 77-83.
- WANNINKHOF, R. (1992). Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. *Journal of Geophysical Research*, 97(C5), 7373.
- WANNINKHOF, R. (2014). Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean revisited : Gas exchange and wind speed over the ocean. *Limnology and Oceanography : Methods*, 12(6), 351-362.
- WANNINKHOF, R. & MCGILLIS, W. R. (1999). A cubic relationship between air-sea CO₂ exchange and wind speed. *Geophysical Research Letters*, 26(13), 1889-1892.
- WANNINKHOF, R. & THONING, K. (1993). Measurement of fugacity of CO₂ in surface water using continuous and discrete sampling methods. *Marine Chemistry*, 44(2-4), 189-204.
- WEISS, R. (1974). Carbon dioxide in water and seawater : the solubility of a non-ideal gas. *Marine Chemistry*, 2(3), 203-215.
- WOLF-GLADROW, D., ZEEBE, R. E., KLAAS, C., KÖRTZINGER, A. & DICKSON, A. G. (2007). Total alkalinity : The explicit conservative expression and its application to biogeochemical processes. *Marine Chemistry*, 106(1-2), 287-300.
- ZEEBE, R. E. & WOLF-GLADROW, D. (2001). *CO₂ in seawater : equilibrium, kinetics, isotopes*. Elsevier Oceanography Series, 65, Amsterdam, 346 pp.

Variations saisonnière et interannuelle du CO₂ en Méditerranée orientale : une étude spécifique dans le bassin Levantin Nord-Ouest

Sommaire

3.1	Avant-propos	64
3.2	<i>Seasonal and Interannual Variability of the CO₂ System in the Eastern Mediterranean Sea : A Case Study in the North Western Levantine Basin</i>	65
3.2.1	Résumé en français	65
3.2.2	Article	66
3.2.3	Informations supplémentaires	94
3.3	Conclusions et perspectives	98
	Bibliographie	101

3.1 Avant-propos

À travers les différents océans du globe, de nombreuses études portent sur les variations saisonnières du système des carbonates océanique dans la couche de surface [e.g. N. BATES et al., 2014; TAKAHASHI et al., 1993]. En mer Méditerranée, des études basées sur des données issues de simulations numériques [e.g. TAILLANDIER et al., 2012] ou de régressions polynomiales [e.g. GEMAYEL et al., 2015] ont permis de décrire à l'échelle du bassin les variations saisonnières. Dans le sous-bassin occidental, l'étude de la variation saisonnière du système des carbonates, basée sur des observations *in situ*, a permis de montrer la succession de forçages expliquant ces variations [e.g. COPIN-MONTÉGUT et BÉGOVIC, 2002]. Dans le sous-bassin oriental, bien que la saisonnalité du système des carbonates soit dûment étudiée en zone côtière orientale (HASSOUN et al. [2019] sur la côte libanaise, SISMA-VENTURA et al. [2017] sur la côte israélienne) ou en mer Crétoise [PETIHAKIS et al., 2018], et ce notamment en se basant sur des séries temporelles, la description de cette saisonnalité en zone hauturière souffre du manque de données *in situ*.

Dans ce contexte, l'objectif de ce chapitre est d'estimer, d'après l'étude des données recueillies à trois périodes distinctes, la saisonnalité du système des carbonates dans la région du Nord-Ouest Levantin. Dans le cadre du projet PERLE, cette région de la Méditerranée orientale a été échantillonnée au cours de trois campagnes océanographiques entre juin 2018 et mars 2019. Cette série unique de campagnes consécutives a permis de décrire les évolutions temporelles et spatiales des propriétés biogéochimiques des eaux de surface situées au sud de la Crète. De plus, l'utilisation conjointe des données PERLE et de données "historiques" regroupées dans la base de données CARIMED a permis d'évaluer l'évolution pluriannuelle des propriétés du système des carbonates dans cette région. La Méditerranée orientale présente des caractéristiques remarquables à bien des égards, avec une forte oligotrophie [PUJO-PAY et al., 2011] de ses eaux de surface associée à des valeurs importantes d'alcalinité [e.g. HASSOUN et al., 2015b] en raison des fortes valeurs de salinité. L'étude du système des carbonates a révélé l'importance de cette région marine au vu du potentiel de ses eaux à capter du CO₂ [ÁLVAREZ et al., 2014] en association avec les processus de formation des eaux levantines et les gyres de méso-échelle (notamment le gyre de Ierapetra ; IOANNOU et al. [2019]).

Ces travaux, présentés dans la suite de ce chapitre, sont publiés dans la revue *Frontiers in Marine Science*. Les informations supplémentaires associées à cet article sont présentées dans la section 3.2.3. En revanche, les procédures de traitement de données, également fournies comme informations supplémentaires de cet article, ont été traduites et sont fournies en Annexe B de ce manuscrit de thèse. Cet article est accompagné d'un résumé en langue française et d'une partie conclusion et perspectives en langue française également.

3.2 *Seasonal and Interannual Variability of the CO₂ System in the Eastern Mediterranean Sea : A Case Study in the North Western Levantine Basin*

3.2.1 Résumé en français

La variabilité saisonnière du système des carbonates en mer Méditerranée orientale (EMed) a été étudiée d'après des mesures discrètes d'alcalinité totale (A_T), de carbone inorganique dissous total (C_T) et de pH recueillies au cours de trois campagnes océanographiques menées autour de la Crète entre juin 2018 et mars 2019. Cette étude présente une description détaillée de ce nouvel ensemble de données sur la chimie des carbonates en Méditerranée orientale. Au cours d'un cycle annuel, nous montrons que le Nord-Ouest du bassin Levantin (NWLB) est unique en terme de gamme de variation de l' A_T par rapport à la variation du C_T dans la colonne d'eau supérieure. Les raisons de cette singularité du NWLB peuvent s'expliquer par l'interaction entre une forte évaporation et la consommation concomitante de C_T par des processus autotrophes. Les importantes variations en A_T , combinées aux changements de température, ont un fort impact sur la variabilité de la $p\text{CO}_2$ de l'eau de mer ($p\text{CO}_2^{SW}$). D'après des données issues d'un flotteur Argo, un cycle annuel complet de $p\text{CO}_2^{SW}$ dans le NWLB a été reconstitué afin d'estimer la succession des états potentiellement « source » et « puits » de CO₂ atmosphérique de la zone. En combinant cet ensemble de données avec des observations précédemment recueillies dans le NWLB, cette étude montre une acidification significative de la région et une diminution du pH_T^{25} de surface de $-0,0024 \pm 0,0004$ unités $\text{pH}_T^{25} \cdot \text{a}^{-1}$. Les changements dans le système des carbonates sont liés à l'augmentation du CO₂ atmosphérique mais aussi à des changements temporels inexpliqués de la teneur en A_T de surface. Si l'on considère que l'EMed connaîtra à l'avenir des saisons estivales plus longues, plus intenses et plus chaudes, cette étude propose quelques perspectives sur le fonctionnement du système des carbonates de la « future » EMed.

3.2.2 Article

Seasonal and Interannual Variability of the CO₂ System in the Eastern Mediterranean Sea: A Case Study in the North Western Levantine Basin

Cathy Wimart-Rousseau¹, Thibaut Wagener¹, Marta Álvarez², Thierry Moutin¹, Marine Fourier³, Laurent Coppola^{3,4}, Laure Niclas-Chirurgien¹, Patrick Raimbault¹, Fabrizio D'Ortenzio³, Xavier Durrieu de Madron⁵, Vincent Taillandier³, Franck Dumas⁶, Pascal Conan⁷, Mireille Pujo-Pay⁷ and Dominique Lefèvre¹

¹Aix Marseille Université, Université de Toulon, CNRS, IRD, MIO, UM110, Marseille, France

²Instituto Español de Oceanografía, A Coruña, Spain

³Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire d'Océanographie de Villefranche, Villefranche-sur-Mer, France

⁴Sorbonne Université, CNRS, Institut de la Mer de Villefranche, Villefranche-sur-Mer, France

⁵CEFREM, CNRS-Université de Perpignan Via Domitia, Perpignan, France

⁶Service Hydrographique et Océanographique de la Marine-Shom, Brest, France

⁷Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire d'Océanographie Microbienne, Observatoire Océanologique, Banyuls-sur-Mer, France

Publié dans *Frontiers in Marine Science* en Mai 2021

Abstract

The seasonal variability of the carbonate system in the Eastern Mediterranean Sea (EMed) was investigated based on discrete total alkalinity (A_T), total dissolved inorganic carbon (C_T), and pH measurements collected during three cruises around Crete between June 2018 and March 2019. This study presents a detailed description of this new carbonate chemistry dataset in the eastern Mediterranean Sea. We show that the North Western Levantine Basin (NWLB) is unique in terms of range of A_T variation vs. C_T variation in the upper water column over an annual cycle. The reasons for this singularity of the NWLB can be explained by the interplay between strong evaporation and the concomitant consumption of C_T by autotrophic processes. The high range of A_T variations, combined to temperature changes, has a strong impact on the variability of the seawater $p\text{CO}_2$ ($p\text{CO}_2^{SW}$). Based on Argo float data, an entire annual cycle for $p\text{CO}_2^{SW}$ in the NWLB has been reconstructed in order to estimate the temporal sequence of the potential "source" and "sink" of atmospheric CO₂. By combining this dataset with previous observations in the NWLB, this study shows a significant ocean acidification and a decrease in the oceanic surface pH_T^{25} of $-0.0024 \pm 0.0004 \text{ pH}_T^{25} \text{ units.a}^{-1}$. The changes in the carbonate system are driven by the increase of atmospheric CO₂ but also by unexplained temporal changes in the surface A_T content. If we consider that the EMed will, in the future, encounter longer, more intense and warmer summer seasons, this study proposes some perspectives on the carbonate system functioning of the "future" EMed.

1. Introduction

Since the beginning of the industrial era, the rise in atmospheric CO₂ due to anthropogenic activities is considered to be the main factor responsible for current climate change [IPCC, 2018]. The ocean plays a significant role in modulating atmospheric CO₂ as it has sequestered *ca.* 31% of the global anthropogenic CO₂ emissions in the past few decade [Gruber et al., 2019]. Between 2009 and 2018, the ocean CO₂ sink was estimated to be equal to $2.5 \pm 0.6 \text{ PgC.a}^{-1}$ [Friedlingstein et al., 2019]. Ocean CO₂ uptake induces an increase in hydronium ion concentration (*i.e.* a decrease in oceanic pH) commonly referred as ocean acidification [Doney et al., 2009]. This ocean acidification represents a significant threat to marine organisms [Kroeker et al., 2013] and is likely to affect marine ecosystems [Feely et al., 2004].

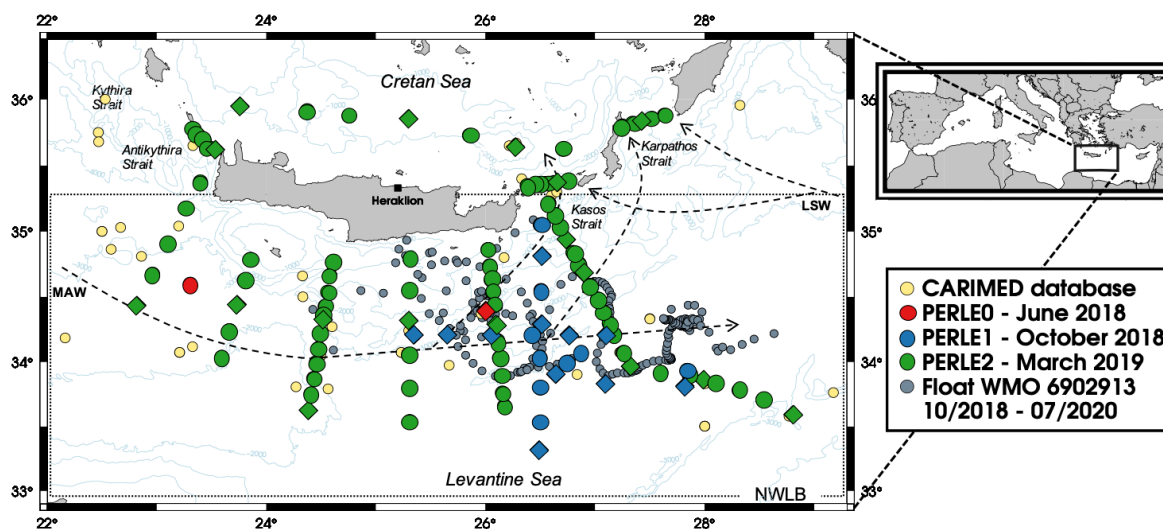


Figure 3.1 – Map of the "PERLE area." Stations visited during PERLE0 are in red, during PERLE1 in blue and during PERLE2 in green. Diamonds represent stations with carbonate chemistry. Stations from the CARIMED database with A_T and C_T measurements are shown by small yellow dots. Grey dots show the WMO 6902913 Argo profiler positions from October 2018 to July 2020. Arrows show the main surface water mass pathways (see acronyms in the text). The North Western Levantine Basin area (NWLB) is defined by the dotted insert.

The marginal Mediterranean Sea (MedSea) is a singular oceanic basin in terms of carbonate chemistry and deserves specific study. Due to the relatively short residence time of its water masses, this semi-enclosed basin is considered to be more reactive to external forcing than other oceanic areas [Durrieu de Madron et al., 2011]. The warm and highly alkaline waters absorb CO₂ from the atmosphere and transport it to the interior by active overturning circulation [Álvarez et al., 2014; Schneider et al., 2010]. Indeed, while representing only 0.3% of the global oceanic volume, the anthropogenic carbon

content of the MedSea was estimated to represent 1.1% of the world's ocean content in 1994 [Lee et al., 2011; Schneider et al., 2010]. Moreover, several studies have reported a marked decline in the pH of the MedSea over the last few decades [*e.g.* Flecha et al., 2019; Hassoun et al., 2015b; Palmiéri et al., 2015; Touratier and Goyet, 2011].

Detailed descriptions of the circulation and water masses of the MedSea can be found in Millot and Taupier-Letage [2005], Bergamasco and Malanotte-Rizzoli [2010], and Durrieu de Madron et al. [2011]. The water masses of the Eastern Mediterranean Sea (EMed) are warmer, more haline, more oxygenated and more alkaline than those in the Western Mediterranean Sea (WMed) [Álvarez et al., 2014]. The EMed water column can be schematically divided into three layers: (1) The surface layer, filled with Modified Atlantic Waters (MAW) with specific regional and seasonal characteristics [*e.g.* Levantine Surface Waters (LSW)]; (2) Intermediate waters characterised, in the presence of MAW, by a local salinity maximum and generally described by the generic name Levantine Intermediate Waters (LIW); (3) The Eastern Mediterranean Deep Waters (EMDW), mostly retained in the EMed, consisting of a mixture of Adriatic Deep Waters (AdDW) and Aegean Deep Waters (AeDW). EMDW have undergone drastic changes over the last few decades (known as the Eastern Mediterranean Transient; Roether et al. [1996]).

The MedSea is already exhibiting a consistent ocean acidification trend as a direct consequence to oceanic CO₂ uptake. It is therefore important to observe carbonate chemistry over sustained time-series to understand the long-term changes in ocean chemistry. The seasonal dynamics of the carbonate system, crucial in understanding the variability in the air-sea CO₂ exchanges, also requires these important time-series observations. When compared to other oceanic areas, including the WMed, the oligotrophic EMed [Pujo-Pay et al., 2011] is characterised by low primary production rates [Moutin and Raimbault, 2002]. This low productivity reduces the vertical gradients of dissolved inorganic carbon, making the detection and understanding of decadal and seasonal changes in the carbonate system particularly challenging in this area. Over the last few decades, a considerable amount of work has been devoted to the EMed [*e.g.* Álvarez et al., 2014; Hainbucher et al., 2019; Hassoun et al., 2015b; Schneider et al., 2010], however, these cruises do not cover a full seasonal cycle leading to biased observations. Most of the time-series measurements recorded in the MedSea have been taken in the coastal [*e.g.* De Carlo et al., 2013; Ingrosso et al., 2016; Kapsenberg et al., 2017] and oceanic WMed [Coppola et al., 2020b; Lefevre, 2010]. In the EMed, time-series measurements are scarce and mostly based in the Cretan Sea [Petihakis et al., 2018] or coastal sites such as the Lebanese coast [Hassoun et al., 2019] or the Israeli coast [Sisma-Ventura et al., 2017], precluding a rigorous description of the temporal variability of the carbonate system in the open-ocean EMed. In the MedSea open-ocean, studies based on data derived from satellite observations have been conducted to decipher, over a seasonal and interannual scale, the variations in $p\text{CO}_2$ [D'Ortenzio et al., 2008; Taillandier et al., 2012]. Nonetheless, understanding the variability in the

seasonal carbonate system in the EMed is required to evaluate the effects of the increasing threats in this area, such as warming [Nykjaer, 2009] and ocean acidification.

In the frame of the PERLE project (the Pelagic Ecosystem Response to deep water formation in the Levant Experiment), an intense *in situ* survey of the Levantine area was carried out during 2018–2019 [D’Ortenzio et al., 2020]. This study reports on a new oceanic inorganic carbon dataset acquired over three different periods of the year in the South Cretan area (described as the North Western Levantine Basin or NWLB hereafter) (Figure 3.1).

This study gives a detailed description of this new dataset and the oceanographical context (section "Descriptive carbonate chemistry in the context of the PERLE cruises"). In section "Atypical drivers of the seasonal dynamics of the carbonate chemistry within the mixed layer of the North Western Levantine Basin", using these new annual observations in the NWLB, the physical and biological drivers explaining the seasonal variability of the carbonate parameters in the upper water column will be investigated and the impact of the variations on air-sea CO₂ fluxes will be discussed. In section "Long-term temporal changes in carbonate chemistry in the North Western Levantine Basin", the main drivers of carbonate chemistry changes will be considered on longer timescales, based on the estimated trends in the surface carbonate chemistry of the NWLB derived from existing data over the last 20 years. Some hypotheses on the future of the carbonate system functioning of the EMed will be discussed.

2. Material and methods

2.1. Cruise and sampling strategy

This study focuses on three PERLE cruises: PERLE0, PERLE1, and PERLE2 (Fig. 3.1). These cruises were carried out in the EMed between 2018 and 2019. At all stations, a CTD-Rosette was deployed (1) to acquire data with sensors (Conductivity Temperature and Depth–CTD and associated parameters) along vertical profiles and (2) to collect discrete seawater samples from Niskin bottles for chemical analysis. Over the 11, 31, and 125 casts performed during the PERLE0, PERLE1, and PERLE2 cruises, seawater was sampled from 1, 12, and 17 casts, respectively, for carbonate parameter analysis (see Supplementary Table 1 and Supplementary Figure 1). Details for the cruises and parameters measured during each PERLE cruise are summarised in Table 3.1.

2.2. Parameters measured

CTD and Seawater sampling

A SeaBirdTM 911+ underwater unit was used to interface a pressure sensor, an external

temperature probe (SBE3plus) and an external conductivity cell (SBE4C).

Table 3.1 – Summary of the cruise information and the parameters measured during each PERLE cruises including availability, number of samples (n) and their associated accuracy.

	PERLE0	PERLE1	PERLE2
Cruise Information	8 th to 24 th June 2018	10 th to 21 st October 2018	27 th February to 16 th March 2019
Research Vessel	<i>Téthys II</i>	<i>L'Atalante</i>	<i>Pourquoi pas?</i>
DOI	10.17600/18000550	No DOI available	10.17600/18000865
Carbonate Parameters	Parameter sampled [n=12] QC test ok [± 1.8 / 2.1 μmol.kg ⁻¹]	Parameter sampled [n=164] QC test not ok - Derived** [± 19 / 19 μmol.kg ⁻¹]	Parameter sampled [n=341] QC test ok [± 4.6 / 4.7 μmol.kg ⁻¹]
pH	Parameter not sampled Derived* [± 0.012]	Parameter sampled [n=156] QC test ok [± 0.007]	Parameter sampled [n=361] QC test ok [± 0.003]
Ancillary Data	Parameter sampled QC test ok	Parameter sampled QC test ok	Parameter sampled QC test ok
Oxygen	Parameter sampled QC test ok	Parameter sampled QC test ok	Parameter sampled QC test ok
Nutrients	Parameter sampled QC test ok	Parameter sampled QC test ok	Parameter sampled QC test ok

*pH_T²⁵ values were calculated with the A_T/C_T couple.

**A_T values deduced from the A_T-S relationship proposed by (Hassoun et al. [2015a] – see section 3.4.). C_T values were calculated with the A_T/pH_T²⁵ couple.

Sensors were calibrated by the manufacturer. Additional sensors were interfaced and data from a fluorescence (Chelsea Aqua 3) and an oxygen (SBE43) sensor are used in this study. Fluorescence and oxygen are expressed in A.U. (Arbitrary Unit) and μmol.kg⁻¹, respectively, in this study. For vertical profiles, 24 Hz data on the downcast were averaged on 1 dbar bins by the SeaBirdTM dedicated software. Water samples were collected from

CTD-Rosette casts with a carousel equipped with 22 Niskin bottles (12 L). Water was sampled from 10 to 21 depths, from a few meters above the seafloor up to the surface (0–5 dbars). From 0 to 200 dbars, a higher sampling resolution was applied (every *ca.* 20 dbars) than below 200 dbars (every *ca.* 200 dbars). In addition, the "Real-time" CTD data from the WMO 6902913 Argo float [Argo, 2000] deployed during the PERLE1 cruise were used in this study to complete the hydrological data. Data collected from October 2018 to July 2020 were used (Fig.3.1). Because the Argo float considered in this study is still operational, no "Delayed Mode" data were available at this stage. The Argo real-time quality control procedures have been applied by the Coriolis data centre [Wong et al., 2020]. A visual comparison of the Argo CTD data with collocated PERLE cruise CTD data was carried out on two profiles to exclude major deviations in the Argo data. Salinity measurements (derived from conductivity - SBE41CP sensor, SeabirdTM) were recorded with an accuracy of 0.005 psu.

Total Alkalinity and Total Dissolved Inorganic Carbon

Samples for total dissolved inorganic carbon (C_T) and total alkalinity (A_T) were collected into acid-washed 500 cm³ borosilicate glass bottles, poisoned with 200 mm³ of a 36 g.dm⁻³ HgCl₂, as recommended by Dickson et al. [2007] and stored in the dark at 4 °C. Analyses were performed after 5 months of storage. Measurements of C_T and A_T were performed simultaneously by potentiometric acid titration using a closed cell following the methods described by Edmond [1970] and Dickson and Goyet [1994]. Analyses were performed at the National Facility for Analysis of Carbonate System Parameters (SNAPO-CO₂, LOCEAN, Sorbonne University - CNRS, France) with a prototype developed at LOCEAN. The average accuracy of A_T and C_T analysis (estimated from repeated measurements of Certified Reference Material provided by Prof. Dickson's laboratory from the Scripps Institution of Oceanography, San Diego) was 1.8 and 2.1 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$, respectively, for PERLE0 and 4.6 and 4.7 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$, respectively, for PERLE2. Although A_T and C_T measurements were carried out during the PERLE1 cruise, the accuracy of the dataset did not conform to the quality control procedure (see section "Primary quality control of the measured data") therefore the measured PERLE1 A_T/C_T dataset was not used in this study. However, A_T values were reconstructed for PERLE1 based on a published A_T -S relationship (see section "Derived parameters").

pH

The pH was measured directly on board. Samples for pH measurements were collected in cylindrical optical glass vials and analyses were performed manually using purified m-Cresol Purple (mCP) following the spectrophotometric protocol (at 25 °C) described by Clayton and Byrne [1993] (see details in Supplementary Material in the Annexe B). This method is based on the dissociation of the pH-sensitive mCP dye (provided by Prof. Byrne,

University of Southern Florida) in the water sample. pH is reported on the total scale at 25 °C (pH_T^{25}) using the equation by Liu et al. [2011]. The reproducibility of measurements was estimated to be ± 0.0009 by measuring replicates from the same Niskin bottle. The accuracy was determined to range within ± 0.007 for PERLE1 and ± 0.003 for PERLE2 by analysing replicates of TRIS solution (provided by Prof. Dickson, Scripps Institution of Oceanography, San Diego). No direct pH measurements were carried out during the PERLE0 cruise. The effect of the addition of the indicator on the seawater pH was evaluated and corrected (see details in the Supplementary Material presented in the Annexe B).

Oxygen

For all three PERLE cruises, dissolved oxygen concentrations ($[\text{O}_2]_{\text{mes}}$) were analysed on board following the Winkler method (Winkler [1888]; modified Carritt and Carpenter [1966]) using photometric endpoint detection [P. J. Williams and Jenkinson, 1982]. The recommendations of Langdon [2010] were followed for sampling, reagent preparation and sample analysis. The thiosulfate solution was calibrated by titrating it against a potassium iodate certified standard solution of 0.0100 N (CSK standard solution—WAKO). The reproducibility of measurements, calculated by measuring replicates from the same Niskin bottle, was estimated to be $\pm 0.86 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ ($n = 42$, PERLE2). Oxygen measurements from the SBE43 sensor from the CTD rosette were systematically adjusted for all cruises with the "Winkler" values on the whole water column. Based on the raw data processing algorithm [Owens and Millard, 1985], 3 calibration coefficients were adjusted (the oxygen signal slope, the voltage at zero oxygen signal and the pressure correction factor) by minimising the sum of the square of the difference between the Winkler oxygen values and oxygen derived from the sensor signal. The accuracy of the SBE43 adjusted values is around $\pm 2 \mu\text{mol.kg}^{-1}$.

Nutrients

Samples for dissolved inorganic nutrients were collected from Niskin bottles in 20 mL polyethylene bottles. Samples were analysed directly on board during PERLE2 and frozen before analysis on land for PERLE0 and PERLE1. Analyses were performed after less than a month of storage. All nutrient samples were analysed by a standard colorimetric method on a segmented flow analyser (Autoanalyser II Seal Bran & Luebbe ®) following Aminot and K erouel [2007]. The relative precision of these analyses ranged from 5 to 10% [Aminot and K erouel, 2007].

2.3. Primary quality control of the measured data

Systematic primary quality control of the measured data was performed on each PERLE dataset. No significant problems have been detected for Winkler oxygen and pH

measurements. During PERLE1, for a few casts, a CTD pump dysfunction significantly altered the quality of the CTD oxygen: oxygen measurements from these casts were disregarded. A systematic quality control procedure for A_T and C_T was conducted based on internal consistency tests between A_T , C_T and pH_T (see details in the Supplementary Material in the Annexe B). Following these steps, only 15 PERLE2 casts were validated, leading to the loss of *ca.* 60% of the PERLE2 A_T/C_T dataset. All the A_T/C_T PERLE1 dataset was lost. A comparison of the quality controlled PERLE dataset with previously collected data does not reveal systematic biases for A_T , C_T , or pH_T^{25} (Fig.3.2A–C).

2.4. Statistical tests on the linear model

Relationships between years and carbonate parameters (A_T , C_T , and pH_T^{25}) and between A_T and salinity were computed using a linear regression model. Linear regression statistics, including the standard error of the slope (*i.e.* the error of the estimated trend), the coefficient of determination (r^2) and the significance of the trend (p-value) were calculated using the R software. Linear relationships have been tested using the Pearson coefficient for parametric test [Sokal and Rohlf, 1969] with a significance level of 95%. Parameters derived from the A_T -S linear relationship were tested against previously published A_T -S relationships in the area using a Student's t-test for the slope and intercept. The null hypothesis, H_0 , was that our observations were not significantly different from these linear models.

2.5. Derived parameters

Absolute salinity (S_A), conservative temperature (Θ) and potential density (σ_θ) were derived from practical salinity, temperature and pressure and the geographic position based on the TEOS-10 (The International Thermodynamic Equation of Seawater-2010). In this study, following the recommendations of the Intergovernmental Oceanographic Commission [Valladares et al., 2011], S_A and Θ were used to study the hydrological context ($\Theta - S_A$ diagrams). Calculations were made with the "oce" R package [Kelley et al., 2017]. Note that practical salinity (labelled Salinity) and *in situ* temperature (labelled Temperature) were used in this study to facilitate comparisons with previous studies in particular, for A_T -S relationships.

Apparent Oxygen Utilisation (AOU - $\mu\text{mol.kg}^{-1}$) was calculated from the difference between oxygen solubility concentration (at $P = 0$ dbar) estimated with the "Benson and Krause coefficients" [Garcia and Gordon, 1992] and *in situ* $[O_2]_{mes}$.

A density threshold of 0.03 kg.m^{-3} with a reference depth of 10 dbars was used to compute the Mixed Layer Depth (MLD) [D'Ortenzio et al., 2005].

Salinity data were used to reconstruct an A_T time-series using the sub-surface A_T -S relationship proposed by Hassoun et al. [2015a] (see discussion in section "Total alkalinity

and salinity relationships within the mixed layer"). In this study, the PERLE1 and the Argo float A_T datasets were reconstructed following this A_T-S relationship. Considering the standard deviation of the A_T-S relationship proposed by Hassoun et al. [2015a], the accuracy of the calculated A_T values is ± 19 μmol.kg⁻¹.

Salinity-normalised changes in A_T (NA_T^{39.3}) and C_T (NC_T^{39.3}) were calculated dividing by *in situ* salinity and multiplying by 39.3 (*i.e.* the mean PERLE salinity above 200 dbars).

Seawater carbonate system parameters were derived from A_T and C_T values. Calculations were made with the software program CO2SYS-MATLAB [van Heuven et al., 2011] using silicate and phosphate concentrations. When nutrient data was not available, silicate and phosphate mean concentrations for each depth were used. As recommended for the MedSea by Álvarez et al. [2014], the carbonic acid dissociation constants K₁ and K₂ from Mehrbach et al. [1973] as refitted by Dickson and Millero [1987] and the dissociation constant for HSO₄⁻ from Dickson [1990] were used. Uppström [1974] was used to calculate the ratio of total boron to salinity and Dickson and Riley [1979] to calculate the hydrogen fluoride constant K_F.

The buffer factors γA_T (γC_T), βA_T (βC_T) and ωA_T (ωC_T) provide an estimation of the seawater's ability to buffer changes in the aqueous CO₂ [CO₂], protons [H⁺] and the carbonate saturation state (Ω) when A_T (C_T) changes at constant C_T (A_T) [Eggleston et al., 2010]. The calculations were performed following the formula proposed by Álvarez et al. [2014].

2.6. Quantification of biological processes

Net Ecosystem Production (NEP) is defined as the sum of biotic and abiotic carbon fluxes in the ecosystem [Borges et al., 2008]. Net Ecosystem Calcification (NEC) is a measure of the balance between CaCO₃ formation (calcification) and dissolution [Smith and Kinsey, 1978]. Based on the NA_T^{39.3} and NC_T^{39.3} plot, the reaction path can take on variable slopes depending on the ratio of different processes, such as photosynthesis/respiration, carbonate dissolution/formation and CO₂ release/invasion [Zeebe, 2012]. Temporal changes in NA_T^{39.3} (ΔNA_T^{39.3}) and NC_T^{39.3} (ΔNC_T^{39.3}) between each PERLE cruise can be calculated according to NEP and NEC processes as:

$$\Delta NC_T^{39.3} = -0.15 \times NEP + 0.9 \times NEC \quad (3.1)$$

$$\Delta NA_T^{39.3} = 0.02 \times NEP + 1.8 \times NEC \quad (3.2)$$

Following Eq.3.2, NEP can be expressed according to NEC as:

$$NEP = \frac{\Delta NA_T^{39.3} - 1.8 \times NEC}{0.02} \quad (3.3)$$

Then, by replacing the NEP term in Eq.3.1 by Eq.3.3, NEC can be calculated as:

$$NEC = \frac{\Delta N C_T^{39.3} + \frac{0.15 \times \Delta N A_T^{39.3}}{0.02}}{14.4} \quad (3.4)$$

NEC and NEP are expressed in $\mu\text{molC.kg}^{-1}.\text{d}^{-1}$. Salinity normalised A_T and C_T values "exclude" the "precipitation-evaporation" influence in the layer where biological activity is at a maximum. It is assumed that the layers considered (MLD-200 dbars) to estimate the NEP and NEC processes are not influenced by air-sea CO₂ fluxes, which were therefore not considered.

2.7. CARIMED database

CARIMED (CARbon, tracer and ancillary data In the MEDsea) aims to be an internally consistent database containing inorganic carbon data relevant for this basin [Álvarez and al., [In Prep.](#)]. Ancillary (hydrographic, inorganic nutrients and dissolved oxygen), CO₂ (pH, A_T , and C_T) and transient tracer (CFC-11 and 12, Tritium, SF₆, Neon, CCl₄, and ΔHe_3) data from several cruises in the MedSea from 1976 until 2018 were assembled. Primary and secondary quality control procedures following the GLODAP (Global Ocean Data Analysis Project) philosophy [Tanhua et al., [2010](#)] are locally adapted to this marginal sea. This work only uses data collected in the Levantine basin (Supplementary Table 2).

3. Descriptive carbonate chemistry in the context of the PERLE cruises

3.1. Carbonate chemistry along the water column below the surface layer

All vertical profiles for A_T , C_T and pH_T^{25} measured during the PERLE cruises are presented in Figures 3.2A–C, respectively. All the A_T profiles presented maximum values in the surface, minimum values between 500 and 700 dbars and remained almost constant (or slightly decreasing) below 1000 dbars. Most of the C_T vertical profiles presented the lowest values in surface waters, reaching maximum values between 500 and 700 dbars and then remaining relatively invariable below 1000 dbars. pH_T^{25} presented maximum values at the surface (with values around 8.060 measured during PERLE1 cruise), minimum values close to 700 dbars and nearly constant values under 1000 dbars (Fig.3.2C). The main water masses are identified in Figures 3.2D–F and detailed in Supplementary Figure 1.

Intermediate waters (mostly LIW) were located around the 29.0 kg.m^{-3} isopycnal layer [Lascaratos and Nittis, 1998] (see Supplementary Figure 1) and were characterised by an A_T maximum evolving from 2600 to 2640 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$ (Fig.3.2A-D). As observed by Álvarez et al. [2014], the LIW was located above the layer of maximum organic matter mineralisation in the EMed and was associated with low C_T concentrations (*ca.* 2290 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$) and high pH_T^{25} values (*ca.* 8.000) in contrast to the deepest water masses. It can be observed that slightly colder, more haline and denser Cretan Intermediate Waters [Velaoras et al., 2019] were detected during PERLE2 in the western part of the Cretan Sea with the highest A_T value for PERLE2 cruise (*ca.* 2660 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$, Fig.3.2A).

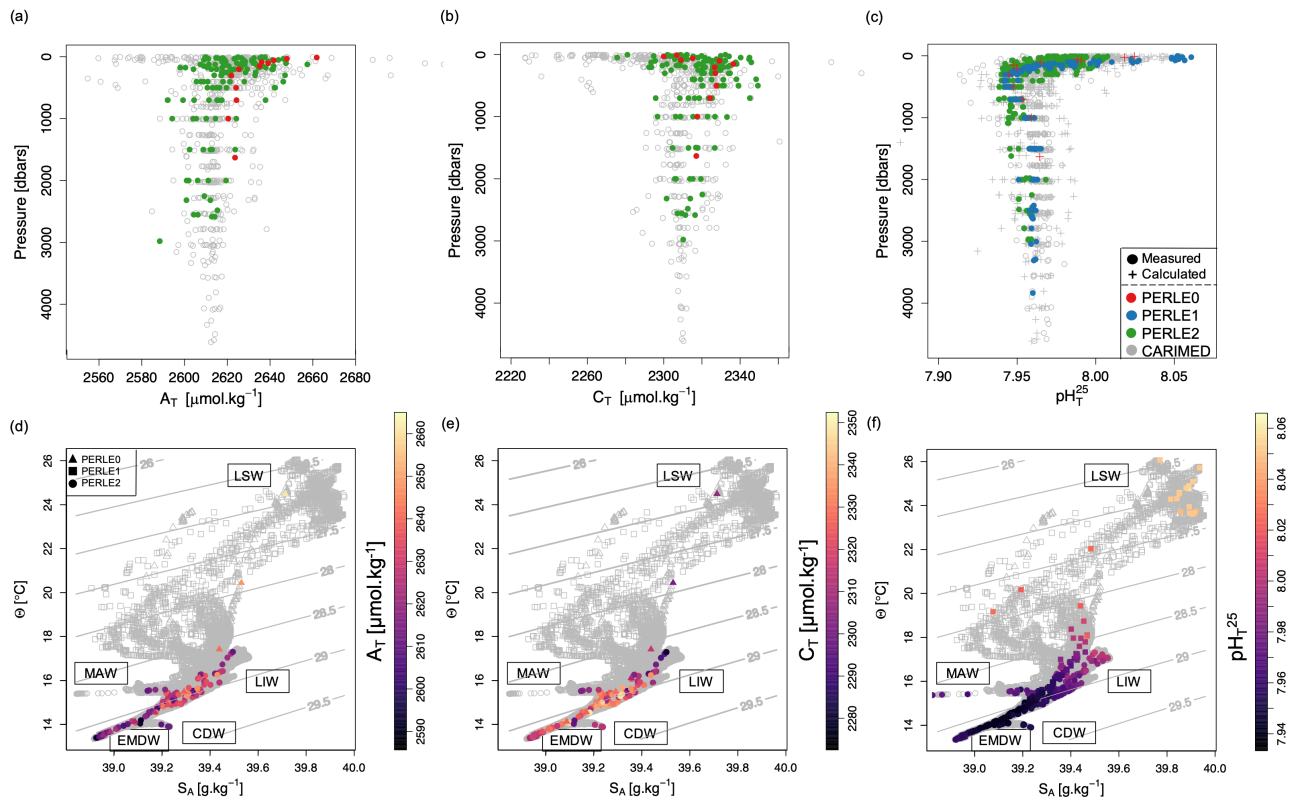


Figure 3.2 – Upper panel: Vertical profiles of total alkalinity ($A_T - \mu\text{mol.kg}^{-1}$; A), total dissolved inorganic carbon ($C_T - \mu\text{mol.kg}^{-1}$; B) and pH (measured and calculated) in total scale at 25 $^{\circ}\text{C}$ (pH_T^{25} ; C) for the three PERLE cruises superimposed on the CARIMED data corresponding to the PERLE area (22° – 29°E , 33° – 36.5°N ; grey dots). Lower panel: θ - S_A diagrams for the three PERLE cruises with the name of the main water mass end members for the entire water column. Colored points correspond to A_T on (D), to C_T on (E) and to pH_T^{25} on (F). Isopycnal horizons based on potential density referenced to a pressure of 0 dbar (σ_{θ}) are represented by grey contour lines. On (D–F), different dots have been used for each PERLE cruise. Because no A_T and C_T data were available for PERLE1 cruise, only pH_T^{25} data have been represented (C, F).

In the deep-water layer (*i.e.* EMDW), both AeDW and AdDW presented similar C_T values (Fig.3.2E) while slightly higher pH_T^{25} (Fig.3.2F) and A_T (Fig.3.2D) values were measured in the AeDW (see Supplementary Figure 2). On the Cretan shelf, deep waters were comprised of dense EMDW with high A_T ($\simeq 2650 \mu\text{mol.kg}^{-1}$) and C_T values ($\simeq 2350 \mu\text{mol.kg}^{-1}$). Deep waters of the Cretan Sea were filled with CDW with low pH_T^{25} ($\simeq 7.950$) values resulting from relatively low A_T and high C_T content (Fig. 3.2D–F).

This description of the carbonate chemistry in the deep and intermediate water masses in the PERLE area is in good agreement with previous studies [Álvarez et al., 2014; Schneider et al., 2010]. However, the PERLE strategy based on an intense observation period over a year is not appropriate to describe changes in deep-water masses. For the rest of this study, in order to tackle the seasonal dynamics of the surface waters, only data in the NWLB (Fig.3.1) where all three PERLE cruises were conducted, will be discussed further.

3.2. Seasonal variability in the upper water column

The highest spatial and temporal variability in carbonate chemistry parameters was encountered in the upper water layer which has been defined to be approximately the first 200 dbars. Discrete pH_T^{25} values (measured and calculated), taken from the southern part of the PERLE sampling area (the NWLB) illustrate the seasonal variability of the carbonate chemistry in the upper layer (Fig.3.3A). The pH_T^{25} was the most measured carbonate parameter in this study and, when normalised to 25 °C, can be considered as an indicator of the carbonate chemistry status by including the changes in A_T and C_T . An overview of the upper layer seasonal dynamics is also presented for temperature, salinity, fluorescence, and AOU profiles in Figures 3.3B–E, respectively.

The lowest pH_T^{25} values were encountered in March 2019 during the PERLE2 cruise and correspond to the relatively higher C_T values and lower A_T values. During this cruise, a significant range in the MLD was encountered with the deepest values observed. This cruise coincided with the abrupt stratification observed in the EMed after the deepening of the MLD from November to February-March [D’Ortenzio et al., 2005]. Increased fluorescence values were observed in shallow waters at the end of the cruise (in the eastern part of the area) in comparison to the beginning of the cruise (in the western part).

Intermediate pH_T^{25} values were measured in June 2018 during the PERLE0 cruise corresponding to increased surface alkalinity and a moderate depletion in inorganic carbon. The PERLE0 cruise is an early summer cruise characterised by a shallow MLD. The highest fluorescence values were recorded during this cruise well below the MLD (*ca.* 90 dbars) and light oxygen supersaturation ($\text{AOU} \simeq 20 \mu\text{mol.kg}^{-1}$) just beneath the MLD.

Finally, high pH_T^{25} values (>8.000) were measured up to 100 dbars during the PERLE1

cruise, probably in association with a high A_T content due to evaporation. During this late summer cruise, the deepest Deep Chlorophyll Maximum (DCM) with the lowest fluorescence values but also the deepest negative AOU concentrations were encountered. Moreover, during this cruise, the mesoscale Ierapetra Eddy (IE) was crossed (see Supplementary Figure 3 and Ioannou et al. [2019]). The core of this warm and salty eddy (Fig.3.3B,C) was characterised by a deepening of the MLD associated with a deep DCM and negative AOU values. Nonetheless, no clear IE signal was observed on the pH_T^{25} values (Fig.3.3A).

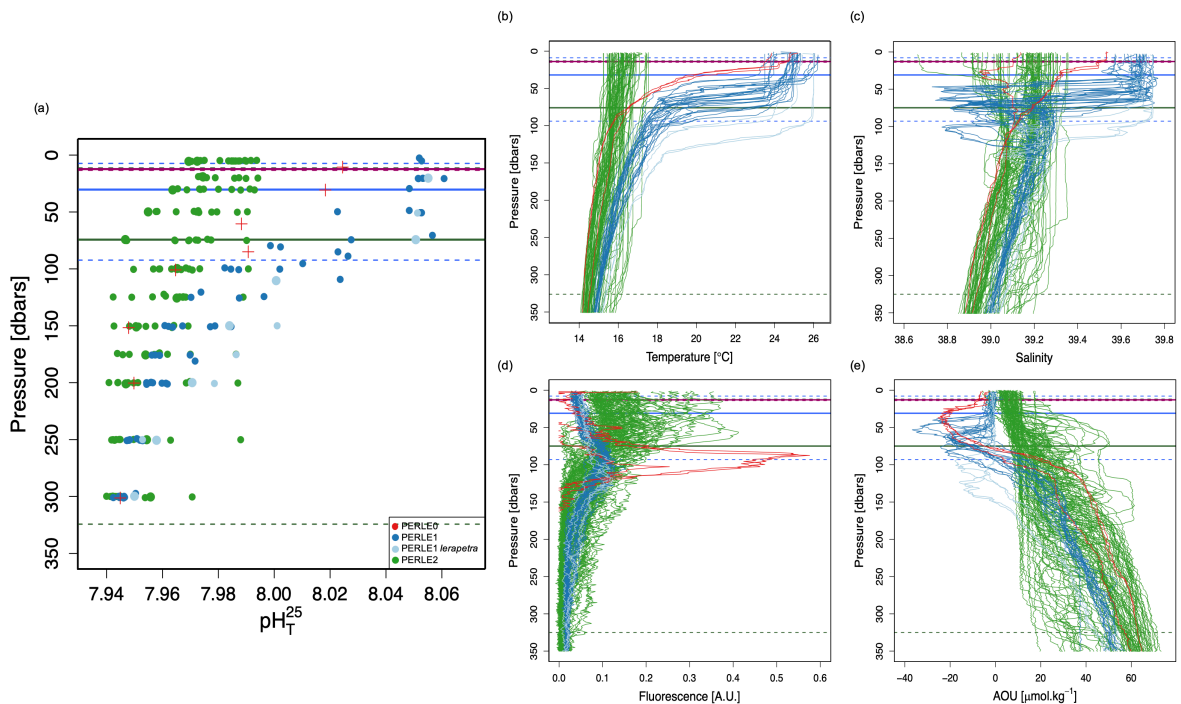


Figure 3.3 – Vertical profiles of pH in total scale at 25 °C (pH_T^{25} , A), temperature (°C, B), salinity (C), fluorescence (A.U., D) and AOU concentrations ($O_2^{sol} - O_2^{mes}$; $\mu\text{mol.kg}^{-1}$, E) above 350 dbars for all stations in the North Western Levantine Basin during the three PERLE cruises. Horizontal full lines represent the mean Mixed Layer Depth (MLD; dbars). Dotted lines represent the minimum and maximum MLD values, respectively. For PERLE1, a distinction is made between inside (light blue lines) and outside (dark blue lines) the Ierapetra gyre.

In the EMed, spring and autumn seasons need to be considered as short transition periods between the summer and winter, which come later than on the continent [Özsoy et al., 1989]. Moreover, in the EMed, summer is characterised by maximum heat in the surface layer that can remain up until November, whereas winter is identified with minimal heat that can occur until April. Considering each cruise as representative of a period within the annual cycle, the PERLE0 cruise (June 2018) associated with intermediate pH_T^{25} values corresponds to the early summer period with decreasing biological activity associated with the strengthening of stratification. PERLE1 (October 2018) is associated with the highest

pH_T^{25} values and corresponds to the end of the summer period characterised by a warm and stratified water column with deep and low fluorescence maximum. PERLE2 (March 2019), associated with the lowest pH_T^{25} values and shallow fluorescence maximum, corresponds to the end of the winter period, with the beginning of the seasonal stratification of the water column in the eastern part. These features agree with the analysis of the seasonal patterns of surface chlorophyll *a* concentration (Chl *a*) (based on remote sensing). The lowest values of surface Chl *a* were observed during the summer period, whereas an increase in surface Chl *a* was observed in winter, concomitantly to the deepening of MLD [Bosc et al., 2004; D’Ortenzio and Ribera d’Alcalà, 2009].

3.4. Total alkalinity and salinity relationships within the mixed layer

When no A_T values were available (see section "Primary quality control of the measured data"), A_T can be estimated based on an A_T -S relationship. In the MedSea, several linear relationships between A_T and salinity in the surface waters have been proposed for different sub-basins [*e.g.* Cossarini et al., 2015; González-Dávila et al., 2016; Hassoun et al., 2015a; Schneider et al., 2007].

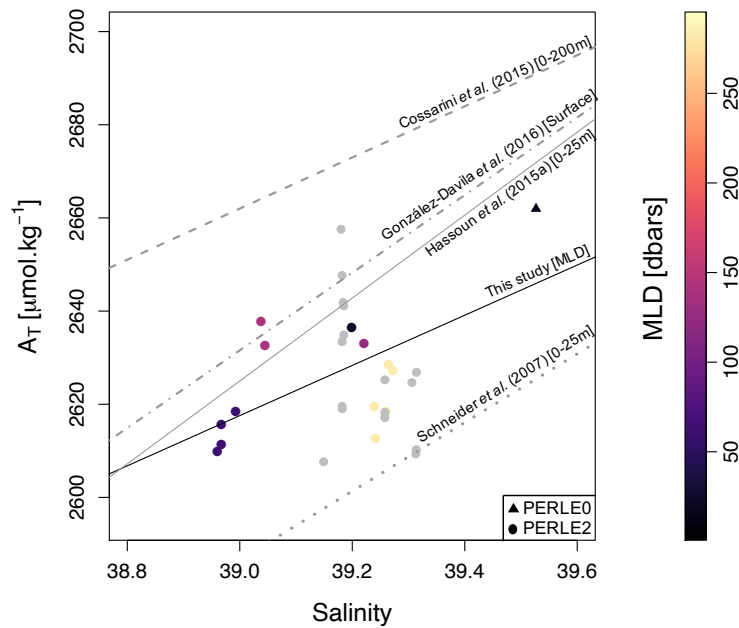


Figure 3.4 – A_T vs. Salinity during PERLE0 and PERLE2 cruises within the mixed layer for all stations situated in the North Western Levantine Basin. The colour scale corresponds to the mixed layer depth (MLD–dbars). The black line corresponds to the significant linear regression (in the NWLB). The different grey lines correspond to the linear regressions between A_T and salinity in the surface EMed reported by Schneider et al. [2007], Cossarini et al. [2015], Hassoun et al. [2015a], and González-Dávila et al. [2016]. The grey dots correspond to data in the Cretan Sea (not used in the linear regression).

During the PERLE cruises, in the NWLB, A_T was significantly ($n = 14$, p -value = 0.014, $r^2 = 0.36$) influenced by salinity variations within the mixed layer (Fig.3.4). Figure 3.4 also displays the A_T -S distribution in the Cretan Sea (grey dots on Fig.3.4). The mixing of high alkalinity Black Sea waters (values of *ca.* 2967 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$; Hiscock and Millero [2006]) in the Cretan Sea shifts the A_T -S characteristics of surface waters in agreement with Schneider et al. [2007] who demonstrated that freshwater and Black Sea inputs affect the A_T -S relationship. More pronounced deviations from the expected linear A_T -S relationship are observed for stations with deeper mixed layers (Fig.3.4). This might be the result of the mixing of water masses with different A_T -S relationships during winter mixing.

As A_T values were available only for PERLE0 and PERLE2 cruises, the A_T -S relationship derived for the PERLE cruises in the mixed layer (and in the NWLB) have been based on a very limited number of data. The PERLE A_T -S linear relationship was tested against the Hassoun A_T -S linear model [Hassoun et al., 2015a]. No significant differences were found on either the slope (t-test = 1.86, $n = 14$, $p < 0.05$) or the intercept (t-test = 0.27, $n = 14$, $p < 0.05$). Therefore, the annual time-series were reconstructed based on the A_T -S linear relationship measured by Hassoun et al. [2015a] in the surface waters (0–25 m) of the eastern Mediterranean sub-basin, and A_T has been estimated based on this relationship.

4. Atypical drivers of the seasonal dynamics of the carbonate chemistry within the mixed layer of the North Western Levantine Basin

4.1. Seasonal variations in total alkalinity and total inorganic carbon

During the PERLE cruises, the NWLB exhibited a greater range in A_T than C_T values within the mixed layer (see section "Total alkalinity control on the seasonal air-sea CO₂ exchanges"). A_T ranged between 2610 and 2693 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$ whereas C_T ranged between 2292 and 2332 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$. Over an annual scale, the ratio of the range in A_T variations to the range in C_T variations ($\Delta A_T/\Delta C_T$) can be used to infer the sensitivity to A_T and C_T changes in the upper ocean. Over the period studied, in the NWLB, the ratio $\Delta A_T/\Delta C_T$ is equal to 2.1. In the global ocean, long-term time-series $\Delta A_T/\Delta C_T$ ratios are lower than 1.0 (Table 3.2).

The reasons for these apparent and rather unique ranges of A_T and C_T over the year in the NWLB can be attributed to several factors: (1) The main drivers of the C_T gradient in the water column are, primary production transforming the C_T into organic carbon in the photic layer, and respiration transforming the organic carbon into C_T . As the EMed is an area of low productivity [Moutin and Raimbault, 2002], the vertical C_T gradient is

lower than in other oceanic areas.

Table 3.2 – Ratios ($\Delta A_T/\Delta C_T$) of the range in A_T variations (maximum value minus minimum value) to the range in C_T variations (maximum value minus minimum value) in the upper ocean for the different time-series. Time-series acronyms stand for: Bermuda Atlantic Time-series Study (BATS), Hawaii Ocean Time-series (HOT) and European Station for Time-series in the Ocean Canary Islands (ESTOC).

	NWLB	ANTARES	DYFAMED	BATS	HOT	ESTOC	Iceland Sea
Localisation	EMed	WMed	WMed	NW Atlantic	N Pacific	NE Atlantic	Iceland Sea
Depth	MLD	0-30 dbars	0-30 dbars	0-30 dbars	0-30 dbars	Surface	0-30 dbars
Period	2018-2019	2009-2019	1994-2018	1988-2019	1988-2018	1996-2004	2014-2019
$\Delta A_T/\Delta C_T$	2.1	0.6	0.9	0.2	0.9	0.8	0.5
Reference	This study	Lefevre [2010]	Coppola et al. [2020b]	N. Bates et al. [1996]	Dore et al. [2009]	Santana-Casiano and González-Dávila [2010]	Olafsson et al. [2009]

Consequently, the C_T range in surface waters, driven by C_T consumption during the stratified period and replenishment via vertical mixing with subsurface waters enriched in C_T is greatly reduced. (2) The high levels of evaporation that affect the MAW in

the EMed during the summer season increases salinity by nearly 1 g.kg⁻¹ (Fig.3.2) between the end of winter (PERLE2) and the end of summer (PERLE1). The A_T and C_T parameters should be equally affected by evaporation in a closed system. However, when reported on a A_T/C_T diagram (with normalised axes - see Fig.3.5), a higher range of A_T variation compared to C_T is observed. This indicates that when salinity increases in surface waters, a concomitant consumption of C_T must occur to compensate for the C_T increase due to evaporation to maintain an apparent stability in C_T concentrations. The biological consumption of C_T will be discussed in the next section as a possible mechanism to explain this low C_T variability.

4.2. Impact of biological processes on variations in seasonal carbonate parameters

To understand the overall impact of biological processes on the seasonal variations in the carbonate system in the NWLB, changes in A_T and C_T need to be considered independently from the changes induced by dilution and evaporation. For this purpose, salinity-normalised changes of A_T and C_T in the upper 200 dbars are plotted in Figure 3.5. To differentiate waters affected by air-sea exchanges from sub-surface waters, the upper 200 dbars of water column has been divided into two layers: within and below the mixed layer (0 dbars-MLD and MLD-200 dbars). The barycentre of all observational points, defined as the coordinate of the mean A_T and C_T values during each cruise, is reported and considered to be representative of the "season" sampled.

The barycentres are spread along the photosynthesis-respiration line between the three cruises, reflecting the effects of biological processes on the carbonate system over the year. From the early summer period (PERLE0 - red dots on Fig.3.5) to the end of the summer period (PERLE1 - blue dots on Fig.3.5), for both layers, the barycentre shift was a signature for increased photosynthetic processes compared to respiration processes. The deepening of the DCM observed between the PERLE0 and PERLE1 cruises and the negative AOU values recorded during these cruises supported this observation. The deepening of the DCM is a signature to the downward displacement of primary producers related to surface nutrient depletion [Sigman and Hain, 2012], and negative AOU values reflect oxygen production. All these elements indicate that autotrophic processes dominate the upper water column between early and late summer. Based on these assumptions, between the end of the summer period (PERLE1) and the end of the winter period (PERLE2 - green dots on Fig.3.5), the barycentre shift indicates that heterotrophic processes were dominant in the upper water column. Whilst observations cannot be time related, it can be assumed that between the late winter period of PERLE2 and the early summer period of PERLE0, the "theoretical" shift of the barycentre indicates a balance in favor of autotrophic processes during this period.

