

Partie IV

Quantification des processus aux sites EUMELI

Chapitre 10

Choix des traceurs

Cette dernière partie consiste en l'estimation des paramètres contrôlant le transfert d'autres traceurs que l'Al aux sites EUMELI oligotrophe et mésotrophe. L'objectif est :

- de mieux comprendre le fonctionnement biogéochimique de la colonne d'eau soumise à ces deux régimes trophiques tout en améliorant notre connaissance des propriétés de traceurs biogéochimiques importants,
- d'approfondir notre perception des performances et des limites de l'approche inverse que nous avons développée.

Dans ce chapitre, nous justifions le choix de trois traceurs, à savoir l'Al, le carbone organique (Corg) et le baryum (Ba). Ce choix est basé sur la quantité et la qualité des données pouvant être assimilées pour chacun d'eux, et sur leur intérêt biogéochimique pour l'étude de la colonne d'eau.

10.1 Contraintes sur la quantité et qualité des données assimilables

Les expériences inverses réalisées dans le Chapitre 8 apportent des indications pour évaluer la quantité minimale de mesures nécessaire pour estimer les paramètres de COLDO qui expliquent la distribution d'un traceur aux sites EUMELI (sections 7.2 et 9.3). L'inversion exige :

- de disposer de mesures des quatre variables d'état de COLDO (Tableau 11),
- que le flux du traceur ait été mesuré au moins à 1000 et 2500 m, et *a priori* pendant une durée minimale correspondant à la durée d'un déploiement des pièges (~ 7 mois, cf. Tableaux 4 et 5),
- de disposer d'au moins un profil de la concentration du traceur dans la phase filtrée,

- de disposer d'au moins un profil de la concentration totale des particules filtrées pour estimer la concentration du traceur dans les particules filtrées (*cf.* Eq. 25, section 8.2.1),
- de disposer d'au moins un profil de la concentration du traceur dans la phase dissoute.

La base de données EUMELI ne fournit cet ensemble de mesures pour aucun des traceurs échantillonnés (Annexe 1). Elle manque en particulier de mesures sur les phases dissoute et filtrée. Nous l'avons complétée en compilant les résultats de campagnes réalisées dans l'Atlantique nord tropical et dans l'Atlantique équatorial. Nous avons ainsi réussi à constituer des bases de données pour contraindre les cycles de l'Al et du Corg au site O et M, et du Ba au site O uniquement. La base de données constituée pour l'Al au site O a été décrite dans la section 7.2. Les autres bases de données sont présentées dans les deux chapitres suivants.

10.2 Propriétés géochimiques

10.2.1 L'aluminium, traceur de la fraction lithogénique du flux de masse

L'Al est un élément chimique dont le cycle océanique est simple et relativement bien connu. Il n'existe pas de source d'Al interne à l'océan. La source externe dominante correspond aux poussières minérales transportées par la circulation atmosphérique (Orians et Bruland, 1986). Celles qui se déposent dans la zone EUMELI proviennent majoritairement du Sahara (Grousset *et al.*, 1998 ; section 2.3.1). Dans les eaux de surface, ces aérosols sont très rapidement incorporés dans des pelotes fécales après avoir été broutés par le zooplancton ou sont intégrés à des agrégats organiques (Deuser *et al.*, 1983; Buat-Ménard *et al.*, 1989). Cependant, une faible proportion de l'Al apporté par ces poussières d'origine crustale se dissout dans l'eau de mer (~5 à 10 %, *cf.* Maring et Duce, 1987). L'autre source externe d'Al dissous provient de la dissolution partielle de sédiments remis en suspension.

L'Al produit par la dissolution des poussières minérales est rapidement piégé par des particules biogéniques en suspension (MacKenzie *et al.*, 1978, Moran et Moore, 1988), ce qui explique son temps de résidence très court dans les eaux de surface (~3-4 ans dans les eaux oligotrophes de la gyre du Pacifique Nord, *cf.* Orians et Bruland, 1986). On parle alors d'Al particulaire biogénique. Le rôle de l'activité biologique dans ce mécanisme est encore mal compris. Selon les expériences *in vitro* réalisées par Van Beusekom (1988), il s'agirait d'un mécanisme actif d'incorporation de l'Al dans les frustules siliceuses des diatomées. Au contraire, les travaux de Moran et Moore (1992) indiquent qu'il s'agit d'une réaction réversible d'adsorption/dissolution à la surface des diatomées. Etant donnée la diminution de l'activité biologique dans la couche profonde, le temps de résidence de l'Al dissous est de l'ordre de 100 à 200 ans (Orians et Bruland, 1985).

Les profils d'Al dissous se caractérisent généralement par un maximum prononcé en surface lié aux apports éoliens, par un minimum à mi-profondeur qui reflète l'influence de l'activité biologique, et par une augmentation de la concentration vers le fond causée par la dissolution partielle des sédiments remis en suspension (Measures *et al.*, 1986; Orians et Bruland, 1986; Moran *et al.*, 1992). Cependant, le maximum de surface peut être atténué - voire absent - dans les régions où l'activité biologique est intense, en particulier dans les zones côtières et au niveau des upwellings (Measures, 1995; Gelado-Caballero *et al.*, 1996).

Etant donné l'importance relative de l'Al particulaire lithogénique, la proportion élevée et approximativement constante de l'Al dans les matériaux d'origine crustale (7,1 à 7,4 % en masse, *cf.* Taylor, 1964), sa faible dissolution dans l'eau de mer et le piégeage rapide des poussières minérales dans des agrégats, l'Al est souvent utilisé comme traceur des apports continentaux vers l'océan (Measures et Brown, 1996) et de la fraction lithogénique du flux de masse (Bory, 1997; Bory et Newton, 2000). Les résultats présentés dans la section 9.2.1 montrent que l'inversion de COLDO permet d'évaluer la conservation du signal associé au flux d'Al dans la colonne d'eau. L'Al dissous sert également de traceur des structures mésoéchelles de la circulation océanique (Gelado-Caballero *et al.*, 1996 ; Measures et Edmond, 1988), ainsi que de traceur de la circulation profonde à l'échelle des bassins océaniques (Measures et Edmond, 1990, 1992).

10.2.2 Le carbone organique, élément essentiel de la matière organique

Le Corg est un constituant majeur de la matière organique synthétisée par les organismes phytoplanctoniques dans la couche euphotique (Geider et Osborne, 1992). Il ne s'agit pas à proprement parler d'un traceur biogéochimique, mais l'étude de son cycle est essentielle pour comprendre et quantifier l'enfouissement du CO₂ atmosphérique en excès dans l'océan (Chapitre 1 ; Quay *et al.*, 1992; Siegenthaler et Sarmiento, 1993). En outre, le cycle du Corg conditionne celui de la plupart des éléments chimiques présents dans l'océan (Figures 1 et 2). Le cycle de la matière organique a été décrit dans le Chapitre 1 et dans la section 2.1.

Le Corg dans la couche profonde se trouve essentiellement sous forme dissoute (COD : Carbone Organique Dissous ; 34-48 $\mu\text{mol/l}$, *cf.* Hansell et Carlson, 1998). Le Carbone Organique Particulaire (COP, *i.e.* débris d'organismes, pelotes fécales, agrégats...) y est beaucoup moins abondant : sa concentration sous forme de particules filtrées est de l'ordre de 0,01 à 0,04 $\mu\text{mol/l}$. On distingue schématiquement deux types de COD. Le COD réfractaire provient des marges continentales, et il est très lentement reminéralisé. Le COD labile est produit par l'activité biologique dans la couche euphotique et dans la colonne d'eau par la dégradation bactérienne du COP (Biddanda et Pomeroy, 1988; Cho et Azam, 1988; Simon *et al.*, 1990; Smith *et al.*, 1992). Le COD labile est rapidement dégradé (Cherrier *et al.*, 1996; Vallino *et al.*, 1996; Bianchi *et al.*, 1998) puis reminéralisé par les

bactéries en CID (*cf.* Chapitre 1). Même si le COD est relativement peu abondant relativement au CID, il contribuerait à une exportation significative du carbone produit par la biologie.

Les études actuelles sur le Corg dans la couche profonde portent sur l'étude du rôle de la phase dissoute dans l'enfouissement du Corg, et sur la quantification de la fragmentation et de la dégradation bactérienne du COP en colloïdes et complexes organiques dissous (Bianchi *et al.*, 1996; Lamy, 1997; Sempéré *et al.*, 2000). L'inversion de COLDO peut contribuer à ces études, grâce à l'estimation des paramètres K_z (mélange vertical), K_{des} (fragmentation), K_p et K_{rg} (dégradation).

10.2.3 Le baryum, traceur de la production exportée

Comme pour l'Al, on distingue deux sources externes majeures pour le Ba océanique. La plus importante correspond aux apports éoliens de poussières minérales. Cependant, le Ba est présent dans les matériaux crustaux en proportion beaucoup plus faible et plus variable que l'Al (~0,05 % en masse, *cf.* Taylor, 1964). En outre, une fraction importante du Ba lithogénique se dissout dans les eaux de surface (50 à 77 % pour les aérosols méditerranéens, *cf.* Dehairs *et al.*, 1987). L'autre source externe du Ba dissous correspond à la dissolution partielle des sédiments remis en suspension.

Les profils de Ba dissous reflètent l'influence de l'activité biologique : ils sont caractérisés par un appauvrissement dans les eaux de surface et par un enrichissement progressif dans les eaux profondes (Chan *et al.*, 1977; Monnin *et al.*, 1999). La concentration du Ba dissous en surface n'est jamais nulle, ce qui implique que le Ba participe aux cycles biologiques mais qu'il ne limite pas la croissance des organismes : c'est un élément biointermédiaire. La couche comprise entre la surface et ~250 m est le lieu de formation des cristaux de barytine (BaSO_4) à partir du Ba dissous (Legeleux et Reyss, 1996). Cette fraction biogénique du Ba (Ba-bio) domine largement la fraction lithogénique : au site EUMELI oligotrophe par exemple, plus de 83 % et 74 % du Ba transporté respectivement par les particules en suspension et les particules piégées est de nature biogénique (Jeandel *et al.*, 2000). La barytine serait responsable de la majeure partie du flux de Ba depuis les eaux de surface vers les sédiments. L'eau de mer étant sous-saturée par rapport à la barytine (Monnin, 1999; Monnin *et al.*, 1999), les deux mécanismes suivants sont proposés pour expliquer sa formation :

- elle se formerait dans de micro-environnements à l'intérieur de pelotes fécales ou d'agrégats organiques (Dehairs *et al.*, 1980). Ces micro-environnements seraient saturés relativement à la barytine suite à la régénération du soufre organique (le soufre est un constituant important des acides aminés) ou suite à la dissolution de la célestite (SrSO_4) des tests d'organismes tels que les acanthariens et les radiolaires siliceux,

- elle serait synthétisée par des organismes planctoniques (Fisher *et al.*, 1991; Bertram et Cowen, 1997).

Les cristaux de barytine sont ensuite transférés vers des particules plus fines lors de la fragmentation des agrégats par l'activité bactérienne à la profondeur du minimum d'oxygène (Jeandel *et al.*, 2000). Ensuite, ils se dissolvent progressivement dans les eaux profondes. Une partie de la barytine se formerait également dans la couche profonde, puisqu'on observe parfois une augmentation du flux de Ba-bio avec la profondeur (Dymond et Collier, 1996).

