

**D.E.A. CHIMIE MARINE  
U.F.R. SCIENCES ET TECHNIQUES  
UNIVERSITE DE BRETAGNE OCCIDENTALE**

**GOURLAOUEN VINCENT**

**ETUDE DE LA DISTRIBUTION DE pH DANS L'OCEAN  
ATLANTIQUE EQUATORIAL. APPLICATION A LA  
MODELISATION DE LA PROPAGATION DU SON DANS L'OCEAN.**

Stage effectué au centre I.R.D. Bretagne  
De janvier à juin 1999

Travaux dirigés par : M. OUDOT Claude  
I.R.D. Bretagne  
Centre de recherche IFREMER  
29280 PLOUZANE

## **REMERCIEMENTS**

Je tiens avant tout à remercier Monsieur Claude OUDOT, mon maître de stage, qui m'a guidé et conseillé durant ce travail de recherche, et qui m'a permis d'approfondir mes connaissances aussi bien du milieu marin que du système du CO<sub>2</sub> dans l'océan.

Je remercie aussi Monsieur André INTES, Directeur du Centre I.R.D. Bretagne, pour m'avoir permis d'effectuer ce stage d'océanographie.

Je n'oublie pas non plus Monsieur Christian MADEC mon tuteur et Monsieur Pierre LE CORRE, sans qui je n'aurais pas pu travailler au centre I.R.D.

Enfin j'associe à mes remerciements tout le personnel de l'I.R.D. qui m'a cordialement accueilli durant ce stage, ainsi que toutes les personnes qui m'ont aidé dans le bon déroulement de cette étude.

## SOMMAIRE

<b>I – PRESENTATION DE L’I.R.D.</b>	P. 1
<b>II – INTRODUCTION</b>	
1) Objectif de l’étude	P. 1
2) présentation des campagnes	P. 1
3) données hydrologiques de la zone Atlantique équatoriale	P. 2
<b>III – LE SYSTEME DES CARBONATES</b>	
1) les paramètres du système carbonique et les constantes d’équilibres	P. 4
2) la mesure de pH et des paramètres du système CO <sub>2</sub> dans l’eau de mer	P. 5
3) les phénomènes influençant les paramètres du système CO <sub>2</sub>	P. 6
<b>IV – DESCRIPTION DES DONNEES</b>	
1) mesure des paramètres du système CO <sub>2</sub> lors de CITHER 1	P. 7
2) variation spatiale du pH dans la zone Atlantique équatoriale	P. 8
2) mise en évidence d’une variabilité saisonnière	P. 11
<b>V – MODELISATION DU pH A PARTIR DE DONNEES HYDROGRAPHIQUES ET CHIMIQUES</b>	
1) détermination d’un polynôme pour la zone Atlantique équatoriale	P. 12
2) validation sur d’autres campagnes	P. 15
3) conclusion de l’étude statistique	P. 19
<b>VI – MODELISATION DE L’ATTENUATION DE PROPAGATION DU SON EN FONCTION DE LA DISTRIBUTION DE pH</b>	
1) Introduction	P. 21
2) phénomènes agissant sur la propagation du son en milieu océanique	P. 21
3) distribution du coefficient d’absorption du son	P. 22
<b>VII – CONCLUSION</b>	P. 29
<b>VIII – BIBLIOGRAPHIE</b>	
<b>IX – ANNEXES</b>	

## I – PRESENTATION DE L'INSTITUT DE RECHERCHE POUR LE DEVELOPPEMENT

L'I.R.D. (anciennement ORSTOM) est un établissement public de recherche à caractère scientifique et technologique (E.P.S.T.), placé sous la tutelle des ministères chargés de la recherche et de la coopération. Depuis cinquante ans, il conduit sur les milieux intertropicaux, des recherches reconnues sur le plan international.

Il propose à ses partenaires du Sud et aux acteurs du développement, des programmes et des résultats, sur les milieux tropicaux, ses ressources, et les sociétés qui y vivent.

Grâce à ses collaborations avec d'autres instituts scientifiques Français, européens et des pays en développement, l'institut participe à la réalisation de programmes internationaux en zone intertropicale.

L'I.R.D. qui se caractérise par l'interdisciplinarité dans les axes de recherches, regroupe 2500 personnes dans le monde entier.

Le centre I.R.D. de Bretagne présente la particularité d'être orienté exclusivement vers les sciences de la mer. Il s'intéresse par exemple au rôle de l'océan dans le climat mondial, à la pêche en zone tropicale, à l'acoustique halieutique, ou aux espaces littoraux des pays en voie de développement.

## II – INTRODUCTION

### 1) objectif de l'étude

L'objectif principal de cette étude est d'analyser la distribution spatiale du pH dans le bassin équatorial de l'océan Atlantique, compte tenu de la structure des masses d'eau. L'autre aspect de cette étude est la modélisation du pH, qui est un paramètre peu mesuré, à partir de paramètres hydrologiques et chimiques beaucoup plus abondants. L'utilisation du modèle de pH dans la ceinture équatoriale Atlantique, va ensuite permettre de dresser des cartes du coefficient d'absorption du son, afin d'en étudier la distribution.

### 2) présentation des campagnes

Les différents travaux effectués sur le pH ont pour support plusieurs campagnes qui se sont déroulées dans l'océan Atlantique de part et d'autre de l'équateur (fig. 1).

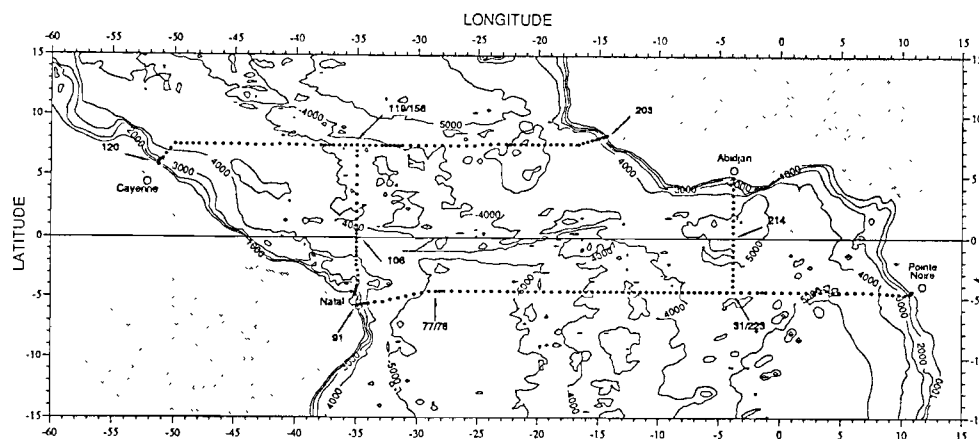


Figure 1 : position des stations lors de la campagne CITHER 1

- la campagne **CITHER1** (**C**irculation **T**hermohaline) du programme WOCE (World Ocean Circulation Experiment), qui a pour objectif la description des échanges inter – hémisphériques, comprend 2 radiales zonales à 4°30'S et 7°30'N, et entre ces latitudes, 2 sections le long des méridiens 35°O et 3°50'O.

Cette campagne a été effectuée du 2 janvier au 19 mars 1993 à bord de l'Atalante.

- les campagnes **ETAMBOT1** et **ETAMBOT2** (**E**tude du **T**ransport **A**tlantique **M**éridien dans le **B**assin **O**uest **e**qua**T**orial), contribution au programme WOCE, visant à décrire la circulation dans le bassin ouest de l'Atlantique équatorial en deux saisons opposées. Les campagnes ETAMBOT comprennent 3 sections ;

1 section à 7°30'N (entre 51°O et 35°O)

1 section à 35°O (entre 7°30'N et 5°S)

Ces deux premières sections répètent une partie des observations de CITHER1.

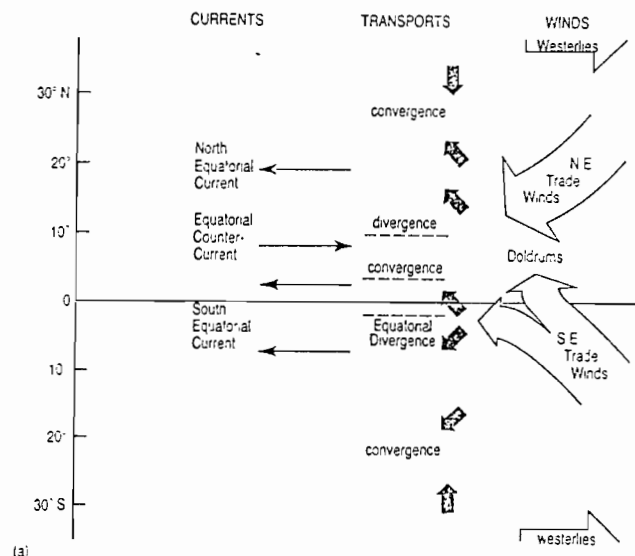
1 section au dessus de la dorsale de Ceara entre (0°,45°O) et (8°20N,51°O)

### 3) données hydrologiques de la zone Atlantique équatoriale

- les courants

Il existe deux grands types de circulation au voisinage de l'équateur : une circulation de surface le long de l'équateur, résultante de la circulation atmosphérique, et une circulation des couches profondes le long du continent sud américain, résultat de la circulation thermohaline dite du « tapis roulant » (Broecker 1991).

- la circulation des eaux de surface dans cette région est variable suivant la saison. En effet les couches de surface sont soumises à l'effet du vent (fig. 2);



**Fig.2** : relations aux latitudes équatoriales, entre alizés, courants de surface et transport d'Eckman.(extrait du livre « OCEAN CIRCULATION », Open University, 1989))

Il existe *deux courants principaux induits par les alizés* : Le Courant Nord Equatorial induit par les alizés de nord – est et le Courant Sud Equatorial résultant des alizés de sud – est, qui se déplacent le long de l'équateur d'est en ouest. De plus le Courant Nord Brésilien, qui suit les côtes sud américaines subit une réflexion en été - automne au nord de l'équateur. C'est le Contre Courant nord équatorial. Ce courant s'oppose aux deux autres courants principaux de surface.

- L'autre système principal de circulation, est une circulation méridienne des couches profondes, le long du bord Ouest. Toutefois la présence de branches avec une circulation au niveau de l'équateur a été récemment mise en évidence. La circulation se fait du sud vers le nord pour les eaux issues de l'Antarctique (Eau Antarctique Intermédiaire (AAIW), Eau Circumpolaire (CPW), Eau Antarctique de Fond (AABW)), et du nord vers le sud pour les eaux issues de l'Atlantique Nord (Upper et Lower North Atlantic Deep Water (UNADW et LNADW)).

- caractérisation des masses d'eaux

Dans l'océan, on reconnaît chaque masse d'eau grâce à des paramètres bien précis. Il est présenté ci dessous, les principales caractéristiques des masses d'eau au voisinage de l'équateur (Oudot et al. 1998 ; Arhan et al. 1998)

- Les eaux de surfaces (jusqu'à 200m), présentent des caractéristiques (Température, salinité...) variables suivant la saison. Ces eaux ont aussi la particularité d'être riches en  $O_2$  ( $> 200\mu\text{mol/Kg}$ ) et relativement pauvres en sels nutritifs ( $\text{NO}_3^- < 0,1\mu\text{mol/Kg}$ ). Ces caractéristiques sont dû à la photosynthèse, avec une production particulièrement élevée le long des côtes Africaines.

- *l'eau équatoriale* est une masse d'eau très caractéristique de la zone étudiée. Elle se situe environ entre 200 et 600m et présente un minimum prononcé d'oxygène et de pH. Ce minimum, qui a une origine locale sur la côte est du bassin, est dû à la dégradation et aux processus de reminéralisation, d'une production photosynthétique très marquée en raison de la présence d'upwellings. Cette présence d'upwellings sur le bord est du bassin induit des concentrations de nutriments élevés, avec un gradient d'est en ouest.

- *les eaux intermédiaires* (AAIW et CPW) se situent entre 500 et 1200 m. Dans le bassin équatorial, le mélange avec les masses d'eaux environnantes rend leur identification difficile. On peut toutefois les différencier à l'aide principalement des chlorofluorométhanes ainsi que des éléments nutritifs. L'AAIW est une eau jeune, par comparaison avec la CPW. De ce fait on caractérise l'AAIW par une plus forte teneur en chlorofluorométhanes que la CPW. La CPW qui est une eau plus vieille se caractérise par une teneur en  $O_2$  plus faible, et par des teneurs en sels nutritifs plus importantes.

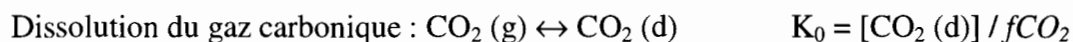
- *l'Eau Profonde Nord Atlantique* (EPNA ou NADW), est une masse d'eau qui s'étage de 1200 à environ 4000m. C'est une masse d'eau très salée (elle présente un maximum de salinité dû à l'apport des eaux méditerranéennes) et riche en oxygène (environ  $250\mu\text{mol/Kg}$ ) car elle prend naissance dans des eaux très froides permettant une plus grande dissolution des gaz. Cette masse d'eau entraînée par le Deep Western Boundary Current (DWBC) s'écoule vers le sud, sur le bord ouest du bassin équatorial. Toutefois il existe à l'équateur, une bifurcation du DWBC, allant vers l'est du bassin.

- *L'Eau Antarctique de Fond* (EAF ou AABW), est une masse d'eau qui prend naissance autour du continent Antarctique, et qui tapisse le fond des océans. On la retrouve donc en dessous de la LNADW (Low North Atlantic Deep Water). Ses caractéristiques évoluent peu lors de sa circulation; elle est donc facilement identifiable notamment grâce à la forte teneur en silicates.

### III – LE SYSTEME DES CARBONATES DANS L'OCEAN

#### 1) Les paramètres du système carbonique

Les principaux équilibres du système à prendre en considération sont les suivants :



$K_0$  est le coefficient de solubilité de l'acide carbonique dans l'eau (WEISS 1974), et  $f\text{CO}_2$  est la fugacité de  $\text{CO}_2$ , c'est à dire la pression partielle de  $\text{CO}_2$  corrigée, étant donné que  $\text{CO}_2$  n'est pas un gaz parfait.

Réactions acides - bases :



$K_1$  et  $K_2$  sont les deux constantes de dissociation de l'acide carbonique dans l'eau. (voir annexe 1 pour plus de précisions sur les différentes constantes).

L'alcalinité totale se définit ainsi :

$$\text{At} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] - [\text{H}^+] - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}] - [\text{H}_3\text{PO}_4]$$

Suivant la précision sur la mesure de At, on peut négliger certains paramètres tels que les silicates, phosphates, fluorures. Pendant la campagne CITHERI et les campagnes ETAMBOT, At s'est résumé à la formule suivante:

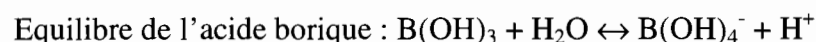
$$\text{At} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

On définit aussi l'alcalinité des carbonates qui ne tient compte que de l'acide carbonique.

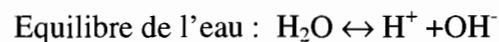
$$\text{Ac} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$$

Le carbone inorganique total  $\text{TCO}_2$  est exprimé de la façon suivante :

$$\text{TCO}_2 = [\text{CO}_2 (\text{d})] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$



$$K_B = [\text{B}(\text{OH})_4^-][\text{H}^+] / [\text{B}(\text{OH})_3]$$



$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

En pratique on ne mesure que les 4 paramètres principaux du système : pH,  $f\text{CO}_2$ , At,  $\text{TCO}_2$ . Grâce aux équilibres, seulement deux des quatre paramètres du système sont suffisants pour calculer tous les autres.

Si le pH et la fugacité de  $\text{CO}_2$  dépendent de la température et la pression, l'alcalinité totale ainsi que le carbone total ( $\text{TCO}_2$ ) sont eux indépendants de la température et de la pression, lorsqu'ils sont exprimés en moles par kilogramme d'eau de mer.

## 2) La mesure de pH et des autres paramètres du système CO<sub>2</sub> dans l'eau de mer

### a) méthodes utilisées

Il existe deux méthodes pour mesurer le pH de l'eau de mer.

