

La distribution

575

1----

dans l'océan

dissours

Exemple de l'Atlantique tropical



La distribution des gaz dissous dans l'océan

Exemple de l'Atlantique tropical

Claude OUDOT

La distribution des gaz dissous dans l'océan

Exemple de l'Atlantique tropical

Éditions de l'ORSTOM

INSTITUT FRANÇAIS DE RECHERCHE SCIENTIFIQUE POUR LE DÉVELOPPEMENT EN COOPÉRATION

PARIS 1993

La loi du 11 mars 1957 n'autorisant, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, d'une part, que les «copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective» et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, «toute représentation ou reproduction intégrale, ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ayants cause, est illicite» (alinéa1er de l'article 40).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal.

© ORSTOM 1993

RÉSUMÉ

Dans cette étude, la distribution des gaz dissous dans les couches supérieures de l'océan Atlantique tropical est mise à profit pour passer en revue la plupart des processus physiques ou biologiques qui gouvernent la distribution des propriétés chimiques au sein de l'océan et à l'interface air/mer.

Les anomalies de saturation des gaz conservatifs tels que l'azote et l'argon, permettent de montrer l'importance des mélanges turbulents aux frontières du Sous-Courant Équatorial. En outre elles servent à faire la part des processus physiques et biologiques dans la distribution de l'oxygène dissous et à expliquer l'origine du maximum subsuperficiel de O_2 .

La paramétrisation des interactions physiques et biologiques qui règlent la concentration de l'oxygène dissous dans la couche de surface de l'océan fournit un moyen de connaître l'amplitude d'un processus particulier, les autres étant estimés par ailleurs (taux de production primaire, échange gazeux à l'interface air/mer, coefficient de diffusion turbulente au sommet de la thermocline). En subsurface, l'oxygène est utilisé comme traceur des masses d'eau pour préciser le système de circulation horizontale (courants et contre-courants).

La ceinture équatoriale Atlantique est en toutes saisons une source nette de CO_2 pour l'atmosphère, cette fonction se renforçant d'est en ouest. Le réchauffement qui accroît la pression partielle de CO_2 de l'eau de surface s'écoulant vers l'ouest et le renforcement des alizés sur la bordure occidentale du gyre anticyclonique sont à l'origine de ce phénomène récemment mis en évidence. Par ailleurs, l'influence de l'activité des producteurs primaires (photosynthèse), longtemps négligée pour expliquer le contrôle de la variabilité du CO_2 océanique à l'échelle humaine, est démontrée à court terme (quelques jours) en zone tropicale.

L'étude de la distribution du protoxyde d'azote (N₂O) confirme, pour ce gaz-trace à effet de serre, le rôle source de l'océan en direction de l'atmosphère. La sursaturation en N₂O de la couche de surface est entretenue par la diffusion turbulente depuis les couches thermoclinales et subthermoclinales, dans lesquelles ce gaz est produit lors de la régénération du nitrate (nitrification).

6 LA DISTRIBUTION DES GAZ DISSOUS DANS L'OCÉAN

L'originalité et l'intérêt de l'étude des gaz dissous tiennent au pouvoir qu'ont ces derniers de traduire les interactions entre océan et atmosphère, à une époque où l'intégration de l'océan dans les modèles de prévision climatique est de plus en plus reconnue nécessaire.

ABSTRACT

In this dissertation, the distribution of dissolved gases in surface layers (0-500 m) of the tropical Atlantic ocean is used to show the physical and biological processes which rule the distributions of N_2 , O_2 , Ar, CO_2 and N_2O within the ocean and at the air/sea interface. We will show how the studies of dissolved gases play a major role in understanding physical, chemical and biological processes in the ocean.

The first section presents a discussion of the processes by which the seawater content of these gases is governed. The atmosphere is the major source of gases to the ocean; hence, consideration is given to the abundance of gases in the atmosphere and their transfer to the ocean. The dissolution of atmospheric gases in sea water is deducted from the Henry's law and the polynomial relationships introduced by WEISS are given for most gases. A review of the laboratory and field investigations of the air/sea gas exchange is presented and we remind the relationships proposed by LISS and MERLIVAT (1986) to determinate the transfer velocity according to the wind speed. There is considerable interest in using the distributions of the non-reactive gases to assist in obtaining a quantitative separation of the effects of physical and biological processes on the distribution of oxygen. The various physical processes which cause the concentration of non-reactive gases to depart from their solubility are reviewed. Within the ocean the distributions of oxygen and carbon dioxide are the net result of biological processes (photosynthesis - respiration) and physical processes (exchange with the atmosphere - advection - mixing). The distribution of dissolved CO_2 is complicated by chemical equilibria of the carbonate system. The distribution of some dissolved trace gases, such as nitrous oxide (N₂O), is affected by bacterial activity. This section finishes in a description of the main technical procedures of determination of dissolved gases (Winkler method - electrochemical methods - gas chromatographic methods - infrared absorption method).

The saturation anomalies of conservative gases such as N_2 and Ar allow to put in light the high turbulent mixing at the boundaries of the Equatorial Under-Current. The argon saturation anomalies are generally higher than the nitrogen ones : the extreme anomalies are inter-

preted as the result of thermal effects rather than of air injection through the complete or partial dissolution of air bubbles. Besides, the nitrogen and argon saturation anomalies can be used to distinguish between the physical and biological processes which rule the oxygen distribution in the upper layer of the tropical Atlantic area : in the Guinea Dome (about 12° N, 22° W), the subsurface O₂ maximum is mainly (75 %) due to summer warming and less (25 %) to photosynthesis.

In the tropical regions, the thermocline, permanent throughout the year, is like a screen opposing to the replenishement of oxygen in the deeper layers from the sea surface. To supply some oxygen within the ocean, there is left the advection of aerated layers and at depth the oxygen distribution is a good tool to track the western currents exhausted of oxygen by the respiration process and the eastern counter-currents more oxygenated. In depth (300-400 m) the main minimum of oxygen is widespread at the eastern border of the Angola Basin, well known for the high biological production of the surface layers.

The rates at which concentrations of oxygen and carbon dioxide change under the influence of the exchange with the atmosphere and biological production are derived from *in situ* measurements of O_2 and CO_2 in the mixed layer over a 10-day period in the Guinea Dome area. The rates of O_2 production (10.3 mmol m⁻² d⁻¹) and CO_2 consumption (13.0 mmol m⁻² d⁻¹) by photosynthetic activity exceed the evasion of O_2 and CO_2 into the atmosphere (respectively 2.4 mmol m⁻² d⁻¹ and 1.2 mmol m⁻² d⁻¹). The net apparent production of oxygen from day to day is only 11 % of the diurnal O_2 increase. The biological production of O_2 at a short distance from the center of the Guinea Dome appears to be higher than that in the exact center.

The distributions of the CO₂ partial pressures in surface seawater and in atmosphere are shown and analyzed in the tropical Atlantic during the period from July 1982 to August 1984 for both extremal seasons (summer and winter). The leading part of the lateral advection against the vertical motion as the main mechanism responsible for high PCO₂ waters is underlined. The variability of the oceanic CO₂ partial pressure seems nearer the one of salinity than the one of temperature. A large north-south gradient of the atmospheric CO₂ is observed every year during boreal winter above the equatorial belt (5° N-5° S): it is related to the Intertropical Convergence Zone of the trade winds. The Atlantic equatorial belt is throughout the year a net source of CO_2 from the ocean to the atmosphere, and the escape of CO_2 increases strongly from the east to the west. The westward warming of surface water and the wind speed higher in the west than in the east explain the zonal variability of the CO_2 flux.

Continuous monitoring of surface oceanic CO₂ during periods of eight to twelve days in two particular locations of the tropical Atlantic (convergence zone : about 5° N, 20° W - Guinea Dome) was carried out during June-August 1986. The results of PCO₂ in surface seawater, after correction of the temperature effect, show a decrease between morning and evening related to photosynthetic activity. Moreover there appears a day to day tendency of PCO₂ (corrected for temperature change) to decrease, which is not negligible (about 1 μ atm d⁻¹) and is interpreted as the result of biological activity. Over a three-day period, the CO₂ concentration in the air above the ocean may vary up to +/- 0.6 ppm d⁻¹ at the same location, whereas the wind direction hardly changes. In the Guinea Dome area in summer, the net CO₂ flux can be as high (1.8 mmol m⁻² d⁻¹) as in the equatorial area.

Atmospheric and oceanic nitrous oxide (N₂O) measurements were carried out in 1986 in the tropical Atlantic (5°- 12° N, 20°-22° W). The average N₂O concentration in the air was 311 +/- 6 ppb. Surface waters were found to be supersaturated (123-132 %). The vertical N₂O profile is roughly a mirror image of the O₂ profile. The apparent N₂O production (estimated as the excess of N₂O above the solubility, similarly to the apparent oxygen utilization) in highly supersaturated deep waters (350 to 500 % on an average) enable us to estimate the oceanic source of atmospheric N₂O to 11.3 ml m⁻² y⁻¹. The eddy diffusion coefficient in the upper thermocline is estimated to be 0.2 cm² s⁻¹ to support the vertical transport of N₂O from the deep layers to the sea surface. The chemical environment (oxygen nitrate) indicates that the nitrification is the most probable process of N₂O formation, but in certain cases assimilatory nitrate reduction may be an additional cause.

The originality and the interest of the studies of dissolved gases come from the power that they have to reflect the interactions between ocean and atmosphere, at the time where the introduction of the state of the ocean in the models of climatic forecasting becomes more and more essential.

AVANT-PROPOS

Cette étude est le résultat d'une synthèse de publications parues entre 1982 et 1990 et qui ont trait à l'interprétation des distributions de divers gaz dissous dans les couches superficielles de l'océan tropical Atlantique (0-500 m). La diversité de ces gaz permet de passer en revue la plupart des processus, physiques, chimiques et biologiques, qui gouvernent la distribution des propriétés chimiques au sein de l'océan et à l'interface air/mer. Leur étude les a fait apparaître suffisamment complémentaires les uns des autres pour former un ensemble cohérent. Tous ont en commun de traduire les interactions entre océan et atmosphère, à un moment où l'océan est reconnu détenir la clé de notre avenir climatique.

Le plan retenu pour la présentation successive des divers gaz, conservatifs ou réactifs, découle du souci d'analyser d'abord les distributions les plus simples, dictées par les processus physiques seuls, puis les plus compliquées modulées par les processus physiques, chimiques et biologiques.

INTRODUCTION

L'originalité des gaz dissous sur les autres constituants chimiques de l'eau de mer tient aux contraintes qu'ils subissent du fait des interactions entre l'océan et l'atmosphère. Toute masse d'eau au sein de l'océan a été un jour ou l'autre au contact avec l'atmosphère lorsqu'elle était en surface : là, en équilibre thermodynamique ou à peu près avec l'atmosphère, elle a acquis une charge de gaz dissous. Certains gaz, non sujets aux réactions chimiques du milieu marin, gardent leur teneur initiale, tandis que d'autres, impliqués dans des processus biogéochimiques, voient leur abondance considérablement modifiée. Les gaz « nobles », dont l'argon est le représentant le plus abondant, remplissent une fonction spéciale, utile dans nombre d'applications. En vertu de leur inertie chimique, les gaz « nobles » servent de référence pour quantifier les altérations chimiques et biochimiques des gaz non conservatifs.

Deux problèmes apparus au début des années 80 ont suscité un regain d'intérêt pour l'étude des gaz dissous dans l'océan. La production primaire océanique, traditionnellement calculée par la méthode d'incubation au ¹⁴C , a été sous-évaluée par le passé (GIESKES *et al.*, 1979). De nouvelles approches, ayant recours aux changements *in situ* d'oxygène et/ou de gaz carbonique, ont alors été suggérées pour une estimation plus réaliste de la production primaire, en particulier dans les eaux oligotrophes des régions tropicales. Le second problème, pourtant plus ancien, n'a suscité des recherches approfondies que depuis une dizaine d'années : il concerne le devenir du CO₂ anthropogénique libéré dans l'atmosphère et absorbé en partie par l'océan. La modification de notre environnement (augmentation de l'effet de serre) qui s'en suit est renforcée par l'accroissement similaire de gaz-traces, radiativement actifs, qui n'ont pas la chance d'être absorbés par l'océan dont la couche supérieure est déjà sursaturée.

L'atmosphère est la source principale des gaz dissous dans l'océan et leur concentration dans l'eau de mer dépend en premier lieu de leur abondance dans l'atmosphère.

Inversement, du fait de certains processus marins, l'océan constitue une source pour l'atmosphère, notamment pour les gaz à l'état de traces et réactifs. Lorsque l'océan et l'atmosphère sont en équilibre thermodynamique, les concentrations des gaz dissous dans l'eau de mer sont régies par les règles précises de la solubilité. Mais il arrive souvent qu'à la surface de l'océan ou dans la colonne d'eau sous-jacente, les concentrations mesurées s'écartent des valeurs normalement attendues de l'équilibre atmosphérique. Les écarts à la saturation sont la traduction des différents processus physiques, chimiques ou biologiques subis par les masses d'eau au cours de leur histoire antérieure.

Les divers articles auxquels il sera fait référence dans cette étude mettent successivement en lumière les différents mécanismes qui influencent les concentrations de gaz dissous.

Les observations sur les gaz dissous qui servent de support à ce travail ont eu lieu principalement au cours des campagnes océanographiques conduites dans le cadre des programmes CIPREA (CIrculation et PRoduction en zone Équatoriale Atlantique), entre 1978 et 1980 (OUDOT, 1983), et PIRAL (Programme Interdisciplinaire de Recherche sur l'environnement dans l'Atlantique tropicaL), entre 1982 et 1986. CIPREA, dont le but est d'étudier l'impact des processus physiques liés à la circulation océanique sur la production de matière vivante à l'équateur, est limité à la zone géographique du golfe de Guinée (figure 1). PIRAL, qui s'attache à comprendre les mécanismes (processus physiques et biologiques) de régulation du CO₂ atmosphérique par l'océan, décrit un domaine géographique plus vaste (figure 1) en profitant de la couverture des campagnes FOCAL (Programme Français Océan Climat en zone Atlantique équatoriaLe) (OUDOT, 1987). Les gaz conservatifs, représentés dans cette étude par l'azote et l'argon, illustrent les interactions océanatmosphère et les processus de mélange océaniques. Les gaz réactifs, tels que l'oxygène et le gaz carbonique, traduisent l'action des organismes vivants dans l'océan (producteurs primaires). Le gaz carbonique, qui participe à des équilibres chimiques complexes, est considéré séparément. Les gaz-traces, pour la plupart biogéniques, sont représentés dans cette étude par le protoxyde d'azote N_2O . Outre les éclaircissements que ce gaz fournit sur les processus bactériens intervenant dans le cycle de l'azote au sein de l'océan, sa distribution verticale peut servir de test dans la paramétrisation des processus de mélange turbulent dans la colonne d'eau aussi bien que des processus d'échange air/mer.

L'utilisation des gaz dissous en océanographie est restée longtemps limitée par des problèmes analytiques. Les mesures précises et exactes, nécessaires pour apprécier les changements de concentrations, souvent très faibles, induits par les mécanismes océaniques, apparaissaient autrefois difficiles et demandaient du temps. Les données de solubilités proposées par différents auteurs ont pendant longtemps manqué de cohérence. Aujourd'hui des progrès ont été accomplis dans ces deux domaines. Des mesures précises d'oxygène dissous permettant d'apprécier des variations infimes *in situ* sont devenues facilement accessibles. La chromatographie en phase gazeuse, technique analytique relativement légère et universelle pour les gaz dissous, est couramment employée aujourd'hui en routine à bord des navires océanographiques.



Schéma des campagnes et position des points fixes (II) de durée comprise entre 8 et 13 jours

CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS

I. COMPOSITION DES GAZ DANS L'ATMOSPHÈRE

L'atmosphère est un mélange homogène de trois gaz principaux en proportions pratiquement constantes : l'azote N₂ (78,084 %), l'oxygène O₂ (20,946 %) et l'argon Ar (0,934 %) (tableau 1).

CONSTITUANT	CONCENTRATION % en volume	CONCENTRATION ppm en volume	
$\begin{array}{c} N_2\\ O_2\\ Ar\\ CO_2\\ Ne\\ He\\ CH_4\\ Kr\\ H_2\\ N_2O\\ CO\\ Xe\\ O_3\\ CCl_2F_2 \left(Fr\acute{e}on-12 \right)\\ CCl_3F \left(Fr\acute{e}on-11 \right)\\ CCl_2FCClF_2 \left(Fr\acute{e}on-113 \right)\end{array}$	78,084 +/- 0,004 20,946 +/- 0,002 0,934 +/- 0,001 0,035 +/- 0,001	350 +/- 10 18,18 +/- 0,04 5,24 +/- 0,004 1,70 +/- 0,1 1,14 +/- 0,01 0,51 +/- 0,02 0,31 +/- 0,01 0,09 +/- 0,02 0,087 +/- 0,001 0,035 +/- 0,015 0,00040 0,00022 0,000035	(Hb) (Hb) (Hb) (1) (Hb) (2) (Hb) (3) (4) (5) (Hb) (6) (7) (7) (8)

Tableau 1 Composition de l'air sec

Hb) D'après Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press (66th Ed., 1985-1986).

- (1) D'après WATERMAN et al. (1989).
- (2) D'après BLAKE and ROWLAND (1988).
- (3) D'après KHALIL and RASMUSSEN (1990).
- (4) D'après KHALIL and RASMUSSEN (1988).
- (5) D'après RASMUSSEN and KHALIL (1988).
- (6) D'après PIOTROWICZ et al. (1989).
- (7) D'après BULLISTER and WEISS (1988).
- (8) D'après WISEGARVER and GAMMON (1988).

18 LA DISTRIBUTION DES GAZ DISSOUS DANS L'OCÉAN

En plus de ces gaz majeurs on trouve un certain nombre de gaz mineurs dont le plus abondant est le dioxyde de carbone (gaz carbonique) CO_2 , dont la concentration dans l'air sec varie (figure 2) et affiche aujourd'hui une valeur voisine de 0,035 % en moyenne.



(a) Augmentation sur les 200 dernières années de la concentration en CO₂ atmosphérique, révélée par les mesures sur l'air piégé dans la glace (Station Siple, Antarctique) (*triangles* et *carrés*) et les moyennes annuelles observées à l'observatoire de Mauna Loa (Hawaï) (*croix*) (d'après SIEGENTHALER and OESCHGER, 1987).



- (b) Variation saisonnière et tendance séculaire de la concentration en CO₂ atmosphérique (moyenne mensuelle) à l'observatoire de Mauna Loa de 1974 à 1985 (d'après Комнук *et al.*, 1989).
- (c) Augmentation de 1976 à 1988 de la concentration en CO₂ atmosphérique (moyenne mensuelle) à Samoa (d'après WATERMAN *et al.*, 1989).

Figure 2

Variations temporelles de la concentration en CO₂ atmosphérique exprimée en ppmv Parmi les gaz mineurs, encore appelés gaz-traces (« trace gases » en anglais), certains varient en concentration, dans l'espace et dans le temps (figure 3), car ils sont produits par des processus naturels biologiques (CH₄, N₂O, CO, H₂), photochimiques (O₃) ou par l'activité humaine (CH₄, N₂O, CO, H₂, fréons F-11, F-12 et F-113) (figure 4, page suivante).



(a) Le long de deux rails méridiens dans l'océan Pacifique (entre 50° N à droite et 40° S à gauche) et dans l'océan Indien (entre 5° N et 30° S) entre mai et juillet 1987 (d'après BUTLER et al., 1989).



(b) En fonction du temps à partir d'échantillons prélevés dans des flacons entre 1976 et 1980 (d'après WEISS, 1981).

Figure 3

Variations spatio-temporelles de la concentration du protoxyde d'azote N₂O dans l'atmosphère (troposphère), exprimée en ppbv



Figure 4

Diagramme schématique du cycle du carbone montrant les échanges du dioxyde de carbone CO₂ et des gaz-traces CH₄ et CO (d'après SOLOMON et al., 1985)

Les autres constituants gazeux mineurs, inertes, encore appelés « gaz nobles » (He, Ne, Kr, Xe), sont considérés comme invariables (à l'exception de l'hélium toutefois). Malgré le brassage rapide de l'atmosphère, les concentrations de gaz-traces peuvent varier géographiquement : les travaux des dernières années ont clairement montré que CO_2 et N_2O , par exemple, étaient plus abondants dans l'hémisphère nord, qui regroupe la majorité des zones sources, que dans l'hémisphère sud, moins peuplé et moins industrialisé (figures 5 et 3).

Le constituant le plus variable de l'atmosphère est la vapeur d'eau. La proportion de vapeur d'eau dans l'air atmosphérique est loin d'être négligeable. À 25 °C, l'air saturé d'humidité renferme 3 % en volume de vapeur d'eau, soit trois fois plus que la proportion d'argon. Pour cette raison, la composition de l'air ou la concentration d'un gaz dans l'atmosphère sont généralement rapportées à l'air sec.



(a) Courbes d'ajustements méridiens aux concentrations moyennes annuelles de CO₂ des stations du Programme Geophysical Monitoring for Climatic Change (GMCC) de la NOAA en 1981 (*ligne en trait plein du bas*), 1982 (*pointillés*), 1983 (*tirets - pointillés*), 1984 (*tirets*), et 1985 (*ligne en trait plein du haut*) (d'après TANS et al., 1989).



(b) Représentation en trois dimensions des variations de la concentration de CO₂ en fonction de la latitude et du temps, pour la période 1979-1982 (données du réseau NOAA/GMCC) (d'après Комнук *et al.*, 1985).

Figure 5 Variation méridienne de la concentration de CO₂ atmosphérique

Le tableau 1 reproduit les concentrations (% en volume) de seize constituants gazeux de l'atmosphère (air sec). Les données du Handbook of Chemistry and Physics (CRC Press) concernant les gaz-traces sont actualisées avec les résultats des dernières mesures dans l'atmosphère.

La quantité de chaque gaz dans l'air sec peut aussi être exprimée comme sa fraction molaire $f_i = n_i / \sum n_i$ où n_i est le nombre de moles du gaz *i*.

La notion de pression partielle a été proposée par DALTON au début du XIX^e siècle, lorsqu'il a montré que la pression totale, p_t , exercée par un mélange de gaz contenu dans un volume est égale à la somme des pressions partielles (p_i) que chacun des gaz exercerait s'il occupait seul le même volume :

$$p_t = p_{N_2} + p_{O_2} + p_{H_2O} + p_{Ar} + p_{CO_2} + \dots$$
 (1)

La loi de Dalton n'est vraie que dans le cas de mélange de gaz parfaits dont l'équation d'état s'écrit :

$$p_i = n_i \frac{RT}{V}$$
(2)

où n_i est le nombre de moles du gaz *i* contenu dans le volume V, R est la constante des gaz parfaits (82,056 cm³ atm mol⁻¹ K⁻¹ ou 8314,3 dm³ Pa mol⁻¹ K⁻¹) et T la température absolue. Si le mélange a les propriétés d'un gaz parfait :

$$p_{t} = \sum n_{i} \frac{RT}{V}$$

$$p_{i} = n_{i} \frac{p_{t}}{\sum n_{i}}$$

$$p_{i} = f_{i} p_{t}$$
(3)

Dans les conditions naturelles de l'atmosphère, il faut tenir compte de la présence de la vapeur d'eau qui a pour effet de diluer les gaz constitutifs de l'air sec :

$$p_i = f_i (p_t - \frac{h}{100} p_{H_2O})$$
 (4)

où *h* (exprimé en pourcent) est l'humidité relative et p_{H_2O} (exprimée en millibars) est la pression de vapeur saturante pour la température considérée.

Dans l'air au-dessus de l'océan, la tension de vapeur de l'eau salée est diminuée par rapport à celle de l'eau pure. WEISS and PRICE (1980) ont proposé une relation polynomiale traduisant les effets de la température et de la salinité :

$$\ln p_{H_2O} = 24,4543 - 67,4509 (100/T) - 4,8489 \ln (T/100) - 0,000544 \text{ S}$$
 (5)

où p_{H2O} est en atmosphères, T est la température absolue et S la salinité.

Selon les dernières recommandations de l'UNESCO (1985), en matière d'unités relatives à l'océanographie physique, il est déconseillé d'utiliser aujourd'hui l'atmosphère ou le millimètre de mercure (torr) comme unité de pression : l'unité conseillée est le pascal, Pa, (101325 Pa = 1 atm), ou à la rigueur le bar (1 bar = 10^5 Pa) ou le millibar (1 mbar = 100 Pa). Avec p_{H2O} exprimé en mbar, le premier terme de l'équation (5) devient égal à : 31,3756.

Les principaux gaz atmosphériques respectent l'équation d'état des gaz parfaits avec une précision suffisante (0,1 %). Mais la plupart des gaz-traces s'écartent du domaine d'idéalité et leur comportement est décrit approximativement par l'équation de VAN DER WAALS, équation d'état pour les gaz réels :

$$(p_i + \frac{n_i^2 a}{V^2}) (V - n_i b) = n_i R T$$
 (6)

où a est un coefficient dû à l'attraction intra-moléculaire et b un terme rendant compte du volume fini des molécules et de leur incompressibilité générale.

24 LA DISTRIBUTION DES GAZ DISSOUS DANS L'OCÉAN

Les coefficients a et b de l'équation de VAN DER WAALS conditionnent les écarts à l'idéalité des gaz réels. Le tableau 2 reproduit les valeurs de ces coefficients pour les gaz atmosphériques ainsi que leur volume molaire dans les conditions standard de température et de pression (0 °C et 1013,25 mbar). Le volume molaire d'un gaz parfait dans les conditions standard est 22,4138 dm³ mol⁻¹.

Tableau 2 Propriétés des gaz atmosphériques dans les conditions standard (0 °C et 1013,25 mbar) d'après Handbook of Chemistry and Physics (66 th Ed., 1985-1986)

Gaz	Masse	Température	Coefficients		Volume	Écart à
	molaire	Ébullition	de Van d	er Waals	molaire	l'idéalité
			a	b		
	g	°C	atm dm ⁶ mol ⁻²	dm ³ mol ⁻¹	dm ³	%
N ₂	28,01	- 195,8	1,390	0,03913	22,392	- 0,10
O ₂	32,00	- 183,0	1,360	0,03183	22,386	- 0,12
Ar	39,45	- 185,7	1,345	0,03209	22,387	- 0,12
CO ₂	44,01	- 78,5	3,592	0,04267	22,297	- 0,52
Ne	20,18	- 245,9	0,2107	0,01709	22,422	+ 0,04
He	4,00	- 268,9	0,03412	0,02370	22,437	+ 0,10
CH₄	16,04	- 61,5	2,253	0,04278	22,356	- 0,26
Kr	83,80	- 152,3	2,318	0,03978	22,350	- 0,28
H ₂	2,02	- 252,8	0,2444	0,02661	22,441	+ 0,12
N ₂ O	44,01	- 88,5	3,782	0,04415	22,288	- 0,56
co	28,01	- 191,5	1,485	0,03985	22,387	- 0,12
Xe	131,29	- 107,1	4,194	0,05105	22,277	- 0,61
O ₃	48,00	- 119,9	3,545	0,04903	22,305	- 0,49

Sublimation.

Les volumes molaires du dioxyde de carbone et du protoxyde d'azote s'écartent notablement (0,5 % et 0,6 % respectivement, voir tableau 2) de la valeur de celle d'un gaz idéal. Cette différence est environ cinq fois la précision des mesures de solubilité (WEISS, 1974) et une correction pour la non-idéalité de ces gaz réels est nécessaire.

Pour introduire cette correction, WEISS (1970, 1974) reprend la notion de fugacité qui, pour un gaz est à la pression ce qu'est l'activité à la concentration pour un soluté en solution liquide. La fugacité d'un gaz réel à l'état pur est la pression g sous laquelle devrait se

trouver ce gaz s'il était parfait pour posséder la même énergie libre qu'il possède effectivement sous la pression p, la température étant la même. COPIN-MONTÉGUT (1989b) rappelle les principes thermodynamiques qui conduisent à exprimer la fugacité en fonction de la pression. Pour un gaz réel à l'état pur il est démontré :

$$g_i = p_i \exp (B p/R T)$$
(7)

où B est un coefficient qui représente l'écart à l'idéalité.

Les valeurs de *B*, exprimées en cm³ mole⁻¹, pour CO₂ et N₂O sont données par WEISS (1974) et WEISS and PRICE (1980) :

$$B_{CO2} = -1636,75 + 12,0408 \text{ T} - 3,27957 \text{ x } 10^{-2} \text{ T}^2 + 3,16528 \text{ x } 10^{-5} \text{ T}^3 \quad \textbf{(8)}$$

$$B_{N2O} = -905,95 + 4,1685 \text{ T} - 0,0052734 \text{ T}^2$$
(9)

Pour une phase gazeuse à plusieurs composants comme l'atmosphère, il est nécessaire de calculer la fugacité d'un gaz dans un mélange. WEISS (1974) démontre que pour un mélange binaire, tel que CO_2 dans l'air où f_{CO2} <<1 :

$$g_i = f_i p_t \exp [(B + 2 \delta_{i,air}) p_t/R T]$$
 (10)

Les valeurs de la quantité $\delta_{i,air}$ pour CO₂ et N₂O, exprimées en cm³ mol⁻¹, sont données par WEISS (1974) et WEISS and PRICE (1980) :

$$\delta_{CO2,air} = 57,7 - 0,118 \text{ T}$$

 $\delta_{N2O,air} = 65,0 - 0,1338 \text{ T}$

Enfin, la fugacité d'un gaz réel dans l'air humide s'exprime par la relation :

$$g_i = f_i (p_t - \frac{h}{100} p_{H2O}) \exp [(B_i + 2 \delta_{i,air}) p_t/R T]$$
 (11)

II. DISSOLUTION ET SOLUBILITÉ DES GAZ DANS L'EAU DE MER

Si l'océan est en équilibre thermodynamique avec l'atmosphère, la concentration des gaz dissous dans l'eau de mer est déterminée par la pression partielle du gaz pur au-dessus de la surface liquide. La loi de Henry fournit une relation entre la pression partielle d'un gaz en solution P_i et sa concentration C_i :

$$P_i = K_i C_i \tag{12}$$

où K_i est la constante de la loi de Henry.

À l'équilibre gazeux entre atmosphère et océan, la pression partielle de chaque constituant gazeux est la même dans les deux phases (liquide et gazeuse). La loi de Henry peut alors s'écrire :

$$C_i = \frac{1}{K_i} p_i$$
 (13)

Pour un gaz non idéal (CO₂ - N₂O), la relation est similaire :

$$C_i = \frac{1}{K_i} g_i \tag{14}$$

La constante de la loi de Henry dépend du gaz considéré, de la composition de la solution, de la température et de la pression totale. Cependant l'influence de la pression est très faible comme le rappelle COPIN-MONTÉGUT (1989b), et les petits écarts entre la pression d'équilibre et la pression atmosphérique standard peuvent être négligés dans le calcul de la constante de la loi de Henry.

Pour exprimer la solubilité des gaz, le coefficient de Bunsen (inverse de K_i), que nous désignerons par α_i , est fréquemment utilisé :

$$C_i = \alpha_i p_i \tag{15}$$

Pour un gaz réel on écrira :

$$C_i = \alpha_i g_i \tag{16}$$

Le coefficient de Bunsen est défini comme le volume de gaz, dans les conditions standard de température et pression, qui peut être absorbé par unité de volume de solution quand la pression partielle (ou la fugacité) du gaz est égale à une atmosphère standard (1013,25 mbar). Il est exprimé généralement en ml ml⁻¹ atm⁻¹. En pratique l'expression la plus utilisée en océanographie est la solubilité C_i^* , qui est la valeur de C_i de la relation [(15) ou (16)] quand p_i (ou g_i) est prise égale à la pression partielle (ou la fugacité) du gaz *i* dans l'air avec une humidité relative de 100 % et à une pression totale de 1013,25 mbar.

Si les conditions naturelles s'écartent des conditions standard, en combinant les relations [(15) ou (16)] et [(4) ou (11)], la solubilité d'un gaz idéal sera donnée par l'expression :

$$C_{i}^{*} = f_{i} \alpha_{i} (p_{t} - \frac{h}{100} p_{H2O}) \frac{1}{1013,25}$$
 (17)

et celle d'un gaz réel par :

$$C_{i}^{*} = f_{i} \alpha_{i} (p_{t} - \frac{h}{100} p_{H2O}) \frac{1}{1013,25}$$

$$x \exp \left[(B_{i} + 2 \delta_{i,air}) p_{t}/R T \right] \quad (18)$$

L'unité de solubilité longtemps utilisée est ml l⁻¹, par analogie avec celle des concentrations mesurées de gaz dissous dans l'eau de mer. Mais ce mode d'expression ne tient pas compte de la dépendance du volume d'eau de mer, de la température et de la pression. Cette approximation était de peu d'importance quand la précision et l'exactitude des méthodes analytiques étaient pauvres. Aujourd'hui la qualité des mesures s'améliore et il y a intérêt à exprimer les quantités d'eau de mer en termes d'unités massiques (kg). D'autre part, il est recommandé que l'unité volumétrique de gaz soit remplacée par l'unité de masse moléculaire (mole ou micromole), comme pour les autres paramètres chimiques (sels nutritifs par exemple). Cependant dans un souci de continuité et d'homogénéité des résultats, les articles de cette étude, sauf exception, conservent l'ancienne unité (ml l⁻¹) pour exprimer les concentrations et les solubilités de gaz dissous.

Les coefficients de solubilité (coefficient de Bunsen) et les solubilités des gaz atmosphériques sont donnés à titre indicatif pour une eau de mer (S = 35) à 0 °C et 25 °C dans le tableau 3, page suivante. La dernière colonne du tableau 3 exprime le rapport de la quantité (en volume) de chaque gaz dans l'air à la quantité dans le même volume d'eau. Ainsi il y a 89 fois plus d'azote dans l'air que dans l'eau de mer et seulement deux fois plus de CO₂ ou de N₂O.

	Coeff	licient	Solubi	ité STP	Solubi	lité STP	C (air)	
Gaz	de Buns	en x 10 ²	m	-1	μπα	ol kg ⁻¹	C (mer 25 °C)	
	0°C	25 °C	0 °C	25 °C	0°C	25 °C		
N ₂	1,829	1,161	14,19	8,79	616,74	383,62	88,8	(1)
$\overline{O_2}$	3,865	2,330	8,045	4,728	349,64	206,42	44,4	(1)
Ar	4,211	2,561	0,3910	0,2318	16,987	10,115	40,3	(1)
CO ₂	144,2	64,84	0,4995	0,2193	21,79	9,61	1,6	(2)
Ne	1,005	0,854	181,7 x 10 ⁻⁶	150,5 x 10 ⁻⁶	7,88 x 10 ⁻³	6,56 x 10 ⁻³	120,8	(3)
He	0,783	0,745	40,8 x 10 ⁻⁶	37,8 x 10 ⁻⁶	1,77 x 10-3	1,65 x 10 ⁻³	138,3	(3)
CH₄	4,448	2,547	75,2 x 10 ⁻⁶	42,0 x 10 ⁻⁶	3,27 x 10 ^{,3}	1,84 x 10 ⁻³	40,5	(4)
Kr	8,562	4,527	96,8 x 10 ⁻⁶	49,9 x 10 ⁻⁶	4,21 x 10 ⁻³	2,18 x 10 ⁻³	22,8	(5)
H ₂	1,813	1,500	10,5 x 10 ⁻⁶	8,4 x 10 ⁻⁶	0,46 x 10 ⁻³	0,37 x 10 ⁻³	69,0	(4)
N ₂ O	107,05	46,28	328,3 x 10-6	138,6 x 10⁻ ⁶	14,33 x 10 ⁻³	6,08 x 10 ⁻³	2,2	(6)
cō	2,868	1,829	2,6 x 10-6	1,6 x 10⁻ ⁶	0,11 x 10 ⁻³	0,07 x 10 ⁻³	56,3	(4)
Xe	17,46	7,826	15,1 x 10 ⁻⁶	6,6 x 10⁻ ⁶	0,66 x 10 ⁻³	0,29 x 10 ⁻³	13,2	(7)
CCI2F2					2,59 x 10 ⁻¹²	0,81 x 10 ⁻¹²		(8)
CCL					5,82 x 10 ⁻¹²	1,56 x 10-12		(8)

Tableau 3 efficient de Βυκεεν et solubilité des gaz atmosphériques pour une eau de mer (S = 35) à 0 °C et 25 °

Les concentrations atmosphériques des gaz sont données dans le tableau 1.

C (air)/C (mer 25 °C) : rapport (v/v) entre la concentration du gaz dans l'air et la concentration du gaz dans l'eau de mer à 25 °C.

(1) D'après WEISS (1970).

(2) D'après WEISS (1974).

(3) D'après WEISS (1971).

(5) D'après WEISS and KYSER (1978).

(6) D'après Weiss and Price (1980).

(7) D'après Wood and CAPUTI (1966) in KESTER (1975).

(4) D'après WIESENBURG and GUINASSO (1979). (8) D'après WARNER and WEISS (1985).