Quel que soit le mécanisme impliqué dans la formation de barytine, il est démontré que la concentration de la barytine en suspension dans les eaux intermédiaires est corrélée avec la productivité des eaux susjacentes (Dehairs *et al.*, 1980, 1987) et avec la production exportée (Dehairs *et al.*, 1992). On utilise par conséquent l'accumulation du Ba-bio dans les sédiments pour reconstituer les variations passées de la productivité océanique (Dymond *et al.*, 1992; Paytan *et al.*, 1996). Concernant l'océan actuel, le Ba sert de traceur de la production exportée. A partir d'une compilation de mesures des flux de Corg et de Ba-bio à l'échelle globale, François *et al.* (1995) ont développé un « algorithme » pour calculer le rapport Corg/Ba-bio du matériel piégé en fonction de la profondeur. En le combinant à la formule de Sarnthein *et al.* (1988) reliant la production exportée au flux de Corg on peut estimer la production exportée à partir du flux de Ba-bio (François *et al.*, 1995). Cependant, la validité de cet algorithme n'est pas toujours vérifiée : Dymond et Collier (1996) ont mis en évidence une variabilité spatio-temporelle significative du rapport Corg/Ba-bio dans le Pacifique équatorial. En particulier, il n'est pas valable dans les régions où les apports latéraux de Corg réfractaire (*i.e.* Corg qui a perdu le soufre organique permettant d'enrichir les micro-environnements en SO_4) sont importants, comme au site EUMELI mésotrophe (Jeandel *et al.*, 2000).

Pour modéliser le comportement du Ba dans la colonne d'eau, Arraes-Mescoff (2000) a ajouté au schéma conceptuel de COLDO (Figure 17) un flux allant du compartiment dissous au compartiment piégé, de façon à décrire la précipitation de barytine. Dans la mesure où ce processus se produit principalement dans la partie superficielle de la colonne d'eau (Legeleux et Reyss, 1996), nous n'appliquerons pas ces modifications. Nous utiliserons la version de COLDO proposée dans la section 8.2 (Eqs. 3 à 5 et 25). Son inversion peut contribuer à la quantification de la dissolution de la barytine en profondeur, grâce à l'estimation des paramètres K_p et K_g .

10.3 Conclusion du chapitre

Les expériences d'estimation des paramètres contrôlant les flux d'Al au site EUMELI oligotrophe ont fait l'objet des chapitres 7 à 9. L'estimation des paramètres caractéristiques des cycles du Corg

et du Ba à ce même site fait l'objet du Chapitre 11. Enfin, le Chapitre 12 présente les résultats obtenus par l'assimilation des bases de données d'Al et de Corg au site EUMELI mésotrophe.

Chapitre 11

Etude du site oligotrophe

Ce chapitre présente les résultats des expériences inverses effectuées pour estimer les paramètres contrôlant les flux de Corg et de Ba au site EUMELI oligotrophe. Chacune d'elles est basée sur le principe de l'exp. C consacrée à l'estimation des paramètres de l'Al à ce même site (section 8.2.2). En particulier :

- la fonction coût est celle que nous avons définie dans la section 7.1.1 (Eq. 23), et les vecteurs de paramètres sont sélectionnés selon le critère explicité dans la section 7.1.2,
- l'intégration du modèle suit la procédure indiquée dans la section 7.3.1 ; la durée d'intégration peut cependant être modifiée en fonction de la durée d'échantillonnage des traceurs,
- la configuration de l'AG est identique à celle que nous avons décrite dans la section 7.3.2.

Nous ne présentons pas d'analyse de la robustesse des solutions obtenues vis-à-vis des erreurs sur les mesures *in situ*. L'objectif ici est d'étudier dans quelle mesure la comparaison des solutions acceptables obtenues indépendamment pour trois traceurs échantillonnés sur un même site peut permettre de sélectionner une solution acceptable pour chacun d'eux.

11.1 Estimation des paramètres contrôlant les flux de carbone organique

11.1.1 Description des données *in situ*

La distribution du Corg dans la colonne d'eau au site O a été mesurée dans les trois phases dissoute, filtrée et piégée. Cependant, comme nous l'avons mentionné dans la section 2.3.2(b), les mesures du COP filtré (Bentaleb, 1994) ne seraient pas fiables (R. Sempéré, communication personnelle, 2000).

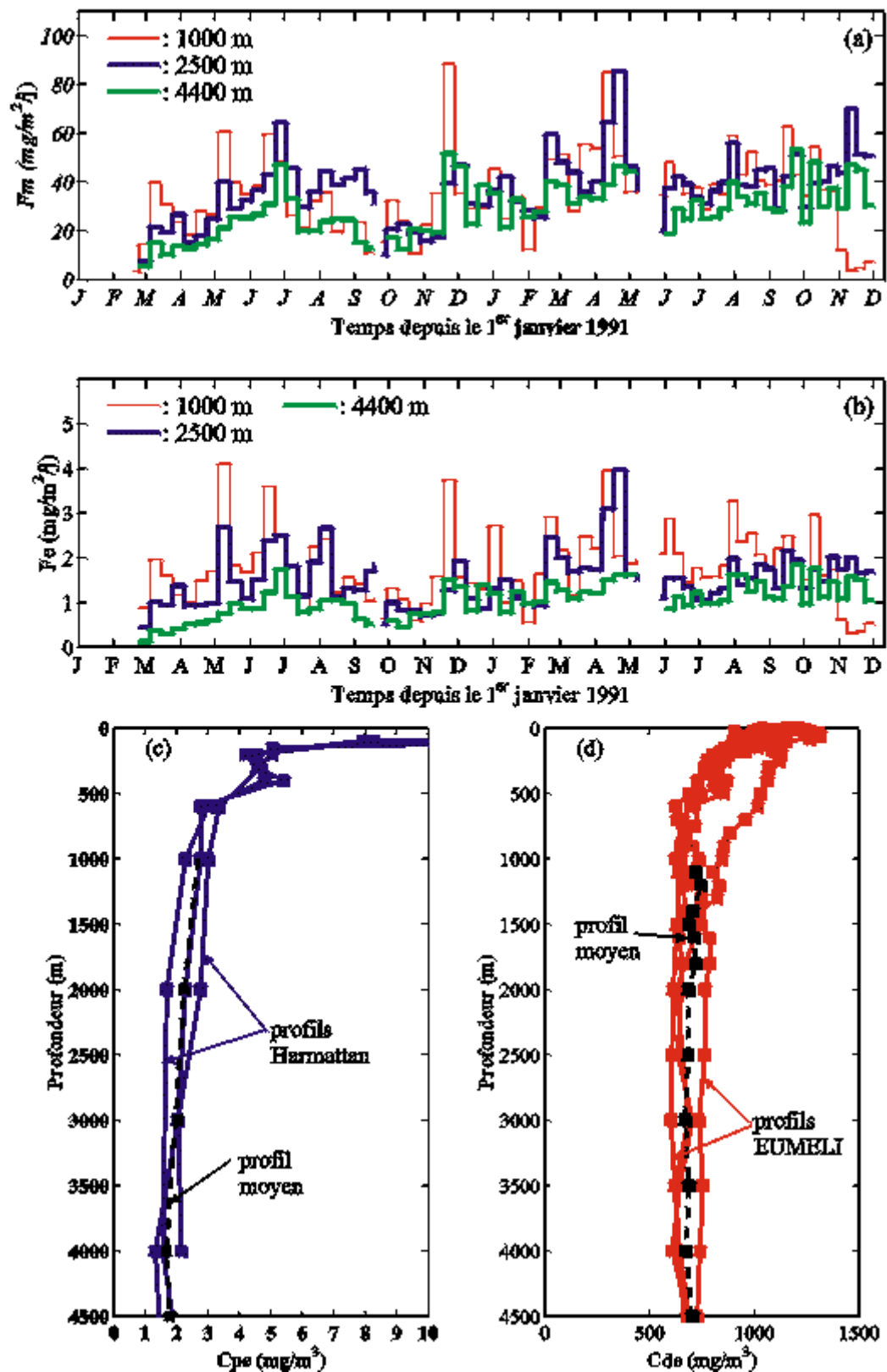


Figure 59. Données *in situ* utilisées pour estimer les paramètres contrôlant le transfert du Corg dans la colonne d'eau au site O. Les flux de masse (a) et de COP (b) ont été mesurés au site O (Legeleux *et al.*, 1996; Khrpounoff *et al.*, 1998; Bory *et al.*, 2001). Les profils de COP filtré ont été réalisés pendant la campagne Harmattan (stations 8, 10 et 15, *cf.* Figure 44; Copin-Montégut et Copin-Montégut, 1983). Les profils de COD ont été mesurés au site O aux dates indiquées dans le Tableau 8 (Avril, 1995).

(a) Données collectées au site oligotrophe

Enregistrement des pièges à particules

Les mesures du flux de masse ont été décrites dans la section 7.2.1(a). Leur mode d'utilisation est le même que pour les expériences inverses consacrées à l'Al. Le flux de COP a été mesuré comme le flux d'Al à 1000 et 2500 m (Bory *et al.*, 2001), mais également à 4400 m (Legeleux *et al.*, 1996). La méthode analytique est détaillée par Legeleux *et al.* (1996) et Khripounoff *et al.* (1998). Ces données sont représentées sur la Figure 59 : elles ont été décrites dans la section 2.3.3(a).

Le profil initial du flux de COP (Fe) a été calculé à partir des flux collectés entre le 23 février et le 5 mars 1991. Les conditions aux limites journalières forçant Fe à 1000 m ont été déduites des mesures réalisées entre le 23 février 1991 et le 1^{er} décembre 1992 (Tableau 4). Les mesures du flux de COP faites à 2500 et 4400 m sont assimilées. Les erreurs analytiques associées à la mesure de la concentration en Corg dans les particules piégées ont été estimées par A. Bory (communication personnelle, 2000) pour les échantillons prélevés à 1000 et 2500 m. Nous avons calculé que 75 % de ces erreurs sont inférieures à 0,19 % à 1000 m et à 0,15 % à 2500 m. Nous avons utilisé la valeur de 0,19 % comme erreur analytique *a priori* des mesures assimilées à 4400 m.

Mesures des bouteilles Niskin

Quatre profils de la concentration en COD ont été effectués au site O (Figure 59). La méthode analytique est décrite par Avril (1995, cf. <http://www.obs-vlfr.fr/jgofs/html/bdj-gofs.html>). Nous ne connaissons que les dates des legs au cours desquels ces profils ont été réalisés (Tableau 8). Aucun des profils mesurés ne permet rigoureusement d'initialiser la concentration en COD (Cde) à la date choisie pour débiter l'intégration (23 février 1991). Cependant, la période d'échantillonnage du second profil (13-20 octobre 1991) est caractérisée par des flux de masse et de COP du même ordre de grandeur qu'à la fin du mois de février 1991 (Figure 59). Ce profil est donc utilisé comme condition initiale de Cde . Les valeurs à 1000 m des quatre profils servent à calculer les conditions aux limites journalières de Cde (section 3.1.3). Chaque profil est assimilé pendant la durée du leg qui lui correspond (Tableau 8). Selon Avril (1995), l'erreur de collecte moyenne est de 1,7 %, et l'erreur analytique de 60 mg/m³. Entre ces dates, Cde est légèrement contrainte par un profil correspondant à la moyenne temporelle des profils échantillonnés (Figure 59). L'erreur *a priori* attribuée aux valeurs moyennes (130 mg/m³) simule les erreurs de collecte et analytiques et prend en compte la variabilité temporelle des profils réels.

(b) Données complémentaires pour contraindre la phase filtrée

Nous avons complété la base de données EUMELI à partir des profils de COP filtré mesurés aux trois stations Harmattan les plus éloignées de la côte (stations 8, 10 et 15, cf. Figure 44 et section 7.2.1(b) ; C. Copin, communication personnelle, 2000). Ceux-ci n'apportent cependant pas

d'information sur la variabilité temporelle du COP filtré dans la région. Nous les avons utilisés pour calculer un profil de COP filtré moyen entre 1000 et 4500 m (Figure 59). Celui-ci sert tout d'abord à initialiser la variable C_{pe} . La valeur moyenne à 1000 m ($2,68 \text{ mg/m}^3$) est utilisée comme condition aux limites constante au cours du temps. Le profil moyen est assimilé à chaque pas de temps et à 2000, 3000, 4000 et 4500 m. Nous ne connaissons pas l'incertitude des mesures Harmattan. Nous avons attribué à chaque valeur assimilée une erreur *a priori* égale à l'écart maximal entre le profil moyen et les profils échantillonnés, de façon à prendre en compte la variabilité spatio-temporelle du COP filtré dans cette région. Cette erreur varie entre 35 et 40 % : elle est nettement supérieure aux erreurs de collecte et analytiques généralement estimées pour ce type de mesures ($\sim 10\%$).