- une méthode **potentiométrique** basée sur la mesure de la variation de concentration d'ions hydrogène à l'aide d'une électrode de verre. Cette méthode très simple d'utilisation a le désavantage d'être moins précise du fait des problèmes liés à l'électrode de référence et à la présence de potentiels de jonctions influants. Il convient donc de surveiller très précisément l'étalonnage de l'électrode.

Dickson (1993a) indique une précision de la méthode potentiométrique de +/- 0,002 unités de pH.

- une méthode **spectrophotométrique**, de plus en plus utilisée car beaucoup plus précise que la méthode potentiométrique. Elle est basée sur le changement de couleur qui accompagne la protonation / déprotonation d'un indicateur contenant une sulphonephtaléine (en général une solution de Kodak m-crésol). Kodak m-crésol : absorbance à 578nm et 434nm

Clayton and Byrne (1993) indique une précision de la méthode spectrophotométrique de +/- 0,0004 unités de pH.

Les autres paramètres du système sont en général mesurés par les méthodes suivantes :

- la mesure de TCO<sub>2</sub> est effectuée soit par potentiométrie, soit par chromatographie en phase gazeuse, soit par coulométrie
- la mesure de At est effectuée par potentiométrie
- la mesure de fCO<sub>2</sub> est effectuée à l'aide d'un analyseur I.R.

### b) Echelles de pH utilisées

Il existe plusieurs échelles de mesure de pH dans l'eau de mer, auxquelles sont rattachées des constantes d'équilibres différentes. Suivant les échelles utilisées, on utilise des tampons différents pour calibrer les électrodes.

- l'échelle pH (NBS) (National Bureau of Standards)  
Merbach *et al.* (1973)
- l'échelle pmh utilisant la concentration en ions hydrogène libres (mol/kg H<sub>2</sub>O)  
Bates and Culberson (1977)
- l'échelle pH(sws) qui inclue les ions sulfates et fluorures. Cette échelle utilise comme unité des mol/kg solvant.  
Dickson and Millero (1987)
- l'échelle pH<sub>t</sub> utilisant la concentration en ions hydrogène totale (mol/kg solution). Cette échelle considère en plus des ions H<sup>+</sup>, les entités HSO<sub>4</sub>. De plus l'unité kg/solution comprend le soluté et le solvant contrairement à l'échelle pH(sws). C'est l'échelle utilisée lors des campagnes étudiées dans ce travail.  
Dickson (1993b)

### 3) les phénomènes influençant les paramètres du système carbonique

#### a) l'échange océan – atmosphère

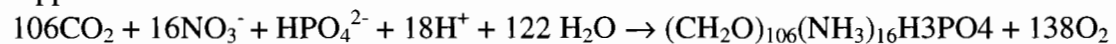
Pour la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau de mer, l'UNESCO recommande la formule proposée par Weiss (1974) :

$$\ln K_0 = A_1 + A_2 \cdot (100/T) + A_3 \cdot \ln(T/100) + S \cdot [B_1 + B_2 \cdot (T/100) + B_3 \cdot (T/100)^2]$$

On remarque que la solubilité est fonction non seulement de la température mais aussi de la salinité. K<sub>0</sub> peut s'exprimer soit en moles.dm<sup>-3</sup>.atm<sup>-1</sup> soit en moles.Kg<sup>-1</sup>.atm<sup>-1</sup> (voir annexe 1 pour les valeurs des coefficients).

#### b) la photosynthèse

Dans l'océan, la photosynthèse est un phénomène qui agit sur le système du CO<sub>2</sub> au niveau de la couche euphotique. La photosynthèse se traduit par une consommation de CO<sub>2</sub> et une libération de O<sub>2</sub>. Le pH de surface est donc plus élevé que dans le reste de la colonne d'eau. La photosynthèse se traduit par l'équation suivante qui respecte les rapports de Redfield :



La mise en évidence d'une relation quantitative entre variation de pH et activité photosynthétique dans les zones de faibles productivités est rendu difficile du fait de la variation des autres paramètres hydrologiques. De plus la proximité de la surface rend la corrélation difficile du fait de la présence des échanges atmosphère - océan.

Par contre dans les zones de fortes productivités, la relation entre pH et activité biologique peut être facilement mise en évidence. (Simpson and Zirino, 1980).

#### c) respiration et dégradation de la matière organique

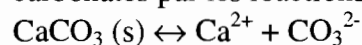
Lorsqu'on descend dans la colonne d'eau, la concentration en O<sub>2</sub> diminue et celle en CO<sub>2</sub> augmente, sous l'effet de la respiration des organismes vivants et de l'oxydation de la matière organique qui sédimente depuis la couche de surface. La consommation de O<sub>2</sub> qui est facilement quantifiable, est représenté par l'Utilisation Apparente de l'Oxygène (U.A.O.).

$$\text{U.A.O.} = \text{O}_2 - \text{O}'_2$$

avec O<sub>2</sub> solubilité de l'oxygène en surface et O'<sub>2</sub> teneur en oxygène mesurée à la profondeur z. La relation entre pH et oxygène est facilement observable au niveau du profil vertical, et le minimum de pH coïncide parfaitement avec le minimum d'O<sub>2</sub>.

#### d) dissolution et précipitation des carbonates

La solubilité des carbonates de calcium (aragonite et calcite), influence le système des carbonates par les réactions de précipitation ou de dissolution :



$$K_{\text{SP}} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$$

K<sub>SP(a)</sub> et K<sub>SP(c)</sub> sont les produits de solubilité respectifs de l'aragonite et de la calcite.

## IV – DESCRIPTION DES DONNEES

### 1) mesure des paramètres du système CO<sub>2</sub>, lors de CITHER1

Le carbone minéral total dissous (TCO<sub>2</sub>) est analysé pendant la campagne CITHER1 sur 113 stations (une station sur deux, à partir de la station 9), à tous les niveaux de prélèvement. Des mesures de pH sont effectuées aux mêmes stations, et l'alcalinité totale est déduite de ces deux résultats de mesures, par le calcul à l'aide des équilibres définis au paragraphe III.1. Enfin, la fugacité du gaz carbonique (*f*CO<sub>2</sub>) est mesurée à la surface de la mer à presque toutes les stations (195 stations) et dans l'atmosphère.

#### a) – Méthode de mesure du pH

Le choix de la solution étalon qui sert de référence aux mesures de pH détermine l'échelle de mesure du pH de l'eau de mer, qui conditionne par la suite les équations utilisées pour calculer les différentes composantes du système CO<sub>2</sub> dans l'eau de mer. Pendant CITHER1, les mesures de pH sont faites sur l'échelle de concentration d'ion H<sup>+</sup> "totale" dans l'eau de mer synthétique et  $\text{pH} = -\log\{m^*[\text{H}^+]\}$  dans la terminologie de Dickson (1993b), la concentration de l'ion H<sup>+</sup> étant exprimée en mol/(kg de solution). La solution de référence, encore appelée solution tampon, est une solution de TRIS (2-amino-2-hydroxyméthyl-1,3-propanediol) dans l'eau de mer synthétique.

Equipement : Les mesures sont faites avec un pH-mètre ORION modèle 720A équipé d'une double entrée d'électrode. La résolution des mesures de tension est de 0,1 mV, ce qui, converti en unité pH, correspond à une résolution de 0,002 unité de pH à 25°C. L'électrode de mesure est une électrode ORION combinée type ROSS pour mesure du pH.

Le tampon TRIS utilisé pour calibrer les électrodes est préparé en dissolvant 21,6759 g de NaCl + 3,9785 g de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,7545 g de KCl + 1,5128 g de CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O + 10,6468 g de MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O + 4,6360 g de TRIS + 6,0314 g de TRIS-HCl dans de l'eau ultra-pure et décarbonatée (Dickson, 1993b). Le volume de la solution tampon est ajustée à 1000 cm<sup>3</sup> à 20°C.

Le pH du tampon TRIS pour une température T (K) est donné par l'expression polynomiale:  $\text{pH}_S = 11997,0 T^{-1} + 3,7669 S T^{-1} + 0,00178 S^2 T^{-1} - 381,3088 - 0,011634 S + 67,63163 \ln(T) - 0,121538 T - \log(1 - 0,00106 S)$

#### b) - calcul du pH

Le pH de chaque échantillon est calculé à 25°C et ramené ensuite aux conditions *in situ* de température et de pression par l'intermédiaire des relations polynomiales de Millero (1995) sur l'échelle pH<sub>SWS</sub>. (voir annexe 1)

#### c) – résultats

Pour connaître la précision des résultats, on prélève sur 4 stations 'test' à un même niveau de profondeur, des échantillons identiques. On juge ainsi la répétabilité des résultats. La précision des mesures de pH pour la campagne CITHER1 est en moyenne de 0,004 unité pH, soit deux fois la résolution des mesures. Pendant les campagnes ETAMBOT la précision est de 0,002 unité pH.

## 2) *variation du pH dans la zone Atlantique équatoriale*

### • Comparaison des profils verticaux

On peut tout d'abord constater qu'il existe une forte corrélation entre les profils verticaux du pH et de certains paramètres (fig. 3), surtout avec celui de l'oxygène.

La variation dans la colonne d'eau du pH, de la salinité, de l'oxygène, est similaire alors que la variation des nitrates, est opposée à celle du pH.

La caractéristique la plus flagrante, est la coïncidence vers 400 m, du minimum de pH et du minimum d'oxygène. Cette corrélation se retrouve sur toutes les stations de la campagne CITHER1.

### • Analyse des coupes de distribution de pH le long des sections de CITHER1. (fig. 4, fig. 5a et 5b, fig. 6)

Les valeurs de pH se situent environ entre 8,1 et 7,7. On remarque sur les différentes coupes de pH, trois caractéristiques principales :

- Présence d'un pH élevé en surface de l'ordre de 8,1 dû d'une part aux réactions d'équilibres des carbonates, ainsi que de la photosynthèse, qui par le biais d'une consommation en  $\text{CO}_2$  rend le milieu moins acide.

- Présence d'un minimum de pH ( $< 7,75$ ) vers 500 m (eau équatoriale) et qui prend naissance sur le bord Est du bassin puis qui s'étend ensuite vers l'ouest. Ce minimum de pH est à relier au minimum d'oxygène qui présente les mêmes caractéristiques (voir fig.3).

Sur les figures 5a et 5b, on constate que le minimum de pH est plus prononcé à  $3^{\circ}50$  O qu'à  $35^{\circ}$  O, ce qui correspond parfaitement avec le gradient de pH d'est en ouest.

De la même façon, si on compare les coupes de la figure 4 et de la figure 6, on remarque un minimum de pH à l'est du bassin plus prononcé à  $4^{\circ}30$  S qu'à  $7^{\circ}30$  N. Ceci s'explique par la localisation des sources de minimum de pH : à  $4^{\circ}30$  S la source du minimum de pH est très proche, alors qu'à  $7^{\circ}30$  N, la source de minimum de pH est plus éloignée (vers  $15^{\circ}$  N).

Par contre sur le bord ouest du bassin (fig. 5a), le minimum de pH est plus prononcé à  $7^{\circ}30$  N qu'à  $4^{\circ}30$ . Ceci s'explique par le fait que la section à  $35^{\circ}$  O est plus éloignée de la côte africaine à  $4^{\circ}30$  S qu'à  $7^{\circ}30$  N.

- Présence d'un maximum relatif de pH ( $> 8,00$ ), vers 2000m (Eau Profonde Nord Atlantique). Le maximum de pH s'étend plus loin à l'est le long de  $7^{\circ}30$  N que le long de  $4^{\circ}30$  S (fig. 4 et 6). En outre il occupe une couche plus épaisse à  $35^{\circ}$  O qu'à  $3^{\circ}50$  O (fig. 5a et 5b). Ceci s'explique par une pénétration de l'EPNA (ou NADW) plus prononcée au nord qu'au sud, et principalement sur le bord ouest du bassin. Ceci est en accord avec le schéma de circulation de l'Eau Profonde Nord Atlantique, qui progresse du nord vers le sud, le long du continent Américain, avec une branche de circulation le long de l'équateur.

Si on compare les figures 4 et 6 (respectivement  $7^{\circ}30$  N et  $4^{\circ}30$  S), on remarque pour des profondeurs  $> 4500$  m (Eau Antarctique de Fond), que le pH sur le bord ouest est beaucoup plus faible à  $4^{\circ}30$  S ( $< 7,85$ ) qu'à  $7^{\circ}30$  N ( $< 7,90$ ). Cela traduit bien la circulation de l'Eau Antarctique de Fond le long du continent américain, qui s'écoule du sud vers le nord.

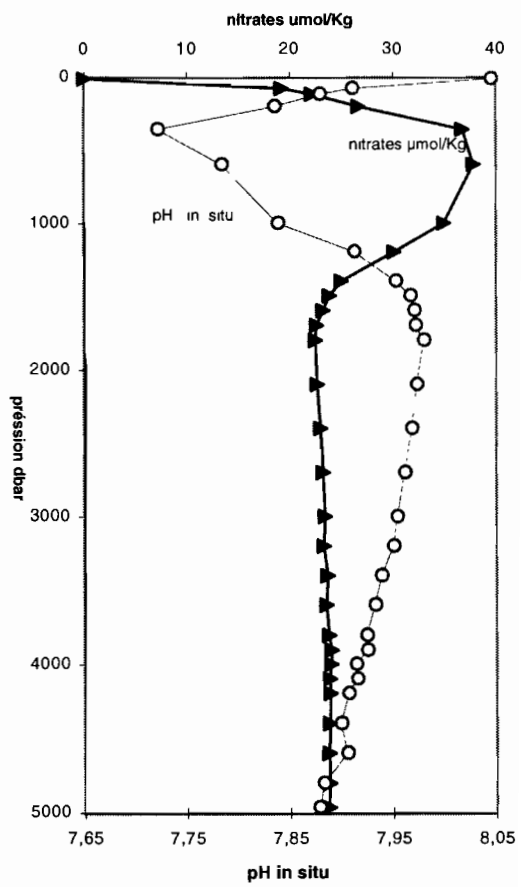
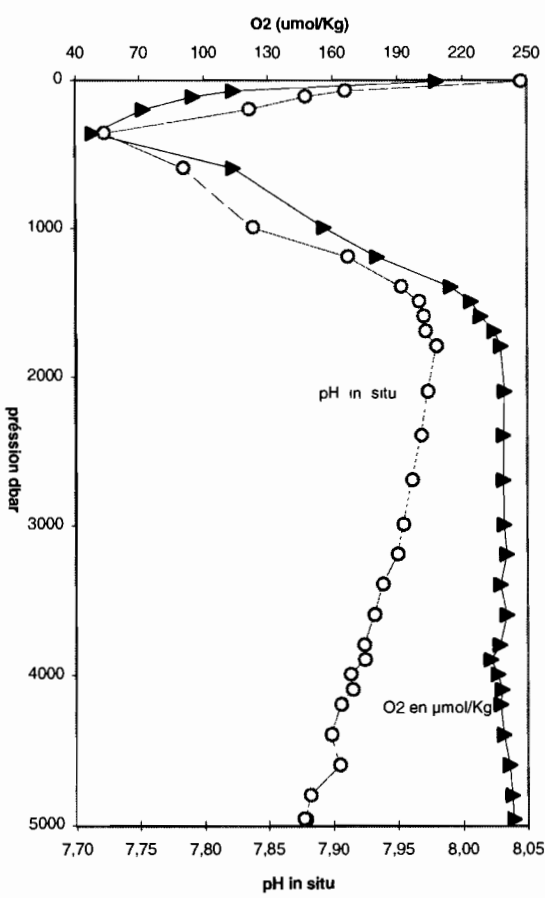
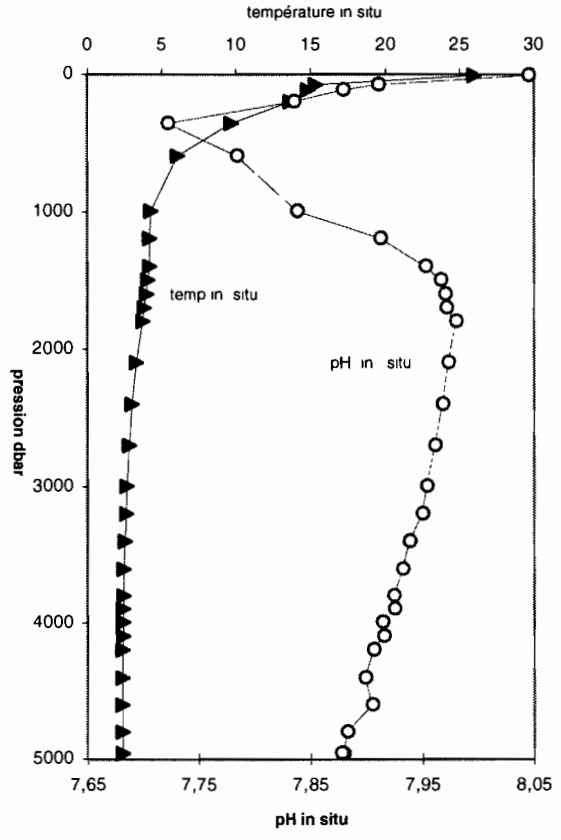
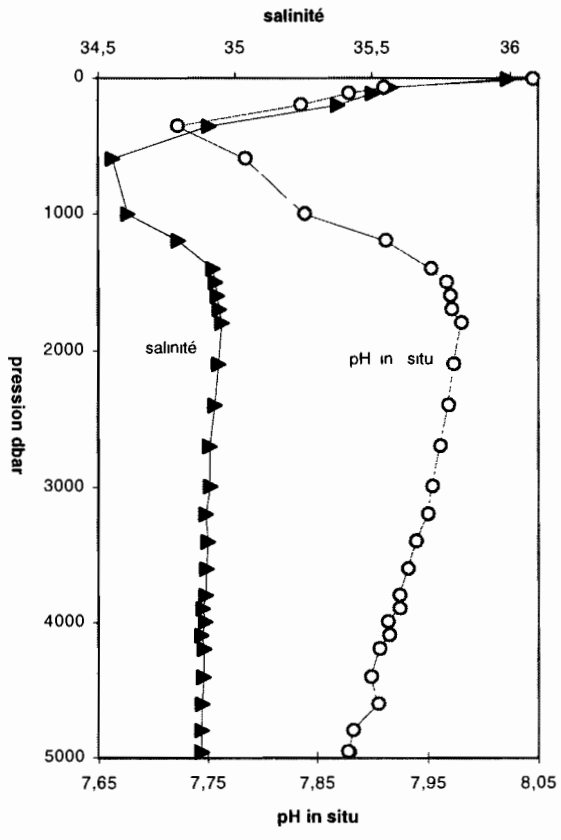