28

WEISS (1970) a proposé, pour le calcul des coefficients de solubilité, une relation polynomiale inspirée des équations de Van't Hoff et de Setchenow qui traduisent la dépendance du coefficient de solubilité en fonction de la température et de la salinité :

$$\ln \alpha_{i} = A_{1} + A_{2} (100/T) + A_{3} \ln (T/100) + S [B_{1} + B_{2} (T/100) + B_{3} (T/100)^{2}]$$
(19)

Une expression similaire est obtenue pour la solubilité en incorporant un terme supplémentaire pour tenir compte de la dépendance de la vapeur d'eau et de la densité de l'eau de mer en fonction de la température :

$$\ln C_{i}^{*} = A_{1} + A_{2} (100/T) + A_{3} \ln (T/100) + A_{4} (T/100) + S [B_{1} + B_{2} (T/100) + B_{3} (T/100)^{2}]$$
(20)

Les valeurs numériques des constantes de l'équation (20) dépendent du gaz considéré et de l'unité choisie pour la solubilité (ml l⁻¹ ou μ mol kg⁻¹). Le tableau 4 (page suivante) résume les coefficients proposés par WEISS (1970, 1971) et WEISS and KYSER (1978) pour les gaz proches de l'idéalité : ce sont ceux que nous avons utilisés pour O₂, N₂ et Ar.

Récemment BENSON and KRAUSE (1984) ont refait des mesures de solubilité d'oxygène dans l'eau de mer, qui seraient plus exactes que les valeurs produites par la relation de WEISS (1970). MILLERO (*in* UNESCO, 1986) recommande d'utiliser l'équation suivante, pour calculer la solubilité de O_2 exprimée en μ mol kg⁻¹:

$$\ln C^*_{O2} = -135,29996 + 1,572288 \times 10^5/T - 6,637149 \times 10^7/T^2 + 1,243678 \times 10^{10}/T^3 - 8,621061 \times 10^{11}/T^4 - S [0,020573 - 12,142/T + 2363,1/T^2]$$
(21)

Les différences (%) entre les solubilités de O_2 dans l'eau de mer obtenues à partir de la relation de WEISS (1970) [équation (20) et tableau 4] et de l'équation (21) sont comprises entre - 0,2 et 0,2 %.

BENSON and KRAUSE (1976) et plus récemment TOP *et al.* (1987) ont déterminé des nouvelles valeurs de solubilités d'hélium et de néon, sensiblement plus élevées (environ 1 %) que celles de WEISS (1971). Mais elles ont été établies à partir de moins de points expérimentaux et JENKINS (1987) et ANDRIÉ *et al.* (1988) choisissent de toujours se référer à WEISS (1971).

Tableau 4

Constantes pour le calcul des solubilités des gaz dans l'eau exprimées en ml l⁻¹ (entre parenthèses les valeurs exprimées en μmol kg⁻¹) à l'aide de la relation polynomiale (20) dans les conditions d'équilibre avec l'air humide à une pression totale de 1 atmosphère standard (1013,25 mbar) (d'après WEISS, 1970 et 1971, et WEISS and KYSER, 1978)

Gaz	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄
N ₂	- 172,4965	248,4262	143,0738	- 21,7120
_	(- 173,2221)	(254,6078)	(146,3611)	(- 22,0933)
0 ₂	- 173,4292	249,6339	143,3483	- 21,8492
-	(- 173,9894)	(255,5907)	(146,4813)	(- 22,2040)
Ar	- 173,5146	245,4510	141,8222	- 21,8020
	(- 174,3732)	(251,8139)	(145,2337)	(- 22,2046)
Ne	- 160,2630	211,0969	132,1657	- 21,3165
	(- 166,8040)	(225,1946)	(140,8863)	(- 22,6290)
He	- 152,9405	196,8840	126,8015	- 20,6767
	(- 163,4207)	(216,3442)	(139,2032)	(- 22,6202)
Kr	- 109,9329	149,8152	72,8393	- 9,9217
	(- 112,6840)	(153,5817)	(74,4690)	(- 10,0189)
Gaz	В1	B ₂	B ₃	
Gaz N ₂	B ₁ - 0,049781	B ₂ 0,025018	B ₃ - 0,0034861	
Gaz N ₂	B ₁ - 0,049781 (- 0,054052)	B ₂ 0,025018 (0,027266)	B ₃ - 0,0034861 (-0,0038430)	-
Gaz N ₂ O ₂	B ₁ - 0,049781 (- 0,054052) - 0,033096	B ₂ 0,025018 (0,027266) 0,014259	B ₃ - 0,0034861 (-0,0038430) - 0,0017000	
Gaz N ₂ O ₂	B ₁ - 0,049781 (- 0,054052) - 0,033096 (- 0,037362)	B ₂ 0,025018 (0,027266) 0,014259 (0,016504)	B ₃ - 0,0034861 (-0,0038430) - 0,0017000 (- 0,0020564)	
Gaz N ₂ O ₂ Ar	B ₁ - 0,049781 (- 0,054052) - 0,033096 (- 0,037362) - 0,034474	B ₂ 0,025018 (0,027266) 0,014259 (0,016504) 0,014934	B ₃ - 0,0034861 (-0,0038430) - 0,0017000 (- 0,0020564) - 0,0017729	
Gaz N ₂ O ₂ Ar	B ₁ - 0,049781 (- 0,054052) - 0,033096 (- 0,037362) - 0,034474 (- 0,038729)	B ₂ 0,025018 (0,027266) 0,014259 (0,016504) 0,014934 (0,017171)	B ₃ - 0,0034861 (-0,0038430) - 0,0017000 (- 0,0020564) - 0,0017729 (- 0,0021281)	
Gaz N ₂ O ₂ Ar Ne	B ₁ - 0,049781 (- 0,054052) - 0,033096 (- 0,037362) - 0,034474 (- 0,038729) - 0,122883	B ₂ 0,025018 (0,027266) 0,014259 (0,016504) 0,014934 (0,017171) 0,077055	B ₃ - 0,0034861 (-0,0038430) - 0,0017000 (- 0,0020564) - 0,0017729 (- 0,0021281) - 0,0125568	
Gaz N ₂ O ₂ Ar Ne	B ₁ - 0,049781 (- 0,054052) - 0,033096 (- 0,037362) - 0,034474 (- 0,038729) - 0,122883 (- 0,127113)	B ₂ 0,025018 (0,027266) 0,014259 (0,016504) 0,014934 (0,017171) 0,077055 (0,079277)	B ₃ - 0,0034861 (-0,0038430) - 0,0017000 (- 0,0020564) - 0,0017729 (- 0,0021281) - 0,0125568 (- 0,0129095)	
Gaz N ₂ O ₂ Ar Ne He	B ₁ - 0,049781 (- 0,054052) - 0,033096 (- 0,037362) - 0,034474 (- 0,038729) - 0,122883 (- 0,127113) - 0,040543	B ₂ 0,025018 (0,027266) 0,014259 (0,016504) 0,014934 (0,017171) 0,077055 (0,079277) 0,021315	B ₃ - 0,0034861 (-0,0038430) - 0,0017000 (- 0,0020564) - 0,0017729 (- 0,0021281) - 0,0125568 (- 0,0129095) 0,0030732	
Gaz N ₂ O ₂ Ar Ne He	B ₁ - 0,049781 (- 0,054052) - 0,033096 (- 0,037362) - 0,034474 (- 0,038729) - 0,122883 (- 0,127113) - 0,040543 (- 0,44781)	B ₂ 0,025018 (0,027266) 0,014259 (0,016504) 0,014934 (0,017171) 0,077055 (0,079277) 0,021315 (0,023541)	B ₃ - 0,0034861 (-0,0038430) - 0,0017000 (- 0,0020564) - 0,0017729 (- 0,0021281) - 0,0125568 (- 0,0129095) 0,0030732 (- 0,0034266)	
Gaz N ₂ O ₂ Ar Ne He Kr	B ₁ - 0,049781 (- 0,054052) - 0,033096 (- 0,037362) - 0,034474 (- 0,038729) - 0,122883 (- 0,127113) - 0,040543 (- 0,44781) - 0,006953	B ₂ 0,025018 (0,027266) 0,014259 (0,016504) 0,014934 (0,017171) 0,077055 (0,079277) 0,021315 (0,023541) - 0,004085	$\begin{array}{r} B_{3} \\ \hline & -0,0034861 \\ (-0,0038430) \\ & -0,0017000 \\ (-0,0020564) \\ & -0,0017729 \\ (-0,0021281) \\ & -0,0125568 \\ (-0,0129095) \\ & 0,0030732 \\ (-0,0034266) \\ & 0,0014759 \end{array}$	

Rq : Pour Kr, les valeurs reportées entre parenthèses correspondent aux solubilités exprimées en ml kg⁻¹ et non pas en μmol kg⁻¹.

Pour les gaz-traces réactifs dont les concentrations dans l'atmosphère sont variables dans l'espace et dans le temps, le calcul de la solubilité doit pouvoir tenir compte des variations de concentrations du gaz considéré. WIESENBURG and GUINASSO (1979) ont proposé, pour CH_4 , H_2 et CO, une forme plus générale de l'équation de solubilité que celle utilisée par WEISS (1970) pour N_2 , O_2 et Ar. Ils introduisent la fraction molaire du gaz, f_i , et ils écrivent que :

$$\ln C_{i}^{*} = \ln f_{i} + A_{1} + A_{2} (100/T) + A_{3} \ln (T/100) + A_{4} (T/100) + S [B_{1} + B_{2} (T/100) + B_{3} (T/100)^{2}]$$
(22)

Cette équation peut être utilisée pour calculer la solubilité à l'équilibre avec l'atmosphère de n'importe quel gaz pour différentes valeurs de température, salinité et concentration atmosphérique.

Cependant il faut noter que pour calculer la solubilité de CO₂ et N₂O, WEISS and PRICE (1980) utilisent un terme en A₄ différent, égal à A₄ (T/100)². WARNER and WEISS (1985) procèdent de même pour les fréons 11 et 12 (CCl₃ F et CCl₂ F₂).

Pour CO_2 , N₂O, CCl_3F et CCl_2F_2 l'équation est :

$$\ln C_{i}^{*} = \ln f_{i} + A_{1} + A_{2} (100/T) + A_{3} \ln (T/100) + A_{4} (T/100)^{2} + S [B_{1} + B_{2} (T/100) + B_{3} (T/100)^{2}]$$
(23)

Les valeurs numériques des constantes des équations (22) et (23) extraites de WIESENBURG and GUINASSO (1979), WEISS and PRICE (1980) et WARNER and WEISS (1985) sont reportées dans les tableaux 5 et 6 (page suivante).

Tableau 5

Constantes pour le calcul des solubilités des gaz dans l'eau exprimées en ml l-1 (entre parenthèses les valeurs exprimées en µmol kg-1) à l'aide de la relation polynomiale (22) dans les conditions d'équilibre avec l'air humide à une pression totale de 1 atmosphère standard (1013,25 mbar) (d'après WIESENBURG and GUINASSO, 1979)

Gaz	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄
CH4	- 412,1710	596,8104	379,2599	- 62,0757
	(- 417,5053)	(599,8626)	(380,3636)	(- 62,0764)
H ₂	- 314,3572	455,8526	297,5313	- 49,2778
	(- 320,3079)	(459,7398)	(299,2600)	(- 49,3946)
CO	- 169,4951	263,5657	159,2552	- 25,4967
	(- 175,6092)	(267,6796)	(161,0862)	(- 25,6218)
Car	D			
Gaz	B ₁	B ₂	В3	
CH₄	- 0,059160	0,032174	B ₃ - 0,0048198	
CH ₄	- 0,059160 (- 0,064236)	0,032174 (0,034980)	B ₃ - 0,0048198 (- 0,0052732)	
CH ₄	B ₁ - 0,059160 (- 0,064236) - 0,070143	0,032174 (0,034980) 0,041069	B ₃ - 0,0048198 (- 0,0052732) - 0,0063763	
CH ₄	B ₁ - 0,059160 (- 0,064236) - 0,070143 (- 0,074474)	B ₂ 0,032174 (0,034980) 0,041069 (0,043363)	- 0,0048198 (- 0,0052732) - 0,0063763 (- 0,0067420)	
Gaz CH₄ H₂ CO	B ₁ - 0,059160 (- 0,064236) - 0,070143 (- 0,074474) 0,051198	B ₂ 0,032174 (0,034980) 0,041069 (0,043363) - 0,044591	- 0,0048198 (- 0,0052732) - 0,0063763 (- 0,0067420) 0,0086462	
Gaz CH₄ H₂ CO	B ₁ - 0,059160 (- 0,064236) - 0,070143 (- 0,074474) 0,051198 (0,046103)	B ₂ 0,032174 (0,034980) 0,041069 (0,043363) - 0,044591 (- 0,041767)	B ₃ - 0,0048198 (- 0,0052732) - 0,0063763 (- 0,0067420) 0,0086462 (0,0081890)	

32 LA DISTRIBUTION DES GAZ DISSOUS DANS L'OCÉAN

Tableau 6

Constantes pour le calcul des solubilités des gaz dans l'eau exprimées en ml l⁻¹ (entre parenthèses les valeurs exprimées en µmol kg⁻¹) à l'aide de la relation polynomiale (23) dans les conditions d'équilibre avec l'air humide à une pression totale de 1 atmosphère standard (1013,25 mbar) (d'après WEISS and PRICE, 1980 et WARNER and WEISS, 1985)

Gaz	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄
CO ₂	- 160,7333	215,4152	89,8920	- 1,47759
_	(- 162,8301)	(218,2968)	(90,9241)	(- 1,47696)
N ₂ O	- 165,8806	222,8743	92,0792	- 1,48425
	(- 168,2459)	(226,0894)	(93,2817)	(- 1,48693)
CCl ₂ F ₂	- 218,0971	298,9702	113,8049	- 1,39165
	(- 220,2120)	(301,8695)	(114,8533)	(- 1,39165)
CCl ₃ F	- 229,9261	319,6552	119,4471	- 1,39165
	(- 232,0411)	(322,5546)	(1 20,49 56)	(- 1,39165)
Gaz	B ₁	B ₂	B ₃	
CO ₂	0,029941	- 0,027455	0,0053407	
_	(0,025695)	(- 0,025225)	(0,0049867)	
N ₂ O	- 0,056235	0,031619	- 0,0048472	
_	(- 0,060361)	(0,33765)	(- 0,0051862)	
CCl ₂ F ₂	- 0,143566	0,091015	- 0,0153924	
	(- 0,147718)	(0,093175)	(- 0,0157340)	
CCl ₃ F	- 0,142382	0,091459	- 0,0157274	
	(- 0,146531)	(0,093621)	(- 0,0160693)	

III. ÉCHANGE GAZEUX À L'INTERFACE AIR/MER

A. Coefficient de transfert gazeux

Les processus gouvernant l'échange gazeux à travers l'interface air/mer ont été passés en revue par LISS (1983) et une synthèse sur les moyens d'accéder à la détermination des vitesses de transfert gazeux a été récemment présentée par LISS and MERLIVAT (1986).

Fondamentalement, le flux net de n'importe quel gaz, F, à travers l'interface air/mer est entretenu par la différence de concentration, ΔC , entre l'air et l'eau de surface. La grandeur et la direction du flux sont proportionnelles à la valeur numérique et au signe de ΔC :

$$\mathbf{F} = \mathbf{k}_{t} \Delta \mathbf{C} \tag{24}$$

La constante de proportionnalité, k_t , qui lie le flux à la différence de concentration, a les dimensions d'une vitesse et a l'habitude d'être appelée indifféremment constante ou coefficient d'échange, ou de transfert, ou encore vitesse de transfert ou de piston par analogie avec l'action d'un piston chassant les gaz sur son passage. La différence de concentration, ΔC , peut être explicitée plus précisément sous la forme :

$$\Delta C = C_{i}^{*} - C_{i} \tag{25}$$

où C_i^* et C_i sont respectivement la concentration du gaz en équilibre de solubilité avec l'atmosphère et la concentration réellement mesurée dans l'eau.

Suivant la loi de Henry, la différence de concentrations peut aussi s'exprimer sous la forme :

$$\Delta C_i = \alpha_i (p_i - P_i)$$
⁽²⁶⁾

où α_i est le coefficient de solubilité du gaz *i*, p_i et P_i les pressions partielles du gaz dans l'air et dans l'eau de mer.

Pour donner une représentation du coefficient d'échange gazeux, LISS (1983) raisonne en termes d'inverse de la vitesse de transfert k_1 qu'il assimile à la résistance à l'échange gazeux à l'interface. La résistance totale au transfert gazeux peut être décomposée en deux niveaux : la résistance dans l'air et la résistance dans l'eau. Il y a des gaz pour lesquels la résistance dans l'air est largement supérieure à la résistance dans l'eau : ce sont les gaz à coefficient de solubilité élevée, tels que H₂O, SO₂, NH₃ et HCl. Au contraire il y en a d'autres pour lesquels c'est la résistance dans l'eau qui est dominante : ce sont les gaz à faible solubilité, comme O₂, N₂, les gaz rares, CO₂, N₂O, CO et CH₄. Pour la majorité des gaz impliqués dans les cycles biogéochimiques, c'est donc la vitesse de transfert dans l'eau qui contrôle l'échange air/mer, et le coefficient k₁ évoqué par la suite représente essentiellement la composante de la vitesse de transfert dans l'eau.

Une illustration simple du processus d'échange est fournie par le modèle à couche laminaire, encore appelé modèle du *film stagnant*, proposé par WHITMAN (*in* LISS, 1983). Dans le schéma du film stagnant (figure 6), une couche laminaire sépare deux régions à régime turbulent bien homogènes où les pressions partielles (et les concentrations) sont uniformes. La couche laminaire est une région dans

laquelle tout mouvement du liquide est parallèle à l'interface air/liquide. Dans ce modèle, le processus déterminant la vitesse d'échange gazeux est la diffusion moléculaire du gaz à travers la couche laminaire. En supposant un gradient de concentration linéaire à l'intérieur de la couche laminaire, la première loi de diffusion de Fick prédit que la quantité de gaz traversant l'unité de surface par unité de temps est :

$$F = D_i - \frac{dC}{dx}$$
(27)

où D_i est le coefficient de diffusion moléculaire du gaz et dC/dx le gradient de concentration volumique perpendiculairement à l'interface. En se référant à la figure 6, l'expression (27) s'écrit sous la forme:

$$F = \frac{D_i}{z} (C^*_i - C_i)$$
(28)

ou

$$F = \frac{D_i}{z} \alpha_i (p_i - P_i)$$
(29)

En combinant les équations (24) et (25)/(26) on remarque que D_i/z est équivalent au coefficient de transfert, k_t , de l'équation (24). Dans le modèle du film stagnant, k_t est donc proportionnel au coefficient de diffusion moléculaire à la puissance unité.

B. Modèles d'échange gazeux air/mer

La modélisation de l'échange gazeux air/mer répond à trois nécessités (LISS and MERLIVAT, 1986) : (i) comprendre les processus physiques et chimiques de transfert, (ii) permettre l'extrapolation des mesures de k_t faites sur un gaz à d'autres gaz, et (iii) pouvoir prédire la valeur de k_t à partir de la connaissance d'autres paramètres tels que la vitesse du vent ou l'état de la mer.

Trois approches ont été proposées pour paramétriser le transfert gazeux entre l'air et l'eau : le film stagnant, le film renouvelé et la couche limite.


Figure 6

Illustration du modèle à couche laminaire (film stagnant) pour l'échange gazeux à l'interface air/eau : p_i et P_i représentent respectivement les pressions partielles du gaz i dans la couche atmosphérique et dans la couche liquide, C^*_i et C_i respectivement la concentration du gaz en équilibre de solubilité avec l'atmosphère et la concentration réellement mesurée dans l'eau (d'après BROECKER, 1974a)

Le modèle du **film stagnant** décrit précédemment est une représentation simplifiée du phénomène de transfert, qui suppose des conditions rarement rencontrées dans la nature.

Le modèle de la **pellicule de surface renouvelée** proposé par HIGBIE and DANCKWERTS (*in* LISS and MERLIVAT, 1986) suppose que le film stagnant est périodiquement remplacé à partir de la masse de liquide sous-jacente et c'est la vitesse de renouvellement du film qui est le facteur limitant le transfert gazeux. Dans ce cas, il est montré que k_t est proportionnel à $(D/t)^{1/2}$, *t* représentant la période de renouvellement du film. Comme le précédent, ce modèle est difficile à appliquer en laboratoire ou sur le terrain, car l'épaisseur du film et le taux de renouvellement sont difficiles à quantifier.

Ces difficultés ont conduit DEACON (1977) à appliquer la théorie de la **couche limite** employée par les micrométéorologistes, en faisant intervenir la vitesse de friction dans l'air, u*. La relation développée par DEACON est la suivante :

$$k_t = 0.082 \text{ Sc}^{-2/3} (\rho_a / \rho_w)^{1/2} u_*$$
 (30)

où Sc est le nombre de Schmitt, rapport de la viscosité cinématique v au coefficient de diffusion moléculaire D, ρ_a et ρ_w les densités de l'air et de l'eau respectivement. Dans ce modèle, k_t est proportionnel à $D^{2/3}$, expression intermédiaire entre les prédictions du modèle du film stagnant (D¹) et du modèle du film renouvelé (D^{1/2}). L'avantage majeur du modèle de DEACON est de pouvoir relier k_t à la vitesse de friction dans l'air qui peut être déterminée raisonnablement en laboratoire et dans les situations naturelles. Ce modèle est satisfaisant quand la surface de l'eau est lisse, c'est-à-dire pour des conditions de vitesses de vent inférieures à 5 m s⁻¹ environ, mais sous-estime k_t quand apparaissent les rides à la surface.

C. Déterminations des échanges gazeux

Les recherches sur la détermination des vitesses d'échange gazeux ont été conduites de deux manières : en laboratoire dans des tunnels à vent et par des mesures sur le terrain.

1. Études en laboratoire

La majorité des études en laboratoire sur l'échange gazeux à l'interface air/mer ont eu lieu dans les tunnels à vent (Marseille, Hambourg, Heidelberg) et elles se sont efforcées de reproduire les conditions naturelles. Elles ont porté sur le rôle du vent, des vagues, des bulles, de l'échange de chaleur et de la réactivité chimique.

Toutes les études montrent une augmentation claire du coefficient de transfert avec la vitesse du vent. Des difficultés apparaissent selon les auteurs pour la relation liant le coefficient d'échange gazeux à la vitesse du vent (figure 7a). Si KANWISHER (1963) interprète l'augmentation de la vitesse de transfert comme proportionnelle au carré de la vitesse du vent, BROECKER *et al.* (1978) à partir des résultats dans le tunnel à vent de Hambourg adopte une relation linéaire. D'autres expériences (JÄHNE *et al.*, 1979) montrent une rupture dans la tendance linéaire avec une augmentation plus rapide à partir d'une vitesse de vent proche de 8 m s⁻¹, qui pourrait être le résultat d'un changement du type de vagues. Le rôle des bulles a été négligé lors des premières expériences conduites dans les tunnels à vent. BROECKER (*in* LISS, 1983) fut un des premiers à montrer le changement de la vitesse de transfert avec l'apparition des bulles quand les vagues se brisent. D'après les expériences de BROECKER (figure 7b), à partir de 8 m s⁻¹ pour O₂ et 14 m s⁻¹ pour CO₂ un brusque changement de pente se produit dans la relation linéaire entre la vitesse de transfert et la vitesse du vent.



- (a) Compilation des résultats de plusieurs études dans des tunnels à vent différents. La profondeur de l'eau dans le tunnel est indiquée en haut du cadre pour chaque expérience. La hauteur au-dessus de l'eau à laquelle le vent est mesuré varie de 5 cm (Downing and TRUESDALE, 1955) à 60 cm (BROECKER *et al*, 1978.) (d'après Liss, 1983).
 (b) Étude de Brazaura (1990) sur le rêle des bulles dess des tunnels à vent différents.
- (b) Étude de BROECKER (1980) sur le rôle des bulles dans le tunnel à vent de Hambourg (d'après Liss, 1983).

Figure 7

Relation entre la vitesse de transfert gazeux à l'interface air/eau et la vitesse du vent à travers les diverses études dans les tunnels à vent

L'effet des bulles est plus prononcé et se produit à une vitesse plus faible pour O_2 que pour CO_2 , car l'oxygène est moins soluble que le dioxyde de carbone (tableau 3). MERLIVAT and MEMERY (1983), par une étude théorique détaillée et des mesures de transfert de Ar et N_2O entre l'air et l'eau dans le tunnel à vent de Marseille, ont confirmé que l'accroissement de l'échange gazeux associé aux vagues déferlantes est plus important et se rencontre à une vitesse de vent inférieure pour les gaz moins solubles.

LISS (1983) rapporte que les diverses expériences de laboratoire conduisent à négliger l'effet de l'évaporation d'eau de la surface liquide sur l'échange gazeux mais que la condensation, qui peut apparaître dans les régions froides (upwellings côtiers) produit une diminution significative de la vitesse de transfert gazeux.

Pour les gaz qui présentent une réactivité chimique avec la phase liquide (CO₂, SO₂, H₂S), le transfert à travers l'interface air/mer peut être accru par rapport à celui résultant des seuls processus physiques (diffusions moléculaire et turbulente). Cet accroissement se fera sentir d'autant plus que la surface de l'eau est calme (LISS, 1983). Cependant pour des conditions typiques de l'océan, les résultats numériques de QUINN and OTTO (1971) confirmés par l'analyse de LISS (1983) montrent que l'augmentation de la vitesse de transfert de CO₂ du fait de sa réactivité chimique dans l'eau de mer est seulement de 2 à 3 % par rapport à celle d'un gaz non réactif. Cela tient au fait que la vitesse d'hydratation du CO₂ est lente, comparée à celle du SO₂ (10⁸ fois plus rapide), et que dans les conditions océaniques habituelles sa réactivité chimique est largement dépassée par la diffusion.

La figure 8 (BROECKER and SIEMS, 1984 *in* LISS and MERLIVAT, 1986) résume sous une forme simplifiée, les résultats des études dans les tunnels à vent. Elle identifie trois régimes de vent où des processus physiques différents apparaissent tour à tour contrôler l'échange gazeux :

- le régime de la « surface lisse », jusqu'à des vitesses de vent de 5 +/- 3 m s⁻¹. Le coefficient d'échange est alors proportionnel à Sc^{-2/3}, c'est-à-dire à D^{2/3}.
- le régime de la « surface agitée », de 5 à 10-12 m s⁻¹. La limite supérieure dépend du gaz considéré (voir ci-dessus). Avec ce régime de vent la surface de l'eau est couverte de vagues. Le coefficient k_t est proportionnel à Sc^{-1/2} (ou D^{1/2}).
- le régime des « vagues déferlantes », au-delà de 10-12 m s⁻¹. L'effet des bulles se fait sentir d'autant plus tôt que le gaz est moins soluble. K_t reste proportionnel à Sc^{-1/2} (ou D^{1/2}).

2. Mesures sur le terrain

L'extrapolation des résultats de soufflerie à l'océan ouvert reste difficile. C'est pourquoi se sont multipliées les méthodes pour estimer *in situ* le coefficient d'échange gazeux à l'interface air/mer. ROETHER (1986) et LISS and MERLIVAT (1986) ont passé en revue les diverses méthodes qui ont toutes des avantages et des inconvénients.



Diagramme théorique de la vitesse de transfert à l'interface air/eau (k_w) en fonction de la vitesse du vent (U) et de la vitesse de friction (U*) basé sur les résultats d'expérimentation dans le tunnel à vent de Hambourg (BROECKER and SIEMS, 1984) (d'après LISS and **M**ERLIVAT, 1986)

La méthode directe de la « boîte flottante » consiste à mesurer la variation de concentration d'un gaz atmosphérique dans une chambre étanche placée au-dessus de l'eau. Des mesures de CO_2 ont été tentées dans divers sites océaniques (SUGIURA *et al.*, 1963; FRANKIGNOULLE, 1988). Cette approche souffre d'un handicap majeur : la boîte modifie considérablement le régime de turbulence dans l'air et dans l'eau.

La méthode de « l'équilibre gazeux » a d'abord été employée avec l'oxygène (REDFIELD, 1948). Elle est basée sur le principe que le changement de la concentration de O_2 dissous à la surface de la mer, au cours d'une série temporelle, s'exprime comme la somme des modifications causées par l'échange physique à travers l'interface et de celles produites par les processus biologiques. Le changement de O_2 dû aux processus biologiques est quantifié à partir du changement de concentration d'un sel nutritif (REDFIELD a utilisé le phosphate) lié à celui d'oxygène par les rapports de REDFIELD. JOHNSON *et al.* (1979) ont étendu cette approche à l'échange de CO₂. Cette méthode a été appliquée aux résultats du programme CIPREA dans l'Atlantique équatorial (OUDOT, 1984). Cette approche suppose qu'il n'y a pas de transport significatif horizontal ou vertical.

La méthode du carbone radioactif (¹⁴C) d'origine naturelle ou résultant des essais nucléaires, pour estimer une valeur moyenne à l'échelle du globe de la vitesse d'échange du CO₂, a été introduite par CRAIG (1957) et reprise par MÜNNICH and ROETHER (1967) (voir la revue des travaux sur ce sujet dans BROECKER and PENG, 1984). En supposant que le système océan-atmosphère est en état d'équilibre, la vitesse d'invasion du ¹⁴C naturel à travers la surface de la mer doit être équilibrée par la désintégration de cet isotope dans l'océan. À partir de 1954, le radiocarbone d'origine nucléaire introduit dans l'atmosphère pénètre également dans l'océan. L'excès de ¹⁴C observé sur les profils verticaux dans l'océan renseigne sur la vitesse d'invasion de CO₂, et par là sur le coefficient d'échange de CO₂. Les valeurs obtenues par cette méthode (de l'ordre de 5 m j⁻¹) sont des valeurs moyennes temporellement et spatialement (surface totale des océans) et ne nous renseignent pas sur la relation entre le coefficient d'échange et les conditions météorologiques qui peuvent varier d'un site à l'autre ou suivant la saison.

La méthode du radon (BROECKER, 1965) est basée sur le déficit de ce gaz (²²²Rn), dans la couche de surface océanique, par rapport à l'équilibre attendu de son ascendant radioactif (²²⁶Ra). Puisque le radon est un gaz et que l'eau de mer est largement sursaturée par rapport à l'activité du ²²²Rn dans l'atmosphère, cet isotope a tendance à s'échapper à travers l'interface. Des profils tels que celui reproduit sur la figure 9 ont été trouvés en maintes occasions dans l'océan (PENG et al., 1979; ROETHER and KROMER, 1984). En supposant un état d'équilibre, la vitesse d'évasion du radon à travers l'interface doit équilibrer le déficit intégré de l'activité du ²²²Rn. Si les résultats de GEOSECS, JASIN et FGGE n'ont pas permis de dégager une relation claire entre kt et la vitesse du vent, les dernières mesures de SMETHIE et al. (1985) obtenues à partir de TTO révèlent nettement une corrélation significative entre la vitesse du piston et la vitesse du vent. Compte tenu du temps de réponse imposé par la période du radon (5,5 jours), il peut sembler illusoire de rechercher une relation entre kt et la vitesse du vent instantané ou moyenne sur les 24 heures précédentes. Cependant

l'accord entre la méthode du radon et la méthode du ¹⁴C reste acceptable aux yeux de LISS (1983). La méthode du radon fournit essentiellement une information locale (à l'échelle de 100 km et d'une semaine).



Figure 9

Concentration du radon gazeux (ligne en trait plein = activité du ²²²Rn) en fonction de la profondeur à la station 57 de GEOSECS dans l'Atlantique (24° S, 35° W). La ligne en tirets est l'activité du ²²²Rn attendue d'un équilibre avec son parent (²²²Ra), c'est-à-dire la concentration de radon gazeux s'il n'y avait pas d'évasion dans l'atmosphère. La zone grisée représente la quantité de ²²²Rn perdu dans l'air. La ligne en pointillés représente le profil de température (d'après ВROECKER and PENG, 1974)

La méthode des traceurs artificiels a été tentée dernièrement par WANNINKHOF *et al.* (1985, 1987) dans des lacs avec l'hexafluorure de soufre (SF₆) comme traceur ajouté. Les auteurs contrôlent la décroissance des concentrations de SF₆ dans l'eau au fur et à mesure de son évasion dans l'atmosphère à travers la surface du lac. Les résultats montrent, à partir des vitesses de vent de 2 m s⁻¹, une forte dépendance du coefficient d'échange de la vitesse du vent. Cependant la pente de la droite de k_t en fonction de la vitesse du vent est moindre que celle trouvée en soufflerie et pourrait être due aux champs de vent et de vagues propres aux lacs.

Les méthodes dans la couche de surface atmosphérique, dans lesquelles le flux gazeux est mesuré au-dessus de l'interface, évitent les problèmes liés à la couche de surface océanique. La méthode du profil vertical nécessite de connaître le gradient vertical des gaz dans l'air au-dessus de la surface liquide pour calculer le flux : elle est difficilement applicable aux gaz pour lesquels le contrôle de l'échange gazeux est effectué par la phase liquide (les gaz qui nous intéressent ici). DEACON (1977) a calculé que pour la gamme des coefficients d'échange de CO₂ couramment rencontrés, la différence de concentration de CO₂ dans l'air entre 1 et 10 m de hauteur serait de 0,05 ppm, une quantité difficilement appréciable avec les techniques actuelles de mesure. Cependant LEMON and LEMON (1981) ont pu calculer de cette manière le flux de N₂O s'échappant de la couche de surface, sursaturée, des grands lacs nord-américains. L'autre technique, dite de corrélation turbulente, calcule le flux comme le produit de la concentration de gaz dans l'air, moyenne sur une courte période de temps, par la composante verticale du vent. Cette dernière méthode introduite par JONES and SMITH (1977) produit des résultats pour CO₂ beaucoup plus élevés (1 à 2 ordres de grandeur) que les valeurs des autres approches (déficit de radon ou équilibre gazeux). Une controverse s'est engagée entre les partisans et détracteurs de la méthode de correction turbulente pour l'estimation des flux de CO₂ (voir articles de BROECKER et al., 1986, SMITH and JONES, 1986 et WESELY, 1986). Pour l'ozone, au contraire, cette technique est très prometteuse pour l'estimation directe du flux de O3 de l'atmosphère dans l'océan (LISS and MERLIVAT, 1986). D'autres gaz ont été proposés récemment (voir ROETHER, 1986) pour remplacer le CO₂, car ils présentent des signaux de concentrations verticales de quelques pourcents : ²²²Rn, CH₃I et $(CH_3)_2S.$

D. Relations de calcul du coefficient d'échange gazeux à l'interface air/mer

Pendant longtemps, la relation utilisée pour le calcul du coefficient de transfert gazeux est restée la relation de BROECKER *et al.* (1978), basée sur les résultats des expériences de soufflerie :

$$k_t = 5,24 V_{0.6} - 10,26 \tag{31}$$

avec k_t exprimé en cm h⁻¹ et V_{0,6} la vitesse du vent à 0,60 m au-dessus de l'eau et exprimée en m s⁻¹. La relation de Broecker *et al.* (1978) est

valable pour des vents compris entre 2 et 16 m s⁻¹. Pour des vitesses de vent inférieures à 2 m s⁻¹, on utilise la relation suivante :

$$k_t = 0.11 V_{0.6}$$
 (32)

qui représente le segment de droite reliant l'origine des axes ($k_t = 0$ pour $V_{0,6} = 0$) et le point de la relation linéaire (31) pour $V_{0,6} = 2$.

LISS and MERLIVAT (1986) ont réalisé une synthèse des travaux énumérés précédemment en extrapolant les observations *in situ* de WANNINKHOF *et al.* (1985) sur la base des résultats obtenus en souffleries (Hambourg et Marseille). Cela les a conduits à proposer trois relations exprimant la variation de k_t avec la vitesse du vent pour trois régimes de vent différents :

$k_{20} = 0.17 V_{10}$	pour V ₁₀ < 3,6	(33)
$k_{20} = 2,85 V_{10} - 9,65$	pour $3,6 < V_{10} < 13$	(34)
$k_{20} = 5.9 V_{10} - 49.3$	pour V ₁₀ > 13	(35)

où k_{20} , coefficient de transfert pour un gaz avec Sc = 600 à 20 °C (CO₂), est exprimé en cm h⁻¹ et V₁₀, vitesse du vent à 10 m de hauteur, exprimée en m s⁻¹.

Pour un gaz donné le nombre de Schmitt Sc diminue quand la température augmente. Le tableau 7 reproduit des valeurs de Sc pour quelques gaz à des températures comprises entre 0 et 40 °C.

Т	Nombre de Schmidt				
°C	He	0 ₂	CO ₂	Rn	
0	510	1 450	1 860	3 150	
10		850	1 010	1 600	
20	140	470	595	870	
30			360	500	
40	65	200	240	300	

Tableau 7 Nombres de Schmidt pour He, O₂, CO₂ et Rn entre 0 et 40° C (d'après Jäнме, 1980)

Ainsi grâce à ces valeurs, il est possible de calculer le coefficient d'échange gazeux pour un autre gaz que CO_2 et à une température différente de 20 °C. Pour cela, il est rappelé que k_t est proportionnel à Sc^{-2/3} (ou D^{2/3}) pour V₁₀ < 3,6 m s⁻¹ et à Sc^{-1/2} (ou D^{1/2}) pour des vitesses de vent plus élevées. La température de surface de la mer est un paramètre important qui influe de façon non négligeable sur le coefficient d'échange gazeux, donc sur le flux de gaz échangé à l'interface : pour le CO_2 la dépendance de k_t de la température est presque deux fois plus élevée (en valeur absolue) que celle de la solubilité.

La figure 10a compare les prédictions des trois équations (33), (34) et (35) de LISS and MERLIVAT (1986) à celle du modèle de DEACON (1977) selon l'équation (30), aux études de laboratoires (tunnel à vent) et aux résultats de mesures océaniques rassemblés par ROETHER (1986). L'accord est grandement raisonnable et ces trois équations sont largement utilisées aujourd'hui pour estimer les coefficients d'échange gazeux à la surface de l'océan. Des mesures récentes (voir figure 10b extraite de ETCHETO *et al.*, 1991) viennent conforter la relation de LISS and MERLIVAT (1986).

