

CARAC

TÉRIS

TIQUES ET

MÉDITERRANÉE OCCIDENTALE

ÉTAT

ÉCOLO

GIQUE

CARACTÉRISTIQUES ET ÉTAT ÉCOLOGIQUE

MÉDITERRANÉE OCCIDENTALE

JUIN 2012

ÉTAT PHYSIQUE ET CHIMIQUE Caractéristiques chimiques Acidification du milieu marin

Catherine Goyet (UPVD/IMAGES, Perpignan).

Avec la participation
d'Annick Fabre,
Yves Maurissen
et Franck Touratier.



Les études géochimiques en Méditerranée sont assez récentes.

Le premier site d'observation, basé en mer Ligure, a permis de relever des mesures des paramètres physico-chimiques pour estimer le carbone inorganique total (CT) et les flux air – mer de CO₂. Ainsi, Copin-Montégut et Bégovic [1] ont pu constater la variabilité saisonnière du pH et du CT, corrélée à l'activité biologique, dans la colonne d'eau du site Dyfamed situé entre Nice et Calvi, en mer Ligure.

Par ailleurs, Aït-Ameur [2] et D'Ortenzio *et al.* [3] ont calculé les flux air – mer de CO₂ respectivement dans le golfe du Lion et toute la Méditerranée. Les résultats permettent d'indiquer que les eaux de surface de la Méditerranée sont alternativement un puits et une source de CO₂ selon les saisons. Les premières estimations de concentration en carbone anthropique et de l'acidification des eaux méditerranéennes sont très récentes [4] [5] [6].

1. MESURES ET ESTIMATIONS DES PARAMÈTRES DU SYSTÈME DES CARBONATES EN MER LIGURE, GOLFE DU LION, BASSIN NORD-OCCIDENTAL DE LA MER MÉDITERRANÉE

La couche superficielle de l'océan joue un rôle tampon entre celui-ci et l'atmosphère. Cette zone est influencée par d'importants processus physiques – mélange des masses d'eau – et biologiques – photosynthèse, respiration, reminéralisation.

En Méditerranée occidentale, les apports fluviaux du Rhône influencent la productivité du golfe du Lion [7] [8]. Par conséquent, l'impact des apports du Rhône sur la biogéochimie et la production primaire dans le golfe du Lion sur le cycle du carbone inorganique et sur les échanges air-mer en CO_2 [7] est important. Au cours des années 2005 et 2006, des études ont été menées dans le cadre du programme Sarhygol pour estimer les échanges air – mer dans cette zone et pour évaluer le rôle de ce système complexe influencé par les apports côtiers comme source ou puits de CO_2 . Ce programme s'est intéressé à l'étude des apports anthropiques par les bassins versants sur le plateau du golfe du Lion et de leur devenir ; il s'est aussi intéressé à l'étude de la zone de dilution du Rhône et à l'étude de l'impact de la remise en suspension par le chalutage.

Une première description de la distribution de la fugacité du dioxyde de carbone f_{CO_2} (qui tient compte du fait que le CO_2 n'est pas un gaz parfait) et des flux air-mer dans le golfe du Lion a été réalisée en 2005–2006 dans le cadre d'une thèse [2]. Les faibles valeurs de la f_{CO_2} sont observées dans la zone côtière au large de l'embouchure du Rhône, et sont accompagnées de fortes concentrations en chlorophylle *a*. Ces fortes concentrations indiquent une importante photosynthèse qui explique la baisse de la f_{CO_2} et du C_T . Par contre, au mois de septembre, l'enrichissement des eaux en f_{CO_2} s'explique à la fois par les apports du Rhône et par l'action des vents qui favorisent le mélange vertical, permettant ainsi aux eaux de surface de s'enrichir en CO_2 au contact des eaux sous-jacentes riches en CO_2 . La distribution spatio-temporelle des différences de fugacité du CO_2 entre les eaux de surface et l'atmosphère, $Df_{\text{CO}_2} = f_{\text{CO}_2, \text{eau}} - f_{\text{CO}_2, \text{air}}$ varie de -145 à $+91$ μatm .