Fig.3 : profils verticaux à la station 21 ( 4°29.93' S, 2° 9.97' E) de CITHER1

figure 4 : distribution du pH sur la coupe 7°30 N (cither)

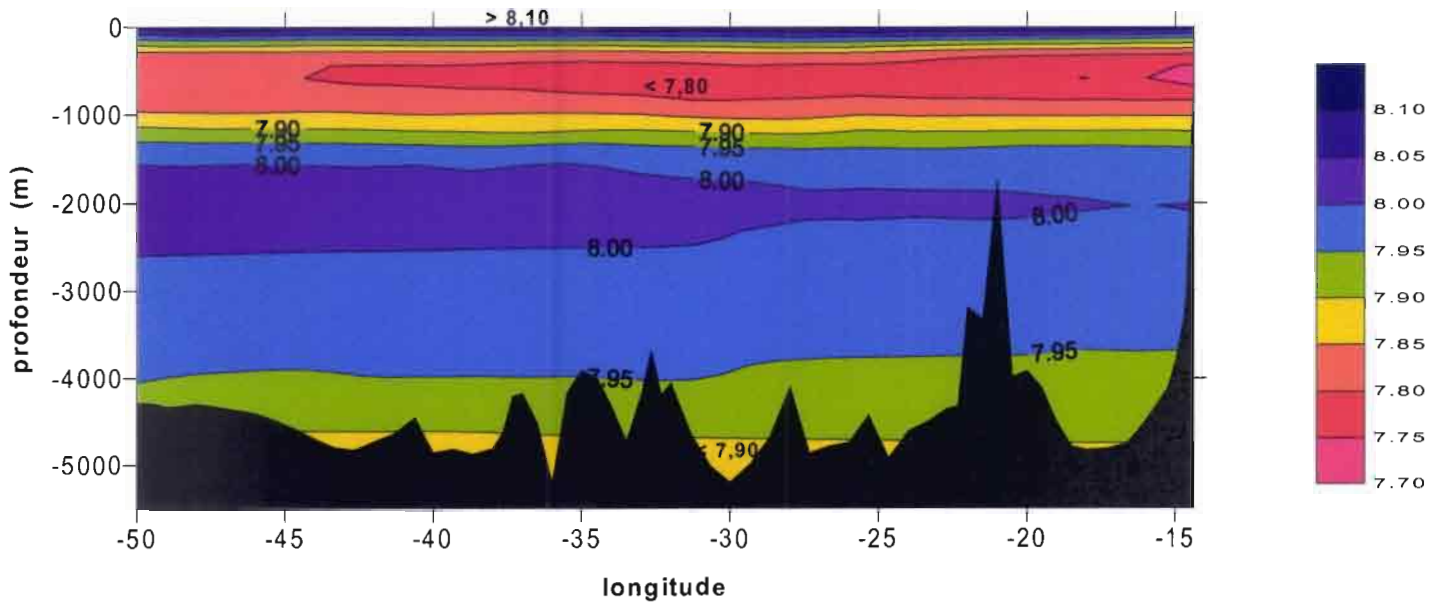


fig. 5a : coupe 35° Ouest

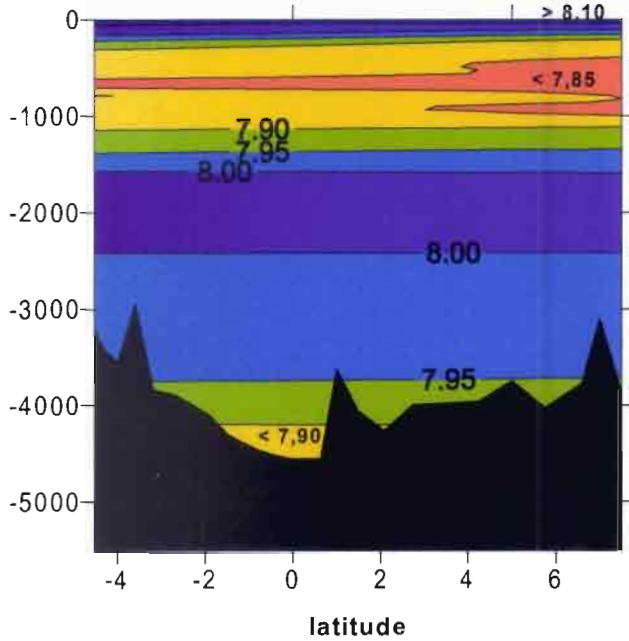


fig.5b : coupe 3°50 Ouest

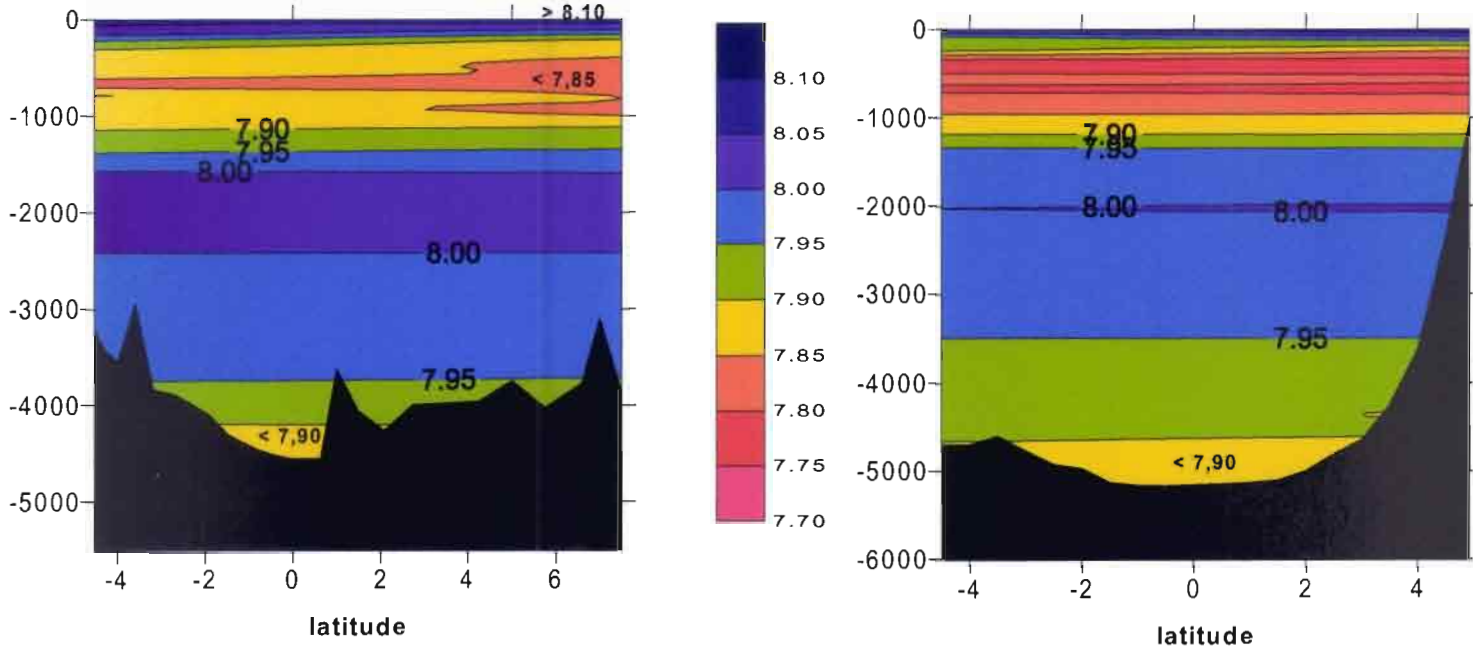
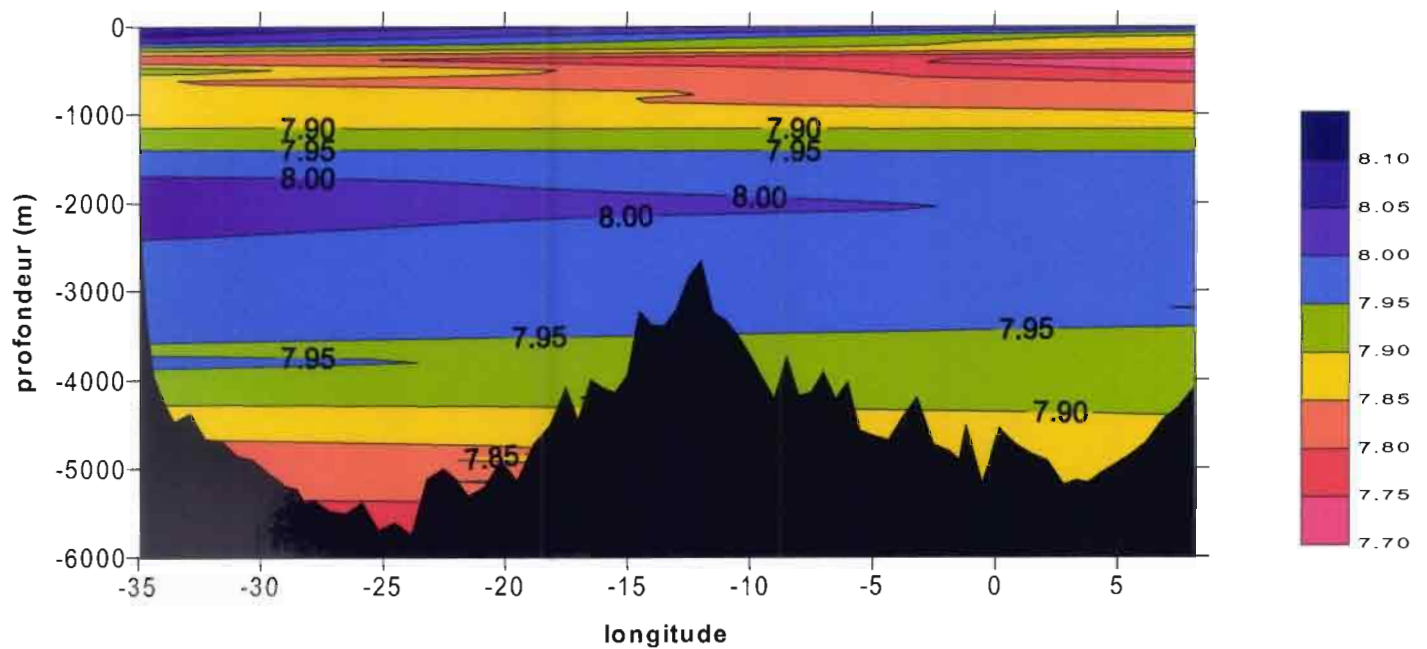


Figure 6 : distribution du pH sur la coupe 4°30 S (cither)



### 3) Mise en évidence d'une variabilité saisonnière

Les campagnes ETAMBOT1, ETAMBOT2 et CITHER1 ont eu lieu à des saisons différentes. On peut donc effectuer une comparaison des données de ces campagnes, afin d'observer ou non une variabilité saisonnière.

La comparaison montre que les valeurs de pH de la campagne ETAMBOT1 sont supérieures dans toute la colonne d'eau de 0,01 unité pH, à celles des autres campagnes. Si on peut logiquement comprendre une variabilité saisonnière dans les couches de surface, il n'en va pas de même dans les couches sous-jacentes.

Le tracé d'un graphe  $\text{pH} = f(\text{Si}(\text{OH})_4)$  sur l'Eau Antarctique de Fond (pression > 4000 dbar), montre un décalage de + 0,01 unité de pH (fig.7). Or l'Eau Antarctique de Fond a des caractéristiques relativement constantes. Ceci permet donc d'affirmer la présence d'un biais analytique du pH, lors de la campagne ETAMBOT1 de + 0,01 unité de pH. Etant donné la présence de ce biais analytique, on ne peut pas conclure sur une éventuelle variabilité saisonnière du pH, dans le bassin équatorial.

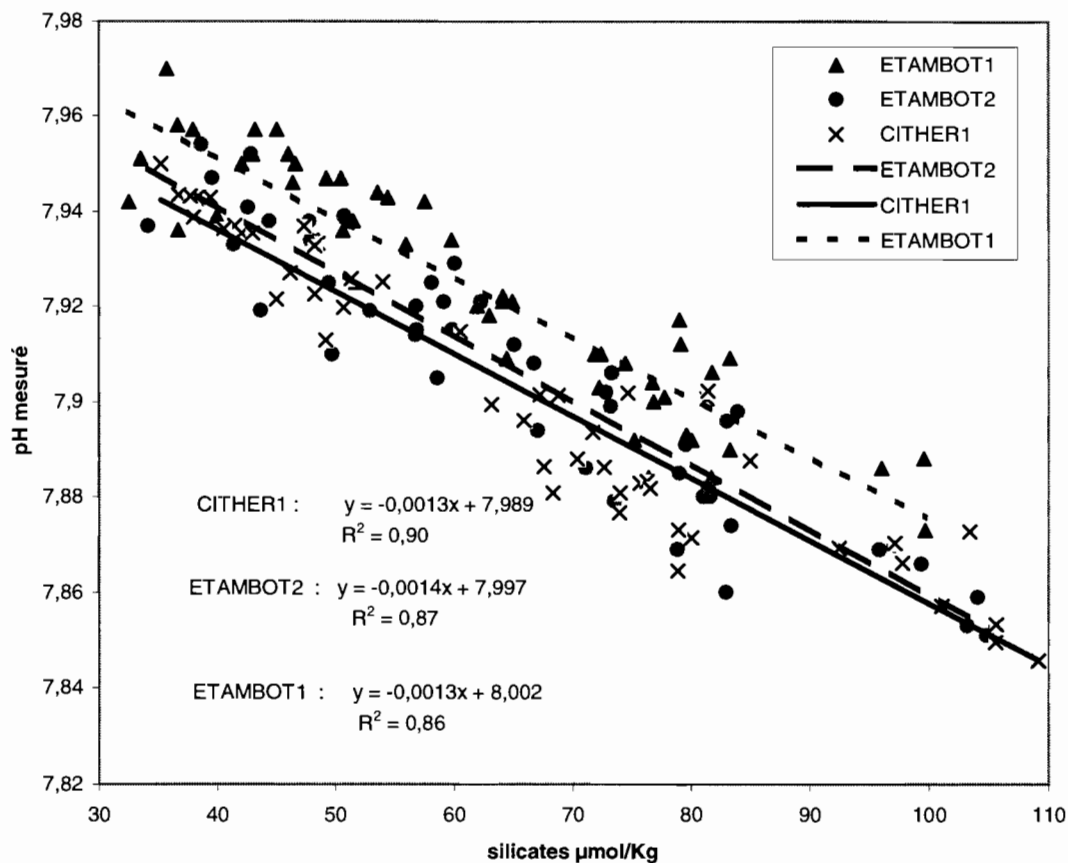


Figure 7 : corrélation pH - silicates pour p > 4000 dbar

## V - MODELISATION DU PH A PARTIR DE DONNEES HYDROGRAPHIQUES ET CHIMIQUES

### 1) *détermination d'un polynôme pour la zone Atlantique équatoriale*

Il existe pour les différents océans, peu de données de pH, contrairement aux données hydrographiques (Pression, salinité, température in situ) et de sels nutritifs (nitrates, phosphates et silicates). Des travaux permettant la détermination des paramètres du système carbonique, sans avoir à les mesurer, ont déjà été réalisés. Ces travaux se sont surtout portés sur la détermination de l'alcalinité totale et du carbone total, à l'aide des données hydrographiques et de sels nutritifs (Brewer et al., 1995; Hunter, 1998).