IV. PROCESSUS AFFECTANT LES GAZ CONSERVATIFS DANS L'OCÉAN

A. Écarts à la saturation

Les gaz nobles et l'azote sont généralement considérés comme conservatifs dans l'océan. Cela n'est vrai qu'en première approximation pour N_2 et He, mais cette simplification est bien pratique pour démarrer l'étude de la distribution de ces gaz dans l'océan. La répartition dans l'océan des gaz conservatifs est déterminée par les processus physiques et par les effets de la température et de la salinité sur la solubilité. La distribution des gaz réactifs, comme l'oxygène, subit en plus l'influence des processus biologiques. D'où l'intérêt des gaz conservatifs pour obtenir une séparation quantitative des effets des processus physiques et biologiques sur la distribution de l'oxygène.

En temps que propriétés conservatives de l'eau de mer, les concentrations des gaz inertes pourraient être utilisées comme traceurs chimiques au même titre que la salinité. En effet si la solubilité était le seul facteur qui détermine la concentration *in situ* des gaz dissous et si l'équilibre thermodynamique était respecté à tout moment, il y aurait peu d'information à retirer des mesures de gaz dissous.



(a) Comparaison des courbes de prédictions (*lignes en trait plein*) des équations (33), (34) et (35) rapportées dans le texte selon Liss and MERLIVAT (1986), des résultats de mesures (*cercles* et *carré ouverts*) rassemblés par ROETHER (1986), des résultats d'études de laboratoire dans les tunnels à vent (*ligne en tirets*) et des prédictions du modèle de DEACON (1977) (*ligne en pointillés*). Toutes les données sont rapportées à Sc = 600, correspondant au CO₂ à 20 °C (d'après Liss and MERLIVAT, 1986).



(b) Comparaison des équations (33), (34) et (35) avec les mesures récentes du coefficient de transfert gazeux (en soufflerie et sur le terrain) (d'après ETCHETO et al., 1991).

Figure 10

Dépendance du coefficient de transfert gazeux à l'interface air/mer en fonction de la vitesse du vent mesurée à une hauteur de 10 m et de l'échelle Beaufort correspondante

Heureusement, dans la réalité la situation est plus complexe et des différences, parfois importantes, par rapport à la solubilité sont relevées. Ces différences entre concentrations mesurées et solubilités traduisent les conditions d'équilibre au moment où les masses d'eau étaient au contact de l'atmosphère et les mélanges qu'ont pu subir ces mêmes masses d'eau, par la suite, avec d'autres d'origine différente.

On a pris l'habitude de relier les concentrations observées et les solubilités par deux expressions :

le degré de saturation
$$\sigma_i = \frac{C_i}{C_i^*} \ge 100$$
 (36)
l'écart à la saturation $\Delta_i = \frac{C_i - C_i^*}{C_i^*} \ge 100$ (37)

où C_i est la concentration mesurée du gaz *i* et C_i^* est la solubilité dans les conditions d'une atmosphère standard, saturée en vapeur d'eau, à la température et à la salinité de l'échantillon. Il faut noter que la solubilité doit être calculée avec la température potentielle de l'échantillon et non pas sa température *in situ*, car l'équilibre gazeux, pour toutes les masses d'eau, s'est fait lorsqu'elles étaient en surface.

Dès les premières mesures de gaz inertes dans l'océan, les auteurs ont remarqué des écarts à la saturation (voir les revues de BIERI, 1974 et KESTER, 1975 sur le sujet). Plusieurs causes peuvent provoquer ces différences, plus souvent positives que négatives. Elle sont explicitées cidessous.

B. Pression atmosphérique et humidité relative au moment de l'équilibrage air/eau

Il est évident d'après les équations (17) ou (18) que les déviations de la pression barométrique (p_1) ou de l'humidité relative (h) des conditions standard (1 atmosphère et 100 %) affectent tous les gaz d'un pourcentage égal. Si une eau de mer à 25 °C était équilibrée avec de l'air à 80 % d'humidité relative et sous une pression totale de 1 020 mbar, l'écart à la saturation pour tous les gaz serait de :

$$\frac{1020 - 0.8 \times 31.1}{1013,25 - 31.1} - 1 = 1.3 \%$$

Cet effet diminue avec la température.

C. Dissolution (partielle ou totale) des bulles d'air

Lorsque la mer est agitée et que les vagues déferlent, des bulles d'air sont propulsées dans l'eau de mer sous-jacente et ont tendance à se dissoudre sous l'effet de la pression hydrostatique qui augmente. Deux cas extrêmes peuvent se présenter. Soit elles se dissolvent partiellement avant de retourner à la surface, éclater et regagner l'atmosphère. Soit elles se dissolvent totalement et injectent la totalité de leur gaz dans l'eau.

Dans le premier cas, la composition des bulles reste pratiquement inchangée et ce processus est équivalent à une augmentation de la pression totale, représentée par le poids de la colonne d'eau au-dessus de la bulle. Si les bulles d'air s'enfoncent de 1 m sous la surface, la pression augmente de 10 % environ par rapport à la pression atmosphérique, entraînant un écart à la saturation de +10 % pour tous les gaz.

Dans le deuxième cas, les bulles se désagrègent au cours de leur trajet sous l'eau et injectent la totalité de leur gaz dans l'eau de mer, créant ainsi un écart à la saturation proportionnel à la quantité d'air injectée et différent pour chaque constituant de l'air. Si a est le volume total d'air (exprimé en unité de concentration) injecté dans l'eau déjà saturée, la concentration du gaz i est alors :

$$C_i = C_i^* + f_i a \frac{p_i - p_{H2O}}{1013,25}$$
 (38)

où f_i est la fraction molaire du constituant gazeux *i*. Avec C_i^* défini par l'équation (17) dans laquelle h = 100, on peut écrire que l'anomalie de saturation Δ_i est :

$$\Delta_{i} = \frac{C_{i} - C_{i}^{*}}{C_{i}^{*}} \times 100 = \frac{a}{\alpha_{i}} \times 100$$
(39)

L'écart à la saturation produit par la dissolution complète des bulles d'air est plus grand pour les gaz moins solubles (He, N_2) que pour les gaz de solubilité forte (Kr, Ar). Pour des gaz différents 1 et 2, ou aura donc, quelque soit la quantité d'air injecté :

$$\frac{\Delta_1}{\Delta_2} = \frac{\alpha_2}{\alpha_1}$$
(40)

L'équation (40) suggère immédiatement le moyen de reconnaître l'injection de bulles d'air comme processus responsable d'anomalies de saturation. En considérant deux gaz de solubilités différentes, l'un de solubilité faible (N₂ ou mieux He) l'autre de solubilité élevée (Ar ou mieux Kr), le rapport Δ_1/Δ_2 doit s'éloigner de l'unité. Pour la paire N₂-Ar à 25 °C (voir tableau 3), le rapport $\Delta N_2/\Delta Ar = 2,2$ et pour la paire He-Kr, le rapport $\Delta He/\Delta Kr$ est encore plus prononcé (6,1 à 25 °C).

L'effet de la dissolution complète des bulles pour la création des écarts à la saturation est plus important dans les eaux froides que dans les eaux chaudes.

Les conséquences de l'injection d'air dans les masses d'eau ont été signalées en maintes occasions. CRAIG and WEISS (1971) et BIERI (1971) ont observé l'injection d'un volume d'air compris entre 0,5 et 1 ml par kg d'eau de mer dans les eaux de surface et profondes de l'Atlantique et du Pacifique. Dernièrement CRAIG and HAYWARD (1987) et SPITZER and JENKINS (1989) dans une étude pour rechercher les contributions biologiques et physiques à la sursaturation de O₂ dans l'océan ont identifié une composante d'air injecté proche de 0,4 ml d'air par kg d'eau de mer à 28° N dans le Pacifique central et à 32° N dans l'Atlantique. Cependant les études sur le rôle des bulles dans le transfert gazeux à l'interface (MERLIVAT and MEMERY, 1983; BROECKER and SIEMS, 1984) montrent que de telles quantités d'air injectées nécessitent des vitesses de vent relativement élevées (les bulles n'apparaissent qu'à partir de 10-13 m s⁻¹) qui ne sont pas toujours observées dans les régions considérées (THORPE, 1984).

D. Effets thermiques à l'interface après l'équilibrage gazeux

Si une masse d'eau équilibrée à une certaine température est réchauffée ou refroidie trop rapidement pour que l'équilibre gazeux entre l'atmosphère et l'eau puisse se rétablir avant qu'elle soit coupée de son contact avec l'atmosphère, alors elle devient sur- ou soussaturée pour la nouvelle température atteinte. Un exemple est donné dans la situation d'upwelling (équatorial ou côtier) : une eau subsuperficielle froide, arrivée en surface est réchauffée rapidement par le rayonnement solaire sans que l'équilibre gazeux ait le temps de se réaliser; elle apparaîtra donc comme une eau sur-saturée.

Si C_{i1}^* et C_{i2}^* représentent les solubilités aux températures potentielles T et T + Δ T, on peut écrire :

$$C_{i} = C_{i1}^{*} = C_{i2}^{*} - \frac{dC_{i}^{*}}{dT} \times \Delta T$$
$$\Delta_{i} = \frac{C_{i} - C_{i2}^{*}}{C_{i2}^{*}} \times 100 = -\frac{dC_{i}^{*}}{dT} \times \frac{1}{C_{i2}^{*}} \times \Delta T \times 100$$

ou encore :

$$\Delta_{i} = -\frac{d (\ln C_{i}^{*})}{dT} \times \Delta T \times 100$$
(41)

Le terme d (ln C_i^*)/dT est une approximation linéaire du coefficient de dépendance de la solubilité en fonction de la température pris au centre de ΔT . Il est obtenu facilement à partir de l'expression (20). Une représentation graphique de la variation de la solubilité de différents gaz en fonction de la température est donnée en figure 11. L'effet de la température est plus élevé pour Kr que pour He, pour Ar que pour N₂, soit à l'opposé de celui de l'injection d'air.

Un exemple de réchauffement après équilibrage gazeux a été décrit par BIERI (1974) dans le Pacifique nord : les concentrations respectives de He, Ne, Ar et Kr indiquaient un réchauffement voisin de 8 °C.

E. Mélange de masses d'eau de températures différentes

L'effet produit par le mélange de deux eaux à des températures différentes se rattache à celui décrit précédemment et résulte de la nonlinéarité des courbes de solubilité en fonction de la température (figure 11). Si par exemple une masse d'eau équilibrée à 30 °C se mélange en proportions égales avec une masse d'eau équilibrée à 0 °C pour former une eau à 15 °C, le mélange acquiert des concentrations en chacun des gaz supérieures à celles d'une masse d'eau équilibrée à 15 °C (égales aux solubilités). L'écart est plus élevé pour les gaz lourds, les plus solubles : l'anomalie de saturation, positive, est plus élevée pour Kr que pour He, pour Ar et O₂ que pour N₂ (figure 11, page suivante).

Des exemples illustrant ce processus (basés sur les anomalies de saturation d'argon) dans la thermocline ont été trouvés par BIERI *et al.* (1966, 1968). Cependant leur interprétation du mélange des masses d'eau a été fortement contestée par la suite par WEISS (1968) car elle n'était pas confirmée par les diagrammes T-S.



Figure 11

Variations de la solubilité des gaz dans l'eau de mer (S = 35) en fonction de température. Les pourcentages indiquent l'écart à la saturation produit à 15 °C par le mélange à parts égales d'eau de mer équilibrée à 0 °C et 30 °C. Le terme ΔC^{*}/ΔT est numériquement égal à d (lnC^{*}_i)/dT et représente l'anomalie de saturation produite par une diminution de température de 1 °C autour de 15 °C sans échange gazeux (d'après KESTER, 1975)

F. Modélisation des processus physiques

CRAIG and WEISS (1971), les premiers ont proposé un modèle simple des anomalies de saturations de gaz conservatifs en excluant les effets de mélange. Attribuant les anomalies de saturations à trois processus, ils écrivent :

$$\Delta_{i} = \delta_{p} + \delta_{a} + \delta_{t} \tag{42}$$

La composante δ_p résulte des déviations des conditions atmosphériques par rapport aux conditions standard (1013,25 mbar et 100 % d'humidité relative) et d'une éventuelle surpression hydrostatique due à la dissolution partielle des bulles d'air, qui se sont enfoncées de Z cm sous la surface :

$$\delta_{\rm p} = \left| \frac{ \begin{array}{c} {\rm h} \\ {\rm p_t} - \frac{{\rm h} }{100} \, {\rm p_{H_2O}} \\ \hline 1013,25 - {\rm p_{H_2O}} \end{array} - 1 \right| \times 100 + \frac{Z}{10} \tag{43}$$

L'écart δ_p est le même pour chaque gaz individuel et il n'est pas possible de séparer les effets de p_t , h et Z. Cet écart est donc traité globalement par la suite.

La composante δ_a est le résultat de l'injection des bulles d'air (dissolution complète) et s'exprime par l'équation (39). Elle est différente pour chaque gaz.

La composante δ_t est due à un brusque changement de température de l'eau de mer après l'équilibrage gazeux et varie d'un constituant gazeux à l'autre. Elle est donnée par la relation (41). La combinaison des trois effets précédents conduit à écrire pour chaque gaz :

$$\Delta_{i} = \delta_{p} + \frac{100 \text{ a}}{\alpha_{i}} - 100 \text{ x} \frac{\text{d} (\ln C^{*}_{i})}{\text{dT}} \text{ x } \Delta \text{T}$$
(44)

KESTER (1975) rapporte une application de cette équation à la couche de mélange de l'Atlantique nord extraite des résultats de He, Ne et Ar de BIERI *et al.* (1968). Pour cette couche d'eau les valeurs typiques de température et salinité sont respectivement 25 °C et 36. Les coefficients multiplicatifs des termes a et ΔT de l'équation (44) sont obtenus à partir des caractéristiques de solubilité pour chacun des gaz, correspondant aux conditions de T et S, et KESTER (1975) a pu alors écrire :

$$\Delta He = 4,6 = \delta_{p} + 14,16 a + 0,180 \Delta T$$

$$\Delta Ne = 4,5 = \delta_{p} + 12,47 a + 0,629 \Delta T$$

$$\Delta Ar = 2,0 = \delta_{p} + 4,22 a + 1,62 \Delta T$$

La solution de ce système d'équations conduit à :

$$\delta_p = -2.8 \%$$

a = 0.5 ml kg⁻¹
 $\Delta T = +1.7$ °C

Une valeur négative de δ_p ne peut provenir que d'un équilibrage gazeux à une pression atmosphérique inférieure à la pression standard. De fortes valeurs négatives sont sans doute le reflet de biais analytiques. Ce type d'analyse des anomalies de saturation des gaz conservatifs demande des mesures précises et exactes. En outre, il néglige les effets de mélange. Néanmoins cette paramétrisation des écarts à la saturation des gaz dissous fournit une information valable sur les divers processus affectant les gaz dans l'océan et récemment elle a été reprise pour la mise en évidence des contributions physiques et biologiques à la saturation de l'oxygène dissous (CRAIG and HAYWARD, 1987; SPITZER and JENKINS, 1989; OUDOT, 1989a). Le diagramme de corrélation de la figure 12 résume les différents effets capables de causer des écarts à la saturation pour deux gaz aussi éloignés que l'hélium (He) et le krypton (Kr).



Diagramme de corrélation des anomalies de saturations pour l'hélium (Δ He) et pour le krypton (Δ Kr) produits par différents processus physiques. On voit que l'injection de bulles d'air (avec dissolution complète) engendre de grands effets pour He et des petits seulement pour Kr. La variation de pression, qu'elle soit due aux écarts de pression atmosphérique ou à la dissolution partielle des bulles d'air immergées, affectent les deux gaz de la même façon. Le réchauffement après équilibrage gazeux, à 15 °C, d'une quantité indiquée sur la droite inférieure, a un grand effet pour Kr et seulement un petit pour He (d'après BIERI, 1974)

G. Cas de l'azote

L'azote moléculaire dissous dans l'océan est rangé habituellement dans la catégorie des gaz inertes, car à la précision des mesures il est longtemps apparu comme conservatif.

BENSON and PARKER (1961) en mesurant le rapport N₂/Ar par spectrométrie de masse en divers endroits et profondeurs de l'Atlantique nord et sud ont conclu, par comparaison avec Ar non affecté par l'activité biologique, que pour les eaux océaniques N₂ ne s'écartait pas plus de 1 % environ de la teneur initiale, acquise avant son isolement d'avec l'atmosphère. Ce point de vue a été confirmé ultérieurement par LINNENBOM *et al.* (1966) et CRAIG *et al.* (1967) qui ont mesuré respectivement des saturations moyennes de N₂ de 99,4 % et 101,9 +/- 1,1 %. Or il est bien connu que des processus biochimiques peuvent modifier les concentrations d'azote : N₂ peut être converti en azote organique ou en nitrate ou inversement produit durant l'oxydation de l'azote organique (**nitrification**) ou la réduction de nitrate (**dénitrification**).

RICHARDS and BENSON (1961) ont examiné ce même rapport N_2/Ar dans des régions anaérobies (Fosse de Cariaco, Venezuela et Dramsfjord, Norvège) : ils ont trouvé systématiquement des valeurs de N_2 plus élevées (2,3 à 3,6 %) relativement à Ar dans les eaux renfermant des sulfures. Avec des techniques analytiques différentes, LINNENBOM and SWINNERTON (1971) et CLINE (1973) ont mesuré des sursaturations semblables (environ 4 %). Dans les systèmes anoxiques permanents, le nitrate est réduit par les bactéries dénitrifiantes et cette réduction peut aller jusqu'à l'azote (SCRANTON, 1983). Ce processus peut également se produire dans des masses d'eaux bien oxygénées où règnent des micro-environnements anoxiques, à la manière des mécanismes responsables de l'apparition de sursaturation de méthane au sommet de la thermocline (SCRANTON and BREWER, 1977; SCRANTON and FARRINGTON, 1977). La dénitrification intervient systématiquement dans les eaux interstitielles des sédiments (côtiers et pélagiques).

Inversement la fixation directe de l'azote moléculaire existe en milieu pélagique grâce aux cyanobactéries (*Trichodesmium*). CARPENTER (1983), qui a fait une revue de ce sujet, a évalué à $3,4 \times 10^{11}$ mol an⁻¹ la fixation de N₂ par les bactéries pélagiques. En outre, l'azote moléculaire est également assimilé par les espèces benthiques que l'on rencontre dans les milieux aquatiques peu profonds (récifs, lagons, lagunes, mangroves, etc.) : CAPONE (1983) chiffre ce prélèvement d'azote moléculaire à $1,1 \times 10^{12}$ mol an⁻¹. La fixation totale d'azote moléculaire resterait cependant très inférieure aux taux de dénitrification d'après HATTORI (1983) : l'océan, grâce aux apports fluviaux et atmosphériques, reçoit un excédent de composés azotés et la dénitrification serait le mécanisme capable de restituer à l'atmosphère cet excédent et de maintenir l'océan dans un état stationnaire.

Malgré ces exemples, la réactivité biologique de l'azote reste très difficile à déceler par les mesures directes, car le stock d'azote moléculaire (environ 1200 μ mol 1⁻¹ de N-N₂ d'après BROECKER and PENG, 1982) est si grand que la contribution biogénique (NO₃ est en moyenne de 30 μ mol 1⁻¹ d'après BROECKER and PENG, 1982) est à peine détectable : la dénitrification de la totalité du nitrate contenu dans l'océan entraînerait une sursaturation de N₂ de seulement 2,5 %. L'océan contient 1370 x 10⁶ km³ x 1200 μ mol 1⁻¹ de N-N₂, soit environ 1,6 x 10¹⁸ mol ; avec un flux d'assimilation global de 1,4 x 10¹² mol an⁻¹, le temps de résidence de N₂ dans l'océan est d'environ 10⁶ ans, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que celui des constituants majeurs de l'eau de mer (COPIN-MONTÉGUT, 1989b). En conséquence, il est logique de ranger l'azote moléculaire dans la catégorie des gaz conservatifs.

H. Cas de l'hélium en excès

La désintégration radioactive des éléments radioactifs naturels à longue période (238 U, 235 U et 232 Th) de la lithosphère fournit à l'atmosphère une source permanente d'hélium de masse atomique 4. Cet isotope stable constitue la majorité de tout l'hélium présent dans l'atmosphère. Un autre isotope stable plus léger, de masse atomique 3, est présent dans un rapport isotopique égal à 1,38 x 10⁻⁶ vis-à-vis de ⁴He (ANDRIÉ, 1987) et résulte principalement des interactions entre les rayons cosmiques et les noyaux des gaz atmosphériques.

À côté de l'hélium-4 radiogène il y a l'hélium primordial, présent dans le magma profond et qui peut s'échapper de l'intérieur de la terre au niveau de la dorsale médio-océanique. SUESS and WANKE (1965) (*in* BROECKER and PENG, 1982) furent les premiers à mesurer cet excès d'hélium (au maximum de l'ordre de 6 %). CLARKE *et al.* (1969) ont obtenu une anomalie de saturation d'hélium de 5 % dans l'eau en dessous de 4 000 m dans la fosse de Kermadec (Pacifique sud). Mais CRAIG and WEISS (1971), en comparant les anomalies de saturation de He et Ne, évaluent la contribution non atmosphérique de ⁴He à l'excès d'hélium à 2,5 +/- 1,5 %. L'hélium-4 primordial est accompagné d'hélium-3 comme l'ont révélé les travaux de CLARKE *et al.* (1969, 1970). Cet hélium-3 primordial marque les eaux profondes de certaines zones océaniques hydrothermales et l'hélium-3 est un bon traceur des panaches hydrothermaux ainsi que de la circulation des eaux environnantes profondes (CRAIG *et al.*, 1975; ANDRIÉ, 1987; MERLIVAT *et al.*, 1987).

L'hélium-3 océanique a une deuxième source ; il est généré par la décroissance radioactive du tritium, ³H : c'est l'hélium-3 tritiumgénique (JENKINS and CLARKE, 1976; ANDRIÉ, 1987). Cet hélium-3 est confiné dans les couches superficielles (y compris la thermocline) de l'océan car le tritium produit par les bombes et qui lui a donné naissance n'a pas pénétré en quantités significatives aux grandes profondeurs.

L'hélium-3 dissous dans l'océan est exprimé sous la forme de l'écart au rapport isotopique de l'air atmosphérique par δ^3 He :

$$\delta^{3}\text{He}(\%) = \left[\frac{(^{3}\text{He}/^{4}\text{He})_{eau}}{(^{3}\text{He}/^{4}\text{He})_{air}} - 1\right] \times 100$$
(45)

En solution il existe un fractionnement isotopique en faveur de ⁴He et une eau de mer normale à 20 °C a un δ^3 He = -1,66 % (ANDRIÉ, 1987). Du fait de l'injection des bulles d'air, le fractionnement est encore accentué en faveur de ⁴He et c'est l'équilibre dynamique qui doit être considéré (δ^3 He = -1,8 %). Le tableau 8 donne quelques valeurs typiques de δ^3 He permettant de distinguer les apports tritiumgéniques des apports hydrothermaux (ANDRIÉ, 1987).

La distribution de cet ³He « anthropogénique » (BROECKER and PENG, 1982) permet de placer des contraintes dans l'étude de la ventilation de la thermocline. L'originalité de ce traceur tient aux faits qu'il est produit par la désintégration radioactive du ³H au sein de l'océan et que lorsque l'eau thermoclimale contenant l'excès de ³H atteint la surface, cet excès s'échappe dans l'atmosphère. En faisant abstraction des mélanges de masses d'eau, le rapport ³He/³H constitue une « horloge » capable de dater les masses d'eau. Une fois isolée de l'atmosphère, une masse d'eau emmagasine ³He comme une simple fonction du temps :

$$\frac{{}^{3}\text{He}^{*}}{{}^{3}\text{He}^{*} + {}^{3}\text{H}} = e^{-\lambda t}$$
(46)

où ³He^{*} est l'excès de concentration d'hélium-3, ³H la concentration de tritium, λ la constante de désintégration radioactive du tritium (0,05576 an⁻¹) et *t* le temps. JENKINS (1977) a montré que cette méthode de datation des masses d'eau par le couple ³H/³He pouvait être utilisée pour exprimer un taux d'utilisation d'oxygène et par là accéder à une évaluation de la production primaire (JENKINS, 1982). D'autres travaux de JENKINS (1980) poursuivis par ANDRIÉ (1987) ont mis en lumière l'utilité du couple ³H/³He comme outil puissant dans l'étude de la circulation océanique et du mélange de masses d'eau.

Tableau 8Valeurs typiques de l'excès d'hélium-3 δ³He (%)pour des échantillons d'eau de mer influencés par les apports tritiumgéniqueset hydrothermaux (d'après ANDRIÉ, 1987)

Type d'échantillon	δ ³ He (%)	
Eaux de surface	-1 à -1,8 %	
Eaux thermoclinales de l'Atlantique nord (³ He tritiumgénique)	< 12 %	
Eaux profondes de la mer Rouge (³ He primordial)	30 à 50 %	
Échantillons hydrothermaux (³ He primordial)	730 %	

V. PROCESSUS AFFECTANT LES GAZ RÉACTIFS DANS L'OCÉAN

La distribution de l'oxygène dissous à l'échelle de l'océan global est généralement présentée comme le résultat net de la consommation biologique et du renouvellement physique par advection et mélange. À la frontière supérieure de l'océan, la concentration d'oxygène établie principalement par l'échange avec l'atmosphère est modulée (journellement et saisonnièrement) par le cycle photosynthétique.

Grâce à la symétrie de fonctionnement bien connu entre O_2 et CO_2 , la distribution de CO_2 dans l'océan est l'image plus ou moins parfaite

de celle de O_2 , à travers les processus de photosynthèse - respiration - dégradation de la matière organique.

n CO₂ + n H₂O
$$<$$
 n CHOH + n O₂ (47)
respiration

La réactivité biologique du CO_2 est doublée d'une réactivité chimique mettant en jeu les processus de dissolution - précipitation des carbonates :

$$H_2O + CO_2 + CO_3^{--} <=> 2 HCO_3^{--} (48)$$

Des processus biologiques autres que la photosynthèse affectant les gaz-traces dissous dans l'océan existent : ce sont les processus chimiosynthétiques tels que par exemple la nitrification qui est à la base des sursaturations importantes de protoxyde d'azote N_2O dans l'océan.

A. Photosynthèse

Ce processus biologique assuré par les producteurs primaires (phytoplancton) affecte simultanément l'oxygène et le dioxyde de carbone. Ce processus est caractérisé d'une part par la fixation et la réduction de CO_2 par les atomes d'hydrogène de l'eau grâce à l'action de la lumière à travers les pigments chlorophylliens et d'autre part par la libération concomitante de O_2 suivant la réaction simplifiée (47). La photosynthèse est un exemple de processus dans lequel un gaz dissous (CO_2) est transformé en un autre gaz (O_2) dans un rapport que l'on peut prévoir grâce au modèle stoechiométrique de REDFIELD *et al.* (1963) inspiré de la composition moyenne statistique empirique de la matière organique :

$$106 \text{ CO}_{2} + 16 \text{ HNO}_{3} + \text{H}_{3}\text{PO}_{4} + 122 \text{ H}_{2}\text{O} <=> (C\text{H}_{2}\text{O})_{106}(\text{NH}_{3})_{16}\text{H}_{3}\text{PO}_{4} + 138 \text{ O}_{2}$$
(49)

Selon ce modèle, le rapport molaire, encore appelé quotient photosynthétique, de O_2 libéré à CO_2 consommé, serait de :

$$138/106 = 1,30$$

L'accroissement de la teneur en O_2 dissous par la photosynthèse dépend bien évidemment du taux de production primaire et il est plus élevé dans les eaux hautement productives (upwellings côtier ou équatorial) que dans les eaux oligotrophes des grands tourbillons tropicaux.

Cet accroissement de la concentration de O_2 au-dessus de l'équilibre atmosphérique est simultanément accompagné d'une diminution de la concentration de CO_2 au-dessous de l'équilibre avec l'atmosphère. Les écarts (sursaturation de O_2 et sous-saturation de CO_2) peuvent être très importants comme en témoignent les mesures rapportées par SIMPSON (1985) dans le système d'upwelling côtier californien : figure 13, le pourcentage de saturation de O_2 peut atteindre 190 % (HERBLAND *et al.*, 1973 ont mesuré des sursaturations de O_2 aussi élevées dans l'upwelling mauritanien) et la pression partielle de CO_2 peut descendre à 200 ppm en dessous de la pression d'équilibre atmosphérique, c'est-àdire à un pourcentage de saturation égal à 60 %.



Figure 13

Diagramme de corrélation entre le pourcentage de saturation d'oxygène dissous et l'écart de la pression partielle de CO_2 par rapport à l'équilibre avec l'atmosphère à la surface de l'océan dans la zone océanique de l'upwelling côtier californien. Les données sont subdivisées en régions nord (en haut) et sud (en bas) et près de la côte (à gauche) et au large (à droite). Les gros points noirs indiquent l'équilibre avec l'atmosphère (Déviation $pCO_2 = 0$; % $O_2 = 100$) (d'après SIMPSON, 1985)

Le cycle diurne de la présence (jour) et de l'absence (nuit) des radiations solaires contrôle les variations à court terme (cycle nycthéméral) de O₂ dissous dans la couche euphotique (couche d'eau soumise à l'éclairement solaire) : la concentration de O₂ dissous dans la couche homogène est plus élevée en fin d'après-midi qu'en début de journée. C'est encore dans l'écosystème d'upwelling côtier que les écarts soir/matin sont les plus prononcés (HERBLAND et al., 1973 ont mesuré un accroissement diurne de l'oxygène égal à 60 %, à la surface de l'océan dans l'upwelling mauritanien), mais ce phénomène a pu être observé également en zone tropicale, grâce à l'amélioration de la précision de la méthode de dosage de l'oxygène. Dans l'Atlantique, TIJSSEN (1979) à 20° N a observé un rythme diurne de la concentration d'oxygène dans la couche homogène d'amplitude pouvant aller jusqu'à 0,6 %; des stations en point fixe à l'équateur (4° W) et dans le dôme de Guinée (12° N, 22° W) ont révélé un accroissement de la saturation de O₂ entre matin et soir dans la couche homogène respectivement de 1 % (OUDOT, 1984) et 2 % (OUDOT, 1989b).

Les études sur les variations diurnes de CO_2 sont moins nombreuses que celles de O_2 , car plus difficiles à déceler. La diminution photosynthétique entre matin et soir de la pression partielle de CO_2 est contrecarrée par le réchauffement solaire qui accroît la pression partielle. Toutefois il est possible d'estimer la diminution entre matin et soir de PCO₂ ramenée à température constante, dans l'Atlantique tropical, à 1,1- 1,3 % (OUDOT and ANDRIÉ, 1989), c'est-à-dire une amplitude du même ordre que celle de O₂.

Le rôle du processus photosynthétique sur la distribution de O_2 a été invoqué à de nombreuses reprises pour expliquer l'origine du maximum subsuperficiel d'oxygène (**MSSO**) observé dans l'océan au printemps et en été. En région tempérée, GOSTAN (1968) puis MINAS (1970) ont décrit le MSSO rencontré en Méditerranée comme un maximum de saturation de O_2 dont le taux pouvait atteindre 120 %. L'existence de valeurs de O_2 au niveau du MSSO nettement supérieures en été aux valeurs de saturation hivernale (figure 14a, page suivante) montre, d'après MINAS (1970), que l'origine photosynthétique contribue à la formation du maximum subsuperficiel de l'oxygène qui reste piégé au sommet de la thermocline. Ce trait caractéristique de la distribution verticale de O_2 , a été relevé en bien d'autres sites de l'océan mondial (dôme d'Angola : GALLARDO *et al.*, 1974; dôme de

Guinée : VOITURIEZ et DANDONNEAU, 1974; Pacifique nord : SHULEN-BERGER and REID, 1981).



(a) Diagramme T-O₂. On remarque l'existence de fortes valeurs de O₂ (*point B*), nettement supérieures à la valeur de saturation (la courbe de saturation selon GREEN et CARRIT (1967) est très proche de celle selon WEISS (1970) utilisée aujourd'hui). Le *triangle DEF*' et la *droite EF'G* représentent la situation rencontrée en hiver (d'après MINAS, 1970).



(b) Pourcentage de saturation d'oxygène dissous dans les 300 premiers mètres pendant la période du 21 au 30 juin 1964 (d'après MINAS et al., 1988).

Figure 14

Distribution d'oxygène dissous en juin 1964 en Méditerranée à partir des résultats recueillis à la Bouée-Laboratoire (Lat. 43,8 °N ; Long. 7,5 °E) Les enregistrements continus de longue durée de mesures d'oxygène illustrent particulièrement bien ce phénomène saisonnier qu'est le développement du MSSO (mer des Sargasses : JENKINS and GOLDMAN, 1985; MUSGRAVE *et al.*, 1988; SPITZER and JENKINS, 1989; Point P, Pacifique nord : EMERSON, 1987). Tous ces travaux sur le cycle saisonnier de l'oxygène dans la couche euphotique sont motivés par la recherche d'un nouveau moyen d'approche de la production primaire « nouvelle », définie par DUGDALE and GOERING (1967); MINAS *et al.* (1988) ont fait récemment une revue de cette problématique à partir d'études conduites en Méditerranée et pour eux il ne fait aucun doute que le maximum subsuperficiel d'oxygène, niveau de sursaturation très prononcée (figure 14b), est un indicateur de production « nouvelle ».

Inversement, l'influence du processus photosynthétique sur la distribution du CO₂ a été aussi démontrée à travers l'utilisation des changements de CO₂ (pression partielle PCO₂ ou carbone minéral total ΣCO_2) pour déterminer la production primaire. TEAL and KANWISHER (1966), les premiers, ont utilisé les variations de PCO₂ dans les eaux côtières du golfe du Maine (Atlantique nord-ouest) pour calculer la production biologique. Ces auteurs font remarquer que le retour à l'équilibre gazeux d'une eau de mer est plus longue pour CO₂ que pour O₂ et donc qu'une eau de mer garde plus longtemps la mémoire d'une consommation de CO₂ par l'activité biologique. CODISPOTI et al. (1982) ont montré qu'il existait une relation claire entre la chute de PCO_2 et la décroissance de ΣCO_2 d'une part et le bloom printanier de phytoplancton d'autre part dans la mer de Bering. Récemment PENG et al. (1987) en étudiant la variabilité saisonnière du CO₂ dans l'eau de surface de l'Atlantique nord, ont établi, contrairement aux idées reçues, que les valeurs les plus basses de pression partielle de CO₂ étaient observées en été et qu'elles étaient le résultat de la photosynthèse. Ils ont observé la même tendance, à un degré moindre cependant, pour ΣCO_2 . HARRISON and WEISS (1989) ont confirmé que les grandes sous-saturations estivales de PCO2 dans cette région étaient dominées par la fixation photosynthétique du carbone minéral.

Des recherches approfondies ont été conduites par JOHNSON *et al.* (1981, 1983) sur les changements de ΣCO_2 comme indice du métabolisme de la productivité de l'écosystème marin. Ces auteurs se sont alors aperçus que l'assimilation de CO_2 et la production de O_2

n'étaient pas toujours couplées quantitativement et qu'une fixation non photosynthétique de CO_2 pouvait s'ajouter à celle opérée par la photosynthèse. Ce surplus d'assimilation de CO_2 est attribué à un processus bactérien chimiosynthétique qui conduit à la formation de méthane (**méthanogénèse**) et qui peut très bien avoir lieu dans les couches supérieures de l'océan où la concentration de O_2 est pourtant proche de la saturation (JOHNSON *et al.*, 1983; SIEBURTH, 1983) :

$$CO_2 + 4H_2 \longrightarrow CH_4 + 2H_2O$$
 (50)

Ce processus réducteur pourrait se produire dans des microenvironnements liés à l'accumulation de débris organiques dont la chute est ralentie au sommet de la thermocline.

B. Respiration

Lorsqu'une masse d'eau s'enfonce, coupée du contact avec l'atmosphère elle voit sa concentration en O_2 diminuer et celle en CO_2 (exprimée soit sous forme de PCO₂ soit de Σ CO₂) augmenter sous l'effet de la respiration des organismes vivants et de l'oxydation de la matière organique qui sédimente depuis la couche de surface où elle a été synthétisée. L'oxygène présente l'avantage sur les autres constituants biologiques associés au processus respiratoire de pouvoir être prédit. En effet, il est facile de déterminer la quantité d'oxygène utilisée par la respiration en comparant la teneur observée avec la valeur de solubilité qui correspond à la teneur initiale : REDFIELD (1942) a introduit la notion d'Utilisation Apparente d'Oxygène (UAO) pour représenter cette différence. Le qualificatif « Apparente » reconnaît que la valeur de solubilité peut ne pas être une représentation exacte des conditions de la masse d'eau au moment où elle était en surface, au contact avec l'atmosphère. Nous avons vu précédemment comment les processus physiques pouvaient entraîner les concentrations de gaz dissous à se départir de l'équilibre avec l'atmosphère et des valeurs de solubilité. C'est pourquoi il est conseillé (KESTER, 1975), pour une évaluation plus précise, de calculer plutôt la consommation d'oxygène à partir de la connaissance d'un gaz permanent comme l'argon :

$$O_2^i - O_2 = \frac{O_2^*}{Ar^*} \times Ar - O_2$$
 (51)

où O₂ⁱ est la concentration initiale en O₂, O₂ et Ar les concentrations

observées de O_2 et Ar, O_2^* et Ar* les solubilités de O_2 et Ar à la température et à la salinité de l'échantillon.