Au cours de ces études, le golfe du Lion est apparu comme un puits de CO_2 au printemps et au début de l'été, et comme une source de CO_2 pour l'atmosphère le restant de l'année [2]. D'Ortenzio *et al.* [3] ont calculé les différences de fugacité du CO_2 Df_{CO_2} (en μatm), les flux air-mer de CO_2 F_{CO_2} (en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$), les exportations de carbone (en 10^{12} $\text{mol C}\cdot\text{an}^{-1}$) vers les profondeurs et les émissions de carbone (en $\text{g C}\cdot\text{m}^{-2}$), de 1998 à 2004, dans toute la Méditerranée. En moyenne, sur ces sept ans, tandis que le bassin ouest s'est comporté comme un puits de CO_2 , le bassin est s'est comporté comme une source de CO_2 . Globalement, la Méditerranée se comporte comme un très léger puits de CO_2 durant toute cette période (tableau 1).

	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	MOYENNE SUR SEPT ANS
Méditerranée entière								
Df_{CO_2} (en μatm)	22	15	10	9	8	21	19	15
F_{CO_2} (en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$)	0,53	-0,11	-0,09	-0,34	-0,26	-0,08	0,25	-0,02
C exporté vers les profondeurs (en 10^{12} $\text{mol C}\cdot\text{an}^{-1}$)	3,99	4,58	4,43	3,87	3,92	3,36	3,55	3,96
C émis (en $\text{g C}\cdot\text{m}^{-2}$)	22,6	25,9	25,1	21,9	22	19	20,1	22,4
Bassin est								
Df_{CO_2} (en μatm)	42	37	34	29	30	38	38	36
F_{CO_2} (en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$)	0,98	0,72	0,71	0,49	0,54	0,63	0,84	0,7
C exporté vers les profondeurs (en 10^{12} $\text{mol C}\cdot\text{an}^{-1}$)	1,78	1,73	1,76	1,44	1,49	1,5	1,51	1,6
C émis (en $\text{g C}\cdot\text{m}^{-2}$)	16,6	16,2	16,5	13,4	13,9	14	14,1	15
Bassin ouest								
Df_{CO_2} (en μatm)	-13	-22	-31	-26	-29	-8	-12	-20
F_{CO_2} (en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$)	-0,45	-0,83	-0,8	-0,83	-0,8	-0,71	-0,59	-0,72
C exporté vers les profondeurs (en 10^{12} $\text{mol C}\cdot\text{an}^{-1}$)	2,21	2,85	2,67	2,43	2,43	1,86	2,04	2,36
C émis (en $\text{g C}\cdot\text{m}^{-2}$)	31,7	40,8	38,3	34,9	34,8	26,6	29,3	33,8

Tableau 1 : Distribution des Df_{CO_2} , F_{CO_2} , exportations de carbone vers les profondeurs et des émissions de carbone de la Méditerranée entière et des deux bassins de la Méditerranée, de 1998 à 2004.

Les mesures des paramètres du système des carbonates en Méditerranée sont peu nombreuses [9] [10] [11]. Pris seuls, ces résultats n'ont pas permis d'estimer le carbone d'origine anthropique (C_{ant}), mais ils ont contribué à l'étude de la séquestration du C_{ant} menée par Touratier et Goyet [4] [6] et Schneider *et al.* [5].

Les mesures relativement régulières des eaux sur le site Dyfamed ont permis de construire une banque de données importante depuis 1993 et de contribuer à l'étude des paramètres du système des carbonates et des échanges air-mer, ainsi qu'à l'étude de l'évolution du CO_2 anthropique (C_{ant}) dans la colonne d'eau du bassin ouest [2] [4] [5] [6] [12] [13].