Le but de cette étude est de pouvoir déterminer le pH dans le bassin Atlantique équatorial, grâce à une modélisation ayant recours aux données hydrographiques et chimiques. La modélisation s'appuie sur les données recueillies lors de la campagne océanographique CITHER1. La modélisation sera ensuite validée grâce à d'autres données provenant de diverses campagnes océanographiques.

- les différentes étapes de la modélisation :

- prise en compte de toutes les données de la campagne CITHER1, ainsi que de toutes les variables potentiellement utilisables (pression, salinité, température in situ, oxygène, nitrates, phosphates, silicates).
- Identification des points aberrants et des données douteuses influant sur le modèle (étude avec une analyse en composantes principales). Identification de groupes de données nécessitant une modélisation séparée.
- Etude des variables corrélées, puis sélection pour le modèle de variables indépendantes.
- Une fois la modélisation effectuée, validation de ce modèle en utilisant d'autres données provenant de campagnes antérieures.
- Peut on généraliser le modèle à d'autres zones géographiques ?
- Conclusion.

- résultats

L'ensemble des données de la campagne CITHER1 est traité au moyen d'une analyse en composante principale (ACP) représentée sur la figure 8. L'ACP permet de placer toutes les données de la campagne CITHER1, en fonction de deux facteurs principaux. On constate que les données sont réparties en clusters, et une étude de ces clusters, montre qu'il s'agit d'une répartition suivant la masse d'eau. Il est donc judicieux pour obtenir un meilleur ajustement de la modélisation, de séparer les données. On retient donc dans une première modélisation, les points où la pression est inférieure à 400 dbar. Dans une seconde modélisation, ne sont retenus que les points ayant une pression supérieure à 400 dbar.

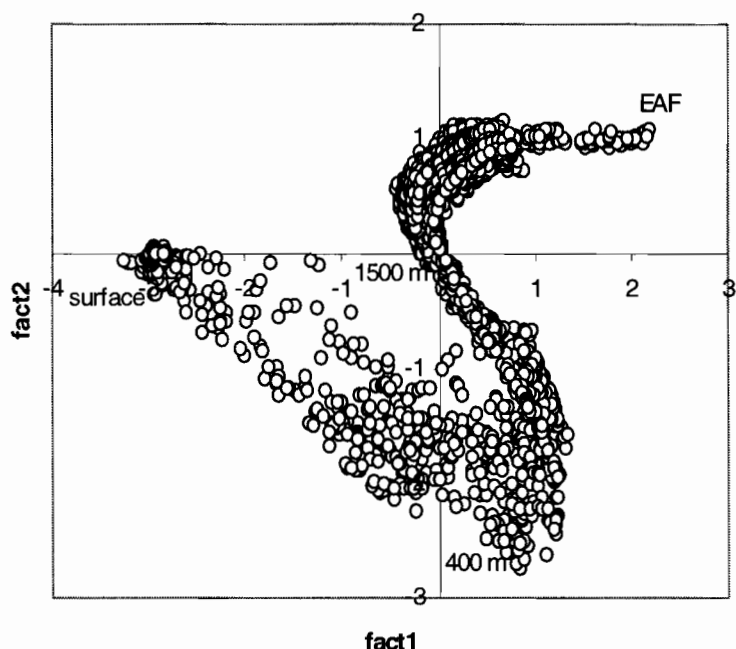


Figure 8 : ACP sur les données CITHER1

Si on étudie la corrélation entre les différentes variables (tableaux 9), on remarque que certaines variables sont fortement corrélées, comme les nitrates et les phosphates (ces deux sels nutritifs sont assimilés et régénérés dans un même rapport constant de 16, correspondant au rapport de Redfield).

Du fait des corrélations, on ne retient pas certaines variables afin d'obtenir la modélisation la plus précise avec un nombre de paramètres réduit.

Le phosphate qui est très fortement corrélé au nitrate n'est pas retenu. De même la température in situ présente avec les autres paramètres, de fortes corrélations pour des pressions inférieures à 400 dbar. Sur toute la colonne d'eau la température in situ est fortement corrélée à la pression (corrélation pression – temp in situ de  $-0,88$  et  $-0,92$ ); on ne l'utilise donc pas dans la modélisation. En définitif, on ne retient que les variables suivantes : **pression, salinité, oxygène, silicates, nitrates.**

pression < 400 dbar	pression	temp in situ	salinité	oxygène	silicate	Nitrate	phosphate	pH in situ mes
pression	1							
temp in situ	-0,88	1						
salinité	-0,78	0,85	1					
oxygène	-0,70	0,87	0,70	1				
silicate	0,94	-0,94	-0,87	-0,81	1			
nitrate	0,88	-0,98	-0,84	-0,93	0,96	1		
phosphate	0,87	-0,98	-0,84	-0,93	0,95	1,00	1	
pH in situ mes	-0,83	0,91	0,79	0,96	-0,92	-0,97	-0,97	1

tableau 9a: corrélations entre les variables pour des pressions > 400 dbar

pression > 400 dbar	pression	temp in situ	salinité	oxygène	nitrate	Silicate	phosphate	pH in situ mes
Pression	1							
temp in situ	-0,92	1						
Salinité	0,33	-0,41	1					
Oxygène	0,68	-0,80	0,79	1				
Nitrate	-0,48	0,58	-0,89	-0,93	1			
Silicate	0,74	-0,68	-0,20	0,16	0,11	1		
Phosphate	-0,43	0,53	-0,91	-0,92	0,98	0,19	1	
pH in situ mes	0,12	-0,33	0,85	0,80	-0,90	-0,39	-0,91	1

tableau 9b : corrélations entre les variables pour des pressions > 400 dbar

Tableaux 9 : corrélations existantes entre les différents paramètres

Il est aussi intéressant de regarder le signe de chaque variable (tableaux 9), et de le relier à son comportement dans la colonne d'eau. Par exemple la pression et le silicate ont une corrélation positive, ce qui signifie que quand la pression augmente, la teneur en silicate augmente aussi. De la même façon la température in situ et la pression sont corrélées négativement : quand la pression augmente, la température in situ diminue.

La modélisation retenue à partir des données de la campagne CITHER1, se divise donc en deux modélisations polynomiales (tableau 10), suivant une pression inférieure ou supérieure à 400 dbar. A Cette pression correspond l'eau équatoriale, et le minimum de pH qui lui est associé.

<b>données inférieures à 400 m</b>					<b>données supérieures à 400 m</b>				
<i>régression</i>					<i>régression</i>				
Coef r	0,991				Coef r	0,990			
Coef r <sup>2</sup>	0,981				Coef r <sup>2</sup>	0,981			
Erreur-type	<b>0,015</b>				Erreur-type	<b>0,009</b>			
Observations	<b>533</b>				Observations	<b>2019</b>			
	<i>Coeff</i>	<i>t exp</i>	<i>Limite inf</i>	<i>Limite sup</i>		<i>Coeff</i>	<i>t exp</i>	<i>Limite inféri</i>	<i>Limite supér</i>
<b>Constante</b>	<b>7,59</b>	81,62	7,41	7,77	<b>Constante</b>	<b>6,26</b>	52,23	6,03	6,50
<b>pression</b>	<b>-5,48E-05</b>	-3,24	-8,80E-05	-2,16E-05	<b>pression</b>	<b>-3,22E-05</b>	-130,33	-3,27E-05	-3,17E-05
<b>salinité</b>	<b>4,79E-03</b>	1,98	-8,39E-05	9,66E-03	<b>salinité</b>	<b>4,46E-02</b>	13,23	3,80E-02	5,12E-02
<b>oxygène</b>	<b>1,62E-03</b>	33,64	1,53E-03	1,72E-03	<b>oxygène</b>	<b>1,28E-03</b>	75,54	1,25E-03	1,31E-03
<b>nitrate</b>	<b>2,17E-03</b>	5,66	1,41E-03	2,92E-03	<b>nitrate</b>	<b>-3,44E-03</b>	-24,10	-3,72E-03	-3,16E-03
<b>silicate</b>	<b>-9,04E-03</b>	-12,18	-1,05E-02	-7,58E-03	<i>silicate</i>	<i>2,9E-06</i>	<i>0,094</i>	<i>-5,69E-05</i>	<i>6,27E-05</i>
ANALYSE DE VARIANCE					<i>t theo : 1,96</i> ANALYSE DE VARIANCE				
	<i>ddl</i>	<i>F exp</i>	<i>F theo</i>			<i>ddl</i>	<i>F exp</i>	<i>F theo</i>	
Régression	5	5556	2,5		Régression	5	20099	2,5	
Résidus	527				Résidus	2013			
Total	532				Total	2018			

**Tableau 10 : Caractéristiques des régressions polynomiales sur la campagne CITHER1**

Pour pouvoir appliquer ces polynômes, il convient aussi de définir les variables utilisées. La pression est exprimée en dbar, l'oxygène ainsi que les sels nutritifs en  $\mu\text{mol/Kg}$ . Le pH ainsi calculé, correspond à un pH exprimé pour une concentration en ions  $\text{H}^+$  totale.

Lorsqu'on regarde les résultats de la modélisation, on constate que la régression est totalement significative (tab.10, analyse de la variance) :  $f_{\text{exp}} > f_{\text{theo}}$

De plus chaque paramètre retenu est validé par le test de Student, sauf le silicate pour des pressions supérieures à 400 dbar :  $t_{\text{exp}} (0,09) < t_{\text{theo}} (1,96)$ .

Ceci est intéressant, car on sait que le silicate est le paramètre qui permet de déterminer très facilement les masses d'eau en profondeur. Toutefois l'influence nulle du silicate sur le pH des couches profondes est compréhensible, car dans le bassin équatorial, le silicate a un comportement pratiquement inerte tant du point de vue biologique que physico – chimique, du fait de la faible présence de diatomées.

On constate aussi que l'erreur type associée au pH (tableau 10), est plus importante pour des pressions inférieures a 400 dbar (0,015 unité pH) que dans le reste de la colonne d'eau (0,009 unité pH). On peut relier cet écart aux effet de la variabilité saisonnière dans les couches supérieures. Il faut aussi souligner que pour des pressions inférieures à 400 dbar, l'oxygène est la variable la plus significative, alors que pour des pressions supérieures à 400 dbar, c'est la pression qui prédomine avec toutefois une forte influence de l'oxygène.

La précision du modèle pour la campagne CITHER1, est représentée sur la figure 11. La distribution des résidus (figure 11a) est relativement homogène (moyenne = 0,000 et écart type = 0,010), avec toutefois une dispersion plus grande en surface. Ceci est en accord avec la différence observée dans le tableau 10, à propos des erreurs types.

L'ajustement du pH calculé au pH mesuré (figure 11b), permet d'affirmer que la régression est très satisfaisante, car les points s'écartent très peu de la droite.

## 2) validation sur d'autres campagnes océanographiques

Pour pouvoir accepter les polynômes de calcul du pH obtenus à partir des données de la campagne CITHER1, on doit vérifier cette modélisation sur d'autres campagnes océanographiques.

Dans un premier temps, la vérification se fait sur des campagnes ayant eu lieu dans le bassin équatorial; c'est à dire sur les campagnes ETAMBOT1 et ETAMBOT2 (figure 12). On peut d'ailleurs observer sur la campagne ETAMBOT1 un décalage des résidus de 0,011 unité pH par rapport à ETAMBOT2. Ceci vient confirmer le biais des mesures (voir paragraphe III – 3) de la campagne ETAMBOT1 d'environ 0,01 unité de pH.

Sur ces deux campagnes, les résultats sont très satisfaisants, car l'écart type et la moyenne des résidus sont relativement faibles. De plus le grand nombre de données pour chaque campagne (>850 mesures), atteste de la précision du modèle. Au vu des résultats sur les campagnes ETAMBOT, on peut donc accepter les modèles de calcul de pH, proposés dans le paragraphe V-1.

Ensuite on teste si la modélisation peut s'appliquer à d'autres zones géographiques. Pour se faire, on utilise des données provenant de deux campagnes (figure 13):

- La campagne Nord- Atlantique (OACES leg1, navire Malcom Baldrige de la N.O.A.A.), qui a eu lieu en juillet 1993, et dont les stations se situent sur une radiale à 25° ouest entre les latitudes 15° nord et 5° sud.
- La campagne CITHER2, qui s'est déroulée en janvier 1994, sur des stations comprises entre 20° S et 15° N au large de l'Amérique du sud.

Pour ces deux campagnes, le pH de référence n'est pas un pH mesuré comme pour les campagnes ETAMBOT et CITHER1, mais un pH obtenu par le calcul à l'aide du programme de Lewis et Wallace (1995). Ce programme permet le calcul du pH, à partir des valeurs de l'alcalinité totale et du carbone total, qui sont les paramètres mesurés pendant ces campagnes.

L'utilisation des polynômes de calcul de pH sur ces deux campagnes (fig. 13), ne permet pas un aussi bon ajustement que sur les autres campagnes (fig. 12). On peut supposer pour expliquer l'écart observé, qu'il y ait une différence non négligeable entre le pH calculé par le programme de Lewis et Wallace (1995) et le pH qui aurait été mesuré in situ. Une autre hypothèse probable pour expliquer ce petit défaut d'ajustement, est que la distribution des masses d'eau dans l'Atlantique Nord et sud, qui est différente de celle du bassin équatorial, a une influence sur les polynômes de calcul du pH.

Toutefois les résultats obtenus pour les campagnes nord – atlantique et CITHER2 (figure 13), restent acceptables.