Le déficit en O_2 d'une masse d'eau profonde est fortement tributaire de la productivité des couches supérieures et les masses d'eau les plus épuisées en oxygène sont généralement rencontrées sur la bordure orientale des océans, c'est-à-dire dans les régions océaniques réputées pour leur taux de production primaire élevée. La figure 15 illustre cette situation dans l'océan Atlantique avec les plus faibles valeurs d'oxygène dissous mesurées en moyenne le long des côtes de Mauritanie -Sénégal et d'Angola - Congo, connues pour leur richesse halieutique. Cette constatation a conduit JENKINS (1982) à utiliser la consommation d'oxygène dissous dans l'océan en dessous de la couche euphotique, sur une échelle de temps fournie par une datation « ³H - ³He », pour accéder à un Taux d'Utilisation d'Oxygène (**TUO**) qu'il suppose lié quantitativement au flux de carbone sédimentant depuis la surface.



Figure 15

Distribution horizontale de la concentration d'oxygène dissous à une profondeur de 300 m dans l'Atlantique tropical. Analyse des données historiques extraite de l'Atlas hydrologique de MERLE (1978)

L'examen un peu plus tard (JENKINS and GOLDMAN, 1985) des séries temporelles dans cette même zone (mer des Sargasses), décrivant la variation saisonnière de l'oxygène due à l'oxydation du carbone produit dans la couche de surface a confirmé cette hypothèse. Le cycle saisonnier de l'anomalie négative (déficit respiratoire) de O_2 dans la couche aphotique est l'image dans un miroir du cycle saisonnier de l'anomalie positive (sursaturation photosynthétique) dans la couche euphotique sus-jacente (figure 16). Le TUO diminue exponentiellement avec la profondeur (JENKINS, 1982).



Figure 16

Cycles saisonniers moyens sur la période 1961-1970 de (**a**) la densité (σ_{θ}) et (**b**) l'anomalie d'oxygène dissous (écart à la solubilité) exprimée en ml l⁻¹. On note la symétrie de la figure du bas par rapport à une ligne proche de la profondeur 100 m : elle symbolise la consommation de O_2 dans la couche aphotique qui est le reflet de la production photosynthétique dans la couche de surface (d'après JENKINS and GOLDMAN, 1985)

À l'intérieur de l'océan, la consommation de O_2 par la respiration est compensée par un réapprovisionnement physique à travers les processus d'advection et de mélange turbulent. D'après WYRTKI (1962), qui le premier a présenté un modèle quantitatif résolvant les effets physiques (advection - diffusion turbulente) et biologique (respiration) sur la distribution verticale d'oxygène, si la consommation biologique est bien responsable de l'existence des minima d'oxygène, c'est la circulation qui est responsable de leur position. C'est pourquoi, grâce à la respiration, la distribution de l'oxygène dans les couches profondes de l'océan reflète différents accets de la circulation océanique et l'oxygène a souvent été utilisé en tant que traceur de masses d'eau. La ventilation des couches profondes de l'océan se fait principalement à partir des zones de formation d'eau profonde ; la figure 17 (BROECKER and PENG, 1982), affichant la distribution de l'UAO au voisinage de 4 000 m, illustre la circulation de l'Eau Profonde de l'Atlantique nord, au départ (mers de Norvège et du Groenland) caractérisée par une valeur d'UAO faible, car riche en oxygène, qui se répand dans l'Atlantique sud, puis l'océan Indien et l'océan Pacifique nord où sont notées les plus fortes valeurs d'UAO.



Figure 17 (a)

Distribution horizontale à une profondeur de 4 000 m de l'Utilisation Apparente d'Oxygène (AOU en anglais) basée sur les résultats du programme GEOSECS (d'après Вноескен and Ремс, 1982)

En dessous des couches de surface, le dioxyde de carbone (ΣCO_2 aussi bien que PCO₂) augmente avec la profondeur sous l'effet de la respiration : c'est le domaine où l'équilibre de la relation (47) est déplacé de la droite vers la gauche. Il arrive souvent que PCO₂ et ΣCO_2 affichent un maximum profond coïncidant parfaitement avec le minimum profond de C₂. Comme pour l'oxygène, la répartition horizontale de CO₂ en profondeur reflète la distribution de la productivité des eaux de surface et les valeurs les plus grandes de PCO_2 et ΣCO_2 sont trouvées sur la bordure orientale des océans. Figure 18, entre 1 000 et 4 000 m, ΣCO_2 croît comme l'UAO (figure 17) de l'Atlantique nord à l'Atlantique sud, à l'Indien sud et nord, puis enfin au Pacifique sud et nord.



Modèle du flux de l'eau à une profondeur de 4000 m. À ce niveau, l'entrée principale d'eau est celle de l'Eau Profonde Nord-Atlantique (NADW en anglais), dans le bassin occidental de l'Atlantique nord (d'après ВROECKER and PENG, 1982)

Lorsque les eaux profondes du Pacifique oriental sont ramenées à la surface de l'océan sous l'effet de l'upwelling (le long des côtes du Pérou et de Californie et le long de la ceinture équatoriale), elles affichent des pressions partielles de CO_2 très élevées; ces pressions partielles sont encore accrues par le réchauffement thermique qui accompagne l'advection vers l'ouest des eaux remontées.

Cet enchaînement de processus biologiques et physiques expliquent la distribution de la différence de pression partielle de CO_2 entre l'océan et l'atmosphère (figure 19a) telle qu'elle a pu être dressée à partir des mesures du programme GEOSECS (1972-1978) par TAKAHASHI and AZEVEDO (1982) : les parties centrale et orientale de la ceinture équatoriale de l'océan Pacifique sont les plus fortes sources de CO_2 océanique (la différence de pression partielle de CO_2 à l'interface peut approcher 100 µatm, selon KEELING, 1983).

CHAPITRE 1 67



Figure 18

Distributions verticales de la concentration de carbone minéral total exprimée en µmol kg⁻¹, normalisée à la salinité moyenne de l'océan mondial S = 34,78, pour diverses régions océaniques : NA = Nord Atlantique, SA = Sud Atlantique ; NP = Nord Pacifique, SP = Sud Pacifique ; NI = Nord Indien, SI = Sud Indien ; AA = Antarctique (d'après Таканаsнi et al., 1981)



(a) D'après les données du programme GEOSECS (1972-1978) (selon Takahashi and Azevedo, 1982)

Figure 19

Distribution de la différence de pression partielle de CO₂ entre l'eau de mer de surface et l'atmosphère exprimée en µatm. Les valeurs positives et les zones hachurées indiquent une évasion de l'océan dans l'atmosphère

La figure 19b dresse une carte des valeurs moyennes, par bande de latitude et par année, établie à partir des expéditions GEOSECS et d'autres plus récentes (TTO, AJAX, navette Hawaï-Tahiti, mer de Weddell) (BROECKER *et al.*, 1986).



(b) D'après une compilation plus récente parue dans Broecker et al.(1986) intégrant des données postérieures à GEOSECS, dont celles de TTO et AJAX. Les valeurs représentent une moyenne annuelle et zonale. La valeur globale est d'environ -9 μatm.

Figure 19 (suite)

C. Dissolution et précipitation des carbonates

Le dioxyde de carbone, à la différence des autres gaz dissous participe à un équilibre chimique, celui des carbonates selon l'équation (48) :

$$H_2O + CO_2 + CO_3^{--} < = > 2HCO_3^{--}$$

Lorsque le CO_2 se dissout dans l'océan, il réagit rapidement avec les ions carbonates et les molécules d'eau pour former les ions bicarbonates ; seulement 1 % de CO_2 reste sous forme gazeuse, 94 % passent sous forme d'ion bicarbonate et 5 % sous forme d'ion carbonate. Les proportions de ces composés obéissent à une constante d'équilibre K :

$$K = \frac{[HCO_3^{-}]^2}{[H_2O][CO_2][CO_3^{--}]} = \frac{[HCO_3^{--}]^2}{[CO_2][CO_3^{--}]}$$
(52)

qui dépend de la température, de la salinité et de la pression (en posant $[H_2O] = 1$).

La constante K est une combinaison des constantes des équilibres de dissociation de l'acide carbonique H_2CO_3 :

$$CO_2 + H_2O < H_2CO_3 < H^+ + HCO_3^- (53)$$

$$HCO_3^- < H^+ + CO_3^{--}$$
 (54)

$$K_{1} = \frac{[H^{+}][HCO_{3}^{-}]}{[CO_{2}][H_{2}O]} = \frac{[H^{+}][HCO_{3}^{-}]}{[CO_{2}]}$$
(55)
$$K_{2} = \frac{[H^{+}][CO_{3}^{-}]}{[HCO_{3}^{-}]}$$
(56)

d'où $K = K_1 / K_2$

On a souvent l'habitude de considérer le pH, par définition égal à $-\log [H^+]$, comme variable principale du système des carbonates, car c'est le paramètre le plus facile à mesurer. Mais la variation du pH est seulement une conséquence et non la cause des déplacements d'équilibre. Dans les conditions naturelles, les déplacements d'équilibre sont provoqués par des variations de CO₂ ou des carbonates.

Dans l'eau de mer, l'estimation des diverses espèces du système CO_2 repose souvent sur l'estimation de l'alcalinité de titration ou alcalinité totale AT:

$$AT = [HCO_3^-] + 2 [CO_3^{--}] + [B(OH)_4^-] + [OH^-] - [H^+]$$
(57)

L'alcalinité d'un échantillon d'eau de mer est la quantité d'ions H⁺ nécessaires pour convertir tous les anions d'acide faible sous la forme de leur acide non dissocié (SKIRROW, 1975).

Pour calculer l'alcalinité carbonate $AC(AC = [HCO_3^-] + 2 [CO_3^-])$ à partir de AT, une correction doit être faite pour les contributions de $[B(OH)_4^-], [OH^-]$ et $[H^+]$. Pour ce faire, on considère les équilibres :

$$K_B$$

B(OH)₃ + H₂O $<=>$ B(OH)₄⁻ + H⁺ (58)

$$H_2O < H^+ + OH^-$$
 (59)

et les constantes de dissociation de l'acide borique K_B et de l'eau K_{H20} :

$$K_{\rm B} = \frac{[\rm H^+][\rm B(OH)_4^-]}{[\rm B(OH)_3]}$$
(60)

$$K_{H20} = [H^+][OH^-]$$
 (61)

Si l'on désigne par ΣB le bore total, $\Sigma B = [B(OH)_3] + [B(OH)_4]$, on peut écrire :

$$[B(OH)_{4}^{-}] = \frac{K_{B}}{[H^{+}] + K_{B}} \Sigma B$$
 (62)

En première approximation, le bore total dans l'eau de mer est conservatif et peut être déduit de la salinité (MILLERO, 1979) par :

$$\Sigma B \text{ (mmol kg}^{-1)} = 1,212 \text{ x } 10^{-2} \text{ S}$$
 (63)

L'alcalinité carbonate peut également être calculée à partir des mesures du pH et du contenu total des eaux en carbone inorganique dissous ΣCO_2 :

$$\Sigma CO_2 = [CO_2] + [HCO_3^-] + [CO_3^{--}]$$
(64)

La combinaison des expressions (55), (56) et (64) permet d'écrire :

$$[HCO_{3}^{-}] = \frac{\Sigma CO_{2}}{1 + [H^{+}]/K_{1} + K_{2}/[H^{+}]}$$
(65)
$$[CO_{3}^{-}] = \frac{\Sigma CO_{2}}{1 + [H^{+}]/K_{2} + [H^{+}]^{2}/K_{1} K_{2}}$$

$$[CO_{2}] = \frac{\Sigma CO_{2}}{1 + K_{1}/[H^{+}] + K_{1} K_{2}/[H^{+}]^{2}}$$
(66)
(67)

La détermination de [CO_2] permet de calculer également la pression partielle de CO_2 dans l'eau de mer connaissant le coefficient de solubilité α (voir paragraphe II, chapitre I) :

$$pCO_2 = \frac{[CO_2]}{\alpha}$$
(68)

Dans la description des équilibres de dissociation de l'acide carbonique, différents types d'échelles de pH et différentes définitions des constantes d'équilibres ont été utilisées. Une revue est présentée dans le rapport technique n° 51 de l'UNESCO (1987) qui propose les équations donnant les meilleurs résultats pour le calcul des première et deuxième constantes de dissociation de l'acide carbonique et la constante de dissociation de l'acide borique, en fonction de la température, de la salinité et de la pression.

Avec les concentrations exprimées en mole par kilogramme d'eau de mer et le pH mesuré sur l'échelle de « pH eau de mer » (« pH_{SWS} » en anglais) les équations pour le calcul des constantes de dissociations recommandées par le rapport UNESCO (1987) sont les suivantes :

$$pK_1 - pK_1^0 = (19,894 - 840,39/T - 3,0189 \ln T) x S^{1/2} + 0,0068 S$$
(69)

$$pK_2 - pK_2^0 = (17,176 - 690,59/T - 2,6719 \ln T) x S^{1/2} + 0,0217 S$$
(70)

$$pK_B - pK_B^0 = -(0,5998 - 75,25/T) \ge S^{1/2} + 0,01767 S$$
 (71)

où pK_i^0 représente la valeur à dilution infinie (S = 0) et T la température absolue (K) :

$$pK_1^0 = 6320,81/T - 126,3405 + 19,568 \ln T$$
 (72)

$$pK_2^0 = 5143,69/T - 90,1833 + 14,613 \ln T$$
 (73)

$$pK_B^0 = -148,0248 + 8966,90 T + 24,4344 \ln T$$
 (74)

GOYET and POISSON (1989) ont récemment refait de nouvelles déterminations des constantes de dissociation de l'acide carbonique notamment en les étendant aux basses températures (-1 °C < T < 0 °C); les équations proposées pour leur calcul sont :

$$pK_1 = 3,356 + 812,27/T - 0,00171 \text{ S } \ln \text{ T} + 0,000091 \text{ S}^2$$
(75)

$$pK_2 = 4,604 + 1450,87/T - 0,00385 \text{ S} \ln T + 0,000182 \text{ S}^2$$
(76)

Le produit ionique de l'eau, dans les mêmes conditions reste donné par DICKSON and RILEY (1979) :

$$pK_{H20} = 2,241 + 3441,0/T - 0,09415 S^{1/2}$$
(77)

L'effet de la pression sur les constantes de dissociation de l'acide carbonique et de l'acide borique est décrit par la relation suivante (UNESCO, 1987) :

$$\ln (K_i^{p}/K_i^{0}) = - (\Delta V_i/R T) p + (0.5 \Delta k_i/R T) p^2$$
(78)

où

$$-\Delta V_i = A_0 + A_1 (S - 34, 8) + A_2 t + A_3 t^2$$
(79)

et

$$-10^3 \Delta k_i = B_0 + B_1 (S - 34,8) + B_2 t$$
 (80)

et où t est exprimé en °C, T en K et p en bar, et $R = 83,14 \text{ cm}^3$ bar mole⁻¹ K⁻¹. Les valeurs des constantes A_i et B_i sont résumées dans le tableau 9.

Contrairement à l'oxygène, le cycle du CO_2 dans l'eau de mer est affecté par le changement de toutes les formes du carbone minéral dissous et non seulement par celle de CO_2 :

$$\Sigma CO_2 = [CO_2] + [HCO_3] + [CO_3]$$

L'addition ou le prélèvement des carbonates (CaCO₃) de l'eau de mer s'accompagne d'un changement de l'alcalinité et de Σ CO₂. La dissolution (ou la précipitation) d'une mole de CaCO₃ augmente (ou diminue) Σ CO₂ de 1 mole et AT de 2 moles.

La formation des tissus organiques et des squelettes calcaires par les organismes vivant en surface modifie ΣCO_2 d'une quantité que l'on peut calculer grâce aux relations (49), (57) et (64) :

CHAPITRE 1 73

$$\Delta \Sigma CO_2 = \frac{138}{106} \Delta O_2 + 0.5 \left[\Delta AT + \frac{17}{106} \times \frac{138}{106} \Delta O_2 \right]$$
(81)

 Tableau 9

 Coefficients pour l'équation (78) du calcul de l'effet de la pression

 sur les constantes de dissociation de l'acide carbonique et de l'acide borique

 (UNESCO, 1987)

Acide	A ₀	A ₁	A ₂	10 ³ A ₃
B(OH) ₃	29,48	- 0,295	- 0,1622	2,608
H ₂ CO ₃	25,50	0,151	- 0,1271	
HCO3-	15,82	- 0,321	0,0219	
Acide	B ₀	B ₁	B ₂	σ (in Kp/K ⁰)
B(OH) ₃	2,84	- 0,354		0,0030
H ₂ CO ₃	3,08	0,578	- 0,0877	0,0043
HCO3-	- 1,13	0,314	0,1475	0,0042

La gamme de validité est S = 20 à 40 ; T = 0 à 30 °C.

Le deuxième terme du membre de droite de l'expression (81) provient du fait que le changement de AT due à la variation des ions carbonates est le double de celui de ΣCO_2 .

Le deuxième terme à l'intérieur des crochets est dû à la légère modification de AT avec la mise en jeu d'acide $(16 \text{ HNO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4)$ qui accompagne le changement de CO₂ selon la relation (49).

Aujourd'hui la composition stoechiométrique de la matière organique selon le modèle de REDFIELD *et al.* (1963) est sérieusement controversée et des versions modifiées sont proposées (JONES *et al.*, 1984; TAKAHASHI *et al.*, 1985). En adoptant la composition moyenne de TAKAHASHI *et al.* (1985) qui indique un rapport $O_2/C/N/P$ de 172/122+/-18/16/1, la relation (81) s'écrit alors :

$$\Delta \Sigma CO_2 = \frac{172}{122} \Delta O_2 + 0.5 \left[\Delta AT + \frac{17}{122} \times \frac{172}{122} \Delta O_2 \right]$$
(82)

La formation des particules de carbonate de calcium est à la base de deux variations antagonistes vis-à-vis de PCO₂. Le prélèvement de CO_3^{--} diminue ΣCO_2 [relation (64)] et abaisse PCO_2 ; mais simultanément la diminution de AT (réaction de précipitation des carbonates) augmente PCO_2 . L'effet dominant est celui de l'alcalinité et une formation importante de CaCO₃ augmente la pression partielle de l'eau de mer d'une façon sensible. Une diminution de l'alcalinité totale de 10 µeq kg⁻¹ dans un système fermé augmente PCO_2 de 5 % environ.

La capacité de l'océan à absorber le CO_2 atmosphérique est limitée du fait de l'équilibre des carbonates [relation (48)]. Le pouvoir tampon de l'eau de mer est caractérisé par le facteur de Revelle β , qui exprime le rapport entre la variation relative de la pression partielle de CO_2 et la variation relative de la concentration totale de carbone minéral correspondante dans l'eau de mer en équilibre avec l'atmosphère (REVELLE and SUESS, 1957) :

$$\beta = \frac{\Delta PCO_2/PCO_2}{\Delta \Sigma CO_2/\Sigma CO_2}$$
(83)

Ce facteur dont la valeur est proche de 10 varie avec la température. SUNDQUIST *et al.* (1979) ont compilé les résultats de GEOSECS pour donner une représentation des variations de β avec la température : β augmente de 8,4 dans les eaux chaudes (30 °C) à 13,6 dans les eaux froides (2 °C). La signification pratique du facteur de Revelle est la suivante : si PCO₂ dans l'eau de mer de surface augmente de 10 %, au retour à l'équilibre Σ CO₂ n'augmentera que de 1 %. Pour BROECKER and PENG (1982), le facteur de Revelle est le rapport du temps nécessaire à la pression partielle de CO₂ dans l'eau de mer de surface pour retourner à l'équilibre avec l'air surnageant au temps nécessaire dans une eau de mer qui ne contiendrait ni bicarbonate ni carbonate.

D. Nitrification et dénitrification

En dehors de la photosynthèse et de la respiration, des processus bactériens affectent la distribution des gaz dissous. La modification de l'azote moléculaire par ces processus a été signalée précédemment en décrivant son assimilation par les cyanobactéries.

Stade intermédiaire dans le cycle naturel de l'azote, le protoxyde d'azote N_2O (« nitrous oxide » en anglais) est également le résultat de l'activité bactérienne. Deux voies possibles conduisent à la formation de N_2O :

 la nitrification correspond à la régénération du nitrate qui accompagne la respiration des organismes marins et la décomposition de la matière organique selon l'enchaînement :

$$NH_3 \longrightarrow NH_2OH \longrightarrow N_2 \longrightarrow N_2O$$

 $\longrightarrow NO \longrightarrow NO_2^- \longrightarrow NO_3^-$ (84)

• la dénitrification correspond à la réduction du nitrate et du nitrite dans les couches appauvries en oxygène selon :

$$NO_3^- \longrightarrow NO_2^- \longrightarrow NO \longrightarrow N_2O \longrightarrow N_2$$
 (85)

Dès les premières études sur N_2O (HAHN, 1974; YOSHINARI, 1976), une relation inverse entre la distribution verticale de N_2O et de O_2 fut relevée (figure 20).



Distributions verticales du protoxyde d'azote N₂O et de l'oxygène dissous dans l'océan Atlantique nord-ouest (mer des Sargasses, 35,9 °N ; 63,7 °W) (d'après Yoshinari, 1976)

Pour HAHN (1974), une telle distribution était la preuve que la dénitrification était la source majeure de N_2O dans l'océan. Cependant COHEN and GORDON (1978) firent remarquer que la dénitrification ne débute généralement qu'à des concentrations très basses de O_2 $(< 0,1 \text{ ml } l^{-1})$ et ils suggérèrent alors que la nitrification devait être la source la plus probable de N₂O. De plus, ils observèrent que dans le Pacifique tropical nord-est lorsque la concentration de O₂ dissous tend vers zéro, la concentration de N₂O dissous diminue et tend également vers zéro, N₂O étant apparemment consommé par les bactéries dénitrifiantes. Pour cette raison, la dénitrification doit plutôt être considérée comme un puits de N₂O. Aujourd'hui il semble admis par la plupart des auteurs que le protoxyde d'azote, dans les couches oxygénées de l'océan, est produit au cours de la nitrification, régénératrice du nitrate. À l'appui de cette hypothèse, ils invoquent la relation linéaire entre l'anomalie de saturation de N₂O et l'UAO (figure 21), à l'image de celle du nitrate.



Relation entre l'anomalie de saturation de N_2O (ΔN_2O), qui représente la production apparente de N_2O et l'Utilisation Apparente d'Oxygène (**AOU** en anglais) dans l'océan Atlantique nord-ouest. La relation linéaire entre la quantité de nitrate apparue lors de la disparition de O_2 suivant le rapport observé par REDFIELD (1934) dans la même région est aussi reproduite pour comparaison (d'après YOSHINARI, 1976)

Une autre explication a été proposée pour expliquer les distributions observées de N_2O , en particulier les concentrations élevées rencontrées dans les couches de surface des régions d'upwelling (ELKINS et al., 1978; PIEROTTI and RASMUSSEN, 1980). Dans ces régions où la concentration de nitrate et la productivité primaire sont élevées, la réduction rapide de NO₃ lors de l'assimilation par le phytoplancton pourrait produire du N₂O. La réduction phytoplanctonique du nitrate a déjà été invoquée par le passé pour expliquer l'apparition du maximum primaire de nitrite associé au sommet de la nitracline (VACCARO and RYTHER, 1960; VOITURIEZ et HERBLAND, 1977).

Tous ces processus de formation conduisent à observer des sursaturations de N_2O dans les diverses couches et régions océaniques et à faire de l'océan une source naturelle de N_2O pour l'atmosphère.

C'est en profondeur que l'on rencontre les anomalies de saturation de N₂O les plus élevées : nous avons mesuré en moyenne un excès de 350 à 500 % dans l'Atlantique tropical nord en dessous de la thermocline (profondeur 50 à 100 m, OUDOT *et al.*, 1990) et PIEROTTI and RASMUSSEN (1980) ont rapporté un pourcentage de saturation de N₂O excédant 1 000 % à une profondeur de 75 m dans le Pacifique tropical est. En surface, les saturations de N₂O mesurées couvrent une large gamme (100 à 130 %) même si l'on excepte les mesures anciennes (SCRANTON, 1983). Selon WEISS (1978) pourtant, en dehors de la ceinture équatoriale, où du fait de l'upwelling la sursaturation de N₂O peut atteindre 30 % , la surface de l'océan ne serait que légèrement sursaturée ($\Delta N_2O = 3$ à 7 %).

L'effort doit être poursuivi pour établir l'inventaire des sources océaniques de N_2O pour l'atmosphère car ce gaz-trace apparaît de plus en plus jouer un rôle sur l'environnement de la planète en contrôlant l'abondance de l'ozone stratosphérique (CRUTZEN, 1970; WEISS and CRAIG, 1976) et le bilan radiatif (effet de serre) de l'atmosphère (DONNER and RAMANATHAN, 1980; WEISS, 1981a).

VI. ANALYSE DES GAZ DISSOUS DANS L'EAU DE MER

Le premier gaz dissous analysé fut l'oxygène grâce à la méthode chimique de Winkler, qui malgré son ancienneté (1888) est toujours d'actualité.

Des méthodes électrochimiques, qui ont l'avantage de la rapidité et de la mesure possible *in situ* et en continu, ont depuis fait leur apparition. Elles sont utilisées pour la détermination de l'oxygène et du CO₂ à travers le couple pH/alcalinité. Aujourd'hui la méthode universelle pour le dosage des gaz dissous est la chromatographie en phase gazeuse qui permet la mesure de tous les gaz avec un détecteur approprié, et dans certains cas la détermination simultanée de plusieurs constituants gazeux.

L'analyse infrarouge est une alternative intéressante à la méthode chromatographique pour la mesure de la pression partielle de CO_2 .

A. Dosage chimique de O₂ (méthode de Winkler)

Si le principe du dosage (oxydation des ions iodure en iode par l'oxygène dissous par voie humide et dosage ultérieur de l'iode libéré par une solution de thiosulfate) n'a pas varié, des améliorations et des variantes ont été apportées en vue d'accroître la précision du dosage.

Les premières améliorations ont concerné la concentration des réactifs (CARPENTER, 1965; CARRIT and CARPENTER, 1966) pour limiter les pertes d'iode par volatisation au cours des diverses étapes du dosage. Des variantes ont été proposées pour remplacer l'indication visuelle de la fin du titrage (traditionnel changement de couleur de l'empois d'amidon) par des procédés électrochimiques.

Les titrations ampérométriques ou potentiométriques (RUAL et VOITURIEZ, 1969; TALLING, 1973; GRASSHOF, 1981; CULBERSON and HUANG, 1987), outre la suppression de tout facteur personnel dans l'appréciation de la fin de réaction, offrent l'avantage de pouvoir être automatisées (méthode à point final). Ce mode de titration est largement utilisé aujourd'hui et des titrateurs automatiques assurant des dosages précis de la solution d'iode sont disponibles dans le commerce (METROHM par exemple). La titration photométrique (HARTWIG and MICHAEL, 1978; WILLIAMS and JENKINSON, 1982; FRIEDERICH *et al.*, 1984) offre également un moyen précis (0,03 à 0,1 % selon WILLIAMS and JENKINSON, 1982) pour apprécier la fin du titrage de l'iode par le thiosulfate.

Parallèlement aux recherches sur l'amélioration du dosage par titration de l'iode libéré, des méthodes spectrophotométriques ont été développées pour mesurer la coloration de la solution d'iode (moléculaire) (MOREL, 1965) ou du complexe triodure (BROENKOW and CLINE, 1969). Cette technique, qui limite au maximum la manipulation de l'échantillon, serait particulièrement indiquée pour les faibles teneurs de O₂ proches des conditions d'anoxie. Malgré le développement d'autres techniques de dosage (chromatographie en phase gazeuse - sonde polarographique), la méthode chimique reste la méthode de référence du dosage de l'oxygène, et sert à la standardisation de toutes les autres. C'est la seule qui permette la mise en évidence et la mesure des différences infimes d'oxygène $(0,002 \text{ ml } 1^{-1})$.

B. Méthodes électrochimiques

Le principal défaut de la méthode de Winkler est de ne pouvoir être utilisée *in situ* ou pour contrôler (« monitoring ») l'évolution temporelle de O_2 dans un milieu sans l'altérer. Des dispositifs électrochimiques ont été introduits pour répondre à ce besoin : ce sont les électrodes polarographiques. Ces électrodes polarographiques, utilisées au départ seules ou couplées à une sonde thermique, équipent aujourd'hui couramment la plupart des systèmes CTDO ou STDO. Elles sont réputées pour leur faible précision (+/- 0,2 ml l⁻¹, ATwoOD *et al.*, 1977) et leur dérive imprévisible. Bien que des progrès aient été accomplis pour améliorer la reproductibilité (+/- 0,02 ml l⁻¹) et la stabilité à long terme de tels capteurs (LANGDON, 1984), leurs informations en continu nécessitent toujours le contrôle régulier par le dosage chimique.

Les méthodes électrochimiques sont également employées pour la mesure des variables (pH - alcalinité) du système des carbonates et accéder à la détermination de ΣCO_2 et PCO₂ grâce aux relations d'équilibre du système des carbonates (SKIRROW, 1975; COPIN-MONTÉGUT, 1989b). Les méthodes utilisent des électrodes de verre pour la mesure directe du pH et de l'alcalinité (CULBERSON *et al.*, 1970; PEREZ and FRAGA, 1987) ou le titrage potentiométrique de l'alcalinité et ΣCO_2 (EDMOND, 1970; BRADSHAW *et al.*, 1981).

Le titrage potentiométrique est sans doute aujourd'hui le moyen le plus précis pour déterminer l'alcalinité totale et ΣCO_2 , mais un doute subsiste sur les résultats de ΣCO_2 acquis par potentiométrie car ils présentent une différence systématique (environ + 1 %) avec ceux obtenus par les méthodes d'extraction gazeuse (chromatographie coulométrie - manométrie) (BRADSHAW and BREWER, 1988a, 1988b). La détermination de PCO₂ par le calcul à partir de AT et ΣCO_2 est peu précis : les erreurs de mesures sur AT et ΣCO_2 (0,2 et 0,3 % respectivement, GOYET, 1987) jointes aux incertitudes sur les constantes apparentes de dissociation de l'acide carbonique et de l'acide borique conduisent à une erreur d'environ 3 % pour la détermination de PCO_2 , largement supérieure à l'imprécision des mesures directes.

C. Méthodes chromatographiques

L'application de la chromatographie en phase gazeuse (CPG) à la détermination des gaz dissous en solution aqueuse a été proposée par SWINNERTON et al. (1962) comme moyen rapide d'estimation simultanée des gaz atmosphériques majeurs dissous dans l'eau de mer. L'utilisation en routine à bord des navires océanographiques a été rendue possible grâce aux améliorations techniques apportées par WEISS and CRAIG (1973) pour doser simultanément l'azote, l'oxygène, l'argon et le dioxyde de carbone total (ΣCO_2) dissous dans l'eau de mer. Pour ce faire, ils employèrent la technique du dégazage en ligne de l'échantillon liquide, en amont du chromatographe équipé d'un détecteur à conductibilité thermique (catharomètre), capable de doser tous les éléments gazeux. La sensibilité du catharomètre est limitée et pour accéder à une meilleure précision dans le dosage de l'argon, WEISS (1981b) a préconisé un nouveau détecteur : le détecteur ultrasonique à dérive de phase, 50 fois plus sensible que le catharomètre.

Cette amélioration n'est pas suffisante pour le dosage des gaztraces en quantités infimes dans l'eau de mer (il y a environ 100 000 fois moins de CH₄ et 30 000 fois moins de N₂O que de O₂ dans l'eau de mer à 25 °C, voir tableau 3) et l'extraction des gaz dissous en ligne avant la séparation sur la colonne chromatographique n'est plus possible, car le volume d'échantillon d'eau de mer à dégazer est beaucoup plus grand que dans le cas des gaz majeurs. Il faut recourir à une préconcentration des gaz-traces sur des pièges appropriés avant l'injection dans le chromatographe équipé d'un détecteur spécifique, plus sensible, différent pour chaque élément. Pour N₂O, le détecteur le plus employé est le détecteur à capture d'électrons (COHEN, 1977; WEISS, 1981a; CLINE et al., 1987); YOSHINARI (1976) utilise un détecteur à ionisation d'hélium. Pour CH_4 , le détecteur à ionisation de flamme est pratiquement le seul utilisé (SCRANTON and BREWER, 1977; WEISS, 1981c; CHARLOU et al., 1987; CONRAD and SEILER, 1988). Ces types de détecteurs, non universels, outre le fait qu'ils sont très sensibles, par leur spécificité offre l'avantage de ne répondre qu'à l'élément recherché et de ne nécessiter

dans la plupart des cas qu'une séparation simplifiée des composés gazeux sur la colonne chromatographique.

Pour la détermination du CO_2 , la méthode de chromatographie s'appliquait au départ au CO_2 total dissous dans l'eau de mer, l'équilibre des carbonates étant déplacé par acidification de l'échantillon pour les transformer complètement en CO_2 libre gazeux. WEISS (1981c) a adapté la méthode chromatographique au dosage du CO_2 dans l'air, plus difficile en raison des faibles teneurs, puis dans l'air équilibré avec de l'eau de mer pour la détermination de PCO_2 , en ayant recours à une réduction catalytique de CO_2 en CH_4 . Cette méthode de mesure de PCO_2 , très précise (0,05 %), est cependant plus délicate à mettre en œuvre, en routine à bord, que celle par analyse infrarouge.

D. Méthode par analyse infrarouge

Un analyseur nondispersif infrarouge basé sur l'absorption du rayonnement IR par CO₂, peut être employé pour mesurer Σ CO₂ après extraction par un gaz vecteur (WONG, 1970) ou PCO₂ après équilibrage air/eau (TAKAHASHI *et al.*, 1976), sans avoir recours à une séparation chromatographique. La précision atteinte pour la détermination de Σ CO₂ est comparable à celle de la méthode chromatographique (0,2 %) et acceptable pour la détermination de PCO₂ (1 %, OUDOT et ANDRIÉ, 1986). La mesure de PCO₂ par analyse infrarouge est particulièrement bien indiquée pour les mesures en continu (COPIN-MONTÉGUT, 1985).

E. Méthode manométrique (ΣCO₂)

Cette méthode d'extraction sous vide, très ancienne, adaptée de la méthode d'analyse gazeuse de VAN SLYKE (STRICKLAND and PARSONS, 1972), a été améliorée par KEELING (SCOR, 1985) pour en faire la méthode la plus précise de détermination de ΣCO_2 (0,04 %). Cependant, c'est une méthode longue et délicate, difficile à mettre en œuvre à bord des navires océanographiques.

F. Méthode coulométrique (ΣCO₂)

Cette méthode d'extraction du CO_2 , dérivée de celle de WONG (1970), utilise un coulomètre dans lequel le CO_2 est titré photométriquement par les ions OH⁻ engendrés par la réduction électrolytique de l'eau (JOHNSON *et al.*, 1987). La précision de cette méthode de dosage

du CO_2 total (0,05 %) approche celle de la méthode manométrique de KEELING et celle-ci tend à devenir aujourd'hui la méthode de reférence pour les mesures en mer de CO_2 total.

G. Méthode spectrophotométrique de mesure du pH

La mesure potentiométrique du pH avec les électrodes de verre pour calculer ΣCO_2 et pCO₂ présente les inconvénients bien connus des électrodes (dérive, précision limitée; SCOR, 1985). Les mesures spectrophotométriques à plusieurs longueurs d'onde d'un indicateur coloré (BYRNE and BRELAND, 1989) offrent aujourd'hui un moyen simple, rapide et très précis (reproductibilité = 0,0005 unités pH) de mesure du pH.

H. Méthode par spectrométrie de masse

Les gaz nobles, compte tenu des très faibles teneurs dans l'eau de mer à l'exception de l'argon, sont généralement dosés par spectrométrie de masse (directement ou après dilution isotopique) à la suite d'une extraction sous vide (BIERI *et al.*, 1966; CRAIG *et al.*, 1967; CLARKE *et al.*, 1969; JENKINS, 1980; ANDRIÉ, 1987). La méthode spectrométrique de masse est également employée pour les études isotopiques sur les gaz majeurs (BENSON and PARKER, 1961; RICHARDS and BENSON, 1961; BENDER and GRANDE, 1987) ou les gaztraces (YOSHIDA, 1988; YOSHIDA *et al.*, 1989) pour l'identification des processus biologiques affectant la distribution des gaz dissous.

CHAPITRE II

LES GAZ CONSERVATIFS (AZOTE - ARGON) DISSOUS DANS L'OCÉAN TROPICAL

I. DISTRIBUTION DE L'AZOTE ET L'ARGON DISSOUS

La mise en évidence du rôle des processus physiques sur la distribution des gaz conservatifs dissous dans l'Atlantique tropical a fait l'objet de deux publications dans la revue *Marine Chemistry* (OUDOT, 1982; OUDOT et MONTEL, 1987) qui sont analysées ci-dessous.

Le premier article (OUDOT, 1982) présente la distribution verticale de l'azote dissous dans l'Atlantique équatorial oriental, le long du méridien 4° W entre 5° N et 10° S. La distribution d'azote, entre 0 et 150 m, est le reflet parfait du champ thermique méridien (figures 22 et 23, page suivante). En première approximation, la distribution verticale de la teneur en N₂ suit celle de la solubilité qui est l'image dans un miroir de celle de la température.