When considered together, these seasonal changes in normalised A_T and C_T confirm that during periods of high evaporation, autotrophic processes are consuming C_T and increasing A_T . This can explain the apparent C_T stability and the important change in A_T over an annual cycle.

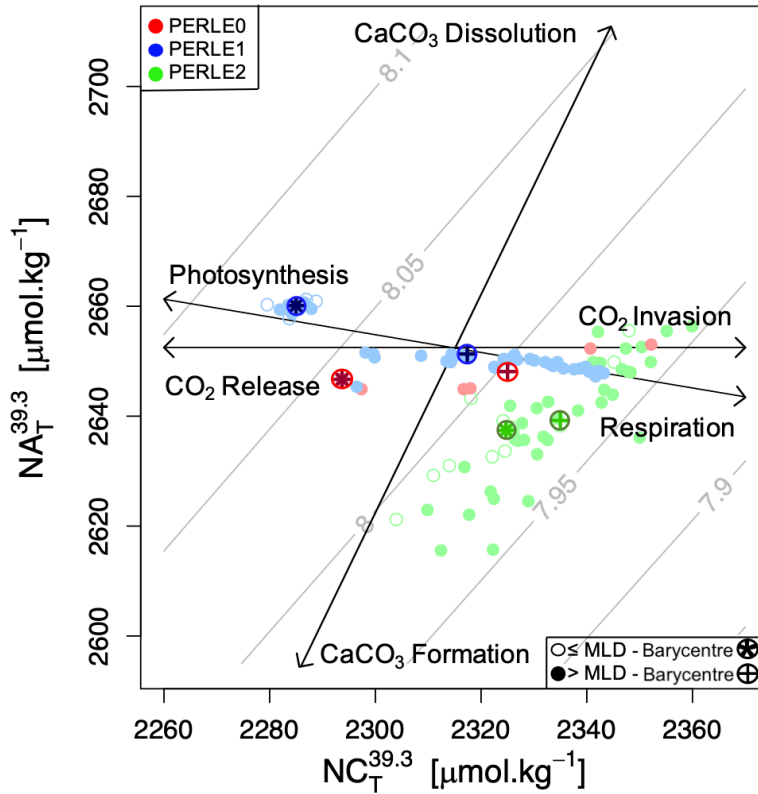


Figure 3.5 – Salinity-normalised A_T ($NA_T^{39.3}$) vs. salinity-normalised C_T ($NC_T^{39.3}$) during the three PERLE cruise in the upper 200 dbars for all stations situated in the North Western Levantine Basin. The layer of 0-200 dbars has been chosen as having the highest AOU variability because of the biological signal. Salinity-normalised values have been calculated with the mean PERLE salinity above 200 dbars (*i.e.* 39.3). Empty and full dots represent data within and below the mixed layer, respectively. Circled crosses and circled stars represent the barycentre of data below and within the mixed layer, respectively. Black vectors reflect theoretical impacts of various processes (photosynthesis/respiration, carbonate dissolution/formation and CO₂ release/invasion) on A_T and C_T . Grey isolines indicate levels of constant pH_T^{25} as a function of A_T and C_T .

Based on the assumption that, below the mixed layer, the PERLE sampling area is a closed system (unimpacted by air-sea CO₂ fluxes), the temporal evolution in $NA_T^{39.3}$ and $NC_T^{39.3}$ was used to calculate NEP and NEC fluxes. From the end of the bloom period (PERLE0) to the end of the summer period (PERLE1), daily NEP and NEC values of 0.53 and 0.01 $\mu\text{molC.kg}^{-1}.\text{d}^{-1}$, respectively, were estimated whereas from the end of the summer period (PERLE1) to the start of the bloom period (PERLE2), negative daily

NEP and NEC values of -1.02 and -0.04 $\mu\text{molC.kg}^{-1}.\text{d}^{-1}$, respectively, were estimated. In the MedSea, the MLD seasonal variability is characterised by a deepening from November to February-March [D'Ortenzio et al., 2005]. Therefore, it can be assumed that the water masses below the mixed layer remain isolated from surface CO₂ inputs between the PERLE0 and PERLE1 cruises. However, due to the late winter deepening of the MLD (Fig.3.3), between the end of the summer period (PERLE1) and the late winter period (PERLE2), NEC and NEP could be biased by air-sea exchanges.

The seasonal NEP values estimated in this study confirm previous estimations based on oxygen concentration changes monitored with short-time incubations during the stratified period. In June 2006, Regaudie-de-Gioux et al. [2009] reported a positive NEP value of $0.22 \pm 1.30 \text{ mmol O}_2.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ in waters above 100 meters in the EMed and in summer 2008, Christaki et al. [2011] reported positive NEP values of $4 \pm 14 \text{ mmol O}_2.\text{m}^{-2}.\text{d}^{-1}$. As previously observed by Schneider et al. [2007], the contribution of calcification and dissolution processes to variations in the carbonate system could be assumed to have a minor role in the MedSea. The NEC values calculated in the NWLB confirm this. The spreading of PERLE2 data points along the CaCO₃ formation/dissolution line in Figure 3.5 (green dots) might be associated to the spatial changes in alkalinity content across the geographical distribution of sampling sites during this cruise rather than to calcification and dissolution processes.

4.3. Total alkalinity control on the seasonal air-sea CO₂ exchanges

To address the question of the control of A_T and C_T changes on the "source" ($p\text{CO}_2^{SW} > p\text{CO}_2^{ATM}$) or "sink" ($p\text{CO}_2^{SW} < p\text{CO}_2^{ATM}$) of CO₂ in the NWLB, PERLE's A_T and C_T values are reported in Figure 3.6. The temperature range in the area has been used to draw the red and blue "iso $p\text{CO}_2^{SW}$ -lines" as representative of the $p\text{CO}_2^{SW}$ values encountered during the winter and summer PERLE cruises. Considering a mean atmospheric partial pressure ($p\text{CO}_2^{ATM}$) value of 403 μatm (recorded at Lampedusa site from October 2018 to December 2019; Dlugokencky et al. [2021]), the upper seawaters encountered at the warm end of summer with high alkalinity (PERLE1) were a "source" of CO₂. In contrast, the cold and low alkalinity end of winter (PERLE2) surface waters were a "sink" of CO₂ with $p\text{CO}_2^{SW}$.

Although the C_T content remained almost stable between the PERLE cruises, the A_T variability was noticeable with the lowest A_T values measured at the end of the winter period (PERLE2) and the highest A_T values estimated during PERLE1, at the end of the summer period. When considering the large $p\text{CO}_2^{SW}$ variations due to the temperature variability represented by the shift between the red and blue isolines, the high alkalinity seawater at the end of summer (PERLE1 - blue dots on Fig.3.6) induces low $p\text{CO}_2^{SW}$ values when seawater starts to cool and therefore highlights the potential

for surface waters to absorb atmospheric CO₂. In the NWLB, the variability of the A_T content of the surface waters over an annual cycle impacts the air-sea CO₂ exchanges. The "classical" vision that the pCO₂^{SW} variability is not driven by temperature change but by the biological control on C_T, must be largely revisited in light of the important effect that variations in A_T have on the pCO₂^{SW} regulation capability in the EMed.

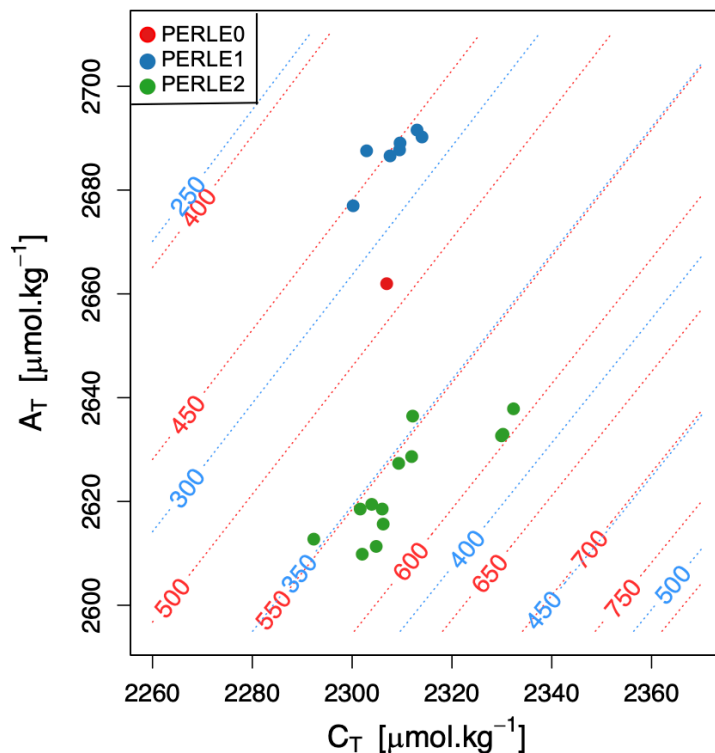


Figure 3.6 – Total alkalinity (A_T) vs. total dissolved inorganic carbon (C_T) within the MLD for all stations situated in the North Western Levantine Basin during the three PERLE cruises. Red and blue isolines indicate levels of constant pCO₂^{SW} as a function of A_T and C_T at 26 °C and 15 °C, respectively.

In order to estimate the effect of the A_T variability on the pCO₂^{SW} over an annual cycle, alkalinity was derived from salinity data from an Argo float that cycled in the NWLB for over a year. The temperature and total alkalinity (derived from salinity) values recorded by the float in the upper 20 dbars of the water column representative of the surface mixed layer affected by air-sea exchanges are presented in Figure 3.7. The cruise data within the mixed layer are also reported. In Figure 3.7, the red "iso pCO₂^{SW}-line" indicates the pCO₂ equilibrium between the ocean and the atmosphere. This isoline was derived at constant C_T, based on the assumption that the pCO₂^{SW} is, apart from temperature, controlled by A_T rather than by C_T in the NWLB. The distribution of data above and below this line highlights the "source" or "sink" status of the NWLB for atmospheric CO₂,

respectively.

The float derived data agreed with data measured during the PERLE cruises and indicate a penetration of atmospheric CO₂ into the EMed from December to April, and a release of CO₂ into the atmosphere from May to November. It must be noted that these estimates are sensitive to the C_T value used. Indeed, by considering a high C_T content (grey isoline labelled " C_T max" in Fig.3.7), the period of CO₂ "sink" for the atmosphere will be shorter (from February to April). Conversely, if the lowest C_T mean value is considered (black isoline labelled " C_T min" in Fig.3.7), the area will act as a "sink" from December to May.

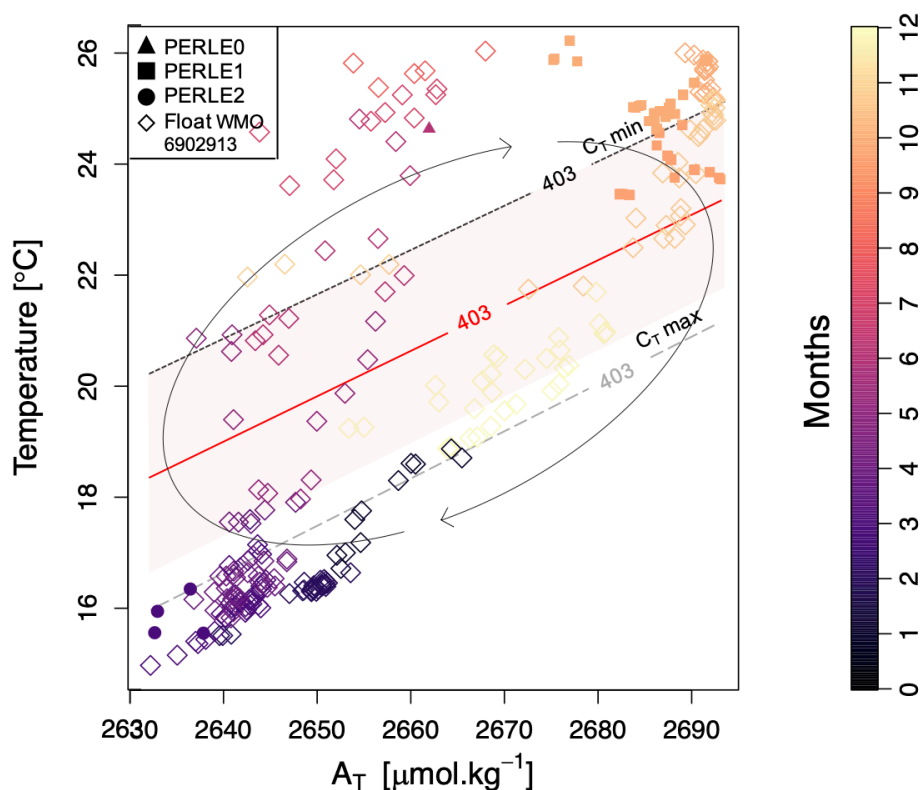


Figure 3.7 – Total alkalinity (A_T) vs. temperature in the upper 20 dbars during the three PERLE cruises and for the WMO 6902913 float data from October 2018 to July 2020 [A_T values have been estimated from the float salinity following the A_T -S sub-surface relationship proposed by Hassoun et al. [2015a]]. The colour bar corresponds to the "month of the year". The red "iso pCO_2^{SW} -line" corresponds to the mean pCO_2^{ATM} value at Lampedusa site (estimated from the mean mole fraction of CO₂ in ppm) calculated with the mean C_T values for all PERLE cruises (= 403 μatm). The two others grey isolines correspond to the same constant pCO_2^{SW} with the minimum and maximum C_T values (from PERLE cruises) (2292 and 2332 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$, respectively). Arrows reflect the theoretical changes in A_T and temperature throughout the year. The coloured area represents the error associated to the red "iso pCO_2^{SW} -line" deduced by combining the uncertainty associated to the A_T values (*i.e.* $\pm 19 \mu\text{mol.kg}^{-1}$) with the default standard uncertainties from the constants [Orr et al., 2018].

The observed "iso $p\text{CO}_2^{\text{SW}}$ -lines" shift (grey and black isolines in Fig.3.7) from the "iso $p\text{CO}_2^{\text{SW}}$ -line" at mean C_T (red isoline in Fig.3.7) due to the C_T variability over a year induces a temporal change in the status of "source" or "sink" of the upper water masses. Moreover, by considering the accuracy of $\pm 19 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ associated to the A_T estimation (according to Hassoun et al. [2015a]), the uncertainty of the estimated $p\text{CO}_2^{\text{SW}}$ has been calculated [Orr et al., 2018] and ranged between the two "iso $p\text{CO}_2^{\text{SW}}$ -lines" deduced from the maximum and minimum C_T values (red area on Fig.3.7). Although the displacement of the air-sea $p\text{CO}_2$ equilibrium might shift considering the A_T uncertainty, the temporal succession of the "sink" or "source" status for atmospheric CO₂ throughout a year in the NWLB is evidenced. It confirms that the A_T content of the surface waters is a significant driver of the air-sea CO₂ fluxes in the NWLB.

These are, to the best of our knowledge, the first estimates of the succession of the "sink" and "source" status in the NWLB based on *in situ* data. Previous estimates based on satellite observations of sea surface properties, and on a model characterising the evolution of the mixed layer $p\text{CO}_2^{\text{SW}}$ [D'Ortenzio et al., 2008; Taillandier et al., 2012] are confirmed by this study. Moreover, coastal observations in the South Eastern Levantine basin close to the Israeli shelf have also reported a CO₂ source for the atmosphere in summer (from May to December) and a sink of atmospheric CO₂ in winter (from January to April) [Sisma-Ventura et al., 2017].

5. Long-term temporal changes in carbonate chemistry in the North Western Levantine Basin

5.1. Decadal carbonate chemistry trends in surface waters in the NWLB

Based on historical observations from the CARIMED dataset and observations from the PERLE cruises, temporal changes in carbonate chemistry between 2001 and 2019 in the surface NWLB have been assessed to study the mechanisms that could explain the carbonate system changes over the last twenty years (Fig.3.8).

The surface layer has been defined to a depth of 50 dbars to include sufficient data. Due to the seasonal changes in surface salinity in the EMed [Grotsky et al., 2019], salinity-normalised A_T ($\text{NA}_T^{39.3}$) and C_T ($\text{NC}_T^{39.3}$) were used to facilitate the comparison between the different datasets across space and time. Indeed, due to the strong salinity dependency of alkalinity, by normalising by salinity, a significant part of the seasonal signal for alkalinity is removed.

While being higher (even when salinity-normalised) than the trends observed in the North Western MedSea (*i.e.* $1.40 \pm 0.15 \mu\text{mol.kg}^{-1}.\text{a}^{-1}$; Merlivat et al. [2018]), the temporal C_T increase in the NWLB surface waters (Fig.3.8a) is consistent with other

trends measured in the eastern Levantine basin (*i.e.* $5 \pm 2 \mu\text{mol.kg}^{-1}.\text{a}^{-1}$; Hassoun et al. [2019]). However, when compared to other time-series over the global ocean, the trends measured in the surface NWLB waters are 3.7 to 1.5 times higher (if the $\text{NC}_T^{39.3}$ trend is considered) than the global ocean range which lies between $0.78 \mu\text{mol.kg}^{-1}.\text{a}^{-1}$ (Munida South Pacific time-series) and $1.89 \mu\text{mol.kg}^{-1}.\text{a}^{-1}$ (CARIOCA time-series; N. Bates et al. [2014]). This suggests that distinct mechanisms explaining the increasing C_T trend exist in the NWLB.

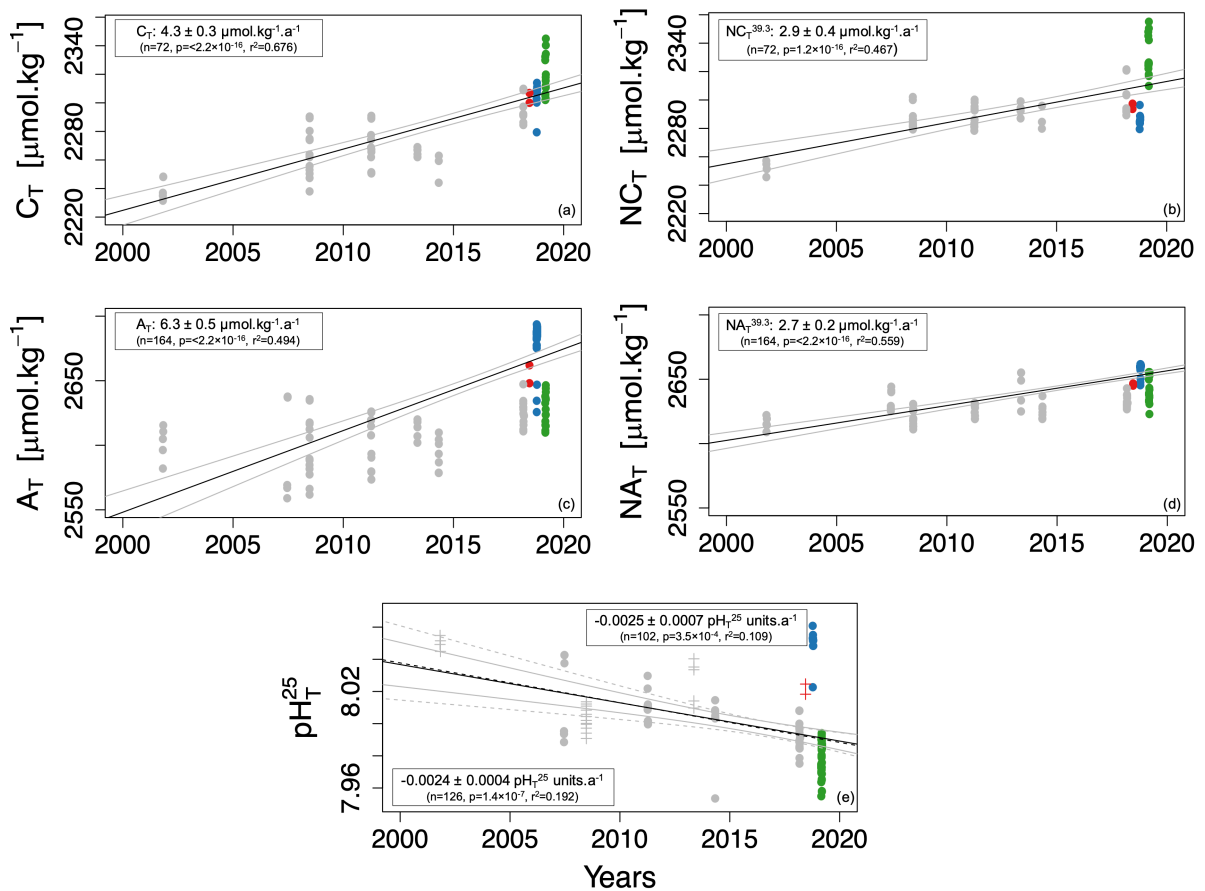


Figure 3.8 – Temporal evolution in the North Western Levantine Basin of total dissolved inorganic carbon ($C_T - \mu\text{mol.kg}^{-1}$; A) and salinity-normalised C_T ($\text{NC}_T^{39.3} - \mu\text{mol.kg}^{-1}$; B), total alkalinity ($A_T - \mu\text{mol.kg}^{-1}$; C) and salinity-normalised A_T ($\text{NA}_T^{39.3} - \mu\text{mol.kg}^{-1}$; D) and pH_T^{25} (E) based on the CARIMED dataset (grey dots) and PERLE cruises. The colour code for the dots is the same as in Figure 3.1. Only data above 50 dbars are used. In (E), full line and dashed lines correspond to the temporal trends calculated according to all pH_T^{25} data [measured (full dots-trend framed in full lines) and calculated (crosses-trend framed in dotted lines)]. Estimated trends are obtained from slope values of a linear regression between the studied parameters and time. The confident interval has been added for each trend with the coefficient of determination (r^2), the number of values used (n) and the significance of the trend (p -value).

3 Variations saisonnière et interannuelle du CO₂ en Méditerranée orientale : une étude spécifique dans le bassin Levantin Nord-Ouest

Table 3.3 – Projection of annual changes on the carbonate parameters. Considering the temporal trends calculated in section "Decadal carbonate chemistry trends in surface waters in the NWLB" changes were calculated by adding the trend values to the mean values estimated for the surface layer (0–50 dbars) of the PERLE area.

Trends presented in this study		Projection of annual changes			
		pCO_2^{SW} <i>increase</i> (A_T constant)	$NC_T^{39.3}$ <i>increase</i> (A_T constant)	$NC_T^{39.3}$ & $NA_T^{39.3}$ <i>increases</i>	$NA_T^{39.3}$ & pCO_2^{SW} <i>increases</i>
*Annual pCO_2^{SW} changes (ppm.a ⁻¹)	+2.2	+2.2	+4.7	+1.2	+2.2
Annual pH_T^{25} changes (pH _T ²⁵ units.a ⁻¹)	-0.0024	-0.0020	-0.0042	-0.0007	-0.0016
Annual $NC_T^{39.3}$ changes (μmol.kg ⁻¹ .a ⁻¹)	+2.9	+1.4	+2.9	+2.9	+3.6
Annual $NA_T^{39.3}$ changes (μmol.kg ⁻¹ .a ⁻¹)	+2.7	/	/	+2.7	+2.7

*Assuming that the increase in xCO_2^{ATM} is equivalent to a surface ocean increase in pCO_2^{SW}

While A_T is considered insensitive to atmospheric CO₂ penetration [Zeebe, 2012], positive trends in C_T and negative trends in pH_T^{25} (Fig.3.8a and e) can be explained, at least partially, by the increase in atmospheric CO₂. Indeed, between 2006 and 2018, a mean annual increase of 2.2 ± 0.08 ppm.a⁻¹ in xCO_2^{ATM} (mole fraction of CO₂) was recorded at the Lampedusa site (equivalent to the trend recorded on a global scale; Dlugokencky et al. [2021]). To estimate the sensitivity of the estimated trends to the increase in atmospheric CO₂, the increase in xCO_2^{ATM} was assumed to be equivalent to a surface ocean increase in pCO_2^{SW} . Based on the estimated trends in pCO_2^{SW} , $NA_T^{39.3}$ and $NC_T^{39.3}$, annual changes in carbonate chemistry pCO_2^{SW} have been calculated by solving thermodynamic equations (Table 3.3). The observed annual decrease in pH_T^{25} (Fig.3.8e) and increase in C_T (Fig.3.8a) lies between the values estimated with and without an A_T increase. This suggests that an A_T increase must exist to compensate for the decrease in pH and the increase in C_T or, in other words, that the high observed C_T trend is the consequence of the observed A_T increase. Although a positive A_T trend has been observed elsewhere in a coastal site of the MedSea [Kapsenberg et al., 2017], it remains unexplained. These changes could be related to changes in riverine inputs or changes in

Black Sea water inputs [Schneider et al., 2007].

It is worth noting that the CARIMED database, by merging data measured over the past twenty years, has a large over-representation of the spring season (Fig.3.1 and Table 2 of the Supplementary Material). Moreover, the spatial distribution of the sampled stations was different for each cruise. The scarcity of observations in the NWLB precludes the estimation of the seasonal variability on the observed trends. Due to the observed influence of seasonal conditions on the carbonate parameters during the PERLE cruises, time series that would include observations of the peculiar conditions observed in the late summer (high surface pH_T^{25} associated with high A_T values during PERLE1 – Fig.3.2c) or winter could modulate the observed temporal trends.

Nonetheless, when data collected during "not spring" cruises are not considered to estimate the trends, despite shifting the temporal trend values, tendencies remain significant for each parameter. Thus, the conclusion that a decadal A_T increase must exist to counterbalance the pH decrease associated to the C_T increase remains coherent and valid.

5.2. Perspectives on the future functioning of the eastern Mediterranean carbonate system

In the projected warmer MedSea [Nykjaer, 2009], increased stratification but also reduced nutrient inputs from river discharge caused by more frequent drought periods could increase the oligotrophy of the MedSea [*e.g.* Moon et al., 2016; Pagès et al., 2020a,b]. As this study suggests that the magnitude of the annual C_T variation in surface waters is reduced in the EMed due to the low C_T vertical gradients, all processes that could decrease primary production in the future could reduce the C_T contribution to the air-sea exchanges.

Even if internal thermohaline oscillation needs to be considered to draw solid conclusions about salinity trends, over the past 30 years, a positive long-term trend in salinity for the LSW and LIW has been recorded [Ozer et al., 2017]. Because of the salinity impact on alkalinity concentrations (Fig.3.4) and of the A_T impact on the air-sea CO₂ fluxes (Fig.3.7), if the PERLE1 conditions are exacerbated in the future with marine heatwaves extending over longer periods of the year, even more alkaline waters can be expected at the end of the summer. An even greater potential $p\text{CO}_2^{ATM}$ sink will result when surface seawaters cool. The gyres (such as the IE), which have a higher A_T content due to their saltier waters, might be even more efficient at catching atmospheric CO₂ when seawater cools. The control of air-sea CO₂ exchange by alkalinity that is suggested in this study could be enhanced in a future warmer and less productive EMed. However, as C_T and A_T are equally affected by evaporation and as, in the future less productive EMed, the C_T biological consumption will be less efficient, the mechanisms leading to stable inorganic carbon content described in this study might be altered.

Table 3.4 – Mean values and standard deviations of buffer factors (in mmol.kg⁻¹) during PERLE cruises.

Cruise	Season	γ_{C_T}	β_{C_T}	ω_{C_T}	γ_{A_T}	β_{A_T}	ω_{A_T}
PERLE0	Early summer	0.26 ±	0.33 ±	-0.44 ±	-0.33 ±	-0.36 ±	0.41 ±
		NA	NA	NA	NA	NA	NA
PERLE1	End of the summer	0.27 ±	0.34 ±	-0.46 ±	-0.34 ±	-0.38 ±	0.43 ±
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
PERLE2	End of the winter	0.24 ±	0.30 ±	-0.38 ±	-0.30 ±	-0.32 ±	0.35 ±
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01

In an attempt to quantify the sensitivity of the carbonate system to future C_T and A_T changes, estimated buffer factors within the MLD for each PERLE cruise are presented in Table 3.4. At a comparable period of the year (March - April for PERLE2 cruise), the estimated buffer factors are in good agreement with former estimates [Álvarez et al., 2014] whereas the estimated buffer factors for PERLE0 and PERLE1 cruises during summer are significantly higher. Higher absolute buffer values imply higher buffering capacity and lower changes in $[CO_2]$, pH or Ω for a given change in A_T or C_T . Assuming that the PERLE1 conditions will be exacerbated in the future [Darmaraki et al., 2019], the EMed surface water is moving towards an overall increase in its buffering capacity (relative to changes in A_T and C_T).

It is worth noting that, when atmospheric CO₂ dissolves in seawater, the CO₂ concentration in solution changes due to the carbonate ion buffering effect. The future effects of the decadal trends measured in the NWLB on the buffering capacities of the carbonate ion can be discussed using three different perspectives: (1) By considering the observed decrease in pH_T^{25} , the carbonate ion availability will decrease accordingly, reducing the atmospheric CO₂ uptake by the MedSea. (2) The greater increase in C_T in comparison to the increase in A_T will reduce the carbonate ion availability, but, nevertheless, will compensate for the impact of a pH decrease on the carbonate ion content, so allowing the CO₂ uptake into the atmosphere. (3) The positive trend in A_T , and its impact on the CO₂ atmospheric uptake and on mitigating the decreasing pH trend, may indirectly increase the C_T .

6. Conclusion

Based on data collected in the EMed over three different seasons of the year, this study provides for the first time, an annual overview of the seasonal dynamics of the carbonate chemistry in the NWLB. In this area, an atypical seasonal range in A_T variations compared to the range in C_T variations results from the combination of high rates of evaporation and biological processes.

The high A_T content at the "end of summer" period has a strong impact on the air-sea exchanges of CO₂. In the NWLB, the status of "source" or "sink" for atmospheric CO₂ is adjusted by the A_T variability more than the C_T variability. Over longer time scales, and by compiling historical data, the reported increasing trends in A_T and C_T impact with divergent effects the observed acidification. These "end of summer" conditions will occur more frequently and lasting longer in the future. This ocean warming up will result in an increased buffer capacity that could mitigate the ocean acidification of the EMed.

3.2.3 Informations supplémentaires

Supplementary Material - Table 1: General description of the casts sampled for carbonate chemistry parameters during the three PERLE cruises. SHAL stands for casts up to 1000 dbars, INT stands for casts up to 2000 dbars, DEEP stands for the deep cast and REPRO stands for the cast with reproducibility measurements. PERLE2 casts with an asterisk are where all the vertical profile was flagged as bad data after the quality control procedure. PERLE2 cast with a double asterisk is the one where only pH and O₂ measurements were done for reproducibility.

Cruise	Cast	Station	Longitude [°E]	Latitude [°N]	Time [UTC]	Max. Press. [dbars]	Type
PERLE0	006	003	26.0025	34.3980	14/06/2018 06:51:00	1632	INT
	002	002	26.5157	34.8155	10/10/2018 20:39:00	2425	DEEP
	005	004	26.5110	34.2930	11/10/2018 10:36:00	3507	DEEP
	012	008	26.4892	33.3202	12/10/2018 08:43:00	2563	DEEP
	015	009	25.3492	34.2053	15/10/2018 03:11:00	3832	DEEP
	016	010	25.6513	34.2087	15/10/2018 08:38:00	3044	DEEP
PERLE1	025	011	26.0537	34.2080	19/10/2018 01:29:00	2626	DEEP
	019	013	27.8190	33.8150	20/10/2018 08:10:00	3307	DEEP
	020	014	27.0980	34.2090	16/10/2018 04:40:00	2634	DEEP
	023	017	26.6407	33.9022	16/10/2018 17:09:00	2789	DEEP
	027	018	27.0918	33.8303	19/10/2018 23:08:00	2478	DEEP
PERLE2	030	019	27.8190	33.8150	20/10/2018 08:10:00	2595	DEEP
	002	001	25.2963	35.8555	27/02/2019 11:00:00	1879	INT
	013*	009	23.536	35.6215	28/02/2019 17:01:00	822	SHAL
	014	004	23.7585	35.95	28/02/2019 20:29:00	1087	INT
	021	014	22.8188	34.4357	02/03/2019 03:22:00	2786	DEEP
	025	017	23.7348	34.4428	02/03/2019 18:28:00	2506	DEEP
	034	024	24.5197	34.3267	03/03/2019 22:35:00	2555	DEEP
	043	030	24.3847	33.6345	04/03/2019 23:56:00	1989	INT
	049	034	25.3003	34.3198	05/03/2019 21:39:00	2482	DEEP
	059	042	26.0937	34.2903	07/03/2019 08:01:00	2978	DEEP
	068*	049	28.8052	33.5927	08/03/2019 20:50:00	2965	DEEP
	074	053	27.9878	33.8612	09/03/2019 18:41:00	2582	DEEP
	079	056	27.3215	33.9648	10/03/2019 11:58:00	2551	DEEP
089	063	26.8968	34.6813	11/03/2019 18:14:00	2445	DEEP	
093	066	26.7388	34.9382	12/03/2019 09:28:00	823	SHAL	
104	076	26.6580	35.3702	13/03/2019 06:32:00	937	SHAL	
108	080	27.4285	35.8375	13/03/2019 17:14:00	956	SHAL	
112**	084	27.2577	34.0715	14/03/2019 17:14:00	1004	REPRO	
124	095	26.2742	35.6418	16/03/2019 03:19:00	2317	DEEP	

Supplementary Material - Table 2: Temperature (°C), Salinity, total alkalinity (A_T - $\mu\text{mol.kg}^{-1}$), total inorganic carbon (C_T - $\mu\text{mol.kg}^{-1}$) and pH_T^{25} mean values \pm standard deviation in the Levantine basin from different cruises (Meteor 51/2, TRANSMED, BOUM, Meteor 84/3, MedSea, HOTMIX and MSM72). Salinity-normalised changes in A_T ($NA_T^{39.3}$) and C_T ($NC_T^{39.3}$) were calculated by dividing by *in situ* salinity and multiplying by 39.3. Surface depth corresponds to the layer between the surface and 50 dbars, and bottom depth represents the layer between 500 dbars and the bottom.

Region	Cruise	Depth	Geographical parameters		Hydrological parameters		Carbonate parameters				Reference	
			Latitude [°N]	Longitude [°E]	Temp. [°C]	Salinity	A_T [$\mu\text{mol.kg}^{-1}$]	$NA_T^{39.3}$ [$\mu\text{mol.kg}^{-1}$]	C_T [$\mu\text{mol.kg}^{-1}$]	$NC_T^{39.3}$ [$\mu\text{mol.kg}^{-1}$]		pH_T^{25}
Levantine basin	M51/2 cruise (October 2001)	Surface	34.24±0.64	25.25±1.87	22.52±1.35	39.04±0.22	2602±13 ^a	2610±5 ^a	2240±8 ^a	2252±4 ^a	8.050±0.004*	Schneider et al. [2007, 2010]
		Deep	34.12±0.68	25.47±1.94	13.92±0.17	38.78±0.05	2610±5 ^a	2646±5 ^a	2310±3 ^a	2341±3 ^a	7.956±0.008*	
Levantine basin	TRANSMED (June 2007)	Surface	34.64±0.24	24.33±1.91	21.30±2.58	38.80±0.48	2601±40	2635±8	/	/	8.017±0.027	Rivaro et al. [2010]
		Deep	34.63±0.23	24.40±1.78	14.02±0.38	38.78±0.07	2609±3	2643±3	/	/	7.960±0.012	
Levantine basin	BOUM cruise (June 2008)	Surface	34.02±0.13	24.86±2.15	21.57±2.49	38.95±0.32	2598±24 ^b	2621±7 ^b	2266±16 ^b	2286±7 ^b	8.003±0.007*	Touratier et al. [2012]
		Deep	34.00±0.12	25.20±1.99	13.89±0.19	38.78±0.05	2607±5 ^b	2642±6 ^b	2310±4 ^b	2341±4 ^b	7.947±0.007*	
Levantine basin & Cretan Sea	M84/3 cruise (April 2011)	Surface	34.59±0.54	25.67±2.17	17.18±0.34	38.93±0.26	2603±20	2626±5	2270±15	2289±7	8.011±0.008	Álvarez et al. [2014]
		Deep	34.32±0.58	26.36±2.16	13.98±0.24	38.80±0.08	2615±5	2649±2	2308±6	2338±3	7.967±0.004	
Levantine basin	MedSea cruise (May 2013)	Surface	33.62±0.16	26.57±1.97	19.93±0.69	38.83±0.09	2612±8	2644±14	2266±3	2293±4	8.027±0.014*	Hassoun et al. [2015b]
		Deep	33.61±0.15	26.69±1.77	13.91±0.11	38.77±0.03	2612±6	2648±5	2302±10	2333±10	7.972±0.012*	
Levantine basin	HOTMIX (May 2014)	Surface	34.07±0.00	24.90±1.71	18.38±0.77	38.81±0.10	2593±12	2625±5	2255±10	2287±8	7.999±0.021	/
		Deep	34.07±0.00	25.24±1.58	13.89±0.13	38.77±0.04	2613±2	2649±2	2306±17	2337±17	7.965±0.007	
Levantine basin & Cretan Sea	MSM72 (March 2018)	Surface	34.80±0.32	24.42±1.53	16.78±0.59	39.18±0.14	2625±10	2633±5	2295±10	2302±13	7.991±0.009	Hainbucher et al. [2019]
		Deep	34.63±0.34	24.50±1.35	13.95±0.20	38.78±0.06	2613±4	2648±3	2311±7	2342±5	7.958±0.007	
Levantine basin	PERLE0 (June 2018)	Surface	34.46±0.10	25.11±1.35	23.09±1.96	39.33±0.22	2655±10	2646±1	2303±5	2296±3	8.021±0.004*	This study
		Deep	34.44±0.09	25.47±1.21	13.84±0.08	38.79±0.03	2623±2	2658±2	2322±5	2352±4	7.956±0.007*	
Levantine basin	PERLE1 (October 2018)	Surface	34.13±0.44	26.63±0.56	24.55±1.08	39.67±0.11	2685±10**	2660±2**	2305±9**	2286±4**	8.050±0.010	This study
		Deep	34.05±0.34	26.61±0.55	13.94±0.15	38.79±0.05	/	/	/	/	7.956±0.007	
Levantine basin	PERLE2 (March 2019)	Surface	34.25±0.41	25.83±1.84	16.02±0.42	39.12±0.16	2628±12	2642±10	2319±14	2331±14	7.979±0.010	This study
		Deep	34.24±0.38	25.84±1.87	13.89±0.14	38.78±0.04	2616±8	2646±8	2316±8	2347±8	7.955±0.006	

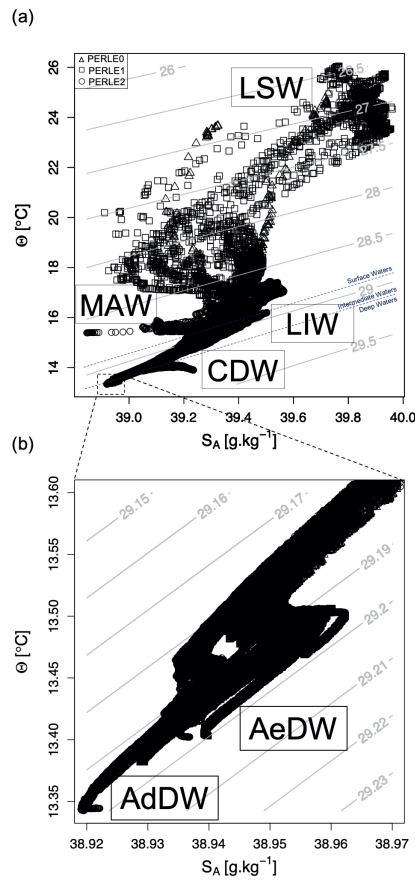
* pH_T^{25} values calculated with the A_T/C_T couple.

** A_T values deduced from the A_T -S relationship proposed by (Hassoun et al. [2015a]) - see section 3.4.). C_T values were calculated with the A_T/pH_T^{25} couple.

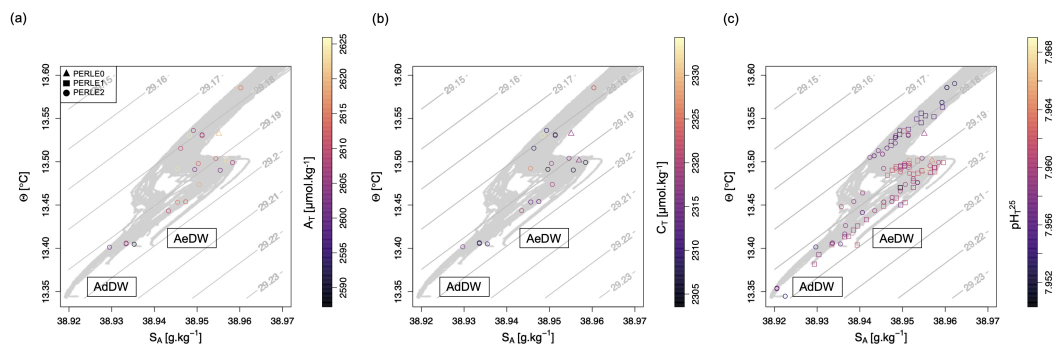
^aOffsets of +6 and +5 were applied to A_T and C_T respectively (M.Álvarez, Pers. Comm.).

^bOffsets of -11 and -12 were applied to A_T and C_T respectively (M.Álvarez, Pers. Comm.).

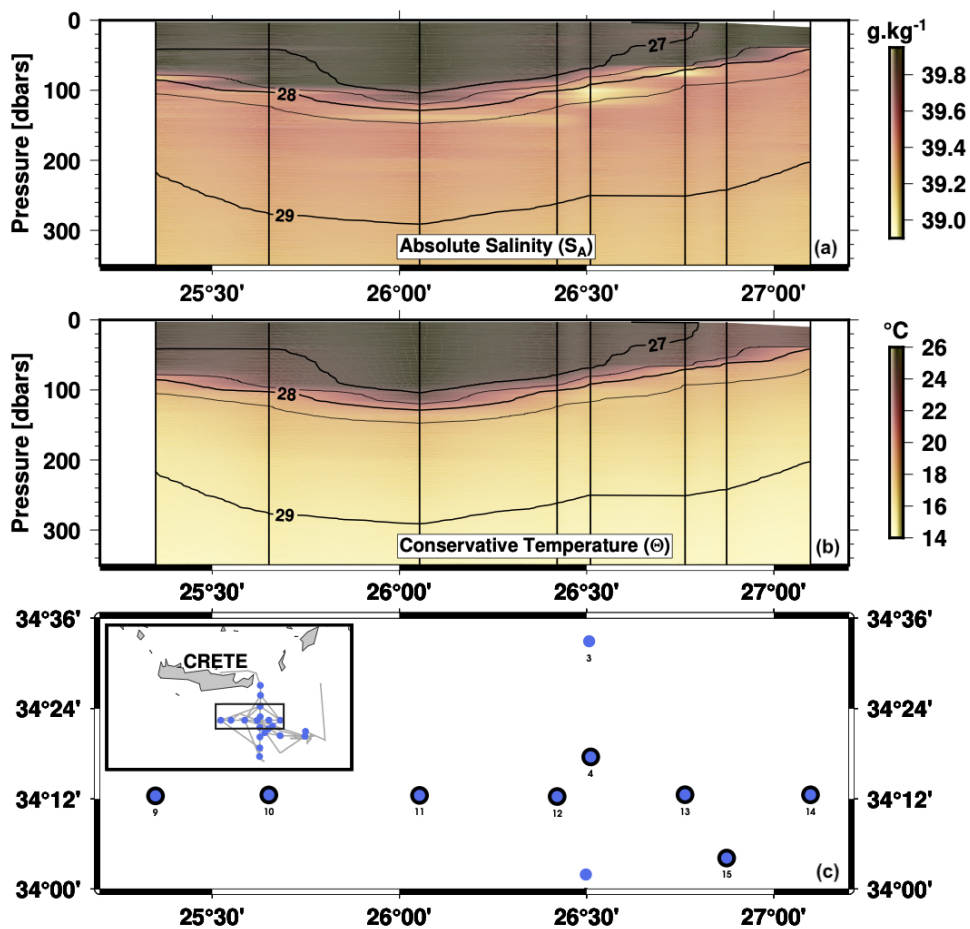
3 Variations saisonnière et interannuelle du CO₂ en Méditerranée orientale : une étude spécifique dans le bassin Levantin Nord-Ouest



Supplementary Material - Figure 1: $\Theta - S_A$ diagrams during the three PERLE cruises with the name of the main water masses described in the literature for the entire water column (Fig.1a) and the deep waters (Fig.1b). Isopycnal horizons based on potential density referenced to a pressure of 0 dbar (σ_θ) are represented by grey contour lines. Different dots have been used for each PERLE cruise.



Supplementary Material - Figure 2: $\Theta - S_A$ diagrams for the three PERLE cruises with the name of the main water masses end members for the deep waters. Colored points correspond to A_T on Fig.2a, to C_T on Fig.2b and to pH_T^{25} on Fig.2c. The colour scale has been modified in comparison to Fig.2. Isopycnal horizons based on potential density referenced to a pressure of 0 dbar (σ_θ) are represented by grey contour lines. Different dots have been used for each PERLE cruise. Because no A_T and C_T data were available for PERLE1 cruise, only pH_T^{25} data have been represented (Fig.2a and b).



Supplementary Material - Figure 3: Longitudinal variations in (Fig.3a) absolute salinity (S_A) and (Fig.3b) conservative temperature (Θ) along a transect realised during PERLE1 cruise between the surface and 2000 dbar depth. This transect has been chosen as crossing the Ierapetra Eddy. Black contour lines represent the isopycnal horizons based on potential density referenced to a pressure of 0 dbar.

3.3 Conclusions et perspectives

Dans cette étude, basée sur trois campagnes océanographiques menées à trois périodes différentes de l'année, la saisonnalité du système des carbonates et son influence sur les variations annuelles du flux air-mer de CO₂ ont pu être documentées dans le bassin Levantin Nord-Ouest. L'utilisation de données archivées ayant été collectées dans cette région d'étude a également permis de décrire l'évolution des paramètres du système des carbonates au cours des 20 dernières années, et d'émettre des hypothèses sur la réponse de cette région au changement global.

En terme de variation saisonnière, l'exploitation des données a mis en évidence la singularité de cette zone où les variations saisonnières d'alcalinité totale sont plus importantes que les variations de carbone total. Cette large gamme de variation en A_T au cours de l'année s'explique par les forts taux d'évaporation dans cette région qui engendrent des salinités de surface supérieures à 39. En se basant sur les variations d'alcalinité totale et de carbone total normalisées à une salinité constante, il a pu être mis en évidence que les eaux de surface du Nord-Ouest Levantin sont dominées par des processus autotrophes en période estivale, mais par des processus hétérotrophes en hiver. Ainsi, lors des périodes où l'évaporation est conséquente (notamment lors des périodes estivales), l'hétérotrophie dominante, en assimilant du carbone inorganique, permet de « compenser » l'augmentation de C_T liée à l'évaporation. Sans ce processus, le contenu en C_T augmenterait comme l' A_T . Ainsi, au cours d'un cycle saisonnier, il peut être considéré, en première approximation, que la concentration en C_T reste constante alors que les concentrations en A_T varient. La vision "classique" de l'impact des processus thermique et non-thermique sur la variabilité de la $p\text{CO}_2$ océanique est ici remise en cause : alors que l'on considère généralement que, outre les variations de température, les variations de C_T dans la couche de mélange régulent la $p\text{CO}_2$ océanique, dans la région Nord-Ouest du bassin Levantin, la $p\text{CO}_2$ varie saisonnièrement selon la température et le contenu en A_T . En se basant sur cette hypothèse, la reconstitution des concentrations en A_T d'après des données de salinité issues d'un flotteur Argo, combinée aux mesures de température, a permis d'évaluer la variation saisonnière de la $p\text{CO}_2$ au cours d'un cycle annuel complet. En considérant une augmentation des températures en Méditerranée orientale dans le futur, le contrôle des échanges air-mer de CO₂ par l' A_T qui est suggéré dans cette étude pourrait s'accroître. Cependant, comme les grandeurs C_T et A_T sont également affectées par l'évaporation, et que la consommation biologique de C_T pourrait être moins efficace à l'avenir dans le bassin Nord Ouest Levantin où l'oligotrophie est croissante, les mécanismes expliquant la stabilité du contenu en C_T décrits dans cette étude pourraient être modifiés.

En terme de variation pluriannuelle, l'association des données mesurées durant les campagnes PERLE avec des données historiques a permis d'identifier des tendances

significatives dans cette zone. L'augmentation du C_T et la baisse du pH aux cours des 20 dernières années sont supérieures aux tendances obtenues dans d'autres zones océaniques. Nos observations suggèrent qu'une augmentation significative de l' A_T existe et peut contrebalancer la baisse de pH associée à l'augmentation du C_T en réponse à l'augmentation du CO₂ atmosphérique. Bien que la valeur de la tendance associée à cette augmentation du contenu en A_T soit sensible à la distribution saisonnière inégale des campagnes (peu de campagnes hivernales et automnales), l'augmentation décennale de l' A_T demeure observée même lorsque ces données sont ôtées. Qui plus est, le calcul des facteurs tampons aux différentes saisons étudiées révèle que les eaux chaudes et alcalines observées en fin d'été dans cette zone sont plus aptes à atténuer la baisse du pH. Dans des conditions futures plus chaudes avec des eaux plus salées, ces conditions pourraient être exacerbées.

En plus des résultats obtenus sur la variabilité des paramètres du système des carbonates dans le bassin Nord-Ouest Levantin, ces travaux permettent de soulever quelques perspectives en terme de stratégie d'acquisition des données :

(1) La collecte de données basée sur des échantillons discrets dans la colonne d'eau (permettant des mesures de grande précision du système des carbonates) a permis d'émettre des hypothèses sur la dynamique temporelle du système des carbonates. L'utilisation de données issues d'une plateforme autonome (ici un flotteur Argo) a permis d'asseoir nos postulats d'étude et de compléter une dynamique temporelle esquissée par les données discrètes issues des campagnes en mer ponctuelles. Il est intéressant de noter que cette utilisation de ces variables essentielles (température et salinité mesurées par un flotteur Argo) n'aurait pu être possible sans les quelques données discrètes acquises aux cours des campagnes PERLE. Si les hypothèses émises dans ce travail sur l'importance du contenu en A_T sur le contrôle de la variabilité du CO₂ dans cette zone sont confirmées dans le futur, une utilisation plus systématique des données de flotteurs Argo pourrait être envisagée dans cette région afin de suivre son évolution dans le contexte du changement global. De plus, l'implémentation de capteurs sur ces flotteurs permettra d'accroître les jeux de données.

(2) L'utilisation de données historiques de la base de données CARIMED a mis en avant le biais d'échantillonnage présent dans cette zone océanique où, en dehors la campagne PERLE1, seule une mission océanographique a eu lieu en automne (METEOR51/2 en octobre 2001). Les tendances mesurées dans cette étude sont confirmées lorsque seules les données "printanières" sont utilisées. Cela souligne l'importance d'homogénéiser l'échantillonnage discret au cours de l'année afin de déterminer des tendances à long terme.

(3) Les travaux de cette étude révèlent l'impact de la distribution spatiale des stations échantillonnées dans cette zone pour l'interprétation des données. Dans cette région soumise à de nombreux processus physiques (formation de la LIW, intrusions d'eaux en provenance de la mer Noire au nord de la Crète [VELAORAS et al., 2014], présence de

détroits où l'hydrodynamique varie [VELAORAS et al., 2019]), les différentes stratégies d'échantillonnage adoptées durant les campagnes PERLE, en raison des contraintes liées aux autorisations de travail dans cette zone, ont constitué un frein à la compréhension du fonctionnement du système des carbonates. En effet, des points différents ont été échantillonnés au cours des trois campagnes.

Bibliographie

- ÁLVAREZ, M. & AL. (In Prep.). CARbon, tracer and ancillary data In the MEDsea, CARIMED : an internally consistent data product for the Mediterranean Sea. *Earth System Science Data*.
- ÁLVAREZ, M., SANLEÓN-BARTOLOMÉ, H., TANHUA, T., MINTROP, L., LUCHETTA, A., CANTONI, C., SCHROEDER, K. & CIVITARESE, G. (2014). The CO₂ system in the Mediterranean Sea : a basin wide perspective. *Ocean Science*, 10(1), 69-92.
- AMINOT, A. & KÉROUEL, R. (2007). *Dosage automatique des nutriments dans les eaux marines : méthodes en flux continu*. Google-Books-ID : WJa03AhDIGoC. Editions Quae.
- ARGO. (2000). Argo float data and metadata from global data assembly centre (argo GDAC). *SEANOE*.
- BATES, N., ASTOR, M., Y.M. and Church, CURRIE, K., DORE, J., GONZÁLEZ-DÁVILA, M., LORENZONI, L., MULLER-KARGER, F., OLAFSSON, J. & SANTANA-CASIANO, J. (2014). A time-series view of changing ocean chemistry due to ocean uptake of anthropogenic CO₂ and ocean acidification. *Oceanography*, 27(1), 126-141.
- BATES, N., MICHAELS, A. F. & KNAP, A. H. (1996). Seasonal and interannual variability of oceanic carbon dioxide species at the U.S. JGOFS Bermuda Atlantic Time-series Study (BATS) site. *Deep-Sea Research Part II*, 43(6), 347-383.
- BERGAMASCO, A. & MALANOTTE-RIZZOLI, P. (2010). The circulation of the Mediterranean Sea : a historical review of experimental investigations. *Advances in Oceanography and Limnology*, 1(1), 11-28.
- BORGES, A., RUDDICK, K., SCHIETTECATTE, L.-S. & DELILLE, B. (2008). Net ecosystem production and carbon dioxide fluxes in the Scheldt estuarine plume. *BMC Ecology*, 8(1), 15.
- BOSC, E., BRICAUD, A. & ANTOINE, D. (2004). Seasonal and interannual variability in algal biomass and primary production in the Mediterranean Sea, as derived from 4 years of SeaWiFS observations : Mediterranean Sea biomass and production. *Biogeosciences*, 18, GB1005.
- CARRITT, D. E. & CARPENTER, J. H. (1966). Comparison and evaluation of currently employed modifications of the winkler method for determining dissolved oxygen in seawater ; a NASCO report. *Journal of Marine Research*, 24, 236-318.
- CHRISTAKI, U., VAN WAMBEKE, F., LEFEVRE, D., LAGARIA, A., PRIEUR, L., PUJO-PAY, M., GRATTEPANACHE, J.-D., COLOMBET, J., PSARRA, S., DOLAN, J. R., SIME-NGANDO, T., CONAN, P., WEINBAUER, M. G. & MOUTIN, T. (2011). Microbial food webs and metabolic state across oligotrophic waters of the Mediterranean Sea during summer. *Biogeosciences*, 8, 1839-1852.
- CLAYTON, T. & BYRNE, R. (1993). Spectrophotometric seawater pH measurements : total hydrogen ion concentration scale calibration of m-cresol purple and at-sea results. *Deep-Sea Research I*, 40(10), 2115-2129.
- COPIN-MONTÉGUT, C. & BÉGOVIC, M. (2002). Distributions of carbonate properties and oxygen along the water column (0–2000m) in the central part of the NW Mediterranean Sea (Dyamed site) : influence of winter vertical mixing on air–sea CO₂ and O₂ exchanges. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 49(11), 2049-2066.