76

Fig. 11a : résidus de pH sur la campagne CITHER1

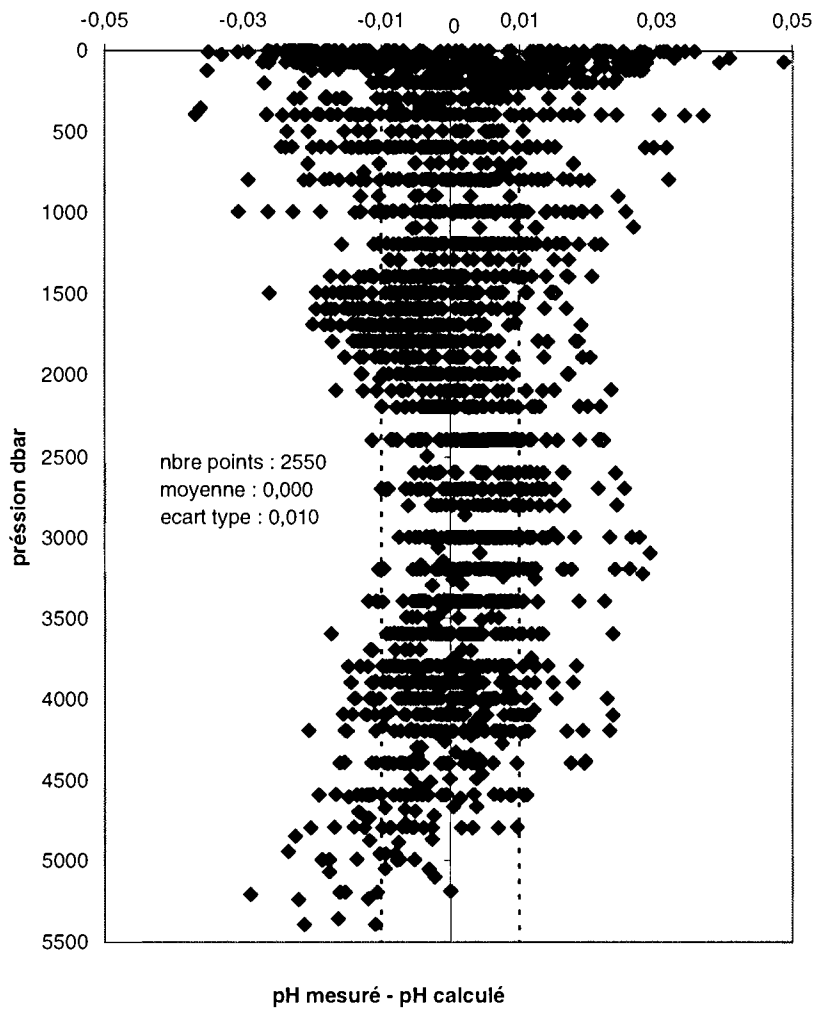


Fig. 11b : ajustement du pH modélisé au pH mesuré campagne CITHER1

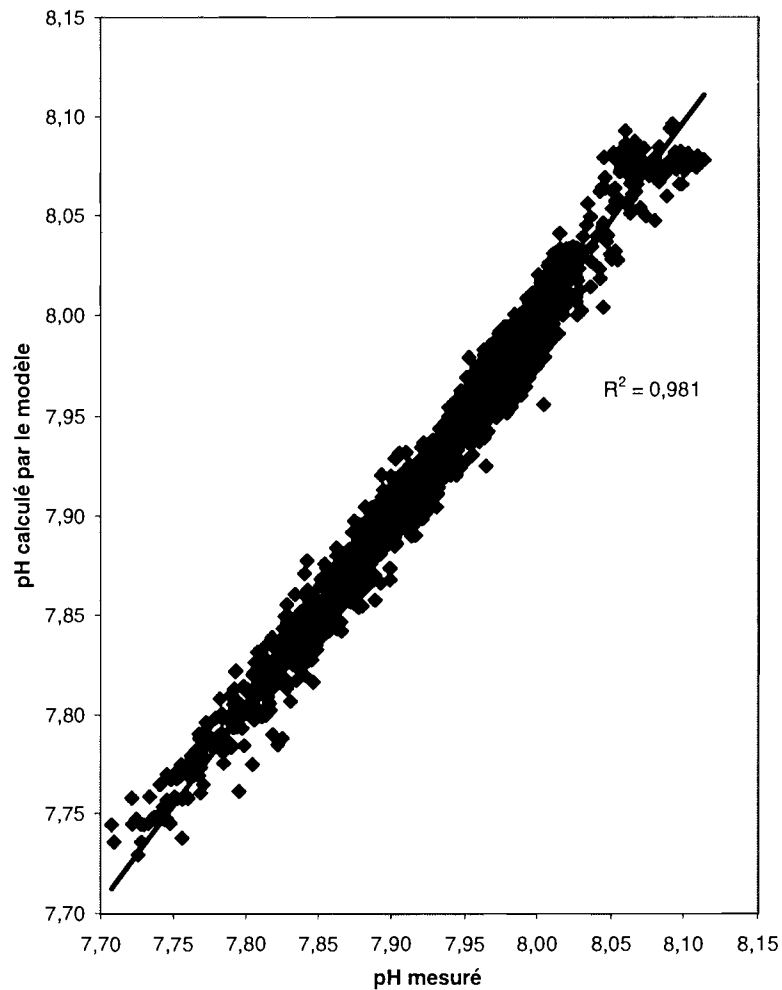


Figure 11 : validation graphique du modèle

17

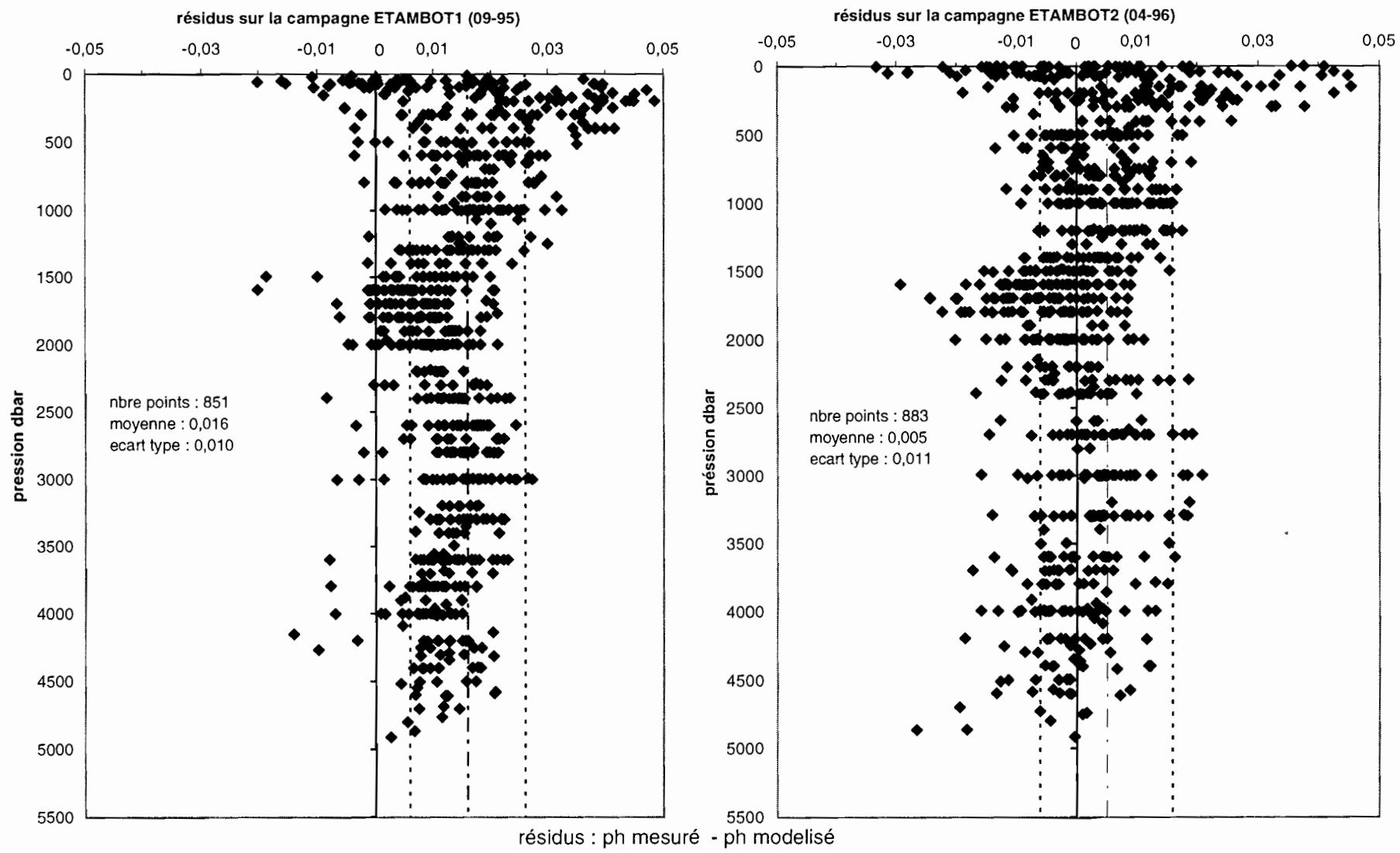
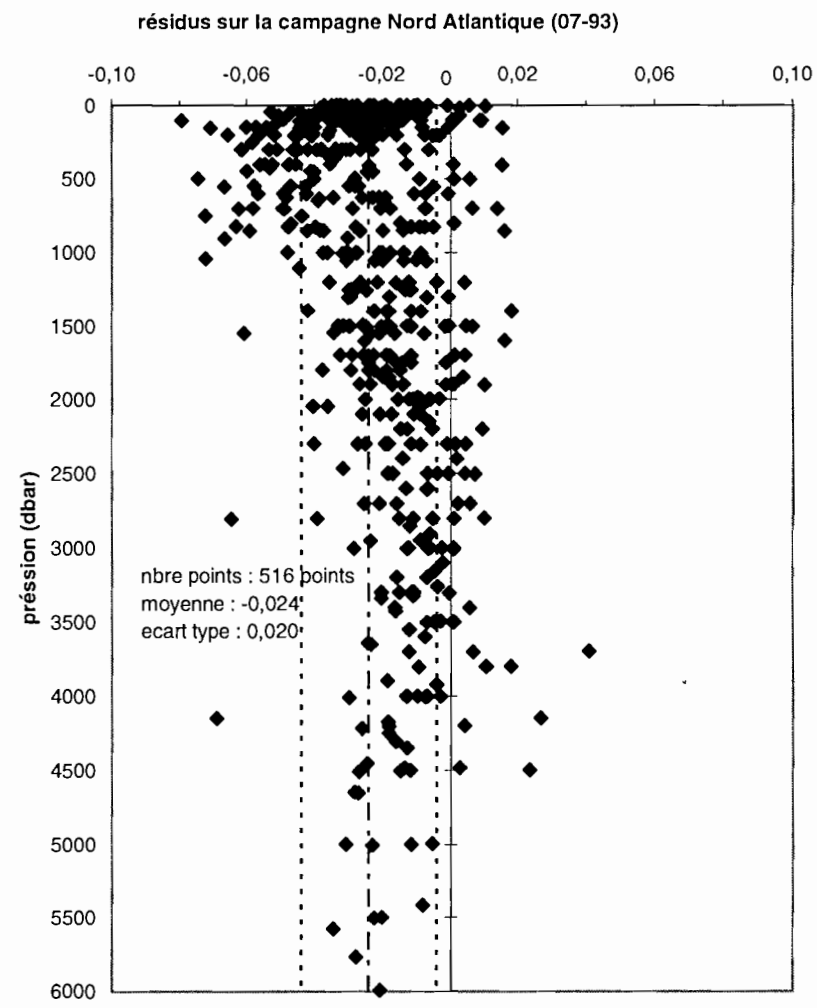
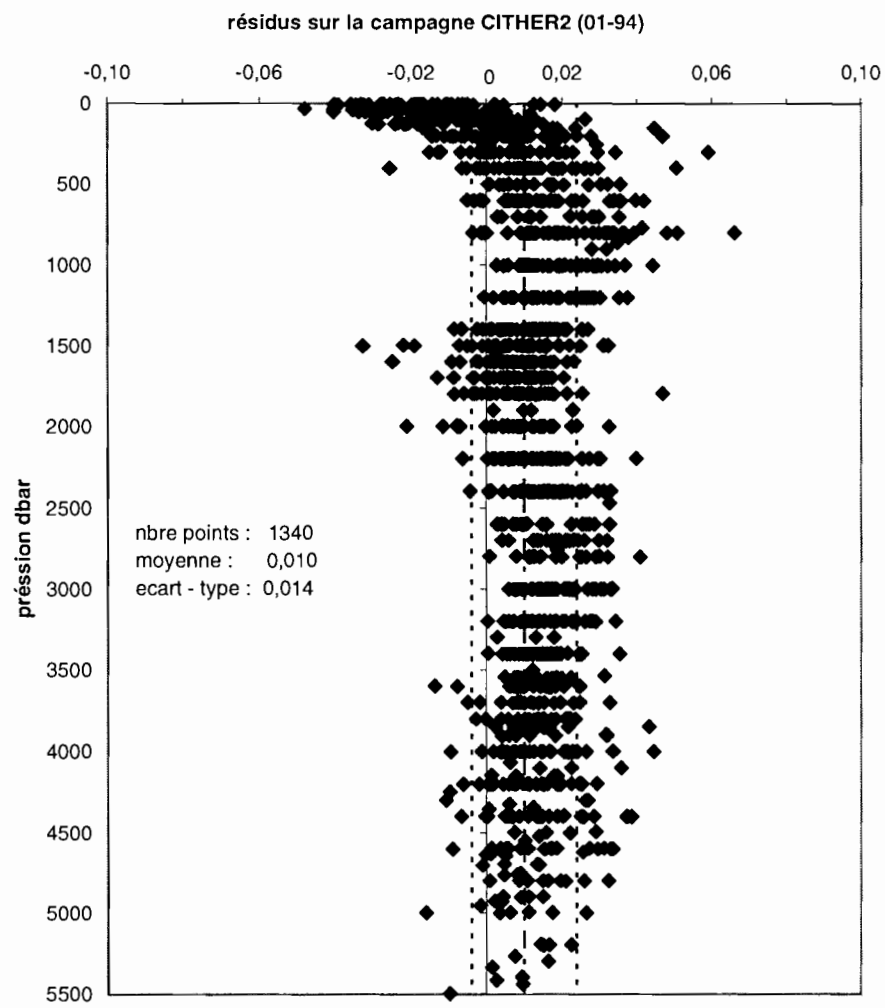


Figure 12 : validation de la modélisation, sur différentes campagnes du bassin équatorial.

87



résidus :ph (lewis) - ph modelisé

Figure 13 : validation de la modélisation sur différentes campagnes historiques

- Sur la **figure 14**, on compare les résidus obtenus sur la campagne nord – atlantique, suivant deux démarches différentes.

Les résidus de pH relatifs à ces deux méthodes, sont obtenus par comparaison du pH modélisé par chaque méthode à un pH de référence, calculé par le programme de Lewis et Wallace (1995), à partir de valeurs mesurées de l'alcalinité totale et du carbone total durant la campagne nord – atlantique.

- Modélisation selon CITHER1 : on utilise les différents paramètres (Pression, salinité, ...) pour calculer **directement le pH** à l'aide des polynômes définis dans le paragraphe V – 1.

Résidus :  $\text{pH}_{\text{Lewis}}(\text{TCO}_{2\text{mes}}, \text{At}_{\text{mes}}) - \text{pH}_{\text{modélisé CITHER1}}(\text{P}, \text{S}, \text{O}_2, \dots)$

- Modélisation de Brewer et al. (1995) : leur démarche permet de calculer **indirectement le pH**. Les différentes données hydrographiques (pression, salinité, ...) sont employées pour calculer l'alcalinité totale ainsi que le carbone total. Ensuite l'utilisation du programme de Lewis et Wallace (1995), permet d'obtenir pour la modélisation de Brewer et al., le pH in situ à partir de At et  $\text{TCO}_2$ .

Résidus :  $\text{pH}_{\text{Lewis}}(\text{TCO}_{2\text{mes}}, \text{At}_{\text{mes}}) - \text{pH}_{\text{modélisé Brewer}}(\text{TCO}_2, \text{At})$

On constate que les résidus de pH obtenus par notre méthode de calcul direct (modélisation CITHER1), sont inférieurs à ceux obtenus en utilisant la méthode indirecte de calcul de pH proposée par Brewer et al (modélisation Brewer et al.). De plus on observe que les résidus obtenus avec la méthode de Brewer et al., montrent une dispersion plus importante sur l'ensemble de la colonne d'eau.

### 3) *conclusion de la modélisation du pH*

Cette étude présente donc une méthode qui permet de calculer directement le pH océanique à partir de plusieurs paramètres hydrographiques couramment mesurés.

La précision de cette méthode est très bonne, pour des mesures dans le bassin équatorial (écart type = 0,010 unité pH), comme l'atteste les Figures 11 et 12. Par contre, si on utilise les polynômes définis pour calculer le pH, hors du bassin équatorial, on obtient une moins bonne précision (écart type = 0,020), mais la modélisation reste toutefois très acceptable, compte tenu de la faible dispersion des résidus.