A partir des trois profils de COP filtré et des profils de la concentration totale en particules filtrées réalisés aux mêmes stations Harmattan (section 8.2.1), nous avons calculé la proportion du Corg dans les particules filtrées (r_i , cf. Eq. 25). Selon les stations et la profondeur, r_i varie entre 17 et 37 %. Nous avons attribué à r_i la valeur moyenne, soit $r_i = 26,4\%$.

Puisque le COP piégé a été mesuré pour les échantillons collectés par les trois pièges mouillés au site O et que quatre profils de la concentration en COD ont été réalisés à ce site, la quantité d'information contenue dans cette base de données est supérieure à celle qui est contenue dans la base constituée pour l'Al (section 7.2). En outre, comme le dernier profil de COD a été échantillonné entre le 20 et le 23 décembre 1992 (Tableau 8), l'assimilation des données réalisée entre le 23 février 1991 et le 1^{er} décembre 1992 pour l'Al peut être prolongée jusqu'au 23 décembre 1992.

Symbole	Intervalle de recherche			Solution Corg_O
	Limite inférieure	Limite supérieure	Source	
Paramètres biogéochimiques				
K_{des} (/j)	0,0000	2,2000	1	0,4793
K_{ag} (m³/mg/j)	0,0000	0,2200	1	0,0977
K_{ad} (/j)	0,0000	0,0060	2	0,0042
K_{rp} (/j)	0,0000	3,9300	3	2,4344
K_g (/j)	0,0000	3,9300	3	2,3261
Paramètres physiques				
V_p (m/j)	0,00	10,00	4	0,79
V_g (m/j)	0,00	800,00	4	670,77
K_s (m²/j)	25,00	2000,00	5	332,78

Sources : 1. cf. Tableau 14 ; 2. Ajustement à partir de la stabilité numérique de COLDO ; 3. Sempéré *et al.* (2000) ; 4. Whitfield et Turner (1987) ; 5. Zakardjian et Prieur (1994) ; L. Prieur, communication personnelle (1997).

Tableau 21. Intervalles de recherche des paramètres de COLDO utilisés pour les expériences d'assimilation de la base de données de Corg au site O. La solution Corg_O est désignée par des étoiles bleues sur la Figure 60. Elle génère les simulations représentées sur la Figure 61.

11.1.2 Délimitation de l'espace de recherche

Si l'on suppose que les particules filtrées et piégées échantillonnées constituent des réservoirs homogènes, les paramètres K_{des} , K_{ag} , V_p et V_g ne dépendent pas du traceur étudié (Tableau 11). Il en est de même pour K_{∞} puisqu'il décrit des propriétés physiques de la colonne d'eau. Par conséquent, les intervalles de recherche de ces cinq paramètres sont les mêmes que pour les expériences consacrées à l'Al (Tableau 21).

La valeur maximale de K_{ad} est imposée par la stabilité numérique de COLDO : les sorties du modèle sont aberrantes dès que $K_{ad} > 0,006$ /j. Nous avons réalisé quelques expériences d'inversion préliminaires en utilisant pour K_{fp}^{max} et K_{fg}^{max} les valeurs définies pour l'Al (Tableau 18). Dans ces conditions, l'AG n'a pas trouvé de solution acceptable, et il a eu tendance à « se cogner » sur les limites supérieures de K_{fp} et K_{fg} . Pour corriger ces limites, nous avons utilisé les résultats d'expériences *in vitro* de dégradation microbienne de particules filtrées et piégées (Sempéré *et al.*, 2000). Ces particules ont été prélevées entre 50 et 200 m en Mer Ligure. Sempéré *et al.* (2000) ont ajusté un modèle dit « 2G », c'est-à-dire prenant en compte deux degrés de labilité du COP:

$$G_T(t) = G_{01} \cdot \exp(-k_1 \cdot t) + G_{02} \cdot \exp(-k_2 \cdot t) + G_{NR} \quad (27)$$

à la courbe de décroissance du COP en appliquant la méthode des moindres carrés. Dans cette expression, G_T , G_{01} , G_{02} et G_{NR} désignent respectivement la concentration totale en COP, la concentration en COP très labile et peu labile, et la concentration en COP réfractaire. Les scalaires k_1 et k_2 désignent les constantes de réaction de la dégradation du COP très labile et peu labile respectivement. Les constantes de réaction obtenues pour les différents échantillons sont reportées dans le Tableau 22. Nous avons fixé K_{fp}^{max} et K_{fg}^{max} à la valeur maximale obtenue, soit 3,93 /j (Tableau 21).

	Particules filtrées		Particules piégées
	50 m	200 m	200 m
k_1 (/j)	3,20	1,93	3,93
k_2 (/j)	0,058	0,13	0,045

Tableau 22. Constantes de dégradation du COP labile (k_1) et peu labile (k_2) fixé sur des particules prélevées en Mer Ligure. Elles ont été calculées par l'ajustement au sens des moindres carrés d'un modèle « 2G » à des résultats d'expériences de dégradation *in vitro* (Sempéré *et al.*, 2000).

11.1.3 Résultats

La minimisation par l'AG de la fonction coût associée à la base de données décrite ci-dessus a exigé l'évaluation de 150 générations (*i.e.* 750 valeurs du coût). L'AG a détecté les 66 vecteurs de paramètres acceptables représentés sur la Figure 60. Leur coût varie entre 1,00 et 0,70.

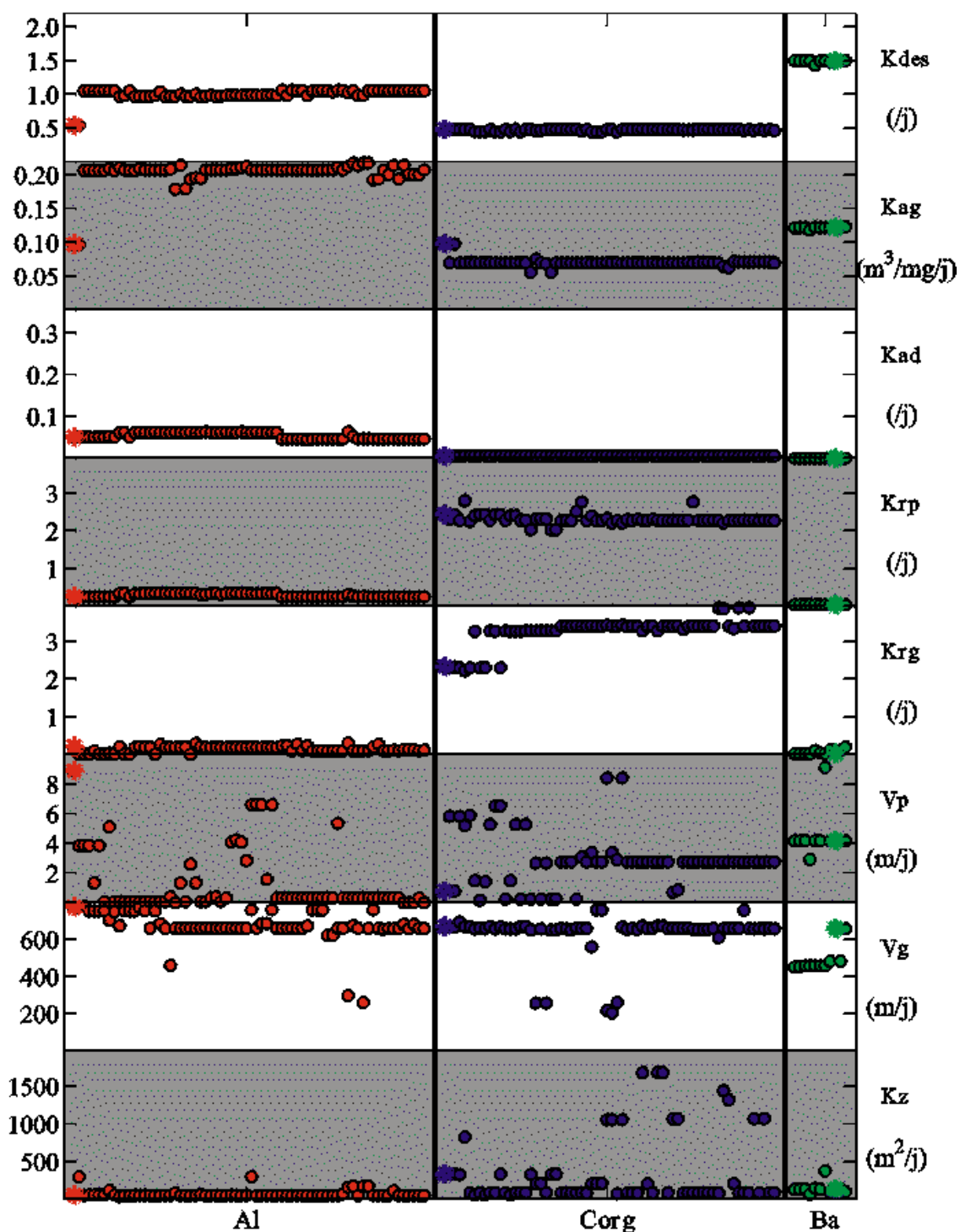


Figure 60. Solutions acceptables obtenues par l'assimilation des bases de données d'Al (exp. C), de Corg et de Ba au site O. Le mode de représentation est identique à celui de la Figure 45. La solution obtenue pour l'Al désignée par les étoiles rouges est la solution C1 (Tableau 20, Figure 52). Les paramètres de la solution obtenue pour le Corg et désignée par les étoiles bleues (solution Corg_O) sont indiqués dans le Tableau 21. Les simulations qu'elle génère sont représentées sur les figures 61 à 63. Les paramètres du vecteur Ba_O choisi pour le Ba et désigné par les étoiles vertes sont reportées dans le Tableau 23. Les simulations qu'il produit sont représentées sur les figures 66 à 68.