- COPPOLA, L., DIAMOND RIQUIER, E. & CARVAL, T. (2020b). Dyfamed observatory data, DOI :10.17882/43749.
- COSSARINI, G., LAZZARI, P. & SOLIDORO, C. (2015). Spatiotemporal variability of alkalinity in the Mediterranean Sea. *Biogeosciences*, 12(6), 1647-1658.
- D'ORTENZIO, F., IUDICONE, D., de BOYER MONTEGUT, C., TESTOR, P., ANTOINE, D., MARULLO, S., SANTOLERI, R. & MADEC, G. (2005). Seasonal variability of the mixed layer depth in the Mediterranean Sea as derived from in situ profiles. *Geophysical Research Letters*, 32(12), 1-4.
- D'ORTENZIO, F., ANTOINE, D. & MARULLO, S. (2008). Satellite-driven modelling of the upper ocean mixed layer and air-sea CO₂ flux in the Mediterranean Sea. *Deep Sea Research Part I*, 55, 405-434.
- D'ORTENZIO, F. & RIBERA D'ALCALÀ, M. (2009). On the trophic regimes of the Mediterranean Sea : a satellite analysis. *Biogeosciences*, 6, 139-148.
- D'ORTENZIO, F., TAILLANDIER, V., CLAUSTRE, H., COPPOLA, L., CONAN, P., DUMAS, F., DURRIEU DU MADRON, X., FOURRIER, M., GOGOU, A., KARAGEORGIS, A., LEFEVRE, D., LEYMARIE, E., OVIEDO, A., PAVLIDOU, A., POTEAU, A., POULAIN, P., PRIEUR, L., PSARRA, S., PUJO-PAY, M., RIBERA D'ALCALÀ, M., SCHMECHTIG, C., TERRATS, L., VELAORAS, D., WAGENER, T. & WIMART-ROUSSEAU, C. (2020). BGC-Argo Floats Observe Nitrate Injection and Spring Phytoplankton Increase in the Surface Layer of Levantine Sea (Eastern Mediterranean). *Geophysical Research Letters*, 48(8), e2020GL091649.
- DARMARAKI, S., SOMOT, S., SEVAULT, F., NABAT, P., CABOS NARVAEZ, W. D., CAVICCHIA, L., DJURJEVIC, V., LI, L., SANNINO, G. & SEIN, D. (2019). Future evolution of Marine Heatwaves in the Mediterranean Sea. *Climate Dynamics*, 53.
- DE CARLO, E. H., MOUSSEAU, L., PASSAFIUME, O., DRUPP, P. S. & GATTUSO, J.-P. (2013). Carbonate Chemistry and Air-Sea CO₂ Flux in a NW Mediterranean Bay Over a Four-Year Period : 2007-2011. *Aquatic Geochemistry*, 19(5-6), 399-442.
- DICKSON, A. G. (1990). Standard potential of the reaction : $\text{AgCl(s)} + 1/2\text{H}_2\text{(g)} = \text{Ag(s)} + \text{HCl(aq)}$, and the standard acidity constant of the ion HSO_4^- in synthetic sea water from 273.15 to 318.15 K. *Journal of Marine Chemistry*, 15.
- DICKSON, A. G. & GOYET, C. (1994). *Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water*. ORNL/CDIAC-74 (Ed.) Version 2, no 74. Washington, DC : US Department of Energy.
- DICKSON, A. G. & MILLERO, F. (1987). A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media. *Deep Sea Research*, 34(10), 1733-1743.
- DICKSON, A. G. & RILEY, J. P. (1979). The estimation of acid dissociation constants in seawater media from potentiometric titrations with strong base, I. The ionic product of water – KW. *Marine Chemistry*, 7, 89-99.
- DICKSON, A. G., SABINE, C. L. & CHRISTIAN, J. R. (2007). *Guide to best practices for ocean CO₂ measurements*. PICES special publication. IOCCP report No.8, 191 pp. Sidney, BC : North Pacific Marine Science Organization.
- DLUGOKENCKY, E., MUND, J., CROTWELL, A., CROTWELL, M. & THONING, K. (2021). Atmospheric Carbon Dioxide Dry Air Mole Fractions from the NOAA GML Carbon Cycle Cooperative Global Air Sampling Network. 1968-2019, Version : 2021-02.
- DONEY, S., FABRY, V. J., FEELY, R. & KLEYPAS, J. A. (2009). Ocean Acidification : The Other CO₂ Problem. *Annual Review of Marine Science*, 1(1), 169-192.
- DORE, J. E., LUKAS, R., SADLER, D. W., CHURCH, M. J. & KARL, D. M. (2009). Physical and biogeochemical modulation of ocean acidification in the central north pacific. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106(30), 12235-12240.

- DURRIEU DE MADRON, X., GUIEU, C., SEMPÉRÉ, R., CONAN, P., COSSA, D., D'ORTENZIO, F., ESTOURNEL, C., GAZEAU, F., RABOUILLE, C., STEMMANN, L., BONNET, S., DIAZ, F., KOUUBI, P., RADAKOVITCH, O., BABIN, M., BAKLOUTI, M., BANCON-MONTIGNY, C., BELVISO, S., BENSOUSSAN, N., BONLANG, B., BOULOUBASSI, I., BRUNET, C., CADIOU, J.-F., CARLOTTI, F., CHAMI, M., CHARMASSON, S., CHARRIÈRE, B., DACHS, J., DOXARAN, D., DUTAY, J.-C., ELBAZ-POULICHET, F., ELÉAUME, M., EYROLLES, F., FERNANDEZ, C., FOWLER, S., FRANCOUR, P., GAERTNER, J., GALZIN, R., GASPARINI, S., GHIGLIONE, J.-F., GONZALEZ, J.-L., GOYET, C., GUIDI, L., GUIZIEN, K., HEIMBÜRGER, L.-E., JACQUET, S., JEFFREY, W., JOUX, F., LE HIR, P., LEBLANC, K., LEFÈVRE, D., LEJEUSNE, C., LEMÉ, R., LOÏE-PILOT, M.-D., MALLET, M., MÉJANELLE, L., MÉLIN, F., MELLON, C., MÉRIGOT, B., MERLE, P.-L., MIGON, C., MILLER, W., MORTIER, L., MOSTAJIR, B., MOUSSEAU, L., MOUTIN, T., PARA, J., PÉREZ, T., PETRENKO, A., POGGIALE, J.-C., PRIEUR, L., PUJO-PAY, M., PULIDO-VILLENA, RAIMBAULT, P., REES, A., RIDAME, C., RONTANI, J.-F., RUIZ-PINO, D., SICRE, M., TAILLANDIER, V., TAMBURINI, C., TANAKA, T., TAUPIER-LETAGE, I., TEDETTI, M., TESTOR, P., THÉBAULT, H., THOUVENIN, B., TOURATIER, F., TRONCZYNSKI, J., ULSES, C., VAN WAMBEKE, F., VANTREPOTTE, V., VAZ, S. & VERNEY, R. (2011). Marine ecosystems' responses to climatic and anthropogenic forcings in the Mediterranean. *Progress in Oceanography*, 91(2), 97-166.
- EDMOND, J. M. (1970). High precision determination of titration alkalinity and total carbon dioxide content of sea water by potentiometric titration. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*, 17(4), 737-750.
- EGLSTON, E. S., SABINE, C. L. & MOREL, F. M. M. (2010). Revelle revisited : buffer factors that quantify the response of ocean chemistry to changes in DIC and alkalinity. *Global Biogeochemical Cycles*, 24(1), GB1002.
- FEELY, R., SABINE, C., LEE, K., BERELSON, W., KLEYPAS, J., FABRY, V. & MILLERO, F. (2004). Impact of Anthropogenic CO₂ on the CaCO₃ System in the Oceans. *Science*, 305(5682), 362-366.
- FLECHA, S., PÉREZ, F., MURATA, A., MAKAOUI, A. & HUERTAS, I. (2019). Decadal Acidification in Atlantic and Mediterranean Water Masses Exchanging at the Strait of Gibraltar. *Scientific Reports*, 9.
- FRIEDLINGSTEIN, P., JONES, M. W., O'SULLIVAN, M., ANDREW, R. M., HAUCK, J., PETERS, G. P., PETERS, W., PONGRATZ, J., SITCH, S., LE QUÉRE, C., BAKKER, D. C. E., CANADELL, J. G., CIAIS, P., JACKSON, R. B., ANTHONI, P., BARBERO, L., BASTOS, A., BASTRIKOV, V., BECKER, M., BOPP, L., BUITENHUIS, E., CHANDRA, N., CHEVALLIER, F., CHINI, L. P., CURRIE, K. I., FEELY, R. A., GEHLEN, M., GILFILLAN, D., GKRTZALIS, T., GOLL, D. S., GRUBER, N., GUTEKUNST, S., HARRIS, I., HAVERD, V., HOUGHTON, R. A., HURTT, G., ILYINA, T., JAIN, A. K., JOETZJER, E., KAPLAN, J. O., KATO, E., KLEIN GOLDEWIJK, K., KORSBAKKEN, J. I., LANDSCHÜTZER, P., LAUVSET, S. K., LEFÈVRE, N., LENTON, A., LIENERT, S., LOMBARDOZZI, D., MARLAND, G., MCGUIRE, P. C., MELTON, J. R., METZL, N., MUNRO, D. R., NABEL, J. E. M. S., NAKAOKA, S.-I., NEILL, C., OMAR, A. M., ONO, T., PEREGON, A., PIERROT, D., POULTER, B., REHDER, G., RESPLANDY, L., ROBERTSON, E., RÖDENBECK, C., SÉFÉRIAN, R., SCHWINGER, J., SMITH, N., TANS, P. P., TIAN, H., TILBROOK, B., TUBIELLO, F. N., van der WERF, G. R., WILTSHIRE, A. J. & ZAEHLE, S. (2019). Global Carbon Budget 2019. *Earth System Science Data*, 11(4), 1783-1838.
- GARCIA, H. E. & GORDON, L. I. (1992). Oxygen solubility in seawater : better fitting equations. *Limnology and Oceanography*, 37, 1307-1312.
- GEMAYEL, E., HASSOUN, A., BENALLAL, M. A., GOYET, C., RIVARO, P., ABBOUD-ABI SAAB, M., KRASAKOPOULOU, E., TOURATIER, F. & ZIVERI, P. (2015). Climatological variations of total alkalinity and total dissolved inorganic carbon in the Mediterranean Sea surface waters. *Earth System Dynamics*, 6(2), 789-800.

- GONZÁLEZ-DÁVILA, M., SANTANA-CASIANO, J., PETIHAKIS, G., NTOUMAS, M., SUÁREZ DE TANGIL, M. & KRASAKOPOULOU, E. (2016). Seasonal pH variability in the Saronikos Gulf : A year-study using a new photometric pH sensor. *Journal of Marine Systems*, 162, 37-46.
- GRODSKY, S., REUL, N., BENTAMY, A., VANDEMARK, D. & GUIMBARD, S. (2019). Eastern Mediterranean salinification observed in satellite salinity from SMAP mission. *Journal of Marine Systems*, 198, 103190.
- GRUBER, N., CLEMENT, D., CARTER, B. R., FEELY, R. A., van HEUVEN, S., HOPPEMA, M., ISHII, M., KEY, R. M., KOZYR, A., LAUVSET, S. K., LO MONACO, C., MATHIS, J. T., MURATA, A., OLSEN, A., PEREZ, F. F., SABINE, C. L., TANHUA, T. & WANNINKHOF, R. (2019). The oceanic sink for anthropogenic CO₂ from 1994 to 2007. *Science*, 363(6432), 1193-1199.
- HAINBUCHER, D., ÁLVAREZ, M., ASTRAY, B., BACHI, G., CARDIN, V., CELENTANO, P., CHAIKAKIS, S., CHAVES MONTERO, M., CIVITARESE, G., HASSOUN, A., FAJAR, N., FRIPIAT, F., GERKE, L., GOGOU, A., GUALLART, E., GÜLK, B., LANGE, N., ROCHNER, A., SANTINELLI, C., SCHROEDER, K., STEINHOFF, T., TANHUA, T., URBINI, S., VELAORAS, D., WOLF, F. & WELSCH, A. (2019). Variability and Trends in Physical and Biogeochemical Parameters of the Mediterranean Sea, Cruise no. MSM72, March 02, 2018 – April 03, 2019, Iraklion (Greece) – Cádiz (Spain), MED-SHIP2. *Bremen : Gutachterpanel Forschungsschiffe*, 61 pp.
- HASSOUN, A., FAKHRI, M., RAAD, N., ABOUD-ABI SAAB, M., GEMAYEL, E. & DE CARLO, E. H. (2019). The carbonate system of the Eastern-most Mediterranean Sea, Levantine Sub-basin : Variations and drivers. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*.
- HASSOUN, A., GEMAYEL, E., KRASAKOPOULOU, E., GOYET, C., ABOUD-ABI SAAB, M., ZIVERI, P., TOURATIER, F., GUGLIELMI, V. & FALCO, C. (2015a). Modeling of the Total Alkalinity and the Total Inorganic Carbon in the Mediterranean Sea. *Journal of Water Resources and Ocean Science*, 4(1), 24.
- HASSOUN, A., GEMAYEL, E., KRASAKOPOULOU, E., GOYET, C., ABOUD-ABI SAAB, M., GUGLIELMI, V., TOURATIER, F. & FALCO, C. (2015b). Acidification of the Mediterranean Sea from anthropogenic carbon penetration. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, 102, 1-15.
- HISCOCK, W. T. & MILLERO, F. (2006). Alkalinity of the anoxic waters in the Western Black Sea. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 53(17-19), 1787-1801.
- INGROSSO, G., GIANI, M., COMICI, C., KRALJ, M., PIACENTINO, S., DE VITTOR, C. & DEL NEGRO, P. (2016). Drivers of the carbonate system seasonal variations in a Mediterranean gulf. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 168, 58-70.
- IOANNOU, A., STEGNER, A., TUEL, A., LEVU, B., DUMAS, F. & SPEICH, S. (2019). Cyclostrophic Corrections of AVISO/DUACS Surface Velocities and Its Application to Mesoscale Eddies in the Mediterranean Sea. *Journal of Geophysical Research*, 124, 8913-8932.
- IPCC. (2018). Summary for policymakers. *Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the Impacts of Global Warming of 1.5°C Above Pre-Industrial levels And Related Global Greenhouse Gas Emission Pathways, In The Context Of Strengthening The Global Response To The Threat Of Climate Change, Sustainable Development, And Efforts To Eradicate Poverty*, (32), eds V. Masson-Delmotte, P. Zhai, H.-O. Pörtner, D. Roberts, J. Skea, P. R. Shukla, et al. (Geneva : World Meteorological Organization).
- KAPSENBERG, L., ALLIOUANE, S., GAZEAU, F., MOUSSEAU, L. & GATTUSO, J.-P. (2017). Coastal ocean acidification and increasing total alkalinity in the northwestern Mediterranean Sea. *Ocean Science*, 13(3), 411-426.
- KELLEY, D., RICHARDS, C. & SCOR/IAPSO, W. (2017). gsw : Gibbs Sea Water Functions. *R package version 1.0-5*.

- KROEKER, K. J., KORDAS, R. L., CRIM, R., HENDRIKS, I. E., RAMAJO, L., SINGH, G. S., DUARTE, C. M. & GATTUSO, J.-P. (2013). Impacts of ocean acidification on marine organisms : quantifying sensitivities and interaction with warming. *Global Change Biology*, 19(6), 1884-1896.
- LANGDON, C. (2010). Determination of Dissolved Oxygen in Seawater by Winkler Titration Using the Amperometric Technique no. 14 in IOCCP Report, ICPO Publication. Available online at : www.go-ship.org/HydroMan.html.
- LASCARATOS, A. & NITTIS, K. (1998). A high-resolution three-dimensional numerical study of intermediate water formation in the Levantine Sea. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 103(C9), 18497-18511.
- LEE, K., SABINE, C. L., TANHUA, T., KIM, T.-W., FEELY, R. A. & KIM, H.-C. (2011). Roles of marginal seas in absorbing and storing fossil fuel CO₂. *Energy and Environmental Science*, 4(19), 1133-1146.
- LEFEVRE, D. (2010). MOOSE (ANTARES), DOI :10.18142/233.
- LIU, X., PATSAVAS, M. & BYRNE, R. (2011). Purification and Characterization of meta-Cresol Purple for Spectrophotometric Seawater pH Measurements. *Environmental Science and Technology*, 45, 4862-4868.
- MEHRBACH, C., CULBERSON, C. H., HAWLEY, J. E. & PYTKOWICZ, R. M. (1973). Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure. *Limnology and Oceanography*, 18(6), 897-907.
- MERLIVAT, L., BOUTIN, J., ANTOINE, D., BEAUMONT, L., GOLBOL, M. & VELLUCCI, V. (2018). Increase of dissolved inorganic carbon and decrease in pH in near-surface waters in the Mediterranean Sea during the past two decades. *Biogeosciences*, 15(18), 5653-5662.
- MILLOT, C. & TAUPIER-LETAGE, I. (2005). Circulation in the Mediterranean Sea. in *The Handbook of Environmental Chemistry, Vol. 5 : Water Pollution, Part K*, (Berlin : Springer-Verlag), 29-66.
- MOON, J.-Y., LEE, K., TANHUA, T., KRESS, N. & KIM, I.-N. (2016). Temporal nutrient dynamics in the Mediterranean Sea in response to anthropogenic inputs. *Geophysical Research Letters*, 45, 5243-5251.
- MOUTIN, T. & RAIMBAULT, P. (2002). Primary production, carbon export and nutrients availability in western and eastern Mediterranean Sea in early summer 1996 (MINOS cruise). *Journal of Marine Systems*, 33-34(1), 273-288.
- NYKJAER, L. (2009). Mediterranean Sea surface warming 1985–2006. *Climate Research*, 39, 11-17.
- OLAFSSON, J., OLAFSDOTTIR, S. R., BENOIT-CATTIN, A., DANIELSEN, M., ARNARSON, T. S. & TAKAHASHI, T. (2009). Rate of iceland sea acidification from time series measurements. *Biogeosciences*, 6, 2661-2668.
- ORR, J., EPITALON, J.-M., DICKSON, A. G. & GATTUSO, J.-P. (2018). Routine uncertainty propagation for the marine carbon dioxide system. *Marine Chemistry*, 207, 84-107.
- OWENS, W. B. & MILLARD, R. C. (1985). A New Algorithm for CTD Oxygen Calibration. *Journal of Geophysical Research*, 15, 621-631.
- OZER, T., GERTMAN, I., KRESS, N., SILVERMAN, J. & HERUT, B. (2017). Interannual thermohaline (1979–2014) and nutrient (2002–2014) dynamics in the Levantine surface and intermediate water masses, SE Mediterranean Sea. *Global and Planetary Change*, 151, 60-67. Climate Variability and Change in the Mediterranean Region.
- ÖZSOY, E., HECHT, A. & ÜNLÜATA, Ü. (1989). Circulation and hydrography of the Levantine Basin. Results of POEM coordinated experiments 1985–1986. *Progress in Oceanography*, 22(2), 125-170.
- PAGÈS, R., BAKLOUTI, M., BARRIER, N., RICHON, C., DUTAY, J.-C. & MOUTIN, T. (2020a). Projected Effects of Climate-Induced Changes in Hydrodynamics on the Biogeochemistry of the Mediterranean Sea Under the RCP 8.5 Regional Climate Scenario. *Frontiers in Marine Science*, 7, 957.

- PAGÈS, R., BAKLOUTI, M., BARRIER, N., RICHON, C., DUTAY, J.-C. & MOUTIN, T. (2020b). Changes in rivers inputs during the last decades significantly impacted the biogeochemistry of the eastern Mediterranean basin : A modelling study. *Progress in Oceanography*, *181*, 102242.
- PALMIÉRI, J., ORR, J., DUTAY, J.-C., BÉRANGER, K., SCHNEIDER, A., BEUVIER, J. & SOMOT, S. (2015). Simulated anthropogenic CO₂ ; storage and acidification of the Mediterranean Sea. *Biogeosciences*, *12*(3), 781-802.
- PETIHAKIS, G., PERIVOLIOTIS, L., KORRES, G., BALLAS, D., FRANGOULIS, C., PAGONIS, P., NTOUMAS, M., PETTAS, M., CHALKIOPOULOS, A., SOTIROPOULOU, M., BEKIARI, M., KALAMPOKIS, A., RAVDAS, M., BOURMA, E., CHRISTODOULAKI, S., ZACHARIOUDAKI, A., KASSIS, D., POTIRIS, E., TRIANTAFYLLOU, G., TSIARAS, K., KRASAKOPOULOU, E., VELANAS, S. & ZISIS, N. (2018). An integrated open-coastal biogeochemistry, ecosystem and biodiversity observatory of the eastern Mediterranean - the Cretan Sea component of the POSEIDON system. *Ocean Science*, *14*, 1223-1245.
- PUJO-PAY, M., CONAN, P., ORIOL, L., CORNET-BARTHAUX, V., FALCO, C., GHIGLIONE, J.-F., GOYET, C., MOUTIN, T. & PRIEUR, L. (2011). Integrated survey of elemental stoichiometry (C, N, P) from the Western to Eastern Mediterranean Sea. *Biogeosciences*, *8*(1), 883-899.
- REGAUDIE-DE-GIOUX, A., VAQUER-SUNYER, R. & DUARTE, C. (2009). Patterns in planktonic metabolism in the Mediterranean Sea. *Biogeosciences*, *6*, 3081-3089.
- RIVARO, P., MESSA, R., MASSOLO, S. & FRACHE, R. (2010). Distributions of carbonate properties along the water column in the Mediterranean Sea : Spatial and temporal variations. *Marine Chemistry*, *121*(1-4), 236-245.
- ROETHER, W., MANCA, B., KLEIN, B., BREGANT, D., GEORGOPOULOS, D., BEITZEL, V., KOVACEVIC, V. & LUCHETTA, A. (1996). Recent changes in Eastern Mediterranean deep waters. *Science*, *271*, 333-335.
- SANTANA-CASIANO, J. & GONZÁLEZ-DÁVILA, M. (2010). *pH Decrease and Effects on the Chemistry of Seawater (Chapter 5)*. In : Duarte P., Santana-Casiano J. (eds) Oceans et the Atmospheric Carbon Content.
- SCHNEIDER, A., WALLACE, D. W. R. & KÖRTZINGER, A. (2007). Alkalinity of the Mediterranean Sea. *Geophysical Research Letters*, *34*(15).
- SCHNEIDER, A., WALLACE, D. W. R. & KÖRTZINGER, A. (2010). High anthropogenic carbon content in the eastern Mediterranean. *Journal of Geophysical Research*, *115*(C12).
- SIGMAN, D. M. & HAIN, M. P. (2012). The Biological Productivity of the Ocean. *3*(6), 16.
- SISMA-VENTURA, G., BIALIK, O. M., YAM, R., HERUT, B. & SILVERMAN, J. (2017). PCO₂ variability in the surface waters of the ultra-oligotrophic Levantine Sea : Exploring the air-sea CO₂ fluxes in a fast warming region. *Marine Chemistry*, *196*, 13-23.
- SMITH, S. V. & KINSEY, D. W. (1978). *Calcification and organic carbon metabolism as indicated by carbon dioxide*. In : Coral Reefs : Research Methods : Monographs on Oceanographic Methodology, ed. D. R. Stoddart (Paris : UNESCO), pp. 469-484.
- SOKAL, R. R. & ROHLF, F. J. (1969). *Biometry. the principles and practices of statistics in biological research, 2nd edn*. San Francisco, CA : W.H. Freeman.
- TAILLANDIER, V., D'ORTENZIO, F. & ANTOINE, D. (2012). Carbon fluxes in the mixed layer of the Mediterranean Sea in the 1980s and the 2000s. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, *65*, 73-84.
- TAKAHASHI, T., OLAFSSON, J., GODDARD, J. G., CHIPMAN, D. W. & SUTHERLAND, S. C. (1993). Seasonal variation of CO₂ and nutrients in the high-latitude surface oceans : A comparative study. *Global Biogeochemical Cycles*, *7*(4), 843-878.

- TANHUA, T., van HEUVEN, S., KEY, R. M., VELO, A., OLSEN, A. & SCHIRNICK, C. (2010). Quality control procedures and methods of the CARINA database. *Earth System Science Data*, 2, 35-49.
- TOURATIER, F. & GOYET, C. (2011). Impact of the Eastern Mediterranean Transient on the Distribution of Anthropogenic CO₂ and First Estimate of Acidification for the Mediterranean Sea. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, 58(1), 1-15.
- TOURATIER, F., GUGLIELMI, V., GOYET, C., PRIEUR, L., PUJO-PAY, M., CONAN, P. & FALCO, C. (2012). Distributions of the carbonate system properties, anthropogenic CO₂ and acidification during the 2008 BOUM cruise (Mediterranean Sea). *Biogeosciences Discussions*, 9(3), 2709-2753.
- UPPSTRÖM, L. R. (1974). The boron/chlorinity ratio of deep-sea water from the pacific ocean. *Deep Sea Research*, 21, 161-162.
- VALLADARES, J., FENNEL, W. I. & MOROZOV, E. G. (2011). Replacement of EOS-80 with the international thermodynamic equation of seawater-2010 (TEOS-10). *Deep Sea Research*, 58, 978.
- van HEUVEN, S., PIERROT, D., RAE, J., LEWIS, E. & WALLACE, D. W. R. (2011). *Co2sys v 1.1, matlab program developed for co2 system calculations*. ORNL/CDIAC-105b. Oak Ridge, TN : Oak Ridge National Laboratory.
- VELAORAS, D., KROKOS, G., NITTIS, K. & THEOCHARIS, A. (2014). Dense intermediate water outflow from the Cretan Sea : A salinity driven, recurrent phenomenon, connected to thermohaline circulation changes. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 119, 4797-4820.
- VELAORAS, D., PAPADOPOULOSA, V. P., KONTOYIANNISA, H. & CARDIN, V. (2019). Water masses and hydrography during April and June 2016 in the Cretan Sea and Cretan Passage (Eastern Mediterranean Sea). *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 164, 25-40.
- WILLIAMS, P. J. & JENKINSON, N. W. (1982). A transportable microprocessorcontrolled precise winkler titration suitable for field station and shipboard use. *Limnology and Oceanography*, 27, 57684.
- WINKLER, L. (1888). Die bestimmung des im wasser gelösten sauerstoffes. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 21, 2843-2854.
- WONG, A., KEELEY, R., CARVAL, T. & TEAM, T. A. D. M. (2020). Argo Quality Control Manual for CTD and Trajectory Data. Available online at : <https://archimer.ifremer.fr/doc/00228/33951/>.
- ZEEBE, R. E. (2012). History of Seawater Carbonate Chemistry, Atmospheric CO₂, and Ocean Acidification. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 40, 141-165.

Estimations des variations saisonnière et interannuelle du système des carbonates d'après deux séries temporelles acquises en Méditerranée Nord occidentale

Sommaire

4.1	Avant-propos	110
4.2	<i>Assessing seasonal and interannual changes in carbonate chemistry across two time-series sites in the North Western Mediterranean Sea</i>	111
4.2.1	Résumé en français	111
4.2.2	Article	112
4.2.3	Informations supplémentaires	135
4.3	Conclusions et perspectives	138
	Bibliographie	140

4.1 Avant-propos

En Méditerranée Nord occidentale, dans le cadre du service d'observation MOOSE, des données sont acquises mensuellement depuis 10 ans. Le chapitre qui suit porte sur l'étude de ces données. Dans le chapitre 3, les variations saisonnières et les tendances à long terme du système des carbonates océanique ont été quantifiées en Méditerranée orientale, ce qui a permis de discuter de l'influence de la fréquence de l'échantillonnage pour de telles études. Elle a de plus souligné l'intérêt des séries à long terme en un point fixe pour mieux contraindre l'évolution temporelle de l'écosystème étudié. L'objectif de ce chapitre 4 est d'étudier la variabilité du système des carbonates à court (saison) et long termes (variations pluriannuelles) en Méditerranée Nord occidental à deux sites d'étude, les sites ANTARES et DYFAMED, situés tous deux en mer Ligure et distants de quelques dizaines de kilomètres.

Dans le bassin Nord occidental, les courants Corse Est (*Eastern Corsica Current*) et Ouest (*Western Corsica Current*) se rejoignent en mer Ligure pour former le Courant Nord (CN), aussi appelé courant Liguro-Provençal. Ce courant géostrophique et permanent circule le long du talus continental en direction de l'ouest. Sa dynamique est impactée par les épisodes venteux et les activités de méso-échelle (méandres, tourbillons, jets, etc.) qui peuvent interagir avec le CN [TESTOR et GASCARD, 2006] et favoriser les échanges littoral-océan [MILLOT, 1989]. Afin d'estimer la variabilité du CN, outre l'analyse de données discrètes, de nombreux dispositifs ont été mis en place : les radars haute fréquence [BOURG et MOLCARD, 2021], la modélisation [OURMIÈRES et al., 2011], l'altimétrie [CARRET et al., 2019], ou encore le suivi à partir de planeurs sous-marins [BOSSE et al., 2013]. Le Golfe du Lion (GoL), aire océanique adjacente à la mer Ligure, est une zone de convection profonde [MARSHALL et SCHOTT, 1999]. Bien que les sites ANTARES et DYFAMED se situent en mer Ligure, il a pu être observé récemment que des tourbillons et gyres de méso-échelles peuvent agir comme des vecteurs de transport des eaux nouvellement formées en les advectant hors de leurs zones de formation, notamment vers le bassin Ligure [BOSSE et al., 2016].

C'est dans ce contexte hydrologique particulier que se place cette étude qui s'appuie sur les données d' A_T et C_T issues de la collecte mensuelle d'échantillons discrets aux sites DYFAMED et ANTARES. Le site DYFAMED est isolé des apports latéraux par sa position particulière sur un dôme isopycnal, alors que le site ANTARES est situé à la frontière entre la mer Ligure et le GoL, là où le CN se propage. D'après l'analyse de séries temporelles acquises entre janvier 2010 et décembre 2019, les facteurs régissant la variabilité saisonnière et long terme du système des carbonates dans cette région ont pu être étudiés. Au regard des données précédemment publiées, et de la comparaison entre les tendances mesurées aux sites ANTARES et DYFAMED, la singularité du site d'étude ANTARES, en raison de sa position vis-à-vis du CN, a pu être mise en lumière. Cette étude a souligné

l'importance d'accroître nos connaissances sur ces zones particulières où l'hydrodynamique pourrait impacter la biogéochimie de l'ensemble du bassin méditerranéen occidental.

Ce chapitre fera l'objet d'une publication qui est en cours de préparation. Ce chapitre est donc constitué de ce projet de publication en langue anglaise accompagné des informations supplémentaires prévues dans cette publication. Un résumé en langue française et une partie conclusion et perspectives, en langue française également, accompagnent cet article en préparation.

4.2 Assessing seasonal and interannual changes in carbonate chemistry across two time-series sites in the North Western Mediterranean Sea

4.2.1 Résumé en français

Les mesures issues de séries temporelles pérennes sont cruciales pour comprendre les changements dans la chimie des carbonates océanique. En Méditerranée Nord occidentale (NW MedSea), l'évolution temporelle du système des carbonates a été étudiée d'après deux séries temporelles des paramètres du système des carbonates de 10 ans (acquises entre janvier 2010 et décembre 2019) mesurées aux sites d'échantillonnage ANTARES et DYFAMED situés en mer Ligure. À l'échelle saisonnière, la pression partielle de CO₂ ($p\text{CO}_2$) dans la couche de mélange est principalement contrôlée, aux deux sites d'étude, par la température. D'après les relations entre le carbone inorganique total (C_T), le nitrate et la température, les processus biologiques représentent le principal contributeur des variations dites non-thermiques. À l'échelle décennale, des changements significatifs dans la chimie des carbonates océanique ont été observés avec des tendances à l'augmentation du C_T ($+3.2 \pm 0.9 \mu\text{mol.kg}^{-1}.\text{a}^{-1}$ – ANTARES; $+1.6 \pm 0.8 \mu\text{mol.kg}^{-1}.\text{a}^{-1}$ – DYFAMED), associées à une augmentation de la $p\text{CO}_2$ à une baisse du pH. Au site DYFAMED, les tendances à la hausse de C_T peuvent s'expliquer par l'augmentation de la $p\text{CO}_2$ atmosphérique et l'invasion de carbone anthropique depuis l'océan Atlantique. Au site ANTARES, l'augmentation observée de C_T au cours de la dernière décennie est deux fois plus élevée qu'au site DYFAMED. En confrontant plusieurs hypothèses aux tendances obtenues pour les deux sites, il apparaît que les tendances plus élevées observées au site ANTARES pourraient être liées à la variabilité hydrologique rencontrée à ce site qui est induite par la trajectoire variable du Courant Nord.

4.2.2 Article

Assessing seasonal and interannual changes in carbonate chemistry across two time-series sites in the North Western Mediterranean Sea

Cathy Wimart-Rousseau¹, Thibaut Wagener¹, Anthony Bosse¹, Laurent Coppola^{2,3},
Patrick Raimbault¹ and Dominique Lefèvre¹

¹Aix Marseille Université, Université de Toulon, CNRS, IRD, MIO, UM110, Marseille,
France

²Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire d'Océanographie de Villefranche,
Villefranche-sur-Mer, France

³Sorbonne Université, CNRS, Institut de la Mer de Villefranche, Villefranche-sur-Mer,
France

En préparation pour une soumission dans *Biogeosciences*

Abstract

Sustained time-series measurements are crucial to understand changes in the oceanic carbonate chemistry. In the North Western Mediterranean Sea (NW MedSea), the temporal evolution of the carbonate system has been investigated based on two 10-year time-series (between January 2010 and December 2019) of monthly carbonate parameters measurements at the ANTARES and DYFAMED sampling sites in the Ligurian Sea. On a seasonal timescale, the seawater partial pressure of CO₂ ($p\text{CO}_2$) within the mixed layer is mostly driven by temperature at both sites. Based on the observed relationships between total inorganic carbon (C_T), nitrate and temperature, biological processes are the main driver of the non-thermal processes. At a decadal scale, significant changes in ocean chemistry with increasing trends in C_T ($+3.2 \pm 0.9 \mu\text{mol.kg}^{-1}.\text{a}^{-1}$ – ANTARES; $+1.6 \pm 0.8 \mu\text{mol.kg}^{-1}.\text{a}^{-1}$ – DYFAMED), associated with increasing $p\text{CO}_2$ trends and decreasing trends in pH have been measured. The C_T increasing trend can be explained by the increase in atmospheric $p\text{CO}_2$ and the anthropogenic carbon invasion from the Atlantic Sea at the DYFAMED site. At the ANTARES site, the observed increase in C_T over the last decade is two time higher than at the DYFAMED site. By confronting several hypothesis to the trends obtained at both sites, we show that the higher trends observed at the ANTARES site could be related to the hydrological variability encountered at this site induced by the variability of the Northern Current trajectory.

1. Introduction

The ocean plays a critical role in mitigating climate change induced by human activities [IPCC, 2021] through CO₂ exchanges at the air-sea interface and sequestration into deep waters. Annually, the ocean absorbs *ca.* 25% of the CO₂ injected by anthropogenic activities [Le Quéré et al., 2018]. Ocean CO₂ uptake induces an increase in hydronium ion concentration (*i.e.* a decrease in oceanic pH commonly named "ocean acidification" [Doney et al., 2009]) which represents a significant threat to marine organisms [Kroeker et al., 2013] and is likely to affect marine ecosystems [Feely et al., 2004]. Improving our understanding, quantifying the oceanic CO₂ uptake but also predict scenarios and evolving adaptive strategies require sustained long-term observations of the carbonate system. To achieve these goals, sustained time-series measurements have been established in the framework of international programs [*e.g.* Tanhua et al., 2015]. Based on long-term time series analyses, positive trends in dissolved inorganic carbon (C_T) and seawater partial pressure of CO₂ (pCO₂) and negative trends in pH have been assessed over the global ocean [N. Bates et al., 2014; Lauvset et al., 2015].

More reactive to external forcing than other oceanic areas [Durrieu de Madron et al., 2011], the Mediterranean Sea (MedSea) is a semi-enclosed marginal sea with warm and highly alkaline waters prone to absorb CO₂ from the atmosphere and transport it to the interior by active overturning circulation [Álvarez et al., 2014; Lee et al., 2011; Schneider et al., 2010]. As a consequence, several studies have reported a marked decline in the pH of the MedSea over the last few decades [*e.g.* Flecha et al., 2019; Hassoun et al., 2015b; Palmiéri et al., 2015; Touratier and Goyet, 2011]. Furthermore, the North Western (NW) Medsea is one of the few places of the world's oceans where open ocean deep convection can occur [Marshall and Schott, 1999] in consequence of intense atmospheric forcing and oceanic preconditioning. From 2009 to 2013, deep intense mixing events occurred in this region during which the mixed layer depth reached the seafloor every winter at about 2500 m [Bosse et al., 2021; Testor et al., 2018] in the Gulf of Lions (GoL) area, whereas the offshore Ligurian area was mainly impacted by the convective events occurring in 2012 and 2013 [Margirier et al., 2020]. Due to this bottom-reaching convection, fresh and cold surface waters are more deeply mixed with the intermediate and deep waters, and these upward movements inject nutrients and fuel phytoplanktonic growth [Bosse et al., 2021]. In 2018, hydrological observations highlighted convection down to at least 1800 m depth [Margirier et al., 2020].

In the NW MedSea, in the frame of the JGOFS France Program, the DYFAMED (Dynamique des Flux Atmosphériques en MEDiterranée) time-series [Coppola et al., 2021] has been initiated in 1991 to monitor the evolution of the physical and biogeochemical properties in the Ligurian Sea [Marty, 2002]. The DYFAMED site is isolated from lateral inputs by the presence of the permanent Ligurian frontal jet flow (also named Northern

Current - NC) that limits the exchanges with the coastal zone [Millot, 1999]. Also, this site is outside the surface Atlantic cyclonic water and the underlying vein of Levantine Intermediate Waters [Bethoux et al., 1982], causing an isopycnal doming [Prieur et al., 2020]. Therefore, this site is sheltered from the NC [Andersen and Prieur, 2000] and isolated from riverine inputs by a strong horizontal density gradient [Niewiadomska et al., 2008].

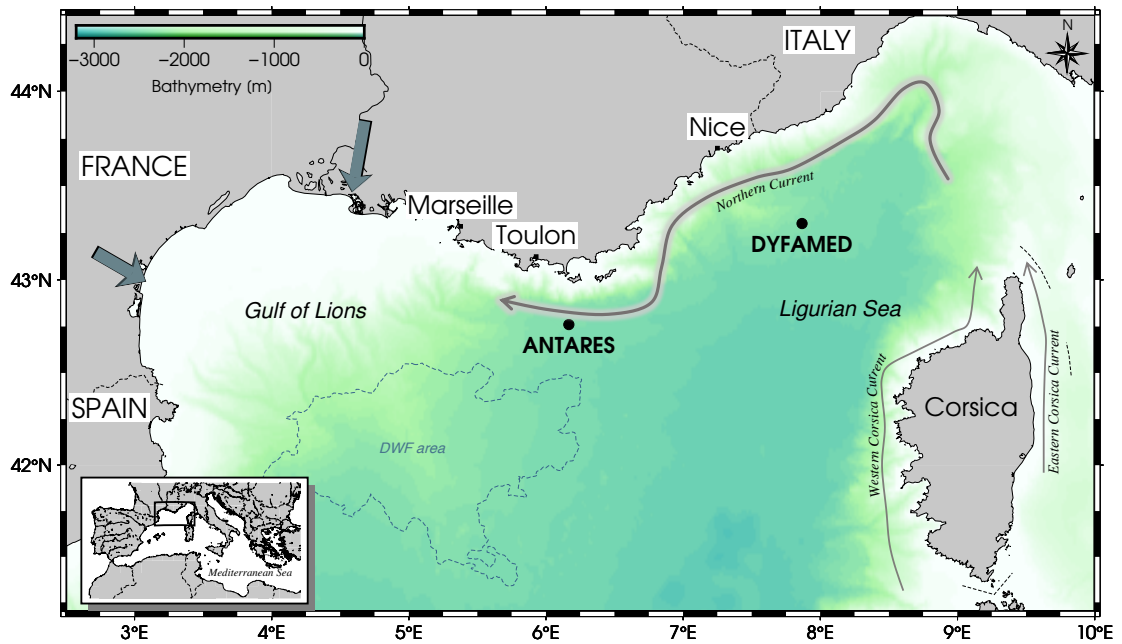


Figure 4.1 – Map of the sampling sites ANTARES ($42^{\circ}48'N - 06^{\circ}05'E$) and DYFAMED ($43^{\circ}25'N - 07^{\circ}52'E$) in the North Western Mediterranean Sea. The blue arrows indicate the two main winds blowing in this area. The main features of the circulation are represented by grey arrows: the Northern Current, the Western Corsica Current and the Eastern Corsica Current. The area in the Gulf of Lions indicates the Dense Water Formation (DWF) site derived from chlorophyll satellite image (in dashed line because of its variable location over years).

Following the DYFAMED initiative, the ANTARES (Astronomy with a Neutrino Telescope and Abyss environmental RESearch) time-series has been developed in 2009 [Lefevre, 2010]. Whereas being outside of the deep convection area occurring in the GoL, the ANTARES site is situated in a key zone conditioning the behaviour of the NC downstream [Petrenko, 2003]. Also known as the Liguro-Provençal current, this boundary current results from the merging, in the Ligurian Sea, of two currents flowing northward on both sides of Corsica (Fig.4.1). Reinforced by the wind stress along its pathway [Herbaut et al., 1997], it flows along the continental slope with a cyclonic circulation dominated by the geostrophic flow. The NC is marked by seasonal variability [Albérola et al., 1995; Birol et al., 2010] and baroclinic instabilities [Millot, 1991]. Moreover,

numerous studies have reported the presence of submesoscale eddies in the NW MedSea that can advect newly formed deep waters away from the GoL convection area [Bosse et al., 2016; Damien et al., 2017; Waldman et al., 2017] and interact with the NC feature [Testor and Gascard, 2006]. The ANTARES and DYFAMED time-series are part of the French MOOSE (Mediterranean Ocean Observing System for the Environment; <https://www.moose-network.fr> – Coppola et al. [2019]) and European EMSO-ERIC (European Multidisciplinary Seafloor and water column Observatory - European Research Infrastructure Consortium; <http://emso.eu>) programs that coordinate and maintain long-term observations in the NW MedSea.

Based on data acquired in the Ligurian Sea, several studies have shown the control of thermal, biological, and physical processes on the seasonality of the seawater $p\text{CO}_2$ [e.g. Copin-Montégut et al., 2004; D'Ortenzio et al., 2008; Hood and Merlivat, 2001]. Merlivat et al. [2018] assessed that temperature and C_T have the strongest influence on the seawater $p\text{CO}_2$ variability. Defined as a blooming area by D'Ortenzio and Ribera d'Alcalà [2009], the NW MedSea experiences a well-defined bloom during late winter-early spring months that leads to a total nutrients depletion. The nutrient replenishment, which is tightly related to the intensity of the winter-time deep convection, allows the occurring of biological processes [e.g. Bégovic and Copin-Montégut, 2002; Marty et al., 2002]. *In situ* measurements of air-sea CO_2 fluxes highlighted a gradual change of the area from a source to a sink [Bégovic and Copin-Montégut, 2002; Copin-Montégut et al., 2004; Louanchi et al., 2009]. Moreover, a recent synthesis of the carbonate system data recorded in the Ligurian Sea between 1998 and 2016 [Coppola et al., 2020a] reported both clear seasonal cycles and temporal trends for sub-surface waters. In this area, positive trends in C_T , total alkalinity (A_T) and $p\text{CO}_2$ and negative trends in pH have been assessed over the 18-year period.

This study presents ten-year of carbonate chemistry data collected between January 2010 to December 2019 in the NW MedSea, at the ANTARES and DYFAMED sites, intending to highlight the main drivers of the temporal carbonate system variability at each site. In this paper, these two time-series sites positioned at less than 90 NM of distance but located at distinct hydrological sites with respect to the NC will be studied, with the attempt to identify the main factors influencing each site. With a focus on the carbonate data within the mixed layer, this work will (1) describe the dataset and the particularity of each site, (2) evaluate the drivers of the seasonal carbonate chemistry variability and, (3) estimate and identify the main drivers of carbonate chemistry changes on longer timescales. The analysis of these two time-series located in the same oceanic basin will provide insight of the added value of these dual sampling compare to a single site approach.

2. Material and methods

2.1. Sampling sites

The MOOSE-ANTARES/EMSO-LO (named ANTARES hereafter) observatory site is located 40 km off the French Mediterranean coast (42°48'N, 06°05'E) where the water depth is 2475 m. The ANTARES site is an astrophysical detector for high-energy neutrinos where an oceanographic observatory has been developed. The MOOSE-DYFAMED (named DYFAMED hereafter) observatory site is located *ca.* 50 km off Cape Ferrat in the central zone of the Ligurian sea and has a depth of 2350 m (43°25'N, 07°52'E).

2.2. Measurements

Measurements were carried out monthly at the DYFAMED and ANTARES sites in the NW MedSea (Fig.4.1) with the R.V. Tethys II. A CTD-Rosette was deployed (1) to acquire data with sensors (Conductivity Temperature and Depth - CTD and associated parameters) along vertical profiles and (2) to collect discrete seawater samples from Niskin bottles for chemical analysis. A detailed description of the sampling methodology and the CTD sensors can be found in Coppola et al. [2018b] for the DYFAMED site. The same procedure is applied at ANTARES. Samples for C_T and A_T were collected into acid-washed 500 cm³ borosilicate glass bottles, poisoned with 200 mm³ of a 36 g.dm⁻³ HgCl₂, as recommended by Dickson et al. [2007] and stored in the dark at 4 °C. Analyses were performed after few months of storage (less than 6 months). Measurements of C_T and A_T were performed simultaneously by potentiometric acid titration using a closed cell following the methods described by Edmond [1970] and Dickson and Goyet [1994]. Analyses were performed at the National Facility for Analysis of Carbonate System Parameters (SNAPO-CO₂, LOCEAN, Sorbonne University – CNRS, France) with a prototype developed at LOCEAN. The average accuracy of A_T and C_T analysis (estimated from repeated measurements of Certified Reference Material provided by Prof. Dickson's laboratory from the Scripps Institution of Oceanography, San Diego) is between ± 2 and 5 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$. Samples for dissolved inorganic nutrients were collected and analysed following the protocol of Aminot and K  rouel [2007]. Over these ten-year of sampling, 44 and 60 samples for carbonate chemistry measurements have been obtained at ANTARES and DYFAMED, respectively.

2.3. Derived data

Estimation of the mixed layer depth

The Mixed Layer Depth (MLD) has been computed using a density threshold of 0.03 kg.m⁻³ with a reference depth of 10 dbars [D'Ortenzio et al., 2005]. Vertical profiles

of temperature and salinity from the CTD were used to estimate the density. When no value was available at 10 dbars, the shallowest value available above 20 dbars was used.

Carbonate system derived parameters

Seawater carbonate system parameters were derived from A_T and C_T values with the software program CO2SYS-MATLAB [van Heuven et al., 2011] using silicate and phosphate concentrations. As recommended for the MedSea by Álvarez et al. [2014], the carbonic acid dissociation constants K_1 and K_2 from Mehrbach et al. [1973] as refitted by Dickson and Millero [1987] and the dissociation constant for HSO_4^- from Dickson [1990] were used. Uppström [1974] was used to calculate the ratio of total boron to salinity and Dickson and Riley [1979] to calculate the hydrogen fluoride constant K_F . To remove the impact of salinity variations (evaporation/precipitation) on A_T and C_T values, salinity-normalised A_T (NC_T) and C_T (NC_T) were calculated by dividing by *in situ* salinity and by multiplying by 38.

Variability of the seawater $p\text{CO}_2$

Effects of non-thermal ($p\text{CO}_2^N$) and thermal ($p\text{CO}_2^{TD}$) processes on seawater $p\text{CO}_2$ variations have been calculated thereafter following equations 4.1 and 4.2 [Takahashi et al., 1993, 2002]:

$$p\text{CO}_2^N = p\text{CO}_2^{IS} \times e^{(0.0423(T_{mean}-T_{obs}))} \quad (4.1)$$

$$p\text{CO}_2^{TD} = p\text{CO}_2^{mean} \times e^{(0.0423(T_{obs}-T_{mean}))} \quad (4.2)$$

where $p\text{CO}_2^{IS}$ is the seawater $p\text{CO}_2$ calculated at *in situ* temperature in surface (in μatm), $p\text{CO}_2^{mean}$ is the mean seawater $p\text{CO}_2$ over the study period in surface (402 μatm and 391 μatm at ANTARES and DYFAMED, respectively), T^{mean} is the average temperature (in $^\circ\text{C}$, here T^{mean} were equals to 19.05 $^\circ\text{C}$ and 17.79 $^\circ\text{C}$ at ANTARES and DYFAMED, respectively) and T^{obs} is the *in situ* temperature (in $^\circ\text{C}$).

$p\text{CO}_2^N$ represents a temperature-normalised seawater $p\text{CO}_2$, and $p\text{CO}_2^{TD}$ represents the changes of seawater $p\text{CO}_2$ induced by temperature fluctuations under isochemical conditions.

Estimations of the CO_2 exchanges

To address the question of the "source" ($p\text{CO}_2^{IS} > p\text{CO}_2^{ATM}$) or "sink" ($p\text{CO}_2^{IS} < p\text{CO}_2^{ATM}$) status of both sites for atmospheric of CO_2 , and their temporal evolution, the $p\text{CO}_2$ excess ($\Delta p\text{CO}_2$ in μatm) has been calculated as:

$$\Delta p\text{CO}_2 = p\text{CO}_2^{IS} - p\text{CO}_2^{ATM} \quad (4.3)$$

where $p\text{CO}_2^{ATM}$ is the atmospheric partial pressure of CO_2 recorded at the Lampedusa site from January 2010 to December 2019 [Dlugokencky et al., 2021]. Molar fractions of atmospheric CO_2 ($x\text{CO}_2^{ATM}$) were converted into $p\text{CO}_2^{ATM}$ using the same atmospheric pressure but the monthly temperature and salinity values measured at each site.

2.4. Estimation of deseasonalised data

In the NW MedSea, numerous studies [*e.g.* Bégovic and Copin-Montégut, 2002; Marty and Chiaverini, 2010] have reported seasonal cycles of the biogeochemical parameters over the year in the upper water column. Exhibiting a regular pattern, these seasonal cycles have been represented in this study, for each parameter, with a harmonic function as detailed in Gruber et al. [1998]:

$$Param_{fit} = Param_{mean} + a \times \sin(2 \times \pi \times d/365) + b \times \cos(2 \times \pi \times d/365) \quad (4.4)$$

where $Param_{mean}$ is the mean of all the parameter values the mixed layer over the 10-year period, d is the day (1-365), and a and b are fitting parameters obtained by a nonlinear least squares estimation between the data and the harmonic model. The obtained parameters, specific for each variable, including their significance (p-value) are given in the Table 1 of the Supplementary Material. In addition, to test the significance of the harmonic fit, the significance of the linear regression between the measured data and the fit function was tested using the Pearson coefficient for parametric test [Sokal and Rohlf, 1969] with a significance level of 95%.

Using a bootstrap method [Zoubir and Iskander, 2007], randoms fitting parameters have been obtained. The edges of this bootstrap method have been defined by the asymptomatic parameters obtained with a covariance matrix. When considering all the quantiles calculated for each simulation, the confident interval associated with each temporal trend encompassed the variability associated with the fitting parameters perturbation. Thus, the tendency does not vary according to the variability associated with this deseasonnalisation method.

2.5. Detection of the Northern Current position

The near-surface salinity (50-100m average) was compared with a climatological view of the NC deduced from repeated measurements by autonomous gliders [Testor et al., 2019] carried out along endurance lines of the MOOSE observatory. A total of 113 and 27 glider sections of the NC linking the coast to the DYAMED and ANTARES sampling sites were performed from 2007 to 2013. They were used to build a climatological section of the salinity according to the distance to NC peak velocity. Indeed, gliders can be used to infer absolute geostrophic velocities for each NC section by integrating the thermal wind balance combined with depth-average currents. Depth-average currents are also

used to compute cross-front velocities in a local streamwise coordinate system [Bosse and Fer, 2019; Todd et al., 2016]. Finally, composite sections of salinity were constructed by averaging individual sections in a cross-stream axis centered at the maximum velocity and normalised by the current half-width obtained by fitting a Gaussian curve to the upper 50m velocities, as in [Bosse and Fer, 2019].

By doing so, the frontal region of the NC can more clearly be defined by a normalised distance between -1 and 1 (\pm half-width in physical space) where most of the gradient between the coastal and offshore waters occurs. The mean salinity distribution against normalised distance to NC center were hence used to determine whether the profiles at DYFAMED and ANTARES correspond to coastal, frontal, or offshore conditions.

3. Descriptive seasonal variability within the mixed layer at the two studied sites

3.1. Hydrological characteristics

The hydrographic conditions encountered at the DYFAMED and ANTARES sites from January 2010 to December 2019 are presented in Figure 4.2. The depths of the mixed layer show seasonal variations with successive periods of summer stratification followed by winter mixing at both sites (Fig.4.2a, f). Extreme climatic events with bottom-reaching convection that have been reported from 2010 to 2013 and 2018 in the GoL have not been clearly reported at the two studied sites (see Figure 1 of the Supplementary Material and section 4.2.2). Interannual variabilities of temperature and salinity within the mixed layer are presented in Figure 4.2b, c, g, and h. Marked seasonal changes were present for both sites with an increase in temperature from April to September, and a decrease from October to March. When compared to the DYFAMED data recorded between 1995 and 2007 [Marty and Chiaverini, 2010] in the upper water column, the summer and winter temperatures in the last decade are warmer than the reference situation of 1995. Mean salinity values are almost similar for both sites. No significant seasonal cycles have been detected for salinity over the studied period, even if higher salinity values were measured in summer (Fig.4.2c and h). Whereas all salinity values are higher than 38 at DYFAMED, numerous salinity values lower than 38 have been observed at the ANTARES site in response to the mixing of surface seawaters with the surface cyclonic NC [Berta et al., 2018; Van Haren et al., 2011].