Figure 22

Distributions méridiennes d'azote moléculaire et de température en saison chaude (avril 1979) entre 5° N et 10° S, le long du méridien 4° W (au sud d'Abidjan, Côte-d'Ivoire) (d'après Оирот, 1982)

En surface, le phénomène d'upwelling, présent en été boréal à l'équateur, entraîne une élévation des teneurs de N₂ entre 0° et 5° S. En subsurface, le creux des isoplèthes de N₂, qui équivaut à une

convergence à l'équateur, traduit l'écoulement vers l'est du Sous-Courant Équatorial (SCE).



Figure 23

Distributions méridiennes d'azote moléculaire et de température en saison froide (août - septembre 1978) entre 5° N et 10° S, le long du méridien 4° W (au sud d'Abidjan, Côte-d'Ivoire) (d'après Oupor, 1982)

Le deuxième article (OUDOT et MONTEL, 1987) présente la distribution verticale de l'argon dissous le long de l'équateur dans l'Atlantique central (entre 10° et 25° W). Elle montre l'augmentation de la concentration de Ar dans la couche de surface océanique qui se refroidit en été boréal sous l'effet de l'upwelling équatorial (figure 24). En subsurface, le noyau du Sous-Courant Équatorial est associé à un minimum de teneur en Ar, bien visible en hiver boréal, (à gauche sur la figure précédente), période où le Sous-Courant Équatorial est le plus intense dans cette région centrale de l'Atlantique (KATZ and GARGOLI, 1982, *in* COLIN, 1989), et bien repéré par son maximum de salinité (figure 25).

II. COMPARAISON DES CONCENTRATIONS MESURÉES DE N₂ ET AR AVEC LES SOLUBILITÉS

Les concentrations d'azote et d'argon dissous sont toujours en excès, plus ou moins grand mais presque toujours plus prononcé pour Ar que pour N_2 , sur les solubilités correspondant à la température et à la salinité de l'échantillon (pour une pression atmosphérique normale et 100 % d'humidité relative).



Figure 24

Distributions verticales d'argon Ar (ml l⁻¹) et de température T (°C) le long de l'équateur en février 1984 (FOCAL 6), à gauche, et en juillet 1984 (FOCAL 8), à droite, (d'après Oudor et Montel, 1987)



Figure 25

Distributions verticales de la salinité le long de l'équateur en février 1984 (FOCAL 6) et en juillet 1984 (FOCAL 8) (d'après Oudor et Montel, 1987)

86 LA DISTRIBUTION DES GAZ DISSOUS DANS L'OCÉAN

La pression atmosphérique restant toujours très proche de la pression normale (à +/- 0,4 % près) en zone équatoriale, les écarts à la saturation de N₂ et Ar sont dûs pour la plupart aux mélanges de masses d'eau à des températures différentes et aux variations thermiques sans rétablissement complet de l'équilibre gazeux. L'injection des bulles d'air et leur dissolution complète après leur immersion dans l'océan entraîneraient une anomalie de saturation plus élevée pour N₂, gaz plus léger (M = 28), que pour Ar (M = 40), ce qui est rarement le cas. D'autre part, comme nous l'avons signalé au paragraphe C (chapitre I, pour qu'il soit appréciable le processus d'injection d'air nécessite des vitesses de vent élevées (> 10 à 12 m s⁻¹), nettement supérieures aux vitesses moyennes enregistrées dans notre zone d'étude (5 à 6 m s⁻¹ au maximum, voir OUDOT, 1989a). Pour ces raisons, ce dernier processus a peu de chances d'être responsable des anomalies de saturation de N2 et Ar relevées en zone équatoriale Atlantique (OUDOT, 1982; OUDOT et MONTEL, 1987).

À l'équateur proprement dit, les fortes anomalies de N₂ et Ar sont interprétées comme le résultat du mélange des masses d'eau et des effets thermiques. En subsurface, à la frontière du Sous-Courant Équatorial, veine de flux est au sein d'un immense courant ouest (Courant Équatorial Sud), le mélange turbulent est particulièrement intense et l'anomalie de saturation de N2 est beaucoup plus élevée à la périphérie qu'au cœur du SCE (OUDOT, 1982). Il est à noter que les anomalies sont plus élevées en août à une époque où le SCE a beaucoup perdu de son intensité par suite du mélange plus intense avec le Courant Équatorial Sud renforcé en cette saison. Les anomalies de saturation de N₂ et Ar dans la couche de surface sont plus élevées en saison chaude (hiver-printemps) qu'en saison froide (été) et traduisent le réchauffement de la couche de surface océanique avant le retour complet à l'équilibre gazeux (OUDOT, 1982). Il existe une très forte corrélation (positive) entre l'anomalie de saturation de Ar et celle de N_2 et l'accroissement de la première par rapport à la seconde se fait dans un rapport proche de celui attendu des effets thermiques sur la solubilité de Ar et N₂ (figure 26).

Au sud de l'équateur (aux alentours de 5° S), les anomalies de saturation de N₂ et de Ar sont étroitement associées au maximum de salinité de l'Eau Subtropicale de l'Atlantique Sud et ne peuvent plus être expliquées par le processus de mélange. À l'instar de CRAIG and WEISS (1968), nous attribuons l'origine de ces fortes anomalies à l'advection horizontale (OUDOT, 1982; OUDOT et MONTEL, 1987).



Figure 26

Diagramme de corrélation des anomalies de saturation ΔAr et ΔN_2 le long de l'équateur en juillet 1984 (FOCAL 8). Les lignes en traits pleins représentent les droites des moindres carrés pour les points $\Delta Ar < 10$ % et $\Delta Ar > 10$ %. Les lignes en tirets indiquent respectivement l'effet de changement thermique $(T > T_{sal})$ et l'effet d'injection d'air (Air) (d'après OUDOT et MONTEL, 1987)

III. APPLICATIONS

La détermination des écarts à la saturation de l'azote et l'argon dissous est aussi mise à profit pour soustraire les processus physiques de l'ensemble des processus (physiques + biologiques) qui agissent sur la distribution verticale de l'oxygène dissous au sein de l'océan. Cette utilisation des mesures de gaz permanents pour paramétriser les processus physiques agissant sur la distribution de l'oxygène dissous est détaillée au cours du prochain chapitre, dans un article décrivant le maximum subsuperficiel d'oxygène dans la région du dôme de Guinée et paru dans la revue *Global Biogeochemical Cycles* (OUDOT, 1989a).

CHAPITRE III

L'OXYGÈNE DISSOUS DANS L'OCÉAN TROPICAL

La distribution verticale de l'oxygène dissous dans l'océan Atlantique tropical est analysée dans un article de synthèse des travaux de l'ORSTOM dans le golfe de Guinée parue dans la revue *Océanographie Tropicale* (OUDOT, 1983). Dans cet article analysé ciaprès sont décrites les variations spatiales puis les variations temporelles de la distribution de O_2 .

I. VARIATIONS SPATIALES DE LA DISTRIBUTION DE L'OXYGÈNE DISSOUS

Le long du méridien 4° W, entre la Côte-d'Ivoire et 24° S, l'augmentation régulière avec la latitude de la teneur en oxygène de la couche de surface au sud de l'équateur est due au refroidissement général des eaux qui accroît la solubilité, lorsqu'on s'éloigne de l'équateur. Ce refroidissement s'accompagne d'un approfondissement de la couche homogène bien oxygénée dont l'épaisseur varie de 30-50 m en zone équatoriale (5° N - 5° S) à 200 m à 24° S (figure 27).



Figure 27

Distribution verticale d'oxygène dissous (ml l ⁻¹) le long du méridien 4° W en novembre 1971 (CAPRICORNE 7107) (d'après Оцрот, 1983)

À la surface de l'océan tropical, l'eau de mer est généralement proche de l'état d'équilibre avec l'atmosphère ou légèrement sursaturée (2 à 3 %). Il arrive cependant qu'à l'équateur ou près des côtes, des eaux sous-saturées (jusqu'à - 20 % le long de la côte ivoirienne) soient rencontrées à la surface de l'océan. Cette sous-saturation est la manifestation de la remontée d'eaux subsuperficielles (upwelling). L'eau remontée, riche en sels nutritifs, est le siège d'une production photosynthétique qui accroît la teneur en O₂. C'est pourquoi, l'on observe généralement à proximité des eaux sous-saturées, en aval, des eaux sursaturées (+ 16 %) créant ainsi un fort gradient zonal d'oxygène à la surface de l'océan (voir sur figure 32 le gradient à la surface de la mer entre stations 40 et 42), très différent du gradient méridien signalé au paragraphe précédent.

À l'équateur dans le golfe de Guinée, entre 50 et 250 m (figure 27), un maximum d'oxygène témoigne de l'existence du Sous-Courant Équatorial qui transporte des eaux plus riches en oxygène que les eaux adjacentes au nord et au sud. Ce maximum de O_2 constitue avec celui de salinité un des traits hydrologiques caractéristiques du Sous-Courant Équatorial qui permet de l'identifier tout au long de son trajet équatorial.

Dans les régions des dômes thermiques, de part et d'autre de l'équateur (10 à 12° de latitude) sur la bordure orientale des océans (dôme de Guinée au nord - dôme d'Angola au sud), un maximum subsuperficiel d'oxygène est généralement observé cantonné au sommet de la thermocline (figures 33 et 34). Ce maximum de concentration de O_2 , d'abord décrit comme le résultat de la production photosynthétique car souvent associé à un maximum de sursaturation (10 à 20 %), serait plutôt dû à des processus physiques que biologiques (OUDOT, 1989a) : son origine sera analysée plus loin.

En dessous de la thermocline, des minima de teneurs en O_2 , plus ou moins prononcés, sont relevés de place en place (figures 27 - 28 -29 - 32). Ils témoignent de l'épuisement en O_2 résultant de l'oxydation de la matière organique synthétisée dans les couches productives de surface, soit localement pour les maxima les plus proches de la surface (Z < 100 m : régions des dômes thermiques, des upwellings côtiers) soit par advection zonale depuis la bordure orientale de l'océan pour les plus profonds (Z > 200 m). Il est à noter cependant qu'aucune situation anoxique ($O_2 < 0,1$ ml l⁻¹) n'a été observée dans le golfe de Guinée.

II. VARIATIONS TEMPORELLES DE LA DISTRIBUTION DE L'OXYGÈNE DISSOUS

La distribution verticale de l'oxygène dissous en zone équatoriale $(5^{\circ} \text{ N} à 10^{\circ} \text{ S})$ le long du méridien 4° W varie au cours de l'année avec les conditions hydrologiques. Le réchauffement de la couche de surface entre le mois d'août et le mois d'avril diminue la teneur en O_2 de l'eau de surface dans cette zone (figure 28). Il apparaît en saison chaude un maximum subsuperficiel vers 50 m, c'est-à-dire au sommet de la thermocline, analogue à celui mentionné précédemment dans les dômes thermiques. Ce maximum présent du nord au sud s'interrompt cependant à l'équateur vraisemblablement sous l'action du mélange vertical turbulent à la frontière entre le Sous-Courant Équatorial et le Courant Équatorial Sud de surface qui détruit la stabilité verticale à cet endroit (figure 28).



Figure 28

Distributions verticales d'oxygène dissous (ml I⁻¹) le long du méridien 4° W en août 1978 (CAPRICORNE 7802) et en avril 1979 (CAPRICORNE 7906) (d'après Oupor, 1983)

Au sein du Sous-Courant Équatorial (SCE) la répartition verticale de O_2 est profondément modifiée entre la saison froide décrite précédemment et la saison chaude. En saison chaude (avril) le SCE, plus intense (VOITURIEZ, 1983), possède des teneurs en sels et en O_2 dissous plus élevées car moins altérées par le mélange turbulent vertical et latéral, avec le Courant Équatorial Sud sus-jacent coulant en sens opposé. En avril, en absence de mélange turbulent avec les eaux adjacentes nord et sud moins oxygénées, il n'y a plus de noyau isolé de teneurs maximales de O_2 associé au noyau de vitesse du SCE (figure 28). En dessous de la thermocline, les masses d'eau épuisées en O_2 le sont davantage en saison froide qu'en saison chaude.

Le maximum subsuperficiel de O_2 signalé précédemment dans les dômes thermiques n'est pas présent tout au long de l'année. La série des campagnes saisonnières FOCAL (1982-1984) a permis d'établir que dans le dôme de Guinée, le maximum de O_2 est vraiment un phénomène saisonnier et n'existe qu'en saison chaude (juillet) (OUDOT, 1989a).

Le cycle annuel de la distribution de l'oxygène dissous au-dessus du plateau continental ivoirien montre un appauvrissement de la colonne d'eau au début de l'été boréal (juillet), en commençant par le fond (figure 29). La diminution de O_2 à la surface de l'océan, liée à l'établissement de l'upwelling côtier, est suivie en septembre de l'apparition de sursaturations importantes consécutives à la croissance du phytoplancton.



Figure 29

Variations mensuelles de la distribution verticale d'oxygène dissous (ml l -1) sur la radiale de Grand Bassam (Côte-d'Ivoire) par des fonds de 80 à 100 m, au cours de l'année 1967 (d'après OuDor, 1983)

Des observations en point fixe à l'équateur (OUDOT, 1984) et dans le dôme de Guinée (OUDOT, 1989b) permettent de suivre les variations nycthémérales d'oxygène dans la couche homogène de surface. La concentation d'oxygène *in situ* est systématiquement plus élevée (en moyenne de 0,07 et 0,09 ml l⁻¹ respectivement à l'équateur et dans le dôme de Guinée) le soir (19 heures) que le matin (7 heures) (voir sur figure 30 l'exemple de l'équateur). Cet accroissement diurne de O_2 est interprété comme le résultat de la production photosynthétique de O_2 . Dans la suite de cette étude, cet accroissement de O_2 sera utilisé dans une paramétrisation des processus qui agissent sur la distribution de O_2 dans la couche homogène pour accéder à une évaluation directe de la production primaire nette de O_2 (OUDOT, 1989b).



Distributions journalieres de la concentration en oxygene dissous (mi 1⁻¹) dans la couche de surface, à l'équateur (à 4° W), à la station du matin (7 h) et à la station du soir (19 h), entre le 20 octobre et le 1^{er} novembre 1979 (d'après Oupor, 1983)

III. INFLUENCE DES PROCESSUS PHYSIQUES SUR LA DISTRIBUTION DE L'OXYGÈNE DISSOUS

Malgré son aspect non conservatif, l'oxygène dissous voit, dans certaines circonstances, sa distribution modelée par les processus physiques (advection - mélange turbulent - effet thermique - échange à l'interface air/mer), à tel point que la répartition de l'oxygène dissous dans l'océan est souvent utilisée par les océanographes physiciens pour identifier les masses d'eau et retracer leur histoire antérieure. Sans processus d'advection et de diffusion, les couches intermédiaires et profondes de l'océan deviendraient inéluctablement anoxiques. En dessous de la couche de surface bien homogénéisée par le vent, ces processus assurent la ventilation de l'eau en profondeur.

Dans l'océan tropical, les zones où les couches thermoclinales et subthermoclinales affichent les plus faibles teneurs en O_2 sont tou-

jours situées sur la bordure orientale, là où la consommation de O_2 par dégradation de la matière organique sédimentant depuis la couche de surface est la plus élevée. Il s'en suit que les courants portants à l'ouest et issus de cette région sont caractérisés par des teneurs faibles en O_2 par rapport aux contre-courants coulant en sens contraire (figure 31).



Figure 31

Distribution horizontale de l' oxygène dissous (ml l -1) sur la surface isanostère 140 cl/t (150 à 250 m) dans l'Atlantique équatorial oriental, en janvier 1975 (CAPRICORNE 7501). Les flèches claires indiquent les courants portants à l'ouest et les flèches sombres les contre-courants portants à l'est (d'après OUDOT, 1983)

L'identification du Sous-Courant Équatorial portant à l'est par son maximum d'oxygène est bien connue. Dans le golfe de Guinée, la distribution horizontale de O_2 a été abondamment utilisée pour décrire l'advection des Sous-Courants Équatoriaux nord et sud, responsables en particulier des circulations cycloniques qui s'établissent devant les côtes d'Afrique pour donner naissance aux dômes subthermoclinaux (Angola et Guinée) (HISARD *et al.*, 1976; VOITURIEZ, 1981 *in* OUDOT, 1983). Le processus d'advection verticale (upwelling), qui est observé saisonnièrement en zone équatoriale ou le long des côtes (Sénégal -Côte-d'Ivoire - Gabon/Congo) amène à la surface de l'océan des eaux subsuperficielles sous-saturées en O₂. L'état de sous-saturation en O₂ d'une masse d'eau est représentatif de la remontée récente de celle-ci, car l'invasion d'oxygène atmosphérique et la production d'oxygène photosynthétique tendent à combler le déficit en O₂ de l'eau arrivée en surface. C'est la combinaison de ces deux processus, l'un physique, l'autre biologique, qui conduit à l'apparition de sursaturations importantes en O₂ à proximité des zones de sous-saturations (voir le gradient horizontal de O₂ sur la figure 32, où la saturation de O₂ à la surface de l'océan croît de 78 à 116 % sur une vingtaine de milles nautiques, entre les stations 40 et 42).



Figure 32

Distribution verticale d'oxygène dissous (ml l⁻¹) le long de la Côte-d'Ivoire (du cap des Palmes à Abidjan) par des fonds de 60 m, en juillet 1979 (CAPRICORNE 7910) (d'après Oupor, 1983)

Le rôle du mélange turbulent sur la distribution de O_2 a été souligné précédemment au niveau du Sous-Courant Équatorial avec le changement de teneur en O_2 au sein du SCE parallèlement au changement saisonnier d'intensité de flux.

Par ailleurs, l'interruption, juste à l'équateur, du maximum subsuperficiel de O_2 apparu en saison chaude de 5° N à 10° S, au sommet de la thermocline (figure 28 en haut), est une illustration du brassage turbulent qui règne à la frontière supérieure du SCE.

96 LA DISTRIBUTION DES GAZ DISSOUS DANS L'OCÉAN

Nous interprétons le maximum subsuperficiel de O_2 en zone équatoriale (figure 28 en haut) comme le résultat du réchauffement saisonnier de la couche de surface océanique en nous appuyant sur l'hypothèse de REID (1962). Le même maximum est observé également en été boréal dans la région du dôme de Guinée. Ces deux situations sont analysées dans deux articles parus dans les revues *Océanographie tropicale* (OUDOT, 1984) et *Global Biogeochemical Cycles* (OUDOT, 1989a). Nous rappellerons ici sommairement le raisonnement de REID (1962) que nous avons étayé par une comparaison entre les distributions verticales de O_2 et des gaz conservatifs, N_2 et Ar (OUDOT, 1989a).

REID (1962) est le premier à offrir une explication physique du maximum subsuperficiel de O2 (MSSO). Il suggère que le réchauffement estival de la couche de surface, en diminuant la solubilité des gaz dissous, réduit les concentrations de O2 proches de la surface ; la couche subsuperficielle, moins perturbée grâce à la stratification thermique, conserverait alors les concentrations hivernales et afficherait un maximum subsuperficiel. À l'appui de cette hypothèse nous apportons la comparaison des variations identiques de O2 d'une part et N2 et Ar d'autre part, entre la surface de la mer et le niveau du MSSO. Le MSSO n'est pas un site de sursaturation élevée en O2; contrairement à ce qui a pu être noté par le passé, dans le dôme de Guinée le maximum de sursaturation en subsurface (4,4 + 2,2 %) n'est que légèrement plus élevé que la sursaturation moyenne en surface (1,1 +/- 1,1 %) (OUDOT, 1989a). Un modèle simple de diffusion verticale turbulente de O2 entre le niveau du MSSO et la surface, appliqué sur la période de huit mois séparant la saison froide (août) de la saison chaude (avril) conduit à estimer le coefficient de diffusion verticale turbulente au sommet de la thermocline en zone équatoriale (à 4° W) à 4 x 10⁻⁶ m² s⁻¹ et la vitesse moyenne de transfert de O₂ à l'interface océan/atmosphère à 2,4 m j⁻¹ (OUDOT, 1984); ces valeurs sont suffisamment proches de celles obtenues par des méthodes très différentes de calcul, dans des conditions météorologiques et de stratification océanique semblables (OUDOT, 1989b) pour justifier l'hypothèse du réchauffement saisonnier comme responsable du MSSO. À titre d'exemple, l'application de la relation de LISS and MERLIVAT (1986) conduirait pour une vitesse de vent égale à 4,0 m s⁻¹ (moyenne des observations de vent en février à 4° W au cours des campagnes

FOCAL) à une vitesse d'échange gazeux de 0,6 m j⁻¹ et pour une vitesse de 6,6 m s⁻¹ (moyenne des observations en juillet-août) à 2,6 m j⁻¹.

Dans la région du dôme de Guinée, une autre démarche est suivie pour tenter d'élucider l'origine physique ou biologique du MSSO : la paramétrisation des processus (variations de pression barométrique effets thermiques - injection de bulles d'air - photosynthèse dans le cas de O_2) responsables des anomalies de saturation de gaz dissous ($O_2 - N_2 - Ar$), au niveau du MSSO et à la surface de l'océan. Cette approche conduit à attribuer l'augmentation de O_2 entre la surface et le MSSO pour 75 % aux processus physiques (effets thermiques - dissolution de bulles d'air) et 25 % seulement à la photosynthèse (OUDOT, 1989a), confortant ainsi la primauté de l'hypothèse du réchauffement pour expliquer l'origine du maximum subsuperficiel d'oxygène dans le domaine tropical.

IV. INFLUENCE DES PROCESSUS BIOLOGIQUES SUR LA DISTRIBUTION DE L'OXYGÈNE DISSOUS

A. Photosynthèse

L'influence de la photosynthèse sur la distribution de l'oxygène dissous est montrée à un autre niveau que celui du MSSO, celui de la couche homogène de surface, par le suivi des variations journalières des teneurs en O_2 au même endroit sur des périodes allant de 10 à 13 jours. Ce n'est sans doute pas le niveau où la production photosynthétique est la plus forte, car en zone tropicale la production primaire dans la couche homogène de surface est limitée par la carence en sels nutritifs. Mais la couche homogène constitue une boîte où il est plus facile de dresser un bilan en maîtrisant les processus intervenant à l'intérieur de la boîte et aux frontières (supérieure et inférieure).

À l'équateur, nous avons pu vérifier que l'accroissement moyen diurne (de 7 h à 19 h) *in situ* de O_2 est en bon accord avec le taux de production photosynthétique mesuré par la méthode au ¹⁴C (OUDOT, 1984).

Dans la région du dôme de Guinée, la paramétrisation des processus intervenant dans le changement au cours du temps des concentrations d'oxygène (et de dioxyde de carbone) nous a permis d'estimer la production primaire nette dans la couche de mélange. Ce travail est présenté dans une publication parue dans la revue *Journal of Marine Research* (OUDOT, 1989b) analysée ci-après.

Le changement de la concentration de O_2 dans la couche homogène résulte des changements dûs à l'invasion ou l'évasion de gaz à l'interface air/mer, au mélange vertical turbulent à la base de la couche homogène et aux processus biologiques à l'intérieur :

$$\Delta O_2 = \Delta O_2^a + \Delta O_2^b + \Delta O_2^d$$

où l'exposant *a* indique l'échange avec *l'atmosphère*, l'exposant *b* l'échange à travers les *processus biologiques* et l'exposant *d* se réfère à la *diffusion* verticale depuis le maximum subsuperficiel de O₂. La quantité ΔO_2 est dérivée du changement observé de concentration de O₂ dans la couche homogène en fonction du temps sur la période de 10 jours. L'échange avec l'atmosphère ΔO_2^a est calculé comme le flux net à l'interface suivant la relation (24) (voir paragraphe A, chapitre 1) et en utilisant la relation de LISS and MERLIVAT (1986) pour déterminer le coefficient d'échange gazeux (k_t). Le coefficient k_t pour O₂ est déduit de celui calculé pour le gaz carbonique (voir OUDOT, 1989b pour le détail de calcul). La diffusion verticale depuis le maximum subsuperficiel est évaluée suivant la loi de diffusion de Fick :

$F = K_z dC/dz$

où F est équivalent à ΔO_2^d et le coefficient de diffusion verticale turbulente K_z est calculé suivant DENMAN and GARGETT (*in* OUDOT, 1989b).

Finalement il est possible de déduire ΔO_2^b , changement de jour en jour de O_2 dissous dû aux processus biologiques, c'est-à-dire la production primaire apparente du système. Celle-ci est évaluée à 10,3 mmol m⁻² j⁻¹ de O_2 , soit une valeur en bon accord avec d'autres estimations à partir des résultats de la même campagne ou celles d'autres zones d'études similaires (voir tableau 10).

L'augmentation de la teneur en O_2 de la couche homogène jour après jour, est beaucoup plus faible (un ordre de grandeur) que celle observée pendant la période d'éclairement diurne (OUDOT, 1989b). La différence est absorbée par la respiration des organismes vivants.

Tableau 10

Comparaison des différentes estimations des taux de production primaire à partir des résultats de la campagne PIRAL et d'études dans des zones similaires (OUDOT, 1989b)

Références	SITUATION	MÉTHODES	Résultats
Campagne PIRAL	Dôme de Guinée 12° N, 21° W	Production nette de O_2 à partir du changement de O_2 au cours du temps	10,3 mmol m ⁻² j ⁻¹ O ₂
Campagne PIRAL	Dôme de Guinée 12° N, 21° W	Fixation nette de CO_2 à partir du changement de ΣCO_2 au cours du temps	13,0 mmol m ⁻² j ⁻¹ CO ₂
Minas <i>et al</i> . (1986)	Dôme de Costa Rica 8° N, 90° W	Production nette de O ₂ à partir du modèle de BROENKOW et du temps de résidence de BOWDEN	11,7 mmol m ⁻² j ⁻¹ C
Langdon <i>et al.</i> (1987)	Mer des Sargasses 34° N, 70° W	Production nette à partir du changement de O ₂ au cours du temps	10,5 mmol m ⁻² j ⁻¹ O ₂
Campagne PIRAL	Dôme de Guinée 12° N, 21° W	Augmentation diurne de O ₂ in situ	0,33 µmol kg ⁻¹ h ⁻¹ O ₂
Јониѕои <i>et al.</i> (1983)	Mer des Caraïbes 18° N , 80° W	Production nette de O ₂ durant le jour (variation diurne de O ₂ <i>in situ</i>)	0,40 µmol l-1 h-1 O ₂
Campagne PIRAL	Dôme de Guinée 12° N, 21° W	Production de O ₂ à partir de l'augmentation <i>in situ</i> de O ₂ au cours de la journée *	98,9 mmol m ⁻² (1/2j) ⁻¹ O ₂
Campagne PIRAL Dôme de Guinée 12° N, 21° W		Production de O_2 à partir de l'augmentation <i>in vitro</i> de O_2 au cours de la journée	47,1 mmol m ⁻² (1/2j) ⁻¹ O ₂

L'augmentation in situ de O2 est corrigée de l'évasion dans l'atmosphère et de la diffusion verticale depuis le sommet de la thermocline

B. Respiration

Dans la thermocline et en dessous, la consommation d'oxygène par la respiration des organismes vivants et l'oxydation de la matière organique devient prépondérante et l'emporte sur la photosynthèse. La barrière que constitue la thermocline, très accentuée et permanente tout au long de l'année dans le domaine tropical, empêche le réapprovisionnement en O_2 des couches thermoclinales et subthermoclinales depuis l'atmosphère, localement.

La quantité d'oxygène consommée dépend de l'abondance de la matière organique à dégrader et par conséquent de la productivité des eaux superficielles. C'est donc dans les zones les plus productives (upwelling côtier - dôme thermique) que sont relevées les plus basses teneurs en O_2 en dessous de la thermocline. Dans le dôme de Guinée, une concentration de O_2 très faible (inférieure à 0,5 ml 1 ⁻¹) a été mesurée tout près de la surface (60 m) (figure 33) : dans les dômes thermiques la thermocline est en effet peu profonde (l'épaisseur de la couche homogène n'est que de 25 m environ).



Distributions verticales de l'oxygène dissous (ml I⁻¹) et de la température (° C) dans le dôme de Guinée en septembre 1973 (CAPRICORNE 7313) (d'après OUDOT, 1983)

La consommation de l'oxygène dissous n'a pas toujours lieu sur place, et en un point de l'océan on peut assister à la superposition de plusieurs minima de concentrations de O_2 , correspondant à des couches issues de sites de reminéralisation différents. Un exemple en est donné dans la région du dôme d'Angola (figure 34).



Figure 34

Distribution verticale de l'oxygène dissous (ml l -1) dans la région du dôme d'Angola en février 1971 (CAPRICORNE 7101) entre 0 et 500 m (d'après Oupor, 1983)

BROECKER (1974b) a proposé une formule de correction de l'oxygène consommé par la respiration pour retrouver la teneur initiale des masses d'eau. Cette correction repose sur le principe que la consommation d'oxygène *in situ* par respiration et décomposition de la matière organique est accompagnée par un changement proportionnel de gaz carbonique, nitrate et phosphate. À partir de la concentration de nitrate (ou de phosphate) d'une masse d'eau, il est donc facile de calculer la quantité d'oxygène consommée depuis le moment où la masse d'eau a quitté la surface et de retrouver sa teneur initiale en oxygène « NO » (ou « PO »). Dans l'article cité précédemment, la figure 35 (page suivante) illustre, pour une station proche de l'équateur au sud d'Abidjan, la parfaite concordance qui règne entre l'oxygène corrigé de la respiration et la solubilité d'oxygène, deux propriétés censées représenter la teneur initiale en O_2 de la masse d'eau au moment où elle était en surface. Le facteur de conversion du nitrate (ou du phosphate) en oxygène respiré n'est pas constant en tous points de l'océan : il dépend en fait de la composition de la matière à oxyder, c'est-à-dire des valeurs des rapports de REDFIELD. « NO » (ou « PO ») apparaît comme une propriété conservative et comme telle elle est utilisée pour retrouver les origines, les cheminements et les transformations (mélange) des masses d'eaux intermédiaires et profondes (BROECKER and OSTLUND, 1979; MINSTER and BOULAHDID, 1987).



Figure 35

Distributions verticales de l'oxygène dissous, de l'oxygène corrigé de la respiration et de la solubilité d'oxygène (ml l⁻¹) en avril 1979 dans le golfe de Guinée (d'après OUDOT, 1983)

CHAPITRE IV

LE GAZ CARBONIQUE DISSOUS DANS L'OCÉAN TROPICAL

L'échange de CO2 entre l'atmosphère et l'océan est conditionné au premier chef par le gradient de pression partielle de CO₂ à l'interface air/mer. Les variations de ce gradient, dans l'espace et dans le temps, sont tributaires essentiellement des variations de la pression partielle de CO₂ océanique, celles de la pression partielle de CO₂ atmosphérique restant minimes à côté. C'est pourquoi, notre étude sur la distribution du dioxyde de carbone au sein de l'océan a débuté par une description des variations spatio-temporelles des pressions partielles de CO2 océanique et atmosphérique en zone tropicale. Cette étude nous permet d'estimer le flux de CO₂ échangé entre l'atmosphère et l'océan tropical et de préciser le rôle source de CO₂ de la ceinture océanique équatoriale. Dans un dernier paragraphe, nous présentons des essais de paramétrisation des processus physiques et biologiques qui influencent la distribution du CO₂ (sous forme de pression partielle ou de carbone minéral total) dans la couche de surface de l'océan tropical afin de mieux comprendre, si ce n'est de prédire, le rôle que joue l'océan dans le cycle global du CO₂.

I. VARIABILITÉ DES PRESSIONS PARTIELLES DE CO₂ OCÉANIQUE ET ATMOSPHÉRIQUE

A. Pression partielle de CO₂ océanique (PCO₂)

Pendant longtemps (jusqu'en 1982, voir BROECKER and PENG, 1982) il fut admis, en se fondant sur la carte de distribution du CO_2 dans les eaux de surface océaniques de KEELING (1968), que les valeurs de PCO₂ les plus élevées étaient observées sur la bordure orientale des océans en relation avec le phénomène d'upwelling. Les mesures effectuées durant les campagnes FOCAL montrent au contraire qu'à la surface de la ceinture équatoriale (5° N à 5° S), PCO₂ est en moyenne plus élevée à l'ouest (35° W) qu'à l'est (4° W). Ces résultats sont analysés dans deux articles, parus le premier dans la

revue Oceanologica Acta (OUDOT et ANDRIÉ, 1986) et le second dans la revue Deep Sea Research (OUDOT et al., 1987).

Dès les premières campagnes FOCAL (1983), il apparut évident que la pression partielle de CO_2 dans la ceinture équatoriale augmentait d'est en ouest dans l'Atlantique, quelque soit la saison (hiver ou été) (figure 36), confirmant ainsi les observations faites simultanément par les Américains dans la région (campagnes TTO/TAS et Long Lines, novembre 1982 à octobre 1983, SMETHIE *et al.*, 1985). La compilation des diverses observations de PCO₂ réalisées à la surface des océans, par TANS *et al.* (1990) pour dresser une carte du gradient de PCO₂ à l'interface air/mer officialise l'accroissement de PCO₂ vers l'ouest le long de l'équateur dans l'Atlantique.



Distributions méridiennes de la pression partielle de CO₂ (PCO₂ μatm) et de la température (T°C) à la surface de la mer le long des radiales transéquatoriales 4° W, 23° W et 35° W (voir à gauche la position des radiales et la signification des courbes), en janvier (**A**) et en juillet (**B**) 1983. Les lignes horizontales en pointillés représentent le niveau moyen de la pression partielle de CO₂ dans l'air (332 μatm en janvier et 335 μatm en juillet) (d'après OUDOT et ANDRIÉ, 1986)

La répétition au cours de trois étés successifs des mesures de PCO₂ dans le golfe de Guinée (4° W) nous permet d'établir qu'il n'y a pas de relation directe de cause à effet entre l'établissement de l'upwelling équatorial saisonnier dans l'Atlantique et l'accroissement de PCO₂ océanique à l'équateur. En effet durant l'été 1984, en une année caractérisée par des conditions climatiques anormales dans la région (HISARD *et al.*, 1986), l'absence d'upwelling équatorial à la longitude 4° W, attestée par les très faibles teneurs superficielles en nitrate, n'est pas suivie d'un affaiblissement de PCO₂ océanique (figure 37).



Figure 37

Distributions méridiennes de la pression partielle de CO₂ océanique (PCO₂ μatm), de la température (T°C) et du nitrate (NO₃ μmol I⁻¹) à la surface de la mer le long du méridien 4° W en été boréal 1982 (FOCAL 0), 1983 (FOCAL 4) et 1984 (FOCAL 8). La ligne horizontale en tirets représente le niveau moyen de la pression partielle de CO₂ atmosphérique (335 μatm) (d'après OUDOT et al., 1987).

D'autre part, la pression partielle de CO_2 océanique est toujours plus élevée dans la bande 0°-5° S que dans la bande 0°-5° N d'un bout à l'autre de l'Atlantique, et cela quelque soit la saison.

106 LA DISTRIBUTION DES GAZ DISSOUS DANS L'OCÉAN

Lorsqu'on s'éloigne de l'équateur, il apparaît au nord de 10° N un contraste saisonnier très net dans la distribution de PCO₂ à la surface de l'océan. Le refroidissement hivernal (en janvier dans l'hémisphère nord) qui accroît la solubilité des gaz dissous diminue la pression partielle de CO₂ océanique en dessous du seuil atmosphérique : cette zone océanique est alors un puits pour le CO2 atmosphérique. Le taux relevé pour la diminution de PCO₂ avec la température de surface (13 µatm/°C) (OUDOT et al., 1987) est conforme à celui rapporté simultanément par FUSHIMI (1987) pour la même bande de latitude dans le Pacifique occidental (14 µatm/°C). En été au contraire, le réchauffement saisonnier accroît PCO2. Dans le domaine du dôme de Guinée proprement dit (12° N, 22° W), il se superpose à l'effet thermique de surface une autre action venue du dessous, liée à la remontée de la thermocline : la diffusion turbulente à partir des couches subsuperficielles accroît alors PCO₂ en surface à l'image de la teneur en PO₄ (figure 38).

Au vu de l'ensemble des mesures effectuées durant les campagnes FOCAL, la distribution de la pression partielle de CO_2 à la surface de l'océan est beaucoup plus proche de la distribution de la salinité que de celle de la température. Le taux de variation pour la surface de l'océan Atlantique tropical (44 µatm/unité de salinité, voir figure 39) est confirmée par les observations de FUSHIMI (1987) dans le Pacifique occidental entre 0° 30 S et 5° N (40 µatm/unité de salinité). Cette corrélation de PCO₂ avec la salinité, dans la ligne de celles du carbone minéral total (ΣCO_2) et de l'alcalinité, permet de prédire que plus la ceinture équatoriale océanique affiche une salinité élevée plus la pression partielle de CO₂ océanique est élevée.

Deux mécanismes physiques peuvent conduire aux valeurs élevées de PCO₂ observées dans l'Atlantique équatorial ouest : l'advection zonale accompagnée d'un réchauffement de l'eau de surface depuis l'Atlantique oriental et la remontée verticale (upwelling) d'eau subsuperficielle le long de l'équateur. L'augmentation de PCO₂ (moyenne entre 0° et 5° S) de 4° W à 23° W puis 35° W, en été 1983, parallèlement à celle de la température a lieu dans un rapport tout à fait compatible avec le taux connu de variation de PCO₂ en fonction de T pour un système ouvert (figure 40). Par ailleurs, comme il a été dit précédemment, la variabilité de PCO₂ en zone équatoriale Atlantique (dans l'espace et dans le temps) ne paraît pas liée à celle de l'advection verticale (upwelling) le long de l'équateur entre 4° W et 35° W.