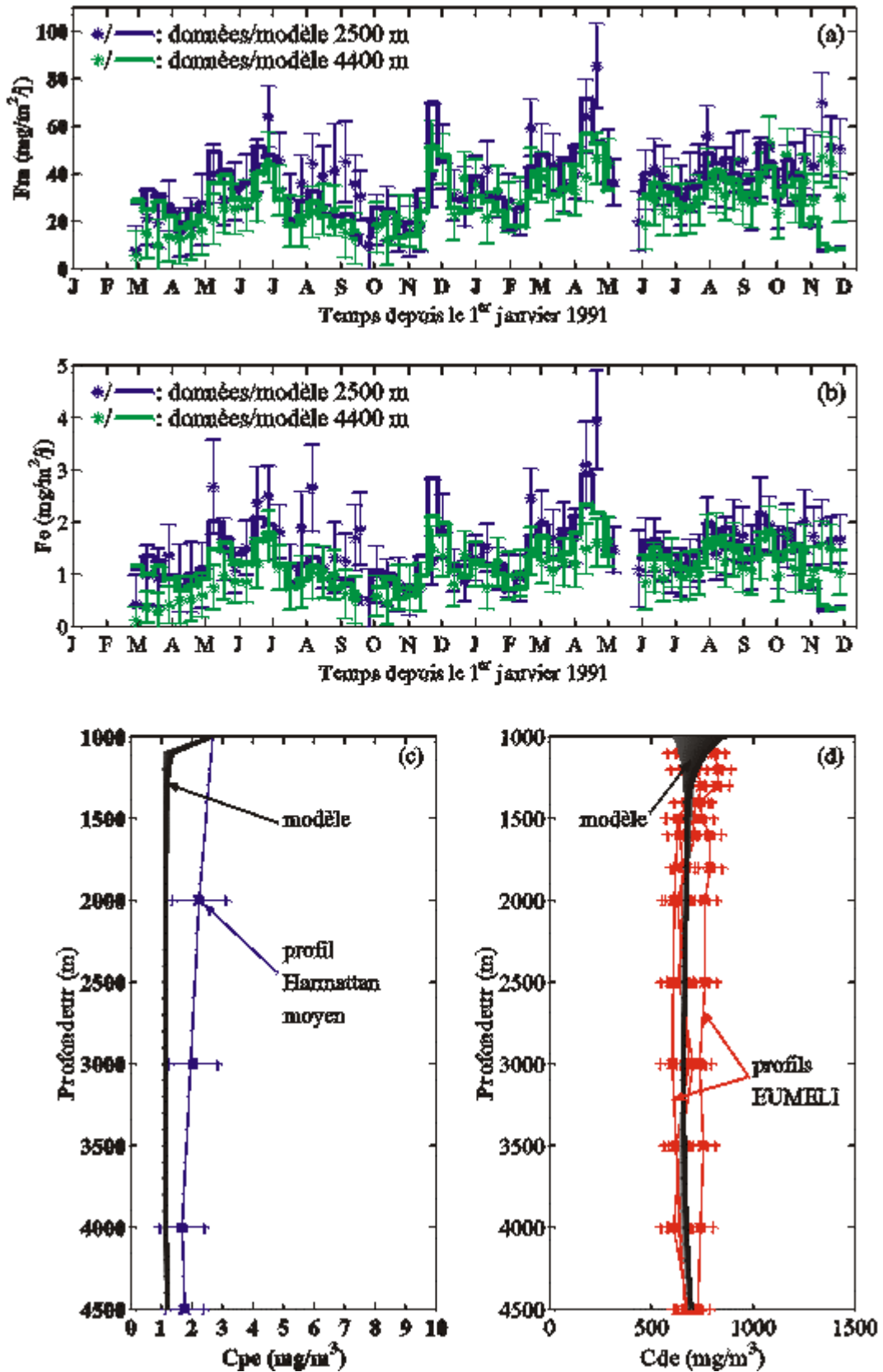


Figure 61. Flux de masse (a), de COP (b), COP filtré (c) et dissous (d) simulés par la solution Corg_O (Figure 60, Tableau 21). Les simulations sont comparées à la base de données constituée pour contraindre le Corg au site O (section 11.1.1). Les profils de C_{pe} et C_{de} sont d'autant plus récents qu'ils sont sombres.

(a) Analyse des solutions acceptables

La Figure 60 suggère que les valeurs de K_{des} , K_{ag} , K_{ad} et K_p sont mieux définies que par les expériences consacrées à l'Al. Il est possible que l'assimilation d'un plus grand nombre de données pour le Corg ait fait disparaître certaines des dégénérescences observées pour l'Al (section 9.3). L'augmentation de la durée d'assimilation par rapport à l'Al peut aussi avoir accru la résolution du coût. K_g est relativement moins bien contraint que les quatre paramètres précédents. Il semblerait qu'il puisse prendre des valeurs appartenant à trois intervalles distincts, ce qui suggère l'existence d'au moins trois bassins acceptables. Les vitesses de chute V_p et V_g ne sont pas mieux contraintes que par les données d'Al. Ces dernières semblaient contraindre correctement K_{∞} . Les valeurs obtenues par l'assimilation des données de Corg couvrent pratiquement toute la gamme des valeurs possibles (Tableau 21).

Concernant les valeurs des paramètres *a priori* indépendants du traceur considéré, celles de K_{des} ($0,4453 < K_{des} < 0,4809$ /j) et de K_{ag} ($0,0560 < K_{ag} < 0,0977$ m³/mg/j) sont très proches de celles de la solution C1 (Tableau 20). C'est un argument en faveur du choix de cette solution pour quantifier les flux d'Al au site O. En outre, on retrouve pour V_g les mêmes groupes de valeurs que pour l'Al : la majorité d'entre elles sont supérieures à 650 m/j. Pour K_{∞} on distingue un groupe de valeurs supérieures à 500 m²/j, et un autre dont les valeurs sont comprises entre ~54 et ~333 m²/j. Ce dernier est compatible avec les valeurs trouvées pour l'Al. Les valeurs des paramètres spécifiques à chaque traceur sont significativement différentes de celles de l'Al. Ainsi, le taux d'adsorption du COD ($0,0042 < K_{ad} < 0,0058$ /j) est ~10 fois plus faible que celui de l'Al. Les taux de dissolution du COP filtré et piégé sont respectivement 5 à 11 fois ($2,0351 < K_p < 2,8028$ /j) et 7 à plus de 400 fois ($2,2191 < K_g < 3,8935$ /j) supérieurs à ceux de l'Al. Pour toutes les solutions, on constate que $K_g > K_p$. Les taux de dissolution sont cohérents avec les résultats expérimentaux de Sempéré *et al.* (2000, cf. Tableau 22).

(b) Quantification des flux de carbone organique au site O

Sélection d'une solution acceptable

Nous avons sélectionné un vecteur de paramètres acceptables pour le Corg en nous basant sur la solution choisie pour quantifier les flux d'Al au site O. Il est *a priori* nécessaire qu'il vérifie les critères suivants :

- les valeurs des paramètres *a priori* indépendants du traceur considéré (K_{des} , K_{ag} , V_p , V_g et K_{∞}) doivent être proches de celles de la solution C1 (Tableau 20),
- les simulations de F_m qu'il génère doivent être similaires à celles calculées par la solution C1 (Figure 52),

- les simulations des contributions de l'agrégation, de la désagrégation et de la sédimentation à la variabilité temporelle du flux de masse doivent être similaires à celles de la solution C1 (Figure 54).

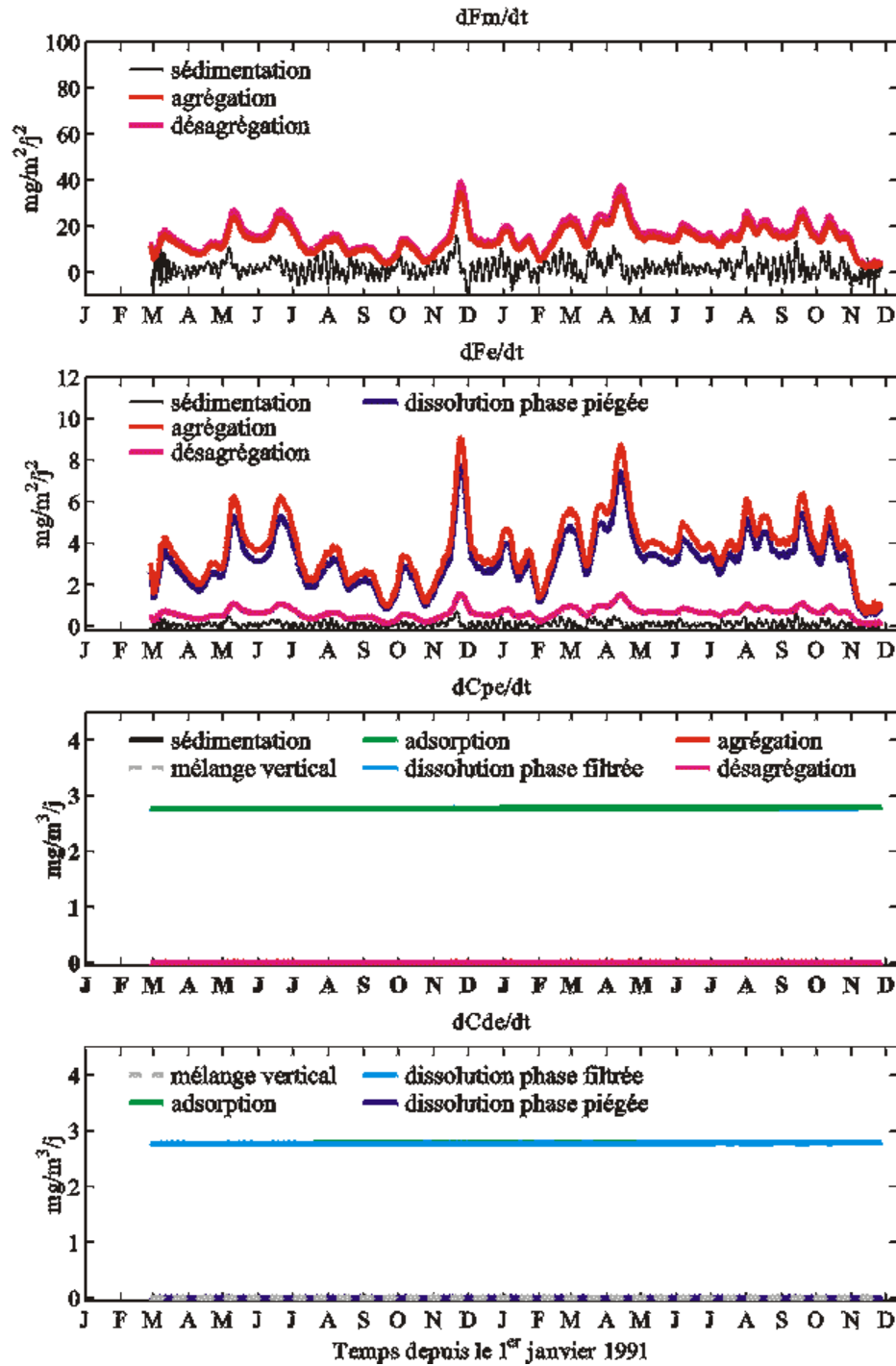


Figure 62. Contributions des termes de la nouvelle version de COLDO (Eqs. 25 et 3 à 5) à la variabilité temporelle de F_m , F_e , C_{pe} et C_{de} à 2500 m calculées par la solution Corg_O (Tableau 21, Figure 60).

La solution indiquée par des étoiles bleues sur la Figure 60, et dont les valeurs des paramètres sont données dans le Tableau 21 est celle qui répond le mieux à ces exigences (Figures 61 et 62). Nous la

désignerons par « **solution Corg_O** ». La vitesse de chute des particules filtrées ($V_p = 0,79$ m/j, cf. Tableau 21) est cependant plus de dix fois plus faible que celle de la solution C1 ($V_p = 8,90$ m/j, cf. Tableau 20) : nous avons constaté que toutes les solutions telles que $V_p > 1$ m/j ont tendance à surestimer F_m et F_e . Cette différence entre les solutions C1 et Corg_O peut être liée au fait que l'Al et le COP labile ne sont pas transportés par les mêmes particules en suspension. La fraction lithogénique contenant l'Al pourrait lester les particules filtrées sur lesquelles elle est la plus abondante et protéger la matière organique à laquelle elle est associée de la biodégradation (Donaghay *et al.*, 1991; Hedges *et al.*, 2001). Il faut rappeler cependant que V_p est un paramètre particulièrement mal contraint par les données (Figure 60).