Cette modélisation va permettre pour la suite du travail, d'obtenir à partir de données courantes (pression, salinité, sels nutritifs, oxygène), de nombreuses valeurs de pH non mesurées, lors de campagnes océanographiques antérieures.

**résidus pH** : pH lewis (At, TCO2 mesurés) - pH modélisation  
(modélisation selon Cither1 ou travail de Brewer et al., 1995)

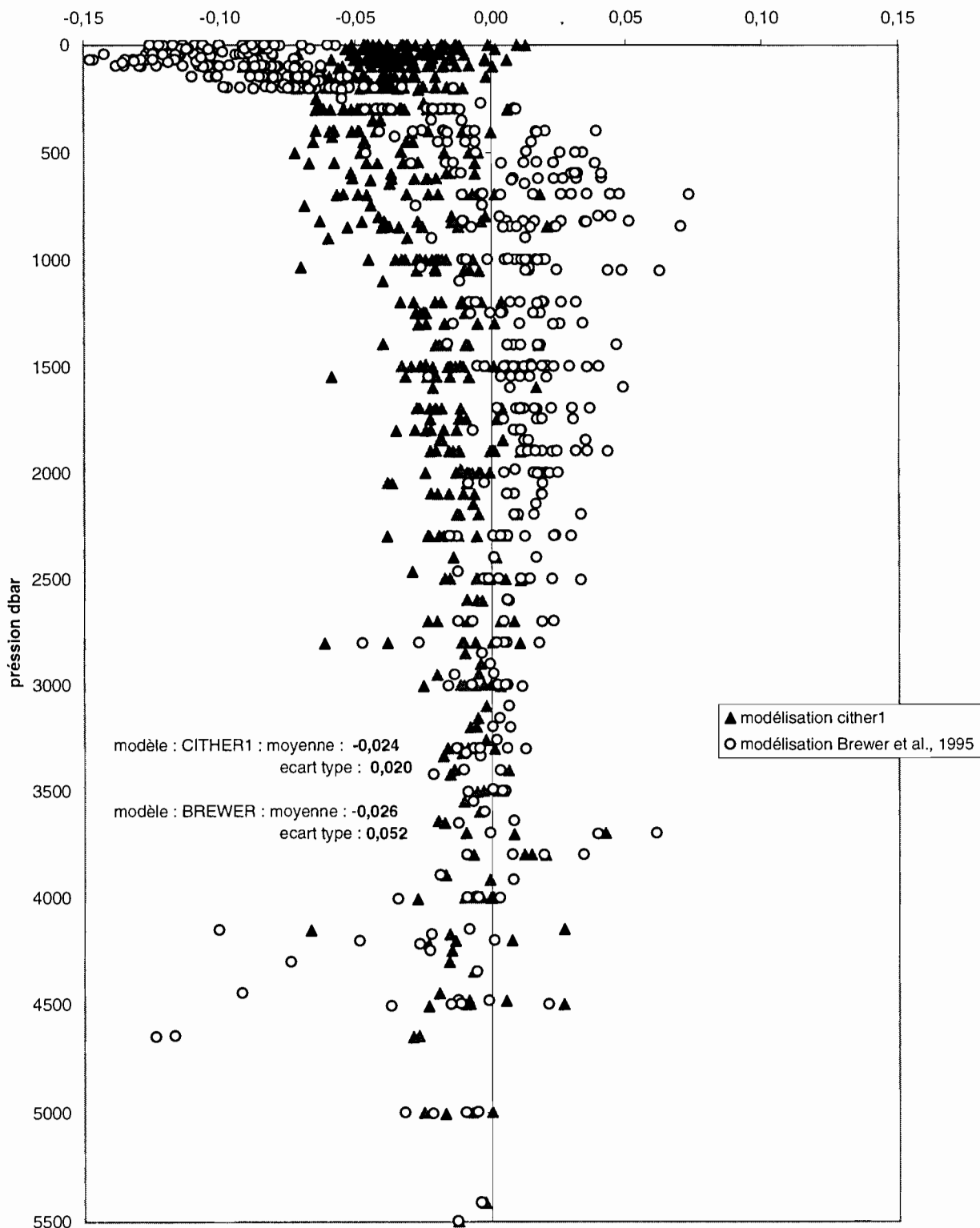


Figure 14 : comparaison du modèle CITHER1 et du modèle de Brewer et al., 1995, sur la campagne Nord - Atlantique

## VI – MODELISATION DE L'ATTENUATION DE PROPAGATION DU SON EN FONCTION DE LA DISTRIBUTION DE pH

### 1) Introduction

On sait que dans l'océan, la propagation des ondes sonores sur de longues distances (de l'ordre de 1000 Km) pour des fréquences <1000 Hz est essentiellement dépendante du pH. Les recherches précédemment réalisées dans ce domaine se sont surtout focalisées sur la détermination du pH à partir de l'atténuation de propagation d'ondes de faibles fréquences (Guoliang and Worcester, 1989). Le travail proposé ici, propose une démarche inverse, qui consiste à déterminer les anomalies de propagations du son en fonction de la distribution du pH.

L'objectif de ce travail consiste en la réalisation de cartes représentant les anomalies de propagation du son dans le bassin Atlantique tropical (30°N – 30°S).

Ce travail s'appuie sur une étude effectuée par Brewer et al. (1995) traitant du tracé de contours de ces anomalies. On peut ainsi effectuer une comparaison des résultats obtenus par Brewer et al., et ceux proposés à l'issue de cette étude.

### 2) phénomènes agissant sur la propagation du son en milieu océanique

Le phénomène d'absorption des basses fréquences est principalement dû à la relaxation de 3 molécules (Brewer et al. , 1995) :

$$\alpha = \alpha_1(\text{MgSO}_4) + \alpha_2(\text{B}(\text{OH})_3) + \alpha_3(\text{MgCO}_3)$$

$\alpha_n$  est un paramètre relatif à chaque composé, et on le définit de la façon suivante :

$$\alpha_n = (S/35) * A_n * ((f^2 * f_n)/(f^2 + f_n^2))$$

$$\begin{array}{ll} \text{avec } A_1 = 0,5 * 10^{-d/20} & f_1 = 50 * 10^{T/60} \\ A_2 = 0,1 * K & f_2 = 0,9 * 10^{T/70} \\ A_3 = 0,03 * K & f_3 = 4,5 * 10^{T/30} \end{array}$$

$A_n$  est l'amplitude de chaque composé,  $f_n$  est la fréquence (en kilohertz) de relaxation relative au composé,  $f$  est la fréquence pour laquelle le coefficient d'absorption est calculé,  $d$  la profondeur (en kilomètres), et  $T$  la température (°C).  $K$  est un paramètre dépendant du pH :  $K = 10^{(\text{pH} - 8)}$

Dans cette étude on travaille avec un pH sur l'échelle en ions hydrogène « totale ». De ce fait il faut apporter une correction sur le calcul de  $K$ , par rapport à la formule ci dessus référant à un pH sur l'échelle NBS.

$$K_t = 10^{(\text{pH}_t - 7,858)}$$

$\alpha_2$  et  $\alpha_3$  qui sont des termes dépendant du pH peuvent être exprimés de la façon suivante :  $\alpha_n = C_n * K$      $\alpha$  en décibels par kilomètre  
 $C_n$  : constante

On remarque donc que la connaissance du pH est le facteur déterminant dans la précision de la formule d'absorption du son. D'après Brewer et al. (1995), une erreur de  $\pm 0,05$  unité pH sur la mesure du pH, entraîne une imprécision de  $\pm 15\%$  sur  $\alpha$ .

### 3) *distribution du coefficient d'absorption du son*

les coupes verticales (Figures 15 a–d) et les cartes horizontales réalisées dans cette étude (figures 16,17,19) représentent la distribution de K (coefficient d'absorption du son), dans une partie de l'océan Atlantique. L'intérêt d'un tel travail, est de connaître les anomalies de propagation des ondes sonores de faibles fréquences, dans diverses zones de l'océan.

- coupes verticales de distribution de K sur les radiales de CITHER1 (Figure 15).

La figure 15 représente la distribution de K sur les différentes radiales de la campagne CITHER1. Ces valeurs sont calculées à partir des mesures de pH effectuées durant CITHER1. Plus la valeur de K est élevée, et plus les pertes acoustiques sont importantes. Inversement, à de faibles valeurs de K correspond une atténuation minimale de la propagation.

On constate sur les 4 figures 15, que la propagation des ondes sonores est optimale vers 500 m, car la valeur K est minimale à cette profondeur. Sur la figure 15d, on peut aussi remarquer qu'en dessous de 5000 m, les anomalies de propagation du son deviennent de plus en plus petites. Au contraire en surface ainsi que vers 2000 m, on observe des valeurs de K élevées. Ceci entraîne à ces profondeurs des pertes acoustiques élevées sur la propagation des ondes sonores.

Compte tenu de la précision de  $\pm 0,004$  unité sur les mesures de pH lors de CITHER1, on obtient pour la figure 15 une erreur d'environ 1-2 % sur le calcul de K.

- cartes horizontales de distribution de K, sur l'ensemble du bassin Atlantique équatorial

Ces cartes sont réalisées à l'aide de la base de données « World Ocean Database » du NODC (National Oceanographic Data Center). Pour calculer le paramètre K en un point, il faut connaître le pH in situ à cet endroit. Or s'il existe beaucoup de données hydrographiques et de sels nutritifs, il n'en va pas de même pour les données de pH. Pour tracer ces cartes comprises entre 30° nord et 30° sud, on a donc dû calculer le pH à l'aide des polynômes déterminés dans cette étude, et ceci à partir des différentes mesures de pression, salinité, oxygène et sels nutritifs, rassemblée dans les fichiers du NODC.

Ce travail n'est possible que si les polynômes que nous utilisons sont valables dans toute la zone étudiée. La justesse de ces polynômes a été démontré dans le paragraphe V – 2, lors de la validation sur différentes campagnes de la modélisation proposée.

Avec les cartes de distribution de K, on a représenté la répartition spatiale des points ayant servi au tracé de ces contours. Ceci est nécessaire pour l'analyse des cartes, étant donné la répartition inégale des mesures, qui peut, dans certaines zones, fausser l'interprétation.

De plus, les données recueillies proviennent de campagnes différentes réparties environ sur 40 ans. Il faut donc être très prudent sur la précision de ces données ainsi que sur les unités de mesure utilisées. Toutefois la précision des polynômes de calcul est très satisfaisante, et on obtient une valeur calculée du pH qui permet d'obtenir une erreur maximale sur K de l'ordre de 6% aux environs de l'équateur et de 13% sur le reste de l'Atlantique tropical.

Figure 15a : distribution de K le long de 7°30 N (cither)