Distributions méridiennes le long de la radiale 23° W (entre 5° N et 14° N) des pressions partielles de CO₂ (μatm) dans l'eau de mer de surface (PCO₂) et dans l'air (pCO₂), de la température de surface de la mer (T°C), de la concentration de phosphate PO₄ (μmol l⁻¹) et du flux net de CO₂ (mmol m⁻² j⁻¹) en janvier (traits pleins) et en juillet (tirets) 1983. Le flux s'échappant de la mer est compté positivement et le flux net moyen de CO₂ (mmol m⁻² j⁻¹) entre 5° N et 14° N est représenté sur la droite (d'après OUDOT et ANDRIÉ, 1986)

C'est pourquoi malgré les conclusions de l'étude cinématique (par modèle en boîte) des processus de contrôle de PCO_2 le long de l'équateur qui privilégie le rôle de l'advection verticale sur la distribution de PCO_2 (GARÇON *et al.*, 1989; TOUNSI, 1990), nous restons persuadés que le scénario, décrit en premier par SMETHIE *et al.* (1985), du réchauffement de l'eau de surface remontée dans la partie orientale et entraînée vers l'ouest par le Courant Équatorial Sud reste le mieux adapté pour expliquer la distribution de PCO_2 dans l'océan Atlantique équatorial central et occidental.

107



Figure 39

Variation de la pression partielle de CO₂ océanique (PCO₂ μatm) en fonction de la salinité à la surface de l'océan Atlantique tropical au cours des cinq campagnes FOCAL (juillet 1982 - août 1984). La droite en trait plein représente la droite de régression (d'après Ουροτ et al., 1987)



Figure 40

Variation de la pression partielle de CO₂ océanique (PCO₂ μatm) en fonction de la température (T°C) à la surface de la mer entre 0° et 5° S le long des trois radiales 4° W, 23° W et 35° W, en juillet 1983. La pente de la droite de régression représente le coefficient de PCO₂ en fonction de la température (d'après OUDOT et ANDRIÉ, 1986)

B. Pression partielle de CO₂ atmosphérique (pCO₂)

Comparée à la pression partielle de CO_2 océanique (PCO₂), la pression partielle de CO_2 dans l'atmosphère (pCO₂) est relativement uniforme selon la latitude et la longitude. Cependant elle varie, principalement avec la concentration de CO_2 dans l'air, encore appelée fraction molaire de CO_2 (fCO₂), et avec la pression atmosphérique, plus élevée au-dessus de la ceinture équatoriale en été boréal, consécutivement au déplacement vers le nord de la Zone Inter-Tropicale de Convergence des alizés (ZITC).

En hiver (boréal), la concentration de CO_2 atmosphérique diminue de 5° N à 5° S sur toute l'étendue de la bande équatoriale depuis 4° W à 35° W (figure 41). Ce gradient méridien de fCO₂, de l'ordre de 4 ppm en moyenne entre 5 °N et 5 °S, est comparable à celui signalé dans le Pacifique au voisinage de la ZITC (voir revue bibliographique *in* OUDOT *et al.*, 1987).



Figure 41

Distribution de la fraction molaire de CO₂ atmosphérique (fCO₂ ppm) le long des méridiens 4° W, 23° W et 35° W en hiver boréal (à gauche) et en été boréal (à droite) (d'après OUDOT et al., 1987)

110 LA DISTRIBUTION DES GAZ DISSOUS DANS L'OCÉAN

En hiver dans l'hémisphère nord, les rejets de CO_2 (industriels domestiques) dans l'atmosphère sont plus importants et la fixation par la biosphère terrestre plus faible que dans l'hémisphère sud où règne la saison estivale. En été boréal, la situation s'inverse, mais le gradient méridien reste faible et n'est appréciable qu'au nord de 5° N.

La distribution méridienne de fCO_2 le long de 23° W de 5° S à 14° N montre un maximum au voisinage de 5° N, très visible en hiver (figure 41). Ce maximum est confirmé par les observations du réseau de surveillance du CO_2 atmosphérique mis en place par la NOAA (KOMHYR *et al.*, 1985) : il serait dû à une source océanique équatoriale dont TANS *et al.* (1989) ont récemment présenté une analyse (voir figure 42), car les eaux équatoriales sont sursaturées en CO_2 (voir plus haut la description de PO_2).



Figure 42

Variations méridiennes de la concentration de CO_2 atmosphérique relevée aux stations du réseau GMCC/NOAA entre le 23 avril 1985 (cercles pleins), c'est-à-dire avant l'assimilation estivale de CO_2 dans l'hémisphère nord (sinus de latitude positif), et le 27 août 1985 (carrés pleins). Les diverses courbes représentent des ajustements intermédiaires à des intervalles de deux semaines à partir d'un modèle de transport de CO_2 atmosphérique du 23 avril (courbe en trait plein supérieure) au 27 août (courbe en trait plein inférieure) (d'après TANS et al., 1989)

Sur une période aussi courte (deux ans), représentant la durée des observations FOCAL (juillet 1982 à août 1984), il peut sembler illusoire d'essayer de chiffrer un accroissement annuel de la concentration de CO₂ atmosphérique, avec seulement deux lots de données par an. Néanmoins l'accroissement « apparent » qui se dégage de nos résultats, plus faible (0,6 +/- 0,3 ppm an⁻¹) que la tendance séculaire généralement reconnue (1,2 à 1,4 ppm an⁻¹) (voir la revue présentée dans OUDOT *et al.*, 1987 et l'article de THONING *et al.*, 1989 pour les observations plus récentes), illustre l'anomalie liée à l'événement climatique ENSO (figure 43).



Accroissement annuel moyen du CO₂ atmosphérique (ppm an⁻¹) enregistré au cours de l'année précédente. Les données proviennent des stations du réseau GMCC/NOAA. La croissance de CO₂ moyenne sur la décade est d'environ 1,4 ppm an⁻¹ (d'après GAMMON et al., 1985)

Tout le monde s'accorde à reconnaître que l'établissement de la phase d'El Niño 1982-1983 dans le Pacifique a entraîné au début un ralentissement de l'accroissement annuel du CO_2 atmosphérique par une réduction du flux océanique équatorial vers l'atmosphère suivie par une croissance maximum en 1983 (FEELY *et al.*, 1987; GAUDRY *et al.*, 1987; CONWAY *et al.*, 1988; TANS *et al.*, 1989; VOLK, 1989). On ne peut donc s'empêcher de relier la faiblesse de l'accroissement « apparent » de fCO₂ au-dessus de la ceinture équatoriale Atlantique sur la période 1982-1984 à l'anomalie des conditions océanogra-

phiques dans l'Atlantique tropical durant 1983-1984 (HISARD *et al.*, 1986), qui a pu prolonger dans l'Atlantique les effets de l'El Niño 1982-1983 du Pacifique. Après 1984, si l'on se réfère aux mesures effectuées lors de la campagne PIRAL (1986) au nord de 10° N l'accroissement annuel de CO₂ serait revenu au taux habituel (1,5 +/-0,2 ppm) (OUDOT and ANDRIÉ, 1989).

II. FLUX NET DE CO2 DANS L'ATLANTIQUE TROPICAL

Le flux net de CO_2 échangé entre l'océan et l'atmosphère est calculé suivant la méthode du gradient comme défini précédemment au paragraphe A (chapitre I) :

$$F = k_t \alpha \Delta PCO_2$$

où k_t représente le coefficient de transfert à l'interface, α la solubilité de CO₂ et Δ PCO₂ la différence des pressions partielles de CO₂ dans l'océan (PCO₂) et dans l'air (pCO₂).

Le gradient de CO_2 à l'interface, ΔPCO_2 , est déduit des résultats de mesures de PCO_2 et pCO_2 analysés plus haut.

La détermination du coefficient de transfert reste le point crucial pour le calcul des flux de gaz échangés à l'interface air/mer. Comme nous l'avons détaillé au paragraphe C (chapitre 1), il existe plusieurs méthodes, qui peuvent conduire à des estimations assez différentes. Nous avons employé deux approches pour calculer k_t :

- la relation linéaire de BROECKER et al. (1978) basée sur les résultats d'expérimentation en soufflerie et longtemps considérée comme une des meilleures méthodes d'évaluation de k₁ (SMETHIE et al., 1985).
- la relation de LISS and MERLIVAT (1986) réalisée d'après une synthèse des travaux en soufflerie doublés des observations *in situ* et la plus utilisée aujourd'hui.

Les résultats de calcul du flux de CO_2 selon la première approche sont présentés et analysés dans deux articles parus dans les revues *Oceanologica Acta* (OUDOT et ANDRIÉ, 1986) et *Deep Sea Research* (OUDOT *et al.*, 1987), tandis que les résultats obtenus selon la deuxième approche font l'objet d'un article paru dans la revue *Journal of Geophysical Research* (ANDRIÉ *et al.*, 1986). Les grands traits de la distribution du flux de CO_2 sont identiques dans les deux approches, seul change l'amplitude du flux. Dans la ceinture équatoriale 5° N-5° S, le flux de CO_2 est un flux sortant de l'océan, croissant d'est (4° W) en ouest (35° W) et plus élevé au sud de l'équateur qu'au nord (tableau 11). L'augmentation vers l'ouest du flux de CO_2 résulte à la fois de l'accroissement de PCO_2 signalé précédemment et du renforcement de la vitesse du vent. La variabilité saisonnière du flux de CO_2 n'est perceptible qu'aux longitudes 4° W et 23° W, avec une diminution du flux en hiver boréal par rapport à l'été. A 35° W, aucun effet saisonnier notable n'a pu être relevé.

		35° W		23° W		4° W		Moy.
		5° N - 0	° 0°-5° S	5° N - 0°	0° - 5° S	5° N - 0° ()° - 5° S	
FOCAL 0 juillet 1982	(*) (+)			1,1 0,43	4,1 2,13	- 2,1 0,05	1,01 1,58	
FOCAL 2	(*)	5,1	9,1	0,3	4,6	0,1	2,6	3,0
janvfév. 1983	(+)	1,26	2,67	0,07	1,42	- 0,02	0,11	0,92
FOCAL 4	(*)	9,9	9,2	4,3	12,5	- 0,5	2,6	6,5
juilaoût 1983	(+)	2,24	3,20	0,41	2,57	- 0,04	0,56	1,49
FOCAL 6	(*)	5,5	13,9	1,5	7,7	1,7	4,0	5,1
janvfév. 1984	(+)	2,32	3,19	0,21	0,42	0,14	0,34	1,10
FOCAL 8	(*)	3,9	6,3	1,7	8,1	- 0,8	3,9	5,8
juilaoût 1984	(+)	0,25	1,27	0,16	1,58	- 0,004	0,76	0,67

Tableau 11
Flux net moyen de CO ₂ s'échappant de l'océan (mmol m ⁻² j ⁻¹)
(d'après Oupot et al., 1987)

(*) Flux calculé suivant la relation linéaire de BROECKER et al. (1978).

(+) Flux calculé suivant la relation de LISS and MERLIVAT (ANDRIÉ et al., 1986).

La seule région océanique qui puisse être considérée comme un puits important pour le CO_2 atmosphérique est la zone au nord du parallèle 5° N et en hiver boréal seulement.

Le flux net moyen de CO₂, dans la ceinture équatoriale, est selon la première approche de 1,7 mol m⁻² an⁻¹ en 1983 et 2,0 mol m⁻² an⁻¹ en 1984 (soit une moyenne de 1,85 mol m⁻² an⁻¹ pour les deux années 1983 et 1984) et selon la deuxième approche de 0,4 mol m⁻² an⁻¹ pour la période 1982-1984. La sous-estimation (d'un rapport 5 environ, voir tableau 11) de la deuxième méthode par rapport à la première (ou la surestimation de la première par rapport à la seconde) tient à deux raisons qui ont trait à l'évaluation du coefficient de transfert :

• la dépendance du coefficient de transfert de la vitesse du vent d'après la relation de LISS and MERLIVAT (1986) (observations *in situ*

114 LA DISTRIBUTION DES GAZ DISSOUS DANS L'OCÉAN

+ expériences de soufflerie) est moindre que celle extraite des seules expérimentations en soufflerie (voir comparaison sur figure 10 au paragraphe D, chapitre 1)

• les vitesses du champ de vent moyen climatologique (Centre européen pour les prévisions météorologiques à moyen terme, Reading, Angleterre) utilisées dans la seconde méthode sont plus faibles que celles du vent instantané mesuré sur le bateau à chaque station (et vérifié représentatif du vent moyen pendant les 24 heures qui ont précédé la station). La minoration du flux de CO_2 en utilisant un vent moyen pour le calcul du coefficient de transfert a été démontrée depuis à plusieurs reprises (ETCHETO and MERLIVAT, 1988; OUDOT and ANDRIÉ, 1989).

Toutes les évaluations du flux net de CO₂ restent très approximatives et la grande dispersion des résultats montre que les estimations de flux peuvent facilement s'écarter les unes des autres d'un facteur 2 ou plus. Les résultats de la première méthode s'accordent avec les estimations de SMETHIE et al. (1985) (1,3 mol m⁻² an⁻¹) et TAKAHASHI et al. (1986) (1,1 mol $m^{-2} an^{-1}$), à priori un peu plus faibles car ce sont des moyennes sur une ceinture équatoriale (Atlantique) plus large (10° N - 10° S). Les résultats de la seconde méthode sont plus en accord avec les données historiques (KEELING and WATERMAN, 1968; TAKAHASHI et al., 1978; ROOS and GRANVENHORST, 1984): ces derniers ont calculé à partir d'observations couvrant la période 1963-1972, un flux moven de 0,56 mmol m⁻² j⁻¹ pour la bande 0°- 10° N, soit une valeur proche de notre valeur movenne de 0.58 mmol m⁻² j⁻¹ pour la zone 0°- 5° N (voir tableau 12). Mais dans une récente compilation des données de CO₂ atmosphérique et de PCO₂ dans les eaux de surface océanique pour identifier les sources et puits de CO₂ significatives à l'échelle globale, TANS et al. (1990) soulignent que l'estimation du flux de CO₂ selon la relation de LISS and MERLIVAT (1986) diminue (d'un facteur 2) le flux de CO₂ océanique nécessaire pour contrebalancer l'influence des écosystèmes terrestres comme puits de CO₂ anthropogénique et confirment la remarque d'ERICKSON (1989) sur la sous-estimation (de 80 %) de la relation de LISS and MERLIVAT (1986).

En considérant les relations entre les concentrations de carbone minéral total et de nitrate, de la surface à 500 m de profondeur, dans l'Atlantique équatorial (1° 30 N - 1° 30 S), il apparaît en hiver boréal (c'est-à-dire en absence d'upwelling équatorial) un déficit de CO_2 dans la couche homogène de surface.

	FOCAL 0 Été 1982	FOCAL 2 Hiver 1983	FOCAL 4 Été 1983	FOCAL 6 Hiver 1984	FOCAL 8 Été 1984	Moyenne Été	Moyenne Hiver	Moyenne annnuelle
4° W			<u> </u>		<u> </u>			
5° S-0°	(1,058)	0,11	0,56	0,34	0,76	0,66(0,97)	0,23	0,44(0,60)
5° N-0°	(0,05)	- 0,02	- 0,04	0,14	- 0,004	- 0.02(0,003)	0,06	0,02(0,03)
23° W								
5° S-0°	(2,13)	1,421	2,57	0,42	1,58	2,08(2,09)	0,92	1,50(1,50)
5° N-0°	(0,43)	0,07	0,41	0,21	0,16	0,29(0,34)	0,14	0,21(0,24)
14° N-0°	(0,22)	- 0,51	0,29	- 0,03	0,12	0,20(0,21)	- 0,27	- 0,03(-
0,03)								
35° W								
5° S-0°		2,67	3,20	3,19	1,27	2,23	2,93	2,58
5° N-0°		1,26	2,24	2,32	0,25	1,25	1,79	1,52
Moyenne								
5° S-0°		1,40	2,11	1,31	1,20	1,66	1,36	1,51
5° N-0°		0,44	0,87	0,89	0,13	0,51	0,66	0,58
1	1			1	1		1	1

 Tableau 12

 Flux net moyen de CO₂ s'échappant de l'océan (mmol m⁻² j⁻¹) (d'après ANDRIÉ *et al.*, 1986)

Les valeurs entre parenthèses incluent les données de FOCAL 0.

116 LA DISTRIBUTION DES GAZ DISSOUS DANS L'OCÉAN

Ce déficit, qui croît d'est en ouest (OUDOT *et al.*, 1987), c'est-à-dire dans le sens d'écoulement de la masse d'eau de surface (Courant Équatorial Sud), est interprété comme le résultat d'une évasion de CO_2 à l'interface air/mer. L'augmentation du déficit vers l'ouest est utilisée pour évaluer un flux net moyen de CO_2 le long de l'équateur entre 4° W et 35° W. Les calculs indiquent pour les mois de janvier février 1983 et 1984 un flux moyen de 1,9 et 1,4 mol m⁻²an⁻¹ respectivement. Ces résultats se rapprochent de ceux fournis par la première méthode (respectivement 1,1 et 1,9 mol m⁻² an⁻¹ pour les mêmes périodes de temps). Il peut paraître surprenant que la variabilité interannuelle soit inversée suivant la méthode d'évaluation choisie, mais il ne faut pas oublier que le début de l'année 1984 est soumis à des conditions climatiques anormales (vent faible - PCO₂ particulièrement élevée) et que ces méthodes d'estimation des flux restent très approximatives.

III. PARAMÉTRISATION DES PROCESSUS PHYSIQUES ET BIOLOGIQUES DANS LA COUCHE DE SURFACE

L'opinion courante qui a longtemps prévalu au sujet du contrôle de la variabilité de la pression partielle de CO_2 à la surface de l'océan retenait simplement le réchauffement ou le refroidissement de l'océan comme principaux facteurs responsables des variations. Aux hautes latitudes, le refroidissement de l'eau de surface, en augmentant la solubilité des gaz dissous, abaisse la pression partielle de CO_2 océanique, tandis qu'aux basses latitudes la chaleur gagnée par l'océan diminue la solubilité et a tendance à accroître PCO₂ océanique. Dans le Pacifique tropical nord et sud, WEISS *et al.* (1982) ont pu montrer que par des contraintes purement thermodynamiques il est possible de reproduire le cycle saisonnier de PCO₂ dans les eaux de surface. Dans ce cas, seules les zones très particulières et d'extension limitée des upwellings côtiers pourraient contrôler biologiquement la pression partielle de CO₂ dans les eaux de surface (SIMPSON and ZIRINO, 1980; COPIN-MONTÉGUT, 1989a).

Les récentes observations de PENG *et al.* (1987) aux hautes latitudes (64° N - 68° N) ont révélé qu'en fait les plus basses valeurs de PCO₂ sont observées en été et sont dictées par le processus photosynthétique tandis que les plus élevées sont relevées en hiver lorsque le brassage vertical amène en surface des eaux subsuperficielles sursaturées en CO_2 . Cette découverte oblige à réviser nos idées sur la fonction puits de CO_2 des zones de hautes latitudes.

Par une paramétrisation des processus physiques et biologiques, nous avons voulu mettre en évidence, à partir de séries temporelles d'observations *in situ*, le contrôle biologique du système de CO_2 (PCO₂ et ΣCO_2) dans la couche homogène de l'océan Atlantique tropical. Cette étude est décrite dans deux articles parus dans les revues *Journal of Marine Research* (OUDOT, 1989b) et *Tellus* (OUDOT and ANDRIÉ, 1989). Le premier article qui décrit la variation temporelle du carbone minéral total (ΣCO_2) dans la région du dôme de Guinée parallèlement à celle de l'oxygène a été signalé plus haut; le second qui analyse les variations à court terme de la pression partielle de CO_2 océanique (PCO₂) est rappelé ci-après.

Les trois stations de longue durée (successivement 12, 8 et 10 jours) de la campagne PIRAL (1986) dans l'Atlantique tropical permettent d'étudier les variations diurnes de PCO2 dans la couche de surface océanique. Les quatre facteurs qui influencent PCO2 dans la couche homogène sont : l'effet thermique, l'échange gazeux à l'interface air/mer, la diffusion turbulente avec le sommet de la thermocline et les processus biologiques. Entre matin et soir, le réchauffement diurne et la photosynthèse ont des effets opposés sur PCO2. L'effet thermique est soustrait en ramenant PCO₂ à température constante (27 °C, qui représente la température moyenne) à l'aide du coefficient de variation de PCO₂ en fonction de la température (4 %/ °C). Le changement diurne de PCO2 attendu de l'échange avec l'atmosphère est négligeable (il est calculé comme ne dépassant pas 0,3 µatm); le flux de diffusion turbulente à la base de la couche homogène, du même ordre de grandeur que le flux d'évasion dans l'atmosphère (OUDOT, 1989b) est également omis. Une fois corrigé l'effet thermique, il apparaît généralement une diminution de PCO2 entre matin et soir, qui ne peut être que le résultat de la fixation photosynthétique. Nous avons vérifié que cette baisse de PCO2 conduit, en utilisant le facteur de Revelle (rapport entre $\Delta PCO_2/PCO_2$ et $\Delta \Sigma CO_2/\Sigma CO_2$), à un taux de production photosynthétique de O2 compatible avec le taux d'augmentation de O2 observé simultanément in situ (voir tableau 13, page suivante).

118 LA DISTRIBUTION DES GAZ DISSOUS DANS L'OCÉAN

Tableau 13

Changements diurnes (07h30 à 18h30, heure locale) de ΣCO₂ (µmol kg⁻¹) attendus des changements de PCO₂ (ramenés à 27 °C) et taux de production de O₂ (µmol kg⁻¹ h⁻¹) calculés à partir des changements de ΣCO₂ et observés *in situ* (d'après OUDOT and ANDRIÉ, 1989)

	1 ^{re} période 12 jours	2 ^e période 8 jours	3 ^e période 10 jours	
Paramètre	4°- 6° N, 17°- 20° W	11° 50' N, 22° W	12° N, 21° W	
	- 1,34 +/- 0,62 %	- 1,13 +/- 1,43 %	- 1,32 +/- 1,21 %	
$\Delta\Sigma CO_2/\Sigma CO_2$	- 0,16 +/- 0,07 %	- 0,13 +/- 0,17 %	- 0,16 +/- 0,14 %	
ΔΣCO2	- 3,0 +/- 2,1	- 2,6 +/ -3,4	3,0 +/- 0,36	
Taux de production de O ₂ calculé [*]	0,39 +/- 0,26	0,34 +/- 0,44	0,39 +/- 0,36	
Taux de production de O ₂ observé ⁺	0,22 +/- 0,11	0,07 +/- 0,08	0,33 +/- 0,15	

* Ce taux de production de O₂ est calculé à partir de $\Delta\Sigma$ CO₂ et un quotient photosynthétique de -1,4.

 + Ce taux de production de O₂ est déduit des variations *in situ* des concentrations de O₂ (OUDOT, 1989b) (d'après OUDOT and ANDRIÉ, 1989).

Au-delà des variations diurnes, il est également possible de dégager une tendance de PCO_2 (ramenée à température constante) à la diminution de jour en jour, sous l'effet de la photosynthèse. Sur une période de dix jours dans la région du dôme de Guinée, le rapport entre la diminution de PCO_2 et l'augmentation simultanée de O_2 est le même que celui observé, pour des variations pourtant beaucoup plus importantes (40 à 50 fois) de PCO_2 et O_2 , dans la zone d'upwelling côtier devant le Sénégal (OUDOT and ANDRIÉ, 1989).

Dans un autre article signalé précédemment et détaillant le bilan de O_2 et CO_2 pour estimer la production primaire dans la couche de surface du dôme de Guinée (OUDOT, 1989b), nous avons paramétrisé les processus physiques et biologiques qui conduisent au changement

observé de ΔCO_2 dans la couche homogène. Le changement de la concentration de ΔCO_2 en fonction du temps s'exprime, comme pour l'oxygène, par :

$$\Delta \Sigma CO_2 = \Delta \Sigma CO_2^a + \Delta \Sigma CO_2^b + \Delta \Sigma CO_2^c + \Delta \Sigma CO_2^d$$

où les exposants *a*, *b* et *d* ont la même signification qu'au paragraphe A, chapitre III et l'exposant *c* se réfère au changement dû à la dissolution ou la précipitation des carbonates minéraux (voir paragraphe C, chapitre I). Le changement $\Delta\Sigma CO_2^c$ est évalué à partir du changement d'alcalinité ΔTA et du changement consécutif aux processus biologiques $\Delta\Sigma CO_2^b$:

$$\Delta \Sigma \text{CO}_2^{\text{c}} = 0.5 \ (\Delta \text{TA} + 17/122 \ \Delta \Sigma \text{CO}_2^{\text{b}})$$

Les termes $\Delta\Sigma CO_2^a$ et $\Delta\Sigma CO_2^d$ sont calculés de la même façon que ΔO_2^a et ΔO_2^d (voir paragraphe A, chapitre III).

Finalement, une fois mesuré $\Delta\Sigma CO_2$ et évalués $\Delta\Sigma CO_2^a$, $\Delta\Sigma CO_2^c$ et $\Delta\Sigma CO_2^{d}$, par différence on déduit $\Delta\Sigma CO_2^{b}$, changement de jour en jour de ΣCO_2 dû aux processus biologiques. Pour la période d'observation, ce changement est négatif (-13,0 mmol m⁻² j⁻¹ de ΣCO_2) et correspond à la fixation nette de CO2, c'est-à-dire à la production primaire apparente du système. La fixation de CO2 est légèrement supérieure (en valeur absolue) à la production simultanée de O2 $(10,3 \text{ mmol } \text{m}^{-2} \text{ j}^{-1})$, alors que dans le schéma classique le rapport $\Delta O_2/\Delta \Sigma CO_2$ devrait être supérieur à 1 (1,3 sclon REDFIELD et al., 1963 ou 1,4 selon TAKAHASHI et al., 1985). Cette anomalie peut être attribuée aux marges d'erreur qui accompagnent les résultats (en fait $\Delta\Sigma CO_2^{b}$ est compris entre -1,2 et -30,5 mmol m⁻² j⁻¹ et ΔO_2^{b} entre 1,5 et 16,5 mmol m⁻² j⁻¹). Notre évaluation de la fixation photosynthétique de CO₂ est en bon accord avec les résultats de MINAS et al. (1986) dans une région similaire à la nôtre (le dôme de Costa Rica) : ces auteurs rapportent une production nette de la communauté phytoplanctonique égale à 11,7 matg m⁻² j⁻¹ de C. La dernière remarque que l'on peut faire est que sur une base journalière, le changement de ΣCO_2 dans l'océan de surface est principalement dû à la production de tissu biologique (voir tableau 14, page suivante).

120 LA DISTRIBUTION DES GAZ DISSOUS DANS L'OCÉAN

Tableau 14

Bilans d'oxygène dissous et de carbone minéral total durant une période de dix jours dans la couche de mélange, dans le golfe de Guinée (12° N, 21° W) (d'après Oupor, 1989b)

Variable Q	Variation <i>in situ</i> au cours du temps mmol m ⁻² j ⁻¹ ∆Q*	Évasion dans l'atmosphère mmol m ⁻² j ⁻¹ ΔQ ^a	Diffusion verticale mmol m ⁻² j ⁻¹ ∆Q ^d	Production biologique mmol m ⁻² j ⁻¹ ∆Q ^b
O ₂	8,6 (4,5 à 13,5)	- 2,4 +/ -2,7	0,7 +/-0,3	10,3 (1,5 à 16,5)
ΣCO ₂	- 12,6 (- 2,9 à - 28,8) [*]	- 1,2 +/ - 1,1	1,6 +/- 0,6	-13,0(-1,2 à -30,5)

 $^{*}\Delta Q = \Delta Q^{a} + \Delta Q^{b} + \Delta Q^{d}.$

* Pour ΣCO_2 , ΔQ est corrigé des changements dûs à la précipitation ou dissolution des carbonates (ΔQ^c) (d'après OUDOT, 1989b).

CHAPITRE V

UN GAZ-TRACE RÉACTIF DISSOUS DANS L'OCÉAN TROPICAL : LE PROTOXYDE D'AZOTE (N₂O)

Le protoxyde d'azote (N₂O) appartient à la variété des constituants, à l'état de trace dans l'atmosphère, qui sont de grande importance pour notre environnement. À cause de sa capacité d'absorption dans le domaine infrarouge du rayonnement terrestre, il contribue de manière essentielle au budget radiatif et par là même, au climat de l'atmosphère. Ce gaz-trace agit, en outre, sur la chimie de la stratosphère, où N₂O se dissocie sous l'effet des radiations solaires en NO qui interfère avec l'ozone stratosphérique (CICERONE, 1987).

 N_2O est produit à la fois par des processus naturels (réactions microbiennes dans l'eau et les sols humides) et par les activités anthropogéniques (utilisation des combustibles fossiles - activités liées à l'agriculture, en particulier application d'engrais minéraux). Il augmente à une vitesse relativement lente de 0,2 à 0,3 % par an (RASMUSSEN and KHALIL, 1986), mais son pouvoir radiatif est très élevé : son efficacité thermique est la plus élevée des gaz-traces de l'atmosphère, environ 300 fois celle de CO₂, contre seulement 60 fois pour CH₄.

De toutes les sources de N₂O pour l'atmosphère les océans, bien que non dominants, sont considérés comme significatifs (environ 13 % de toutes les sources, d'après BUTLER *et al.*, 1989).

Nous présentons ici les résultats de mesures de N₂O dans l'océan Atlantique tropical, comme une contribution à l'évaluation de la source océanique de N₂O et à une meilleure connaissance des processus de fabrication de ce gaz-trace au sein de l'océan. Ces résultats ont fait l'objet d'une publication dans la revue *Deep Sea Research* (OUDOT *et al.*, 1990) analysée ci-dessous.

I. N₂O DANS L'EAU DE MER DE SURFACE. COMPARAISON AVEC LA SOLUBILITÉ. ÉCHANGE À L'INTERFACE AIR/MER

Dans la région de l'Atlantique tropical nord-est (5° N-12° N; 20° W-22° W), la concentration moyenne de N₂O dans l'eau de mer de surface dépasse la concentration attendue de l'équilibre avec l'atmosphère. Nos mesures indiquent une saturation moyenne de $126 \pm 126 \pm 126$ pour une concentration de N₂O dans l'air de 311 ± 126 ppb (fraction molaire dans l'air sec). Cette sursaturation (26 + - 8 %) en N₂O de l'eau de mer de surface est plus élevée que celle rapportée par WEISS (communication personnelle) sur la base des résultats de TTO/TAS dans une zone proche de la nôtre mais en hiver (sursaturation de N₂O comprise entre 3 et 7 %). Cependant il ne faut pas oublier que les données PIRAL sont relatives à l'été et que les mesures simultanées de PCO₂ dans la couche de surface du dôme thermique de Guinée indiquent également des sursaturations élevées de CO₂ par rapport à l'équilibre avec l'atmosphère. PIEROTTI and RASMUSSEN (1980) dans le Pacifique tropical est et BUTLER et al. (1989) dans le Pacifique tropical ouest rapportent d'ailleurs des sursaturations du même ordre de grandeur que les nôtres au voisinage de la ceinture équatoriale.

La sursaturation en N₂O de la couche de surface fait de cette zone océanique une source de N₂O pour l'atmosphère. Le flux net de N₂O s'échappant de l'océan est calculé suivant la méthode décrite précédemment au paragraphe A, chapitre I [relation (28)] :

$$F = k_t (N_2 O - N_2 O^*)$$

où N₂O et N₂O^{*} représentent respectivement la concentration de surface et la concentration attendue de l'équilibre avec l'atmosphère (solubilité) et k_t le coefficient d'échange gazeux. Le coefficient d'échange gazeux pour N₂O est dérivé de celui calculé pour CO₂ par le biais du rapport de leur diffusivité moléculaire (voir le détail de calcul dans OUDOT *et al.*, 1990). Le flux net de N₂O ainsi calculé est, pour la zone d'étude en moyenne de 18,4 +/- 22,5 ml m⁻² an⁻¹, soit un résultat en accord avec l'estimation de ELKINS *et al.* (1978) (15,3 ml m⁻² an⁻¹) pour une bande de latitude du Pacifique central (+/- 20° de part et d'autre de l'équateur) comparable à notre zone d'étude.

II. DISTRIBUTION VERTICALE DE N₂O AU SEIN DE L'OCÉAN

Dans tous les domaines marins où des mesures de N_2O ont été faites, sa distribution verticale apparaît inversement corrélée avec celle de l'oxygène dissous (YOSHINARI, 1976; ELKINS *et al.*, 1978; CLINE *et al.*, 1987). Nos observations confirment de telles distributions, et le profil vertical de N_2O apparaît comme l'image dans un miroir du profil de O_2 (figure 44).



Figure 44

Distributions verticales de la température ($T \circ C$), de la salinité (S), des concentrations d'oxygène (O_2), nitrate (NO_3) et protoxyde d'azote (N_2O), et du pourcentage de saturation de N_2O (N_2O sat.), au centre du dôme de Guinée (d'après OUDOT et al., 1990)

Plus la concentration de O_2 est faible, plus grande est la concentration de N_2O . En profondeur, en dessous de la couche homogène, la saturation de N_2O augmente fortement pour atteindre des valeurs de 350 à 500 % en moyenne en dessous de la thermocline, dans notre zone d'étude. Ces fortes valeurs de sursaturations (on a même relevé jusqu'à 700 % de saturation à une profondeur de 60 m au centre du dôme de Guinée) ne sont pas exceptionnelles et PIEROTTI and RASMUSSEN (1980) ont signalé un taux de saturation dépassant 1 000 % à 75 m dans le Pacifique tropical est.

Il découle de la comparaison des distributions verticales de N_2O et O_2 , que la production apparente de N_2O (c'est-à-dire l'excès de N_2O sur la solubilité) est proportionnelle à l'utilisation apparente d'oxygène (UAO) et par conséquent à la concentration de nitrate (figures 46 et 47). Dans la région du dôme thermique de Guinée, il y a cependant des échantillons, prélevés au sommet de la thermocline, qui affichent une production de N_2O non reliée à l'apparition de nitrate. Ces échantillons occasionnent même parfois un maximum secondaire de N_2O dans la distribution verticale de N_2O . À ce niveau, il ne fait pas de doute que le processus responsable de la production de N_2O est différent de celui qui intervient plus en profondeur et conduit à la régénération du nitrate.

Plusieurs mécanismes sont possibles pour expliquer la production de N_2O dans l'océan : la nitrification, la dénitrification et la réduction du nitrate au cours de l'assimilation (par le phytoplancton).

Le premier processus (**nitrification**) est la principale source de N₂O pour l'océan du large. À travers ce processus, l'ion ammonium est oxydé en nitrite puis en nitrate par des réactions induites par les bactéries et une petite quantité de N₂O, stade intermédiaire de l'oxydation de l'azote, est libéré dans la colonne d'eau. La quantité de N₂O libérée est en général proportionnelle à la quantité de O₂ consommée, c'est-à-dire à l'UAO. C'est pourquoi cette voie est, selon la plupart des auteurs (YOSHINARI, 1976; COHEN and GORDON, 1978; ELKINS *et al.*, 1978; CLINE *et al.*, 1987), la plus probable pour expliquer la production de N₂O dans la colonne d'eau de l'océan du large. Nous pensons également que la nitrification est la cause la plus vraisemblable des fortes sursaturations de N₂O relevées dans notre zone d'étude.

Le second processus (dénitrification) a peu de chances de se produire dans notre région, car les concentrations de O₂ mesurées sont toujours supérieures au seuil d'apparition de la dénitrification (O₂ < 0,1 ml l⁻¹, d'après CODISPOTI and CHRISTENSEN, 1985).

Le dernier processus (réduction du nitrate au cours de l'assimilation) nous paraît s'adapter à l'apparition des premiers écarts à la saturation de N₂O non reliés à la présence de nitrate et du maximum secondaire supérieur de N₂O, localisés au sommet de la thermocline. En effet le maximum secondaire de N₂O, qui correspond au niveau du maximum subsuperficiel de O₂ (figure 45), n'est rencontré que dans la zone du dôme thermique de Guinée, c'est-à-dire dans une zone où la concentration de nitrate dans la couche euphotique est plus élevée qu'aux alentours et où la production primaire est renforcée.



Figure 45

Distributions verticales de la température (T), des concentrations d'oxygène (O_2), de protoxyde d'azote (N_2O), et d'azote moléculaire (N_2), pour des stations de la zone centrale du dôme de Guinée. Noter l'apparition d'un petit maximum de N_2O à partir de la station 147 et d'un petit maximum d'azote à partir de la station 151 (d'après OUDOT et al., 1990)



Figure 46

Variation de la production apparente de N₂0 (ΔN₂0) par rapport à l'utilisation apparente d'oxygène (AOU, en anglais) pour des stations dans la zone centrale du dôme de Guinée. La droite de régression (trait plein et petits tirets) ajustée aux données 50-250 m est forcée en surface (données 0-20 m). Noter les données 20-50 m qui s'écartent de la droite de régression (d'après OUDOT et al., 1990)



Figure 47

Variation de la production apparente de N_20 (ΔN_20) par rapport à la concentration de nitrate (NO_3) pour des stations dans la région centrale du dôme de Guinée. La droite de régression (trait plein et petits tirets) ajustée aux données 50-250 m est forcée en surface (données 0-20 m) : la pente de la droite de régression montre le rapport apparent de la production de N_20 à la production de nitrate. Noter les données 20-50 m qui s'écartent de la droite de régression (d'après OUDOT et al., 1990)

III. DIFFUSION VERTICALE DE N₂O ET ÉVALUATION DE LA SOURCE OCÉANIQUE DE N₂O POUR L'ATMOSPHÈRE

La saturation en N₂O de la couche homogène doit être normalement entretenue par une diffusion verticale turbulente depuis les couches inférieures et le flux d'évasion de N₂O dans l'atmosphère doit être équilibré par la production de N₂O dans les couches sousjacentes.