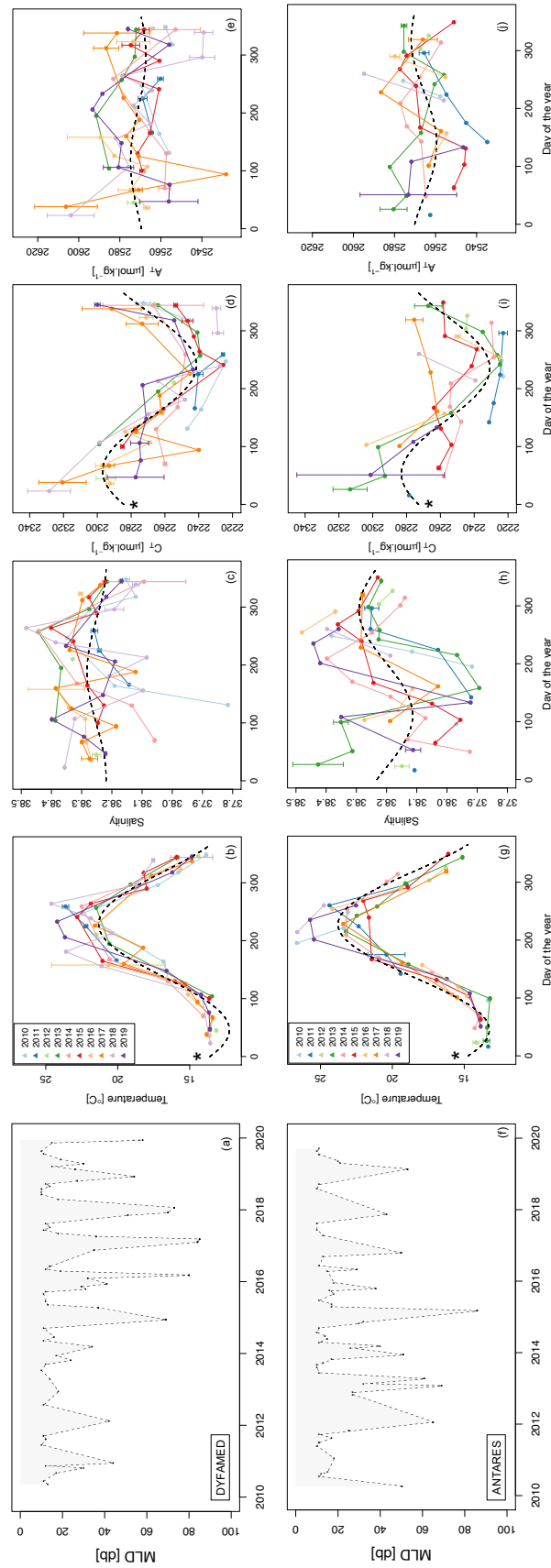


Figure 4.2 – (a) and (f) Temporal variations of the mixed layer depth (MLD) from January 2010 to December 2019 at DYFAMED (Fig.4.2a) and ANTARES (Fig.4.2f). (b-e) and (g-j) Interannual variability of temperature (Fig.4.2b and g), salinity (Fig.4.2c and h), total inorganic carbon (C_T – Fig.4.2d and i), total alkalinity (A_T – Fig.4.2e and j) at DYFAMED (upper panel), ANTARES (lower panel). The colour code represents the year and is similar on Fig.4.2b-e and Fig.4.2g-j. Average values with errors bars showing the standard deviation of the mean values have been plotted when multiple data were recorded for the same date within the mixed layer. Dashed lines on Fig.4.2b-e and Fig.4.2g-j represents the harmonic fit for each parameter. Curves with a star are those where the fitting parameters a and b are significant. When no data have been acquired during three consecutive months, dots have not been joined.

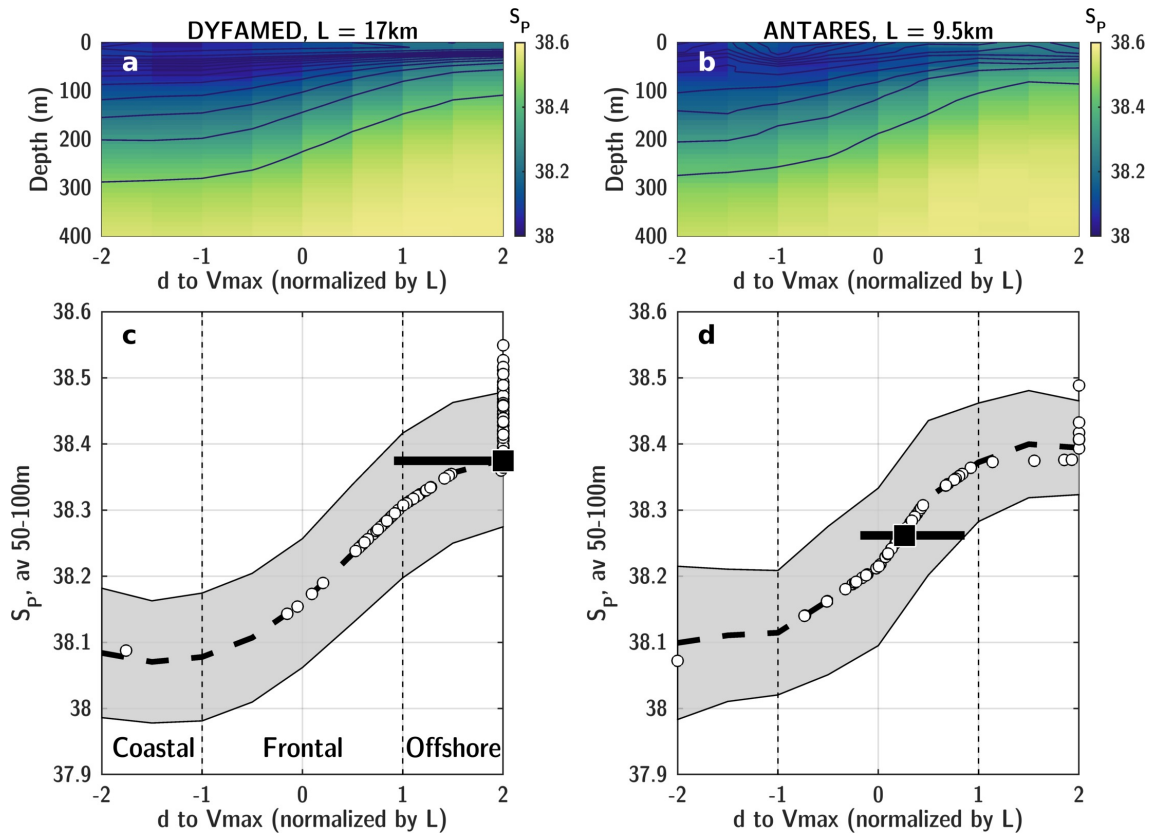


Figure 4.3 – Climatological section of practical salinity across the Northern Current in normalised cross-front distance from cost to offshore glider sections for DYFAMED (a) and ANTARES (b). The black lines represent the isoline of potential density. The NC core location is estimated from the steepest slopes. Practical salinity averaged between 50 and 100m (mean and standard deviation) at DYFAMED (c) and ANTARES (d). The black bar is drawn between the 20th and 80th percentile. It indicates that 80% and 20% of the salinity data measured are comprised within this range. The black square is drawn at the median distance and average salinity. White dots on the edge of the graphics represent data that are associated to a location outside of the range of the cross-front distance boundaries.

The ANTARES and DYFAMED sites are near by the NC current that exhibits a seasonal variability in its flux [Albérola et al., 1995] and position [Bourg and Molcard, 2021]. Based on the mean salinity distribution against a normalised distance to NC center (Fig.4.3a and b), each ANTARES and DYFAMED profiles can be described according to a distance to the NC virtual center (Fig.4.3c and d). This simple classification resulted in contrasted distribution between the two sites. Profiles at DYFAMED are clearly associated with offshore conditions in 78% of cases (83/106) and characterised by higher salinities (mean 50-100m salinity of 38.37 ± 0.09). To the contrary, ANTARES is almost always in the frontal region characterised by important gradients. On average the upper-layer salinities are lower but more variable (38.26 ± 0.17) at this site (Fig.4.3c and d). In consequence, the ANTARES time-series measurements are influenced by the NC position

as they are sampled in the virtual core of the NC or its external or internal boundaries. This confirms that both sites are located in contrasted positions with respect to the NC flow.

3.2. Carbonate system parameters characteristics

Carbonate system parameters temporal variations over the ten-year period within the mixed layer are described in Figure 4.2d, e, i and j with interannual changes of C_T and A_T at the DYFAMED (Fig.4.2d and e) and ANTARES (Fig.4.2i and j) sites, respectively. Over the ten-year period, the mean C_T concentration was slightly higher at DYFAMED ($2269 \mu\text{mol.kg}^{-1}$) than ANTARES ($2258 \mu\text{mol.kg}^{-1}$). At both sites, higher seasonal variability of C_T was observed in autumn and winter, where the highest C_T values has been measured, than during spring and summer, where a C_T depletion occurred. In consequence, the seasonal changes in C_T can be well represented by the harmonic function. Mean A_T values were almost similar at both sites over the period studied (Table 4.1). Nonetheless, the range in A_T variations was lower at ANTARES ($2536\text{-}2596 \mu\text{mol.kg}^{-1}$) than at DYFAMED ($2528\text{-}2626 \mu\text{mol.kg}^{-1}$). Indeed, when biological activity is excluded, the variations in A_T should be directly related to salinity change when dilution or evaporation occurs in the ocean [Copin-Montégut, 1993]. Nonetheless, at the ANTARES and DYFAMED sites, because of the aseasonality of the salinity (Fig.4.2c and h), no clear seasonal signals can be deciphered for A_T at both sites (Fig.4.2e and j).

3.3. Nutrients

Variations in inorganic nutrients over the studied period are described in Figure 2a–d and 2g–j of the Supplementary Material. Nutrient concentrations displayed seasonal patterns, with the highest values measured in winter (January–March) and the lowest in late spring or summer. Lower ranges of nutrients concentrations in the MLD were measured at the DYFAMED than at the ANTARES site (Table 4.1). In the Ligurian Sea, Pasqueron de Fommervault et al. [2015] depicted the control of the MLD in the nutrient's seasonal variations with a winter supply of nutrients from intermediate or deep waters during the mixed layer deepening, and low or undetectable nutrients when the MLD is shallow. It can be noticed that, whereas being out of the deep convection of the GoL, the highest nutrients values have been detected at ANTARES during the deep convection years of 2012 and 2013 (see Figure 2g–j of the Supplementary Material).

Table 4.1 – Mean values within the mixed layer for different parameters measured at DYFAMED and ANTARES from January 2010 to December 2019. SD stands for Standard Deviation. Min. and Max. stand for minimum and maximum values measured and n refers to the number of values.

DYFAMED	Mean \pm SD	Min. - Max.	n	ANTARES	Mean \pm SD	Min. - Max.	n
Temp. [$^{\circ}$ C]	16.79 \pm 3.42	13.14-24.62	100	Temp. [$^{\circ}$ C]	18.52 \pm 4.03	13.17-26.64	66
Salinity	38.25 \pm 0.11	37.82-38.48	100	Salinity	38.20 \pm 0.15	37.89-38.49	64
A_T [μ mol.kg $^{-1}$]	2571 \pm 17	2528-2626	98	A_T [μ mol.kg $^{-1}$]	2567 \pm 13	2536-2596	51
C_T [μ mol.kg $^{-1}$]	2269 \pm 27	2224-2343	97	C_T [μ mol.kg $^{-1}$]	2258 \pm 26	2222-2333	51
pH_T^{25}	7.969 \pm 0.034	7.912-8.037	92	pH_T^{25}	7.982 \pm 0.038	7.896-8.045	49
pH_T^{15}	8.093 \pm 0.026	8.016-8.141	92	pH_T^{15}	8.083 \pm 0.037	7.973-8.145	49
pCO_2^{25} [μ atm]	542 \pm 51	445-633	92	pCO_2^{25} [μ atm]	522 \pm 57	435-665	49
pCO_2^{15} [μ atm]	386 \pm 28	338-477	92	pCO_2^{15} [μ atm]	397 \pm 41	334-528	49
NO_3^- [μ mol.kg $^{-1}$]	0.43 \pm 0.58	0-1.98	86	NO_3^- [μ mol.kg $^{-1}$]	0.47 \pm 1.04	0-6.27	65
PO_4^{3-} [μ mol.kg $^{-1}$]	0.04 \pm 0.02	0-0.10	83	PO_4^{3-} [μ mol.kg $^{-1}$]	0.04 \pm 0.04	0-0.21	63
NO_2^- [μ mol.kg $^{-1}$]	0.04 \pm 0.05	0-0.18	74	NO_2^- [μ mol.kg $^{-1}$]	0.05 \pm 0.07	0-0.28	65
$SiOH_4$ [μ mol.kg $^{-1}$]	1.08 \pm 0.48	0-1.99	91	$SiOH_4$ [μ mol.kg $^{-1}$]	1.87 \pm 0.91	0.49-5.46	65
Ω_C	5.17 \pm 0.32	4.67-5.84	92	Ω_C	5.29 \pm 0.36	4.54-5.94	49
Ω_A	3.42 \pm 0.21	3.09-3.87	92	Ω_A	3.50 \pm 0.24	3.00-3.93	49
MLD [db]	37 \pm 26	10-85	100	Ω_A	28 \pm 21	10-86	66

4. Driving forces of the upper water column carbonate chemistry seasonal variability

4.1. Seawater $p\text{CO}_2$ variability

In the NW MedSea, the $p\text{CO}_2^{IS}$ seasonal variability is driven by thermal and non-thermal drivers that act in opposition [*e.g.* Bégovic and Copin-Montégut, 2002; Copin-Montégut et al., 2004; De Carlo et al., 2013; Wimart-Rousseau et al., 2020]. Figure 4.4 presents the respective contributions of thermal ($\delta p\text{CO}_2^{TD}$) and non-thermal processes ($\delta p\text{CO}_2^N$) on $p\text{CO}_2^{IS}$ at DYFAMED (Fig.4.4a) and ANTARES (Fig.4.4b). Over the studied period, variations of $p\text{CO}_2^{IS}$ occurred mainly because of changes in surface seawater temperature. Figures 4.4a and b indicates a regular seasonal pattern for the $p\text{CO}_2^{TD}$ with the highest values in summer and the lowest values in winter (Table 4.2). Nonetheless, $p\text{CO}_2^{IS}$ changes observed at both sites were less than those expected from the thermodynamic effect of a sea surface temperature variations from 13 °C to 26 °C (*ca.* 240 μatm).

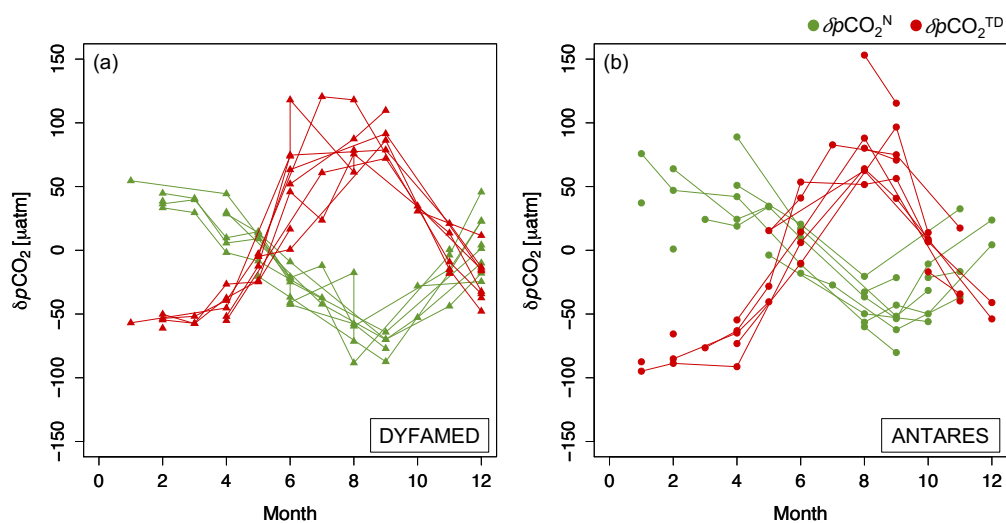


Figure 4.4 – Interannual variability of the contributions of surface seawater $p\text{CO}_2^{TD}$ ($p\text{CO}_2$ changes induced by temperature (Temp-Driven) calculated as: $\delta p\text{CO}_2^{TD} = p\text{CO}_2 - p\text{CO}_2^N$; red line) and surface seawater $p\text{CO}_2^N$ ($p\text{CO}_2$ changes induced by non-thermal effect calculated as: $\delta p\text{CO}_2^N = p\text{CO}_2 - p\text{CO}_2^{TD}$; green line) within the mixed layer at the DYFAMED (Fig.4.4a) and ANTARES (Fig.4.4b) sites from January 2010 to December 2019. When no data have been acquired during three consecutive months, dots have not been joined.

Changes in seawater $p\text{CO}_2$ induced by non-thermal processes are represented by the $p\text{CO}_2^N$ which is considered to be mainly due to biological activity, but could also include changes due to advection, vertical diffusion, and air-sea gas exchanges [Takahashi et al., 1993]. A seasonal maximum in winter to a minimum in summer at both sites is observed

for $p\text{CO}_2^N$ within the mixed layer (Fig.4.4a and b). This indicates that, over an annual cycle, the thermal effects on seawater $p\text{CO}_2$ variability were partially compensated by other processes. Unlike $p\text{CO}_2$, the C_T content is not influenced by temperature, meaning that seawater $p\text{CO}_2$ variations that are not due to temperature changes might be related to C_T variations if A_T remains constant. Significant relationships between $p\text{CO}_2^N$ and C_T normalised to a constant salinity are observed ($n = 47$, $p\text{-value} < 2.2 \times 10^{-16}$, $r^2 = 0.90$ at ANTARES and $n = 95$, $p\text{-value} < 2.2 \times 10^{-16}$, $r^2 = 0.82$ at DYFAMED). At the DYFAMED site, Bégovic and Copin-Montégut [2002] demonstrated that these C_T changes are mostly due to biological processes in late winter and spring, and to water mass mixing and air-sea exchanges in autumn and early winter.

4.2. Biological contribution to the seasonal $p\text{CO}_2$ variability

In a given water mass, biological processes impact seasonally the carbonate system variables, and thus affect the air-sea CO_2 exchanges. To understand the overall impact of these processes on the seasonal changes in A_T and C_T , salinity-normalised changes of A_T and C_T in the mixed layer are plotted in Figure 4.5a. Coordinates of the mean NA_T and NC_T values during each season have been reported and considered as representative of the "season" value.

Table 4.2 – Variability of seawater $p\text{CO}_2$ measured *in situ* ($p\text{CO}_2^{IS}$), of surface seawater $p\text{CO}_2^{TD}$ ($p\text{CO}_2$ changes induced by temperature (Temp-Driven)), and of surface seawater $p\text{CO}_2^N$ ($p\text{CO}_2$ changes induced by to non-thermal effect) in the mixed layer at the DYFAMED and ANTARES sites. Contributions in terms of percentage have been calculated according to the range of $p\text{CO}_2^{IS}$ variability.

	DYFAMED		ANTARES	
	Min. - Max. [μatm]	Contribution [%]	Min. - Max. [μatm]	Contribution [%]
$p\text{CO}_2^{IS}$	338 - 477	/	334 - 528'	/
$p\text{CO}_2^{TD}$	330 - 536	45 - 87	318 - 561	49 - 79
$p\text{CO}_2^N$	316 - 455	44 - 63	332 - 514	41 - 49

A higher range of variability for NC_T (*ca.* $60 \mu\text{mol.kg}^{-1}$) in comparison to NA_T (*ca.* $15 \mu\text{mol.kg}^{-1}$) has been observed over the studied period. Mean salinity-normalised A_T and C_T concentrations presented a seasonal variability with values spread along the photosynthesis respiration line at both sites, indicating that primary production and remineralisation could be the major processes controlling the carbonate chemistry variability.

From spring to autumn (red, green, and yellow dots on Fig.4.5a), autotrophic processes were dominant in the area whereas heterotrophic processes dominated the mixed layer of the NW MedSea in winter (blue dots in Fig.4.5a). The seasonal biological processes variability estimated in this study is confirmed by previous primary production estimates using the ^{14}C method. Indeed, Marty and Chiaverini [2002] reported phytoplankton new production that ranged from 19 to 71 $\text{gC}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$. When the mean mixed layer depth value measured at DYFAMED and presented in Table 4.1 is considered, the C_T consumption induced by these new production values lies between 41.6 $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{a}^{-1}$ and 155.5 $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{a}^{-1}$, which is in good agreement with the observed C_T ranges reported in this study.

In the ocean, the onset of oceanic primary production is related to the temperature through its direct impacts on the water column stratification (represented by the MLD) [Sverdrup, 1953]. Moreover, the occurrence of biological processes should lead to systematic inter-property relationship between seasonal changes of nutrients and C_T [Redfield et al., 1963]. Figures 4.5c and d show variations between salinity-normalised nitrate concentrations ($\text{N}\cdot\text{NO}_3^-$) and temperature (Fig.4.5c), and between NC_T and temperature (Fig.4.5d). Over a year, the concentrations of $\text{N}\cdot\text{NO}_3^-$ and NC_T were seasonally related to the temperature, with the highest values measured in winter and an almost linearly decrease with the increasing temperature during the rest of the year. Indeed, from spring to autumn and the warming of the water column, autotrophic processes lead to decrease the C_T content and to deplete the nutrients whereas the winter deepening of the MLD due to the cooling of surface waters brings in the upper water column waters enriched in C_T and nutrients [Bégovic and Copin-Montégut, 2002]. In this area, MLD deepening events are the main source of new nitrogen in the photic layer [Copin-Montégut, 2000; Moutin and Raimbault, 2002].

At the ANTARES and DYFAMED sites, regression analyses between NC_T and $\text{N}\cdot\text{NO}_3^-$ yield almost similar NC_T concentrations at zero-nitrate of *ca.* 2240 $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Fig.4.5b and d). This similar intercept value indicates that the net production seems to affect almost equally the C_T content at ANTARES and DYFAMED. In a nutrient depleted NW MedSea, this value represents primarily the effect of CO_2 gas solubility and a lesser effect of CaCO_3 dissolution [Zeebe, 2012]. Thus, using the mean temperature, salinity, and alkalinity values at each site, seawater $p\text{CO}_2$ values of 365 μatm and 338 μatm have been calculated at ANTARES and DYFAMED, respectively. Considering a mean atmospheric partial pressure value of 402 μatm (the mean annual $p\text{CO}_2^{\text{ATM}}$ value recorded between 2010 and 2019 at Lampedusa; Dlugokencky et al. [2021]), these values indicate that, if the area was nutrient depleted, waters within the mixed layer were undersaturated with respect to the $p\text{CO}_2^{\text{ATM}}$. Over the year, a depletion in the nutrient content has been observed near the end of spring blooms (Figure 2a–h of the Supplementary Material). On the other hand, as previously reported [*e.g.* Copin-Montégut, 2000], considering the

4 Estimations des variations saisonnière et interannuelle du système des carbonates d'après deux séries temporelles acquises en Méditerranée Nord occidentale

zero-nitrate condition occurring when the temperature reaches *ca.* 15 °C (Fig.4.5c and d), decreasing C_T values have been observed when the temperature increases in the absence of nitrate fluxes. This suggests that mixing and water masses advection play a key role in modulating the C_T content.

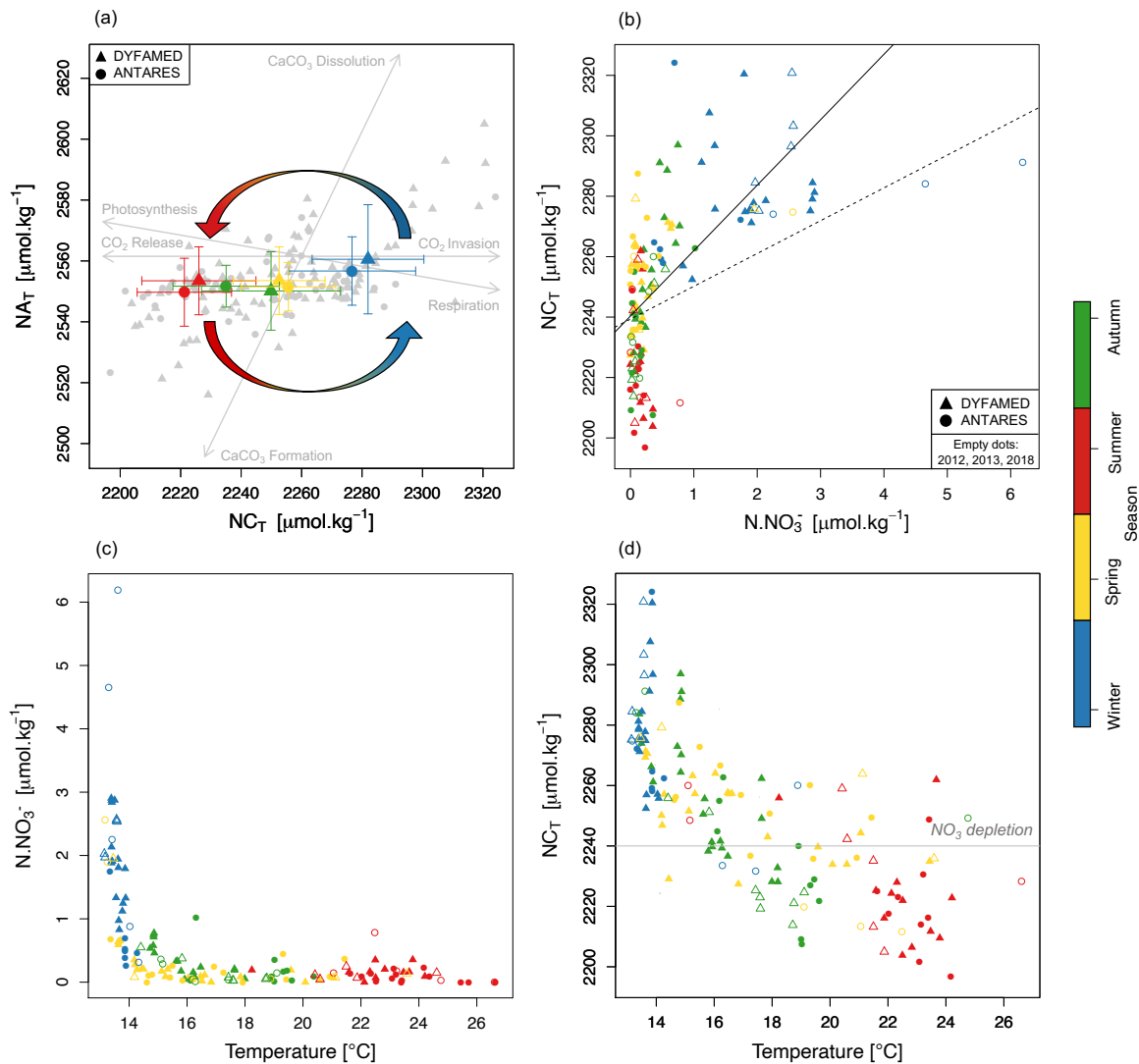


Figure 4.5 – (a) Salinity-normalised A_T (NA_T) vs. salinity-normalised C_T (NC_T), (b) salinity-normalised C_T (NC_T) vs. salinity-normalised NO_3^- ($N.\text{NO}_3^-$), (c) salinity-normalised NO_3^- ($N.\text{NO}_3^-$) vs. the temperature and (d) salinity-normalised C_T (NC_T) vs. the temperature within the mixed layer from January 2010 to December 2019 at the ANTARES (circle dots) and DYFAMED (triangle dots) sites. On figure (a), grey vectors reflect theoretical impacts of various processes (photosynthesis/respiration, carbonate dissolution/formation, CO_2 release/invasion) on A_T and C_T . On figures (b), (c) and (d), empty dots represent data measured during the winter deep-convection years of 2012, 2013 and 2018. On figure (b), full and dotted lines represent the linear regressions for DYFAMED and ANTARES, respectively. The colour scale corresponds to the season: winter (January – March), spring (April – June), summer (July – September), autumn (October – December).

5. Long-term temporal changes of the carbonate system parameters within the mixed layer

5.1. Evaluation of different scenarios to explain the CO₂ system variability

In the NW MedSea, seasonal cycles of carbonate chemistry parameters presented almost similar functioning at ANTARES and DYFAMED sites. This section will focus on the long-term variability and evaluate if both sites are analogous in terms of carbonate chemistry changes over ten years.

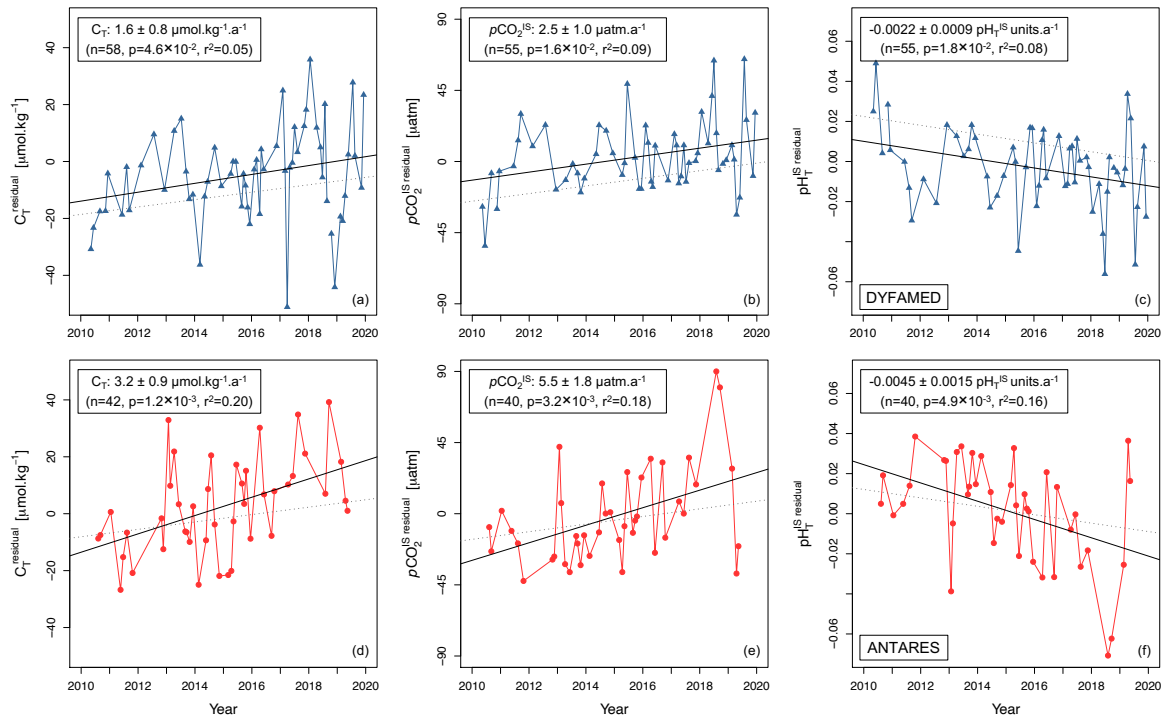


Figure 4.6 – Temporal variation at the DYFAMED (Fig.4.6a-c) and ANTARES (Fig.4.6d-f) sites of the residuals of total dissolved inorganic carbon (C_T - $\mu\text{mol.kg}^{-1}$; Fig.4.6a and d), the residuals of partial pressure of CO₂ measured *in situ* ($p\text{CO}_2^{IS}$ - μatm ; Fig.4.7b and e) and the residuals of pH measured *in situ* (pH_T^{IS} ; Fig.4.6c and f) within the mixed layer. Residuals have been calculated by subtracting to the measured values the values obtained with harmonic fit. Estimated trends are obtained from slope values of a linear regression between the studied parameters and time. In addition, the estimated annual changes considering an air-sea equilibrium have been added for each parameter with the dotted lines. The confident interval has been added for each trend with the coefficient of determination (r^2), the number of values used (n) and the significance of the trend (p-value).

For the global surface ocean, Lauvset et al. [2015] evaluated contrasting $f\text{CO}_2$ and pH_T trends between 1991 and 2011 with values ranging from $+0.23$ to $+3.51 \mu\text{atm.a}^{-1}$ for

fCO₂, and between -0.0010 and -0.0027 pH unit.a⁻¹ for pH_T. Based on seven oceanic long-term time series analyses, N. Bates et al. [2014] reported decreasing trends for pH_T varying between -0.0013 and 0.0026 pH unit.a⁻¹ and increasing C_T trends ranging between +0.64 and +1.78 μmol.kg⁻¹.a⁻¹. At the DYFAMED site, previous studies reported decreasing trends for the pH in sub-surface waters (-0.0022 pH unit.a⁻¹ – Merlivat et al. [2018]; -0.0030 pH unit.a⁻¹ – Marcellin Yao et al. [2016]) and increasing trends for the C_T (1.4 μmol.kg⁻¹.a⁻¹ – Merlivat et al. [2018]). By combining different datasets acquired between 1998 and 2016 from coastal and open ocean sites in the Ligurian Sea, Coppola et al. [2020a] reported positive surface trends for both C_T and pCO₂ equal to 0.59 ± 0.34 μmol.kg⁻¹.a⁻¹ and 3.3 ± 0.7 μatm.a⁻¹, respectively, and a pH annual decrease of -0.0030 ± 0.0010 pH unit (between 0 and 20 meters).

Table 4.3 – Estimated annual trend for C_T based on different estimation methods. The confident interval has been added for each calculated trend with the number of values used (n) and the significance of the trend (p-value).

		DYFAMED	ANTARES
		<i>Annual C_T changes</i>	<i>Annual C_T changes</i>
		[μmol.kg ⁻¹ .a ⁻¹]	[μmol.kg ⁻¹ .a ⁻¹]
Gross datasets*		+2.4 ± 1.1 (n=58, p=3.4×10 ⁻²)	+3.8 ± 1.4 (n=42, p=1.1×10 ⁻²)
Deseasonnalised datasets		+1.6 ± 0.8 (n=58, p=4.6×10 ⁻²)	+3.2 ± 0.9 (n=42, p=1.2×10 ⁻³)
ANTARES sampling table**		+1.8 ± 0.8 (n=36, p=4.2×10 ⁻²)	/
Remove of the deep water mixing events	Without 2012	+2.8 ± 1.2 (n=55, p=1.5×10 ⁻²)	+3.2 ± 1.0 (n=40, p=2.1×10 ⁻³)
	Without 2013	+2.5 ± 1.1 (n=53, p=3.0×10 ⁻²)	+3.8 ± 0.9 (n=34, p=1.8×10 ⁻⁴)
	Without 2018	+3.0 ± 1.0 (n=50, p=4.9×10 ⁻³)	+2.9 ± 1.0 (n=40, p=4.9×10 ⁻³)
	Without 2012, 2013 & 2018	+3.7 ± 1.1 (n=42, p=9.2×10 ⁻⁴)	+3.5 ± 1.0 (n=30, p=1.3×10 ⁻³)

*Datasets were significantly different: C_T (t-test = -513.2, df = 76.0, p-value < 2.2×10⁻¹⁶ – ANTARES; t-test = -607.8, df = 105.9, p-value < 2.2×10⁻¹⁶ – DYFAMED), pCO₂^S (t-test = -50.7, df = 73.9, p-value < 2.2×10⁻¹⁶ – ANTARES; t-test = -75.8, df = 101.3, p-value < 2.2×10⁻¹⁶ – DYFAMED) and pH_T^S (t-test = -1149.1, df = 72.2, p-value < 2.2×10⁻¹⁶ – ANTARES; t-test = -1742.3, df = 100.1, p-value < 2.2×10⁻¹⁶ – DYFAMED).

**The DYFAMED dataset has been filtered to follow the ANTARES sampling grid.

Using the gross datasets at ANTARES and DYFAMED, an increase in C_T within the mixed layer between 2010 and 2019 of +3.8 ± 1.4 μmol.kg⁻¹.a⁻¹ at ANTARES and +2.4 ± 1.1 μmol.kg⁻¹.a⁻¹ at DYFAMED was estimated (Table 4.3). Trends were

not significant for $p\text{CO}_2^{IS}$ and pH_T^{IS} at DYFAMED. Moreover, no significant trends neither for A_T nor nA_T were observed at both sites. Due to the strong seasonal cycle affecting the C_T content (but also the $p\text{CO}_2$ and pH), the trends reported could be affected by the data distribution along the year. To address this issue, datasets have been “deseasonnalised”. This analytical procedure allows to compare trends with different increments and length [Wanninkhof et al., 2019]. The long-term temporal trends have been calculated using the residual between the harmonic fits and measured values. At both sites, the deseasonnalised datasets were significantly different (t-test according to the significance of the test (p-value) and the degree of freedom (df) obtained) in comparison with the gross datasets for C_T , $p\text{CO}_2^{IS}$ and pH_T^{IS} (Table 4.3). Based on the deseasonnalised datasets, significant increases in C_T ($+3.2 \pm 0.9 \mu\text{mol.kg}^{-1}.\text{a}^{-1}$ – ANTARES; $+1.6 \pm 0.8 \mu\text{mol.kg}^{-1}.\text{a}^{-1}$ – DYFAMED), seawater $p\text{CO}_2^{IS}$ ($+5.5 \pm 1.8 \mu\text{atm.a}^{-1}$ – ANTARES; $+2.5 \pm 1.0 \mu\text{atm.a}^{-1}$ – DYFAMED) and decreases in pH_T^{IS} ($-0.0045 \pm 0.0015 \text{ pH unit.a}^{-1}$ – ANTARES; $-0.0022 \pm 0.0009 \text{ pH unit.a}^{-1}$ – DYFAMED) have been measured within the mixed layer between 2010 and 2019 (Fig.4.6, Table 4.3). It confirms that the estimation of long-term trends is impacted by the seasonal variability of the environmental parameters, and it supports the deseasonnalisation procedure used in this study to calculate the temporal trends. Nevertheless, trend estimates for DYFAMED are in good agreement with previous estimates at this site [*e.g.* Coppola et al., 2020a; Kapsenberg et al., 2017; Merlivat et al., 2018], whereas the trends calculated at the ANTARES site are significantly higher.

Due to logistical reasons, the ANTARES sampling site has been subject to more cruise cancellations than the DYFAMED sampling site. To test the impact of this reduced number of cruises at ANTARES on the calculated temporal trends, the DYFAMED dataset has been filtered to follow the same sampling grid as the ANTARES site (Table 4.3). Considering the resulting C_T trend, the difference between the C_T changes at ANTARES and DYFAMED remains, confirming that the difference in trends cannot be attributed to the reduced number of cruises at ANTARES.

The NW MedSea encounters marked mixing events during the winter with a clear deepening of the MLD [*e.g.* Marty and Chiaverini, 2010; Merlivat et al., 2018; Pasqueron de Fommervault et al., 2015]. In the recent years, deep-water mixing events have been reported in 2012, 2013 and 2018 (see section 4.2.2). To estimate the impact of these episodes on the long-term trends, temporal changes in C_T have been calculated by removing each of these years (Table 4.3). At the DYFAMED site, slightly higher trends are reported when each year is removed. At ANTARES, except for the year 2018 which decreases the C_T trend, no significant change can be reported. Thus, particular years of deep-water mixing have marginal impacts on the temporal trends. Nonetheless, when these three peculiar years have been removed for long-term trends calculations, the increasing C_T trend is significantly higher at DYFAMED. This could be attributed the

marked injection of nutrients from the deep-water stock to upper water column that could sustain more primary production and lead to a decrease in the C_T content after the mixing event [Marty and Chiaverini, 2010]. Somehow, this indicates that the carbonate parameters variability is controlled and softened, at the scale of the decade, by intense winter mixing.

5.2. Atmospheric and anthropogenic CO_2 contribution

Between 2010 and 2019, a mean annual increase of $2.41 \pm 0.11 \mu\text{atm.a}^{-1}$ in $p\text{CO}_2^{ATM}$ has been recorded at the Lampedusa site (equivalent to the trend recorded on a global scale; Dlugokencky et al. [2021]). To estimate the sensitivity of the calculated trends to the increase in atmospheric CO_2 , the increase in $p\text{CO}_2^{ATM}$ was assumed to be equivalent to a surface ocean increase in $p\text{CO}_2$ (Table 4.3). Considering the mean salinity, temperature, and alkalinity values for each site, if an air-sea equilibrium is assumed, corresponding changes in C_T would be equal to $1.30 \mu\text{mol.kg}^{-1}.\text{a}^{-1}$ at both sites. Considering the trends of C_T measured at both sites, the contribution due to ocean uptake of atmospheric CO_2 over the last 10 years explains most of the C_T increase at DYFAMED, whereas it represents only 41% of the C_T increase at ANTARES.

The increase in atmospheric $p\text{CO}_2$ during the last 10 years may induce a shift in the status of sink or source for atmospheric CO_2 . Estimation of the temporal $p\text{CO}_2$ excess ($\Delta p\text{CO}_2$) variability at the ANTARES and DYFAMED sites, represented in Figure 4.7, shows positive $\Delta p\text{CO}_2$ values (suggesting a "source" status) in summer and spring and negative values (suggesting a "sink" status) in winter and autumn at both sites. Although it has to be noted that rigorous air-sea fluxes estimates need to be done by computing wind values as their induce modulations on the gas transfer velocity [Ho et al., 2006], previous estimates based on *in situ* data measured at the DYFAMED site reported the same seasonal pattern for air-sea CO_2 fluxes [*e.g.* Bégovic and Copin-Montégut, 2002]. Nonetheless, whereas the $p\text{CO}_2^{IS}$ temporal trends reported at both sites are higher than the increase in the $p\text{CO}_2^{ATM}$ [Dlugokencky et al., 2021], no clear temporal trend has been observed for $\Delta p\text{CO}_2$ at both sites.

It suggests that, over this 10-year period, mechanisms of control seem to counterbalance the increasing atmospheric $p\text{CO}_2$ trend. Nonetheless, it can be noticed that, in the future, higher seawater $p\text{CO}_2^{IS}$ values can be expected in response to the warming tendency of the Mediterranean seawaters [Nykjaer, 2009], with a concomitant increase of the stratification of the water column [Somot et al., 2006] that could lead to significant $\Delta p\text{CO}_2$ changes.

Water exchanges at the Strait of Gibraltar result in an anthropogenic carbon input from the Atlantic towards the MedSea [Flecha et al., 2012] as the surface waters are enriched in C_{ANT} with respect to the Mediterranean outflow waters. Recently, Flecha et al. [2019] estimated an annual rate of anthropogenic carbon flux across the Strait of

Gibraltar of $1.5 \pm 0.6 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ between 2005 and 2015. Whereas the C_{ANT} outflow towards the Atlantic should be considered to properly calculate the C_{ANT} enrichment of the MedSea, this C_{ANT} inputs need to be considered to explain the C_T increase recorded in the North Western Medsea. Nevertheless, even when considering this input of carbon as a potential source to explain the temporal trend measured, a discrepancy remains between the two studied sites.

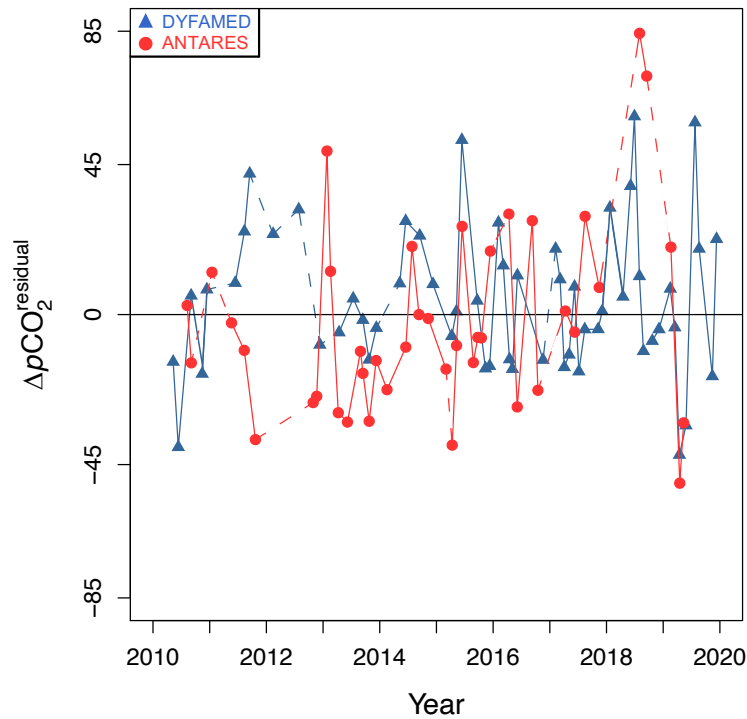


Figure 4.7 – Time-series observations of the residuals of the $p\text{CO}_2$ excess calculated as: $\Delta p\text{CO}_2 = p\text{CO}_2^{IS} - p\text{CO}_2^{ATM}$. Residuals have been calculated by subtracting to the measured values the values obtained with harmonic fit. Atmospheric partial pressure of CO_2 recorded at the Lampedusa site from January 2010 to December 2019 [Dlugokencky et al., 2021] were used. A negative $\Delta p\text{CO}_2$ indicates potential fluxes directed from the atmosphere to the ocean, and a positive $\Delta p\text{CO}_2$ indicates potential fluxes directed from the ocean to the atmosphere. When no data have been acquired during three consecutive months, dots have been joined by dotted lines.

5.3. Does the Northern Current pathway variability impact the temporal trends?

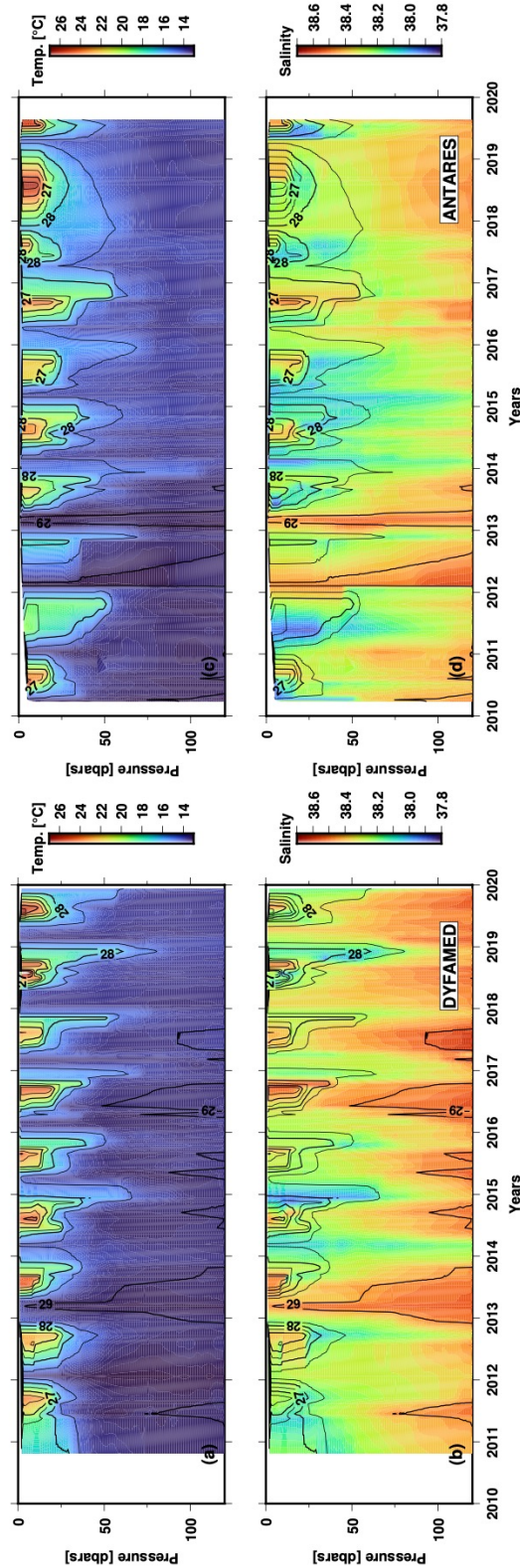
Based on several scenarios and trends calculations, and even when considering uncertainties [Millero, 1995; Orr et al., 2018] of the measured (A_T , C_T) and calculated parameters ($p\text{CO}_2^{SW}$, pH), the singularity of the ANTARES site has been highlighted in the previous sections. Nonetheless, the difference between the ANTARES long-term

trends and previous estimates, including the DYFAMED time-series, remains unexplained. Besides the error associated to these estimates, the ANTARES sampling site location can be considered as a possible explanation. Whereas the DYFAMED site is clearly situated in the open-ocean, the ANTARES site is located at the edge of the Ligurian Sea and the GoL, and is near by the NC that flows along the continental slope with a seasonal variability [Bourg and Molcard, 2021]. In consequence, a variability is induced by the path of the NC front that can be sampled at the ANTARES site (Fig.4.3c and d). The NC structure brings waters with a clear oligotrophic signal [Ross et al., 2016], but has also frontal instabilities that have been associated with a Chl *a* filament signal near the external boundary [Niewiadomska et al., 2008]. By selecting only the data recorded in the internal side of the NC, a higher C_T trend of $+5.3 \pm 1.8 \mu\text{mol.kg}^{-1}.\text{a}^{-1}$ ($n = 16$, $p\text{-value} = 7.7 \times 10^{-3}$, $r^2 = 0.33$) has been recorded. It highlights the importance of the sampling location on the estimated trends as coastal environments are more prone to be impacted by biological processes but also land-sea exchanges that could produce regime-shifts in the local biogeochemistry and modify the alkalinity content. Thus, the NC plays a key role as a transport carrier or barrier for biogeochemical tracers, which has important consequences on the estimated temporal trends.

6. Conclusions

Long-term carbonate chemistry observations at the ANTARES and DYFAMED sites confirmed previous estimates and showed that the carbonate parameters' seasonal variability is alternatively driven by temperature changes and non-thermal factors, mainly represented by biological processes. In addition, this study compares, for the first time, long-term trends acquired in the Ligurian Sea. Over the last 10 years, increasing trends in C_T and $p\text{CO}_2^{IS}$ and decreasing trends in pH_T^{IS} have been reported. Nevertheless, the ANTARES long-term observations, which are affected by the NC pathway variability, are higher than those reported elsewhere in the studied area. Since geostrophic currents and mesoscale features are observed in the whole NW MedSea, this study reported its influence on the carbonate system parameters and the requirement to study this physical structure to accurately predict its impact on the carbon cycle. For the future, to get a better insight into the interannual and seasonal variability in the NW MedSea, and the peculiar hydrological conditions observed at the ANTARES, further dedicated studies are needed to better understand the processes influencing this observed higher C_T trend.

4.2.3 Informations supplémentaires

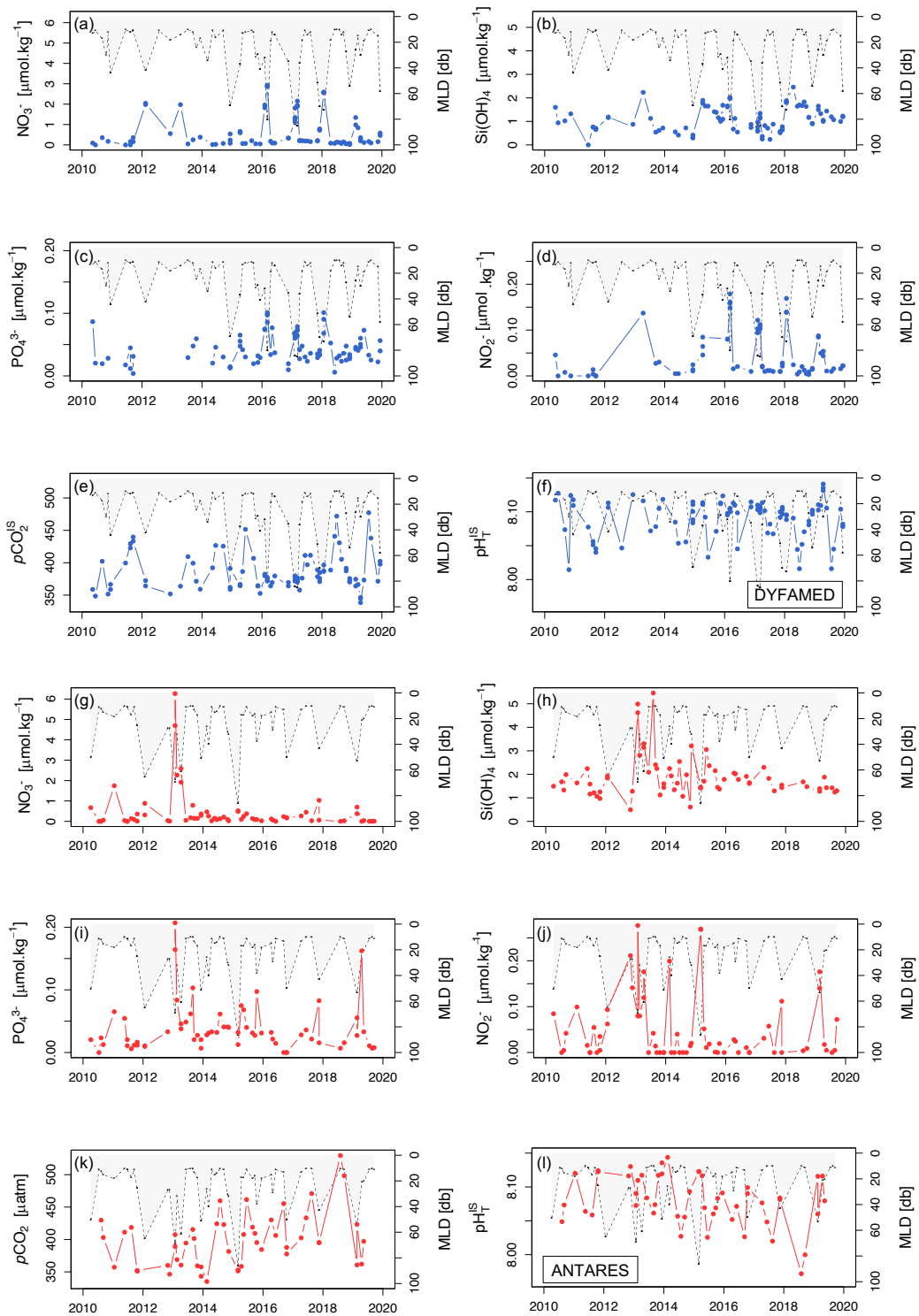


Supplementary Material - Figure 1: Temporal variations from January 2010 to December 2019 in temperature ($^{\circ}\text{C}$ - Fig.1a and b) and salinity (Fig.1b and d) at DYFAMED (Fig.1a and b) and ANTARES (Fig.1c and d) between the surface and 125 dbar depth. Black contour lines represent the isopycnal horizons based on potential density referenced to a pressure of 0 dbar.

Supplementary Material - Table 1: Fitting parameters a and b of the harmonic model obtained by a nonlinear least squares estimation.

Parameter	Temperature	Salinity	C_T	A_T	pH_{TS}^T	pCO_2^S	
DYFAMED	a	-3.23 ± 0.20 (n=98)	Not significant	23.25 ± 2.87 (n=95)	Not significant	0.0159 ± 0.0029 (n=90)	-15.75 ± 3.23 (n=90)
		p=<2.2×10 ⁻¹⁶	-0.031 ± 0.015 (n=98)	p=1.71×10 ⁻¹² 15.24 ± 2.84 (n=95)	p=4.21×10 ⁻⁷ 0.0205 ± 0.0028 (n=90)	p=4.64×10 ⁻⁶ -22.28 ± 3.12 (n=90)	
	b	p=<2.2×10 ⁻¹⁶	p=4.20×10 ⁻²	p=5.42×10 ⁻⁷ 1.04 ± 0.11 (n=95)	Not significant	p=1.39×10 ⁻¹⁰ 1.06 ± 0.11 (n=90)	p=2.43×10 ⁻¹⁰ 1.06 ± 0.12 (n=90)
		Significance of the fit p=<2.2×10 ⁻¹⁶	/	p=3.73×10 ⁻¹⁶	/	p=1.36×10 ⁻¹⁴	p=1.15×10 ⁻¹³
ANTARES	a	-3.66 ± 0.24 (n=64)	-0.084 ± 0.022 (n=62)	20.66 ± 3.46 (n=49)	0.0114 ± 0.0050 (n=47)	-12.16 ± 5.73 (n=47)	
		p=<2.2×10 ⁻¹⁶	p=4.35×10 ⁻⁴	p=2.58×10 ⁻⁷ 15.97 ± 3.93 (n=49)	Not significant	p=2.64×10 ⁻² 0.0384 ± 0.0058 (n=47)	p=3.92×10 ⁻² -41.23 ± 6.71 (n=47)
	b	p=<2.2×10 ⁻¹⁶	Not significant	p=1.75×10 ⁻⁴ 1.02 ± 0.14 (n=49)	Not significant	p=3.38×10 ⁻⁸ 1.00 ± 0.16 (n=47)	p=1.63×10 ⁻⁷ 1.00 ± 0.15 (n=47)
		Significance of the fit p=<2.2×10 ⁻¹⁶	/	p=2.91×10 ⁻⁹	/	p=7.49×10 ⁻⁸	p=5.16×10 ⁻⁸

4 Estimations des variations saisonnière et interannuelle du système des carbonates d'après deux séries temporelles acquises en Méditerranée Nord occidentale



Supplementary Material - Figure 2: Temporal variations for nitrate (NO_3^- – Fig.2a and g), orthosilicic acid ($\text{Si}(\text{OH})_4$ – Fig.2b and h), phosphate (PO_4^{3-} – Fig.2c and i), nitrite (NO_2^- – Fig.2d and j), partial pressure of seawater CO_2 at *in situ* temperature ($p\text{CO}_2^{IS}$ – Fig.2e and k) and pH_T measured at *in situ* temperature (pH_T^{IS} – Fig.2f and l) at DYFAMED (Fig.2a-f) and ANTARES (Fig.2g-l) within the mixed layer from January 2010 to December 2019. Mixed Layer Depths have been added as a background for each plot.