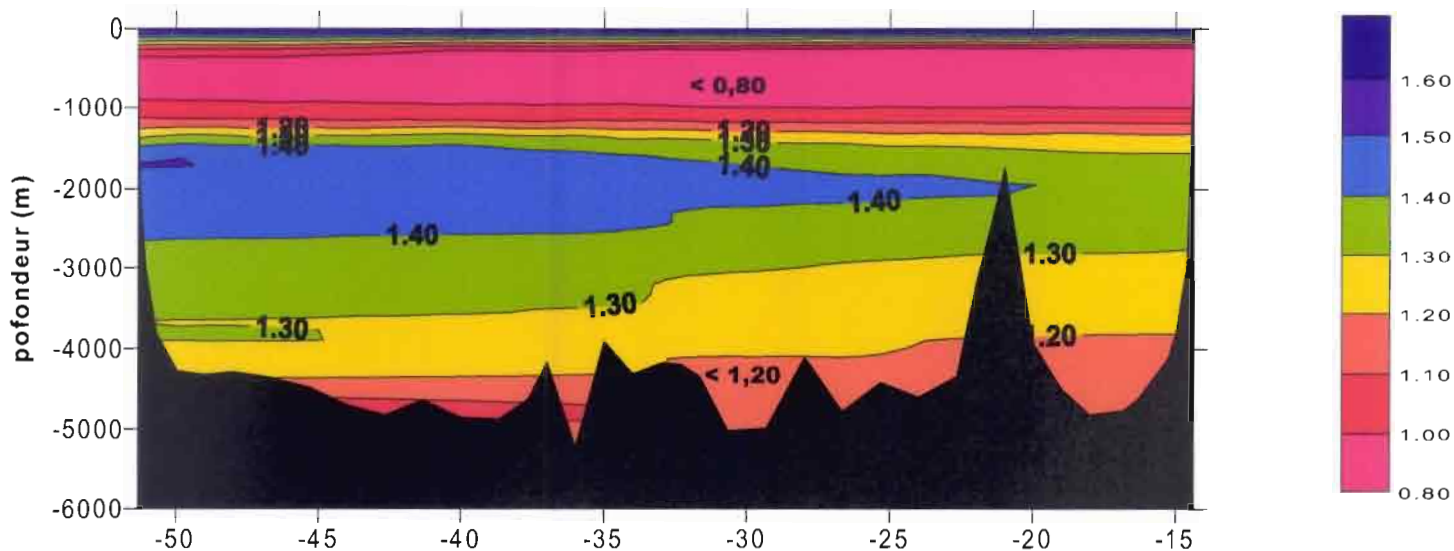


Figure 15b : distribution de K le long de 35° O

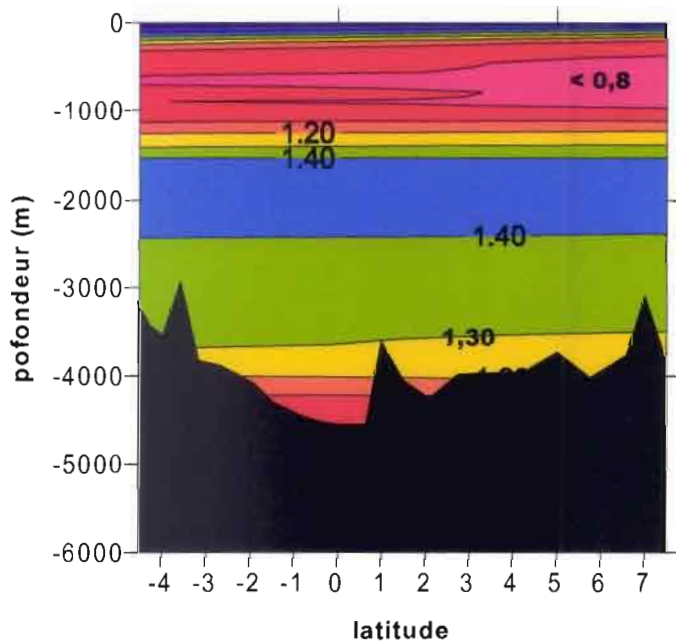


Figure 15c : distribution de K le long de 3°50 O

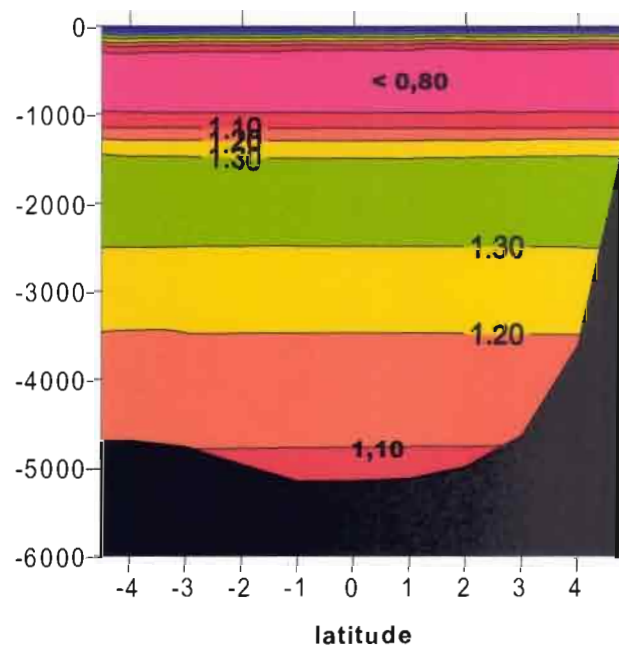
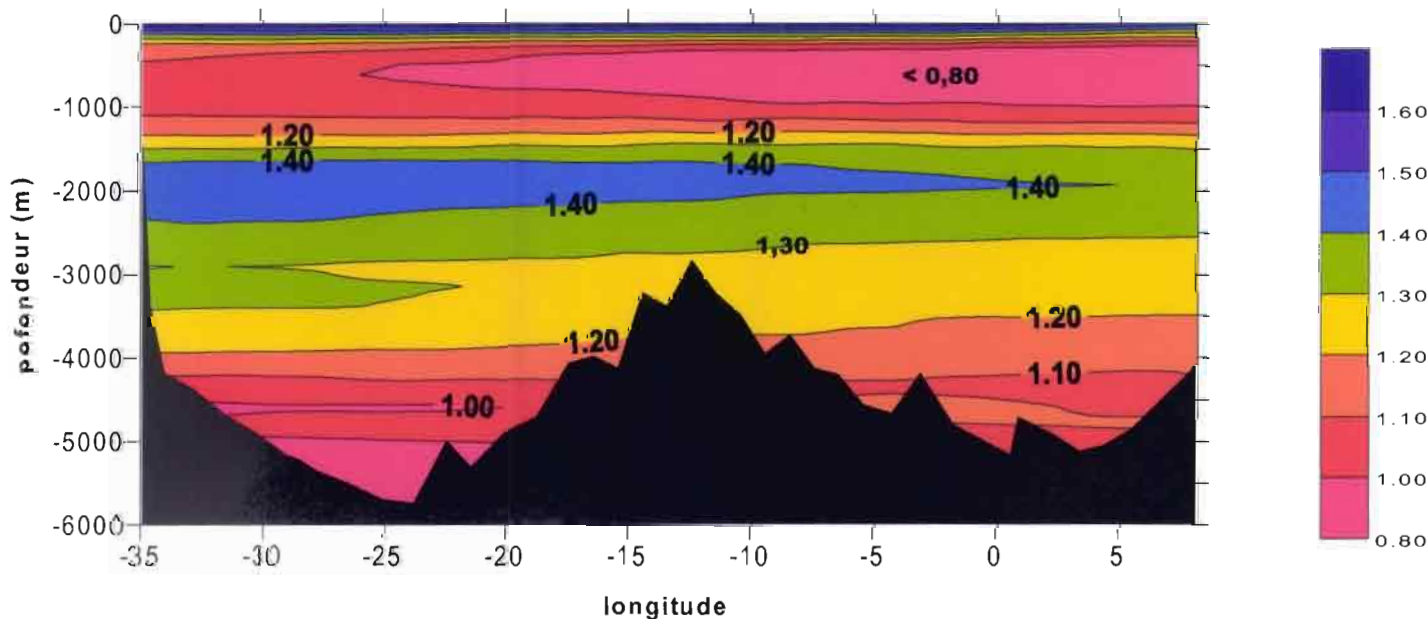


Figure 15d : distribution de K le long de 4°30 S (cither)



- distribution de K en surface

Pour la distribution de K en surface (figure 16), on a séparé les données en deux parties suivant la saison. Ceci dans le but d'obtenir une meilleure représentation, qui tient compte de la variabilité saisonnière du bassin tropical.

Les valeurs de K en surface sont dans l'ensemble assez élevées ( $> 1,45$ ). Ceci entraîne donc des perturbations dues au milieu, relativement fortes sur la propagation des ondes sonores. On constate aussi que de juillet à décembre, les valeurs de  $K < 1,65$ , sont beaucoup plus présentes, au nord de l'équateur, que pour la période de janvier à juillet. Il y a donc au nord de l'équateur, une meilleure propagation en surface pour le deuxième semestre.

Pour le premier semestre, au sud de l'équateur jusqu'à  $30^\circ$  S, on observe des valeurs de K moyennes. Par contre il est difficile d'interpréter pour le deuxième semestre, la distribution de K dans cette même région, étant donné l'absence de données pour certaines zones.

- distribution de K à 400 m

La distribution de K à 400 m (figure 17), est très caractéristique. Entre  $20^\circ$ N et  $20^\circ$ S, le coefficient K augmente d'est en ouest. De plus les valeurs de K sont plus petites au voisinage de l'équateur, qu'à  $30^\circ$  nord et  $30^\circ$  sud.

D'après les mêmes données du NODC à 400 m, on peut tracer la carte de distribution de l'oxygène (Figure 18). Cette figure montre bien les zones où prend naissance le minimum d'oxygène, et de ce fait du minimum de pH. Le coefficient K n'est pas relié directement à la teneur en oxygène, mais au pH. Toutefois la distribution de pH et d'oxygène étant similaire, on constate en comparant les figures 17 et 18, que le coefficient K et la teneur en  $O_2$ , présentent une distribution pratiquement identique.

On peut donc affirmer que pour une profondeur de 400 m, de part et d'autre de l'équateur (de  $20^\circ$ N à  $20^\circ$ S), l'atténuation due au pH, de la propagation du son est relativement faible ( $K < 0,75$ ).

- distribution de K à 2000 m

La carte de distribution à 2000 m (figure 19), montre une variation au niveau de l'équateur suivant la latitude. Au nord de l'équateur, le long du continent sud américain, les valeurs de K sont relativement élevées ( $> 1,40$ ). Il y a toutefois une exception pour la zone de l'arc Antillais, qui présente des valeurs de K relativement faibles. Ceci s'explique par le fait que l'EPNA n'arrive pas à pénétrer dans cette zone, empêchant ainsi le renouvellement en  $O_2$  de l'arc Antillais. Au sud de l'équateur les valeurs de K sont faibles ( $< 1,40$ ) et vont en diminuant vers le sud.

A 2000 m, les valeurs de K sont deux fois supérieures à celles calculées à 400 m, mais moins importantes que celles calculées à la surface. Etant donné que les valeurs de K à 2000 m sont relativement fortes, l'interférence du milieu sur la propagation des ondes est assez importante.

A des profondeurs de l'ordre de 2000 m, on se situe donc dans une zone défavorable à la propagation des ondes sonores.

La figure 20 permet de confirmer la corrélation existante à 2000 m, entre l'oxygène et le coefficient K (Figure 19).



Figure 17 : distribution de K à 400 m, (données NODC)

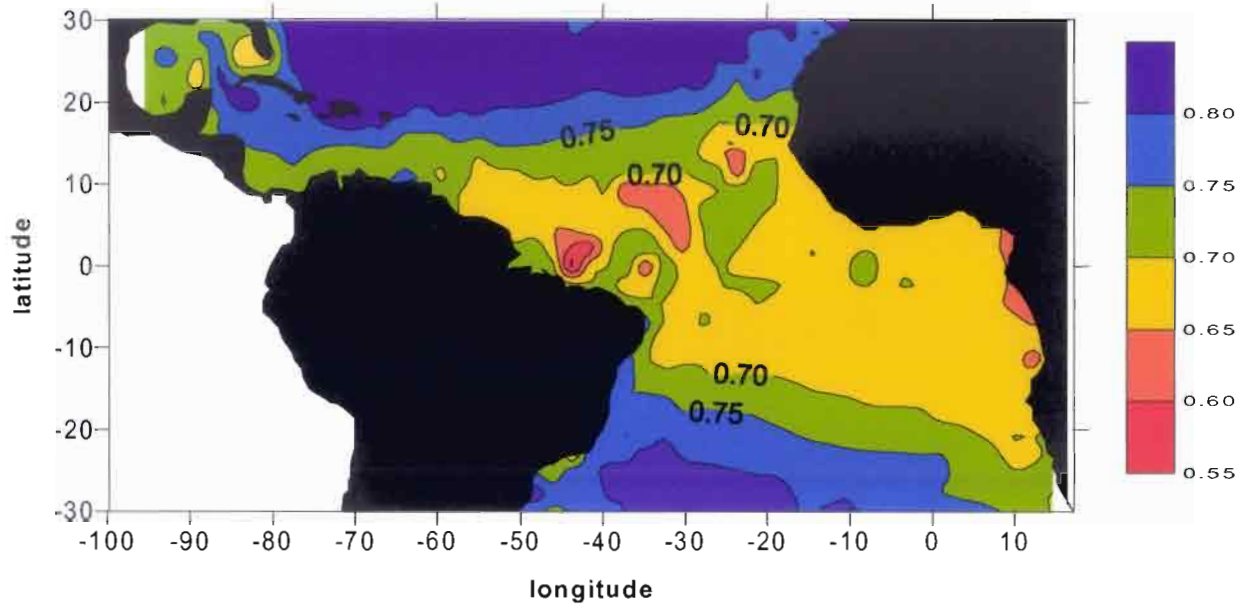
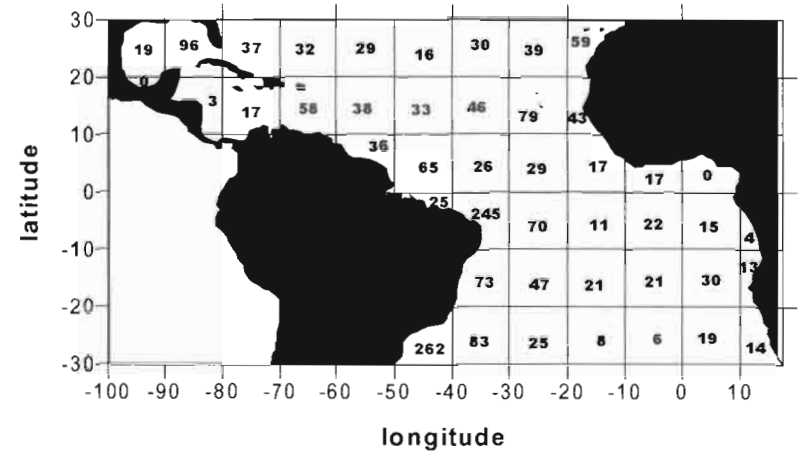
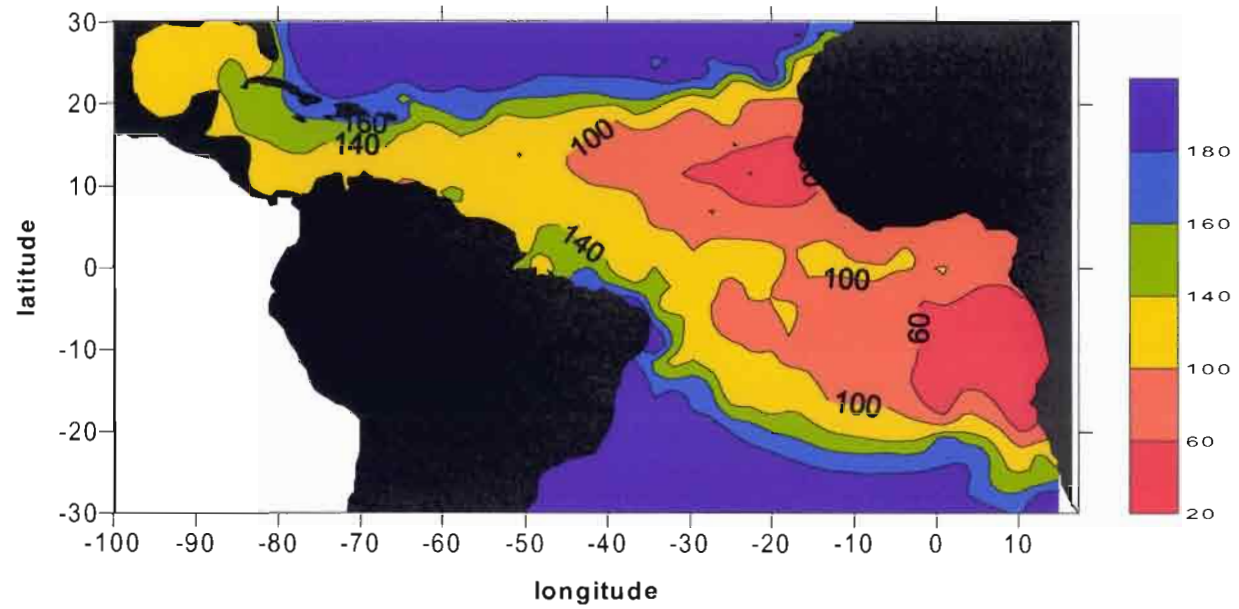


Figure 18 : distribution de O2 (µmol/Kg) à 400 m (données NODC)



TOTAL : 1878 points

26

Figure 19 : distribution de K à 2000 m, (données NODC)

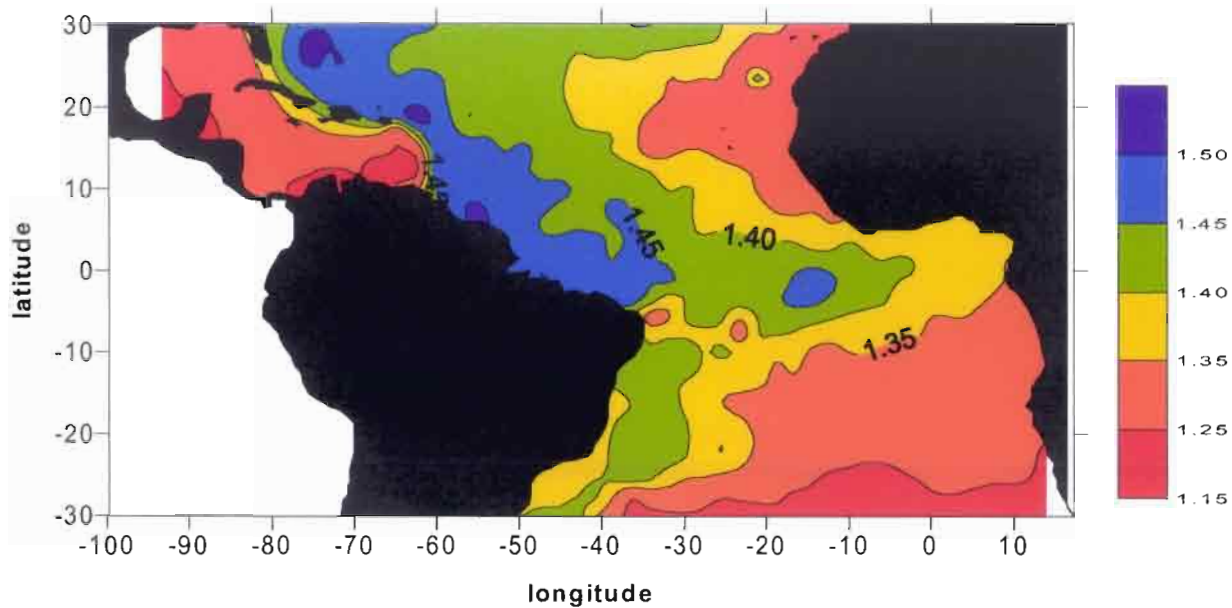
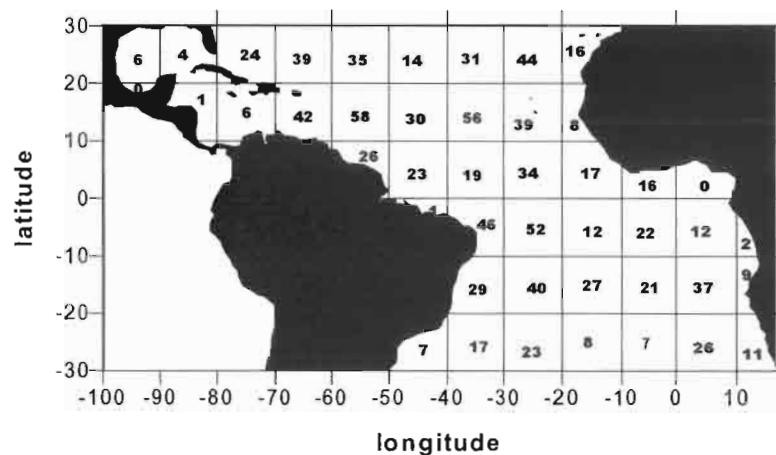
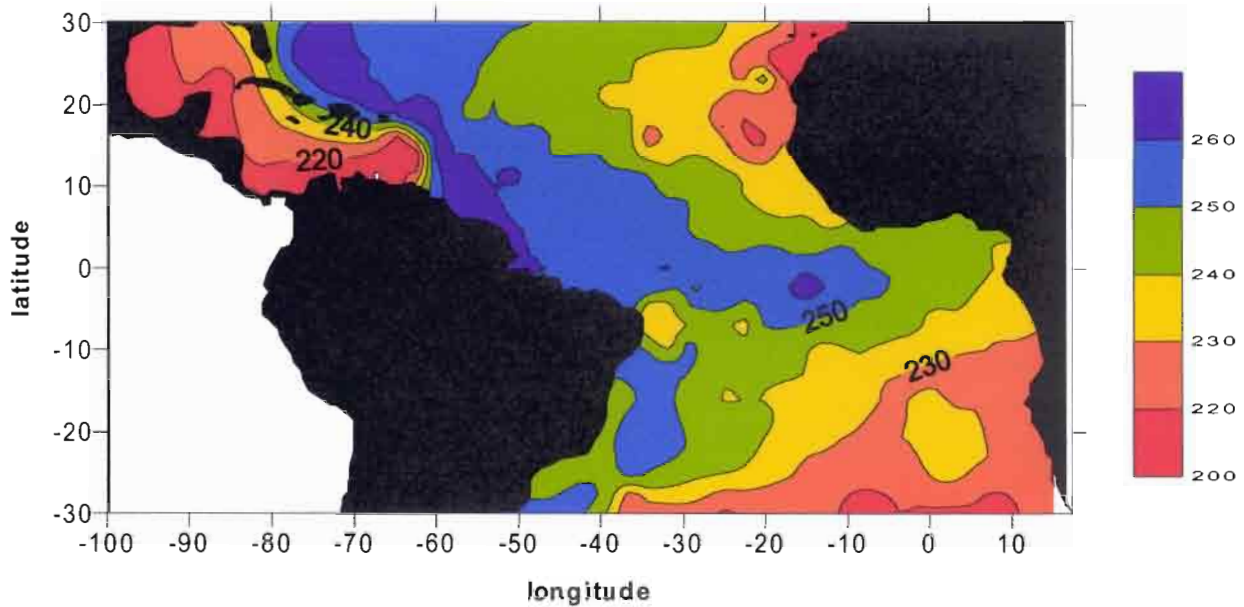