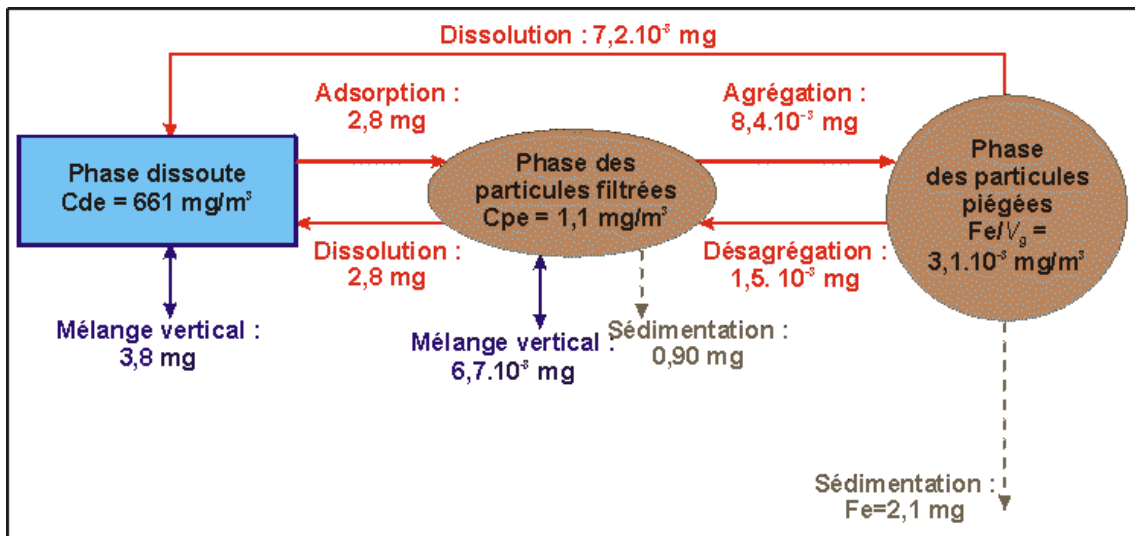


Figure 63. Distribution du Corg dans 1 m³ d'eau de mer à 2500 m au site EUMELI oligotrophe le 1^{er} décembre 1991 calculée par la solution Corg_O (Figure 60, Tableau 21). Les quantités de Corg échangées entre les phases au cours de $dt = 1$ j sont indiquées en rouge. Celles qui sont échangées avec la colonne d'eau sous- ou sus-jacente par mélange vertical pendant $dt = 1$ j sont indiquées en bleu. Enfin, les quantités de COP qui ont traversé le volume de 1 m³ pendant cette même durée sont indiquées en marron.

Les simulations calculées par la solution Corg_O sont représentées sur la Figure 61. Les valeurs simulées de F_m sont très légèrement supérieures à celles prédites par la solution C1 (Figure 52). Les simulations de F_e sont cohérentes avec les données assimilées, sauf pour les périodes où le piège à 1000 m a probablement sous-échantillonné le flux de masse (2.3.3(a)). Comme pour l'Al, le modèle sous-estime la diminution du flux de COP entre 2500 et 4400 m lorsque celle-ci est maximale, c'est-à-dire pendant le premier déploiement (Figure 59). Le modèle prédit des concentrations en COP filtré peu variables au cours du temps et systématiquement inférieures au profil moyen calculé à partir des mesures Harmattan. Il est cependant probable que les données Harmattan surestiment la concentration en COP filtré au site O car les stations Harmattan sont toutes plus proches de la côte que le site O (Figure 44). En effet, les zones côtières sont le siège d'une activité biologique importante et par conséquent d'une forte production de Corg. Elles sont aussi plus proches de la marge continentale où est stocké le COP réfractaire. Enfin, les profils simulés de C_{de} sont

compatibles avec les profils de COD mesurés, mais le modèle sous-estime leur variabilité temporelle.

Quantification des flux de carbone organique à partir de la solution sélectionnée

La Figure 63 montre la distribution et les flux de Corg à 2500 m au site O calculés par la solution Corg_O pour le 1^{er} décembre 1991. Elle montre que l'importance relative des flux de Corg est significativement différente de celle calculée pour l'Al (Figure 53). La Figure 63 rappelle que le principal réservoir de Corg est la phase dissoute. Etant donnée la valeur du flux de COP assimilée au 1^{er} décembre 1991 et la vitesse V_g associée à la solution Corg_O ($V_g = 670,77$ m/j, cf. Tableau 21), la concentration en Corg est minimale dans le compartiment piégé. A la différence de l'Al réfractaire (Figure 53), la phase dissoute serait la première responsable de l'exportation du Corg dans la couche profonde, grâce au mélange vertical de la colonne d'eau (Figure 63). De plus, la diminution du flux de COP serait liée majoritairement à la dissolution du Corg labile, et dans une moindre mesure à la désagrégation des particules piégées (Figures 62 et 63). La solution Corg_O confirme la prédominance des échanges entre les phases dissoute et filtrée par rapport aux échanges impliquant la phase piégée (Figure 62). Les échanges dissous/filtré seraient du même ordre de grandeur que l'exportation par le mélange vertical et par la sédimentation des particules piégées (Figure 63). Même si $K_{vg} > K_{rp}$, comme la concentration du COP filtré est supérieure de plus de deux ordres de grandeur à celle du COP piégé, le COD est alimenté à plus de 99 % par la phase filtrée. Enfin, la solution Corg_O montre comme pour l'Al une compensation des effets de l'adsorption du COD et de la dissolution du COP filtré sur la variabilité temporelle de C_{pe} et C_{de} (Figures 62 et 63). La réversibilité de cet échange est cohérente avec les résultats de Hedges *et al.* (2001) qui montrent que la composition chimique du COP évolue avec la profondeur. Signalons que l'importance relative des phases et des flux décrite ci-dessus est peu dépendante de la profondeur et du temps.

11.2 Baryum

11.2.1 Description des données *in situ*

L'échantillonnage du Ba au site EUMELI O ne concerne que les phases particulières piégée et filtrée.

(a) Données collectées au site oligotrophe

Enregistrement des pièges à particules

Les mesures du flux de masse et leur mode d'utilisation sont identiques aux expériences d'assimilation des données d'Al (section 7.2.1(a)) et de Corg (section 11.1.1(a)). Le flux de Ba n'a été mesuré qu'à partir des échantillons collectés à 1000 et 2500 m et uniquement pendant les deux premiers déploiements (Tableau 4). La méthode analytique est décrite par Bory (1997) et par Jeandel *et al.* (2000). Ces mesures sont représentées sur la Figure 64. Le flux de Ba reflète comme le flux de COP et d'Al (Figure 16) la variabilité temporelle du flux de masse à 1000 et 2500 m. Il varie entre $\sim 0,01$ et $0,07 \text{ mg/m}^2/\text{j}$. En moyenne, la concentration du Ba piégé diminue légèrement avec la profondeur, passant de $\sim 910 \text{ ppm}^8$ à 1000 m à $\sim 850 \text{ ppm}$ à 2500 m.

Le profil initial de *Fe* est un profil constant avec la profondeur, et égal au flux de Ba collecté à 1000 m entre le 23 février et le 5 mars 1991, car il n'a pas été mesuré à 2500 m pendant cette période (Figure 64). Les conditions aux limites forçant journalièrement *Fe* à 1000 m ont été calculées à partir des mesures faites entre le 23 février 1991 et le 6 mai 1992 (Tableau 4, section 3.1.3). Les données collectées à 2500 m sont assimilées. Leurs erreurs analytiques ont été estimées par Bory (1997) : elles varient entre 40 et 120 ppm.

Mesures des pompes in situ

Comme pour l'Al (section 7.2.1(b)), un seul profil de la concentration en Ba particulaire filtré a été mesuré au site O, entre 10 et 1000 m de profondeur (Figure 64). La méthode analytique est décrite par Tachikawa (1997) et par Jeandel *et al.* (2000). Nous n'avons pas trouvé d'information sur la variabilité temporelle de cette concentration, par conséquent C_{pe} est forcée à chaque pas de temps par la valeur à 1000 m de cet unique profil ($C_{pe} = 9,9 \cdot 10^{-3} \text{ mg/m}^3$). Pour contraindre C_{pe} dans la colonne d'eau, nous avons qualitativement analysé les profils rassemblés par Dehairs *et al.* (1980) pour caractériser le Ba filtré dans l'Océan Atlantique ouvert. La concentration à 1000 m du profil échantillonné pendant le programme GEOSECS (GEOchemical Ocean SEctionS, cf. Craig et Turekian, 1976) est proche de celle mesurée au site O, et la variabilité verticale de ce profil n'est pas significative relativement aux erreurs de mesure (Figure 64, cf. Dehairs *et al.*, 1980). Par contre, les deux profils réalisés pendant le programme MIDLANTE montrent une diminution de la concentration en Ba filtré entre 1000 et 2700 m, mais leur valeur à 1000 m ($> 17 \cdot 10^{-3} \text{ mg/m}^3$) est significativement supérieure à celle mesurée au site O (Figure 64). Nous avons décidé de contraindre C_{pe} par un profil constant avec la profondeur à chaque pas de temps entre 1100 et 4500 m, et avec un pas $d\tilde{x} = 500 \text{ m}$. Sa valeur est égale à la valeur mesurée à 1000 m au site O. Nous avons attribué à ces données *a priori* une erreur de collecte de 5 % et une erreur analytique de 3 % (Jeandel *et al.*, 2000). Nous avons ajouté une erreur *a priori* de 5 % pour rendre compte de l'incertitude sur la variabilité verticale du Ba filtré au site O. Le profil extrapolé sert également à initialiser C_{pe} .

⁸ ppm : partie pour million, soit 10^{-6} gramme de l'élément par gramme de matière