Par analogie avec la notion de taux d'utilisation d'oxygène introduit par JENKINS (1982), basé sur « $l' \hat{a}ge$ » d'une masse d'eau estimée par la datation au moyen du couple ³H-³He, nous avons pu déterminer un taux de production apparente de N₂O grâce aux mesures isotopiques réalisées pendant la campagne PIRAL. La figure 48 montre l'augmentation de la production apparente de N₂O au sein d'un échantillon avec « l'âge » de cet échantillon. Le taux de production de N₂O est égal à 11,3 +/- 0,8 ml m⁻² an⁻¹.



Figure 48

Variation de la production apparente de N₂0 (Δ N₂0) par rapport à « l'âge » de la masse d'eau déterminé par la méthode ³He-³H (ANDRIÉ et OUDOT, en préparation) pour une station dans la zone de convergence nord-équatoriale. La pente de la droite de régression ajustée aux données indique le taux de production apparente de N₂0 (d'après OUDOT et al., 1990)

Ce taux de production de N₂O, que l'on peut appeler « *flux de production* » doit être comparé avec le « *flux d'évasion* » décrit précédemment et évalué à 18,4 +/- 22,5 ml m⁻² an⁻¹. Quand on connaît l'incertitude attachée au calcul du « flux d'évasion », on peut être relativement satisfait de la concordance de ces deux résultats. Cependant, plusieurs raisons peuvent expliquer la sous-estimation du « flux de production » par rapport au « flux d'évasion ». Le « flux de production » se réfère à une colonne d'eau limitée (nos mesures n'avaient lieu que jusqu'à 500 m de profondeur). Ce flux est une estimation intégrée, à long terme, tandis que le « flux d'évasion » est très sensible aux changements à court terme et dépend des sursaturations absolues de N₂O et de la vitesse d'échange gazeux. Rapporté à l'échelle du globe, le « flux de production » (0,18 Tmol an⁻¹) est plus proche de l'estimation de WEISS (communication personnelle) égale à 0,1 Tmol an⁻¹ que le « flux d'évasion » (0,3 Tmol an⁻¹).

128 LA DISTRIBUTION DES GAZ DISSOUS DANS L'OCÉAN

Le « flux de production » de N₂O diffuse à travers la thermocline pour alimenter la couche homogène. Connaissant le gradient de N₂O dans la thermocline, il est donc possible d'évaluer le coefficient de diffusion turbulente au sommet de la thermocline. La valeur ainsi trouvée (0,20 cm² s⁻¹) dans la zone de convergence nord-équatoriale (5° N, 20° W) est tout à fait compatible avec ce que l'on connaît de la diffusion turbulente au sommet de la thermocline dans les zones tropicales, estimée à partir des distributions des traceurs transitoires ou conservatifs (OUDOT *et al.*, 1990).

La bonne cohérence de tous ces résultats suggère que la saturation en N_2O des eaux de surface est bien reliée à la diffusion turbulente à la base de la couche homogène comme l'ont mentionné CLINE *et al.* (1987).

CHAPITRE VI

DÉTERMINATIONS DES GAZ DISSOUS

I. DOSAGE CHIMIQUE DE L'OXYGÈNE

La méthode de référence pour le dosage de l'oxygène dissous reste encore aujourd'hui la méthode de Winkler. Selon cette méthode, l'oxygène dissous oxyde quantitativement le manganèse divalent en solution alcaline. Ultérieurement, quand cette solution est acidifiée, le manganèse oxydé retourne à l'état divalent en présence d'ion iodure et l'iode est libéré en quantité équivalente à l'oxygène dissous présent initialement dans l'échantillon d'eau de mer. L'iode est ensuite dosé avec une solution de thiosulfate de titre connu.

Des améliorations ont été apportées à la méthode originelle pour faciliter son emploi en routine et accroître sa précision. Elles se situent à deux niveaux :

- la limitation des pertes d'iode (par volatisation) au cours des différentes phases successives de l'analyse de l'échantillon. CARPENTER (1965) et CARRIT and CARPENTER (1966) ont modifié la concentration des réactifs pour transformer l'iode moléculaire sous forme de complexe triodure moins volatil. De plus, ils ont suggéré de faire le dosage de l'iode dans le flacon même de prélèvement et d'éviter tout transfert de l'échantillon, source de volatisation d'iode lors de l'aspiration.
- l'appréciation de la fin de réaction de réduction de l'iode par le thiosulfate. L'introduction des modes de titrations ampérométriques, potentiométriques ou photométriques (voir les références bibliographiques au paragraphe A, chapitre I) pour remplacer le traditionnel changement de couleur de l'empois d'amidon a apporté le confort (automatisation) et la précision (suppression du facteur personnel propre à chaque individu et meilleure répétabilité des mesures). Il faut noter que les appareils automatiques ont le plus souvent recours à des systèmes sophistiqués (pilotés par micro-ordinateur) et à l'état de prototypes.

Toutes les mesures d'oxygène dont les résultats sont présentés plus haut sont faites avec un appareil très simple du commerce et non modifié (Combi-titreur 3 D METROHM), suivant le protocole décrit dans une note publiée dans la revue Limnology and Oceanography (OUDOT et al., 1988).

La précision des mesures (coefficient de variation) selon notre protocole est 0,1 %. Cette précision est, comme nous l'avons vu, suffisante pour mettre en évidence les petites variations de concentrations de O₂ in situ, consécutives à la production photosynthétique dans les zones tropicales pourtant réputées oligotrophes. Pour ce faire, nous avons privilégié la répétabilité des mesures (« precision » en anglais) plutôt que l'exactitude (« accuracy » en anglais) et nous avons eu recours au transfert de la solution d'iode au moyen d'une pipette à zéro automatique dont le volume est connu avec une grande précision (+/- 0,01 %). La technique du transfert au moyen d'une pipette à zéro automatique, même si elle introduit un biais (supposé identique avec des échantillons de concentrations voisines en O₂) par volatilisation d'iode, nous paraît plus reproductible que la technique sans transfert défendue par AMINOT (1988), et qui nécessite la détermination du volume de chaque flacon échantillon par double pesée (voir notre réponse au commentaire d'AMINOT, parue dans Limnology and Oceanography, OUDOT, 1989c).

Dans le domaine des mesures en continu, malgré toutes les actions tentées pour remédier aux défauts des sondes polarographiques (dérive - faible précision), celles-ci restent tributaires de dosages chimiques simultanés (méthode de Winkler) sur des échantillons discrets, prélevés parallèlement aux indications en continu de la sonde. La principale information apportée par une sonde à oxygène reste donc la distribution verticale entre deux niveaux analysés avec précision par la méthode chimique.

II. CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

L'oxygène dissous peut aussi être dosé avec précision, simultanément aux autres gaz dissous (N_2 -Ar-CO₂ total) par chromatographie en phase gazeuse.

Cette technique de dosage des gaz dissous dans l'eau, relativement ancienne (SWINNERTON *et al.*, 1962) a pu être utilisée en routine à bord des navires océanographiques grâce à l'introduction par WEISS and CRAIG (1973) du procédé de dégazage en ligne de l'échantillon d'eau de mer. La technique du dégazage en ligne consiste à dégazer l'échantillon liquide par le courant de gaz vecteur du circuit d'analyse chromatographique. Elle n'est possible qu'avec des petits volumes d'échantillons liquides (quelques millilitres). Nous nous sommes inspirés de ces travaux pour la réalisation de notre montage analytique décrit dans une note technique publiée en 1978 dans la revue des *Cahiers ORSTOM, sér. Océanographie* (OUDOT et WAUTHY, 1978).

Le premier montage utilisait un catharomètre (détecteur à conductibilité thermique) pour la détermination de O2, N2 et CO2 total. La précision relative (+/- σ) estimée était de +/- 0,5 % pour O₂, +/- 0,4 % pour N₂ et +/- 0,2 % pour CO₂ total. Le carbone minéral total (ΣCO_2) est obtenu grâce à l'acidification de l'échantillon d'eau de mer qui déplace les équilibres des carbonates et transforme tous les ions carbonate et bicarbonate en CO₂ gazeux. L'argon qui a des priorités physiques voisines de celles de l'oxygène, n'est pas séparé de ce dernier dans les conditions habituelles d'utilisation des colonnes chromatographiques (la séparation de O2 et Ar nécessite de travailler soit à basse température soit avec des longues colonnes de séparation, ce qui accroît considérablement la durée de l'analyse). Dans un premier temps, pour avoir accès à la détermination chromatographique de O₂ nous avons choisi de faire une correction de la contribution de Ar au pic chromatographique de O_2 . Cette correction était basée sur le rapport constant en première approximation, à une température et à une salinité données, qui lie Ar à N₂ (OUDOT et WAUTHY, 1978). Ensuite, comme O₂ est déterminé par ailleurs et avec plus de précision (méthode de Winkler), pour avoir accès à la détermination de Ar dont la concentration peut présenter des écarts à la saturation différents de ceux de l'azote, nous avons opté pour la détermination de Ar à la place de O₂. Pour ce faire, nous avons débarrassé l'échantillon d'eau de mer de l'oxygène dissous qu'il renferme, par addition d'une solution de sulfite de sodium qui réduit quantitativement O_2 (OUDOT, 1982).

Pour atteindre une meilleure précision dans la détermination de Ar, nous avons ensuite introduit dans notre montage analytique un **détecteur ultrasonique**, 50 fois plus sensible que le catharomètre (OUDOT et MONTEL, 1987). La précision des mesures de Ar est estimée à +/-1,0% (σ).

C'est grâce à ce même détecteur ultrasonique, universel (c'est-àdire sensible à tous les constituants gazeux), que nous avons pu procéder aux déterminations de N_2O dissous dans l'eau de mer. Mais dans le cas des gaz-traces, les concentrations sont trop faibles pour utiliser le dégazage en ligne et l'on doit avoir recours à une phase d'extraction des gaz dissous dans un grand volume d'eau (environ 500 ml), séparée de l'analyse chromatographique proprement dite. L'appareillage utilisé, inspiré du travail de YOSHINARI (1976) est décrit dans l'article qui présente les résultats de N₂O dans l'Atlantique tropical (OUDOT *et al.*, 1990). La phase d'extraction de N₂O d'un échantillon de 550 ml d'eau de mer dure 15 mn et l'analyse chromatographique de N₂O retenu sur le piège environ 6 mn. L'incertitude des mesures testées sur quatre échantillons d'eau de mer identiques est d'environ 4 %.

III. ANALYSE INFRAROUGE DE CO2

La mesure de la pression partielle de CO2 dans l'eau de mer est réalisée en équilibrant un courant d'air avec l'échantillon d'eau de mer suivant une technique dérivée de celle de TAKAHASHI et al. (1976) (voir le détail de l'opération dans OUDOT et ANDRIÉ, 1986; ANDRIÉ et al., 1986; OUDOT et al., 1987). Dans le flacon de prélèvement (volume d'environ 500 ml), thermostaté (25 °C), un courant d'air circule, entraîné par une pompe, en circuit fermé tout en balayant une boucle d'échantillonnage. Le volume d'air au contact de l'eau de mer est d'environ 50 ml. Compte tenu de la disproportion des quantités de CO₂ présentes dans l'air et dans l'eau de mer (un rapport de 1 à 1 300 environ) le transfert de CO2 entre l'air et l'eau de mer ne change pratiquement pas l'équilibre initial des carbonates dans l'échantillon d'eau de mer. Il suffit de mesurer la teneur en CO₂ de l'air équilibré dont la pression partielle en CO₂, à l'équilibre, est égale à la pression partielle de CO₂ dans l'eau de mer. La variation relative de PCO₂ dans l'eau après le transfert de CO_2 , au cours de l'équilibrage des pressions partielles, est très faible (de l'ordre de 0,1 % pour un écart initial des pressions partielles de CO_2 entre l'air et l'eau de mer de 10 %).

L'air contenu dans la boucle d'échantillonnage est injecté au moyen d'une vanne dans le courant d'air pénétrant dans la branche ANALYSE d'un analyseur infrarouge non dispersif. Le signal enregistré est comparé à ceux produits par une série de mélanges étalons injectés dans les mêmes conditions. De la concentration en CO_2 de l'air équilibré corrigée de la vapeur d'eau, on déduit la pression partielle de CO_2 à 25 °C, qu'on ramène ensuite à la température *in situ* de l'échantillon au moyen d'une relation empirique déterminée expérimentalement au laboratoire :

$$\ln \text{PCO}_{2(\text{situ})} = \ln \text{PCO}_{2(\text{mes})} + (T_{\text{situ}} - T_{\text{mes}}) \\ x (4,17 \text{ x } 10^{-2} - 3,78 \text{ x } 10^{-6} \text{PCO}_{2(\text{mes})})$$
(86)

Pour les mesures réalisées à bord du navire, la précision des mesures de PCO₂ dans l'eau de mer est estimée à +/- 3,0 μ atm (coefficient de variation = +/- 0,8 % en moyenne). La précision est meilleure pour la pression partielle de CO₂ dans l'air (+/- 0,6 μ atm) (OUDOT et ANDRIÉ, 1986; ANDRIÉ *et al.*, 1986).

IV. MESURE ÉLECTROCHIMIQUE DU PH

Pour mémoire, nous rappelons que dans notre étude le pH était mesuré, parallèlement à ΣCO_2 , pour la déterminations des carbonates.

Nous avons réalisé la mesure du pH avec un pHmètre ORION équipé d'une électrode à pH combinée type ROSS. L'électrode était étalonnée sur l'échelle NBS au moyen des tampons classiques (pH = 6,9; pH = 9,2) plus faciles à fabriquer que les tampons Tris dans l'eau de mer artificielle. La dérive de l'électrode, pendant la durée des mesures des échantillons d'une station était appréciée cependant sur un tampon Tris dans l'eau de mer naturelle.

Les mesures de pH effectuées à la température du bain thermostatique (25,0 °C) étaient ramenées aux conditions *in situ* de température et pression à l'aide des relations polynomiales proposées par MILLERO (1979) sur l'échelle NBS. Les autres relations de MILLERO (1979) étaient utilisées pour calculer les constantes d'équilibre de l'acide carbonique et de l'acide borique nécessaires pour la détermination de l'alcalinité.

CONCLUSIONS

Le but de cette synthèse est de montrer l'apport de l'étude des gaz dissous pour une meilleure connaissance des processus intervenant dans la couche de surface océanique, domaine clé des interactions océan-atmosphère, dont la paramétrisation est essentielle pour prévoir l'effet sur notre environnement d'un ensemble de perturbations humaines, dont celle du CO2 est le plus d'actualité. Les divers gaz dissous, dont certains sont conservatifs (N2 - Ar), d'autres sujets aux altérations biogéochimiques (O2 - CO2 - gaz-traces), fournissent des renseignements sur les processus océaniques tant physiques (advection horizontale ou verticale - diffusion turbulente - échanges gazeux à l'interface air/mer) que biologiques (photosynthèse - respiration activité bactérienne). L'étude du gaz carbonique, et des gaz-traces tels que le protoxyde d'azote, répond à une autre nécessité : préciser, par une évaluation quantitative autant que faire se peut, le rôle de l'océan dans le cycle global des éléments réglant notre environnement climatique et qui est modifié par les activités anthropiques.

L'intérêt de l'étude des distributions d'azote et d'argon réside plus dans la mise en évidence des écarts à la saturation de ces gaz conservatifs que dans la distribution de leurs concentrations elles-mêmes. Ces dernières, en première approximation très proches de la solubilité, ont une répartition qui suit de près le champ thermique vertical (divergence - convergence - variations saisonnières). Les anomalies de saturations dont l'amplitude est différente suivant leur origine, pour les gaz légers (exemple : N₂) et les gaz lourds (exemple : Ar), ont permis de montrer l'importance des mélanges turbulents aux frontières (supérieure et latérale) du Sous-Courant Équatorial. Le Sous-Courant Équatorial, caractérisé par un maximum de salinité, dérivé de celui de l'Eau Subtropicale de l'Atlantique sud, ne présente pas des anomalies de saturation de N2 et Ar élevées comme celles affichées par cette même masse d'eau-type observée au sud de l'équateur. Cette différence pose un problème au niveau de l'alimentation du Sous-Courant Équatorial. Les écarts à la saturation généralement plus élevés pour Ar que pour N2 privilégient les effets thermiques sur l'injection de bulles d'air comme cause des anomalies de saturation des gaz permanents relevées en zone équatoriale.

136 LA DISTRIBUTION DES GAZ DISSOUS DANS L'OCÉAN

Les mesures des gaz conservatifs comme N_2 et Ar nous sont très utiles pour faire la part des processus physiques et biologiques dans la distribution de l'oxygène dissous, en particulier au niveau du maximum subsuperficiel de O_2 (MSSO) observé, en été, à la limite supérieure de la thermocline, en zone tropicale. L'analyse de la situation dans la région du dôme thermique de Guinée nous a permis d'établir que le MSSO était dû, en grande partie (75 %), au réchauffement thermique saisonnier de la couche de surface et au piégeage dans la couche supérieure bien stratifiée de la thermocline des fortes concentrations de O_2 , reliquat du refroidissement hivernal.

La paramétrisation des processus physiques et biologiques qui interviennent pour fixer la concentration de l'oxygène dissous et rendre compte de son évolution à court terme (de quelques jours à quelques mois), dans la couche de surface de l'océan tropical, nous fournit un moyen d'accéder à une estimation *in situ* de l'un d'eux. C'est ainsi que la connaissance de la production primaire évaluée selon la méthode au ¹⁴C nous permet d'estimer la vitesse d'échange gazeux à l'interface air/mer (2,4 m j⁻¹ en moyenne, entre août et avril en zone équatoriale du golfe de Guinée) et le coefficient de diffusion turbulente au sommet de la thermocline (0,04 cm² s⁻¹ dans la même région) (OUDOT, 1984) ; inversement la connaissance des processus physiques aux frontières de la couche homogène (échanges gazeux à l'interface air/mer et diffusion turbulente au sommet de la thermocline) nous conduit à estimer une production primaire nette de O₂ dans la couche homogène du dôme de Guinée (10,3 mmol m⁻² j⁻¹).

En profondeur, la consommation de O_2 (respiration des organismes vivants et oxydation des déchets organiques sédimentant) conduit à réduire la concentration de ce gaz dans les masses d'eau, d'une quantité d'autant plus grande que la productivité des couches de surface sus-jacentes est élevée. C'est pourquoi les courants subsuperficiels véhiculant vers l'ouest des masses d'eau issues de la bordure orientale de l'océan tropical plus productive sont-ils toujours repérés par des concentrations minimales en oxygène, en comparaison des courants portant à l'est. L'impact de l'advection horizontale sur la distribution verticale de l'oxygène dissous est mis à profit pour préciser la circulation intermédiaire et profonde des masses d'eau, car comme l'a fait remarquer WYRTKI (1962), si les processus biochimiques sont responsables de l'existence des minima d'oxygène, c'est bien la circulation qui est responsable de leur position. Les résultats de mesures de CO_2 du programme PIRAL apportent des précisions sur les zones « source » et « puits » de CO_2 de l'océan tropical vis-à-vis du CO_2 atmosphérique.

La ceinture équatoriale Atlantique (entre 5° N et 5° S) est, en toutes saisons, une source nette de CO₂ pour l'atmosphère, le flux étant plus élevé au sud qu'au nord de l'équateur et à l'ouest qu'à l'est. Suivant la méthode retenue pour le calcul, le flux net moyen annuel (sur la période 1982-1984) varie de 0,4 à 1,85 mol m⁻² an⁻¹. Le processus qui entretient l'évasion de CO₂, de l'océan vers l'atmosphère, n'est pas comme on le croyait jusqu'à présent l'advection verticale (upwelling) d'eau subsuperficielle sursaturée en CO2 le long de l'équateur, mais plutôt le réchauffement de l'eau remontée dans la partie orientale et s'écoulant vers l'ouest, entraînée par le Courant Équatorial Sud. La seule zone océanique tropicale qui puisse être considérée comme un puits pour le CO₂ atmosphérique est la zone au nord de 10° N, en hiver boréal, quand le refroidissement hivernal abaisse la pression partielle de CO₂ océanique. Le gradient méridien de la concentration de CO₂ atmosphérique en zone équatoriale, associé à la Zone Inter-Tropicale de Convergence (ZITC) des alizés a pu être précisé, ainsi que le maximum attribué à la source océanique équatoriale.

Dans l'Atlantique, l'anomalie des conditions climatiques qui ont régné en 1983-1984, faisant suite au phénomène ENSO de 1982-1983 dans le Pacifique, a eu une répercussion sur la distribution du CO_2 océanique (fortes valeurs de PCO₂ en 1984) et du CO₂ atmosphérique (accroissement annuel observé entre 1982 et 1984 plus faible que la tendance séculaire, suivi d'une reprise très nette de l'accroissement par la suite).

L'influence du processus photosynthétique (assimilation de carbone par les organismes producteurs primaires), longtemps considérée comme mineure dans le contrôle de la variabilité du CO_2 océanique à l'échelle humaine, a pu être démontrée à court terme (quelques jours) aussi bien sous la forme de la variation de la pression partielle de CO_2 que sous la forme de la variation du carbone minéral total. Dans la région du dôme de Guinée, les diminutions de PCO_2 ramenées à température constante et de ΣCO_2 dans la couche homogène sont reliées à l'augmentation photosynthétique de O_2 .

Notre étude de la distribution du protoxyde d'azote (N_2O) confirme le rôle source de l'océan vis-à-vis de l'atmosphère pour ce

gaz-trace. Nous avons pu démontrer que la sursaturation en N₂O de la couche homogène de surface est entretenue par le flux de production de N₂O dans les couches thermoclinales et subthermoclinales, production qui est liée à la régénération du nitrate par le processus de nitrification. La connaissance du flux de N₂O diffusant des couches profondes vers la surface conduit en outre à estimer un coefficient de diffusion turbulente moyen à travers la thermocline égal à 0,20 cm² s⁻¹, soit une valeur typique des zones tropicales si l'on se réfère aux résultats des distributions des traceurs radioactifs ou des isotopes stables (OUDOT *et al.*, 1990).

À l'avenir les études des distributions de gaz dissous seront poursuivies à travers la réalisation du programme international WOCE auquel nous sommes appelés à participer à partir de 1992 dans l'Atlantique équatorial. Sur un intervalle de temps de dix années (l'expérience FOCAL a eu lieu en 1982-1984), il deviendra possible de tester l'augmentation de CO₂ océanique dans la zone équatoriale. L'extension des observations vers l'ouest permettra de contrôler jusqu'où se vérifie le gradient zonal de PCO₂ le long de l'équateur, révélé par les campagnes FOCAL. Les mesures de N2O pourront être reprises sur une plus grande échelle spatiale et la source océanique de ce gaz-trace, constituant critique de l'atmosphère, sera précisée dans toute la ceinture équatoriale Atlantique. Dans les couches intermédiaires et profondes, la distribution de l'oxygène sera mise à profit pour étudier le cheminement des masses d'eau (Eau Antarctique Intermédiaire - Eau Profonde Nord Atlantique) en zone équatoriale. L'état de saturation en gaz conservatifs (Ar - N₂) des masses d'eau nous renseignera sur les conditions de mélange qu' ont pu subir ces masses d'eau depuis leur zone de formation.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AMINOT A. (1988) Precision and accuracy of dissolved oxygen measurements. A comment on the paper by OUDOT et al. 1988 : Precise shipboard determination of dissolved oxygen (Winkler procedure) for productivity studies with a commercial system. Limnol. Oceanogr., 33 : 1646-1648.
- ANDRIÉ C. (1987) Utilisation des traceurs hélium-3 et tritium en océanographie. *Thèse Doc. État*, Univ. Paris VI, 340 p.
- ANDRIÉ C., OUDOT C., GENTHON C. and MERLIVAT L. (1986) CO₂ fluxes in the Tropical Atlantic during FOCAL cruises. J. Geophys. Res., 91(C10) : 11741-11755.
- ANDRIÉ C., JEAN-BAPTISTE P. and MERLIVAT L. (1988) Tritium and helium-3 in the northern Atlantic ocean during the 1983 TOPOGULF cruise. J. Geophys. Res., 93 (C10) : 12511-12524.
- ATWOOD D.K., KINARD W.F., BARCELONA M.J. and JOHNSON E.C. (1977) - Comparison of polarographic electrode and Winkler titration determinations of dissolved oxygen in oceanographic samples. *Deep Sea Res.*, 24 : 311-313.
- BENDER M. and GRANDE K.D. (1987) Production, repiration, and the isotope geochemistry of O₂ in the upper water column. *Global Biogeochem. Cycles*, 1 : 49-59.
- BENSON B.B. and PARKER P.D.M. (1961) Nitrogen/argon and nitrogen isotopic ratios in aerobic seawater. *Deep Sea Res.*, 7:237-253.
- BENSON B.B. and KRAUSE D. Jr (1976) Empirical laws for dilute aqueous solutions of nonpolar gases. J. Chem. Phys., 64: 689-709.
- BENSON B.B. and KRAUSE D. Jr (1984) The concentration and isotopic fractionation of oxygen dissolved on freshwater and seawater in equilibrium with the atmosphere. *Limnol. Oceanogr.*, 29 : 620-632.
- BIERI R. (1971) Dissolved noble gases in marine waters. Earth Planet. Sci. Lett., 10: 329-333.

- BIERI R. (1974) Dissolved conservative gases in seawater. In : The Sea, vol. V (E.D. Goldberg, ed.), Wiley-Intersc. Publ., N.Y., vol. V : 199-218.
- BIERI R.M. and KOIDE M. (1972) Dissolved noble gas in the East Equatorial and South-east Pacific. J. Geophys. Res., 77 : 1667-1676.
- BIERI R.M., KOIDE M. and GOLDBERG E.D. (1966) The noble gas contents of Pacific seawaters. J. Geophys. Res., 71: 5243-5265.
- BIERI R.M., KOIDE M. and GOLDBERG E.D. (1968) Noble gas contents of marine waters. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 4 : 329-340.
- BLAKE D.R. and ROWLAND F.S. (1988) Continuing worldwide increase in tropospheric methane, 1978 to 1987. *Science*, 239 : 1129-1131.
- BRADSHAW A.L. and BREWER P.G. (1988a) High precision measurements of alkalinity and total carbon dioxide in seawater by potentiometric titration. 1 - Presence of unknown protolyte(s) ? *Mar. Chem.*, 23 : 69-86.
- BRADSHAW A.L. and BREWER P.G. (1988b) High precision measurements of alkalinity and total carbon dioxide in seawater by potentiometric titration. 2 - Measurements on standard solutions. *Mar. Chem.*, 24 : 155-162.
- BRADSHAW A.L., BREWER P.G., SHAFER D.K. and WILLIAMS R.T. (1981) Measurements of total carbon dioxide and alkalinity by potentiometric titration in GEOSECS program. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 55 : 99-115.
- BROECKER H.C, PETERMAN J. and SIEMS W. (1978) The influence of wind on CO₂ exchange in a wind-wave tunnel, including the effects of monolayers. J. Mar. Res., 36 : 595-610.
- BROECKER H.C. and SIEMS W. (1984) The role of bubbles for gas transfer from water to air at higher windspeeds. Experiments in the wind-wave facility in Hamburg. *In : Gas Transfer at Water Surfaces* (W. Brutsaert and G.H. Jirka, eds.), D. Reidel, Dordrecht, Holland, 229-236.
- BROECKER W.S. (1965) An application of natural radon to problems in ocean circulation. In : Symposium on Diffusion in Ocean and

Fresh Waters, Lamont-Doherty Geological Observatory, Palisades, N.Y.: 116-145.

- BROECKER W.S. (1974a) Atmospheric and volcanic gases. In : Chemical Oceanography (K.S. Deffeyes, ed.), Harcourt Brace Jovanovich Inc., USA : 115-142.
- BROECKER W.S. (1974b) -"NO", a conservative water mass tracer. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 23 : 100-107.
- BROECKER W.S. and PENG T.H. (1974) Gas exchange rates between air and sea. *Tellus*, 26 : 21-35.
- BROECKER W.S. and OSTLUND H.G. (1979) Property distributions along the $\sigma_{\theta} = 26.8$ isopycnal in the Atlantic ocean. J. Geophys. Res., 84 : 1145-1154.
- BROECKER W.S. and PENG T.H. (1982) Tracers in the sea. Lamont-Doherty Geological Observatory, Columbia University, Eldigio Press, Palisades, N.Y., 690 p.
- BROECKER W.S. and PENG T.H. (1984) Gas exchange measurements in natural systems. *In : Gas transfer at Water Surfaces* (W. Brutsaert and G.M. Jirka, eds.), D. Reidel, Dordrecht, Holland : 479-493.
- BROECKER W.S., LEDWELL J.R., TAKAHASHI T., WEISS R., MERLIVAT L., MEMERY L., PENG T.H., JÄHNE B. and MUNNICH K.O. (1986) -Isotopic versus micrometeorologic ocean CO₂ fluxes : a serious conflict. J. Geophys. Res., 91 : 10517-10527.
- BROENKOW W.M. and CLINE J.D. (1969) Colorimetric determinations of dissolved oxygen at low concentrations. *Limnol. Oceanogr.*, 14: 450-454.
- BULLISTER J.L. and WEISS R.F. (1988) Determination of CCl_3F and CCl_2F_2 in seawater and air. *Deep Sea Res.*, 35 : 839-853.
- BUTLER J.H., ELKINS J.W., THOMPSON T.M. and EGAN K.B. (1989) -Tropospheric and dissolved N₂O of the West Pacific and East Indian oceans during the El Niño Southern Oscillation event of 1987. J. Geophys. Res., 94(D12): 14865-14877.
- BYRNE R.H. and BRELAND J.A. (1989) High precision multiwavelength pH determinations in seawater using cresol red. *Deep Sea Res.*, 36 : 803-810.

142 LA DISTRIBUTION DES GAZ DISSOUS DANS L'OCÉAN

- CAPONE D.G. (1983) Benthic nitrogen fixation. In : Nitrogen in the Marine Environment (E.J. Carpenter and D.G. Capone, eds.), Academic Press : 105-137.
- CARPENTER E.J. (1983) Nitrogen fixation by marine Oscillatoria (Trichodesmium) in the World's Oceans. In : Nitrogen in the Marine Environment (E.J. Carpenter and D.G. Capone, eds.), Academic Press : 65-103.
- CARPENTER J.H. (1965) The accuracy of the Winkler method for dissolved oxygen analysis. *Limnol. Oceanogr.*, 10: 135-140.
- CARRIT D.E. and CARPENTER J.H. (1966) Comparison and evaluation of currently employed modifications of the Winkler method for determining dissolved oxygen in sea-water; a NASCO Report. J. Mar. Res., 24 : 286-318.
- CHARLOU J.L., RONA P. and BOUGAULT H. (1987) Methane anomalies over TAG hydrothermal field on Mid Atlantic Ridge. J. Mar. Res., 45: 461-472.
- CICERONE R.J., (1987) Changes in stratospheric ozone. Science, 237:37-42.
- CLARKE W.B., BEG M.A. and CRAIG H. (1969) Excess ³He in the Atlantic. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 6 : 213-220.
- CLARKE W.B., BEG M.A. and CRAIG H. (1970) Excess helium-3 at the North Pacific GEOSECS station. J. Geophys. Res., 75 : 7676-7678.
- CLINE J.D. (1973) Denitrification and isotopic fractionation in two contrasting marine environments : the eastern tropical North Pacific ocean and the Cariaco Trench. Ph. D. Thesis, Univ. California, Los Angeles, 270 pp.
- CLINE J.D., WISEGARVER D.P. and KELLY-HANSEN K. (1987) Nitrous oxide and vertical mixing in the equatorial Pacific during the 1982-1983 El Niño. *Deep Sea Res.*, 34 : 857-873.
- CODISPOTI L.A., FRIEDERICH G.E., IVERSON R.L. and HOOD D.W. (1982) - Temporal changes in the organic carbon system of the south-eastern Bering Sea during spring 1980. *Nature*, 296 : 242-245.
- CODISPOTI L.A. and CHRISTENSEN J.P. (1985) Nitrification, denitrification and nitrous oxide cycling in the eastern tropical South Pacific ocean. *Mar. Chem.*, 34 : 857-873.
- COHEN Y. (1977) Shipboard measurement of dissolved nitrous oxide in seawater by electron capture gas chromatography. *Anal. Chem.*, 49: 1238-1240.
- COHEN Y. and GORDON L.I. (1978) Nitrous oxide in the oxygen minimum of the eastern tropical North Pacific : Evidence for its consumption during denitrification and possible mechanisms for its production. *Deep Sea Res.*, 25 : 509-524.
- COLIN C. (1989) Sur la variabilité dans le golfe de Guinée. Nouvelles considérations sur les mécanismes d'upwelling. *Thèse Doctorat*, *MNHN* Paris, 57 p.
- CONRAD R. and SEILER W. (1988) Methane and hydrogen in seawater (Atlantic Ocean). *Deep Sea Res.*, 35 : 1903-1917.
- CONWAY T.J., TANS P.P., WATERMAN L.S., THONING K.W., MASARIE K.A. and GAMMON R.H. (1988) - Atmospheric carbon dioxide measurements in the remote global troposphere, 1981-1984. *Tellus*, 40B : 81-115.
- COPIN-MONTÉGUT C. (1985) A method for the continuous determination of the partial pressure of carbon dioxide in the upper ocean. *Mar. Chem.*, 17 : 13-21.
- COPIN-MONTÉGUT C. (1989a) Influence de la production biologique en période hivernale sur la répartition du CO₂ et de l'oxygène dans les couches superficielles de l'upwelling péruvien. *Colloque* « *Tour du Monde du J. Charcot* », Paris, mars 1989.
- COPIN-MONTÉGUT G. (1989b) Les gaz en solution dans l'eau de mer. Gaz inertes et gaz réactifs autres que l'oxygène et le gaz carbonique. In : Physico-chimie de l'Eau de Mer. Oceanis, Inst. Oceanogr. Paris, vol. XV, 142 p.
- CRAIG H. and WEISS R.F. (1968) Argon concentration in the ocean : a discussion. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 5 : 175-183.
- CRAIG H. and WEISS R.F. (1971) Dissolved gas saturation anomalies and excess helium in the ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 10:289-296.

144 LA DISTRIBUTION DES GAZ DISSOUS DANS L'OCÉAN

- CRAIG H. and HAYWARD T. (1987) Oxygen supersaturation in the ocean : biological versus physical contributions. *Science*, 235 : 199-202.
- CRAIG H., WEISS R.F. and CLARKE W.B. (1967) Dissolved gases in the Equatorial and South Pacific ocean. J. Geophys. Res., 72 : 6165-6181.
- CRAIG H., CLARKE W.B. and BEG M.A. (1975) Excess ³He in deep water on the East Pacific Rise. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 26 : 125-132.
- CRUTZEN P.J. (1970) The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content. *QJR Meteorol. Soc.*, 96 : 320-325.
- CULBERSON C., PYTKOWICZ R.M., and HAWLEY J.E. (1970) Seawater alkalinity determination by the pH method. J. Mar. Res., 28 : 15-21.
- CULBERSON C.H. and HUANG S. (1987) Automated amperometric oxygen titration. *Deep Sea Res.*, 34: 875-880.
- DEACON E.L. (1977) Gas transfer to and across an air-water interface. *Tellus*, 29 : 363-374.
- DICKSON A.G. and 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 (K_W). *Mar. Chem.*, 7: 89-99.
- DONNER L. and RAMANATHAN V. (1980) Methane and nitrous oxide; their effects on the terrestrial climate. J. Atm. Sci., 37 : 119-124.
- DUGDALE R.C. and GOERING J.J. (1967) Uptake of new and regenerated forms of nitrogen in primary productivity. *Limnol. Oceanogr.*, 12: 196-206.
- EDMOND J.M. (1970) High precision determination of titration alkalinity and total carbon dioxide content of seawater by potentiometric titration. *Deep Sea Res.*, 17 : 737-750.
- ELKINS J., WOFSY S.C., KOLB C.E. and KAPLAN W.A. (1978) Aquatic sources and sinks for nitrous oxide. *Nature*, 275 : 602-606.
- EMERSON S. (1987) Seasonal oxygen cycles and biological new production in surface waters of the Subarctic Pacific Ocean. J. Geophys. Res., 92 (C6): 6535-6544.