Figure 20 : distribution de O2 ( $\mu\text{mol/Kg}$ ) à 2000 m (données NODC)



TOTAL : 997 points

27

- comparaison du travail effectué à celui de Brewer et al. (1995)

On peut comparer les cartes obtenues ici, avec les contours proposés par Brewer et al. (1995). Il faut remarquer que Brewer utilise des données TTO (Transient Tracers in the Ocean) et que la correction d'échelle de pH a été effectuée dans ce travail, ce qui permet de pouvoir comparer les valeurs sans aucun problème. Les contours définis par Brewer et al. sont moins détaillés que ceux proposés dans ce travail; de plus les valeurs que nous obtenons diffèrent de celles qu'ils proposent. Brewer et al. trouvent pour une zone comprise entre 0° et 30° N des valeurs de K en surface comprise entre 1,8 et 2, alors que nous trouvons des valeurs de K inférieures à 1,85. Pour la même zone et à 2000 m, Brewer et al. propose une valeur de K >1,65, alors que nous trouvons une valeur de K <1,50.

Les différences observées viennent sans doute du fait que Brewer et al. utilisent des données de pH calculées à partir des valeurs mesurées de At et TCO<sub>2</sub> de la campagne TTO. De plus les valeurs de K proposées par Brewer et al., sont données avec une erreur maximale de 20%, alors que le travail réalisé ici considère une erreur maximale de 13%. Enfin l'utilisation dans cette étude, de polynômes pour le calcul de pH, permet d'obtenir beaucoup plus de valeurs de pH, afin d'établir des cartes plus détaillées du coefficient K.

En conclusion, on remarque à partir des cartes établies ici, que le coefficient K peut passer du simple au double suivant la valeur de pH du milieu. La propagation des ondes sonores est optimale vers 400 m, alors qu'en surface et vers 2000 m, elle se trouve beaucoup plus atténuée que dans le reste de la colonne d'eau. Etant donné les données océanographiques disponibles, on peut espérer accéder à une connaissance de K, donc déterminer l'absorption des ondes sonores de faibles fréquences dans l'océan, avec moins de 13 % d'erreur.

## VII – CONCLUSION

On peut tout d'abord, grâce à la description des données de pH recueillies lors de la campagne CITHER1, confirmer les recherches précédemment effectuées à l'aide des paramètres courants (température, salinité, oxygène, sels nutritifs...) sur l'étagement des masses d'eau, ainsi que de la circulation de celles ci, dans le bassin équatorial.

On a ensuite réussi à mettre en évidence une relation entre le pH et les paramètres hydrographiques courants (pression, température in situ, salinité, oxygène, sels nutritifs). Ceci se traduit par la modélisation du pH à partir des mesures de ces différents paramètres lors de la campagne CITHER1. La précision et l'ajustement de ces polynômes est très satisfaisante, car on obtient en moyenne pour le bassin équatorial, un pH calculé très proche du pH mesuré, et ceci avec un intervalle de confiance de  $\pm 0,020$  unité de pH.

L'application de cette modélisation, pour une zone géographique plus étendue, englobant l'Atlantique tropical, a aussi été validée avec succès, même si le pH in situ prédit par notre modélisation, s'écarte très légèrement des valeurs de pH in situ mesurées ou calculées à partir de At et TCO<sub>2</sub>.

Enfin, du fait des rares valeurs de pH existantes dans l'océan, on s'est servi de la modélisation adoptée dans ce travail, afin de déterminer l'influence du pH sur l'absorption du son en milieu océanique. Pour cela on a tracé les cartes de distribution de K dans l'océan Atlantique tropical, ce qui permet de connaître les zones les plus favorables à la propagation des ondes sonores dans l'océan. Les régions où l'on observe de fortes interférences, ont aussi pu être localisées sur ces cartes.

## ANNEXE 1

### constantes de dissociation de l'acide carbonique :

Lors de la campagne CITHER1, les équations ayant servi à calculer les constantes  $K_1$  et  $K_2$ , étaient les équations de Dickson et Millero (1987). Ces équations ont été améliorées par la suite, et ce sont les équations de Roy et al. (1993) qui ont été utilisées pour le calcul des constantes durant les campagnes ETAMBOT. Les équations de Roy valables pour l'échelle de pH en mol/kg solution, sont présentées ci dessous :

- $\ln K_1 = 2,83655 - 2307,1266/T - 1,5529413 \ln T - (0,20760841 + 4,0484/T) * S^{1/2} + 0,08468345 * S - 0,00654208 * S^{1,5} + \ln (1 - 0,001005 * S)$
- $\ln K_2 = -9,226508 - 3351,6106/T - 0,2005743 \ln T - (0,106901773 + 239722/T) * S^{1/2} + 0,1130822 * S - 0,00846934 * S^{1,5} + \ln (1 - 0,001005 * S)$

### constante de dissociation de l'acide borique :

les formules de Dickson (1990) ont été utilisées lors des campagnes ETAMBOT et CITHER1 pour calculer la contribution des borates à l'alcalinité :

- $\ln K_b = (148,0248 + 137,1942 * S^{1/2} + 1,62142 * S) + (-8966,901 - 2890,53 * S^{1/2} - 77,942 * S + 1,728 * S^{3/2} - 0,0996 * S^2) / T + (-24,4344 - 25,085 * S^{1/2} - 0,2474 * S) * \ln T + 0,053105 * S^{1/2} * T$

### solubilité du dioxyde de carbone : formule de Weiss (1974)

- moles.dm<sup>-3</sup> .atm<sup>-1</sup> :  $A_1 = -58,0931$      $A_2 = 90,5069$      $A_3 = 22,2940$   
 $B_1 = 0,027766$      $B_2 = -0,025888$      $B_3 = 0,0050578$
- moles.kg<sup>-1</sup> .atm<sup>-1</sup> :  $A_1 = -60,2409$      $A_2 = 93,4517$      $A_3 = 23,3585$   
 $B_1 = 0,023517$      $B_2 = -0,023656$      $B_3 = 0,0047036$

### corrections de pression et de température sur le pH mesuré :

Ces équations ont été appliquées sur les campagnes ETAMBOT, ainsi que sur CITHER1 afin de recalculer plus précisément le pH.

- Température : les équations (Millero 1995) sont valables sur l'échelle TRIS :

$$pH_{\text{situ}} = pH_{\text{mes}} + B(t_{\text{situ}} - t_{\text{mes}}) + C(t_{\text{situ}}^2 - t_{\text{mes}}^2)$$

Avec :  $B = 0,10265 - 0,20322X + 0,084431X^2 + 3,1618 \cdot 10^{-5} * S$   
 $C = 4,4528 \cdot 10^{-5}$  et  $X = A_t / \text{TCO}_2$

- pression :  $pH_{t,p} = pH_t - 10^{-4} p\{0,424 - 0,0048(S-35) - 0,00282t - 0,0816(pH_t - 7,934 + 0,0036t)\}$   

p est la pression en dbar

### correspondances entre échelles de pH :

Pour pouvoir comparer les différentes études sur la mesure de  $K_1$  et  $K_2$ , il faut tout d'abord identifier l'échelle de pH utilisée.

$$- pH_t = pm_H - \text{Log} [1 + \beta_{\text{HSO}_4} * (\text{SO}_4^{2-})_t + \beta_{\text{HF}} * (F)_t]$$

avec  $\beta_{\text{HSO}_4}$  et  $\beta_{\text{HF}}$ , constantes de formation des espèces  $\text{HSO}_4^-$  et HF.

La conversion de l'échelle NBS à l'échelle  $pH_t$  est plus délicate du fait de la présence du potentiel de jonction. Il faut donc connaître  $(\gamma H)_t$ , le coefficient d'activité apparent de l'ion hydrogène total. (Bates and Culberson 1977).

$$- pH_t = pH_{\text{NBS}} + \text{Log} (\gamma H)_t$$

dans des conditions de salinité de 35 et de température de 25°C, on obtient :

$$- pH_{\text{NBS}} = pH_t + 0,134 \qquad - pH_t = pm_H - 0,13$$

$$- pH_{\text{NBS}} = pa_H - 0,076 \qquad - pH_t = pH_{\text{sws}} + 0,008$$

## BIBLIOGRAPHIE

- Arhan M. , Mercier H. , Bourles B. , Gouriou Y. 1998. Hydrographic sections across the Atlantic at 7°30N and 4°30S. *Deep Sea Research*, vol 45, 829-872.
- Bates R.G. and Culberson C.H., 1977. Hydrogen ions and the thermodynamic state of marine systems. in : *the fate of fossil fuel CO<sub>2</sub> in the oceans*, Anderson N.R. and Malahoff A., editors, Plenum press, p 45-61.
- Brewer P.G., Glover D.M., Goyet C., Shafer D.K., 1995. The pH of the North Atlantic Ocean : improvements to the global model for sound absorption in seawater. *Journal of Geophys. Research*, vol 100, 8761 – 8776.
- Broecker W.S., 1991. The great ocean conveyor. *Oceanography*, 4, 79 – 89.
- Butler E.C.V., Mackey D.J., 1992. Continuous shipboard measurement of the pH of surface seawaters, and derivation of the corresponding record of pCO<sub>2</sub> . *The Science of the Total Environment*, vol 112, 165-175.
- Campagne CITHER1, 1994. Recueil de données, 4 vol. Documents scientifiques du Centre ORSTOM de Cayenne, O.P. 14, 15, 16.
- Campagne ETAMBOT1, 1995. Recueil de données, 2 vol. Documents scientifiques du Centre ORSTOM de Cayenne, O.P. 22, 23.
- Campagne ETAMBOT2, 1996. Recueil de données, 2 vol. Documents scientifiques du Centre ORSTOM de Cayenne, O.P. 24, 25.
- Clayton T.D. and R.H. Byrne, 1993. Spectrophotometric seawater pH measurements :total hydrogen ion concentration scale calibration of m-cresol purple and at sea results. *Deep Sea Research*, vol 40, 2115-2129.
- Clayton T. D., Byrne R.H., Breland J.A., Feely R.A., Millero F.J., Campbell D.M., Murphy P.P., Lamb M.F., 1995. The role of pH measurements in modern oceanic CO<sub>2</sub> system characterizations : Precision and thermodynamic consistency. *Deep Sea Research*, vol 42, 411 – 429.
- Dickson A.G., 1990. Thermodynamics of the dissociation of boric acid in synthetic seawater from 273,15 to 298,15 K. *Deep Sea Research*, vol 37, 755-766.
- Dickson A.G. , 1993a. The measurement of seawater pH. *Marine Chemistry*, vol 44, 131-142.
- Dickson A.G., 1993b. pH buffers for sea water media based on the total hydrogen ion concentration scale. *Deep Sea Research*, vol 40, 107-118.
- Dickson A.G. and Millero F.J., 1987. A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media. *Deep Sea Research*, vol 34, 1733 – 1743.
- Goyet C. and Davis D. , 1997. Estimation of total CO<sub>2</sub> concentration throughout the water column. *Deep Sea Research*, vol 44, N°5, 859-877.
- Goyet C., Adams R., Eiseid G., 1998. Observations of the CO<sub>2</sub> system properties in the tropical Atlantic Ocean. *Marine Chemistry*, vol 60, 49-61.

- Guoliang J. and Worcester P.*, 1989. The feasibility of measuring Ocean pH by long-range acoustics. *Journal of Geophysical Research*, vol 94, 4749-4756.
- Hunter K. A.*, 1998. The temperature dependence of pH in surface seawater. *Deep Sea Research*, vol 45, 1919-1930.
- Jacobson R.S., Shaw P. R.*, 1991. Using the F-test for eigenvalue decomposition problem to find the statistically 'optimal' solution. *Geophysical Research Letters*, vol 18, N°6, 1075-1078.
- Lee K. and Millero F. J.*, 1997. The carbon dioxide system in the Atlantic Ocean. *Journal of Geophysical Research*, vol 102, N° c7, 15693- 15707.
- Lee K, Millero F.J., Campbell D.M.*, 1996. The reliability of the thermodynamic constants for the dissociation of carbonic acid in seawater. *Marine Chemistry*, vol 55, 233-245.
- Lewis E.R., Wallace D.W.R.*, 1995. Basic programs for the CO<sub>2</sub> system in seawater . DOE, contract N° DE-AC-76CH00016.
- McElligott S., Byrne R.H., Lee K., Wanninkhof R., Millero F.J., Feely R.A.*, 1998. Discrete water column measurements of CO<sub>2</sub> fugacity and pH<sub>t</sub> in seawater : a comparison of direct measurements and thermodynamic calculations. *Marine Chemistry*, vol 60, 63-73.
- Mehrbach C., Culbertson C.H., Hawley J.E., Pytkowicz R.M.*, 1973. Measurements of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure. *Limnol. Oceanogr.* 18, 897-907.
- Millero F.J.*, 1995. Thermodynamics of the carbon dioxide system in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol 59, 661-677.
- Millero F. J., Lee K., Roche M.*, 1998. Distribution of alkalinity in the surface waters of the major oceans. *Marine Chemistry*, vol 60, 111-130.
- Oudot C., Morin P., Baurand F., Wafar M., Le Corre P.*, 1998. Northern and Southern water masses in the equatorial Atlantic : distribution of nutrients on the WOCE A6 and A7 lines. *Deep Sea Research*, vol 45, 873-902.
- Oudot C.* , 1991. Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques. (Université PARIS VI). Contribution à l'étude des processus affectant la distribution des gaz dissous dans l'océan : exemple de l'Atlantique tropical. 396 p.
- Roy R.N. , Roy L.N., Vogel K.M., Porter-Moore C., Pearson T., Good C.E., Millero F.J., Campbell D.M.*, 1993. The dissociation constants of carbonic acid in seawater at salinities 5 to 45 and temperatures 0 to 45°C. *Marine chemistry*, vol 44, 249-267.
- Simpson J.J., and Zirino A.*, 1980. Biological control of pH in the peruvian coastal upwelling area. *Deep Sea Research*, vol 27, 733-744.
- UNESCO* , 1987. Thermodynamics of the carbon dioxide system in seawater. *Technical Papers in Marine Science*, N° 51.
- Weiss R.F.* , 1974. Carbon dioxide in water and seawater : the solubility of a non – ideal gaz. *Marine Chemistry*, 2, 203 – 215