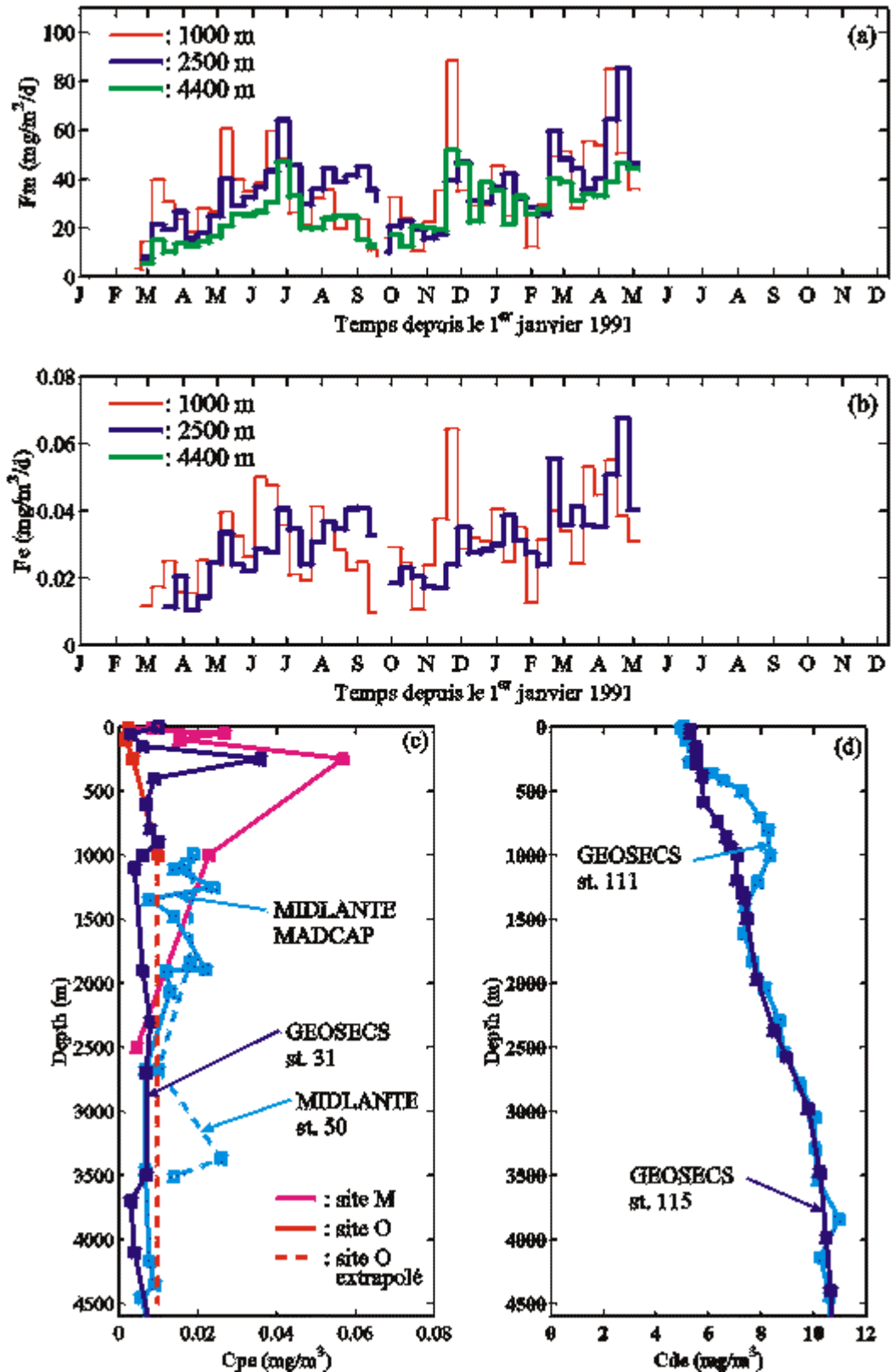


Figure 64. Données *in situ* utilisées pour estimer les paramètres contrôlant les flux de Ba dans la colonne d'eau au site O. Les flux de masse (a) et de Ba (b) ont été mesurés au site O (Bory, 1997; Jeandel *et al.*, 2000). Le profil de Ba particulaire filtré mesuré au site O (Tachikawa, 1997; Jeandel *et al.*, 2000) a été extrapolé après analyse des profils réalisés pendant les programmes GEOSECS et MIDLANTE (Dehairs *et al.*, 1980, cf. Figure 65). Les deux profils de Ba dissous ont été mesurés pendant les campagnes GEOSECS (Chan *et al.*, 1977, cf. Figure 65).

Nous avons calculé la proportion du Ba dans les particules filtrées (r , cf. Eq. 25) à partir du profil de Ba filtré mesuré à la station GEOSECS 31 (Figure 65) et un profil de la concentration totale en particules filtrées réalisé à la station GEOSECS 120 (Figure 65, Brewer *et al.*, 1976). En moyenne sur la profondeur nous avons : $r_e = 800$ ppm.

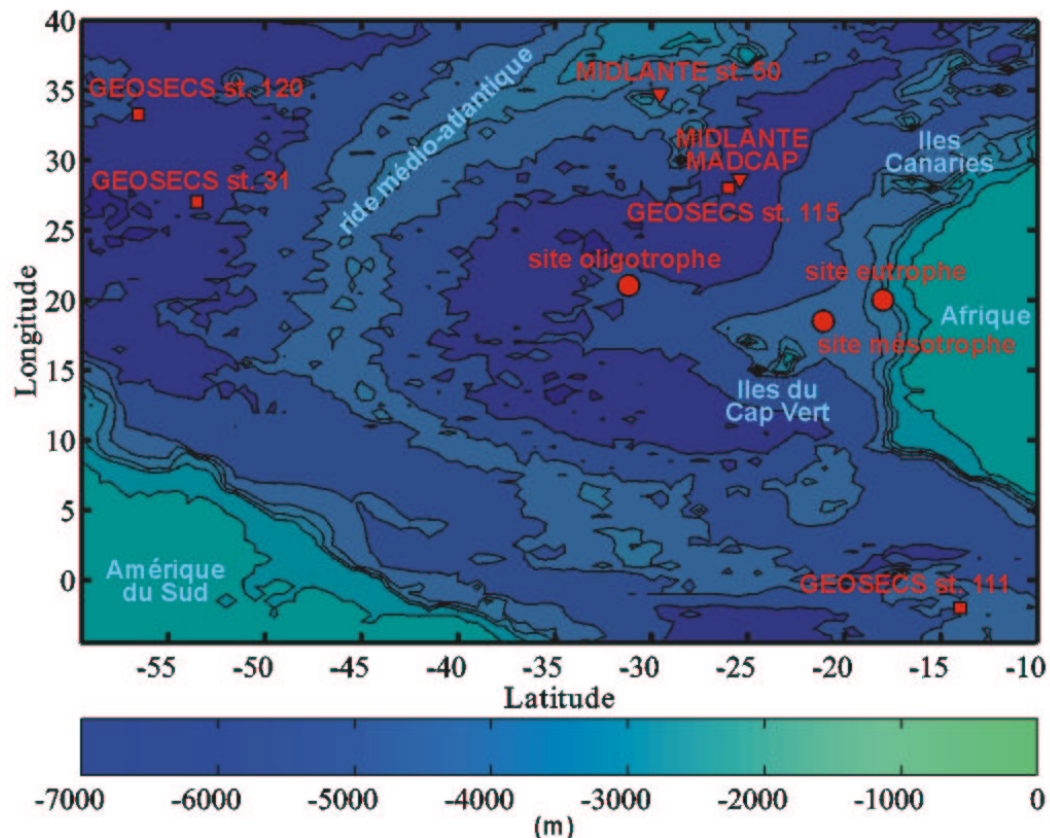


Figure 65. Localisation des stations où ont été collectées les données *in situ* utilisées pour estimer les paramètres contrôlant les flux de Ba au site O (Figure 64). Les ronds, les triangles et les carrés rouges désignent respectivement les stations EUMELI, MIDLANTE (Dehairs *et al.*, 1980) et GEOSECS (Chan *et al.*, 1977).

(b) Données complémentaires pour contraindre la phase dissoute

La base de données EUMELI ne contient pas de mesure de la concentration en Ba dissous. Nous l'avons complétée à partir de deux profils réalisés aux stations GEOSECS 111 et 115 qui se trouvent de part et d'autre de la zone EUMELI (Chan *et al.*, 1977; Monnin *et al.*, 1999 ; Figure 65). Comme la station 115 est la plus proche du site O et que nous ne disposons pas d'information sur la variabilité temporelle du Ba dissous, la valeur à 1000 m du profil correspondant est utilisée à chaque pas de temps comme condition aux limites de C_{de} ($C_{de} = 7,1$ mg/m³). Ce même profil sert à initialiser C_{de} (Figure 64). La comparaison des deux profils GEOSECS révèle une nette variabilité du Ba dissous entre 500 et 1500 m. Nous avons donc choisi de n'assimiler le profil de la station 115 qu'à partir de 1500 m et jusqu'à 4500 m. Les échantillons prélevés pour réaliser ces profils ont été dupliqués et mesurés dans deux laboratoires par deux techniques légèrement différentes. Selon Chan *et al.* (1977), la somme des erreurs de collecte et analytiques serait inférieure à 5 %. Nous

avons ajouté une erreur *a priori* de 2 %, qui correspond à l'écart maximal entre les deux profils entre 1000 m et le fond, de façon à prendre en compte l'incertitude liée à la variabilité spatio-temporelle du Ba dissous.

Puisque le flux de Ba n'a été mesuré qu'à 1000 et 2500 m pendant les deux premiers déploiements, la quantité d'information contenue dans cette base de donnée est plus faible que celle qui est contenue dans les bases de données constituées pour l'étude de l'Al (section 7.2) et du Corg au site O (section 11.1.1). De plus, l'assimilation des données est limitée à la période allant du 23 février 1991 au 6 mai 1992 (Tableau 4).

Symbole	Intervalle de recherche			Vecteur Ba_O
	Limite inférieure	Limite supérieure	Source	
Paramètres biogéochimiques				
K_{des} (/j)	0,0000	2,2000	1	1,4996
K_{ag} (m³/mg/j)	0,0000	0,2200	1	0,1222
K_{ad} (/j)	0,0000	0,0010	2	0,000045
K_{rp} (/j)	0,0000	0,3030	3	0,0434
K_{rg} (/j)	0,0000	0,3030	3	0,0218
Paramètres physiques				
V_p (m/j)	0,00	10,00	4	4,17
V_g (m/j)	0,00	800,00	4	659,24
K_{∞} (m²/j)	25,00	2000,00	5	98,33

Sources : 1. cf. Tableau 14 ; 2. Ajustement à partir d'expériences préliminaires d'assimilation des données d'Al au site O ; 3. Arraes-Mescoff *et al.*, 2001 ; 4. Whitfield et Turner (1987) ; 5. Zakardjian et Prieur (1994) ; L. Prieur, communication personnelle (1997).

Tableau 23. Intervalles de recherche des paramètres de COLDO utilisés pour les expériences d'assimilation de la base de données de Ba au site O. Le vecteur Ba_O est désigné par des étoiles vertes sur la Figure 60. Il génère les simulations représentées sur les figures 66 à 68.

11.2.2 Délimitation de l'espace de recherche

Les intervalles de recherche des paramètres *a priori* indépendants du traceur considéré, soit K_{des} , K_{ag} , V_p , V_g et K_{∞} sont identiques à ceux des expériences consacrées à l'Al et au Corg (Tableau 23). Pour définir K_{rp}^{max} et K_{rg}^{max} , nous nous sommes basés sur les expériences de décomposition *in vitro* de particules piégées réalisées par Arraes-Mescoff *et al.* (2001). Ces particules ont été collectées par filtration en Mer Ligure. En supposant que la dissolution de traceurs inorganiques tels que le Ba suit une cinétique d'ordre 1, Arraes-Mescoff *et al.* (2001) ont qualitativement ajusté le modèle suivant :

$$D_{Ba}(t) = D_{Ba}^{max} \cdot [1 - \exp(-k_{Ba} \cdot t)] \quad (28)$$

à la courbe expérimentale de dissolution du Ba. Dans cette expression, $D_{Ba}(t)$ est le pourcentage de dissolution du Ba particulaire à la date t , D_{Ba}^{max} est le pourcentage maximal de dissolution et k_{Ba} est le taux de dissolution. Pour les particules collectées le plus profondément (200 m), l'ajustement fournit $D_{Ba}^{max} = 75$ % et $k_{Ba} = 0,303$ /j. Cette estimation de k_{Ba} serait une valeur maximale dans la mesure où la barytine présente à 200 m est vraisemblablement faiblement cristallisée. D'ailleurs,

Dehairs *et al.* (1980) proposent des valeurs inférieures, de l'ordre de 0,04 /j. Nous avons donc fixé : $K_{ip}^{max} = K_{ig}^{max} = k_{Ba} = 0,303$ /j (Tableau 23). Enfin, la valeur maximale de K_{ad} est imposée par la stabilité numérique de COLDO : les sorties du modèle sont aberrantes dès que $K_{ad} > 0,001$ /j.

11.2.3 Résultats

La minimisation par l'AG de la fonction coût associée à la base de données décrite ci-dessus s'est achevée après que 150 générations (*i.e* 750 valeurs du coût) aient été évaluées. L'algorithme n'a détecté que 11 vecteurs acceptables, dont le coût varie entre 0,98 et 0,57. Ils sont représentés sur la Figure 60. Etant donné le faible nombre de données de Ba disponibles et le faible nombre de solutions acceptables identifiées, les résultats de cette expérience doivent être considérés avec beaucoup de précautions.

(a) Analyse des solutions acceptables

Tous les paramètres hormis V_p , V_g et K_{κ} semblent à première vue bien contraints par les données assimilées. Ce résultat est très surprenant étant donné le faible nombre de données assimilées et la faible durée de l'assimilation par rapport aux expériences consacrées à l'Al et au Corg. Le très faible nombre de solutions acceptables détectées suggère que la population de vecteurs de paramètres évaluée par l'AG s'est très rapidement concentrée dans une vallée étroite de l'espace des paramètres. L'AG a donc pu manquer un certain nombre de bassins acceptables. Il en aurait cependant trouvé quelques uns, puisque V_p , V_g et K_{κ} semblent pouvoir prendre des valeurs appartenant à deux ou trois intervalles distincts (Figure 60).