2. MÉTHODOLOGIE

2.1. ESTIMATION DE LA CONCENTRATION EN CARBONE ANTHROPIQUE

Plusieurs méthodes empiriques ont été utilisées pour estimer le C_{ant} en Méditerranée : i) la méthode TrOCA [6] [14], ii) la méthode MIX [15] [16] et iii) la méthode TTD [5] [17]. Pour pallier le manque de données et obtenir les distributions de C_{ant} et de l'acidification, il est avant tout nécessaire d'interpoler alcalinité totale (A_T) et C_T — selon la méthode proposée par Goyet et Davis [18] — afin de tracer les distributions spatio-temporelles de ces deux paramètres du système des carbonates. Les distributions de A_T et C_T sont calculées à partir des équations suivantes [4] :

$$A_T = \frac{1}{-6,57 \cdot 10^{-5} + \frac{1,77 \cdot 10^{-2}}{S} - \frac{5,93 \cdot 10^{-4} \ln q}{q^2}}$$

avec :

- S : salinité (sans unité) ;
- T : température potentielle (en °C).

$$C_T = a + bq + c\text{UAO} + dS,$$

avec :

- T : température potentielle (en °C) ;
- S : salinité (sans unité) ;
- UAO : utilisation apparente de l'oxygène (en $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) ;
- a = 3 915,55 ; b = 4,30 ; c = 0,33 ; d = - 43,54.

Étant donné la variabilité des rapports de Redfield – rapports stœchiométriques des éléments C, N, P et Si – dans la couche de surface de l'océan, provoquée par la croissance des organismes vivants, les méthodes TrOCA et MIX ne peuvent être appliquées que sous la couche de mélange. Pour la Méditerranée, les estimations ne concernent donc que les profondeurs supérieures à 300 m. Les incertitudes sur les estimations de C_{ant} par les méthodes TrOCA et MIX sont comprises entre 3 et 7 $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$.

2.2. ESTIMATION DE L'ACIDIFICATION

On parle d'acidification des eaux marines lorsque leur pH diminue, sans nécessité que celui-ci soit < 7 . En pratique, on calcule la différence de pH (DpH) entre le pH actuel ($\text{pH}_{\text{actuel}}$) et le pH au temps préindustriel ($\text{pH}_{\text{preind}}$), soit $\text{DpH} = \text{pH}_{\text{actuel}} - \text{pH}_{\text{preind}}$. $\text{pH}_{\text{actuel}}$ est calculé à partir des mesures de température, salinité, A_T et C_T . $\text{pH}_{\text{preind}}$ est calculé à partir des mêmes paramètres, sauf C_T qui est remplacé par $C_{T\text{preind}}$, avec $C_{T\text{preind}} = C_T - C_{\text{ant}}$. C_{ant} est, quant à lui, calculé par la méthode TrOCA.

3. PÉNÉTRATION DU CARBONE ANTHROPIQUE ET ACIDIFICATION DE LA MÉDITERRANÉE

L'analyse des données sur le site Dyfamed révèle que, contrairement à toute attente, le pH des eaux tend à augmenter avec le temps (figure 1).

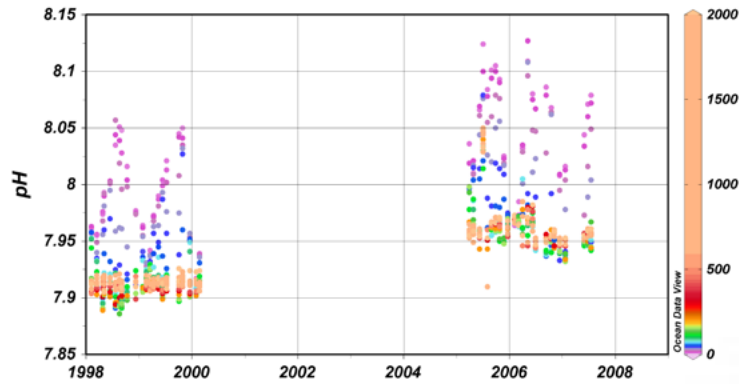


Figure 1 : Évolution du pH sur le site Dyfamed au cours de la période 1998–2008, en fonction de la profondeur (échelle de couleur en mètres) (Sources : Dyfamed).