4.3 Conclusions et perspectives

En Méditerranée Nord occidentale, une stratégie d'échantillonnage pérenne a été mise en place aux stations fixes ANTARES et DYFAMED. Basées sur la réalisation de prélèvements mensuels, deux séries temporelles du système des carbonates océanique concomitantes de près de 10 ans ont été acquises. L'exploitation des données de cette configuration unique d'échantillonnage a permis de mettre en lumière les processus gouvernant les variations à court (échelle de la saison) et long terme (variations pluri-annuelles) des paramètres du système des carbonates. Ainsi, à l'échelle saisonnière, en accord avec les données de la littérature [*e.g.* BÉGOVIC et COPIN-MONTÉGUT, 2002; COPIN-MONTÉGUT et BÉGOVIC, 2002; HOOD et MERLIVAT, 2001], les variations des paramètres du système des carbonates sont régies, en Méditerranée Nord occidentale, par les changements de température et les processus non-thermiques (représentés par les processus de mélange, les échanges air-mer de CO₂ et les processus biologiques) qui agissent de manière anti-corrélée au cours du temps. Les variations des concentrations en A_T et C_T normalisées à salinité constante ont permis d'émettre l'hypothèse, en accord avec la littérature, que les processus biologiques représentent une part importante des processus "non-thermiques". Ainsi, à l'échelle saisonnière, les deux sites ANTARES et DYFAMED, bien que soumis à des dynamiques hydrologiques différentes, ne présentent pas de différences notables.

En revanche, la quantification des tendances sur 10 ans en C_T , pH_T^{IS} et pCO_2^{IS} , à partir de données désaisonnalisées, a révélé des tendances de 2 à 4 fois plus fortes au site ANTARES en comparaison avec le site DYFAMED. Les tendances calculées au site DYFAMED sont en accord avec celles précédemment obtenues dans ce sous-bassin [*e.g.* MARCELLIN YAO et al., 2016; MERLIVAT et al., 2018]. L'augmentation de la concentration en CO₂ atmosphérique aux cours des dix dernières années, et l'éventuelle contribution des apports de carbone d'origine anthropique en Méditerranée par le détroit de Gibraltar, permettent d'expliquer les tendances mesurées au site DYFAMED. En revanche, les tendances plus importantes mesurées au site ANTARES semblent indiquer que ce site est impacté par des processus distincts. Afin de confirmer cette différence de tendance, deux hypothèses ont été testées : (1) la sensibilité à l'échantillonnage et, (2) l'impact des années de fort mélange vertical. Toutefois, les résultats issus de ces deux hypothèses n'ont pas permis d'expliquer la singularité du site d'étude ANTARES vis-à-vis de DYFAMED.

La position du site ANTARES par rapport au Courant Nord, et la variabilité biogéochimique induite par ce dernier, pourrait être une piste permettant d'expliquer les tendances observées. Afin d'étayer ce postulat de travail, la distance des points d'échantillonnage ANTARES et DYFAMED par rapport au centre "virtuel" du CN a été quantifiée à partir d'une climatologie de radiales côte-large effectuées par des planeurs sous-marin. La

majorité des données acquises au site ANTARES se trouvent dans la zone du plus fort gradient de salinité lié à ce courant. Au vu de la variabilité induite par cette structure qui peut agir comme un vecteur ou une barrière de chaleur, d'énergie et de matière, les tendances temporelles acquises au site ANTARES pourraient résulter d'une multitude de processus physiques et biologiques. Le Courant Nord étant un courant parcourant l'entièreté du bassin méditerranéen Nord occidental, cette étude soulève l'importance de quantifier, à l'avenir, son impact sur le système des carbonates océanique. De ce point de vue, le réseau d'observation MOOSE, qui inclut ces deux sites d'échantillonnage situés sur des points fixes contrastés mais aussi des acquisitions par des planeurs sous-marins le long de transect côte-large, constitue un outil privilégié pour mieux comprendre l'influence des processus physique et biologique sur la capacité de la mer Méditerranée à capter du CO₂.

Bibliographie

- ALBÉROLA, C., MILLOT, C. & FRONT, J. (1995). On the seasonal and mesoscale variabilities of the Northern Current during the PRIMO-0 experiment in the western Mediterranean Sea. *Oceanologica Acta*, 18(2), 163-192.
- ÁLVAREZ, M., SANLEÓN-BARTOLOMÉ, H., TANHUA, T., MINTROP, L., LUCHETTA, A., CANTONI, C., SCHROEDER, K. & CIVITARESE, G. (2014). The CO₂ system in the Mediterranean Sea : a basin wide perspective. *Ocean Science*, 10(1), 69-92.
- AMINOT, A. & KÉROUEL, R. (2007). *Dosage automatique des nutriments dans les eaux marines : méthodes en flux continu*. Google-Books-ID : WJa03AhDIGoC. Editions Quae.
- ANDERSEN, V. & PRIEUR, L. (2000). One-month study in the open NW Mediterranean Sea (DYNAPROC experiment, May 1995) : overview of the hydrobiogeochemical structures and effects of wind events. *Deep Sea Research Part I*, 47(3), 397-422.
- BATES, N., ASTOR, M., Y.M. and Church, CURRIE, K., DORE, J., GONZÁLEZ-DÁVILA, M., LORENZONI, L., MULLER-KARGER, F., OLAFSSON, J. & SANTANA-CASIANO, J. (2014). A time-series view of changing ocean chemistry due to ocean uptake of anthropogenic CO₂ and ocean acidification. *Oceanography*, 27(1), 126-141.
- BÉGOVIC, M. & COPIN-MONTÉGUT, C. (2002). Processes controlling annual variations in the partial pressure of CO₂ in surface waters of the central northwestern Mediterranean Sea (Dyfamed site). *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 49(11), 2031-2047.
- BERTA, M., BELLOMO, L., GRIFFA, A., MAGALDI, M., MOLCARD, A., MANTOVANI, C., GASPARINI, G. P., MARMAIN, J., VETRANO, A., BÉGUERY, L., BORGHINI, M., BARBIN, Y., J., G. & QUENTIN, C. (2018). Wind-induced variability in the Northern Current (northwestern Mediterranean Sea) as depicted by a multi-platform observing system. *Ocean Science*, 14, 689-710.
- BETHOUX, J., PRIEUR, L. & NYFFELER, F. (1982). *The Water Circulation in the North-Western Mediterranean Sea, its Relations with Wind, Atmospheric Pressure*. In : Nihoul, J.C.J. (Ed.), Elsevier Oceanography Series, Hydrodynamics of Semi-Enclosed Seas.
- BIROL, F., CANCEL, M. & ESTOURNEL, C. (2010). Aspects of the seasonal variability of the Northern Current (NW Mediterranean Sea) observed by altimetry. *Journal of Marine Systems*, 81(4), 297-311.
- BOSSE, A. & FER, I. (2019). Mean structure and seasonality of the norwegian atlantic front current along the mohn ridge from repeated glider transects. *Geophysical Research Letters*, 46(22), 13170-13179.
- BOSSE, A., TESTOR, P., DAMIEN, P., ESTOURNEL, C., MARSALEIX, P., MORTIER, L., PRIEUR, L. & TAILLANDIER, V. (2021). Wind-Forced Submesoscale Symmetric Instability around Deep Convection in the Northwestern Mediterranean Sea. *Fluids*, 6(3), 123.
- BOSSE, A., TESTOR, P., MORTIER, L., BÉGUERY, L., BERNADET, K., TAILLANDIER, V., D'ORTENZIO, F., PRIEUR, L., COPPOLA, L. & FRANÇOIS, B. (2013). New insights of the Northern Current in the Western Mediterranean Sea from Gliders data : Mean structure, Transport, and Seasonal Variability. *EGU General Assembly 2013, held 7-12 April, 2013 in Vienna, Austria*.

- BOSSE, A., TESTOR, P., HOUPERT, L., DAMIEN, P., PRIEUR, L., HAYES, D., TAILLANDIER, V., DURRIEU DE MADRON, X., D'ORTENZIO, F., COPPOLA, L., KARSTENSEN, J. & MORTIER, L. (2016). Scales and dynamics of Submesoscale Coherent Vortices formed by deep convection in the northwestern Mediterranean Sea. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 121(10), 7716-7742.
- BOURG, N. & MOLCARD, A. (2021). Northern boundary current variability and mesoscale dynamics : a long-term HF RADAR monitoring in the North-Western Mediterranean Sea. *Ocean Dynamics*, 71, 851-870.
- CARRET, A., BIROL, F., ESTOURNEL, C., ZAKARDJIAN, B. & TESTOR, P. (2019). Synergy between in situ and altimetry data to observe and study Northern Current variations (NW Mediterranean Sea). *Ocean Science*, 15(2), 269-290.
- COPIN-MONTÉGUT, C. (2000). Consumption, production on scales of a few days of inorganic carbon, nitrate, oxygen by the planktonic community. Results of continuous measurements at the Dyfamed station in the northwestern Mediterranean Sea (May 1995). *Deep-Sea Research Part I*, 47(3), 447-477.
- COPIN-MONTÉGUT, C. (1993). Alkalinity and carbon budgets in the Mediterranean Sea. *Global Biogeochemical Cycles*, 7(4), 915-925.
- COPIN-MONTÉGUT, C. & BÉGOVIC, M. (2002). Distributions of carbonate properties and oxygen along the water column (0–2000m) in the central part of the NW Mediterranean Sea (Dyfamed site) : influence of winter vertical mixing on air–sea CO₂ and O₂ exchanges. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 49(11), 2049-2066.
- COPIN-MONTÉGUT, C., BÉGOVIC, M. & MERLIVAT, L. (2004). Variability of the partial pressure of CO₂ on diel to annual time scales in the Northwestern Mediterranean Sea. *Marine Chemistry*, 85(3-4), 169-189.
- COPPOLA, L., BOUTIN, J., GATTUSO, J.-P., LEFÈVRE, D. & METZL, N. (2020a). *The carbonate system in the Ligurian Sea*. In : Migon C., Sciandra A. et Nival P. (eds.), the Mediterranean sea in the era of global change (volume 1),- evidence from 30 years of multidisciplinary study of the Ligurian sea. ISTE Sci. Publ. LTD.
- COPPOLA, L., DIAMOND RIQUIER, E. & CARVAL, T. (2021). Dyfamed observatory data, DOI :10.17882/43749.
- COPPOLA, L., LEGENDRE, L., LEFÈVRE, D., PRIEUR, L., TAILLANDIER, V. & DIAMOND RIQUIER, E. (2018b). Seasonal and inter-annual variations of dissolved oxygen in the northwestern Mediterranean Sea. *Progress in Oceanography*, 162, 187-201.
- COPPOLA, L., RAIMBAULT, P., MORTIER, L. & TESTOR, P. (2019). Monitoring the environment in the northwestern Mediterranean Sea. *Eos*, 100.
- D'ORTENZIO, F., IUDICONE, D., de BOYER MONTEGUT, C., TESTOR, P., ANTOINE, D., MARULLO, S., SANTOLERI, R. & MADEC, G. (2005). Seasonal variability of the mixed layer depth in the Mediterranean Sea as derived from in situ profiles. *Geophysical Research Letters*, 32(12), 1-4.
- D'ORTENZIO, F., ANTOINE, D. & MARULLO, S. (2008). Satellite-driven modelling of the upper ocean mixed layer and air-sea CO₂ flux in the Mediterranean Sea. *Deep Sea Research Part I*, 55, 405-434.
- D'ORTENZIO, F. & RIBERA D'ALCALÀ, M. (2009). On the trophic regimes of the Mediterranean Sea : a satellite analysis. *Biogeosciences*, 6, 139-148.
- DAMIEN, P., BOSSE, A., TESTOR, P., MARSALEIX, P. & ESTOURNEL, C. (2017). Modeling Postconvective Submesoscale Coherent Vortices in the Northwestern Mediterranean Sea. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 122, 9937-9961.
- DE CARLO, E. H., MOUSSEAU, L., PASSAFIUME, O., DRUPP, P. S. & GATTUSO, J.-P. (2013). Carbonate Chemistry and Air–Sea CO₂ Flux in a NW Mediterranean Bay Over a Four-Year Period : 2007–2011. *Aquatic Geochemistry*, 19(5-6), 399-442.

- DICKSON, A. G. (1990). Standard potential of the reaction : $\text{AgCl(s)} + 1/2\text{H}_2(\text{g}) = \text{Ag(s)} + \text{HCl(aq)}$, and the standard acidity constant of the ion HSO_4^- in synthetic sea water from 273.15 to 318.15 K. *Journal of Marine Chemistry*, 15.
- DICKSON, A. G. & GOYET, C. (1994). *Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water*. ORNL/CDIAC-74 (Ed.) Version 2, no 74. Washington, DC : US Department of Energy.
- DICKSON, A. G. & MILLERO, F. (1987). A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media. *Deep Sea Research*, 34(10), 1733-1743.
- DICKSON, A. G. & RILEY, J. P. (1979). The estimation of acid dissociation constants in seawater media from potentiometric titrations with strong base, I. The ionic product of water – KW. *Marine Chemistry*, 7, 89-99.
- DICKSON, A. G., SABINE, C. L. & CHRISTIAN, J. R. (2007). *Guide to best practices for ocean CO₂ measurements*. PICES special publication. IOCCP report No.8, 191 pp. Sidney, BC : North Pacific Marine Science Organization.
- DLUGOKENCKY, E., MUND, J., CROTWELL, A., CROTWELL, M. & THONING, K. (2021). Atmospheric Carbon Dioxide Dry Air Mole Fractions from the NOAA GML Carbon Cycle Cooperative Global Air Sampling Network. 1968-2019, Version : 2021-02.
- DONEY, S., FABRY, V. J., FEELY, R. & KLEYPAS, J. A. (2009). Ocean Acidification : The Other CO₂ Problem. *Annual Review of Marine Science*, 1(1), 169-192.
- DURRIEU DE MADRON, X., GUIEU, C., SEMPÉRÉ, R., CONAN, P., COSSA, D., D'ORTENZIO, F., ESTOURNEL, C., GAZEAU, F., RABOUILLE, C., STEMMANN, L., BONNET, S., DIAZ, F., KOUUBI, P., RADAKOVITCH, O., BABIN, M., BAKLOUTI, M., BANCON-MONTIGNY, C., BELVISO, S., BENSOUSSAN, N., BONLANG, B., BOULOUBASSI, I., BRUNET, C., CADIOU, J.-F., CARLOTTI, F., CHAMI, M., CHARMASSON, S., CHARRIÈRE, B., DACHS, J., DOXARAN, D., DUTAY, J.-C., ELBAZ-POULICHET, F., ELÉAUME, M., EYROLLES, F., FERNANDEZ, C., FOWLER, S., FRANCOUR, P., GAERTNER, J., GALZIN, R., GASPARINI, S., GHIGLIONE, J.-F., GONZALEZ, J.-L., GOYET, C., GUIDI, L., GUIZIEN, K., HEIMBÜRGER, L.-E., JACQUET, S., JEFFREY, W., JOUX, F., LE HIR, P., LEBLANC, K., LEFÈVRE, D., LEJEUSNE, C., LEMÉ, R., LOÏE-PILOT, M.-D., MALLET, M., MÉJANELLE, L., MÉLIN, F., MELLON, C., MÉRIGOT, B., MERLE, P.-L., MIGON, C., MILLER, W., MORTIER, L., MOSTAJIR, B., MOUSSEAU, L., MOUTIN, T., PARA, J., PÉREZ, T., PETRENKO, A., POGGIALE, J.-C., PRIEUR, L., PUJO-PAY, M., PULIDO-VILLENA, RAIMBAULT, P., REES, A., RIDAME, C., RONTANI, J.-F., RUIZ-PINO, D., SICRE, M., TAILLANDIER, V., TAMBURINI, C., TANAKA, T., TAUPIER-LETAGE, I., TEDETTI, M., TESTOR, P., THÉBAULT, H., THOUVENIN, B., TOURATIER, F., TRONCZYNSKI, J., ULSES, C., VAN WAMBEKE, F., VANTREPOTTE, V., VAZ, S. & VERNEY, R. (2011). Marine ecosystems' responses to climatic and anthropogenic forcings in the Mediterranean. *Progress in Oceanography*, 91(2), 97-166.
- EDMOND, J. M. (1970). High precision determination of titration alkalinity and total carbon dioxide content of sea water by potentiometric titration. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*, 17(4), 737-750.
- FEELY, R., SABINE, C., LEE, K., BERELSON, W., KLEYPAS, J., FABRY, V. & MILLERO, F. (2004). Impact of Anthropogenic CO₂ on the CaCO₃ System in the Oceans. *Science*, 305(5682), 362-366.
- FLECHA, S., PÉREZ, F., MURATA, A., MAKAOUI, A. & HUERTAS, I. (2019). Decadal Acidification in Atlantic and Mediterranean Water Masses Exchanging at the Strait of Gibraltar. *Scientific Reports*, 9.
- FLECHA, S., PÉREZ, F., NAVARRO, G., RUIZ, J., OLIVÉ, I., RODRÍGUEZ-GÁLVEZ, S., COSTAS, E. & HUERTAS, I. E. (2012). Anthropogenic carbon inventory in the Gulf of Cádiz. *Journal of Marine Systems*, 92(1), 67-75.

- GRUBER, N., KEELING, C. & STOCKER, T. (1998). Carbon-13 constraints on the seasonal inorganic carbon budget at the BATS site in the northwestern Sargasso Sea. *Deep Sea Research part I : Oceanographic Research Papers*, 45(4-5), 673-717.
- HASSOUN, A., GEMAYEL, E., KRASAKOPOULOU, E., GOYET, C., ABOUD-ABI SAAB, M., GUGLIELMI, V., TOURATIER, F. & FALCO, C. (2015b). Acidification of the Mediterranean Sea from anthropogenic carbon penetration. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, 102, 1-15.
- HERBAUT, C., MARTEL, F. & CRÉPON, M. (1997). A sensitivity study of the general circulation of the Western Mediterranean Sea. *Journal of Physical Oceanography*, 27(10), 2126-2145.
- HO, D. T., LAW, C. S., SMITH, M. J., SCHLOSSER, P., HARVEY, M. & HILL, P. (2006). Measurements of air-sea gas exchange at high wind speeds in the Southern Ocean : Implications for global parameterizations. *Geophysical Research Letters*, 33(16).
- HOOD, E. M. & MERLIVAT, L. (2001). Annual to interannual variations of fCO₂ in the northwestern Mediterranean Sea : Results from hourly measurements made by CARIOCA buoys, 1995-1997. *Journal of Marine Research*, 59(1), 113-131.
- IPCC. (2021). Climate Change 2021 : The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Masson-Delmotte, V., P. Zhai, A. Pirani, S. L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, L. Goldfarb, M. I. Gomis, M. Huang, K. Leitzell, E. Lonnoy, J. B. R. Matthews, T. K. Maycock, T. Waterfield, O. Yelekçi, R. Yu and B. Zhou (eds.)] *Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA*.
- KAPSENBERG, L., ALLIOUANE, S., GAZEAU, F., MOUSSEAU, L. & GATTUSO, J.-P. (2017). Coastal ocean acidification and increasing total alkalinity in the northwestern Mediterranean Sea. *Ocean Science*, 13(3), 411-426.
- KROEKER, K. J., KORDAS, R. L., CRIM, R., HENDRIKS, I. E., RAMAJO, L., SINGH, G. S., DUARTE, C. M. & GATTUSO, J.-P. (2013). Impacts of ocean acidification on marine organisms : quantifying sensitivities and interaction with warming. *Global Change Biology*, 19(6), 1884-1896.
- LAUVSET, S. K., GRUBER, N., LANDSCHÜTZER, P., OLSEN, A. & TJIPUTRA, J. (2015). Trends, drivers in global surface ocean pH over the past 3 decades. *Biogeosciences*, 12, 1285-1298.
- LE QUÉRÉ, C., ANDREW, R. M., FRIEDLINGSTEIN, P., SITCH, S., PONGRATZ, J., MANNING, A. C., KORSBAKKEN, J. I., PETERS, G. P., CANADELL, J. G., JACKSON, R. B., BODEN, T. A., TANS, P. P., ANDREWS, O. D., ARORA, V. K., BAKKER, D. C. E., BARBERO, L., BECKER, M., BETTS, R. A., BOPP, L., CHEVALLIER, F., CHINI, L. P., CIAIS, P., COSCA, C. E., CROSS, J., CURRIE, K., GASSER, T., HARRIS, I., HAUCK, J., HAVERD, V., HOUGHTON, R. A., HUNT, C. W., HURTT, G., ILYINA, T., JAIN, A. K., KATO, E., KAUTZ, M., KEELING, R. F., KLEIN GOLDEWIJK, K., KÖRTZINGER, A., LANDSCHÜTZER, P., LEFÈVRE, N., LENTON, A., LIENERT, S., LIMA, I., LOMBARDOZZI, D., METZL, N., MILLERO, F., MONTEIRO, P. M. S., MUNRO, D. R., NABEL, J. E. M. S., NAKAOKA, S.-i., NOJIRI, Y., PADIN, X. A., PEREGON, A., PFEIL, B., PIERROT, D., POULTER, B., REHDER, G., REIMER, J., RÖDENBECK, C., SCHWINGER, J., SÉFÉRIAN, R., SKJELVAN, I., STOCKER, B. D., TIAN, H., TILBROOK, B., TUBIELLO, F. N., van der LAAN-LUIJKX, I. T., van der WERF, G. R., van HEUVEN, S., VIOVY, N., VUICHARD, N., WALKER, A. P., WATSON, A. J., WILTSHIRE, A. J., ZAEHLE, S. & ZHU, D. (2018). Global Carbon Budget 2017. *Earth System Science Data*, 10(1), 405-448.
- LEE, K., SABINE, C. L., TANHUA, T., KIM, T.-W., FEELY, R. A. & KIM, H.-C. (2011). Roles of marginal seas in absorbing and storing fossil fuel CO₂. *Energy and Environmental Science*, 4(19), 1133-1146.
- LEFEVRE, D. (2010). MOOSE (ANTARES), DOI :10.18142/233.

- LOUANCHI, F., BOUDJAKDJI, M. & NACEF, L. (2009). Decadal changes in surface carbon dioxide and related variables in the Mediterranean Sea as inferred from a coupled data-diagnostic model approach. *ICES Journal of Marine Science*, 66(7), 1538-1546.
- MARCELLIN YAO, K., MARCOU, O., GOYET, C., GUGLIELMI, V., TOURATIER, F. & SAVY, J.-P. (2016). Time variability of the north-western Mediterranean Sea pH over 1995–2011. *Marine Environmental Research*, 116, 51-60.
- MARGIRIER, F., TESTOR, P., HESLOP, E., MALLIL, K., BOSSE, A., HOUPERT, L., MORTIER, L., BOUIN, M., COPPOLA, L., D'ORTENZIO, F., DURRIEU DE MADRON, X., MOURRE, B., PRIEUR, L., RAIMBAULT, P. & TAILLANDIER, V. (2020). Abrupt warming, salinification of intermediate waters interplays with decline of deep convection in the Northwestern Mediterranean Sea. *Scientific Reports*, 10(1), 20923.
- MARSHALL, J. & SCHOTT, F. (1999). Open-ocean convection : Observations, theory, and models. *Reviews of Geophysics*, 37, 1-64.
- MARTY, J.-C. (2002). The DYFAMED time-series program (French-JGOFS) – Preface. *Deep-Sea Research II*, 49, 1963-1964.
- MARTY, J.-C. & CHIAVERINI, J. (2002). Seasonal and interannual variations in phytoplankton production at DYFAMED time-series station, northwestern Mediterranean Sea. *Deep Sea Research Part II*, 49, 2017-2030.
- MARTY, J.-C. & CHIAVERINI, J. (2010). Hydrological changes in the Ligurian Sea (NW Mediterranean, DYFAMED site) during 1995-2007 and biogeochemical consequences. *Biogeosciences*, 7, 2117-2128.
- MARTY, J.-C., CHIAVERINI, J., PIZAY, M. D. & AVRIL, B. (2002). Seasonal, interannual dynamics of nutrients, phytoplankton pigments in the western Mediterranean Sea at the DYFAMED time-series station (1991–1999). *Deep-Sea Research II*, 49, 1965-1985.
- MEHRBACH, C., CULBERSON, C. H., HAWLEY, J. E. & PYTKOWICZ, R. M. (1973). Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure. *Limnology and Oceanography*, 18(6), 897-907.
- MERLIVAT, L., BOUTIN, J., ANTOINE, D., BEAUMONT, L., GOLBOL, M. & VELLUCCI, V. (2018). Increase of dissolved inorganic carbon and decrease in pH in near-surface waters in the Mediterranean Sea during the past two decades. *Biogeosciences*, 15(18), 5653-5662.
- MILLERO, F. (1995). Thermodynamics of the carbon dioxide system in the oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(4), 661-677.
- MILLOT, C. (1989). La circulation générale en Méditerranée occidentale : Aperçu de nos connaissances et projets d'études. *Annales de géographie*.
- MILLOT, C. (1991). Mesoscale and seasonal variabilities of the circulation in the western Mediterranean. *Dynamics of Atmospheres and Oceans*, 15(3-5), 179-214.
- MILLOT, C. (1999). Circulation in the Western Mediterranean Sea. *Journal of Marine Systems*, 20(1-4), 423-442.
- MOUTIN, T. & RAIMBAULT, P. (2002). Primary production, carbon export and nutrients availability in western and eastern Mediterranean Sea in early summer 1996 (MINOS cruise). *Journal of Marine Systems*, 33-34(1), 273-288.
- NIEWIADOMSKA, K., CLAUSTRE, H., PRIEUR, L. & D'ORTENZIO, F. (2008). Submesoscale physical-biogeochemical coupling across the Ligurian current (northwestern Mediterranean) using a bio-optical glider. *Limnology and Oceanography*, 53(3), 2210-2225.
- NYKJAER, L. (2009). Mediterranean Sea surface warming 1985–2006. *Climate Research*, 39, 11-17.
- ORR, J., EPITALON, J.-M., DICKSON, A. G. & GATTUSO, J.-P. (2018). Routine uncertainty propagation for the marine carbon dioxide system. *Marine Chemistry*, 207, 84-107.

- OURMIÈRES, Y., ZAKARDJIAN, B., BÉRANGER, K. & LANGLAIS, C. (2011). Assessment of a NEMO-based downscaling experiment for the North-Western Mediterranean region : Impacts on the Northern Current and comparison with ADCP data and altimetry products. *Ocean Modelling*, 39(3-4), 386-404.
- PALMIÉRI, J., ORR, J., DUTAY, J.-C., BÉRANGER, K., SCHNEIDER, A., BEUVIER, J. & SOMOT, S. (2015). Simulated anthropogenic CO₂ ; storage and acidification of the Mediterranean Sea. *Biogeosciences*, 12(3), 781-802.
- PASQUERON DE FOMMERVAULT, O., MIGON, C., D'ORTENZIO, F., RIBERA D'ALCALÀ, M. & COPPOLA, L. (2015). Temporal variability of nutrient concentrations in the northwestern Mediterranean Sea (DYFAMED time-series station). *Deep-Sea Research Part I*, 100, 1-12.
- PETRENKO, A. A. (2003). Variability of circulation features in the Gulf of Lion NW Mediterranean Sea. Importance of inertial currents. *Oceanologica Acta*, 26(4), 323-338.
- PRIEUR, L., D'ORTENZIO, F., TAILLANDIER, V. & TESTOR, P. (2020). *Physical oceanography of the Ligurian sea*. In : Migon C., Sciandra A. et Nival P. (eds.), the Mediterranean sea in the era of global change (volume 1),- evidence from 30 years of multidisciplinary study of the Ligurian sea. ISTE Sci. Publ. LTD.
- REDFIELD, A., KETCHUM, B. & RICHARDS, F. (1963). *The influence of organisms on the composition of sea-water*. Hill MN (ed) The sea, Vol 2. Wiley, New York, pp. 26-77.
- ROSS, O., FRAYSSE, M., PINAZO, C. & PAIRAUD, I. (2016). Impact of an intrusion by the Northern Current on the biogeochemistry in the eastern Gulf of Lion, NW Mediterranean. *Estuarine, Coastal, Shelf Science*, 170, 1-9.
- SCHNEIDER, A., WALLACE, D. W. R. & KÖRTZINGER, A. (2010). High anthropogenic carbon content in the eastern Mediterranean. *Journal of Geophysical Research*, 115(C12).
- SOKAL, R. R. & ROHLF, F. J. (1969). *Biometry. the principles and practices of statistics in biological research, 2nd edn*. San Francisco, CA : W.H. Freeman.
- SOMOT, S., SEVAULT, F. & DÉQUÉ, M. (2006). Transient climate change scenario simulation of the mediterranean sea for the twenty-first century using a high-resolution ocean circulation model. *Climate Dynamics*, 27, 851-879.
- SVERDRUP, H. U. (1953). On Conditions for the Vernal Blooming of Phytoplankton. *ICES Journal of Marine Science*, 18(3), 287-295.
- TAKAHASHI, T., OLAFSSON, J., GODDARD, J. G., CHIPMAN, D. W. & SUTHERLAND, S. C. (1993). Seasonal variation of CO₂ and nutrients in the high-latitude surface oceans : A comparative study. *Global Biogeochemical Cycles*, 7(4), 843-878.
- TAKAHASHI, T., SUTHERLAND, S. C., SWEENEY, C., POISSON, A., METZL, N., TILBROOK, B., BATES, N., WANNINKHOF, R., FEELY, R. A., SABINE, C. L., OLAFSSON, J. & NOJIRI, Y. (2002). Global sea-air CO₂ flux based on climatological surface ocean pCO₂, and seasonal biological and temperature effects. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 49(9-10), 1601-1622.
- TANHUA, T., ORR, J. C., LORENZONI, L. & HANSSON, L. (2015). Monitoring of ocean carbon and ocean acidification. *WMO bulletin*, 64(1).
- TESTOR, P. & GASCARD, J.-C. (2006). ost-convection spreading phase in the Northwestern Mediterranean Sea. *Deep Sea Research Part I*, 53(3), 869-893.
- TESTOR, P., BOSSE, A., HOUPERT, L., MARGIRIER, F., MORTIER, L., LEGOFF, H., DAUSSE, D., LABASTE, M., KARSTENSEN, J., HAYES, D., OLITA, A., RIBOTTI, A., SCHROEDER, K., CHIGGIATO, J., ONKEN, R., MOURRE, B., HESLOP, E., D'ORTENZIO, F., MAYOT, N., LAVIGNE, H., de FOMMERVAULT, O., COPPOLA, L., PRIEUR, L., TAILLANDIER, V., de MADRON, X. D., BOURRIN, G., MANY, G., DAMIEN, P., ESTOURNEL, C., MARSALÉIX, P., TAUPIER-LETAGE, I., RAIMBAULT, P., WALDMAN, R., BOUIN,

- M.-N., GIORDANI, H., CANIAUX, G., SOMOT, S., DUCROCQ, V. & CONAN, P. (2018). Multi-scale observations of deep convection in the northwestern mediterranean sea during winter 2012-2013 using multiple platforms. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 123(3), 1745-1776.
- TESTOR, P., de YOUNG, B., RUDNICK, D. L., GLENN, S., HAYES, D., LEE, C. M., PATTIARATCHI, C., HILL, K., HESLOP, E., TURPIN, V., ALENIUS, P., BARRERA, C., BARTH, J. A., BEAIRD, N., BÉCU, G., BOSSE, A., BOURRIN, F., BREARLEY, J. A., CHAO, Y., CHEN, S., CHIGGIATO, J., COPPOLA, L., CROUT, R., CUMMINGS, J., CURRY, B., CURRY, R., DAVIS, R., DESAI, K., DIMARCO, S., EDWARDS, C., FIELDING, S., FER, I., FRAJKA-WILLIAMS, E., GILDOR, H., GONI, G., GUTIERREZ, D., HAUGAN, P., HEBERT, D., HEIDERICH, J., HENSON, S., HEYWOOD, K., HOGAN, P., HOUPERT, L., HUH, S., E. INALL, M., ISHII, M., ITO, S.-i., ITOH, S., JAN, S., KAISER, J., KARSTENSEN, J., KIRKPATRICK, B., KLYMAK, J., KOHUT, J., KRAHMANN, G., KRUG, M., MCCLATCHIE, S., MARIN, F., MAURI, E., MEHRA, A., P. MEREDITH, M., MEUNIER, T., MILES, T., MORELL, J. M., MORTIER, L., NICHOLSON, S., O'CALLAGHAN, J., O'CONCHUBHAIR, D., OKE, P., PALLÀS-SANZ, E., PALMER, M., PARK, J., PERIVOLIOTIS, L., POULAIN, P.-M., PERRY, R., QUESTE, B., RAINVILLE, L., REHM, E., ROUGHAN, M., ROME, N., ROSS, T., RUIZ, S., SABA, G., SCHAEFFER, A., SCHÖNAU, M., SCHROEDER, K., SHIMIZU, Y., SLOYAN, B. M., SMEED, D., SNOWDEN, D., SONG, Y., SWART, S., TENREIRO, M., THOMPSON, A., TINTORE, J., TODD, R. E., TORO, C., VENABLES, H., ... WILSON, D. (2019). Ocean gliders : a component of the integrated goos. *Frontiers in Marine Science*, 6, 422.
- TODD, R., OWENS, W. & RUDNICK, D. (2016). Potential vorticity structure in the north atlantic western boundary current from underwater glider observations. *Journal of Physical Oceanography*, 46(1), 327-348.
- TOURATIER, F. & GOYET, C. (2011). Impact of the Eastern Mediterranean Transient on the Distribution of Anthropogenic CO₂ and First Estimate of Acidification for the Mediterranean Sea. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, 58(1), 1-15.
- UPPSTRÖM, L. R. (1974). The boron/chlorinity ratio of deep-sea water from the pacific ocean. *Deep Sea Research*, 21, 161-162.
- VAN HAREN, H., TAUPIER LETAGE, I., AGUILAR, J., ALBERT, A., ANTON, G., ANVAR, S., ARDID, M., ASSIS JESUS, A., ASTRAATMADJA, T., AUBERT, J.-J., AUER, R., BARET, B., BASA, S., BAZZOTTI, M., BERTIN, V., BIAGI, S., BIGONGIARI, C., BOU-CABO, M., BOUWHUIS, M., BROWN, A., BRUNNER, J., BUSTO, J., CAMARENA, F., CAPONE, A., CARMINATI, G., CARR, J., CASTEL, D., CASTORINA, E., CAVASINNI, V., CECCHINI, S., CHARVIS, P., CHIARUSI, T., CIRCELLA, M., CONIGLIONE, R., COSTANTINI, H., COTTINI, N., COYLE, P., CURTIL, C., DE BONIS, G., DECOWSKI, M., DEKEYSER, I., DESCHAMPS, A., DISTEFANO, C., DONZAUD, C., DORNIC, D., DROUHIN, D., EBERL, T., EMANUELE, U., ERNENWEIN, J.-P., ESCOFFIER, S., FEHR, F., FLAMINIO, V., FRATINI, K., FRITSCH, U., FUDA, J.-L., GIACOMELLI, G., GÓMEZ-GONZÁLEZ, J., GRAF, K., GUILLARD, G., HALLADJIAN, G., HALLEWELL, G., HEIJBOER, A., HELLO, Y., HERNÁNDEZ-REY, J., HÖSSL, J., DE JONG, M., KALANTAR-NAYESTANAKI, N., KALEKIN, O., KAPPES, A., KATZ, U., KOOLJMAN, P., KOPPER, C., KOUCHNER, A., KRETSCHMER, W., LAHMANN, R., LAMARE, P., LAMBARD, G., LAROSA, G., LASCHINSKY, H., LEFÈVRE, D., LELAIZANT, G., LIM, G., LO PRESTI, D., LOEHNER, H., LOUCATOS, S., LUCARELLI, F., LYONS, K., MANGANO, S., MARCELIN, M., MARGIOTTA, A., MARTINEZ-MORA, J., MAURIN, G., MAZURE, A., MELISSAS, M., MONTARULI, T., MORGANTI, M., MOSCOSO, L., MOTZ, H., ... ANGHINOLFI, M. (2011). Acoustic and optical variations during rapid downward motion episodes in the deep north-western Mediterranean Sea. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, 58, 875-884.

-
- van HEUVEN, S., PIERROT, D., RAE, J., LEWIS, E. & WALLACE, D. W. R. (2011). *Co2sys v 1.1, matlab program developed for co2 system calculations*. ORNL/CDIAC-105b. Oak Ridge, TN : Oak Ridge National Laboratory.
- WALDMAN, R., BOSSE, A., HERRMANN, M., SOMMOT, S., CHANUT, J., GIORDANI, H., ARSOUZE, T., BENSHILA, R., SEVAULT, F. & TESTOR, P. (2017). Impact of the Mesoscale Dynamics on Ocean Deep Convection : The 2012–2013 Case Study in the Northwestern Mediterranean Sea. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 122(11), 8813-8840.
- WANNINKHOF, R., TRIÑANES, J., PARK, G.-H., GLEDHILL, D. & OLSEN, A. (2019). Large Decadal Changes in Air-Sea CO₂ Fluxes in the Caribbean Sea. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 124, 6960-6982.
- WIMART-ROUSSEAU, C., LAJAUNIE-SALLA, K., MARREC, P., WAGENER, T., RAIMBAULT, P., LAGADEC, V., LAFONT, M., GARCIA, N., DIAZ, F., PINAZO, C., YOHIA, C., GARCIA, F., XUEREF-REMY, I., BLANC, P.-E., ARMENGAUD, A. & LEFÈVRE, D. (2020). Temporal variability of the carbonate system and air-sea CO₂ exchanges in a mediterranean human-impacted coastal site. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 236, 106641.
- ZEEBE, R. E. (2012). History of Seawater Carbonate Chemistry, Atmospheric CO₂, and Ocean Acidification. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 40, 141-165.
- ZOUBIR, A. & ISKANDER, D. (2007). Bootstrap methods and applications. *Signal Processing Magazine, IEEE*, 24, 10-19.

Variabilité temporelle du système des carbonates et des échanges air-mer de CO₂ au niveau d'un site côtier méditerranéen anthropisé

Sommaire

5.1	Avant-propos	150
5.2	<i>Temporal variability of the carbonate system and air-sea CO₂ exchanges in a Mediterranean human-impacted coastal site</i>	151
5.2.1	Résumé en français	151
5.2.2	Article	152
5.2.3	Informations supplémentaires	177
5.3	Conclusions et perspectives	179
	Bibliographie	180

5.1 Avant-propos

En baie de Marseille, dans le cadre du réseau d'observation SOMLIT, le point SOLEMIO est échantillonné bi-mensuellement. Depuis 2016, les paramètres du système des carbonates sont également mesurés en ce site. Précédemment, les variations saisonnières des carbonates océaniques ont été étudiées (dans les chapitres 3 et 4) d'après des stratégies d'échantillonnage ponctuelles (campagnes en mer) ou basées sur des échantillonnages mensuels. En zone côtière, la multitude des processus suggère une variabilité saisonnière distincte. En effet, la baie de Marseille, d'une superficie d'environ 65 km² pour une profondeur moyenne de 52 mètres, est située au bord de la métropole d'Aix-Marseille. L'aire urbaine marseillaise (2^{ème} agglomération de France) est une zone où de fortes émissions de CO₂ ont lieu. La baie de Marseille peut donc être soumise à des pressions partielles de CO₂ atmosphérique supérieures à la moyenne en raison de panaches de CO₂ d'origine anthropique en provenance de la métropole. Cette zone est également soumise à des intrusions d'eaux douces en provenance du Rhône. Ces apports d'eaux douces constituent une perturbation des conditions physiques et biogéochimiques de la baie. Enfin, la baie de Marseille est soumise à des régimes de vents forts qui impactent notoirement son hydrodynamisme. Dans ce système côtier dynamique, l'étude du système des carbonates océanique souffre d'un manque de données *in situ*. L'objectif de ce chapitre est d'estimer l'influence des processus physiques et biologiques sur la variabilité du système des carbonates à l'échelle de la saison en baie de Marseille. Pour cela, les données d'alcalinité totale, de carbone inorganique total et de pH acquises entre juin 2016 et juin 2018 au point SOLEMIO ont été utilisées. Également, en s'appuyant sur les données d'autres paramètres biogéochimiques mesurés dans le cadre du réseau SOMLIT, sur les données de salinité acquises au niveau de bouées fixes instrumentées disposées le long des côtes marseillaises, et des mesures de *p*CO₂ atmosphérique, cette étude vise à mieux comprendre les interactions entre les réservoirs de CO₂ océanique et atmosphérique au niveau de ce site anthropisé. Ainsi, l'étude de l'influence des apports des eaux du Rhône et des émissions de CO₂ en provenance de la métropole adjacente au niveau de ce site côtier a pu être faite via ce système intégré de mesures.

Ces travaux ont fait l'objet d'une publication dans le journal *Estuarine, Coastal and Shelf Science* et sont présentés dans la suite de ce chapitre¹. Les informations supplémentaires sont référencées dans la section 5.2.3. Toutefois, malgré le soin apporté aux données publiées, une erreur subsistait sur la Figure 5.2 de cette publication. Dans ce manuscrit de thèse, celle-ci diffère donc de la version originale publiée. Également, il est à noter que ces données ont permis de valider un modèle 0D de la baie de Marseille

1. Dans les légendes des Figures 5.2 et 5.3, les informations en italique ont été ajoutées pour ce manuscrit et ne sont pas présentes dans la version originale de la publication.

couplant la physique et la biogéochimie et incluant le système des carbonates. Les travaux portant sur ces données ont fait l'objet d'une publication [LAJAUNIE-SALLA et al., 2021].

5.2 Temporal variability of the carbonate system and air-sea CO₂ exchanges in a Mediterranean human-impacted coastal site

5.2.1 Résumé en français

L'évolution temporelle du système des carbonates et des flux air-mer de CO₂ a été étudiée, pour la première fois, dans la baie de Marseille (BoM – Méditerranée Nord-Ouest), un système côtier affecté par le forçage anthropique de la métropole marseillaise. Cette étude présente une série chronologique de deux ans (entre 2016 et 2018) des paramètres A_T , C_T , pH mesurés bi-mensuellement, et des grandeurs dérivées du système des carbonates à la station SOLEMIO. Dans cette zone à la frontière terre-océan, aucune relation linéaire entre l' A_T et la salinité des eaux de surface n'est observée en raison d'intrusions sporadiques d'eau douce en provenance du Rhône. À l'échelle annuelle, la BoM agit comme un puits de CO₂ atmosphérique. Ce résultat est cohérent avec les études précédemment menées en mer Méditerranée. Durant la période d'étude, les flux air-mer de CO₂ journaliers moyens variaient entre $-0,8 \text{ mmolC.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ et $2,2 \text{ mmolC.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ selon le site de prélèvement de CO₂ atmosphérique utilisé pour les estimations. Cette étude montre que la $p\text{CO}_2$ dans l'eau de surface est principalement régie par les changements de température, bien qu'elle soit partiellement contrebalancée par l'activité biologique. Par conséquent, la température est le principal facteur contributeur de la variabilité des échanges air-mer de CO₂. Les estimations quotidiennes moyennes de la production nette de l'écosystème (NEP), à partir des concentrations en C_T , montrent un écosystème dans lequel les processus autotrophes sont associés à un puits de CO₂. Malgré certaines valeurs de NEP négatives, les flux air-mer de CO₂ observés dans la BoM sont négatifs, ce qui suggère que les processus thermodynamiques sont les principaux moteurs de ces flux.

5.2.2 Article

Temporal variability of the carbonate system and air-sea CO₂ exchanges in a Mediterranean human-impacted coastal site

Cathy Wimart-Rousseau¹, Katixa Lajaunie-Salla¹, Pierre Marrec⁶, Thibaut Wagener¹, Patrick Raimbault¹, Véronique Lagadec¹, Michel Lafont¹, Nicole Garcia¹, Frédéric Diaz¹, Christel Pinazo¹, Christophe Yohia⁴, Fabrice Garcia¹, Irène Xueref-Remy², Pierre-Eric Blanc³, Alexandre Armengaud⁵ and Dominique Lefèvre¹

¹Aix Marseille Université, Université de Toulon, IRD, CNRS, MIO, UM110, 13288, Marseille, France

²Aix Marseille Université, Avignon Université, CNRS, IRD, Institut Méditerranéen de Biodiversité et d'Ecologie Marine et Continentale (IMBE), Marseille, France

³Observatoire de Haute Provence, OSU Pythéas, France

⁴Aix Marseille Université, Université de Toulon, CNRS, IRD, OSU Institut Pythéas, 13288, Marseille, France

⁵AtmoSud : Observatoire de la Qualité de l'air en Région Sud Provence Alpes Côte d'Azur, le Noilly Paradis, 146 Rue Paradis, 13294, Marseille, Cedex 06, France

⁶Graduate School of Oceanography, University of Rhode Island, Narragansett RI, USA

Abstract

The temporal evolution of the carbonate system and air-sea CO₂ fluxes are investigated for the first time in the Bay of Marseille (BoM – North Western Mediterranean Sea), a coastal system affected by anthropogenic forcing from the Marseille metropolis. This study presents a two-year time-series (between 2016 and 2018) of fortnightly measurements of A_T , C_T , pH and derived seawater carbonate parameters at the SOLEMIO station. On this land-ocean boundary area, no linear relationship between A_T and salinity in surface water is observed due to sporadic intrusions of freshwater coming from the Rhone River. On an annual scale, the BoM acts as a sink of atmospheric CO₂. This result is consistent with previous studies in the Mediterranean Sea. Mean daily air-sea CO₂ fluxes range between $-0.8 \text{ mmolC.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ and $-2.2 \text{ mmolC.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ during the study period, depending on the atmospheric CO₂ sampling site used for the estimates. This study shows that the $p\text{CO}_2$ in the surface water is predominantly driven by temperature changes, even if partially counterbalanced by biological activity. Therefore, temperature is the main contributor to the air-sea CO₂ exchange variability. Mean daily Net Ecosystem Production (NEP) estimates from C_T budget shows an ecosystem in which autotrophic processes are associated with a sink of CO₂. Despite some negative NEP values, the observed air-sea CO₂ fluxes in the BoM are negative, suggesting that thermodynamic processes are the predominant drivers for these fluxes.

1. Introduction

Since the beginning of the industrial era, human activities have resulted in an increase in carbon dioxide (CO₂) emissions into the atmosphere. The global annual average atmospheric CO₂ concentration of 405 ppm was reached in 2017 [Dlugokencky and Tans, 2019]. This increase in CO₂ is likely to be the main factor responsible for current climate change [IPCC, 2018]. The ocean plays a major role in mitigating climate change via the CO₂ exchanges at the air-sea interface and sequestration into deep water. Between 1994 and 2007, 2.6 ± 0.3 PgC. a⁻¹ of CO₂ was absorbed annually [Gruber et al., 2019], representing $31 \pm 4\%$ of the global anthropogenic CO₂ emissions. This absorption of CO₂ by seawater induces an increase in hydronium ion concentration (*i.e.* a decrease in the pH of seawater). As seawater becomes more acidic, it causes carbonate ions to be relatively less abundant, which has a significant impact on biological and physio-chemical processes [Doney et al., 2009]. This process is called "ocean acidification". Carbon budgets in near-shore areas such as seagrass beds [Huang et al., 2015; Kirkman and Reid, 1979] and coral reefs [Suzuki and Kawahata, 2003; Ware et al., 1992] are well documented, but coastal oceanic areas that cover about 7% of the oceanic domain [Wollast, 1998] are usually neglected when producing global carbon budgets. However, recent studies have highlighted that coastal seas act as a sink of CO₂ with a range of between 0.2 and 0.4 PgC.a⁻¹ [Borges et al., 2006], with a recent regionalised global CO₂ sink estimate of 0.19 ± 0.05 PgC.a⁻¹ [Laruelle et al., 2014], that is between 8% and 15% of the oceanic CO₂ sink. Although open-ocean CO₂ inventories and dynamics have been studied in detail over the last 30 years [Gruber et al., 2019; Takahashi et al., 2002], the importance of coastal oceanic areas has been underestimated [Bourgeois et al., 2016; Gattuso et al., 1998]. In contrast to open-ocean acidification trends ranging from -0.0004 [Astor et al., 2013] to -0.0026 pH units.a⁻¹ [Olafsson et al., 2010], rates of change in pH of coastal systems range from -0.023 to 0.023 pH units.a⁻¹ [Carstensen and Duarte, 2019]. Coastal areas are under the influence of multiple and diverse forcing variables due to their interactions with the land and human activities [Borges et al., 2006; Bourgeois et al., 2016].

The Mediterranean Sea (MedSea) more specifically is subjected to significant land-ocean interactions along its coastal areas. Because of its semi-enclosed nature and smaller inertia, due to the relatively short residence time of its water masses, it is highly reactive to external forcing variables in particular variations in water, energy and matter fluxes at the interfaces [Durrieu de Madron et al., 2011]. The role of the MedSea as a source or sink for atmospheric CO₂ in the global carbon cycle, especially in the context of warming MedSea waters, is unclear [Nykjaer, 2009; Vargas-Yáñez et al., 2008]. Several recent studies indicate a gradual change from a source to a sink over the last few decades [Louanchi et al., 2009; Taillandier et al., 2012]. However, *in situ* measurements of the carbonate seawater system are still scarce for the MedSea. In recent years, a few cruises

have given a clearer description of the carbonate system at the basin scale [Álvarez et al., 2014]. For the North Western (NW) part of the basin, time-series of carbonate chemistry exist in the Ligurian Sea at the DYFAMED and ANTARES sites (Fig.5.1 – *e.g.* Copin-Montégut and Bégovic [2002], Coppola et al. [2018a], Hood and Merlivat [2001], Lefevre [2010], Merlivat et al. [2018], and Touratier and Goyet [2009]), in the Bay of Villefranche-sur-Mer at the Point B station (Fig.5.1 - De Carlo et al. [2013] and Kapsenberg et al. [2017]) and in the Gulf of Trieste at the coastal C1 station [Ingrrosso et al., 2016].

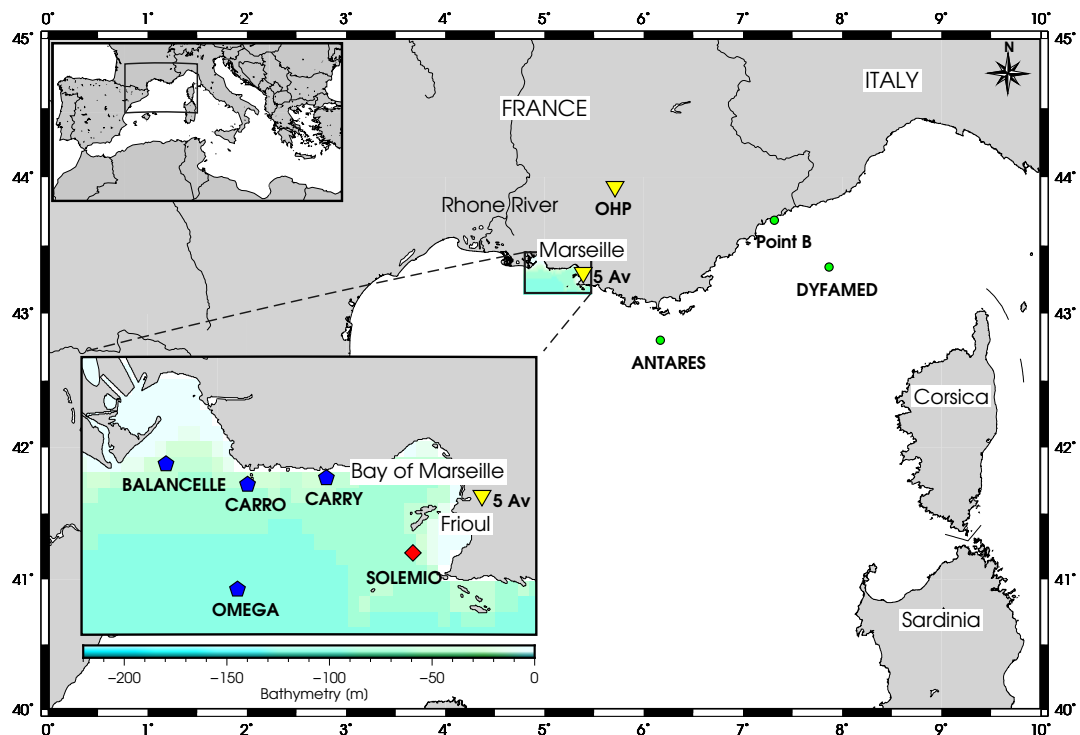


Figure 5.1 – The area of the North Western Mediterranean Sea showing the Southern coast of France, Corsica and Sardinia, the location of the DYFAMED ($43^{\circ}25'N - 7^{\circ}52'E$), Point B ($43^{\circ}41.10'N - 7^{\circ}18.94'E$) and the ANTARES ($42^{\circ}50'N - 6^{\circ}10'E$) study sites, the SOLEMIO station ($43^{\circ}14.30'N - 5^{\circ}17.30'E$) and the STPS network with its four buoys: the Balancelle buoy ($43^{\circ}20.443'N - 4^{\circ}55.464'E$), the Omega buoy ($43^{\circ}11.952'N - 5^{\circ}01.789'E$), the Carro buoy ($43^{\circ}18.716'N - 5^{\circ}09.641'E$) and the Carry buoy ($43^{\circ}19.146'N - 5^{\circ}09.641'E$). The OHP ($43^{\circ}55.9'N - 5^{\circ}42.8'E$) and 5 Av ($43^{\circ}18.4'N - 5^{\circ}23.7'E$) are the sites that measure atmospheric CO_2 . The bathymetry of the area is in meters.

The Bay of Marseille (BoM) is located in the NW MedSea on the Gulf of Lions continental shelf and is adjacent to the metropolis of Marseille, the second biggest city in France (Fig.5.1) with a population of over 1 million inhabitants. Due to this proximity, the BoM sporadically receives (especially during flood events) effluents from the sewage system and coastal rivers enriched in nutrients, organic matter and chemical products [Millet et al., 2018]. The bay also experiences strong winds [Petrenko, 2003] and large

seasonal temperature variations (<http://somalit.oas.u-bordeaux.fr/mysomalit-public/>). Northern Current intrusions [Petrenko, 2003] also contribute to a non-negligible influence on the shelf circulation.