En ce qui concerne les paramètres *a priori* indépendants du traceur étudié, les valeurs du taux de désagrégation ($1,431 < K_{des} < 1,500$ /j) sont $\sim 1,3$ à $\sim 3,5$ fois plus élevées que celles obtenues par l'assimilation des données d'Al et de Corg (Figure 60). Celles du taux d'agrégation ($0,1187 < K_{ag} < 0,1235$ m³/mg/j) sont comprises entre les valeurs obtenues lors de l'assimilation des données d'Al et elles sont assez proches de la valeur de K_{ag} associée à la solution C1 ($K_{ag} = 0,0971$ m³/mg/j, *cf.* Tableau 20). Les valeurs de K_{ag} peuvent être jusqu'à deux fois supérieures à celles trouvées par l'assimilation des données de Corg, mais elles sont proches de la valeur associée à la solution Corg_O ($K_{ag} = 0,0977$ m³/mg/j, *cf.* Tableau 21). Les valeurs de V_p ($2,91 < V_p < 9,13$ m/j) couvrent pratiquement tout l'intervalle des valeurs possibles pour ce paramètre (Tableau 23). Les valeurs de V_g ne sont pas bien contraintes, mais certaines ($V_g \sim 660$ m/j) sont proches des valeurs associées à la solution C1 ($V_g = 776,54$ m/j, *cf.* Tableau 20) et à la solution Corg_O ($V_g = 670,77$ m/j, *cf.* Tableau 21). Enfin, les valeurs de K_{κ} ($67,45 < K_{\kappa} < 376$ m²/j) sont dans le même intervalle que celles obtenues par assimilation des mesures d'Al.

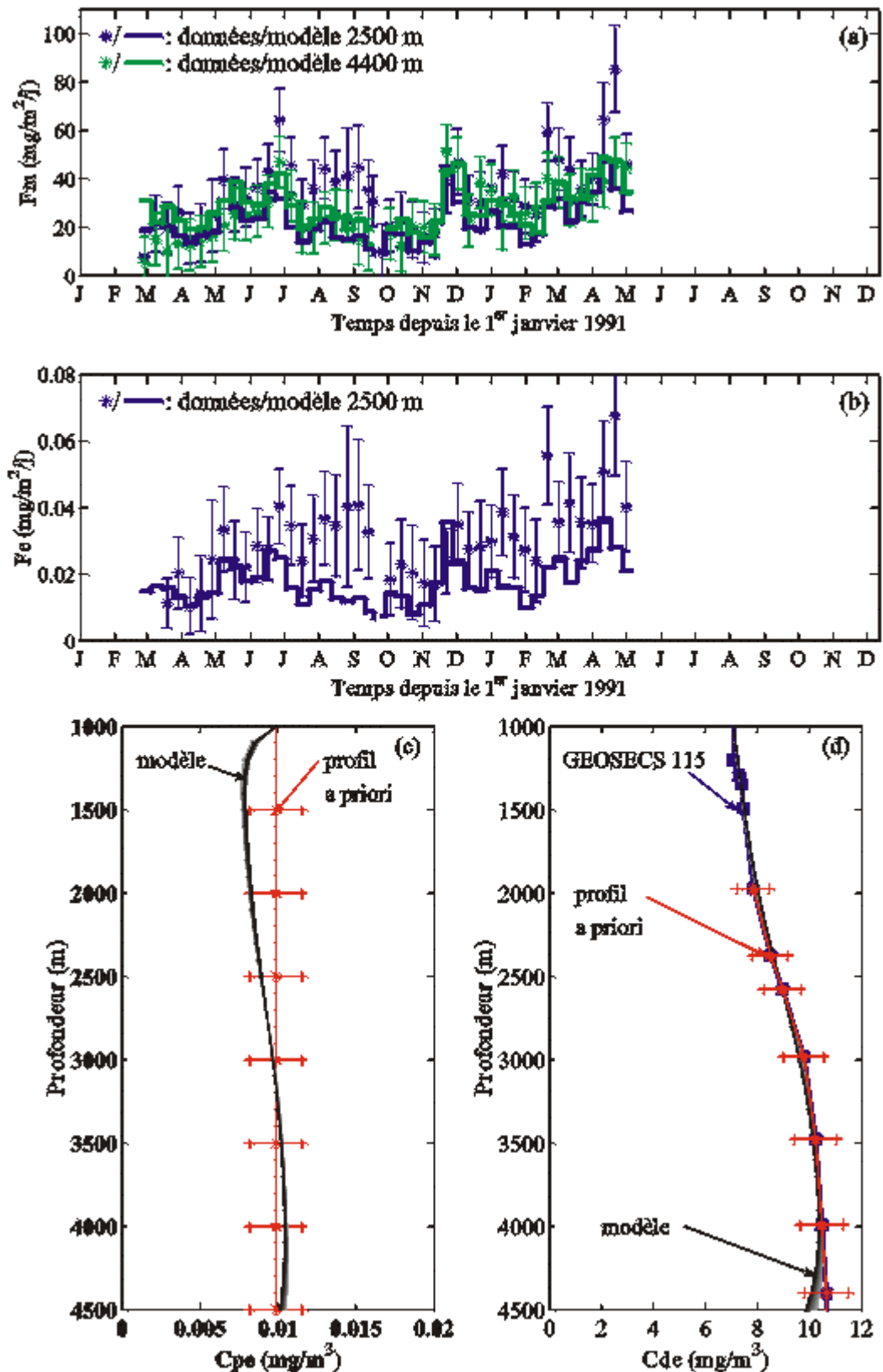


Figure 66. Flux de masse (a), de Ba (b), Ba particulaire filtré (c) et dissous (d) simulés par le vecteur Ba_O (Figure 60, Tableau 23). Les simulations sont comparées à la base de données constituée pour contraindre le Ba au site O (section 11.2.1). Les profils de C_{pe} et C_{de} sont d'autant plus récents qu'ils sont sombres.

S'agissant spécifiquement du Ba, son taux d'adsorption ($K_{ad} = 4,5 \cdot 10^{-5}$ /j) serait 100 à 1000 fois plus faible celui du Corg et 1000 fois plus faible que celui de l'Al. En outre, le taux de dissolution du Ba filtré ($0,0412 < K_p < 0,0443$ /j) est 6 à 8 fois plus faible que celui de l'Al filtré, et le taux de dissolution du Ba piégé ($0,0162 < K_g < 0,2000$ /j) se trouve dans les mêmes gammes de valeurs que celui de l'Al piégé. Les valeurs de K_p et K_g sont compatibles avec les mesures expérimentales du taux de dissolution de la barytine réalisées par Dehairs *et al.* (1980 : $\sim 0,04$ /j) et de Arraes-Mescoff *et al.* (2001 : $0,303$ /j). Par contre, il est surprenant de trouver des taux de dissolution de la barytine inférieurs ou égaux à ceux de l'Al particulaire (Tableau 20) : les expériences *in vitro* montrent au contraire que l'Al piégé est moins soluble que le Ba piégé (Arraes-Mescoff *et al.*, 2001). Enfin, le rapport K_p/K_g est mal contraint : ses valeurs varient entre 0,22 et 2,70.

(b) Quantification des flux de baryum au site O

Les résultats de cette expérience ne fournissent pas de solution acceptable dont les valeurs des paramètres *a priori* indépendants du traceur considéré (K_{des} , K_{ag} , V_p , V_g et K_s) sont proches de celles des solutions C1 (Tableau 20) et Corg_O (Tableau 21) et qui produise des simulations du flux de masse similaires à celles générées par les solutions C1 (Figure 52) et Corg_O (Figure 61). Les 11 solutions acceptables génèrent des simulations comparables les unes aux autres. La Figure 66 représente les simulations calculées par la solution désignée par des étoiles vertes sur la Figure 60 : nous la désignerons par « **vecteur Ba_O** ». Les valeurs de ses paramètres sont données dans le Tableau 23. Toutes les solutions acceptables prédisent une augmentation du flux de masse entre 2500 et 4400 m, ce qui n'est pas compatible avec les données. Selon ces solutions, l'influence de l'agrégation des particules en suspension sur le flux de masse serait supérieure à celle de la désagrégation des particules piégées (Figure 67). D'autre part, les simulations du flux de Ba ne sont compatibles avec les données que de février à juin 1991. Pendant le reste de la campagne, et même après la période où le piège à 1000 m aurait sous-échantillonné le flux de masse (juillet-septembre 1991), les simulations sous-estiment les mesures et ne reproduisent pas correctement la variabilité temporelle des flux. Par contre, les simulations du Ba filtré et dissous sont très proches des profils *a priori*, et elles montrent que ces deux variables ne varient pas significativement au cours du temps. Ces résultats suggèrent fortement que les contraintes appliquées aux quatre variables d'état du modèle ne sont pas compatibles entre elles. L'augmentation du Ba dissous avec la profondeur que montre le profil GEOSECS 115 résulte visiblement de la dissolution de Ba filtré et ou piégé. La dissolution de la quantité de Ba filtré imposée par le profil *a priori* de C_{pe} ne produirait pas suffisamment de Ba dissous. L'inversion conduirait donc à sélectionner des solutions prédisant, dans la limite des barres d'erreur, une augmentation du flux de masse : le Ba dissous manquant proviendrait de la dissolution du Ba piégé. A cause de l'incompatibilité des contraintes, il est possible que la taille du domaine acceptable soit relativement faible. Cela expliquerait que l'AG n'ait détecté que 11 solutions acceptables.

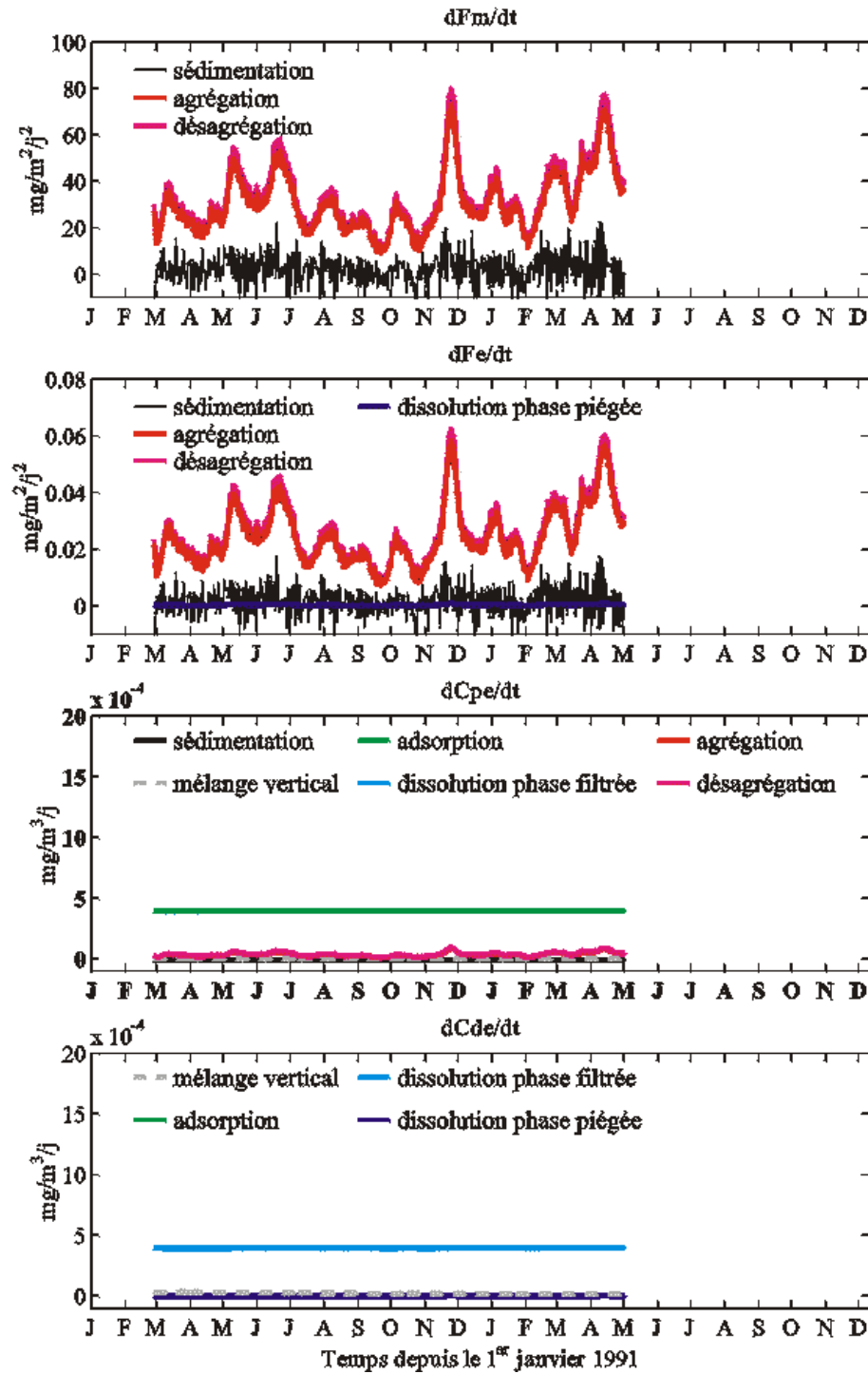


Figure 67. Contributions des termes de la nouvelle version de COLDO (Eqs. 25 et 3 à 5) à la variabilité temporelle de F_m , F_e , C_{pe} et C_{de} à 2500 m calculées par le vecteur Ba_O (Tableau 23, Figure 66).