L'analyse des distributions d'autres propriétés (figure 2) sur le site Dyfamed, par Touratier et Goyet [4], montre que cette augmentation du pH coïncide avec une augmentation de la salinité, de la température, de C_T et A_T , ainsi qu'avec une diminution de O_2 et du C_{ant} .

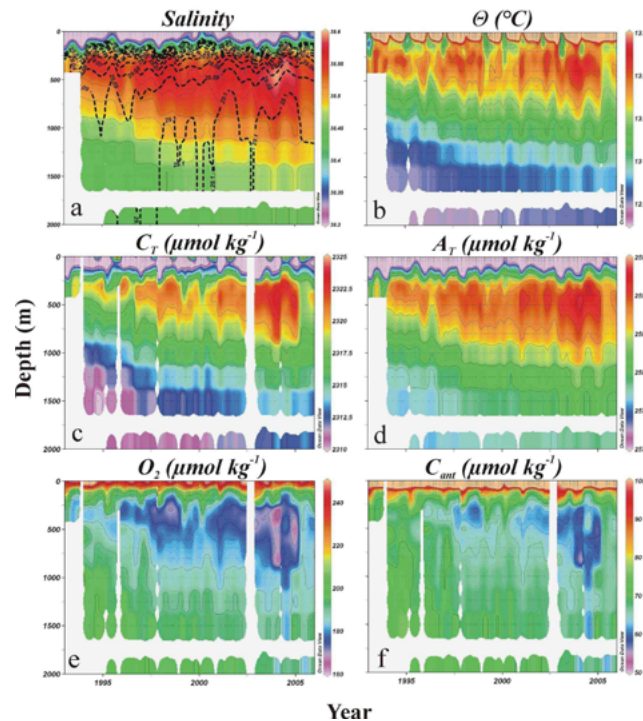


Figure 2 : Distribution de la salinité, de la température, de C_T , de A_T , de O_2 et du C_{ant} sur le site Dyfamed pour la période 1993–2006 (Sources : Touratier et Goyet, 2009 (4)).

Les travaux de Touratier et Goyet [6] montrent que l'augmentation du pH sur le site Dyfamed résulte probablement de la modification du principal site de formation d'eaux profondes dans le bassin est de la Méditerranée. En effet, à la fin des années 1980 – début des années 1990, près de 20 % des eaux de fond du bassin ont été remplacées par des eaux très denses formées initialement en mer Égée – au lieu du traditionnel site de formation d'eaux profondes en mer Adriatique. Ce phénomène, connu sous le nom *Eastern Mediterranean Transient* (EMT), a bouleversé la répartition des principales masses d'eau. L'une des conséquences pour les eaux de la mer Ligure, où se situe la station Dyfamed, est qu'une masse d'eau plus âgée, et donc pauvre en O_2 et en C_{ant} , a probablement été introduite aux profondeurs intermédiaires.

Puisque la salinité est élevée (bassin de concentration), l'alcalinité de la Méditerranée est aussi élevée : $\approx 2\,600\ \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. Les plus basses valeurs sont dues principalement à la sédimentation du carbonate de calcium (CaCO_3) et aux apports d'eaux atlantiques [5]. Le bassin oriental est clairement caractérisé par une concentration $> 2\,600\ \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, tandis que le bassin ouest a toujours une concentration $< 2\,600\ \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, les eaux de surface de ce bassin étant très largement influencées par le flux entrant des eaux atlantiques modifiées (MAW).

La distribution du paramètre C_T montre des tendances opposées, avec cette fois-ci de plus fortes concentrations à l'ouest de la Méditerranée. Dans la colonne d'eau, les concentrations du carbone total augmentent avec la profondeur puisque du CO_2 est réintroduit dans l'eau de mer lors de la respiration des organismes marins et la décomposition de la matière organique. Dans le nord du bassin ouest, de 1986 à 2001, la concentration moyenne oscille entre 2 310 et 2 320 $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ (tableau 2).