Finally, in addition to these complex dynamics, under specific conditions, water masses in the BoM can be influenced by the extension to the East of the Rhone River plume [Fraysse et al., 2014; Gatti et al., 2006], even though the Rhone River estuary is 35 km West of the BoM and does not flow directly into the BoM. The Rhone River is the major input of freshwater into the Western MedSea with a mean annual discharge of 1700 m³.s⁻¹ which can reach more than 11 200 m³.s⁻¹ during centennial flooding [Pont et al., 2002].

In consequence, the ecosystem of the BoM is subject to large daily and seasonal variability in the physical and chemical forcing. These will directly affect biological processes such as photosynthesis, respiration or CaCO₃ precipitation and dissolution [Bensoussan and Gattuso, 2007]. Moreover, due to the nearby highly urbanised area, high atmospheric CO₂ concentrations (up to 540 ppm) with large daily variability have been observed and may directly affect seawater *p*CO₂.

The SOLEMIO station located in the BoM (Fig.5.1) is part of the French national network of coastal observation SOMLIT (Service d'Observation en Milieu LITtoral – <https://www.somalit.fr>). This network was implemented in 1994 for the monitoring of physical, chemical and biological parameters. Within this network, core parameters are collected in order to address the long-term evolution of coastal ecosystems. Measurements of carbonate chemistry parameters are not routinely measured within the framework of the SOMLIT network.

This paper presents a two-year time-series of carbonate chemistry data acquired between June 2016 and July 2018 in the BoM at SOLEMIO with the aim of deciphering the main physical and biological processes driving this carbonate system time-series. In light of the current knowledge concerning carbonate chemistry in the MedSea, the results will (1) study the seasonality of the carbonate system and highlight the impact events in the bay, (2) evaluate the CO₂ exchange between this coastal system and the atmosphere and (3) estimate, with numerous assumptions, the importance of biological processes on CO₂ exchanges in the BoM. The limitations highlighted in this study will support the discussion for recommending future studies in this dynamic coastal ecosystem.

2. Methods

2.1. Sampling strategy and oceanic data acquisition

Sampling and measurements were carried out fortnightly at the SOLEMIO station in the NW MedSea (43°14.10'N – 5°17.30'E, 55 m bottom depth; Fig.5.1) from the R.V. Antedon II from June 6th, 2016 to July 11th, 2018. Physical properties of the water column (temperature, conductivity, depth) were measured *in situ* with a SeaBird 9 or a SeaBird 19+ profiler. Sensors were calibrated at least every 2 years (last calibration in January 2017). Conductivity (SBE4 sensor, Seabird®) and temperature (SBE3 sensor, Seabird®) measurements were recorded with a precision of 0.0003 S.m⁻¹ and 0.001 °C, respectively. Calibration reports indicate a mean annual drift for the temperature and conductivity sensors of ± 0.001 °C and of ± 0.002 S.m⁻¹, respectively. Salinity is expressed using the Practical Salinity Scale. Data is reported as mean ± standard deviation.

Discrete water samples were collected at 3 depths (surface layer, intermediate layer and bottom layer), using 12 dm³ Niskin bottles attached to the rosette. Only discrete water samples collected at 2 depths (1 m and 55 m) were used.

2.2. Sample analysis

Samples for dissolved inorganic carbon (C_T) and total alkalinity (A_T) were collected into acid washed 500 cm³ borosilicate glass bottles and poisoned with 200 mm³ of a 36 g.dm⁻³ HgCl₂, as recommended by Dickson et al. [2007]. Samples were stored in the dark at 4 °C for 1–6 months before analysis. Measurements of C_T and A_T were performed simultaneously by potentiometric acid titration using a closed cell following the methods described by Edmond [1970] and Dickson and Goyet [1994]. Analyses were performed at the National facility for analysis of carbonate system parameters (SNAPO-CO₂, LOCEAN, Sorbonne University – CNRS, France) with a prototype developed at LOCEAN. Average accuracy of A_T and C_T analysis was 2.3 and 2.6 μmol.kg⁻¹, respectively, validated using Certified Reference Material (CRM) provided by A. Dickson's laboratory (Scripps Institution of Oceanography, San Diego).

The pH was measured spectrophotometrically at the MIO (Mediterranean Institute of Oceanography, Marseille – France). Unpurified m- cresol purple (McP) dye (Sigma®) at standard temperature (25 °C) was used and results are reported on the total hydrogen ion concentration scale (pH_T). Measurements were performed following the protocol described by Clayton and Byrne [1993] based on the dissociation of the pH-sensitive indicator dye in the water sample. Within the pH-range of seawater, the dye dissociates into a protonated and an unprotonated forms which have different absorbance spectra in the visible range. The ratio of absorbance between 578 and 434 nm was used to determine

seawater pH. The parameter pH_T was calculated following Dickson et al. [2007]. The reproducibility of the measurements based on replicates measurements was 0.001 (mean value = 8.047, n = 8).

Unfiltered samples were collected for nutrient analysis in 60 cm³ polyethylene flasks and immediately frozen. Nutrient concentrations were obtained following the protocol of Aminot and K erouel [2007]. Detection limits for nitrite (NO₂⁻), nitrate (NO₃⁻), and silicate (Si(OH)₄) were of 0.05 μmol.kg⁻¹ and 0.003–0.006 μmol.kg⁻¹ for phosphate (PO₄³⁻); the relative precision of these analyses ranged from 5% to 10% [Aminot and K erouel, 2007]. Analysis of nutrients follows the protocols and the quality assurance process set by the SOMLIT network (<http://somlit.epoc.u-bordeaux1.fr>).

Over these two-years of sampling, 140 samples distributed over the 3 depths of the water column (surface layer, intermediate layer and bottom layer) were obtained.

2.3. Ancillary data

Average weekly wind speeds at 10 m altitude above the water surface (U₁₀, in m.s⁻¹) and daily precipitation at the SOMLIT site were obtained from the WRF (Weather Research Forecast) model (gridded by 2 × 2 km). Total atmospheric pressure (P_T, in atm) was obtained from the M eteo France station (WMS07650) at the Marseille-Marignane Airport (43°26.4'N – 5°13.8'E). Atmospheric CO₂ data (mole fraction of CO₂ in dry air in ppm, [CO₂]^{Atm}) from the OHP site (43°55.9'N – 5°42.8'E; Observatoire de Haute Provence, S^T Michel l'Observatoire – France) and 5 Av site (43°18.4'N – 5°23.7'E; Cinq Avenues, Marseille – France; Fig.5.1) were retrieved from the ICOS National Network, France (http://www.obs-hp.fr/ICOS/Plaquette-ICOS-201407_lite.pdf) and the AtmoSud Regional Atmospheric Survey Network, France (<https://www.atmosud.org>), respectively. The conversion of [CO₂]^{Atm} (mole fraction of CO₂ in ppm) into pCO₂ (partial pressure of CO₂) was done according to Eq.5.1:

$$pCO_2^{Atm} = [P_T - (H/100) \times P_{H_2O}] \times [CO_2^{Atm}] \quad (5.1)$$

where pCO₂^{Atm} is the atmospheric partial pressure of CO₂ (in μatm), P_T is the total atmospheric pressure (in atm), H is the relative humidity (here 100%) and P_{H₂O} is the vapour pressure of water at ambient temperature (in atm). P_{H₂O} was determined from surface seawater temperature [Dean and Lange, 1999]. The estimated total error of the atmospheric pCO₂ calculated is 2 μatm.

A network composed of 4 STPS probes (Salinity, Temperature and Pressure Sensors, NKE®) was installed onto sub-surface buoys (the Balancelle, Carro, Carry and Omega buoys) along the coast between the mouth of the Rhone River and the BoM. This network follows and identifies discharges from the Rhone River by measuring hourly temperature and salinity data. The SOLEMIO site (Fig.5.1) completes this network inside the BoM.

2.4. Derived data

Mixed layer depth

In this study, the mixed layer depth (MLD) is defined as the depth where the temperature is 0.5 °C lower than the sea surface (1 m) temperature [Monterey and Levitus, 1997]. Vertical profiles of temperature in the water column from the CTD were used to estimate the MLD.

Carbonate system parameters

Derived seawater carbonate system parameters (seawater partial pressure of CO₂ ($p\text{CO}_2^{SW}$) and saturation states for calcite and aragonite) were estimated from A_T and C_T values. Calculations were made with the software program CO2SYS (version 2.1) [Pierrot et al., 2006], considering silicate and phosphate concentrations. As recommended by Álvarez et al. [2014] for the MedSea, the carbonic acid dissociation constants K_1 and K_2 from Mehrbach et al. [1973] as refitted by Dickson and Millero [1987] and the dissociation constant for HSO_4^- from Dickson [1990] were used.

Although the pH- C_T couple gives more accurate estimations for seawater $p\text{CO}_2$ [Millero, 1995], A_T and C_T values were used. This choice was justified as measured pH values can be subject to inaccuracy (see Figure 1 of the Supplementary Material) due to the use of unpurified McP [Yao et al., 2007] whereas the accuracy of A_T and C_T measurements is controlled through the use of CRM. Thus, the estimated total error of the calculated $p\text{CO}_2^{SW}$ is 5.8 μatm [Millero, 1995]. All the derived carbonate parameters are presented at *in situ* temperature.

Deconvolution of thermal and non-thermal processes on $p\text{CO}_2^{SW}$

Effects of non-thermal ($p\text{CO}_2^N$) and thermal ($p\text{CO}_2^{TD}$) processes on $p\text{CO}_2^{SW}$ variations have been calculated thereafter using following equations 5.2 and 5.3 [Takahashi et al., 1993, 2002]:

$$p\text{CO}_2^N = p\text{CO}_2^{obs} \times e^{(0.0423(T^{mean}-T^{obs}))} \quad (5.2)$$

$$p\text{CO}_2^{TD} = p\text{CO}_2^{mean} \times e^{(0.0423(T^{obs}-T^{mean}))} \quad (5.3)$$

where $p\text{CO}_2^{obs}$ is the $p\text{CO}_2^{SW}$ calculated during the study period in surface (in μatm), $p\text{CO}_2^{mean}$ is the mean $p\text{CO}_2^{SW}$ over the studied period in surface (402 μatm), T^{mean} is the average temperature (in °C, here $T^{mean} = 16.90$ °C) and T^{obs} is the *in situ* temperature (in °C). $p\text{CO}_2^N$ represents a temperature-normalised $p\text{CO}_2^{SW}$, and $p\text{CO}_2^{TD}$ represents the changes in $p\text{CO}_2^{SW}$ induced by temperature fluctuations under isochemical conditions.

CO₂ fluxes between ocean and atmosphere

The air-sea CO₂ exchanges were calculated according to the equation described in [Weiss, 1974] and Wanninkhof [2014]. The flux of CO₂, expressed in this paper in mmolC.m⁻².d⁻¹, can be determined according to Eq.5.4

$$FCO_2 = k \times \alpha \times (pCO_2^{SW} - pCO_2^{ATM}) \quad (5.4)$$

where k is the gas transfer velocity for CO₂ (in cm.h⁻¹), α is the solubility coefficient of CO₂ (in mol.L⁻¹.atm⁻¹) calculated as a function of temperature and salinity Weiss [1974] and pCO_2^{SW} and pCO_2^{ATM} are the seawater and atmospheric partial pressure of CO₂ respectively (in μ atm). By convention, a negative sign indicates a flux from the atmosphere to the ocean [Wanninkhof et al., 2013].

The relationship 5.5 of Wanninkhof [2014] is used to compute the gas transfer velocities:

$$k = 0.25 \times U_{10}^2 \times (Sc/660)^{-1/2} \quad (5.5)$$

where U_{10} is the wind speed (in m.s⁻¹) and Sc is the Schmidt number (dimensionless)², calculated according to the equation in Wanninkhof [2014].

The air-sea CO₂ fluxes were estimated at the same time as the pCO_2^{SW} estimation. Because no atmospheric pCO_2 measurement is available at the SOLEMIO point, the mean pCO_2^{ATM} value (see section "Ancillary data") for the week preceding the measurement of pCO_2^{SW} was used, this value being an estimate of the regional average pCO_2^{ATM} value for the sampling day. Due to the buffering effect, the weekly average wind speed estimate at the SOLEMIO was used in air-sea fluxes calculations.

Biological flux calculations

Net Ecosystem Calcification (NEC) of the system was calculated according to Eq.5.6 (derived from Bensoussan and Gattuso [2007]):

$$NEC = -0.5 \times \Delta A_T \times d \times \rho / \Delta t \quad (5.6)$$

where ΔA_T is the change in total alkalinity between sampling intervals (in mmol.kg⁻¹), d is the mixed layer depth (MLD, in meters), ρ is the *in situ* seawater density (in kg.m⁻³) and Δt is the time interval between sample intervals (in days). NEC is in mmolC.m⁻².d⁻¹.³

Net Ecosystem Production (NEP) was calculated according to Eq.5.7 (derived from Borges et al. [2008]) using changes in C_T from two consecutive sampling and correcting for additional changes associated with NEC and air-sea CO₂ gas exchanges (FCO_2) as:

2. The Schmidt number represents the ratio of kinematic viscosity and mass diffusivity, and is used to characterise fluid flows in which there are simultaneous momentum and mass diffusion convection processes.

3. La convention de signe utilisée pour la NEC dans ces travaux diffère de celle fournie en chapitre 2.

$$NEP = -[\Delta C_T \times d \times \rho / \Delta t - NEC + FCO_2] \quad (5.7)$$

where ΔC_T is the change in C_T (in mmol.kg⁻¹) over the time period Δt (in days), d is the mixed layer depth (MLD, in meters), ρ is the *in situ* seawater density (in kg.m⁻³), NEC is in mmolC.m⁻².d⁻¹ and FCO_2 is the average air-sea flux of CO₂ between two consecutive samplings (in mmolC.m⁻².d⁻¹). NEP is in mmolC.m⁻².d⁻¹. To remove the impact of salinity variations (evaporation/precipitation) on A_T , salinity-normalised changes in A_T (and C_T) were calculated by dividing by *in situ* salinity and multiplying by 38. The remaining ΔA_T is assumed to be from calcification/dissolution. Nonetheless, because no significant relationship exists between C_T and the sea surface salinity at the SOLEMIO site, C_T has not been normalised to salinity for NEP calculations. Low Salinity Events (see section "Influence of low salinity events on A_T /salinity relationships") have been removed from these calculations.

Statistic test

Linear relationships have been tested using the Pearson coefficient for parametric test [Sokal and Rohlf, 1969] with a significance level of 95%.

3. Results

3.1. Hydrography

The hydrographic conditions encountered at the SOLEMIO site are described in Figure 5.2 with the time-series of temperature, salinity and MLD over the studied period (Fig.5.2A-C) and the monthly mean values for temperature and salinity at the surface and bottom (Fig.5.2D-G).

Over the two-years, the mean temperature was 16.90 °C at the surface and 14.65 °C at the bottom, with a maximum (23.42 °C) and minimum (12.94 °C) occurring both in surface waters in August 2017 and February 2018, respectively. Marked seasonal cycles were present for both depths (Fig.5.2A, D and F) with an increase in temperature from May to October and a decrease from November to April. Based on the temperature data recorded at the SOLEMIO site from January 1997 to October 2019 (<http://somlit.oas.u-bordeaux.fr/mysomlit-public/>), the hydrological situation for the period used in this manuscript shows that summers and winters were warmer than the reference situation in 1997, with an increase over the two-years. No extreme climatic event has been reported over the studied period. Based on monthly means (Fig.5.2E and G), the annual range in salinity at the SOLEMIO site was higher at the surface (from 36.82 to 38.36) than at the bottom (from 38.06 to 38.33). Over the two-year period, lower mean values of salinity are observed in the surface (38.07) than at the bottom (38.22) (Table 5.1). In this study,

"Low Salinity Events" (LSE) will represent the sampling day where the recorded values of salinities were lower than 37.80 at the surface. LSE were recorded seven times at the SOLEMIO station over the studied period, mostly in spring and summer (Fig.5.2B).

Based on MLD estimates, two hydrological "seasons" can be defined in the BoM: a well-mixed water column in winter ("winter" deep MLD between November and March included) and a summer thermal stratification period ("summer" shallow MLD between April and October included) with average MLD values of 41 ± 13 m in "winter" deep MLD conditions and of 20 ± 17 m in "summer" shallow MLD (Fig.5.2C).

0.2cm

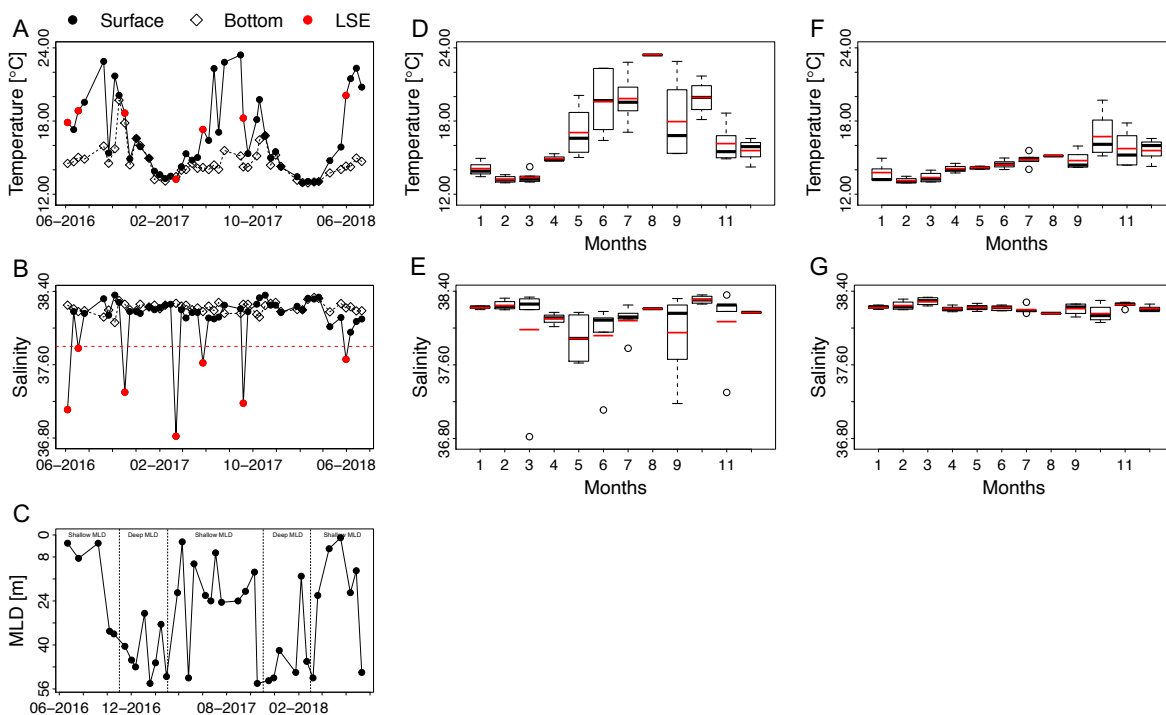


Figure 5.2 – Time-series observations for temperature (A), salinity (B) and Mixed Layer Depth (MLD - C) and box plots of pooled monthly temperature and salinity at the SOLEMIO site at 1 m (black circles and solid line; Fig.5.2D and E) and at the bottom (55 m – white diamonds and dotted line; Fig.5.2F and G) from June 2016 to July 2018. In figures (A) and (B), red points represent Low Salinity Events (LSE), and the red dotted line represents a salinity equal to 37.8. In box plots are shown the median (black line), the mean (red line), the first (Q1), and third quartiles (Q3) and data outliers (dotted lines). *Outliers that differ significantly from the rest of the dataset have been plotted as empty dots beyond the whiskers on the box plot.*

3.2. Nutrients

The variations in inorganic nutrient concentrations over the studied period are described in Figure 2 of the Supplementary Material with a time-series for NO₃⁻, NO₂⁻, PO₄³⁻ and

$\text{Si}(\text{OH})_4$, NO_3^- , NO_2^- and PO_4^{3-} concentrations displayed smooth seasonal patterns, with a decrease during spring (March–April) reaching a minimum value, under the detection limit, in late spring or summer and an increase in autumn reaching a maximum value in winter (January–February). At the surface, concentrations ranged from non-detectable to $5.48 \mu\text{mol.L}^{-1}$ for nitrate, from non-detectable to $0.64 \mu\text{mol.L}^{-1}$ for nitrite and from non-detectable to $0.21 \mu\text{mol.L}^{-1}$ for phosphate. Orthosilicic acid concentrations were never completely depleted in the water column. NO_3^- , NO_2^- and PO_4^{3-} concentrations were low at both depths throughout the studied period with lower concentrations at the surface than at the bottom (Table 5.1).

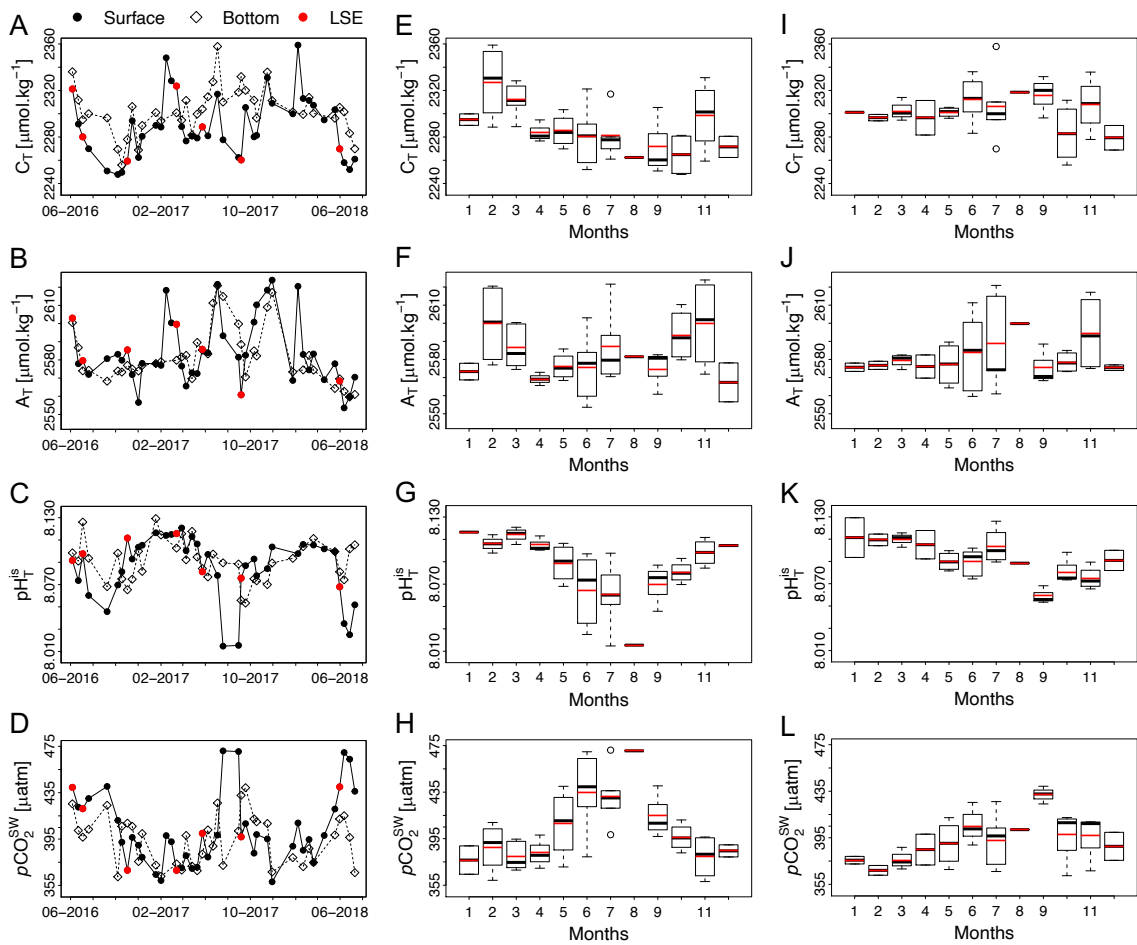


Figure 5.3 – Time-series observations for seawater carbonate parameters (A, B, C, D) and box plots of pooled monthly seawater carbonate parameters at the SOLEMIO site at 1 m (black circles and solid line; Fig.5.3E-H) and at the bottom (55 m – white diamonds and dotted line; Fig.5.3I-L) from June 2016 to July 2018. In figures (A, B, C, D), red points represent Low Salinity Events (LSE). In box plots are shown the median (black line), the mean (red line), the first (Q1), and third quartiles (Q3) and data outliers (dotted lines). *Outliers that differ significantly from the rest of the dataset have been plotted as empty dots beyond the whiskers on the box plot.*

3.3. Carbonate system parameters

The variations in the carbonate system parameters are described in Figure 5.3 with the time-series of C_T , A_T , pH_T^{is} and pCO_2^{SW} over the studied period (Fig.5.3A, B, C and D) and the monthly mean values at surface (Fig.5.3E-H) and bottom (Fig.5.3I-L).

Table 5.1 – Time-series analyses on seawater carbonate chemistry at the SOLEMIO site for temperature (Temp.), salinity, pH_T measured *in situ* (pH_T^{is}), total alkalinity (A_T), dissolved inorganic carbon (C_T), partial pressure of CO₂ (pCO_2), nitrate (NO_3^-), nitrite (NO_2^-), phosphate (PO_4^{3-}), orthosilicic acid (SiOH_4), calcite (Ω_C) and aragonite (Ω_A) saturation states, from June 2016 to July 2018, at 1 m and at the bottom (55 m). SD stands for standard deviation. DL stands for Detection Limit.

	SURFACE		BOTTOM	
	Mean ± SD	Min. - Max.	Mean ± SD	Min. - Max.
Temp. [°C]	16.90 ± 3.16	12.94-23.42	14.65 ± 1.33	12.93-19.71
Salinity	38.07 ± 0.34	36.82-38.36	38.22 ± 0.06	38.06-38.33
pH_T^{is}	8.086 ± 0.028	8.015-8.121	8.091 ± 0.018	8.053-8.129
A_T [$\mu\text{mol.kg}^{-1}$]	2584 ± 18	2554-2624	2582 ± 15	2560-2621
C_T [$\mu\text{mol.kg}^{-1}$]	2289 ± 27	2248-2359	2303 ± 20	2256-2358
pCO_2 [μatm]	402 ± 31	358-471	394 ± 21	362-439
NO_3^- [$\mu\text{mol.L}^{-1}$]	0.78 ± 1.07	<DL-5.48	1.16 ± 0.94	0.03-3.5
NO_2^- [$\mu\text{mol.L}^{-1}$]	0.09 ± 0.12	<DL-0.64	0.14 ± 0.11	0.01-0.42
PO_4^{3-} [$\mu\text{mol.L}^{-1}$]	0.05 ± 0.04	<DL-0.21	0.05 ± 0.04	<DL-0.14
SiOH_4 [$\mu\text{mol.L}^{-1}$]	1.63 ± 0.65	0.41-4.50	1.86 ± 0.59	0.43-3.46
Ω_C	4.99 ± 0.33	4.44-5.64	4.67 ± 0.23	4.23-5.29
Ω_A	3.23 ± 0.24	2.85-3.70	3.01 ± 0.16	2.72-3.45

At the surface, mean values of C_T were 2289 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$ with maximum C_T values in winter (2359 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$, February 2018) and minimum values in the late summer (2248

$\mu\text{mol.kg}^{-1}$, October 2016). The mean C_T concentration observed at the bottom ($C_T = 2303 \mu\text{mol.kg}^{-1}$) was higher than at the surface with no clear seasonal trend. Higher monthly variability of C_T is observed during autumn and winter than during spring and summer (Fig.5.3E and I).

Mean value of A_T was similar at the bottom ($A_T = 2582 \mu\text{mol.kg}^{-1}$) to that at the surface ($A_T = 2584 \mu\text{mol.kg}^{-1}$). A_T ranged from $2554 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ (June 2018) to $2624 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ (November 2017) and did not show, at either depth, clear seasonal trends (Fig.5.3B, F and J). A_T presents a broad variability (Fig.5.3F and J) within summer and autumn months.

A surface pH_T^{is} average value of 8.086 is observed with the lowest value in summer (8.015, July 2017) and highest value in late winter (8.121, March 2017). Surface pH_T^{is} values present a higher variability in summer than in winter (Fig.5.3G).

$p\text{CO}_2^{SW}$ ranged from $471 \mu\text{atm}$ (July 2017) to $358 \mu\text{atm}$ (November 2017) with a surface mean value of $402 \mu\text{atm}$ (Table 5.1, Fig.5.3D). Large monthly variability of $p\text{CO}_2^{SW}$ is observed in summer at the surface (Fig.5.3H). The highest $p\text{CO}_2^{SW}$ values were observed in the summer months of 2017 and 2018 compared to the increase observed in 2016. Monthly means distributions of $p\text{CO}_2^{SW}$ in the surface displayed a clear seasonal trend with values starting to increase in late spring, reaching maximum values in summer and then a decreasing trend from September onward.

Calcite and aragonite saturation states reveal that BoM waters were oversaturated ($\Omega > 1$) with both minerals throughout the entire water column (Table 5.1). Mean saturation state for calcite was 4.99 at the surface, and 4.67 at the bottom. For aragonite, the mean saturation state was 3.23 at the surface, 3.01 at the bottom. These saturation state estimates are considered as a general description of the carbonate system in the bay but will no longer be discussed in this study.

3.4. Air-sea CO₂ fluxes

As no $p\text{CO}_2^{ATM}$ was directly recorded over the BoM, two $p\text{CO}_2^{ATM}$ "end member" datasets are considered in order to estimate a realistic range of air-sea fluxes: the urbanised 5 Av site (Fig.5.1), representing the higher mean $p\text{CO}_2^{ATM}$ value in the city of Marseille with the weekly mean values ranging between 399.9 and $454.3 \mu\text{atm}$, and the OHP site (Fig.5.1), representing the regional background $p\text{CO}_2^{ATM}$ with values ranging between 390.4 and $416.5 \mu\text{atm}$.

The estimated mean daily air-sea CO₂ values are $-0.7 \text{ mmolC.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ (corresponding to $-255 \text{ mmolC.m}^{-2}.\text{a}^{-1}$) and $-2.2 \text{ mmolC.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ (corresponding to $-803 \text{ mmolC.m}^{-2}.\text{a}^{-1}$), with $p\text{CO}_2^{ATM}$ recorded at the OHP site and the 5 Av site, respectively. Figure 5.4 shows positive flux values in summer and spring for both atmospheric $p\text{CO}_2$ datasets used, and negative values in winter and autumn.

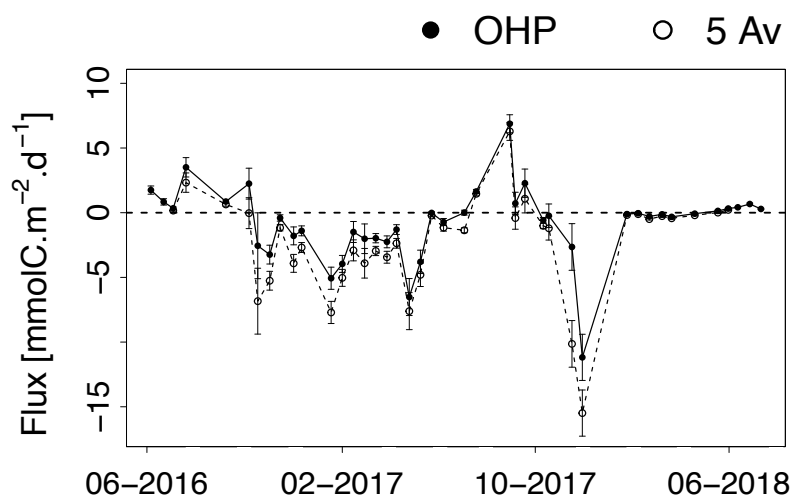


Figure 5.4 – Time-series observations of the air-sea CO_2 flux (Flux in $\text{mmolC.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$) with atmospheric $p\text{CO}_2$ measured at the OHP site (full circle) and at the 5 Av site (empty circle) and with $p\text{CO}_2^{\text{SW}}$ measured at the SOLEMIO site from June 2016 to July 2018. Error bars indicate errors of the associated variables of the formula used. By convention, a negative flux indicates fluxes directed from the atmosphere to the ocean, and a positive flux indicates fluxes directed from the ocean to the atmosphere.

4. Discussion

4.1. Comparison with existing carbonate data in the Mediterranean

In the Ligurian Sea, a time-series of carbonate chemistry from the observation network MOOSE exists at the DYFAMED and ANTARES sites. Moreover, in the Bay of Villefranche-sur-Mer (Point B), a time-series of carbonate chemistry is recorded within the framework of the SOMLIT observational network (Fig.5.1).

When compared to Point B station data (Table 5.2), mean values for A_T and C_T in the BoM are higher by *ca.* $30 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ and $50 \mu\text{mol.kg}^{-1}$, respectively. Even when normalised to salinity, this discrepancy remains. The seasonal trend observed for C_T is comparable to the seasonal trend at Point B, whereas the seasonal variation for A_T in the surface waters at this site was not observed in the BoM. The higher variability observed mostly during the summer in the BoM has also been observed by Kapsenberg et al. [2017] at the Point B site and is related to temperature variability.

For the two Ligurian open ocean time-series, the same differences with the BoM are observed. A_T and C_T values were lower by *ca.* $20 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ and $30 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ for ANTARES, and by *ca.* $15 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ and $20 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ for DYFAMED. Here again, when normalised to salinity, higher A_T and C_T are still observed in the BoM. The Rhone

River waters have higher A_T concentrations which could impact the A_T values of the BoM. The LSE could be associated to the inflow of Rhone River water in the BoM (see section "Influence of low salinity events on A_T -salinity relationships"). However, when excluding LSE values from the BoM dataset, the observed differences with the three other Mediterranean time-series remains (see Table 2 in the Supplementary Material). It has to be mentioned that the BoM time-series corresponds to a more recent period than the other time-series. However, if an open ocean increase of $1 \mu\text{mol.kg}^{-1}.\text{a}^{-1}$ in C_T in response to the atmospheric increase in CO₂ is assumed [Merlivat et al., 2018], the differences in C_T cannot be explained due to time lag in sampling. In this coastal area, it is worth noting that terrestrial discharges coming from the Rhone River and wastewater treatments can lead to an increase of A_T as allochthonous matter (see Figure 2 in the Supplementary Material) can be associated with non-carbonate alkalinity [Hunt et al., 2011; Soetaert et al., 2007]. Moreover, because A_T and C_T measurements were performed simultaneously in a closed cell, the increase in A_T could lead to repercussion on C_T determination [Dickson et al., 2007]. Both consequences of the presence of allochthonous material could affect the derived carbonate parameters. This effect, certainly marginal, cannot be quantified with the present dataset.

Table 5.2 – A_T and C_T mean values in the Ligurian Sea (Point B, DYFAMED and ANTARES) and in the Bay of Marseille (SOLEMIO). Salinity-normalised changes in A_T (nA_T) and C_T (nC_T) were calculated by dividing by *in situ* salinity and multiplying by 38. SD stands for standard deviation.

	Depth	SOMLIT (2016-2018)	Point B (2007-2016)	DYFAMED (1998-2016)	ANTARES (2010-2017)
A_T [$\mu\text{mol.kg}^{-1}$]	Surface	2584 ± 18	2555 ± 13	2568 ± 13 (0-50m)	2563 ± 22 (0-50m)
	Bottom	2582 ± 15	2553 ± 12		
C_T [$\mu\text{mol.kg}^{-1}$]	Surface	2289 ± 27	2242 ± 19	2272 ± 30 (0-50m)	2262 ± 34 (0-50m)
	Bottom	2303 ± 20	2249 ± 17		
nA_T [$\mu\text{mol.kg}^{-1}$]	Surface	2580 ± 30	2559 ± 17	2548 ± 8 (0-50m)	2550 ± 18 (0-50m)
	Bottom	2567 ± 16	2551 ± 9		
nC_T [$\mu\text{mol.kg}^{-1}$]	Surface	2286 ± 35	2249 ± 26	2254 ± 27 (0-50m)	2251 ± 30 (0-50m)
	Bottom	2289 ± 19	2248 ± 17		
Reference	/	/	Kapsenberg et al. [2017]	Coppola et al. [2018a]	Lefevre [2010]

The seasonal and monthly variability of the $\text{pH}_T^{i_s}$ observed in the BoM shows a similar dynamic to that of the Bay of Villefranche [Kapsenberg et al., 2017]. For both sites, this

dynamic is mostly driven by the temperature variations. For $p\text{CO}_2^{SW}$, a seasonal trend with higher values during the summer period and lower values during the winter period occurs in the BoM highlighting the close relationship between $p\text{CO}_2^{SW}$ and seawater temperature. This pattern has already been reported for the coastal Point B site [Kapsenberg et al., 2017] but also the open ocean DYFAMED site, where temperature changes can induce strong seasonal variation in $p\text{CO}_2^{SW}$ values, varying between 300 and 500 μatm [Copin-Montégut et al., 2004; Hood and Merlivat, 2001; Merlivat et al., 2018].

For the air-sea CO_2 fluxes, there are a few studies indicating that the NW MedSea is a CO_2 sink. In the Villefranche Bay, De Carlo et al. [2013] measured average annual fluxes (using the Ho et al. [2006] formula for gas transfer velocity) of $-191 \text{ mmolC.m}^{-2}.\text{a}^{-1}$. In the Ligurian Sea, at the DYFAMED site, the average annual flux (using the Wanninkhof and McGillis [1999] formula for gas transfer velocity) was estimated to be $-319 \text{ mmolC.m}^{-2}.\text{a}^{-1}$ from February 1998 to January 1999, and $-682 \text{ mmolC.m}^{-2}.\text{a}^{-1}$ from February 1999 to January 2000 [Copin-Montégut et al., 2004]. In the Gulf of Trieste, Ingrosso et al. [2016] reported mean annual fluxes of $-781 \pm 931 \text{ mmolC.m}^{-2}.\text{a}^{-1}$ and of $-1194 \pm 2117 \text{ mmolC.m}^{-2}.\text{a}^{-1}$ in 2012 and 2013, respectively. The average flux calculated at the SOLEMIO station, with $p\text{CO}_2^{ATM}$ recorded at the OHP site, lies between the annual fluxes recorded at these three sites. With $p\text{CO}_2^{ATM}$ recorded at the 5 Av site, air-sea CO_2 fluxes are higher than those previously obtained in the Ligurian Sea and closer to those estimated in the Adriatic Sea. It is worth mentioning that for both studies used in this comparison (DYFAMED and Villefranche Bay), $p\text{CO}_2^{ATM}$ values from Lampedusa Island are used and that at high wind speeds ($>10 \text{ m.s}^{-1}$) (Table 5.3), large differences between gas transfer velocity formulations appear [Ho et al., 2006].

4.2. Influence of low salinity events on A_T /salinity relationships

A_T is considered as a conservative quantity with respect to water mixing [Wolf-Gladrow et al., 2007]. When biological activity is excluded, the variations of A_T should be directly related to salinity changes when dilution or evaporation occurs in the ocean. In consequence, A_T concentrations are generally related to salinity through a linear relationship [Copin-Montégut, 1993].

Based on A_T values collected over a large part of the MedSea, Schneider et al. [2007] have demonstrated that freshwater inputs from rivers affect the A_T -S relationship in the MedSea due to high A_T values of riverine inputs. This is the case for the Rhone River waters which give high alkalinity values of *ca.* $2885 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ (GEMSWATER data in Schneider et al. [2007]). Indeed, for sub-tropical oceans, the salinity contribution to the surface A_T variability has been estimated to be greater than 80% [Millero et al., 1998].

Table 5.3 – Distributions of salinity measured at the SOLEMIO site, the Rhone River discharge water (m³.h⁻¹), the precipitation rate (mm), the wind direction (°) and speed (m.s⁻¹) and maximum and minimum salinity values measured by the four buoys of the STPS network (see Fig.5.1) for the seven observed LSE.

	June 6 th , 2016	July 4 th , 2016	November 2 nd , 2016	March 15 th , 2017	May 24 th , 2017	September 6 th , 2017	May 31 th , 2018
Salinity measured	37.11	37.78	37.30	36.82	37.62	37.18	37.66
RR flow [m ³ .h ⁻¹]	2650	1400	850	2020	1200	630	2300
Precipitation [mm]	2.16×10 ⁻³	2.89×10 ⁻⁸	1.39×10 ⁻²	6.27×10 ¹	1.50×10 ²	7.57×10 ⁻⁴	NA
Wind direction [°]	174	282	NA	203	322	NA	289
Wind speed [m.s ⁻¹]	3.46	1.84	5.66	1.99	1.84	11.19	2.44
STPS Balancelle buoy	12.49-32.36	21.86-37.63	22.33-37.08	11.83-35.04	16.98-34.61	35.19-37.19	14.72-36.99
[Smin-Smax]							
STPS Omega buoy	19.54-30.29	31.42-34.20	NA-NA	25.79-35.38	33.65-37.30	34.08-37.35	NA-NA
[Smin-Smax]							
STPS Carro buoy	24.90-36.84	30.77-37.51	35.87-37.99	23.08-36.65	28.82-35.29	30.97-36.15	37.37-37.86
[Smin-Smax]							
STPS Carry buoy	29.38-37.49	31.72-34.28	33.36-38.29	32.79-37.93	35.45-37.79	33.16-35.97	37.24-37.70
[Smin-Smax]							

In the MedSea, several linear relationships between A_T and salinity in the surface waters have been proposed for different sub-basins [*e.g.* Copin-Montégut and Bégovic, 2002; Hassoun et al., 2015a; Ingrosso et al., 2016; Rivaro et al., 2010; Schneider et al., 2007]. However, in the BoM, over the two-year time-series considered, no significant linear relationship between surface A_T and surface salinity has been observed (Fig.5.5)

($r = 0.048$, $n = 45$, $p\text{-value} = 0.762$).

The hourly surface salinity data collected from the STPS buoy network (extracted four days before, and two days after the sampling day at SOLEMIO - see methods) indicates that the seven observed LSE reported in section "Hydrography" are associated to the occurrence of a Rhone River plume Eastward along the coast.

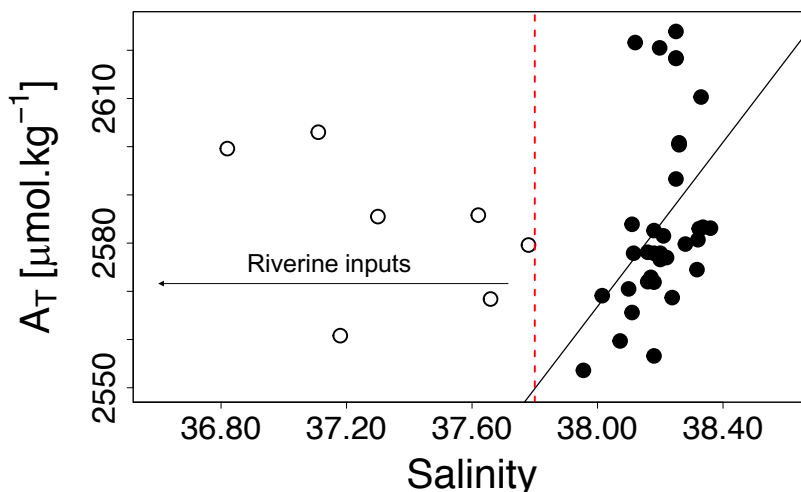


Figure 5.5 – A_T vs. Salinity relationship at the SOLEMIO site (1 m). Red dotted line corresponds to a salinity value equal to 37.8. Empty circles represent A_T values measured at salinity under 37.8 (Low Salinity Events) and objectively excluded from the regression.

Moreover, the offshore wind conditions (NW/N) during the prevailing period (Table 5.3) confirms a possible eastward extension of the Rhone plume before and during LSE observed in BoM, as demonstrated by Gangloff et al. [2017]. Also, low rainfall rates have been recorded the preceding week of the LSE. This observation sustains the scenario that these LSE are due to intrusions of freshwater coming from the Rhone River in the surface of the BoM.

When these intrusions of Rhone River water occur, the sea surface salinity is lowered (down to 36.82), but due to the elevated alkalinity values of the Rhone River, they do not induce a decrease in the A_T values (Fig.5.5). In consequence, the intrusion of Rhone River water during LSE can explain the deviation from the A_T -S linear relationship. Indeed, when the seven LSE values are not considered, a significant linear relationship is observed between A_T and S ($r = 0.413$, $n = 38$, $p\text{-value} = 0.014$).

4.3. Driving forces of the air-sea CO_2 exchanges in the BoM

Over an annual cycle, the BoM acts alternatively as a source or a sink of CO_2 due to seasonal variability in the air-sea fluxes (mostly driven by the $p\text{CO}_2^{SW}$). Nevertheless, as

observed in other parts of the NW MedSea, on an annual scale, the BoM is a potential atmospheric CO₂ sink.

In addition to the gas solubility, air-sea CO₂ fluxes are controlled by the piston velocity and the $p\text{CO}_2$ difference between seawater and atmosphere (see equation 5.4). The contribution of these different terms to air-sea CO₂ flux variability in the BoM can be deciphered from the variability of these different contributions.

Changes of CO₂ partial pressure in the ocean ($p\text{CO}_2^{SW}$) are due to combined effects of biological and physical processes. Following the approach proposed by Takahashi et al. [1993, 2002], the respective contributions of thermal and non-thermal processes on $p\text{CO}_2^{SW}$ have been estimated (see section 5.2.2). Figure 5.6A reveals consistent seasonal trends between $p\text{CO}_2^{SW}$ and $p\text{CO}_2$ induced by temperature changes ($p\text{CO}_2^{TD}$). Contributions of thermal ($p\text{CO}_2^{TD}$) and non-thermal processes ($p\text{CO}_2^N$) on $p\text{CO}_2^{SW}$ are presented in Figure 5.6B. The main variation of $p\text{CO}_2^{SW}$ occurs because of changes in surface seawater temperature, with a contribution of the thermal parameter ($p\text{CO}_2^{TD}$) to the changes in $p\text{CO}_2^{SW}$ varying from +113 μatm (generated by warming) to -75 μatm (due to cooling) (Fig.5.6B), for an overall range of 188 μatm .

Variations in $p\text{CO}_2^{SW}$ induced by non-thermal processes ($p\text{CO}_2^N$) showed a regular pattern, with a seasonal maximum in winter to a minimum in summer (Figs.5.6A and 5.4). The $p\text{CO}_2^N$ variability is mainly due to biological activity, but it also includes changes due to advection, vertical diffusion and air-sea gas exchanges [De Carlo et al., 2013]. The $p\text{CO}_2^N$ varies at the surface from +69 μatm in winter to -82 μatm in late summer (Fig. 6B). In the BoM, freshwater intrusions have a crucial influence on efflorescence events which are punctual and brief [Diaz et al., 2008; Fraysse et al., 2014]. The biological component being poorly represented by bi-monthly sampling of Chl *a* (Figure 2 in Supplementary Material), $p\text{CO}_2^N$ could not be completely related to this parameter. Variations of $p\text{CO}_2^N$ are partially synchronous with those of C_T (Figs.5.3A and 5.6A), mostly in winter. There is a more pronounced synchronous link between nutrients (and in particular the nitrite concentrations) and $p\text{CO}_2^N$. The high concentrations of nitrite in winter could be an indirect evidence of increased organic matter remineralisation by heterotrophic activity. Indeed, the activity of heterotroph remineralisation releases high contents of ammonium into the seawater [Kirchman, 2000]. This accumulated ammonium might then have been oxidised into nitrite through bacterial nitrification which is, furthermore, favoured in the low light conditions found in winter [Ward, 1985]. Thus, the observed nitrite accumulation would result from nitrifying oxidation of ammonium [Meeder et al., 2012; Zakem et al., 2018] and could indirectly sign a strengthened remineralisation of organic matter, especially in winter. The oxidation of organic matter by aerobic respiration producing well higher contents of CO₂ than that consumed by nitrifying bacteria [Zakem et al., 2018], it is then possible to observe increased quantities of NO₂⁻ concomitantly to increased concentrations of C_T and $p\text{CO}_2^N$.

The increase in nitrite concentrations observed during winter, concomitant with the $p\text{CO}_2^N$ increase, might indicate that heterotrophic processes significantly contribute to the CO_2 content of seawater at certain periods of the year (*i.e.* winter).

These calculated $p\text{CO}_2^N$ and $p\text{CO}_2^{TD}$ highlight the concomitant impacts of biological activity and physical processes on the $p\text{CO}_2^{SW}$ variations. During spring, depending on the nutrient availability, the increase in $p\text{CO}_2$ by seawater warming is counteracted by the photosynthetic uptake that simultaneously lowers C_T and nutrients stocks. Then, as the nutrient availability becomes less, biological CO_2 consumption decreases in autumn and heterotrophic respiration leads to an increase in the C_T and $p\text{CO}_2^N$ values.

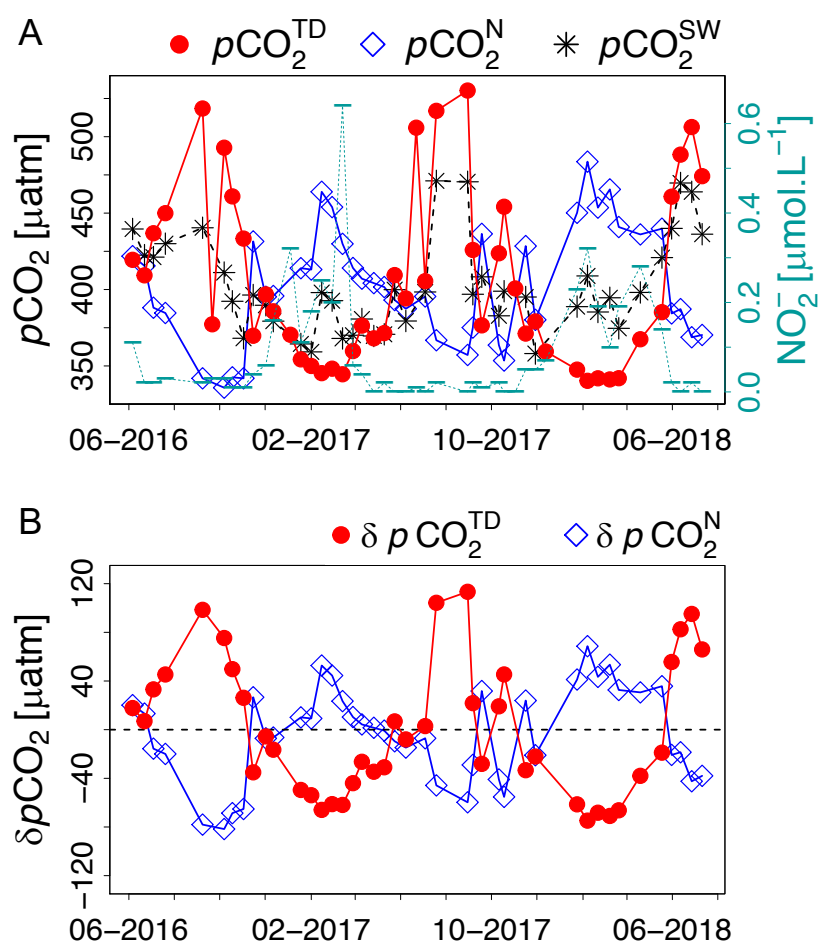


Figure 5.6 – (A) Time-series observation for surface seawater $p\text{CO}_2^{\text{TD}}$ ($p\text{CO}_2$ changes induced by temperature (Temp-Driven); red line), surface seawater $p\text{CO}_2^{\text{N}}$ ($p\text{CO}_2$ changes induced by to non-thermal effect; blue line), surface seawater $p\text{CO}_2$ ($p\text{CO}_2^{\text{SW}}$; black line) and nitrite (NO_2^-) concentrations (green line) at the SOLEMIO site from June 2016 to July 2018. (B) Changes in $p\text{CO}_2$ that can be attributed to changes in temperature, calculated as: $\delta p\text{CO}_2^{\text{TD}} = p\text{CO}_2 - p\text{CO}_2^{\text{N}}$, and changes in $p\text{CO}_2$ that can be attributed to non-thermal effects, calculated as: $\delta p\text{CO}_2^{\text{N}} = p\text{CO}_2 - p\text{CO}_2^{\text{TD}}$. The $p\text{CO}_2^{\text{N}}$ and $p\text{CO}_2^{\text{TD}}$ used in the above equations correspond to Eqs.5.2 and 5.3 in the text, respectively.

Moreover, during winter, seawater cooling tends to decrease $p\text{CO}_2$ and this process could also be counteracted by the mixing of bottom-water enriched in C_T with the deepening of the MLD (Fig.5.2C). The temperature in the upper layer of the MedSea is increasing [Nykjaer, 2009; Vargas-Yáñez et al., 2008]. Since 1997, the temperature at the SOLEMIO site has increased (see section "Hydrography"). Because of the temperature predominance on the control of the $p\text{CO}_2^{SW}$ signal, this warming tendency should induce higher $p\text{CO}_2^{SW}$ values in the surface layer. This could induce an increased stratification of the water column, which could decrease the available nutrients in the euphotic zone. Therefore, less $p\text{CO}_2$ could be counterbalanced by non-thermal processes, making the effect of increasing $p\text{CO}_2^{SW}$ even stronger.

Changes of CO₂ partial pressure in the atmosphere ($p\text{CO}_2^{ATM}$) in the BoM are characterised by the regional background concentration on top of which is added the effect of the urbanised Marseille area. In order to highlight the anthropogenic impact of the Marseille Metropolis on the BoM, two $p\text{CO}_2^{ATM}$ datasets have been used (see section "Air-Sea CO₂ fluxes"). The CO₂ sink increases with increasing $p\text{CO}_2^{ATM}$ values, as seen when using $p\text{CO}_2^{ATM}$ values from the 5 Av station (Fig.5.4, dotted line). It is worth noting that in this urbanised area, the $p\text{CO}_2^{ATM}$ daily variation is almost 38 μatm on average with some events exceeding 150 μatm . Thus, this study shows that high $p\text{CO}_2^{ATM}$, as observed in coastal anthropised areas, may increase the sink of CO₂ in the surrounding marine waters.

Finally, the effect of the piston velocity on the CO₂ exchanges is highly dependent on the wind speed. Indeed, at wind speeds above 7–10 m.s^{-1} , the piston velocity increases considerably. At the SOLEMIO site, wind speeds ranging between 5 and 13 m.s^{-1} were detected during *ca.* 45% of the time. In the BoM, the highest CO₂ in-gassing value (November 2017) is associated with the strongest daily wind episode (12 m.s^{-1}) and low $p\text{CO}_2^{SW}$ (358 μatm). This illustrates the potential importance of short scale events on the piston velocity of the air-sea exchanges variability [Ingrosso et al., 2016]. At a windy site like SOLEMIO, the high $p\text{CO}_2^{ATM}$ and high wind periods could have a noticeable impact on the air-sea CO₂ fluxes. For example, Copin-Montégut et al. [2004] reported significant differences in the air-sea CO₂ fluxes in 1998 and 1999 because of strong winds during the autumn of 1999. However, Xueref-Remy et al. [2018] highlighted the fact that the amplitude of the atmospheric CO₂ concentration range, and especially the maximum values, decrease exponentially with wind speed because of the ventilation and dilution effects in the atmosphere.

In general, at the SOLEMIO site, the time-series of the air-sea fluxes (Fig.5.4) displays seasonal changes, for both OHP and 5 Av series, with CO₂ outgassing in summer, and ingassing in winter. This observation indicates that temperature, rather than biological processes, mostly drives the difference in $p\text{CO}_2$ between the ocean and the atmosphere and is certainly the main contributor to the air-sea CO₂ exchange variability. Nonetheless,

episodic wind events, through the increase in the piston velocity, can significantly impact the air-sea CO₂ fluxes over shorter time scales (daily to weekly).