- ERIKSON D.J., III (1989) Variations in the global air-sea transfer velocity field of CO₂. *Global Biogeochem. Cycles*, 3 : 37-41.
- ETCHETO J. and MERLIVAT L. (1988) Satellite determination of the carbon dioxide exchange coefficient at the ocean-atmosphere interface : a first step. J. Geophys. Res., 93(C12) : 15669-15678.
- ETCHETO J., BOUTIN J. and MERLIVAT L. (1991) Seasonal variation of the CO₂ exchange coefficient on the global ocean using satellite wind speed measurements. *Tellus*, 43B : 247-255.
- FEELY R.A., GAMMON R.H., TAFT B.A., PULLEN P.A., WATERMAN L.S., CONWAY T.J., GENDRON J.F. and WISEGARVER D.P. (1987) -Distribution of chemical tracers in the eastern equatorial Pacific during and after the 1982-1983 El Niño/Southern Oscillation event. J. Geophys. Res., 92(C6) : 6545-6558.
- FRANKIGNOULLE M. (1988) Field measurements of air-sea CO₂ exchange. *Limnol. Oceanogr.*, 33 : 313-322.
- FRIEDERICH G.E., SHERMAN P. and CODISPOTI L.A. (1984) A high precision automated Winkler titration system based on an HP-85 computer, a simple colorimeter, and an inexpensive electromechanical buret. *Bigelow Laboratory for Ocean Sciences Technical Report* n° 42, 24 pp.
- FUSHIMI K. (1987) Variation of carbon dioxide partial pressure in the western North Pacific surface water during the 1982-1983 El Niño event. *Tellus*, 39B : 214-227.
- GALLARDO Y., DANDONNEAU Y. et VOITURIEZ B. (1974) Variabilité, circulation et chlorophylle dans la région du dôme d'Angola en février-mars 1971. *Doc. Sci.* CRO Abidjan, 5 : 1-51.
- GAMMON R.H., SUNDQUIST E.T. and FRASER P.J. (1985) History of carbon dioxide in the atmosphere. *In : Atmospheric carbon dioxide and the global carbon cycle* (J.R. Trabalka ed.) DOE/ER-239 : 25-62.
- GARCON V., MARTINON L., ANDRIÉ C., ANDRICH P., and MINSTER J.F. (1989) Kinematics of CO₂ fluxes in the Tropical Atlantic ocean during the 1983 northern summer. J. Geophys. Res., 94 : 855-870.
- GAUDRY A., MONFRAY P., POLIAN G. and LAMBERT G. (1987) The 1982-1983 El Niño : a 6 billion ton CO₂ release. *Tellus*, 39B : 209-213.

146 LA DISTRIBUTION DES GAZ DISSOUS DANS L'OCÉAN

- GIESKES W.W., KRAY G.W. and BAARS M.A. (1979) Current ¹⁴C methods for measuring production : gross underestimates in oceanic waters. *Neth. J. Sea. Res.*, 13 : 58-78.
- GOSTAN J. (1968) Conditions hydrologiques observées pendant l'été entre la Riviera et la Corse. *Cah. Océanogr.*, 20 : 37-66.
- GOYET C. (1987) Variations saisonnières de PCO₂ dans les eaux de surface du Sud-Ouest de l'océan Indien. *Thèse Doc.*, univ. Paris VI, 144 p.
- GOYET C. and POISSON A. (1989) New determination of carbonic acid dissociation constants in seawater as a function of temperature and salinity. *Deep Sea Res.*, 36 (11): 1635-1654.
- GRASSHOFF K. (1981) The electrochemical determination of oxygen. In : Marine electrochemistry (M. Whitfield and D. Jagner, eds), John Wiley, New-York : 327-420.
- HAHN J. (1974) The North Atlantic ocean as a source of atmospheric N₂O. *Tellus*, 26 : 160-168.
- HARRISSON K.G. and WEISS R.F. (1989) Physical and biological contributions to seasonal pCO₂ variations in the Greenland and Norwegian Seas. *EOS*, *Trans. AGU*, 70 (15) : 355.
- HARTWIG E.O. and MICHAEL J.A. (1978) A sensitive photoelectric Winkler titrator for respiration measurements. *Environ. Sci. Technol.*, 12:712-715.
- HATTORI A. (1983) Denitrification and dissimilatory nitrate reduction. In : Nitrogen in the Marine Environment (E.J. Carpenter and D.G. Capone, eds.), Academic Press : 191-232.
- HERBLAND A., LE BORGNE R. and B. VOITURIEZ (1973) Production primaire, secondaire et régénération des sels nutritifs dans l'upwelling de Mauritanie. *Doc. Scient*. CRO Abidjan, 4 : 1-75.
- HISARD P., HENIN C., HOUGHTON R., PITON B. and RUAL P. (1986) -Oceanographic conditions in the tropical Atlantic ocean during 1983 and 1984. *Nature*, 322 : 243-245.
- JÄHNE B. (1980) Zur Parameterisierung des Gas austauches mit hilfe von Laborexperimenten. Doct. Dissertation, univ. Heidelberg, 124 pp.

- JÄHNE B., MUNNICH K.O. and SIEGENTHALER U. (1979) Measurements of gas exchange and momentum transfer in a circular wind-water tunnel. *Tellus*, 31: 321-329.
- JENKINS W.J. (1977) Tritium-helium dating in the Sargasso Sea : A measurement of oxygen utilization rates. *Science*, 196 : 291-292.
- JENKINS W.J. (1980) Tritium and ³He in the Sargasso Sea . J. Mar. Res., 38 (3) : 533-569.
- JENKINS W.J. (1981) ³H and ³He in the beta-triangle : observations of gyre ventilation and oxygen utilization rates. *J. Phys. Oceanogr.*, 17 : 763-783.
- JENKINS W.J. (1982) Oxygen utilization rates in north Atlantic subtropical gyre and primary production in oligotrophic systems. *Nature*, 300 : 246-248.
- JENKINS W.J. and CLARKE W.B. (1976) The distribution of ³He in the western Atlantic ocean. *Deep Sea Res.*, 23 : 481-494.
- JENKINS W.J. and GOLDMAN J.C. (1985) Seasonal oxygen cycling and primary production in the Sargasso Sea. J. Mar. Res., 43: 465-491.
- JOHNSON K.M., BURNEY C.M. and SIEBURTH J.Mc.N. (1981) Enigmatic marine ecosystem metabolism measured by direct diel ΣCO_2 and O_2 flux in conjunction with DOC release and uptake. *Mar. Biol.*, 65 : 49-60.
- JOHNSON K.M., DAVIS P.G. and SIEBURTH J.Mc.N. (1983) Diel variation of TCO₂ in the upper layer of oceanic waters reflects microbial composition variation and possibly methane cycling. *Mar. Biol.*, 77 : 1-10.
- JOHNSON K.M., SIEBURTH J.Mc.N., WILLIAMS P.J. Le B. and BRANDSTROM L. (1987) - Coulometric total carbon dioxide analysis for marine studies : automation and calibration. *Mar. Chem.*, 21 : 117-133.
- JOHNSON K.S., PYTKOWICZ R.M. and WONG C.S. (1979) Biological production and the exchange of oxygen and carbon dioxide across the sea surface in Stuart Channel, British Columbia. *Limnol. Oceanogr.*, 24 : 474-482.

148 LA DISTRIBUTION DES GAZ DISSOUS DANS L'OCÉAN

- JONES E.P. and SMITH S.D. (1977) A first measurement of sea-air CO₂ flux by eddy correlation. J. Geophys. Res., 82 : 5990-5992.
- JONES E.P., DYRSSEN D. and COOTE A.R (1984) Nutrients regeneration in deep Baffin Bay with consequences for measurements of the conservative tracer NO and fossil fuel CO₂ in the oceans. *Can. J. Fish. Aquatic Sci.*, 41 : 30-35.
- KEELING C.D. (1968) Carbon dioxide in surface ocean waters. 4. Global distribution. J. Geophys. Res., 73: 4543-4553.
- KEELING C.D. (1983) The Global Carbon Cycle : What we know and could know from Atmospheric, Biospheric and Oceanic Observations. In : Proceedings of Carbon Dioxide Research Conference : Carbon Dioxide, Science and Consensus, U.S. Dept. Energy Rep. CONF-820970, Part II : 1-62.
- KEELING C.D. and WATERMAN L.S. (1968) Carbon dioxide in surface ocean waters. 3. Measurements on Lusiad Expedition 1962-1963. J. Geophys. Res., 73: 4529-4542.
- KESTER D.R. (1975) Dissolved gases other than CO₂. In *Chemical Oceanography*, vol. I (J.P. Riley and G. Skirrow eds.). Academic Press, London : 498-556.
- KHALIL M.A.K. and RASMUSSEN R.A. (1988) Trace gases over the western Atlantic ocean : fluxes from the eastern United States and distributions in and above the planetary boundary layer. *Global Biogeochem. Cycles*, 2 : 63-71.
- KHALIL M.A.K. and RASMUSSEN R.A. (1990) Global increase of atmospheric molecular hydrogen. *Nature*, 347 : 743-745.
- KOMHYR W.D., GAMMON R.H., HARRIS T.B., WATERMANN L.S., CONWAY T.J., TAYLOR W.R. and THONING K.W. (1985) - Global atmospheric CO₂ distribution and variations from 1968-1982 NOAA/GMCC CO₂ flask sample data. J. Geophys. Res., 90 : 5567-5596.
- KOMHYR W.D., HARRIS T.B., WATERMAN L.S., CHIN J.F.S. and THONING K.W. (1989) - Atmospheric carbon dioxide at Mauna Loa Observatory. 1. NOAA Global Monitoring for Climatic Change Measurements with a Nondispersive infrared analyzer, 1974-1985. J. Geophys. Res., 94 : 8533-8547.

- LANGDON C. (1984) Dissolved oxygen monitoring system using a pulsed electrode : design, performance, and evaluation. *Deep Sea Res.*, 31 : 1357-1367.
- LEMON E. and LEMON D. (1981) Nitrous oxide in freshwaters of the Great Lakes Basin. *Limnol. Oceanogr.*, 26: 867-879.
- LINNENBOM V.J. and SWINNERTON J.W. (1971) Distribution of low molecular weight hydrocarbons and excess molecular nitrogen in the Cariaco Trench. *Symp. Invest. Resour. Carrib. Sea. Adjacent Reg. Pap.*, 1968 : FAO Fish. Rep. n° 71.1.
- LINNENBOM V.J., SWINNERTON J.W. and CHEEK C.H. (1966) -Statistical evaluation of gas chromatography for the determination of dissolved gases in seawater. *Naval Research. Laboratory Rep.* 6344, Washington DC, 16 p.
- LISS P.S. (1983) Gas transfer : experiments and geochemical implications. *In : Air-Sea Exchange of Gases and Particles* (P.S. Liss and W.G.N. Slinn, eds.), NATO ASI series : 241-298.
- LISS P.S. and MERLIVAT L. (1986) Air-sea gas exchange rates : introduction and syntheses. *In : The Role of Air-Sea exchange in geochemical cycling* (P. Buat-Menard, ed.), NATO ASI Series : 113-127.
- MERLE J. (1978) Atlas hydrologique saisonnier de l'océan Atlantique intertropical. *Trav. Doc. ORSTOM*, n° 82, 184 p.
- MERLIVAT L. and MEMERY L. (1983) Gas exchange across an airwater interface : Experimental results and modelling of bubble contribution to transfer. J. Geophys. Res., 88 : 707-724.
- MERLIVAT L., PINEAU F. and JAVOY M. (1987) Hydrothermal vents waters at 13° N on the East Pacific Rise : isotopic composition and gas concentration. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 84 : 100-108.
- MILLERO F.J. (1979) The thermodynamics of the carbonate system in sea-water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43: 1651-1661.
- MINAS H.J. (1970) La distribution de l'oxygène en relation avec la production primaire en Méditérannée nord-occidentale. *Mar. Biol.*, 7 : 181-204.
- MINAS H.J., MINAS M., COSTE B., GOSTAN J., NIVAL P. et BONIN M.C. (1988) - Production de base et de recyclage ; une revue de la problématique en Méditerranée nord-occidentale. Oceanol. Acta, n° sp. : 155-162.

150 LA DISTRIBUTION DES GAZ DISSOUS DANS L'OCÉAN

- MINSTER J.F. and BOULAHDID M. (1987) Redfield ratios along isopycnal surfaces. A complementary study. *Deep Sea Res.*, 34 : 1981-2003.
- MOREL A. (1965) Mise au point d'une méthode spectrophotométrique pour le dosage de l'oxygène dissous dans les eaux de mer. Bull. Inst. Oceanogr. Monaco, 64, n° 1332, 31 p.
- MUSGRAVE D.L., CHOU J. and JENKINS W.J. (1988) Application of a model of upper-ocean physics for studying seasonal cycles of oxygen. J. Geophys. Res., 93 (C12): 15679-15700.
- OUDOT C. (1982) La distribution de l'azote moléculaire N₂ dans l'Atlantique équatorial oriental. *Mar. Chem.*, 11 : 573-588.
- OUDOT C. (1983) Les gaz dissous (azote-oxygène) dans le golfe de Guinée : distributions, échanges physiques, relations avec la production primaire. *Océanogr. Trop.*, 18 : 201-221.
- OUDOT C. (1984) Échange physique d'oxygène et production primaire dans la couche homogène en zone équatoriale de l'océan Atlantique est. *Océanogr. Trop.*, 19 (1) : 95-109.
- OUDOT C. (1987) Observations physico-chimiques et biomasse végétale dans l'océan Atlantique équatorial (juillet 1982août 1984). Atlas FOCAL, vol. II (PIRAL). *Trav. Doc. ORSTOM*, 209, 215 p.
- OUDOT C. (1989a) The shallow oxygen maximum in the tropical Atlantic Ocean (Guinea Dome area) : physical or biological origin? *Global Biogeochem. Cycles*, 3 (2) : 163-178.
- OUDOT C. (1989b) O_2 and CO_2 balances approach for estimating biological production in the mixed layer of the tropical Atlantic Ocean (Guinea Dome area). J. Mar. Res., 47 : 385-409.
- OUDOT C. (1989c) Precision and accuracy of dissolved oxygen measurements. A reply to the comment of AMINOT (1988). *Limnol. Oceanogr.*, 34 : 965-966.
- OUDOT C. et WAUTHY B. (1978) Adaptation d'un chromatographe en phase gazeuse pour le dosage en mer des gaz dissous : azote, oxygène et gaz carbonique total. *Cah. ORSTOM, sér. Océanogr.*, vol. XVI (1) : 89-102.
- OUDOT C. et ANDRIÉ C. (1986) Variabilité des pressions partielles de

CO₂ océanique et atmosphérique dans l'Atlantique tropical. *Oceanol. Acta*, 9 : 169-177.

- OUDOT C. et MONTEL Y. (1987) Anomalies de saturation d'argon dans l'Atlantique équatorial - Comparaison avec l'azote moléculaire. *Mar. Chem.*, 21 : 1-14.
- OUDOT C. and ANDRIÉ C. (1989) Short-term changes in the partial pressure of CO_2 in eastern tropical Atlantic surface seawater and in atmospheric CO_2 mole fraction. *Tellus*, 41B : 537-553.
- OUDOT C., ANDRIÉ C. and MONTEL Y. (1987) Évolution du CO₂ océanique et atmosphérique sur la période 1982-1984 dans l'Atlantique tropical. *Deep Sea Res.*, 34 : 1107-1137.
- OUDOT C., GÉRARD R., MORIN P. and GNINGUE I. (1988) Precise shipboard determination of dissolved oxygen (Winkler procedure) for productivity studies with a commercial system. *Limnol. Oceanogr.*, 33 : 146-150.
- OUDOT C., ANDRIÉ C. and MONTEL Y. (1990) Nitrous oxide production in the tropical Atlantic ocean. *Deep Sea Res.*, 37 : 183-202.
- PENG T.H., BROECKER W.S., MATHIEU G.G., LI Y.H. and BAINBRIDGE A.E. (1979) - Radon evasion rates in the Atlantic and Pacific oceans as determined during the GEOSECS Program. J. Geophys. Res., 84 : 2471-2486.
- PENG T.H., TAKAHASHI T., BROECKER W.S. and OLAFSSON J. (1987) -Seasonal variability of carbon dioxide, nutrients and oxygen in the northern North Atlantic surface water : observations and a model. *Tellus*, 39B : 439-458.
- PEREZ F.F. and FRAGA F. (1987) A precise and rapid analytical procedure for alkalinity determination. *Mar. Chem.*, 21 : 169-182.
- PIEROTTI D. and RASMUSSEN R.A. (1980) Nitrous oxide measurements in the eastern tropical Pacific ocean. *Tellus*, 32 : 56-72.
- PIOTROWICZ S.R., RASMUSSEN R.A., HANSON K.J. and FISHER C.J. (1989) Ozone in the boundary layer of the equatorial Atlantic ocean. *Tellus*, 41B : 314-322.
- QUINN J.A. and OTTO N.C. (1971) Carbon dioxide exchange at airsea interface flux augmentation by chemical reaction. J. Geophys. Res., 76: 1539-1549.

152 LA DISTRIBUTION DES GAZ DISSOUS DANS L'OCÉAN

- RASMUSSEN R.A. and KHALIL M.A.K. (1986) Atmospheric trace gases : trends and distributions over the last decade. *Science*, 232 : 1623-1624.
- RASMUSSEN R.A. and KHALIL M.A.K. (1988) Carbon monoxide : seasonal latitudinal distributions of concentrations and sources. *EOS*, *Trans. AGU*, 69 (44) : 1072.
- REDFIELD A.C. (1942) The processes determining the concentration of oxygen, phosphate and other organic derivatives within the depths of the Atlantic Ocean. *Papers Phys. Oceanogr. Met.*, MIT and WHOI, 9 (2) : 1-22.
- REDFIELD A.C. (1948) The exchange of oxygen across the sea surface. J. Mar. Res., 7: 347-361.
- REDFIELD A.C., KETCHUM H.B. and RICHARDS F.A. (1963) The influence of organisms on the composition of sea water. *In : The Sea*, vol. II, (M.N. HILL, Ed.), Intersci. Publ. New-York : 26-77.
- REID J.L. (1962) Distribution of dissolved oxygen in the summer thermocline. J. Mar. Res., 20: 138-148.
- REVELLE R. and SUESS H. (1957) Carbon dioxide exchange between atmosphere and ocean, and the question of an increase of atmospheric CO_2 during the past decades. *Tellus*, 9 : 18-27.
- RICHARDS F.A. and BENSON B.B. (1961) Nitrogen/argon and nitrogen isotope ratios in two anaerobic environments, the Cariaco Trench in the Carribean Sea and Drawsfjord, Norway. *Deep Sea Res.*, 7 : 254-264.
- ROETHER W. (1986) Field measurements of gas exchange. In : Dynamic Processes in the Chemistry of the Upper Ocean (J.D. Burton, P.G. Brewer and R. Chesselet, eds.). NATO Conf. Series, vol. XVII : 117-128.
- ROETHER W. and KROMER B. (1984) Optimum application of the radon deficit method to obtain air-sea gas exchange rates. *In : Gas Transfer at Water Surfaces* (W. Brutsaert and G.M. Jirka, eds.), Reidel, Dordrecht, Holland : 447-457.
- ROOS M. and GRAVENHORST G. (1984) The increase in oceanic carbon dioxide and the net CO₂ flux into the North Atlantic. J. Geophys. Res., 89(C5): 8181-8193.

- RUAL P. et VOITURIEZ B. (1969) Modification et automatisation de la méthode de Winkler pour le dosage en mer de l'oxygène dissous. *Initiations - Doc. Techn. ORSTOM*, n° 10, 27 p.
- SCOR (1985) Oceanic CO₂ measurements. *Rep. WG* 75, Les Houches, France, 25 p.
- SCRANTON M.I. (1983) Gaseous nitrogen compounds in the marine environment. In: Nitrogen in the marine environment (E.J. Carpenter and D.G. Capone, eds.), Academic Press : 37-64.
- SCRANTON M.I. and BREWER P.G. (1977) Occurrence of methane in the near-surface waters of the western subtropical North Atlantic. *Deep Sea Res.*, 24 : 127-138.
- SCRANTON M.I. and FARRINGTON J.W. (1977) Methane production in the waters off Walvis bay. J. Geophys. Res., 82: 4947-4953.
- SHULENBERGER E. and REID J.L. (1981) The Pacific shallow oxygen maximum, deep chlorophyll maximum, and primary productivity, reconsidered. *Deep Sea Res.*, 28: 901-919.
- SIEBURTH J.Mc.N. (1983) Microbiological and organic-chemical processes in the surface and mixed layers. In : Air-Sea Exchange of gases and particles (P.S. Liss and W.G.N. Slinn, eds), NATO ASI Series : 121-172.
- SIEGENTHALER U. and OESCHGER H. (1987) Biospheric CO₂ emissions during the past 200 years reconstructed by deconvolution of ice core data. *Tellus*, 39B : 140-154.
- SIMPSON J.J. (1985) Air-sea exchange of carbon dioxide and oxygen induced by phytoplancton : methods and interpretation. In : Mapping strategies in Chemical Oceanography (A. Zirino ed.), American Chemical Society, Washington, D.C. : 409-450.
- SIMPSON J.J. and ZIRINO A. (1980) Biological control of pH in the Peruvian coastal upwelling area. *Deep Sea Res.*, 27 : 733-744.
- SKIRROW G. (1975) The dissolved gases-carbon dioxide. In : Chemical Oceanography, vol. II (J.P. Riley and G.Skirrow, eds), Academic Press, London : 1-192.
- SMETHIE W.M., TAKAHASHI T., CHIPMAN D.W. and LEDWELL J.R. (1985) Gas exchange and CO_2 flux in the Tropical Atlantic Ocean determined from ²²²Rn and pCO₂ measurements. J. Geophys. Res., 90 : 7005-7022.

154 LA DISTRIBUTION DES GAZ DISSOUS DANS L'OCÉAN

- SMITH S.D. and JONES E.P. (1986) Isotopic and micrometeorological ocean CO₂ fluxes : different time and space scales. J. Geophys. Res., 91 : 10529-10532.
- SOLOMON A.M., TRABALKA J.R., REICHLE D.E. and VOORHEES L.D. (1985) - The global cycle of carbon. In : Atmospheric carbon dioxide and the global carbon cycle (J.R. Trabalka ed.), DOE/ER-0239 : 1-13.
- SPITZER W.S. and JENKINS W.J. (1989) Rates of vertical mixing, gas exchange and new production : estimates from seasonal gas cycles in the upper ocean near Bermuda. J. Mar. Res., 47 : 169-196.
- STRICKLAND J.D.H. and PARSONS T.R. (1972) A practical handbook of seawater analysis. *Fish. Res. Bd. Can., Bull.* 167, 310p.
- SUGIURA Y., IBERT E.R. and WOOD D.W. (1963) Mass transfer of carbon dioxide across sea surface. J. Mar. Res., 21 : 11-24.
- SUNDQUIST E.T., PLUMMER L.N. and WIGLEY T.M.L. (1979) Carbon dioxide in the ocean surface : the homogeneous buffer factor. *Science*, 204 : 1203-1205.
- SWINNERTON J.W., LINNENBOM V.J. and CHEEK C.H. (1962) -Determination of dissolved gases in aqueous solutions by gas chromatography. *Analyt. Chem.*, 34 : 483-485.
- TAKAHASHI T. and AZEVEDO A.G.E. (1982) The oceans as a CO₂ reservoir. In : Interpretation of climate and Photochemical Models, Ozone and Temperature Measurements (R.A. Beck and J.R. Hummel, eds. American Institute of Physics Conf.), New-York, Proc. 82: 83-109.
- TAKAHASHI T., BROECKER W.S. and BAINBRIDGE A.E. (1976) A method for shipboard measurement of CO_2 partial pressure in sea water. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 32 : 451-457.
- TAKAHASHI T., BROECKER W.S. and BAINBRIDGE A.E. (1981) The alkalinity and total carbon dioxide concentration in the world oceans. *In : Carbon Cycle Modelling* (B.Bolin, ed.) SCOPE Rep. 16, Wiley, New-York : 159-199.
- TAKAHASHI T., PRINCE L.A., BROECKER W.S. and BAINBRIDGE A.E. (1978) Carbon dioxide in the surface waters of the Atlantic and Pacific oceans. *EOS, Trans. AGU*, 59 : 1102.

- TAKAHASHI T., BROECKER W.S. and LANGER S. (1985) Redfield ratio based on chemical data from isopycnal surfaces. J. Geophys. Res., 90: 6907-6924.
- TAKAHASHI T., GODDARD J., SUTHERLAND S., CHIPMAN D.W. and BREEZE C.C. (1986) - Seasonal and geographic variability of carbon dioxide sink/source in the oceanic areas : observations in the North and Equatorial Pacific ocean, 1984-1986 and global summary. Final report to CO₂ Research Division, Office of Energy Research, US Department of Energy, 52 p.
- TALLING J.F. (1973) The application of some electrochemical methods to the measurement of photosynthesis and respiration in fresh water. *Fresh-water Biol.*, 3: 335-362.
- TANS P.P., CONWAY T.J. and NAKAZAWA T. (1989) Latitudinal distribution of the sources and sinks of atmospheric carbon dioxide derived from surface observations and an atmospheric transport model. J. Geophys. Res., 94 (D4): 5151-5172.
- TANS P.P., FUNG I.Y. and TAKAHASHI T. (1990) Observational constraints on the global atmospheric CO_2 budget. *Science*, 247 : 1431-1438.
- TEAL J.M. and KANWISHER J. (1966) The use of pCO_2 for the calculation of biological production with examples from waters off Massachusetts. J. Mar. Res., 24 : 4-14.
- THONING K.W., TANS P.P. and KOMHYR W.D. (1989) Atmospheric carbon dioxide at Mauna Loa Observatory. 2. Analysis of the NOAA GMCC Data, 1974-1985. J. Geophys., Res., 94(D6): 8549-8565.
- THORPE S.A. (1984) The role of bubbles produced by breaking waves in supersaturating the near-surface ocean mixing layer with oxygen. Ann. Geophys., Gauthier Villars, 2: 53-56.
- TUSSEN S.B. (1979) Diurnal oxygen rhythm and primary production in the mixed layer of the Atlantic ocean at 20 °N. *Neth. J. Sea Res.*, 13 : 79-84.
- TOUNSI K. (1990) Le cycle du carbone dans l'océan Atlantique tropical. *Thèse Doc.*, Univ. Sciences Toulouse, 132 p.

156 LA DISTRIBUTION DES GAZ DISSOUS DANS L'OCÉAN

- TOP Z., EISMONT W.C. and CLARKE W.B. (1987) Helium isotope effect and solubility of helium and neon in distilled water and seawater. *Deep Sea Res.*, 34 : 1139-1148.
- UNESCO (1986) Progress on oceanographic tables and standards 1983-1986 : work and recommendations of the UNESCO/ SCOR/ICES/IAPSO Joint Panel. Unesco Technical papers in marine science, n° 50, 59 p.
- UNESCO (1987) Thermodynamics of the carbon dioxide system in seawater. Report by the carbon dioxide sub-panel of the joint panel on oceanographic tables and standards. *Unesco Technical papers in marine science*, n° 51, 55 p.
- VACCARO R.F. and RYTHER J.H. (1960) Marine phytoplankton and the distribution of nitrite in the sea. J. Cons. Perm. Intern. Explor. Mer., 25 : 260-271.
- VOITURIEZ B. (1983) Les variations saisonnières des courants équatoriaux à 4° W et l'upwelling équatorial du golfe de Guinée. I - Le sous-courant équatorial. Océanogr. Trop., 18 : 163-183.
- VOITURIEZ B. et DANDONNEAU Y. (1974) Relations entre la structure thermique, la production primaire et la régénération des sels nutritifs dans le dôme de Guinée. *Cah. ORSTOM, sér. Océanogr.*, 12 : 241-255.
- VOITURIEZ B. et HERBLAND A. (1977) Production primaire, nitrate et nitrite dans l'Atlantique tropical. II -Distribution du nitrate et production de nitrite. *Cah. ORSTOM, sér. Océanogr.*, 15 : 57-65.
- VOLK T. (1989) Effect of the equatorial Pacific upwelling on atmospheric CO₂ during the 1982-1983 El Niño. *Global Biogeochem. Cycles*, 3 : 267-279.
- WANNINKHOF R., LEDWELL J.R. and BROECKER W.S. (1985) Gas exchange-wind relation measured with sulfur hexafluoride on a lake. *Science*, 227 : 1224-1286.
- WANNINKHOF R., LEDWELL J.R. and BROECKER W.S. (1987) Gas exchange on Mono lake and Crowley lake, California. J. Geophys. Res., 92 (C13) : 14567-14580.
- WARNER M.J. and WEISS R.F. (1985) Solubilities of chlorofluorocarbons 11 and 12 in water and seawater. *Deep Sea Res.*, 32: 1485-1497.

- WATERMAN L.S., NELSON D.W. and HARRIS T.B. (1989) -Atmospheric carbon dioxide measurements at Cape Matatula, American Samoa, 1976-1987. J. Geophys. Res., 94: 14817-14829.
- WEISS R.F. (1968) Argon concentrations in the ocean : a discussion. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 5 : 175-183.
- WEISS R.F. (1970) The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and seawater. *Deep Sea Res.*, 17 : 721-735.
- WEISS R.F. (1971) Solubility of helium and neon in water and seawater. J. Chem. Eng. Data, 6: 235-241.
- WEISS R.F. (1974) Carbon dioxide in water and seawater : the solubility of a non-ideal gas. *Mar. Chem.*, 2 : 203-215.
- WEISS R.F. (1978) Nitrous oxide in the surface water and marine atmosphere of the North Atlantic and Indian Oceans. EOS, Trans. AGU, 59 : 1101-1102.
- WEISS R.F. (1981a) The temporal and spatial distribution of tropospheric nitrous oxide. J. Geophys. Res., 86 : 7185-7195.
- WEISS R.F. (1981b) Geosecs shipboard dissolved nitrogen and argon measurements. In : Geosecs Atlantic Expedition vol. I, (A.E. Bainbridge Ed.), NSF, Washington D.C., pp. 11-12.
- WEISS R.F. (1981c) Determinations of carbon dioxide and methane by dual-catalyst flame ionization chromatography and of nitrous oxide by electron capture chromatography. J. Chromat. Sci., 19 : 611-616.
- WEISS R.F. and CRAIG H. (1973) Precise shipboard determination of dissolved nitrogen, oxygen, argon and total inorganic carbon by gas chromatography. *Deep Sea Res.*, 20 : 291-303.
- WEISS R.F. and CRAIG H. (1976) Production of atmospheric nitrous oxide by combustion. *Geophys. Res. Lett.*, 3 : 751-753.
- WEISS R.F. and KYSER T.K. (1978) Solubility of krypton in water and seawater. J. Chem. Eng. Data, 23: 69-72.
- WEISS R.F. and PRICE B.A. (1980) Nitrous oxide solubility in water and seawater. *Mar. Chem.*, 8 : 347-359.
- WEISS R.F., JAHNKE R.A. and KEELING C.D. (1982) Seasonal effects of temperature and salinity on the partial pressure of CO_2 in sea water. *Nature*, 300 : 511-513.

158 LA DISTRIBUTION DES GAZ DISSOUS DANS L'OCÉAN

- WESELY M.L. (1986) Response to "Isotopic versus micrometeorologic ocean CO₂ fluxes : a serious conflict" by Broecker *et al.* J. Geophys. Res., 91 : 10533-10535.
- WIESENBURG D.A. and GUINASSO N.I. (1979) Equilibrium solubilities of methane, carbon monoxide, and hydrogen in water and seawater. J. Chem. Eng. Data, 24 : 356-360.
- WILLIAMS P.J. Le B. and JENKINSON N.W. (1982) A transportable microprocessor-controlled precise Winkler titration suitable for field station and shipboard use. *Limnol. Oceanogr.*, 27 (3) : 576-584.
- WISEGARVER D.P. and GAMMON R.M. (1988) A new transient tracer : measured distribution of CCl₂FCClF₂ (F-113) in the north Pacific subartic gyre. *Geophys. Res. Lett.*, 15 : 188-191.
- WONG C.S. (1970) Quantitative analysis of total carbon dioxide in seawater : a new extraction method. *Deep Sea Res.*, 17 : 9-17.
- WYRTKI K. (1962) The oxygen minima in relation to ocean circulation. *Deep Sea Res.*, 9 : 11-23.
- YOSHIDA N. (1988) 15 N-depleted N₂O as a product of nitrification. *Nature*, 335 : 528-529.
- YOSHIDA N., MORIMOTO H., HIRANO M., KOIKE I., MATSUO S., WADA E., SAINO T. and HATTORI A. (1989) - Nitrification rates and ¹⁵N abundances of N₂O and NO₃⁻ in the western North Pacific. *Nature*, 342 : 895-897.
- YOSHINARI T. (1976) Nitrous oxide in the sea. *Mar. Chem.*, 4 : 189-202.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
AVANT-PROPOS	11
INTRODUCTION	13
CHAPITRE I	
GÉNÉRALITÉS	17
I. COMPOSITION DES GAZ DANS L'ATMOSPHÈRE	17
II. DISSOLUTION ET SOLUBILITÉ DES GAZ DANS L'EAU DE MER	26
III. ÉCHANGE GAZEUX À L'INTERFACE AIR/MER	32
A. Coefficient de transfert gazeux	32
B. Modèles d'échange gazeux air/mer	34
C. Déterminations des échanges gazeux 1. Études en laboratoires	36 36
2. Mesures sur le terrain	38
D. Relations de calcul du coefficient d'échange gazeux à l'interface air/mer	42
IV. PROCESSUS AFFECTANT LES GAZ CONSERVATIFS	
DANS L'OCÉAN	44
A. Ecarts à la saturation	44
B. Pression atmosphérique et humidité relative au moment de l'équilibre air/eau	46
C. Dissolution (partielle ou totale) des bulles d'air	47
D. Effets thermiques à l'interface air/mer après l'équilibrage gazeux	48
E. Mélange des masses d'eau de températures différentes	4 9
F. Modélisation des processus physiques	50
G. Cas de l'azote	53
H. Cas de l'hélium en excès	54

160 LA DISTRIBUTION DES GAZ DISSOUS DANS L'OCÉAN	
V. PROCESSUS AFFECTANT LES GAZ RÉACTIFS	
DANS L'OCÉAN	56
A. Photosynthèse	57
B. Respiration	62
C. Dissolution et précipitation des carbonates	68
D. Nitrification et dénitrification	74
VI. ANALYSE DES GAZ DISSOUS DANS L'EAU DE MER	77
A. Dosage chimique de l'oxygène (méthode de Winkler)	78
B. Méthodes électrochimiques	79
C. Méthodes chromatographiques	80
D. Méthode par analyse infrarouge	81
E. Méthode manométrique (ΣCO_2)	81
F. Méthode coulométrique (ΣCO_2)	81
G. Méthode spectrophotométrique de mesure du pH	82
H. Méthode par spectrométrie de masse	82
CHAPITRE II	
LES GAZ CONSERVATIFS (AZOTE-ARGON) DISSOUS DANS L'OCÉAN TROPICAL	83
I. DISTRIBUTIONS DE L'AZOTE ET L'ARGON DISSOUS	83
II. COMPARAISON DES CONCENTRATIONS MESURÉES DE N ₂	Q /
ET AR AVEC LES SOLUBILITES	04
III. APPLICATIONS	87
CHAPITRE III	
L'OXYGÈNE DISSOUS DANS L'OCÉAN TROPICAL	89
I. VARIATIONS SPATIALES DE LA DISTRIBUTION DE L'OXYGÈNE DISSOUS	89
II. VARIATIONS TEMPORELLES DE LA DISTRIBUTION	
DE L'OXYGÈNE DISSOUS	91
III. INFLUENCE DES PROCESSUS PHYSIQUES	
SUR LA DISTRIBUTION DE L'OXYGÈNE DISSOUS	93

	TABLE DES MATIÈRES	161
IV. INFLUENCE DES PROCESSUS BIOLOGIQUES		
SUR LA DISTRIBUTION DE L'OXYGÈNE DISSO	US	97
A. Photosynthèse		97
B. Respiration		100
CHAPITRE IV		
LE GAZ CARBONIQUE DISSOUS DANS L'OCÉAN TR	OPICAL	103
I. VARIABILITÉ DES PRESSIONS PARTIELLES		
de CO ₂ océanique et atmosphérique		103
A. Pression partielle de CO ₂ océanique (PC	O ₂)	103
B. Pression partielle de CO ₂ atmosphérique	(pCO ₂)	109
II. FLUX NET DE CO ₂ dans l'Atlantique tro	OPICAL	112
III. PARAMÉTRISATION DES PROCESSUS PHYSIQ	UES	
ET BIOLOGIQUES DANS LA COUCHE DE SURF	ACE	116
CHAPITRE V		
UN GAZ-TRACE RÉACTIF DISSOUS DANS L'OCÉAN	TROPICAL :	
LE PROTOXYDE D'AZOTE (N ₂ O)		121
I. N ₂ O dans l'eau de mer de surface. Com avec la solubilité, échange à l'interfa	PARAISON CE AIR/MER	122
II. DISTRIBUTION VERTICALE DE N_2O au sein	DE L'OCÉAN	123
III. DIFFUSION VERTICALE DE N ₂ O ET ÉVALUAT	FION	
de la source océanique de N_2O pour l	'ATMOSPHÈRE	126
CHAPITRE VI		
DÉTERMINATIONS DES GAZ DISSOUS		129
I. Dosage chimique de l'oxygène		129
II. CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE		130
III. Analyse infrarouge de CO ₂		132
IV. MESURE ÉLECTROCHIMIQUE DU PH		133

162 LA DISTRIBUTION DES GAZ DISSOUS DANS L'OCÉAN	
CONCLUSIONS	135
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	139
TABLE DES MATIÈRES	159

ORSTOM Éditeur Dépôt légal : janvier 1993 Microédition Impression ORSTOM BONDY

Qui vise à instruire. Qui appartient à la langue des sciences et des techniques

ORSTOM Éditions 213, rue La Fayette F-75480 Paris Cedex 10 Diffusion 72, route d'Aulnay F-93143 Bondy Cedex ISSN : 1142-2580 ISBN : 2-7099-1114-0