	A_T (EN MOL-KG ⁻¹)	C_T (EN MOL-KG ⁻¹)	Df_{CO_2} (EN ATM)	C_{ANT} (EN MOL-KG ⁻¹)	PH	PH
Golfe du Lion	2 526 à 2 633	2 150 à 2 303,4	450 à 269			
Mer Ligure	2 227,5 ± 1,9	2 006,61 ± 0,42	430 à 320		7,91 à 8,06	
Bassin ouest	2 580 à 2 590	2 305 à 2 315		65 à 70	7,91 à 8,06	- 0,10 à - 0,14
Bassin est	2 600 à 2 620	2 290 à 2 310		37 à 70	7,91 à 8,06	- 0,06 à - 0,12
Méditerranée	2 580 à 2 620	2 290 à 2 310		37 à 70	7,91 à 8,06	- 0,05 à - 0,1

Tableau 2 : Distribution des paramètres du système des carbonates en Méditerranée.

Pour la première fois, l'acidification de la Méditerranée a été estimée par Touratier et Goyet [6]. L'acidification est plus prononcée en Méditerranée que partout ailleurs dans l'océan ouvert. La variation de l'acidification en Méditerranée est comprise entre - 0,14 et - 0,05 depuis l'ère préindustrielle (figure 3).

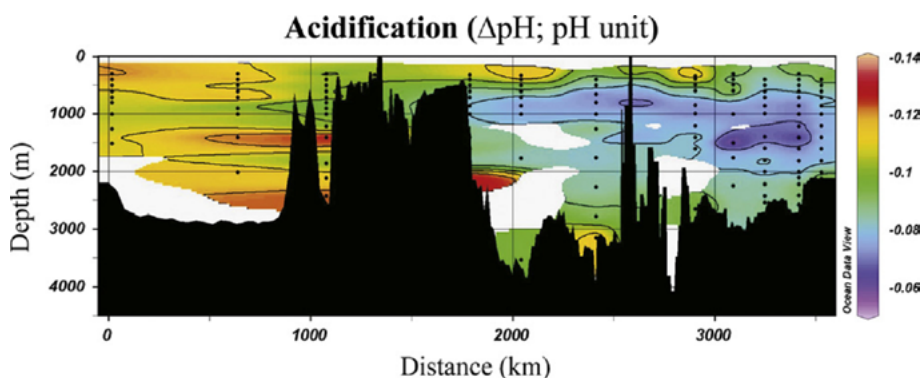


Figure 3 : Niveau d'acidification de la Méditerranée. Le kilomètre zéro correspond à la position du site Dyfamed. La section traverse toute la Méditerranée depuis le site Dyfamed jusqu'au sud de l'île de Chypre (Sources : Touratier et Goyet, 2010 (6)).

4. CONCLUSION

Le bassin ouest de la Méditerranée joue un rôle important dans la séquestration du CO_2 , ce qui entraîne la diminution du pH, avec un ΔpH oscillant entre - 0,10 et - 0,14, malgré une tendance inverse observée sur le site Dyfamed. Cette tendance s'explique par l'EMT qui a fortement perturbé la répartition des masses d'eau. La colonne d'eau de la Méditerranée est plus chaude et plus alcaline que celle des océans ouverts, avec potentiellement une baisse du pH plus importante et plus rapide que celle de l'océan Atlantique.