4.4. Is the biological contribution to the air-sea CO₂ fluxes significant?

In a given water mass, biological processes can modify the carbonate chemistry variables and thus affect the air-sea CO₂ exchanges. In the conceptual working frame proposed by Borges et al. [2006], the relationship between air-sea CO₂ fluxes and Net Ecosystem Production (NEP) should be linear. In coastal environments, the physical forcing (such as coastal upwelling) and Net Ecosystem Calcification (NEC) can also modulate the carbonate chemistry properties and therefore these subsequent fluxes, making the link between air-sea CO₂ fluxes and the ecosystem metabolism increasingly complex.

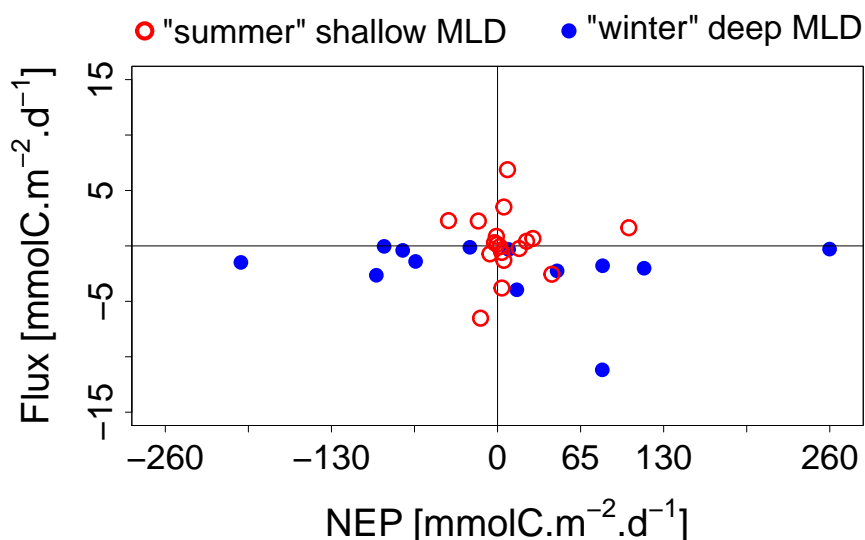


Figure 5.7 – Air-sea CO₂ fluxes (mmolC.m⁻².d⁻¹) from the OHP site versus Net Ecosystem Production (NEP) according to the Mixed Layer Depth at the SOLEMIO site from June 2016 to July 2018. By convention, positive and negative NEP suggests an autotrophic status and a heterotrophic status, respectively. A negative FCO₂ sign indicates a flux directed from the atmosphere to the ocean while a positive FCO₂ sign indicates a flux directed from the ocean to the atmosphere. Data are divided into "winter" deep MLD (November to March; blue dot) and "summer" shallow MLD (April to October; red dot) in order to compare seasonal changes.

In the BoM, no direct measurements of ecosystem productivity were available during the period of this study. Oxygen derived estimations for ecosystem production based on Apparent Oxygen Utilisation are not relevant in the MLD due to the short equilibration time of pO₂ at the air-sea interface. Based on the approach proposed in Oudot [1989], a mean equilibration time of pO₂ of 2 days is estimated for this study. To accurately estimate *in situ* metabolic rates based on carbonate chemistry variations, high temporal

resolution sampling over full dial cycles (24 h) is required. Moreover, to derive such estimates, it is assumed that the studied system is a closed system, or the residence times should be considered with respect to the high NEC estimates sensitivity to this parameter [Courtney and Andersson, 2019]. No direct information on water mass residence time were available for the present study. Nevertheless, estimations of NEC and NEP are based on a simple assumption: the fortnightly temporal variations of A_T and C_T are driven by biological processes.

Because the MLD constitutes one of the major factors controlling ocean primary production [Sverdrup, 1953], mean values for NEC, NEP and air-sea CO₂ fluxes are reported for the two defined MLD seasons in Table 1 in the Supplementary Material. At the SOLEMIO site, the NEC daily mean value ($2.9 \pm 22.5 \text{ mmolC.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$) suggests a net calcifying system, which is in accordance with the estimated calcite and aragonite saturation states. Also, estimated NEP mean values of $5.0 \pm 116.8 \text{ mmolC.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ and $9.0 \pm 29.2 \text{ mmolC.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ in winter and summer (with atmospheric $p\text{CO}_2$ reference from the OHP site), respectively, suggest that the BoM is a system where autotrophic processes prevail over heterotrophic processes. Over the studied period, the daily NEP presents a mean value equal to $7.3 \pm 77.1 \text{ mmolC.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$.

The CO₂ fluxes and trophic status of the BoM are presented in Figure 5.7 within the conceptual frame proposed by Borges et al. [2006].

The mean air-sea CO₂ fluxes and NEP values are in good agreement with this conceptual frame with an ecosystem where autotrophic processes are associated to a sink of CO₂. Nonetheless, some of the results are in contradiction to this conceptual frame: in the BoM, negative NEP values (heterotrophic status) are associated with an atmospheric CO₂ sink (particularly in winter).

In order to explain this apparent contradiction, beside the errors associated to the NEP (and NEC) estimations, several reasons can be put forward: (1) In the Bay of Palma (NW MedSea), Gazeau et al. [2004] reported a similar observation which was related, at least partially, to the short residence time of the water mass in the bay (*ca.* 5 days). Water masses are then almost immediately flushed, and biological processes have a small impact on air-sea CO₂ fluxes. In the BoM, Millet et al. [2018] have measured a 5–10 day time-lapse for some particles to reach different locations around the BoM after their release, which indicates a short residence time of the water. This could partially explain the observed discrepancy with the conceptual frame. (2) In addition to NEP biological contribution, calcification/dissolution can affect the air-sea CO₂ fluxes. In the BoM, Bensoussan and Gattuso [2007] measured a NEC mean value of $8 \text{ mmolC.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$. Despite this estimation being an order of magnitude lower in winter in this study, the importance of benthic communities in this shallow system could contribute, to some extent, to the air-sea CO₂ fluxes. (3) Also, there is an order of magnitude between the air-sea CO₂ exchanges and the metabolic flux intensity (Fig.5.7), undermining the

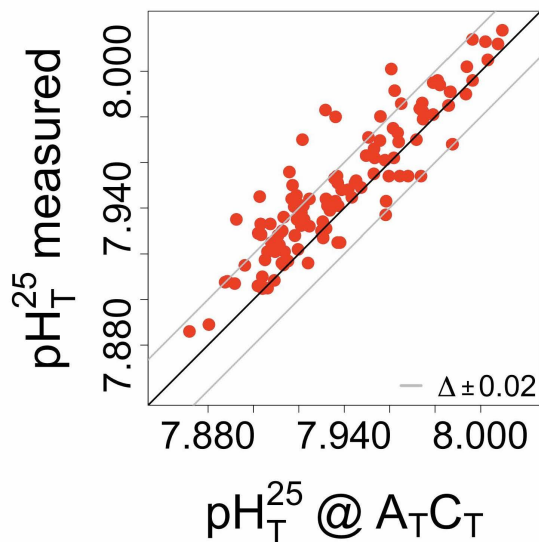
biological signature on the *in situ* carbonate chemistry. (4) Finally, temperature changes will further modulate the exchange of CO₂ through its impact on $p\text{CO}_2^{\text{SW}}$. In the BoM, most of the $p\text{CO}_2$ changes are related to the thermal effects (see section "Driving forces of the air-sea CO₂ exchanges in the BoM") and are probably the main reason for the apparent contradiction between the NEP and the air-sea CO₂ exchange. Thus, the sink of atmospheric CO₂ over the BoM seems to be impacted by the physical processes with a marginal contribution of biological processes. Nonetheless, considering the clear sampling limitations on NEP and NEC estimations, this work underlines the need for appropriate temporal and spatial resolution in a dedicated biological study.

5. Conclusions

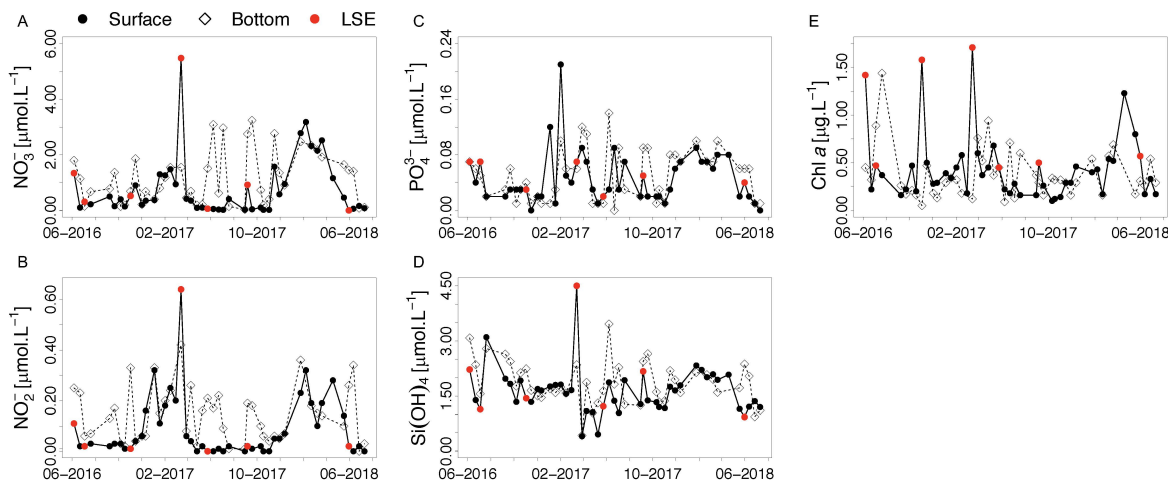
Based on a two-year time-series, this paper presents the variability of the seawater carbonate system parameters in a Mediterranean coastal site close to the second largest city in France, Marseille. Based on sampling on a low temporal and spatial resolution, the air-sea CO₂ flux estimations in the BoM are, on average, directed from the atmosphere to the ocean. Temperature is the main force driving $p\text{CO}_2^{\text{SW}}$ variability and it also has a major control on the air-sea CO₂ fluxes. As a result, temperature is the main driving force of the carbonate system variability in the bay. In the case of a windy site like SOLEMIO, the high $p\text{CO}_2^{\text{ATM}}$ and high wind periods have a significant impact on the air-sea CO₂ fluxes during episodic events through the wind effect on the gas transfer velocity. Episodic hydrodynamic events, such as the LSE processes, can also modify the biogeochemical composition of the BoM. However, this study shows the singularity of marine environments located at the border of highly urbanised areas characterised by high amplitudes of $p\text{CO}_2^{\text{ATM}}$ due to anthropogenic activity.

In a coastal zone like the BoM, in addition to the hydrodynamic structure of the area, this manuscript highlights the need to sample concomitantly *in situ* atmospheric and oceanic reservoirs. Various physical forcing affects the bay (*i.e.* Rhone River water intrusion, atmospheric forcing with highly variable CO₂ concentration) on a daily and hourly scale and this could not be resolved here. This study highlights the crucial need to develop integrated observation systems in order to measure the variability in carbon content at a high frequency in all reservoirs (ocean, atmosphere, biosphere). With an adapted temporal resolution of the physical forcing, the biological CO₂ fluxes in this coastal ecosystem should also be estimated in order to better understand the link between the metabolic status and the air-sea CO₂ exchanges. Finally, to focus on the ecosystem functioning, dedicated studies should be carried out to monitor key species dynamics, with an emphasis on calcifying species (pelagic and benthic), to follow the potential effect of oceanic acidification on the biodiversity.

5.2.3 Informations supplémentaires



Supplementary Material - Figure 1: pH_T normalised at 25°C (pH_T^{25}) measured by spectrophotometry versus pH_T normalised at 25 °C calculated from A_T and C_T variables. Black line represents a slope equal to 1, while grey lines indicates a Δ (pH_T^{25} measured - pH_T^{25} @ $A_T C_T$) equal to ± 0.02 .



Supplementary Material - Figure 2: Time-series observations for nitrate (NO_3^- ; A), nitrite (NO_2^- ; B), phosphate (PO_4^{3-} ; C), orthosilicic acid (Si(OH)_4 ; D) and chlorophyll A (Chl-A; E) concentrations at the SOLEMIO site at 1 m (black circles and solid line) and at the bottom (55 m - white diamonds and dotted line) from June 2016 to July 2018. In figures (A, B, C, D), red points represent low salinity events (LSE). Chl-A was extracted using 90% acetone and analysed with the fluorimetric method developed by Yentsch and Menzel [1963].

5 Variabilité temporelle du système des carbonates et des échanges air-mer de CO₂ au niveau d'un site côtier méditerranéen anthropisé

Supplementary Material - Table 1: Average Net Ecosystem Calcification (NEC; mmol C.m⁻².d⁻¹), Net Ecosystem Production (NEP; mmol C.m⁻².d⁻¹) and air-sea CO₂ flux (FCO₂; mmol C.m⁻².d⁻¹) from June 2016 to July 2018 at the SOLEMIO site according to atmospheric pCO₂ values recorded at the OHP site and at the 5 Av site. Data are divided into “winter” deep MLD (November to March) and “summer” shallow MLD (April to October) in order to compare seasonal changes. By convention, negative and positive values of NEC indicate net dissolution and precipitation of CaCO₃, respectively, a positive NEP suggests an autotrophic status for the area studied while a negative NEP indicates a heterotrophic status and a negative sign FCO₂ indicates a flux directed from the atmosphere to the ocean. SD stands for standard deviation. LSE data have been removed from these calculations.

	OHP atmospheric pCO ₂			5 Av atmospheric pCO ₂		
	<i>NEC</i> (mmolC.m ⁻² .d ⁻¹)	<i>NEP</i> (mmolC.m ⁻² .d ⁻¹)	<i>FCO₂</i> (mmolC.m ⁻² .d ⁻¹)	<i>NEC</i> (mmolC.m ⁻² .d ⁻¹)	<i>NEP</i> (mmolC.m ⁻² .d ⁻¹)	<i>FCO₂</i> (mmolC.m ⁻² .d ⁻¹)
Summer	4.4 ± 11.5	9.0 ± 29.2	0.2 ± 2.7	4.4 ± 11.5	8.7 ± 32.8	-0.9 ± 3.4
Winter	0.7 ± 32.8	5.0 ± 116.8	-2.2 ± 2.9	0.7 ± 32.8	6.7 ± 116.7	-3.9 ± 4.3

Supplementary Material - Table 2: A_T and C_T mean values in the BoM (SOLEMIO) without LSE values. Salinity-normalised changes in nA_T and nC_T were calculated by dividing by *in situ* salinity and multiplying by 38. SD stands for standard deviation.

	Depth	A _T ∅ LSE [μmol.kg ⁻¹]	C _T ∅ LSE [μmol.kg ⁻¹]	nA _T ∅ LSE [μmol.kg ⁻¹]	nC _T ∅ LSE [μmol.kg ⁻¹]
SOLEMIO (2016-2018)	Surface	2584 ± 19	2289 ± 17	2570 ± 17	2277 ± 27
	Bottom	2582 ± 17	2302 ± 20	2567 ± 17	2288 ± 20

5.3 Conclusions et perspectives

Cette étude a permis de montrer que la baie de Marseille est un puits de CO₂ pour l'atmosphère en automne et en hiver, et une source de CO₂ pour l'atmosphère au printemps et en été, mais agit globalement, à l'échelle annuelle, comme un puits de CO₂ pour l'atmosphère. De plus, cette étude a montré que la température contrôle majoritairement les variations de $p\text{CO}_2$ océanique dans cette zone. Toutefois, les variations de la $p\text{CO}_2$ océanique induites par les processus non-thermiques (c'est à dire par les processus biologiques, mais aussi l'advection et les échanges air-mer de CO₂) contrebalancent partiellement l'effet de la température. L'utilisation de deux jeux de données de $p\text{CO}_2$ atmosphérique (une série de mesures urbaines et une série de mesures péri-urbaines) ramenés à la même pression atmosphérique, a permis de montrer, au travers des flux air-mer de CO₂, l'impact de la métropole marseillaise. En effet, les valeurs de $p\text{CO}_2$ atmosphérique plus importantes en zone urbanisée induisent des flux de CO₂ dirigés de l'atmosphère vers la mer plus importants.

Bien qu'entachées d'erreurs, les estimations des flux biologiques, basées sur les variations des concentrations en A_T et C_T , montrent la présence de flux de calcification dans la baie de Marseille. Les estimations de NEP montrent que les processus autotrophes dominent, et ce en hiver comme en été. Cependant, ces estimations laissent apparaître des données parfois contradictoires entre les flux air-mer de CO₂ et des valeurs de NEP. Cette contradiction apparente peut être expliquée par le court temps de renouvellement des eaux dans la baie de Marseille d'une part, et par l'importance des variations thermiques dans les flux air-mer de CO₂ d'autre part. Également, dans cette région soumise aux intrusions du Rhône et aux apports d'eaux sous-marines [*e.g.* TAMBORSKI et al., 2020], les paramètres du système des carbonates peuvent présenter une forte variabilité.

Dans une zone côtière dynamique telle que la baie de Marseille, ce travail exploratoire montre les limites de la résolution temporelle d'échantillonnage effectuée au site SOMLIT pour l'étude de la chimie du système des carbonates. Ce travail souligne l'importance de développer un système d'observation intégré permettant d'échantillonner, à haute fréquence (de l'ordre du jour ou de l'heure) et de manière concomitante, les réservoirs océanique et atmosphérique. En effet, cette étude a mis en lumière l'impact des événements ponctuels agissant à l'échelle de quelques jours (intrusions d'eaux rhodaniennes ou épisodes venteux) sur le système des carbonates. Seule une résolution temporelle plus importante pourrait permettre de quantifier les flux biologiques de CO₂. Enfin, dans ce système côtier, un suivi particulier des communautés benthique et pélagique calcifiantes permettrait de mettre en évidence le lien entre l'évolution des paramètres du système des carbonates, et notamment la baisse du pH océanique, et la biodiversité dans cette zone.

Bibliographie

- ÁLVAREZ, M., SANLEÓN-BARTOLOMÉ, H., TANHUA, T., MINTROP, L., LUCHETTA, A., CANTONI, C., SCHROEDER, K. & CIVITARESE, G. (2014). The CO₂ system in the Mediterranean Sea : a basin wide perspective. *Ocean Science*, 10(1), 69-92.
- AMINOT, A. & KÉROUEL, R. (2007). *Dosage automatique des nutriments dans les eaux marines : méthodes en flux continu*. Google-Books-ID : WJa03AhDIGoC. Editions Quae.
- ASTOR, Y., LORENZONI, L., THUNELL, R., VARELA, R., MULLER-KARGER, F., TROCCOLI, L., TAYLOR, G., SCRANTON, M., TAPPA, E. & RUEDA, D. (2013). Interannual variability in sea surface temperature and fCO₂ changes in the Cariaco Basin. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 93, 33-43.
- BENSOUSSAN, N. & GATTUSO, J.-P. (2007). Community primary production and calcification in a NW Mediterranean ecosystem dominated by calcareous macroalgae. *Marine Ecology Progress Series*, 334, 37-45.
- BORGES, A., RUDDICK, K., SCHIETTECATTE, L.-S. & DELILLE, B. (2008). Net ecosystem production and carbon dioxide fluxes in the Scheldt estuarine plume. *BMC Ecology*, 8(1), 15.
- BORGES, A., SCHIETTECATTE, L.-S., ABRIL, G., DELILLE, B. & GAZEAU, F. (2006). Carbon dioxide in European coastal waters. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 70(3), 375-387.
- BOURGOIS, T., ORR, J., RESPLANDY, L., TERHAAR, J., ETHÉ, C., GEHLEN, M. & BOPP, L. (2016). Coastal-ocean uptake of anthropogenic carbon. *Biogeosciences*, 13(14), 4167-4185.
- CARSTENSEN, J. & DUARTE, C. (2019). Drivers of pH variability in coastal ecosystems. *Environmental Science and Technology*, 53(8), 4020-4029.
- CLAYTON, T. & BYRNE, R. (1993). Spectrophotometric seawater pH measurements : total hydrogen ion concentration scale calibration of m-cresol purple and at-sea results. *Deep-Sea Research I*, 40(10), 2115-2129.
- COPIN-MONTÉGUT, C. (1993). Alkalinity and carbon budgets in the Mediterranean Sea. *Global Biogeochemical Cycles*, 7(4), 915-925.
- COPIN-MONTÉGUT, C. & BÉGOVIC, M. (2002). Distributions of carbonate properties and oxygen along the water column (0–2000m) in the central part of the NW Mediterranean Sea (Dyfamed site) : influence of winter vertical mixing on air–sea CO₂ and O₂ exchanges. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 49(11), 2049-2066.
- COPIN-MONTÉGUT, C., BÉGOVIC, M. & MERLIVAT, L. (2004). Variability of the partial pressure of CO₂ on diel to annual time scales in the Northwestern Mediterranean Sea. *Marine Chemistry*, 85(3-4), 169-189.
- COPPOLA, L., DIAMOND RIQUEIR, E. & CARVAL, T. (2018a). Dyfamed observatory data, DOI :10.17882/43749.
- COURTNEY, T. & ANDERSSON, A. (2019). Evaluating measurements of coral reef net ecosystem calcification rates. *Coral Reefs*, 38, 997-1006.

- DE CARLO, E. H., MOUSSEAU, L., PASSAFIUME, O., DRUPP, P. S. & GATTUSO, J.-P. (2013). Carbonate Chemistry and Air–Sea CO₂ Flux in a NW Mediterranean Bay Over a Four-Year Period : 2007–2011. *Aquatic Geochemistry*, 19(5-6), 399-442.
- DEAN, J. A. & LANGE, N. A. (Éd.). (1999). *Lange's handbook of chemistry* (15. ed). McGraw-Hill handbooks. OCLC : 833364385. New York, NY : McGraw-Hill.
- DIAZ, F., NAUDIN, J.-J., COURTIES, C., RIMMELIN, P. & ORIOL, L. (2008). Biogeochemical and ecological functioning of the low-salinity water lenses in the region of the Rhone River freshwater influence, NW Mediterranean Sea. *Continental Shelf Research*, 28(12), 1511-1526.
- DICKSON, A. G. (1990). Standard potential of the reaction : $\text{AgCl(s)} + 1/2\text{H}_2(\text{g}) = \text{Ag(s)} + \text{HCl(aq)}$, and the standard acidity constant of the ion HSO_4^- in synthetic sea water from 273.15 to 318.15 K. *Journal of Marine Chemistry*, 15.
- DICKSON, A. G. & GOYET, C. (1994). *Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water*. ORNL/CDIAC-74 (Ed.) Version 2, no 74. Washington, DC : US Department of Energy.
- DICKSON, A. G. & MILLERO, F. (1987). A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media. *Deep Sea Research*, 34(10), 1733-1743.
- DICKSON, A. G., SABINE, C. L. & CHRISTIAN, J. R. (2007). *Guide to best practices for ocean CO₂ measurements*. PICES special publication. IOCCP report No.8, 191 pp. Sidney, BC : North Pacific Marine Science Organization.
- DLUGOKENCKY, E. & TANS, P. (2019). Trends in atmospheric carbon dioxide. national oceanic and atmospheric administration. *Earth System Research Laboratory (NOAA/ESRL)*.
- DONEY, S., FABRY, V. J., FEELY, R. & KLEYPAS, J. A. (2009). Ocean Acidification : The Other CO₂ Problem. *Annual Review of Marine Science*, 1(1), 169-192.
- DURRIEU DE MADRON, X., GUIEU, C., SEMPÉRÉ, R., CONAN, P., COSSA, D., D'ORTENZIO, F., ESTOURNEL, C., GAZEAU, F., RABOUILLE, C., STEMMANN, L., BONNET, S., DIAZ, F., KOUUBI, P., RADAKOVITCH, O., BABIN, M., BAKLOUTI, M., BANCON-MONTIGNY, C., BELVISO, S., BENSOUSSAN, N., BONSANG, B., BOULOUBASSI, I., BRUNET, C., CADIOU, J.-F., CARLOTTI, F., CHAMI, M., CHARMASSON, S., CHARRIÈRE, B., DACHS, J., DOXARAN, D., DUTAY, J.-C., ELBAZ-POULICHET, F., ELÉAUME, M., EYROLLES, F., FERNANDEZ, C., FOWLER, S., FRANCOUR, P., GAERTNER, J., GALZIN, R., GASPARINI, S., GHIGLIONE, J.-F., GONZALEZ, J.-L., GOYET, C., GUIDI, L., GUIZIEN, K., HEIMBÜRGER, L.-E., JACQUET, S., JEFFREY, W., JOUX, F., LE HIR, P., LEBLANC, K., LEFÈVRE, D., LEJEUSNE, C., LEMÉ, R., LOÏE-PILOT, M.-D., MALLET, M., MÉJANELLE, L., MÉLIN, F., MELLON, C., MÉRIGOT, B., MERLE, P.-L., MIGON, C., MILLER, W., MORTIER, L., MOSTAJIR, B., MOUSSEAU, L., MOUTIN, T., PARA, J., PÉREZ, T., PETRENKO, A., POGGIALE, J.-C., PRIEUR, L., PUJO-PAY, M., PULIDO-VILLENA, RAIMBAULT, P., REES, A., RIDAME, C., RONTANI, J.-F., RUIZ-PINO, D., SICRE, M., TAILLANDIER, V., TAMBURINI, C., TANAKA, T., TAUPIER-LETAGE, I., TEDETTI, M., TESTOR, P., THÉBAULT, H., THOUVENIN, B., TOURATIER, F., TRONCZYNSKI, J., ULSES, C., VAN WAMBEKE, F., VANTREPOTTE, V., VAZ, S. & VERNEY, R. (2011). Marine ecosystems' responses to climatic and anthropogenic forcings in the Mediterranean. *Progress in Oceanography*, 91(2), 97-166.
- EDMOND, J. M. (1970). High precision determination of titration alkalinity and total carbon dioxide content of sea water by potentiometric titration. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*, 17(4), 737-750.
- FRAYSSE, M., PAIRAUD, I., ROSS, O. N., FAURE, V. M. & PINAZO, C. (2014). Intrusion of Rhone River diluted water into the Bay of Marseille : Generation processes and impacts on ecosystem functioning. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 119(10), 6535-6556.

- GANGLOFF, A., VERNEY, R., DOXARAN, D., ODY, A. & ESTOURNEL, C. (2017). Investigating Rhône River plume (Gulf of Lions, France) dynamics using metrics analysis from the MERIS 300m Ocean Color archive (2002–2012). *Continental Shelf Research*, 144, 98-111.
- GATTI, J., PETRENKO, A., DEVENON, J.-L., LEREDDE, Y. & ULSES, C. (2006). The Rhone river dilution zone present in the northeastern shelf of the Gulf of Lion in December 2003. *Continental Shelf Research*, 26(15), 1794-1805.
- GATTUSO, J.-P., FRANKIGNOULLE, M. & WOLLAST, R. (1998). Carbon and carbonate metabolism in coastal aquatic ecosystems. *Annual Review of Ecology and Systematics*, 29(1), 405-434.
- GAZEAU, F., DUARTE, C. M., GATTUSO, J.-P., BARRÓN, C., NAVARRO, N., RUÍZ, S., PRAIRIE, Y. T., CALLEJA, M., DELILLE, B., FRANKIGNOULLE, M. & BORGES, A. (2004). Whole-system metabolism and CO₂ fluxes in a Mediterranean Bay dominated by seagrass beds (Palma Bay, NW Mediterranean). *Biogeosciences Discussions*, 1(1), 755-802.
- GRUBER, N., CLEMENT, D., CARTER, B. R., FEELY, R. A., van HEUVEN, S., HOPPEMA, M., ISHII, M., KEY, R. M., KOZYR, A., LAUVSET, S. K., LO MONACO, C., MATHIS, J. T., MURATA, A., OLSEN, A., PEREZ, F. F., SABINE, C. L., TANHUA, T. & WANNINKHOF, R. (2019). The oceanic sink for anthropogenic CO₂ from 1994 to 2007. *Science*, 363(6432), 1193-1199.
- HASSOUN, A., GEMAYEL, E., KRASAKOPOULOU, E., GOYET, C., ABBOUD-ABI SAAB, M., ZIVERI, P., TOURATIER, F., GUGLIELMI, V. & FALCO, C. (2015a). Modeling of the Total Alkalinity and the Total Inorganic Carbon in the Mediterranean Sea. *Journal of Water Resources and Ocean Science*, 4(1), 24.
- HO, D. T., LAW, C. S., SMITH, M. J., SCHLOSSER, P., HARVEY, M. & HILL, P. (2006). Measurements of air-sea gas exchange at high wind speeds in the Southern Ocean : Implications for global parameterizations. *Geophysical Research Letters*, 33(16).
- HOOD, E. M. & MERLIVAT, L. (2001). Annual to interannual variations of fCO₂ in the northwestern Mediterranean Sea : Results from hourly measurements made by CARIOCA buoys, 1995-1997. *Journal of Marine Research*, 59(1), 113-131.
- HUANG, Y.-H., LEE, C.-L., CHUNG, C.-Y., HSIAO, S.-C. & LIN, H.-J. (2015). Carbon budgets of multispecies seagrass beds at dongsha island in the south china sea. *Marine Environmental Research*, 106, 92-102.
- HUNT, C., SALISBURY, J. & VANDEMARK, D. (2011). Contribution of non-carbonate anions to total alkalinity and overestimation of pCO₂ in new england and new brunswick rivers. *Biogeosciences*, 8(10), 3069-3076.
- INGROSSO, G., GIANI, M., COMICI, C., KRALJ, M., PIACENTINO, S., DE VITTOR, C. & DEL NEGRO, P. (2016). Drivers of the carbonate system seasonal variations in a Mediterranean gulf. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 168, 58-70.
- IPCC. (2018). Summary for policymakers. *Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the Impacts of Global Warming of 1.5°C Above Pre-Industrial levels And Related Global Greenhouse Gas Emission Pathways, In The Context Of Strengthening The Global Response To The Threat Of Climate Change, Sustainable Development, And Efforts To Eradicate Poverty*, (32), eds V. Masson-Delmotte, P. Zhai, H.-O. Pörtner, D. Roberts, J. Skea, P. R. Shukla, et al. (Geneva : World Meteorological Organization).
- KAPSENBERG, L., ALLIOUANE, S., GAZEAU, F., MOUSSEAU, L. & GATTUSO, J.-P. (2017). Coastal ocean acidification and increasing total alkalinity in the northwestern Mediterranean Sea. *Ocean Science*, 13(3), 411-426.
- KIRCHMAN, D. (2000). *Uptake and regeneration of inorganic nutrients by marine heterotrophic bacteria*. In : Kirchman, D.L. (Ed.), *Microbial Ecology of the Oceans*. Wiley, pp. 261–288.

- KIRKMAN, H. & REID, D. (1979). A study of the role of the seagrass *Posidonia australis* in the carbon budget of an estuary. *Aquatic Botany*, 7, 173-183.
- LAJAUNIE-SALLA, K., DIAZ, F., WIMART-ROUSSEAU, C., WAGENER, T., LEFÈVRE, D., YOHIA, C., XUEREFREMY, I., NATHAN, B., ARMENGAUD, A. & PINAZO, C. (2021). Implementation and assessment of a carbonate system model (Eco3M-Carbox v1.1) in a highly dynamic Mediterranean coastal site (Bay of Marseille, France). *Geoscientific Model Development*, 14(1), 295-321.
- LARUELLE, G. G., LAUERWALD, R., PFEIL, B. & REGNIER, P. (2014). Regionalized global budget of the CO₂ exchange at the air-water interface in continental shelf seas : Continental shelf seas CO₂ fluxes. *Global Biogeochemical Cycles*, 28(11), 1199-1214.
- LEFEVRE, D. (2010). MOOSE (ANTARES), DOI :10.18142/233.
- LOUANCHI, F., BOUDJAKDJI, M. & NACEF, L. (2009). Decadal changes in surface carbon dioxide and related variables in the Mediterranean Sea as inferred from a coupled data-diagnostic model approach. *ICES Journal of Marine Science*, 66(7), 1538-1546.
- MEEDER, E., MACKAY, K., PAYTAN, A., SHAKED, Y., ILUZ, D., STAMBLER, N., RIVLIN, T., POST, A. & LAZAR, B. (2012). Nitrite dynamics in the open ocean—clues from seasonal and diurnal variations. *Marine Ecology Progress Series*, 453, 11-26.
- MEHRBACH, C., CULBERSON, C. H., HAWLEY, J. E. & PYTKOWICZ, R. M. (1973). Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure. *Limnology and Oceanography*, 18(6), 897-907.
- MERLIVAT, L., BOUTIN, J., ANTOINE, D., BEAUMONT, L., GOLBOL, M. & VELLUCCI, V. (2018). Increase of dissolved inorganic carbon and decrease in pH in near-surface waters in the Mediterranean Sea during the past two decades. *Biogeosciences*, 15(18), 5653-5662.
- MILLERO, F. (1995). Thermodynamics of the carbon dioxide system in the oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(4), 661-677.
- MILLERO, F., LEE, K. & ROCHE, M. (1998). Distribution of alkalinity in the surface waters of the major oceans. *Marine Chemistry*, 60(1-2), 111-130. doi :10.1016/S0304-4203(97)00084-4
- MILLET, B., PINAZO, C., BANARU, D., PAGÈS, R., GUIART, P. & PAIRAUD, I. (2018). Unexpected spatial impact of treatment plant discharges induced by episodic hydrodynamic events : Modelling Lagrangian transport of fine particles by Northern Current intrusions in the bays of Marseille (France). *PLOS ONE*, 13(4), e0195257.
- MONTEREY, G. & LEVITUS, S. (1997). Seasonal variability of mixed layer depth for the world ocean. *NOAA Atlas NESDIS*, 14, U. S. Govt. Printing Office.
- NYKJAER, L. (2009). Mediterranean Sea surface warming 1985–2006. *Climate Research*, 39, 11-17.
- OLAFSSON, J., OLAFSDOTTIR, S. R., BENOIT-CATTIN, A. & TAKAHASHI, T. (2010). The Irminger Sea and the Iceland Sea time series measurements of sea water carbon and nutrient chemistry 1983–2008, 6.
- LOUDOT, C. (1989). O₂ and CO₂ balances approach for estimating biological production in the mixed layer of the tropical Atlantic Ocean (Guinea Dome area). *Journal of Marine Research*, 47(2), 385-409.
- PETRENKO, A. A. (2003). Variability of circulation features in the Gulf of Lion NW Mediterranean Sea. Importance of inertial currents. *Oceanologica Acta*, 26(4), 323-338.
- PIERROT, D., LEWIS, E. & WALLACE, D. (2006). Ms excel program developed for CO₂ system calculations, tech. rep., carbon dioxide inf. anal. cent. *Oak Ridge Natl. Lab., US DOE, Oak Ridge, Tenn.*
- PONT, D., SIMONNET, J.-P. & WALTER, A. (2002). Medium-term Changes in Suspended Sediment Delivery to the Ocean : Consequences of Catchment Heterogeneity and River Management (Rhône River, France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 54(1), 1-18.

- RIVARO, P., MESSA, R., MASSOLO, S. & FRACHE, R. (2010). Distributions of carbonate properties along the water column in the Mediterranean Sea : Spatial and temporal variations. *Marine Chemistry*, 121(1-4), 236-245.
- SCHNEIDER, A., WALLACE, D. W. R. & KÖRTZINGER, A. (2007). Alkalinity of the Mediterranean Sea. *Geophysical Research Letters*, 34(15).
- SOETAERT, K., HOFMANN, A., MIDDELBURG, J., MEYSMAN, F. & GREENWOOD, J. (2007). The effect of biogeochemical processes on ph. *Marine Chemistry*, 105(1), 30-51.
- SOKAL, R. R. & ROHLF, F. J. (1969). *Biometry. the principles and practices of statistics in biological research*, 2nd edn. San Francisco, CA : W.H. Freeman.
- SUZUKI, A. & KAWAHATA, H. (2003). Carbon budget of coral reef systems : an overview of observations in fringing reefs, barrier reefs and atolls in the indo-pacific regions. *Tellus B : Chemical and Physical Meteorology*, 55(2), 428-444.
- SVERDRUP, H. U. (1953). On Conditions for the Vernal Blooming of Phytoplankton. *ICES Journal of Marine Science*, 18(3), 287-295.
- TAILLANDIER, V., D'ORTENZIO, F. & ANTOINE, D. (2012). Carbon fluxes in the mixed layer of the Mediterranean Sea in the 1980s and the 2000s. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, 65, 73-84.
- TAKAHASHI, T., OLAFSSON, J., GODDARD, J. G., CHIPMAN, D. W. & SUTHERLAND, S. C. (1993). Seasonal variation of CO₂ and nutrients in the high-latitude surface oceans : A comparative study. *Global Biogeochemical Cycles*, 7(4), 843-878.
- TAKAHASHI, T., SUTHERLAND, S. C., SWEENEY, C., POISSON, A., METZL, N., TILBROOK, B., BATES, N., WANNINKHOF, R., FEELY, R. A., SABINE, C. L., OLAFSSON, J. & NOJIRI, Y. (2002). Global sea-air CO₂ flux based on climatological surface ocean pCO₂, and seasonal biological and temperature effects. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 49(9-10), 1601-1622.
- TAMBORSKI, J., VAN BEEK, P., CONAN, P., PUJO-PAY, M., ODOBEL, C., GHIGLIONE, J.-F., SEIDEL, J.-L., ARFIB, B., DIEGO-FELIU, M., GARCIA-ORELLANA, J., SZAFRAN, A. & SOUHAUT, M. (2020). Submarine karstic springs as a source of nutrients and bioactive trace metals for the oligotrophic northwest mediterranean sea. *Science of The Total Environment*, 732, 139106.
- TOURATIER, F. & GOYET, C. (2009). Decadal evolution of anthropogenic CO₂ in the northwestern Mediterranean Sea from the mid-1990s to the mid-2000s. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, 56(10), 1708-1716.
- VARGAS-YÁÑEZ, M., JESÚS GARCÍA, M., SALAT, J., GARCÍA-MARTÍNEZ, M., PASCUAL, J. & MOYA, F. (2008). Warming trends and decadal variability in the Western Mediterranean shelf. *Global and Planetary Change*, 63(2-3), 177-184.
- WANNINKHOF, R., PARK, G.-H., TAKAHASHI, T., SWEENEY, C., FEELY, R., NOJIRI, Y., GRUBER, N., DONEY, S. C., MCKINLEY, G. A., LENTON, A., LE QUÉRÉ, C., HEINZE, C., SCHWINGER, J., GRAVEN, H. & KHATIWALA, S. (2013). Global ocean carbon uptake : magnitude, variability and trends. *Biogeosciences*, 10(3), 1983-2000.
- WANNINKHOF, R. (2014). Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean revisited : Gas exchange and wind speed over the ocean. *Limnology and Oceanography : Methods*, 12(6), 351-362.
- WANNINKHOF, R. & MCGILLIS, W. R. (1999). A cubic relationship between air-sea CO₂ exchange and wind speed. *Geophysical Research Letters*, 26(13), 1889-1892.
- WARD, B. (1985). Light and substrate concentration relationships with marine ammonium assimilation and oxidation rates. *Marine Chemistry*, 16(4), 301-316. Aquatic Nitrogen Cycles-a Session convened

- at the joint meeting of the American Geophysical Union and the American Society for Limnology and Oceanography.
- WARE, J., SMITH, S. & REAKA-KUDLA, M. (1992). Coral reefs : sources or sinks of atmospheric CO₂?. *Coral Reefs*, 11, 127-130.
- WEISS, R. (1974). Carbon dioxide in water and seawater : the solubility of a non-ideal gas. *Marine Chemistry*, 2(3), 203-215.
- WOLF-GLADROW, D., ZEEBE, R. E., KLAAS, C., KÖRTZINGER, A. & DICKSON, A. G. (2007). Total alkalinity : The explicit conservative expression and its application to biogeochemical processes. *Marine Chemistry*, 106(1-2), 287-300.
- WOLLAST, R. (1998). Evaluation and comparison of the global carbon cycle in the coastal zone and in the open ocean. In : Brink, K.H., Robinson, A.R. (Eds.), *The Sea*. John Wiley and Sons, New York. 213-252.
- XUEREF-REMY, I., DIEUDONNÉ, E., VUILLEMIN, C., LOPEZ, M., LAC, C., SCHMIDT, M., DELMOTTE, M., CHEVALLIER, F., RAVETTA, F., PERRUSSEL, O., CIAIS, P., BRÉON, F.-M., BROQUET, G., RAMONET, M., SPAIN, T. G. & AMPE, C. (2018). Diurnal, synoptic and seasonal variability of atmospheric CO₂ in the Paris megacity area. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(5), 3335-3362.
- YAO, W., LIU, X. & BYRNE, R. (2007). Impurities in indicators used for spectrophotometric seawater pH measurements : assessment and remedies. *Marine Chemistry*, 107(2), 167-172.
- YENTSCH, C. & MENZEL, D. (1963). A method for the determination of phytoplankton chlorophyll and phaeophytin by fluorescence. *Deep Sea Research*, 10, 221-231.
- ZAKEM, E., AL-HAJ, A., CHURCH, M., VAN DIJKEN, G., DUTKIEWICZ, S., FOSTER, S., FULWEILER, R., MILLS, M. & FOLOWS, M. (2018). Ecological control of nitrite in the upper ocean. *Nature Communications*, 9(1206), 1-13.

Conclusions et perspectives

Sommaire

6.1 Principaux résultats	188
6.2 Synthèse	190
6.3 Perspectives	193
Bibliographie	197

Ce travail de thèse, basé sur plusieurs jeux de données issus de programmes pluridisciplinaires, a permis de contribuer à répondre aux trois questions scientifiques posées en introduction de ce manuscrit :

- (1) Quels sont les facteurs de contrôle des variations du système des carbonates océanique et des échanges air-mer de CO_2 , à l'échelle annuelle, dans les eaux de surface de Méditerranée orientale ?
- (2) En Méditerranée Nord occidentale, que peut-on apprendre sur les variations saisonnières des échanges air-mer de CO_2 et sur l'évolution à long terme de la chimie des carbonates à partir d'une stratégie « d'échantillonnage en parallèle » comme celle réalisée sur deux points fixes en mer Ligure dans le cadre du programme MOOSE ?
- (3) Quelle est l'influence des apports du Rhône et des rejets de CO_2 de la métropole marseillaise sur le système des carbonates et les échanges air-mer de CO_2 en baie de Marseille ?

Dans ce dernier chapitre, les principaux résultats sont présentés dans la section 6.1, puis une synthèse des différentes zones d'étude est présentée dans la section 6.2. Enfin, les perspectives de recherches induites par ces travaux de thèse sont présentées dans la section 6.3.

6.1 Principaux résultats

Les principaux résultats obtenus, classés dans l'ordre des chapitres présentés dans ce manuscrit, sont les suivants :

En Méditerranée orientale

- Les variations saisonnières de l' A_T au cours de l'année sont plus importantes que celles du C_T . Cette observation semble spécifique au sous-bassin méditerranéen oriental et s'explique par la forte évaporation estivale qui conduit à l'augmentation de l' A_T , tandis que celle du C_T est atténuée par la production primaire.
- La vision "classique" de la modulation de la $p\text{CO}_2$ par le contenu en C_T (outre les changements liés à la température) est reconsidérée dans cette région. En effet, en considérant des concentrations en C_T constantes au cours de l'année, le cycle annuel de la variation de $p\text{CO}_2$ peut être reconstruit à partir des variations de température et d' A_T .
- Les tendances temporelles à long terme ont été estimées. L'augmentation du contenu en C_T et l'acidification observées au cours des vingt dernières années peuvent être

expliquées par l'augmentation du CO_2 atmosphérique associée à une augmentation du contenu en A_T ; ce qui est une particularité méditerranéenne inexpliquée. Cette augmentation de l' A_T permet d'expliquer les tendances observées qui sont plus importantes que celles prévues par la résolution du système.

- Au cours de l'année, les eaux de surface, très fortement alcalines en été, ont les plus grandes capacités à tamponner l'augmentation du CO_2 atmosphérique.

En Méditerranée Nord occidentale

- La variabilité saisonnière de la $p\text{CO}_2$ océanique est régie par les variations thermiques et les variations de C_T induites par l'activité biologique, sans que des différences notables aient pu être mises en évidence aux deux sites étudiés (ANTARES et DYFAMED).
- Au site DYFAMED, l'augmentation en C_T au cours des dix dernières années peut être expliquée par l'augmentation de la $p\text{CO}_2$ atmosphérique et les apports de carbone anthropique via le détroit de Gibraltar. Au site ANTARES, une augmentation plus importante en C_T est observée, ce qui semble indiquer que d'autres processus affectent les tendances à long terme à ce site.
- Le site DYFAMED, isolé du Courant Nord, peut être considéré comme un site hauturier, tandis que le site ANTARES, où des eaux de la veine du Courant Nord sont majoritairement échantillonnées, présente une situation plus contrastée. Les dynamiques hydrologiques distinctes qui caractérisent ces deux sites, liées à la position du Courant Nord, pourraient expliquer ces différences de tendance.

En baie de Marseille

- Les intrusions sporadiques d'eaux rhodaniennes peu salées mais fortement alcalines font significativement dévier la relation A_T - salinité dans la baie de Marseille.
- Les panaches de CO_2 émis par la métropole marseillaise induisent un flux air-mer de CO_2 journalier moyen trois fois plus important en comparaison avec la valeur estimée avec les données de $p\text{CO}_2$ atmosphérique péri-urbaines.
- Les estimations des flux biologiques à partir des variations d' A_T et de C_T permettent de dresser une image complexe de cette zone où de multiples processus ont lieu. L'estimation concomitante de flux air-mer négatifs (zone puits de CO_2) et de

NEP négatives (processus hétérotrophes) semble indiquer que ce sont les processus physiques qui contrôlent majoritairement le flux air-mer de CO_2 . Mais, la basse résolution d'échantillonnage au site SOMLIT ainsi que le faible temps de résidence des eaux dans la baie de Marseille limitent notre capacité à comprendre le lien entre les flux biologiques de CO_2 et les flux air-mer de CO_2 .

6.2 Synthèse

Bien que la mer Méditerranée ne représente que 0,8 % de la surface du globe, il s'agit d'une région océanique très particulière. Elle est souvent considérée comme un « océan en miniature » [BÉTHOUX et GENTILI, 1999] car un grand nombre des phénomènes qui ont lieu dans les grands océans s'y produisent. Par rapport à sa dimension, la mer Méditerranée accumule une quantité significative de carbone anthropique [LEE et al., 2011 ; SCHNEIDER et al., 2010] : on parle de « sur-accumulation » de carbone anthropique. Cette partie, en reliant les résultats obtenus dans les différents chapitres de cette thèse, cherche à faire une synthèse des résultats à l'échelle du bassin et à souligner les différences de dynamique entre les différentes zones étudiées. Bien souvent, les travaux menés en mer Méditerranée peuvent être utilisés afin de mieux comprendre l'océan global.

Sur la description et la compréhension du système des carbonates en Méditerranée

Les jeux de données exploités dans ces travaux de thèse représentent une contribution à la description du système des carbonates en mer Méditerranée. Des données acquises dans les eaux de surface des deux sous-bassins méditerranéens, de la zone côtière aux régions hauturières, nous ont permis d'explorer une large gamme de concentration avec des valeurs d'alcalinité totale comprises entre $2569 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ et $2677 \mu\text{mol.kg}^{-1}$, et des valeurs de carbone inorganique total comprises entre $2265 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ et $2310 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ dans les bassins orientaux et occidentaux, respectivement. Ces valeurs illustrent la singularité du bassin méditerranéen en terme de chimie des carbonates telle que présentée en introduction dans la partie 2.2.

De plus, ces travaux ont permis de montrer que les variations d'alcalinité par rapport aux variations de carbone inorganique total au cours d'une année (le rapport $\Delta A_T / \Delta C_T$) sont une métrique à considérer pour estimer la sensibilité des variables A_T et C_T aux changements dans la couche de mélange. Ainsi, le rapport supérieur à 1 du sous-bassin oriental a permis d'illustrer, de manière simple, la singularité de ce bassin par rapport à d'autres régions océaniques.

Enfin, ces travaux ont permis de mettre en évidence l'impact des fleuves sur le système des carbonates ; les eaux douces amenant de l'alcalinité dans le bassin "sans apporter de

sel". Ce phénomène, décrit à l'échelle du bassin par SCHNEIDER et al. [2007], a pu être mis en évidence par les intrusions d'eaux rhodaniennes dans la baie de Marseille.

Sur les variations saisonnières de la $p\text{CO}_2$ océanique

Une part importante de ce travail de thèse a eu pour objectif de mieux comprendre les processus qui influent sur la variabilité saisonnière de la $p\text{CO}_2$ océanique en mer Méditerranée. Celle-ci conditionne directement le rôle de la Méditerranée comme source ou puits de carbone. La Figure 6.1 résume, pour les trois sites d'étude, ces différents processus et leurs importances respectives.

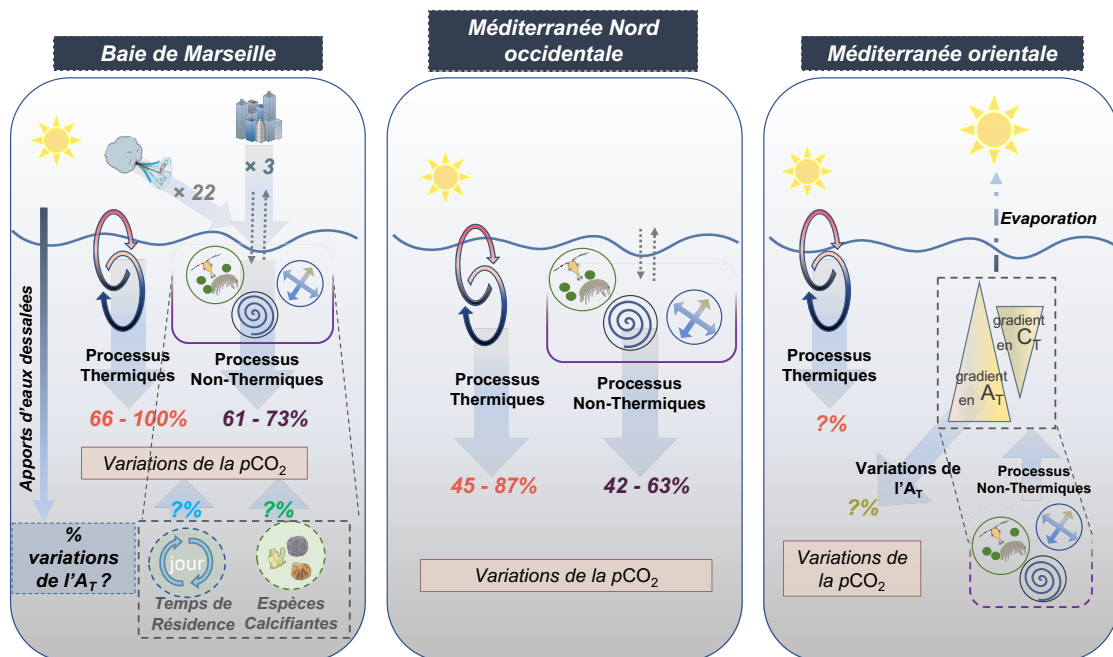


FIGURE 6.1 – Représentation schématique des processus qui contrôlent la variabilité saisonnière de la $p\text{CO}_2$ océanique aux trois sites d'étude investigués durant cette thèse. Dans ce schéma, les processus non identifiés mais suspectés de jouer un rôle significatif sont présentés en italique et entourés de lignes pointillées. Le pourcentage de variation induit par certains des processus ayant été identifiés au cours de cette thèse est inscrit sur ce schéma.

Comme observé dans d'autres régions océaniques, les importantes variations thermiques (doubles flèches cylindriques sur la Figure 6.1) des eaux de surface constituent invariablement un facteur important des variations de la $p\text{CO}_2$ océanique, et ce particulièrement en zone côtière. Les changements induits par les processus non-thermiques incluent, entre autre, l'advection verticale et le mélange isopycnal (tourbillons bleus), les échanges air-mer de CO_2 (doubles flèches pointillées) et les processus biologiques (organismes vivants). Il est généralement sous entendu que ces processus non-thermiques affectent la $p\text{CO}_2$ en raison essentiellement des variations qu'ils entraînent sur les concentrations en C_T ,

et beaucoup plus marginalement (en dehors des efflorescences d'organismes calcifiants) sur les concentrations en A_T du milieu. Également, il apparaît que l'essentiel de ces processus non-thermiques sont liés aux processus biologiques. Dans ce travail, nous avons pu montrer que ce rôle "marginal" attribué aux variations des concentrations en A_T doit être reconsidéré dans le bassin oriental soumis à une forte évaporation (triangle jaune). En région côtière, le rôle des apports d' A_T par les fleuves doit aussi être pris en compte (flèche descendante bleue en baie de Marseille), tout comme l'advection latérale dont l'impact peut devenir prépondérant (flèches tournantes bleues indiquant des faibles temps de résidence). De plus, cette étude a mis en lumière le rôle important que peuvent jouer les panaches de CO_2 émis par l'aire urbaine, mais également les épisodes venteux (représentés par un nuage), sur les flux d'échange air-mer de CO_2 . Enfin, la contribution de la calcification aux processus biologiques, qui peuvent affecter la pCO_2 océanique, a été soulevée (représentée par les organismes calcifiants).

Sur l'évolution à long terme des propriétés du système des carbonates

L'évolution à long terme des paramètres du système des carbonates dans les océans est contrôlée, en premier ordre, par l'augmentation du CO_2 atmosphérique. À cet équilibre thermodynamique s'ajoute, en mer Méditerranée, les apports en carbone d'origine anthropique qui transitent vers le bassin méditerranéen via le détroit de Gibraltar. Ces travaux de thèse ont permis d'apporter de nouveaux éclairages sur la variabilité à long terme en mer Méditerranée.

S'il est généralement admis que la pénétration de carbone anthropique dans l'océan n'affecte pas l'alcalinité totale dans l'océan [WOLF-GLADROW et al., 2007], une tendance à l'augmentation de l'alcalinité totale, inexplicée à ce jour mais pouvant être due à des changements dans les apports fluviaux ou dans les apports d'eau de la mer Noire [SCHNEIDER et al., 2007], a cependant été observée en diverses régions méditerranéennes (zones des campagnes PERLE, baie de Villefranche-sur-Mer [KAPSENBERG et al., 2017]). En conséquence, une acidification des eaux moins importante que ce que prévoit la résolution du système des carbonates pour l'augmentation des concentrations en C_T mesurées est observée. De plus, ces travaux ont permis de mettre en évidence que cette augmentation du contenu en alcalinité totale affecte la capacité tampon des eaux océaniques : dans ces eaux, la diminution relative du pH liée à une augmentation du contenu en carbone inorganique est atténuée. Par ailleurs, l'exploitation de deux séries temporelles situées en mer Ligurie montre des tendances à l'augmentation de C_T qui varient d'un facteur 2 d'un site à l'autre. La présence du Courant Nord a été émise comme hypothèse de travail afin d'expliquer les différences de tendance observées entre ces deux sites situés à quelques dizaines de kilomètres de distance. Il est à noter que ceci est une illustration concrète de l'appellation « océan en miniature » attribuée à la mer Méditerranée : tout comme les différences de tendance à l'acidification observées dans différentes zones du globe sont

difficilement expliquées [*e.g.* TANHUA et al., 2015], ces différences sont observées à bien plus petite échelle en Méditerranée Nord occidentale.

6.3 Perspectives

Dans cette dernière partie, les perspectives ouvertes par ces travaux de thèse seront évoquées. Ces perspectives sont de deux ordres :

- (1) D'une part, à l'issue des trois années de thèse, certaines questions scientifiques ont été soulevées au fur et à mesure de l'exploitation des jeux de données sans avoir pu être étudiées.
- (2) D'autre part, après trois ans de traitement des données du système des carbonates en Méditerranée, certaines recommandations d'ordre technique ou opérationnel sont discutées.

Perspectives scientifiques

Lier les deux sous-bassins méditerranéens

Du fait des courts temps de renouvellement des masses d'eaus, la mer Méditerranée présente une réponse rapide aux différents forçages. Ainsi, un lien doit pouvoir être mis en évidence quant au fonctionnement du système des carbonates entre les deux sous-bassins. Bien que des études portant sur la propagation des caractéristiques du système des carbonates d'un sous-bassin à l'autre aient pu être menées d'après des données issues de la modélisation couplée physique biogéochimie à l'échelle du bassin [*e.g.* COSSARINI et al., 2015], les données *in situ* issues de diverses campagnes océanographiques (PROSOPE, BOUM, PEACETIME, MEDSHIP), peu exploitées à ce jour, permettraient de répondre à cet objectif d'étude. Par ailleurs, il peut être noté que cette question était l'objectif de la campagne PERLE4 (ayant eu lieu en mars 2021) dont les données ne sont pas disponibles.

Étudier le gradient côte-large

À travers l'étude de la baie de Marseille, ces travaux ont mis en lumière la dynamique propre aux systèmes côtiers. Toutefois, la compréhension de l'impact des variations du système des carbonates en zone côtière sur la chimie des carbonates dans les eaux du large reste peu documentée. La modélisation, souvent focalisée sur l'océan hauturier ou sur le domaine côtier, pourrait permettre de développer cette perspective et d'étudier le continuum côte-large.

Déconvoluer les facteurs non-thermiques modulant la $p\text{CO}_2$ océanique

Les processus non-thermiques (processus biologiques, échanges air-mer de CO_2 , advection,

etc.) jouent un rôle clé dans la saisonnalité du système des carbonates en mer Méditerranée. Il n'a pas été possible durant ces travaux de thèse de quantifier, parmi ces facteurs, la part de chaque processus. Le couplage de capteurs haute fréquence mesurant le pH et la $p\text{CO}_2$ océanique à des mesures de dynamique des populations (via de la cytométrie en flux par exemple), des mesures de vitesse de courant et des mesures de $p\text{CO}_2$ atmosphérique pourrait permettre de mieux quantifier la part de différents processus sur les flux air-mer de CO_2 .

Étudier les eaux intermédiaires et profondes

Ces travaux de thèse se sont focalisés sur les eaux méditerranéennes de sub-surface. Toutefois, les eaux intermédiaires et profondes en mer Méditerranée jouent un rôle majeur dans la dynamique de la chimie des carbonates. En effet, l'exploitation des données disponibles en dessous de la sub-surface permettrait de mieux comprendre la réponse du système des carbonates aux changements actuels (*i.e.* réchauffement des eaux, oligotrophie croissante, réduction de la ventilation verticale) en terme de séquestration du carbone anthropique dans ce bassin et de son acidification.

Étudier l'impact des structures de méso-échelle

Au cours de la campagne PERLE1, une grande partie des travaux en mer s'est portée sur la caractérisation du gyre de Ierapetra situé au Sud-Est de la Crète. Toutefois, la résolution d'échantillonnage permise par les mesures des paramètres du système des carbonates n'a pas permis d'explorer le rôle de ce type de structure de méso-échelle (ayant une durée de vie de plusieurs mois) sur la chimie des carbonates. Cependant, l'hypothèse peut être faite que le gyre de Ierapetra, présentant des eaux plus salées et donc plus alcalines, pourrait être potentiellement plus apte à capter du CO_2 atmosphérique lorsque les eaux de surface se refroidissent. Cette hypothèse d'étude reflète l'importance potentielle de telles structures sur l'évolution de la chimie des carbonates océanique.

Perspectives techniques et opérationnelles

Cette thèse repose sur des mesures d' A_T et de C_T (parfois de pH) réalisées sur des échantillons d'eau de mer collectés à différentes profondeurs de la colonne d'eau lors de nombreuses campagnes océanographiques. Ces mesures permettent d'obtenir des valeurs précises permettant de résoudre correctement le système des carbonates. Toutefois, l'exploitation de ces jeux de données dans ces travaux de thèse soulève les points suivants :

Qualification des jeux de données en Méditerranée

La base de données CARIMED, par analogie avec les protocoles mis en place pour l'océan global (GLODAP, TANHUA et al. [2010]), vise à regrouper et qualifier les jeux

de données méditerranéens, et éventuellement à ajuster les données. Ce processus de qualification des données reste encore à élargir à l'ensemble des jeux de données acquis en Méditerranée. Durant ces travaux de thèse, un protocole, présenté en Annexe B et basé sur la comparaison de trois des quatre variables définissant le système des carbonates, a été mis en place. La mesure de, à minima, trois des quatre grandeurs du système des carbonates pour s'assurer d'une qualification optimale des données (largement recommandée à l'échelle globale) semble particulièrement pertinente en Méditerranée où les procédures de qualification basées sur les comparaisons dans les eaux profondes sont difficiles à mettre en place en raison des temps de renouvellement rapides des eaux profondes.

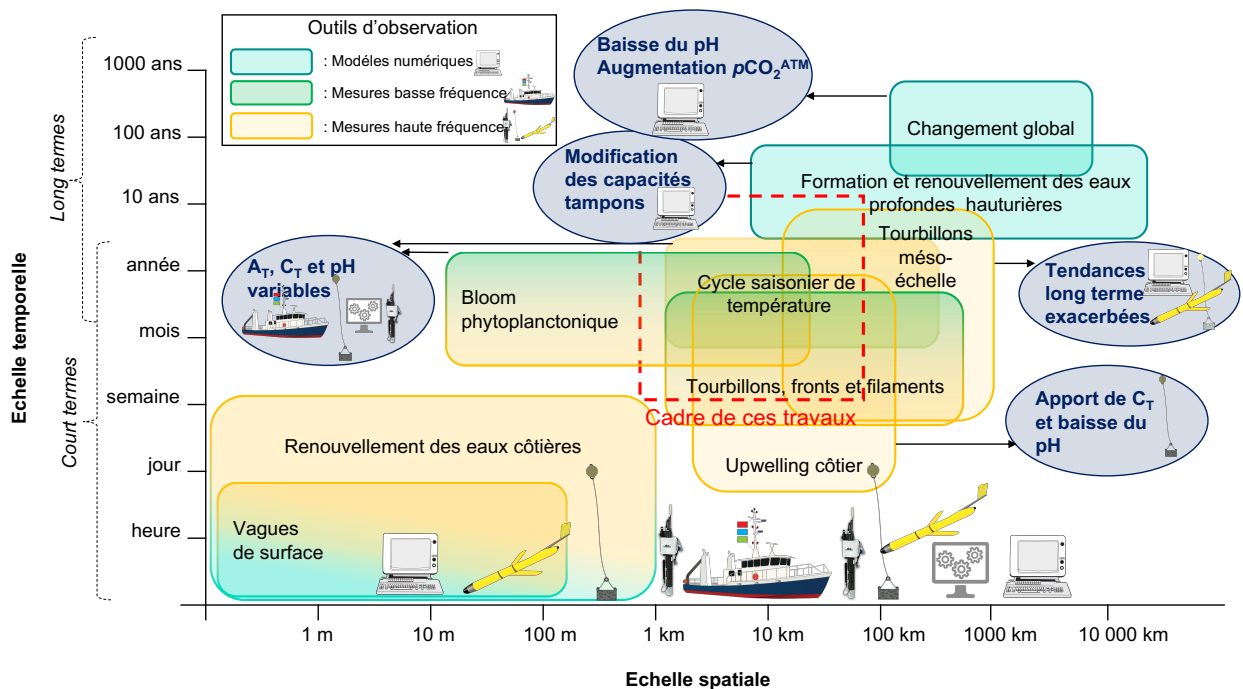


FIGURE 6.2 – Échelle temporelle vs. échelle spatiale des processus physique, chimique et biologique, listés de manière non exhaustive, impactant le système des carbonates en milieu marin et des outils capables de les prendre en compte.

Multiplier et coupler les stratégies d'échantillonnage

La compréhension de la dynamique du système des carbonates en mer Méditerranée s'est heurtée à l'occurrence de multiples processus physiques (les tourbillons de méso-échelle, le Courant Nord, les intrusions d'eaux dessalées, le temps de renouvellement des eaux) comme biologiques (efflorescences phytoplanctoniques, présence d'organismes calcifiants) qui ont difficilement pu être mis en évidence en s'appuyant sur des données acquises à basse fréquence. Comme le représente la Figure 6.2, les variations spatiale et

temporelle des divers processus sont importantes. Ainsi, ces études ont révélé l'intérêt de l'utilisation de multiples jeux de données acquis selon diverses méthodes (via des données de flotteurs Argo, issues de lignes de mouillage instrumentées, ou provenant de planeurs sous-marins) afin d'appréhender au mieux la globalité des processus. L'association d'outils d'échantillonnage à haute fréquence avec des données discrètes basse fréquence a permis de confirmer des postulats d'étude et d'obtenir des conclusions plus solides. Comme le représente de manière non-exhaustive la Figure 6.2, la caractérisation du contexte hydrologique des sites d'étude requiert alors une synergie d'outils de mesure et de prédiction (campagnes océanographiques (navire), plateformes autonomes (flotteur Argo, planeur sous-marin), modélisation (ordinateur), lignes de mouillage instrumentées) qui permettent d'étudier les événements à court et long termes sur une échelle temporelle variant entre le jour et l'année, voire la décennie. Les réseaux de neurones (rouages) permettent de faire le lien entre les jeux de données discrets et continus en apportant les chaînons manquants. La modélisation permettrait en outre d'étudier et d'extrapoler, selon différentes échelles spatiale, l'influence des processus physiques (structures de méso-échelle, temps de renouvellement des eaux).

Bibliographie

- ÁLVAREZ, M. & AL. (In Prep.). CARbon, tracer and ancillary data In the MEDsea, CARIMED : an internally consistent data product for the Mediterranean Sea. *Earth System Science Data*.
- ÁLVAREZ, M., SANLEÓN-BARTOLOMÉ, H., TANHUA, T., MINTROP, L., LUCHETTA, A., CANTONI, C., SCHROEDER, K. & CIVITARESE, G. (2014). The CO₂ system in the Mediterranean Sea : a basin wide perspective. *Ocean Science*, 10(1), 69-92.
- AMINOT, A. & KÉROUEL, R. (2007). *Dosage automatique des nutriments dans les eaux marines : méthodes en flux continu*. Google-Books-ID : WJa03AhDIGoC. Editions Quae.
- ARGO. (2000). Argo float data and metadata from global data assembly centre (argo GDAC). *SEANOE*.
- BATES, N., ASTOR, M., Y.M. and Church, CURRIE, K., DORE, J., GONZÁLEZ-DÁVILA, M., LORENZONI, L., MULLER-KARGER, F., OLAFSSON, J. & SANTANA-CASIANO, J. (2014). A time-series view of changing ocean chemistry due to ocean uptake of anthropogenic CO₂ and ocean acidification. *Oceanography*, 27(1), 126-141.
- BATES, N., MICHAELS, A. F. & KNAP, A. H. (1996). Seasonal and interannual variability of oceanic carbon dioxide species at the U.S. JGOFS Bermuda Atlantic Time-series Study (BATS) site. *Deep-Sea Research Part II*, 43(6), 347-383.
- BERGAMASCO, A. & MALANOTTE-RIZZOLI, P. (2010). The circulation of the Mediterranean Sea : a historical review of experimental investigations. *Advances in Oceanography and Limnology*, 1(1), 11-28.
- BORGES, A., RUDDICK, K., SCHIETTECATTE, L.-S. & DELILLE, B. (2008). Net ecosystem production and carbon dioxide fluxes in the Scheldt estuarine plume. *BMC Ecology*, 8(1), 15.
- BOSC, E., BRICAUD, A. & ANTOINE, D. (2004). Seasonal and interannual variability in algal biomass and primary production in the Mediterranean Sea, as derived from 4 years of SeaWiFS observations : Mediterranean Sea biomass and production. *Biogeosciences*, 18, GB1005.
- CARRITT, D. E. & CARPENTER, J. H. (1966). Comparison and evaluation of currently employed modifications of the winkler method for determining dissolved oxygen in seawater ; a NASCO report. *Journal of Marine Research*, 24, 236-318.
- CHRISTAKI, U., VAN WAMBEKE, F., LEFEVRE, D., LAGARIA, A., PRIEUR, L., PUJO-PAY, M., GRATTEPANACHE, J.-D., COLOMBET, J., PSARRA, S., DOLAN, J. R., SIME-NGANDO, T., CONAN, P., WEINBAUER, M. G. & MOUTIN, T. (2011). Microbial food webs and metabolic state across oligotrophic waters of the Mediterranean Sea during summer. *Biogeosciences*, 8, 1839-1852.
- CLAYTON, T. & BYRNE, R. (1993). Spectrophotometric seawater pH measurements : total hydrogen ion concentration scale calibration of m-cresol purple and at-sea results. *Deep-Sea Research I*, 40(10), 2115-2129.
- COPIN-MONTÉGUT, C. & BÉGOVIC, M. (2002). Distributions of carbonate properties and oxygen along the water column (0–2000m) in the central part of the NW Mediterranean Sea (Dyamed site) : influence of winter vertical mixing on air–sea CO₂ and O₂ exchanges. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 49(11), 2049-2066.

- COPPOLA, L., DIAMOND RQUIER, E. & CARVAL, T. (2020b). Dyfamed observatory data, DOI :10.17882/43749.
- COSSARINI, G., LAZZARI, P. & SOLIDORO, C. (2015). Spatiotemporal variability of alkalinity in the Mediterranean Sea. *Biogeosciences*, 12(6), 1647-1658.
- D'ORTENZIO, F., IUDICONE, D., de BOYER MONTEGUT, C., TESTOR, P., ANTOINE, D., MARULLO, S., SANTOLERI, R. & MADEC, G. (2005). Seasonal variability of the mixed layer depth in the Mediterranean Sea as derived from in situ profiles. *Geophysical Research Letters*, 32(12), 1-4.
- D'ORTENZIO, F., ANTOINE, D. & MARULLO, S. (2008). Satellite-driven modelling of the upper ocean mixed layer and air-sea CO₂ flux in the Mediterranean Sea. *Deep Sea Research Part I*, 55, 405-434.
- D'ORTENZIO, F. & RIBERA D'ALCALÀ, M. (2009). On the trophic regimes of the Mediterranean Sea : a satellite analysis. *Biogeosciences*, 6, 139-148.
- D'ORTENZIO, F., TAILLANDIER, V., CLAUSTRE, H., COPPOLA, L., CONAN, P., DUMAS, F., DURRIEU DU MADRON, X., FOURRIER, M., GOGOU, A., KARAGEORGIS, A., LEFEVRE, D., LEYMARIE, E., OVIEDO, A., PAVLIDOU, A., POTEAU, A., POULAIN, P., PRIEUR, L., PSARRA, S., PUJO-PAY, M., RIBERA D'ALCALÀ, M., SCHMECHTIG, C., TERRATS, L., VELAORAS, D., WAGENER, T. & WIMART-ROUSSEAU, C. (2020). BGC-Argo Floats Observe Nitrate Injection and Spring Phytoplankton Increase in the Surface Layer of Levantine Sea (Eastern Mediterranean). *Geophysical Research Letters*, 48(8), e2020GL091649.
- DARMARAKI, S., SOMOT, S., SEVAULT, F., NABAT, P., CABOS NARVAEZ, W. D., CAVICCHIA, L., DJURJEVIC, V., LI, L., SANNINO, G. & SEIN, D. (2019). Future evolution of Marine Heatwaves in the Mediterranean Sea. *Climate Dynamics*, 53.
- DE CARLO, E. H., MOUSSEAU, L., PASSAFIUME, O., DRUPP, P. S. & GATTUSO, J.-P. (2013). Carbonate Chemistry and Air-Sea CO₂ Flux in a NW Mediterranean Bay Over a Four-Year Period : 2007-2011. *Aquatic Geochemistry*, 19(5-6), 399-442.
- DICKSON, A. G. (1990). Standard potential of the reaction : $\text{AgCl(s)} + 1/2\text{H}_2\text{(g)} = \text{Ag(s)} + \text{HCl(aq)}$, and the standard acidity constant of the ion HSO_4^- in synthetic sea water from 273.15 to 318.15 K. *Journal of Marine Chemistry*, 15.
- DICKSON, A. G. & GOYET, C. (1994). *Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water*. ORNL/CDIAC-74 (Ed.) Version 2, no 74. Washington, DC : US Department of Energy.
- DICKSON, A. G. & MILLERO, F. (1987). A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media. *Deep Sea Research*, 34(10), 1733-1743.
- DICKSON, A. G. & RILEY, J. P. (1979). The estimation of acid dissociation constants in seawater media from potentiometric titrations with strong base, I. The ionic product of water – KW. *Marine Chemistry*, 7, 89-99.
- DICKSON, A. G., SABINE, C. L. & CHRISTIAN, J. R. (2007). *Guide to best practices for ocean CO₂ measurements*. PICES special publication. IOCCP report No.8, 191 pp. Sidney, BC : North Pacific Marine Science Organization.
- DLUGOKENCKY, E., MUND, J., CROTWELL, A., CROTWELL, M. & THONING, K. (2021). Atmospheric Carbon Dioxide Dry Air Mole Fractions from the NOAA GML Carbon Cycle Cooperative Global Air Sampling Network. 1968-2019, Version : 2021-02.
- DONEY, S., FABRY, V. J., FEELY, R. & KLEYPAS, J. A. (2009). Ocean Acidification : The Other CO₂ Problem. *Annual Review of Marine Science*, 1(1), 169-192.
- DORE, J. E., LUKAS, R., SADLER, D. W., CHURCH, M. J. & KARL, D. M. (2009). Physical and biogeochemical modulation of ocean acidification in the central north pacific. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106(30), 12235-12240.

- DURRIEU DE MADRON, X., GUIEU, C., SEMPÉRÉ, R., CONAN, P., COSSA, D., D'ORTENZIO, F., ESTOURNEL, C., GAZEAU, F., RABOUILLE, C., STEMMANN, L., BONNET, S., DIAZ, F., KOUUBI, P., RADAKOVITCH, O., BABIN, M., BAKLOUTI, M., BANCON-MONTIGNY, C., BELVISO, S., BENSOUSSAN, N., BONSAING, B., BOULOUBASSI, I., BRUNET, C., CADIOU, J.-F., CARLOTTI, F., CHAMI, M., CHARMASSON, S., CHARRIÈRE, B., DACHS, J., DOXARAN, D., DUTAY, J.-C., ELBAZ-POULICHET, F., ELÉAUME, M., EYROLLES, F., FERNANDEZ, C., FOWLER, S., FRANCOUR, P., GAERTNER, J., GALZIN, R., GASPARINI, S., GHIGLIONE, J.-F., GONZALEZ, J.-L., GOYET, C., GUIDI, L., GUIZIEN, K., HEIMBÜRGER, L.-E., JACQUET, S., JEFFREY, W., JOUX, F., LE HIR, P., LEBLANC, K., LEFÈVRE, D., LEJEUSNE, C., LEMÉ, R., LOÏE-PILOT, M.-D., MALLET, M., MÉJANELLE, L., MÉLIN, F., MELLON, C., MÉRIGOT, B., MERLE, P.-L., MIGON, C., MILLER, W., MORTIER, L., MOSTAJIR, B., MOUSSEAU, L., MOUTIN, T., PARA, J., PÉREZ, T., PETRENKO, A., POGGIALE, J.-C., PRIEUR, L., PUJO-PAY, M., PULIDO-VILLENA, RAIMBAULT, P., REES, A., RIDAME, C., RONTANI, J.-F., RUIZ-PINO, D., SICRE, M., TAILLANDIER, V., TAMBURINI, C., TANAKA, T., TAUPIER-LETAGE, I., TEDETTI, M., TESTOR, P., THÉBAULT, H., THOUVENIN, B., TOURATIER, F., TRONCZYNSKI, J., ULSES, C., VAN WAMBEKE, F., VANTREPOTTE, V., VAZ, S. & VERNEY, R. (2011). Marine ecosystems' responses to climatic and anthropogenic forcings in the Mediterranean. *Progress in Oceanography*, 91(2), 97-166.
- EDMOND, J. M. (1970). High precision determination of titration alkalinity and total carbon dioxide content of sea water by potentiometric titration. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*, 17(4), 737-750.
- EGLESTON, E. S., SABINE, C. L. & MOREL, F. M. M. (2010). Revelle revisited : buffer factors that quantify the response of ocean chemistry to changes in DIC and alkalinity. *Global Biogeochemical Cycles*, 24(1), GB1002.
- FEELY, R., SABINE, C., LEE, K., BERELSON, W., KLEYPAS, J., FABRY, V. & MILLERO, F. (2004). Impact of Anthropogenic CO₂ on the CaCO₃ System in the Oceans. *Science*, 305(5682), 362-366.
- FLECHA, S., PÉREZ, F., MURATA, A., MAKAOUI, A. & HUERTAS, I. (2019). Decadal Acidification in Atlantic and Mediterranean Water Masses Exchanging at the Strait of Gibraltar. *Scientific Reports*, 9.
- FRIEDLINGSTEIN, P., JONES, M. W., O'SULLIVAN, M., ANDREW, R. M., HAUCK, J., PETERS, G. P., PETERS, W., PONGRATZ, J., SITCH, S., LE QUÉRE, C., BAKKER, D. C. E., CANADELL, J. G., CIAIS, P., JACKSON, R. B., ANTHONI, P., BARBERO, L., BASTOS, A., BASTRIKOV, V., BECKER, M., BOPP, L., BUITENHUIS, E., CHANDRA, N., CHEVALLIER, F., CHINI, L. P., CURRIE, K. I., FEELY, R. A., GEHLEN, M., GILFILLAN, D., GKRTZALIS, T., GOLL, D. S., GRUBER, N., GUTEKUNST, S., HARRIS, I., HAVERD, V., HOUGHTON, R. A., HURTT, G., ILYINA, T., JAIN, A. K., JOETZJER, E., KAPLAN, J. O., KATO, E., KLEIN GOLDEWIJK, K., KORSBAKKEN, J. I., LANDSCHÜTZER, P., LAUVSET, S. K., LEFÈVRE, N., LENTON, A., LIENERT, S., LOMBARDOZZI, D., MARLAND, G., MCGUIRE, P. C., MELTON, J. R., METZL, N., MUNRO, D. R., NABEL, J. E. M. S., NAKAOKA, S.-I., NEILL, C., OMAR, A. M., ONO, T., PEREGON, A., PIERROT, D., POULTER, B., REHDER, G., RESPLANDY, L., ROBERTSON, E., RÖDENBECK, C., SÉFÉRIAN, R., SCHWINGER, J., SMITH, N., TANS, P. P., TIAN, H., TILBROOK, B., TUBIELLO, F. N., van der WERF, G. R., WILTSHIRE, A. J. & ZAEHLE, S. (2019). Global Carbon Budget 2019. *Earth System Science Data*, 11(4), 1783-1838.
- GARCIA, H. E. & GORDON, L. I. (1992). Oxygen solubility in seawater : better fitting equations. *Limnology and Oceanography*, 37, 1307-1312.
- GEMAYEL, E., HASSOUN, A., BENALLAL, M. A., GOYET, C., RIVARO, P., ABBOUD-ABI SAAB, M., KRASAKOPOULOU, E., TOURATIER, F. & ZIVERI, P. (2015). Climatological variations of total alkalinity and total dissolved inorganic carbon in the Mediterranean Sea surface waters. *Earth System Dynamics*, 6(2), 789-800.

- GONZÁLEZ-DÁVILA, M., SANTANA-CASIANO, J., PETIHAKIS, G., NTOUMAS, M., SUÁREZ DE TANGIL, M. & KRASAKOPOULOU, E. (2016). Seasonal pH variability in the Saronikos Gulf : A year-study using a new photometric pH sensor. *Journal of Marine Systems*, 162, 37-46.
- GRODSKY, S., REUL, N., BENTAMY, A., VANDEMARK, D. & GUIMBARD, S. (2019). Eastern Mediterranean salinification observed in satellite salinity from SMAP mission. *Journal of Marine Systems*, 198, 103190.
- GRUBER, N., CLEMENT, D., CARTER, B. R., FEELY, R. A., van HEUVEN, S., HOPPEMA, M., ISHII, M., KEY, R. M., KOZYR, A., LAUVSET, S. K., LO MONACO, C., MATHIS, J. T., MURATA, A., OLSEN, A., PEREZ, F. F., SABINE, C. L., TANHUA, T. & WANNINKHOF, R. (2019). The oceanic sink for anthropogenic CO₂ from 1994 to 2007. *Science*, 363(6432), 1193-1199.
- HAINBUCHER, D., ÁLVAREZ, M., ASTRAY, B., BACHI, G., CARDIN, V., CELENTANO, P., CHAIKAKIS, S., CHAVES MONTERO, M., CIVITARESE, G., HASSOUN, A., FAJAR, N., FRIPIAT, F., GERKE, L., GOGOU, A., GUALLART, E., GÜLK, B., LANGE, N., ROCHNER, A., SANTINELLI, C., SCHROEDER, K., STEINHOFF, T., TANHUA, T., URBINI, S., VELAORAS, D., WOLF, F. & WELSCH, A. (2019). Variability and Trends in Physical and Biogeochemical Parameters of the Mediterranean Sea, Cruise no. MSM72, March 02, 2018 – April 03, 2019, Iraklion (Greece) – Cádiz (Spain), MED-SHIP2. *Bremen : Gutachterpanel Forschungsschiffe*, 61 pp.
- HASSOUN, A., FAKHRI, M., RAAD, N., ABOUD-ABI SAAB, M., GEMAYEL, E. & DE CARLO, E. H. (2019). The carbonate system of the Eastern-most Mediterranean Sea, Levantine Sub-basin : Variations and drivers. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*.
- HASSOUN, A., GEMAYEL, E., KRASAKOPOULOU, E., GOYET, C., ABOUD-ABI SAAB, M., ZIVERI, P., TOURATIER, F., GUGLIELMI, V. & FALCO, C. (2015a). Modeling of the Total Alkalinity and the Total Inorganic Carbon in the Mediterranean Sea. *Journal of Water Resources and Ocean Science*, 4(1), 24.
- HASSOUN, A., GEMAYEL, E., KRASAKOPOULOU, E., GOYET, C., ABOUD-ABI SAAB, M., GUGLIELMI, V., TOURATIER, F. & FALCO, C. (2015b). Acidification of the Mediterranean Sea from anthropogenic carbon penetration. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, 102, 1-15.
- HISCOCK, W. T. & MILLERO, F. (2006). Alkalinity of the anoxic waters in the Western Black Sea. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 53(17-19), 1787-1801.
- INGROSSO, G., GIANI, M., COMICI, C., KRALJ, M., PIACENTINO, S., DE VITTOR, C. & DEL NEGRO, P. (2016). Drivers of the carbonate system seasonal variations in a Mediterranean gulf. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 168, 58-70.
- IOANNOU, A., STEGNER, A., TUEL, A., LEVU, B., DUMAS, F. & SPEICH, S. (2019). Cyclostrophic Corrections of AVISO/DUACS Surface Velocities and Its Application to Mesoscale Eddies in the Mediterranean Sea. *Journal of Geophysical Research*, 124, 8913-8932.
- IPCC. (2018). Summary for policymakers. *Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the Impacts of Global Warming of 1.5°C Above Pre-Industrial levels And Related Global Greenhouse Gas Emission Pathways, In The Context Of Strengthening The Global Response To The Threat Of Climate Change, Sustainable Development, And Efforts To Eradicate Poverty*, (32), eds V. Masson-Delmotte, P. Zhai, H.-O. Pörtner, D. Roberts, J. Skea, P. R. Shukla, et al. (Geneva : World Meteorological Organization).
- KAPSENBERG, L., ALLIOUANE, S., GAZEAU, F., MOUSSEAU, L. & GATTUSO, J.-P. (2017). Coastal ocean acidification and increasing total alkalinity in the northwestern Mediterranean Sea. *Ocean Science*, 13(3), 411-426.
- KELLEY, D., RICHARDS, C. & SCOR/IAPSO, W. (2017). gsw : Gibbs Sea Water Functions. *R package version 1.0-5*.

- KROEKER, K. J., KORDAS, R. L., CRIM, R., HENDRIKS, I. E., RAMAJO, L., SINGH, G. S., DUARTE, C. M. & GATTUSO, J.-P. (2013). Impacts of ocean acidification on marine organisms : quantifying sensitivities and interaction with warming. *Global Change Biology*, 19(6), 1884-1896.
- LANGDON, C. (2010). Determination of Dissolved Oxygen in Seawater by Winkler Titration Using the Amperometric Technique no. 14 in IOCCP Report, ICPO Publication. Available online at : www.go-ship.org/HydroMan.html.
- LASCARATOS, A. & NITTIS, K. (1998). A high-resolution three-dimensional numerical study of intermediate water formation in the Levantine Sea. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 103(C9), 18497-18511.
- LEE, K., SABINE, C. L., TANHUA, T., KIM, T.-W., FEELY, R. A. & KIM, H.-C. (2011). Roles of marginal seas in absorbing and storing fossil fuel CO₂. *Energy and Environmental Science*, 4(19), 1133-1146.
- LEFEVRE, D. (2010). MOOSE (ANTARES), DOI :10.18142/233.
- LIU, X., PATSAVAS, M. & BYRNE, R. (2011). Purification and Characterization of meta-Cresol Purple for Spectrophotometric Seawater pH Measurements. *Environmental Science and Technology*, 45, 4862-4868.
- MEHRBACH, C., CULBERSON, C. H., HAWLEY, J. E. & PYTKOWICZ, R. M. (1973). Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure. *Limnology and Oceanography*, 18(6), 897-907.
- MERLIVAT, L., BOUTIN, J., ANTOINE, D., BEAUMONT, L., GOLBOL, M. & VELLUCCI, V. (2018). Increase of dissolved inorganic carbon and decrease in pH in near-surface waters in the Mediterranean Sea during the past two decades. *Biogeosciences*, 15(18), 5653-5662.
- MILLOT, C. & TAUPIER-LETAGE, I. (2005). Circulation in the Mediterranean Sea. in *The Handbook of Environmental Chemistry, Vol. 5 : Water Pollution, Part K*, (Berlin : Springer-Verlag), 29-66.
- MOON, J.-Y., LEE, K., TANHUA, T., KRESS, N. & KIM, I.-N. (2016). Temporal nutrient dynamics in the Mediterranean Sea in response to anthropogenic inputs. *Geophysical Research Letters*, 45, 5243-5251.
- MOUTIN, T. & RAIMBAULT, P. (2002). Primary production, carbon export and nutrients availability in western and eastern Mediterranean Sea in early summer 1996 (MINOS cruise). *Journal of Marine Systems*, 33-34(1), 273-288.
- NYKJAER, L. (2009). Mediterranean Sea surface warming 1985–2006. *Climate Research*, 39, 11-17.
- OLAFSSON, J., OLAFSDOTTIR, S. R., BENOIT-CATTIN, A., DANIELSEN, M., ARNARSON, T. S. & TAKAHASHI, T. (2009). Rate of iceland sea acidification from time series measurements. *Biogeosciences*, 6, 2661-2668.
- ORR, J., EPITALON, J.-M., DICKSON, A. G. & GATTUSO, J.-P. (2018). Routine uncertainty propagation for the marine carbon dioxide system. *Marine Chemistry*, 207, 84-107.
- OWENS, W. B. & MILLARD, R. C. (1985). A New Algorithm for CTD Oxygen Calibration. *Journal of Geophysical Research*, 15, 621-631.
- OZER, T., GERTMAN, I., KRESS, N., SILVERMAN, J. & HERUT, B. (2017). Interannual thermohaline (1979–2014) and nutrient (2002–2014) dynamics in the Levantine surface and intermediate water masses, SE Mediterranean Sea. *Global and Planetary Change*, 151, 60-67. Climate Variability and Change in the Mediterranean Region.
- ÖZSOY, E., HECHT, A. & ÜNLÜATA, Ü. (1989). Circulation and hydrography of the Levantine Basin. Results of POEM coordinated experiments 1985–1986. *Progress in Oceanography*, 22(2), 125-170.
- PAGÈS, R., BAKLOUTI, M., BARRIER, N., RICHON, C., DUTAY, J.-C. & MOUTIN, T. (2020a). Projected Effects of Climate-Induced Changes in Hydrodynamics on the Biogeochemistry of the Mediterranean Sea Under the RCP 8.5 Regional Climate Scenario. *Frontiers in Marine Science*, 7, 957.

- PAGÈS, R., BAKLOUTI, M., BARRIER, N., RICHON, C., DUTAY, J.-C. & MOUTIN, T. (2020b). Changes in rivers inputs during the last decades significantly impacted the biogeochemistry of the eastern Mediterranean basin : A modelling study. *Progress in Oceanography*, *181*, 102242.
- PALMIÉRI, J., ORR, J., DUTAY, J.-C., BÉRANGER, K., SCHNEIDER, A., BEUVIER, J. & SOMOT, S. (2015). Simulated anthropogenic CO₂ ; storage and acidification of the Mediterranean Sea. *Biogeosciences*, *12*(3), 781-802.
- PETIHAKIS, G., PERIVOLIOTIS, L., KORRES, G., BALLAS, D., FRANGOULIS, C., PAGONIS, P., NTOUMAS, M., PETTAS, M., CHALKIOPOULOS, A., SOTIROPOULOU, M., BEKIARI, M., KALAMPOKIS, A., RAVDAS, M., BOURMA, E., CHRISTODOULAKI, S., ZACHARIOUDAKI, A., KASSIS, D., POTIRIS, E., TRIANTAFYLLOU, G., TSIARAS, K., KRASAKOPOULOU, E., VELANAS, S. & ZISIS, N. (2018). An integrated open-coastal biogeochemistry, ecosystem and biodiversity observatory of the eastern Mediterranean - the Cretan Sea component of the POSEIDON system. *Ocean Science*, *14*, 1223-1245.
- PUJO-PAY, M., CONAN, P., ORIOL, L., CORNET-BARTHAUX, V., FALCO, C., GHIGLIONE, J.-F., GOYET, C., MOUTIN, T. & PRIEUR, L. (2011). Integrated survey of elemental stoichiometry (C, N, P) from the Western to Eastern Mediterranean Sea. *Biogeosciences*, *8*(1), 883-899.
- REGAUDIE-DE-GIOUX, A., VAQUER-SUNYER, R. & DUARTE, C. (2009). Patterns in planktonic metabolism in the Mediterranean Sea. *Biogeosciences*, *6*, 3081-3089.
- RIVARO, P., MESSA, R., MASSOLO, S. & FRACHE, R. (2010). Distributions of carbonate properties along the water column in the Mediterranean Sea : Spatial and temporal variations. *Marine Chemistry*, *121*(1-4), 236-245.
- ROETHER, W., MANCA, B., KLEIN, B., BREGANT, D., GEORGOPOULOS, D., BEITZEL, V., KOVACEVIC, V. & LUCHETTA, A. (1996). Recent changes in Eastern Mediterranean deep waters. *Science*, *271*, 333-335.
- SANTANA-CASIANO, J. & GONZÁLEZ-DÁVILA, M. (2010). *pH Decrease and Effects on the Chemistry of Seawater (Chapter 5)*. In : Duarte P., Santana-Casiano J. (eds) *Oceans et the Atmospheric Carbon Content*.
- SCHNEIDER, A., WALLACE, D. W. R. & KÖRTZINGER, A. (2007). Alkalinity of the Mediterranean Sea. *Geophysical Research Letters*, *34*(15).
- SCHNEIDER, A., WALLACE, D. W. R. & KÖRTZINGER, A. (2010). High anthropogenic carbon content in the eastern Mediterranean. *Journal of Geophysical Research*, *115*(C12).
- SIGMAN, D. M. & HAIN, M. P. (2012). The Biological Productivity of the Ocean. *3*(6), 16.
- SISMA-VENTURA, G., BIALIK, O. M., YAM, R., HERUT, B. & SILVERMAN, J. (2017). PCO₂ variability in the surface waters of the ultra-oligotrophic Levantine Sea : Exploring the air-sea CO₂ fluxes in a fast warming region. *Marine Chemistry*, *196*, 13-23.
- SMITH, S. V. & KINSEY, D. W. (1978). *Calcification and organic carbon metabolism as indicated by carbon dioxide*. In : *Coral Reefs : Research Methods : Monographs on Oceanographic Methodology*, ed. D. R. Stoddart (Paris : UNESCO), pp. 469-484.
- SOKAL, R. R. & ROHLF, F. J. (1969). *Biometry. the principles and practices of statistics in biological research, 2nd edn*. San Francisco, CA : W.H. Freeman.
- TAILLANDIER, V., D'ORTENZIO, F. & ANTOINE, D. (2012). Carbon fluxes in the mixed layer of the Mediterranean Sea in the 1980s and the 2000s. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, *65*, 73-84.
- TAKAHASHI, T., OLAFSSON, J., GODDARD, J. G., CHIPMAN, D. W. & SUTHERLAND, S. C. (1993). Seasonal variation of CO₂ and nutrients in the high-latitude surface oceans : A comparative study. *Global Biogeochemical Cycles*, *7*(4), 843-878.

- TANHUA, T., van HEUVEN, S., KEY, R. M., VELO, A., OLSEN, A. & SCHIRNICK, C. (2010). Quality control procedures and methods of the CARINA database. *Earth System Science Data*, 2, 35-49.
- TOURATIER, F. & GOYET, C. (2011). Impact of the Eastern Mediterranean Transient on the Distribution of Anthropogenic CO₂ and First Estimate of Acidification for the Mediterranean Sea. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, 58(1), 1-15.
- TOURATIER, F., GUGLIELMI, V., GOYET, C., PRIEUR, L., PUJO-PAY, M., CONAN, P. & FALCO, C. (2012). Distributions of the carbonate system properties, anthropogenic CO₂ and acidification during the 2008 BOUM cruise (Mediterranean Sea). *Biogeosciences Discussions*, 9(3), 2709-2753.
- UPPSTRÖM, L. R. (1974). The boron/chlorinity ratio of deep-sea water from the pacific ocean. *Deep Sea Research*, 21, 161-162.
- VALLADARES, J., FENNEL, W. I. & MOROZOV, E. G. (2011). Replacement of EOS-80 with the international thermodynamic equation of seawater-2010 (TEOS-10). *Deep Sea Research*, 58, 978.
- van HEUVEN, S., PIERROT, D., RAE, J., LEWIS, E. & WALLACE, D. W. R. (2011). *Co2sys v 1.1, matlab program developed for co2 system calculations*. ORNL/CDIAC-105b. Oak Ridge, TN : Oak Ridge National Laboratory.
- VELAORAS, D., KROKOS, G., NITTIS, K. & THEOCHARIS, A. (2014). Dense intermediate water outflow from the Cretan Sea : A salinity driven, recurrent phenomenon, connected to thermohaline circulation changes. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 119, 4797-4820.
- VELAORAS, D., PAPADOPOULOSA, V. P., KONTOYIANNISA, H. & CARDIN, V. (2019). Water masses and hydrography during April and June 2016 in the Cretan Sea and Cretan Passage (Eastern Mediterranean Sea). *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 164, 25-40.
- WILLIAMS, P. J. & JENKINSON, N. W. (1982). A transportable microprocessorcontrolled precise winkler titration suitable for field station and shipboard use. *Limnology and Oceanography*, 27, 57684.
- WINKLER, L. (1888). Die bestimmung des im wasser gelösten sauerstoffes. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 21, 2843-2854.
- WONG, A., KEELEY, R., CARVAL, T. & TEAM, T. A. D. M. (2020). Argo Quality Control Manual for CTD and Trajectory Data. Available online at : <https://archimer.ifremer.fr/doc/00228/33951/>.
- ZEEBE, R. E. (2012). History of Seawater Carbonate Chemistry, Atmospheric CO₂, and Ocean Acidification. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 40, 141-165.

Annexes

Sommaire

ANNEXE A : Travaux réalisés durant la thèse	206
ANNEXE B : Méthodes de traitement des données	209

ANNEXE A : Travaux réalisés durant la thèse

Durant ces trois années de thèse, j'ai fourni un travail, en collaboration avec de nombreuses personnes, dont les contours sont présentés ici à titre indicatif :

- une énumération du travail d'échantillonnage et d'analyse que j'ai réalisé, ou auquel j'ai contribué, durant ma thèse ;
- une liste des communications orales auxquelles j'ai participé ;
- le détail des publications écrites dans lesquelles je suis impliquée.

(1) Échantillonnage et analyse

• Prélèvements sur le terrain

- campagne océanographique PERLE2 : prélèvements d'eau de mer pour l'analyse de l'oxygène dissous, du pH, de l'alcalinité totale et du carbone inorganique total ;
- campagne océanographique MOOSE-GE 2019 : prélèvements d'eau de mer pour l'analyse de l'oxygène dissous, du pH, de l'alcalinité totale et du carbone inorganique total ;
- campagne océanographique PERLE3 : prélèvements d'eau de mer pour l'analyse de l'oxygène dissous, du pH, de l'alcalinité totale et du carbone inorganique total.

• Travail analytique

- analyse de la teneur en oxygène dissous de l'eau de mer par titration indirecte colormétrique selon la méthode de Winkler ;
- mesure du pH de l'eau de mer par spectrophotométrie via un indicateur coloré ;
- analyse de l'alcalinité totale par titration potentiométrique en cellule fermée (optimisation du système de mesure) ;
- mise au point d'un protocole de qualification des données de pH, d'alcalinité totale et de carbone inorganique total (voir Annexe B).

(2) Communications orales

Wimart-Rousseau, C., Wagener, T., Álvarez, M., Moutin, T., Fourrier, M., Coppola, L., Niclas-Chirurgien, L., Raimbault, P., D'Ortenzio, F., Durrieu de Madron, X., Taillandier, V., Dumas, F., Conan, P., Pujo-Pay, M. and Lefèvre, D. Seasonal and interannual

variability of the CO₂ system in the eastern Mediterranean Sea : a case study in the North Western Levantine Basin. *ASLO Virtual Meeting*, Présentation orale en ligne, 22-27 Juin 2021.

Wimart-Rousseau, C., Wagener, T., Álvarez, M., Moutin, T., Fourier, M., Coppola, L., Niclas-Chirurgien, L., Raimbault, P., D'Ortenzio, F., Durrieu de Madron, X., Taillandier, V., Dumas, F., Conan, P., Pujo-Pay, M. and Lefèvre, D. Seasonal and interannual variability of the CO₂ system in the eastern Mediterranean Sea : a case study in the North Western Levantine Basin. *Med2020 - The Mediterranean : Scientific expertise for decision-makers*, Poster en ligne, 16-18 Nov. 2020.

Wimart-Rousseau, C., Lajaunie-Salla, K., Marrec, P., Wagener, T., Raimbault, P., Lagadec, V., Lafont, M., Garcia, N., Diaz, F., Pinazo, C., Yohia, C., Garcia, F., Xueref-Remy, I., Blanc, P.-E., Armengaud, A. and Lefèvre, D. Temporal variability of the carbonate system and air-sea CO₂ exchanges in a Mediterranean human-impacted coastal site. *Final Conference of the Labex OT-MED*, Poster en ligne, 14-16 Oct. 2019.

Wimart-Rousseau, C. Mesure des paramètres du système des carbonates et de l'O₂ dans l'eau de mer : techniques de mesure et applications. *Présentation scientifique à bord du navire océanographique "La Thalassa"*, 24 Juin 2019.

(3) Publications écrites

Taillandier, V., D'Ortenzio, F., Prieur L., Conan, P., Coppola, L., Cornec, M., Dumas, F., Durrieu de Madron, X., Fach, B., Fourier, M., Gentil, M., Hayes, D., Husrevoglu, S., Legoff, H., Le Ster, L., Örek, H., Ozer, T., Poulain, P.M., Pujo-Pay, M., Ribera d'Alcalà, M., Salihoglu, B., Testor, P., Velaoras, D., Wagener, T. and **Wimart-Rousseau, C.** (2021). Sources of the Levantine Intermediate Water in winter 2019. Soumis dans *Journal of Geophysical Research*.

Wimart-Rousseau, C., Wagener, T., Álvarez, M., Moutin, T., Fourier, M., Coppola, L., Niclas-Chirurgien, L., Raimbault, P., D'Ortenzio, F., Durrieu de Madron, X., Taillandier, V., Dumas, F., Conan, P., Pujo-Pay, M. and Lefèvre, D. (2021). Seasonal and interannual variability of the CO₂ system in the eastern Mediterranean Sea : a case study in the North Western Levantine Basin. *Frontiers in Marine Science*, 8 : 649246.

D'Ortenzio, F., Taillandier, V., Claustre, H., Coppola, L., Conan, P., Dumas, F., Durrieu du Madron, X., Fourier, M., Gogou, A., Karageorgis, A., Lefèvre, D., Leymarie, E., Oviedo, A., Pavlidou, A., Poteau, A., Poulain, P.M., Prieur, L., Psarra, S., Puyo-Pay, M., Ribera d'Alcalà, M., Schmechtig, C., Terrats, L., Velaoras, D., Wagener, T. and **Wimart-Rousseau, C.** (2021). BGC-Argo floats observe nitrate injection and spring phytoplankton increase in the surface layer of Levantine Sea (Eastern Mediterranean). *Geophysical Research Letters*, 48 : e2020GL091649.

Lajaunie-Salla, K., Diaz, F., **Wimart-Rousseau, C.**, Wagener, T., Lefèvre, D., Yohia, C., Xueref-Remy, I., Nathan, B., Armengaud, A. and Pinazo, C. (2021). Implementation and assessment of a carbonate system model (Eco3M-CarbOxv1.1) in a highly-dynamic Mediterranean coastal site (Bay of Marseille, France). *Geoscientific Model Development*, 14 : 295-321.

Wimart-Rousseau, C., Lajaunie-Salla, K., Marrec, P., Wagener, T., Raimbault, P., Lagadec, V., Lafont, M., Garcia, N., Diaz, F., Pinazo, C., Yohia, C., Garcia, F., Xueref-Remy, I., Blanc, P.-E., Armengaud, A. and Lefèvre, D. (2020). Temporal variability of the carbonate system and air-sea CO₂ exchanges in a Mediterranean human-impacted coastal site. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 236 : 106641.

ANNEXE B : Méthodes de traitement des données

(1) Procédure de qualification des données A_T et C_T

Le travail de traitement des données réalisé durant cette thèse a mené à la mise en place d'une procédure de qualification des données, notamment de l' A_T et du C_T . Le protocole associé à cette méthode a permis de contrôler la qualité des données acquises et de "trier" celles pouvant être incorrectes. Adoptée lors de l'analyse des données présentées dans le chapitre 3, cette procédure repose sur la comparaison de valeurs mesurées en duplicata et de valeurs calculées via une troisième variable qu'est le pH. Ainsi, cette procédure met en lumière tout l'intérêt d'échantillonner et de mesurer, lors des campagnes océanographiques, au moins trois des quatre grandeurs mesurables définissant le système des carbonates. Les différentes étapes de cette procédure sont les suivantes :

(1) Les concentrations en A_T et C_T des échantillons ayant été récoltés en duplicata sont comparées : si une différence supérieure ou égale, ou inférieure ou égale, à $10 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ est observée, les données sont qualifiées d'incorrectes. Pour les échantillons de pH, une différence inférieure ou égale à 2×10^{-3} est tolérée.

(2) Entre 500 dbars et le fond, pour chaque cast, les valeurs moyennes en A_T et C_T et leurs écarts-types (sd) associés sont calculés. Puis, chaque valeur de concentration est examinée : cette dernière doit être comprise entre la valeur moyenne $\pm 2 \times \text{sd}$. Si tel n'est pas le cas, les données sont qualifiées d'incorrectes. Cette étape est basée sur l'hypothèse de travail que, sous cette profondeur, les concentrations en A_T et C_T sont relativement stables.

(3) Pour l'entièreté du jeu de données, le pH est calculé d'après le couple A_T/C_T . Puis, ces valeurs de pH calculées sont comparées avec celles directement mesurées. Alors, si une différence de pH (ΔpH) supérieure ou égale, ou inférieure ou égale à, 2×10^{-2} est observée, les données d' A_T et C_T ayant été utilisées pour calculer le pH sont rejetées.

L'application de cette procédure de qualification des données au jeu de données obtenu durant la campagne PERLE2 a induit la perte de *ca.* 60% des données : 8% des données ont été perdues à l'issue de la première étape, 0,3% après la deuxième et 54% lors de la dernière étape.

(2) Mesure du pH et correction des valeurs

La mesure du pH par spectrophotométrie adoptée durant ces travaux de thèse repose sur l'analyse du spectre d'absorbance du méta-crésol pourpre (McP), un indicateur coloré pour lequel l'occurrence de sa forme protonée ou déprotonée varie selon le pH de la

solution d'eau de mer [CLAYTON et BYRNE, 1993]¹. Ainsi, la deuxième réaction de dissociation de ce colorant est :



où HI^- et I^{2-} représentent les formes protonée et déprotonée des deux espèces indicatrices et pK_2 la seconde constante de dissociation apparente du colorant, dépendante de la température et de la salinité. Dans la gamme de pH océanique actuelle, ce colorant présente une valeur pK_2 centrée sur le pH océanique attendu. Le pH_T peut s'exprimer tel que :

$$pH_T = pK_2 + \log([I^{2-}]/[HI^-]) \quad (\text{B.2.})$$

Alors, le rapport des absorbances mesurées aux longueurs d'onde des maxima d'absorbance (578 nm et 434 nm) de la forme basique I^{2-} et de la forme acide HI^- peut être calculé et représente les contributions relatives d'absorbance des espèces colorées protonées et déprotonées dans l'échantillon d'intérêt. D'après ce rapport, le pH peut-être calculé selon l'équation proposée par LIU et al. [2011]² tel que :

$$pH_T = -\log(K_2^T e_2) + \log\left(\frac{R - e_1}{1 - R \frac{e_3}{e_2}}\right) \quad (\text{B.3.})$$

où $\log(K_2^T e_2) = a + (b/T) + c \ln T - dT$; $a = -246,64209 + 0,315971 \times S + 2,8855 \times 10^{-2} \times S^2$; $b = 7229,23864 - 7,098137 \times S - 0,057034 \times S^2$; $c = 44,493382 - 0,052711 \times S$ et $d = 0,0781344$. Les ratios molaires d'absorbance e_i sont exprimés tel que : $e_1 = 0,007762 - 4,5174 \times 10^{-5} \times T$ et $e_3/e_2 = -0,020813 + 2,60262 \times 10^{-4} \times T (S - 35)$. Enfin, R correspond au rapport des absorbances A_{578}/A_{434} .

Toutefois, comme cette méthode analytique repose sur l'ajout d'un indicateur dans le milieu d'étude, cela peut induire une potentielle perturbation qu'il est nécessaire de corriger. Pour ce faire, la procédure suivante a été mise en place :

(1) Lors d'une série d'analyse d'échantillon, trois ajouts de McP doivent être faits sur un échantillon, et ce pour chaque station.

(2) D'après la courbe reliant les 3 incréments de McP aux absorbances mesurées, un terme "ratio0" a pu être obtenu, pour chaque cast, comme l'ordonnée à l'origine de la régression linéaire réalisée.

(3) L'erreur associée à chaque mesure est calculée comme la différence entre ce terme "ratio0" et le 1^{er} ratio R ("ratio1") mesuré pour chaque échantillon (où les trois ajouts de

1. Clayton, T. & Byrne, R. (1993). Spectrophotometric seawater pH measurements : total hydrogen ion concentration scale calibration of m-cresol purple and at-sea results. *Deep-Sea Research I*, 40 (10), 2115-2129.

2. Liu, X., Patsavas, M. & Byrne, R. (2011). Purification and Characterization of meta-Cresol Purple for Spectrophotometric Seawater pH Measurements. *Environmental Science and Technology*, 45, 4862-4868.

McP ont été faits).

(4) Une régression linéaire est effectuée entre ces erreurs et les différents casts. L'erreur finale correspond à l'équation finale de cette régression.

(5) Le biais induit par l'ajout de crésol et représenté par cette erreur est soustrait aux ratios R mesurés pour chaque échantillon.

En définitive, cette correction de pH, réalisée sur les données présentées dans le chapitre 3, représente une variation de pH comprise entre 0,001 (PERLE2) et 0,002 (PERLE1).

Liste des acronymes

AdDW	Adriatic Deep Waters
AeDW	Aegean Deep Waters
ANTARES	Astronomy with a Neutrino Telescope and Abyss environmental RESearch
AOU	Apparent Oxygen Utilisation
A_T	Alcalinité Totale
AW	Atlantic Waters
BATS	Bermuda Atlantic Time-series Study
BoM	Bay of Marseille
CARIMED	CARbon, tracer and ancillary data In the MEDsea
Chl <i>a</i>	Chlorophyll <i>a</i>
CIW	Cretan Intermediate Waters
CN	Courant Nord
C_T	Carbone inorganique Total
CTD	Conductivity Temperature and Depth
DCM	Deep Chlorophyll Maximum
DWF	Dense Water Formation site
DYFAMED	Dynamique des Flux Atmosphériques en MEDiterranée
EMDW	Eastern Mediterranean Deep Waters
EMed	Eastern Mediterranean Sea
EMSO - ERIC	European Multidisciplinary Seafloor and water column Observatory - European Research Infrastructure Consortium
EMT	Eastern Mediterranean Transient
ESTOC	European Station for Time-series in the Ocean
GIEC	Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat
GLODAP	The Global Ocean Data Analysis Project
GoL	Gulf of Lions
HOT	Hawaii Ocean Time-series
IE	Ierapetra Eddy
ILICO	Infrastructure de recherche LIttoral et COtière
IR	Infrastructure de Recherche
JGOFS	Joint Global Ocean Flux Study
LIW	Levantine Intermediate Waters
LSW	Levantine Surface Waters
MAW	Modified Atlantic Waters
McP	Méta crésol Pourpre
MedSea	Mediterranean Sea
MERMeX	Marine Ecosystems Response in the Mediterranean eXperiment
MIO	Mediterranean Insitute of Oceanography
MISTRALS	Mediterranean Integrated STudies at Regional And Local Scales
MLD	Mixed Layer Depth
MOOSE	Mediterranean Ocean Observing System for the Environment
MOW	Mediterranean Outflow Waters
NEC	Net Ecosystem Calcification
NEP	Net Ecosystem Production
NWLB	North Western Levantine Bassin
OA	Ocean Acidifcation

LISTE DES ACRONYMES

OMZ	Oxygen Minimum Zone
$p\text{CO}_2$	Pression partielle de CO_2
PERLE	Pelagic Ecosystem Response to dense water formation in the Levant Experiment
SNO	Service National d'Observation
SOLEMIO	Site d'Observation Littoral pour l'Environnement du MIO
SOMLIT	Service d'Observation en Milieu LITtoral
TDW	Tyrrheniennean Deep Waters
TEOS-10	The International Thermodynamic Equation of Seawater-2010
WMed	Western Mediterranean Sea
WMDW	Western Mediterranean Deep Waters
WMT	Western Mediterranean Transient