Les scientifiques du projet européen MedSeA aboutissent aux mêmes résultats : toutes les eaux de la Méditerranée emprisonnent relativement plus de carbone anthropique que l'océan ouvert, ce qui entraîne une acidification d'autant plus élevée.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Copin-Montégut C. et Bégovic M., 2001. Processes controlling annual variations in the partial pressure of CO₂ in surface waters of the central Northwestern Mediterranean Sea (Dyfamed site). *Deep-Sea Research II* 49, 2031-2047.
- [2] Aït-Ameur N., 2007. Estimation du CO₂ anthropique en mer Méditerranée et en mer de Ross. Estimation des flux air-mer de CO₂ dans le golfe du Lion. Thèse de doctorat de l'université de Perpignan.
- [3] D'Ortenzio F., Antoine D., Marullo S., 2008. Satellite driven modeling of the upper ocean mixed layer and air-sea CO₂ flux in the Mediterranean Sea. *Deep-Sea Research I* 55, 405-434.
- [4] Touratier F. et Goyet C., 2009. Decadal evolution of anthropogenic CO₂ in the northwestern Mediterranean Sea from the mid-1990s to the mid-2000s. *Deep-Sea Research* 156, 1708-1716.
- [5] Schneider A., Tanhua T., Körtzinger A., Wallace D.W.R., 2010. High anthropogenic carbon content in the eastern Mediterranean. *Journal of Geophysical Research*, 115, C12050, doi: 10.1029/2010JC006171.
- [6] Touratier F. et Goyet C., 2010. Impact of the Eastern Mediterranean Transient on the distribution of anthropogenic CO₂ and first estimate of acidification for the Mediterranean Sea. *Deep-Sea Research I* 158, 1-1.
- [7] Conan P., Pujo-Pay M., Raimbault P., Leveau M., 1998. Variabilité hydrologique et biologique au sein du Courant Nord Méditerranéen à l'entrée du golfe du Lion. I. Bilan annuel des transports en azote et productivité potentielle. *Oceanologica Acta* 21:751-765.
- [8] Naudin J.J., Cauwet G., Fajon C., Oriol L., Terzic S., Devenon J.L., Broche P., 2001. Effect of mixing on microbial communities in the Rhône River plume. *J Mar Syst* 28:203-227.
- [9] Millero F.J., Chen C.-T., Bradshaw A. et Schleicher K., 1979. Summary of data treatment for the UNESCO high pressure equation of state for seawater. UNESCO Technical Report.
- [10] Copin-Montégut C., 1993. Alkalinity and carbon budgets in the Mediterranean. *Glob. Biogeochem. Cycles* 7: 915-925.
- [11] Delgado O., Ballesteros E., Vidal M., 1994. Seasonal variation in tissue nitrogen and phosphorus of *Cystoseira mediterranea* Sauvageau (Fucales, Phaeophyceae) in the North-western Mediterranean Sea. *Botanica Mar.*, 37: 1-9.
- [12] Bégovic M. et Copin-Montégut C., 2002. Distributions of carbonate properties and oxygen along the water column (0-2000 m) in the central part of the N.W. Mediterranean Sea (Dyfamed site): influences of winter vertical mixing on air-sea CO₂ and O₂ exchanges. *Deep-Sea Research II*, 49,2049-2066.
- [13] Copin-Montégut C., Bégovic M. et Merlivat L., 2004. Variability of the partial pressure of CO₂ on diel to annual time scales in the northwestern Mediterranean Sea. *Mar. Chem.*, 85, 169- 189.
- [14] Touratier F., Azouzi L. et Goyet C., 2007. CFC-11, ¹⁴C and ³H tracers as a means to assess anthropogenic CO₂ concentrations in the ocean. *Tellus* 59B: 318-325.
- [15] Goyet C., Coatanoan C., Eiseheid G., Amaoka T., Okuda K., Healy R. et Tsunogai S., 1999. Spatial variation of total CO₂ and total alkalinity in the Northern Indian Ocean: A novel approach for the quantification of anthropogenic CO₂ in the seawater. *J. Mar. Res.* 57: 135-163.
- [16] Touratier F., Goyet C., Guglielmi V., 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*, 9 (3):2709-2753. DOI:10.5194/BGD-9-2709-2012.
- [17] Waugh D.W., Haine T.W.N. et Hall T.M., 2004. Transport Times and Anthropogenic Carbon in the Subpolar North Atlantic Ocean. *Deep-Sea Res.*, 51, 1475-1491.
- [18] Goyet C. et Davis D., 1996. Estimation of total CO₂ concentration throughout the water column. *Deep-Sea Research I* 44, 859-877.