La Figure 68 représente la distribution et les flux de Ba à 2500 m au site O calculés par le vecteur Ba_O pour le 1^{er} décembre 1991. En accord avec les mesures assimilées, le principal réservoir de Ba est la phase dissoute. La vitesse de chute des particules piégées associée au vecteur Ba_O ($V_g = 659,24$ m/j, cf. Tableau 23) implique que la concentration du Ba est minimale dans la phase piégée. Le vecteur Ba_O montre que les flux permettant l'export de Ba (mélange vertical de la colonne d'eau et sédimentation des particules) sont supérieurs de 3 à 5 ordres de grandeurs aux flux

échangés entre les phases. La phase dissoute serait la première responsable du transport du Ba vers le fond. Les particules filtrées exporteraient plus de Ba que les particules piégées (Dehairs *et al.*, 1980; François *et al.*, 1995). La Figure 67 montre que la diminution du flux de Ba résulterait principalement, comme celle du flux d'Al, de la désagrégation des particules piégées. La dissolution du Ba piégé n'aurait qu'une importance très secondaire : elle ne concernerait que $\sim 2\%$ de ce réservoir. Les échanges entre les phases dissoute et filtrée sont de 1 à 2 ordres de grandeurs supérieurs aux échanges piégé/dissous et piégé/filtré, mais la dissolution du Ba filtré ne concernerait que $\sim 4\%$ du Ba filtré. En outre, le flux net entre ces deux phases est pratiquement nul. Les pourcentages de dissolution du Ba piégé et filtré sont beaucoup plus faibles que ceux qu'Arraes-Mescoff *et al.* (Arraes-Mescoff *et al.*, 2001) ont déterminé expérimentalement ($\sim 50\%$ à 30 m et $\sim 75\%$ à 200 m). Selon Jeandel *et al.* (2000), le Ba piégé et filtré au site O est composé de barytine à plus de 74 et 83 % respectivement. Nos résultats suggèrent que la barytine échantillonnée à 2500 m au site O est mieux cristallisée que celle collectée à 200 m en Méditerranée par Arraes-Mescoff *et al.* (2001), et que le signal associé à la barytine dans la colonne d'eau est relativement bien conservé. A nouveau, il est très surprenant que les pourcentages de dissolution du Ba particulaire soient plus faibles que ceux de l'Al particulaire (~ 10 à 34% , cf. section 9.2.1). L'importance relative des phases et des flux de Ba décrite ci-dessus varie peu au cours du temps et avec la profondeur. Rappelons que les autres solutions acceptables fournissent des résultats similaires.

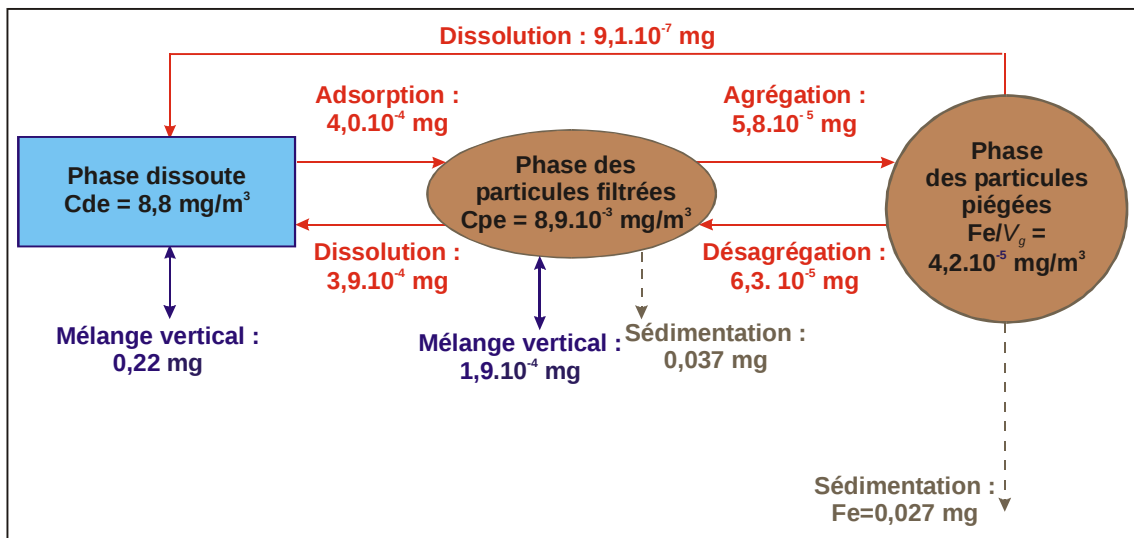


Figure 68. Distribution du Ba dans 1 m^3 d'eau de mer à 2500 m au site EUMELI oligotrophe le 1^{er} décembre 1991 calculés par le vecteur Ba_O (Figure 60, Tableau 23). Les quantités de Ba échangées entre les phases au cours de $dt = 1 \text{ j}$ sont indiquées en rouge. Celles qui sont échangées avec la colonne d'eau sous- ou sus-jacente par mélange vertical pendant $dt = 1 \text{ j}$ sont indiquées en bleu. Enfin, les quantités de Ba particulaire qui ont traversé le volume de 1 m^3 pendant cette même durée sont indiquées en marron

11.3 Conclusion du chapitre

11.3.1 Evaluation de la méthode inverse

Les résultats des expériences d'assimilation des données d'Al (Chapitre 8) et de Corg démontrent que l'approche basée sur l'inversion du modèle COLDO à partir de l'AG de Carroll (1996) permet de quantifier les flux de matière au site EUMELI oligotrophe. Les résultats médiocres obtenus par l'assimilation des données de Ba s'expliquent par un nombre de mesures insuffisant : les mesures disponibles dans l'Océan Atlantique ne permettent pas de constituer une base de données compatibles entre elles et représentatives du site oligotrophe. La faible variabilité temporelle du site oligotrophe (section 2.3.3(a)) est compatible avec l'indépendance des paramètres de COLDO par rapport au temps (section 3.1.2). Les solutions acceptables sélectionnées pour l'Al et le Corg fournissent des simulations cohérentes avec le comportement de ces constituants dans l'océan (Chapitre 10).

Les expériences réalisées dans ce chapitre montrent que l'assimilation des mesures de plusieurs traceurs échantillonnés sur un même site apporte des contraintes sur les paramètres ne dépendant pas *a priori* du traceur considéré. Cette approche revient à raffiner le critère de sélection des paramètres de chaque traceur (section 9.1.2(b)). La suite logique de ces expériences serait de développer un nouveau modèle qui serait basé sur un système d'équations comprenant celle du flux de masse (Eq. 25) et le groupe des équations de F_e , C_{pe} et C_{de} (Eqs. 3 à 5) répliqué pour chacun des traceurs choisis. Ainsi pour l'étude de trois traceurs le modèle obtenu comprendrait 10 équations et posséderait 14 paramètres à estimer. L'assimilation simultanée des mesures de tous les traceurs permettrait d'augmenter la quantité d'information contraignant les paramètres communs (K_{deis} , K_{dg} , V_p , V_g et K_v) et contribuerait à diminuer le nombre de solutions admissibles pour chaque traceur. Assimiler indépendamment les données de plusieurs traceurs reste malgré tout bénéfique, car cela permet d'augmenter la probabilité d'identifier des bassins de solutions acceptables pour chacun des traceurs.

Nous nous sommes aperçu qu'il est souvent difficile de comparer les estimations des paramètres spécifiques de chaque traceur (K_{ad} , K_{rp} et K_{rg}) parce que notre approche ne fournit pas leurs barres d'erreur. A l'avenir, des travaux devront être consacrés au développement de méthodes pour délimiter les frontières des bassins à l'intérieur desquels se trouvent les solutions détectées par l'AG. Enfin, ce chapitre met en évidence l'utilité des expériences *in vitro* pour définir les intervalles de recherche des paramètres biogéochimiques de COLDO.

11.3.2 Synthèse des résultats géochimiques

La quantification des flux de l'Al et du Corg à partir des solutions acceptables sélectionnées permet d'identifier certaines des caractéristiques générales du transfert de matière au site EUMELI oligotrophe. Par contre, les résultats obtenus par l'assimilation de la base de données de Ba sont peu fiables : les contraintes appliquées seraient incompatibles et certaines d'entre elles ne seraient en fait pas représentatives du site oligotrophe.

- La diminution du flux de masse avec la profondeur serait liée à une légère prédominance de la désagrégation des particules piégées par rapport à l'agrégation des particules en suspension. Cette interprétation doit être considérée avec précaution, dans la mesure où l'équation de F_m (Eq. 25) ne prend pas en compte l'effet de la dissolution des différents constituants du flux de masse. La solution C1 montre qu'effectivement la dissolution de l'Al ne représente que $\sim 0,2\%$ du flux de masse. Par contre selon la solution Corg_O la dissolution du COP piégé pourrait entraîner une diminution du flux de masse de l'ordre de 10% .
- Le rôle de chacune des phases dans le transport de la matière vers le sédiment dépend du traceur considéré. En particulier, la phase piégée n'est pas systématiquement la principale responsable de ce transport. La phase dissoute serait la principale responsable de l'exportation du Corg et du Ba. Les particules filtrées seraient les premiers transporteurs de l'Al. Ce résultat est cependant très sensible à la valeur de V_p : pour le vérifier, il est nécessaire d'améliorer l'échantillonnage de la phase filtrée.
- Les solutions sélectionnées suggèrent que la vitesse de chute des particules piégées est supérieure à 600 m/j . Comme le modèle ne prend pas en compte de l'effet de la dissolution des différents constituants du flux de masse, ces estimations sont vraisemblablement des valeurs maximales.
- Les phases dissoute et filtrée seraient effectivement caractérisées par de faibles variabilités temporelle et verticale. Celles-ci résulteraient d'une part des interactions relativement faibles entre la phase piégée et les compartiments dissous et filtré et d'autre part de l'existence d'un équilibre dynamique entre les phases dissoute et filtrée. Ce dernier point confirme les études de Roy-Barman *et al.* (1996) et de Tachikawa *et al.* (1999, 2001) selon lesquelles la distribution dans la colonne d'eau d'éléments considérés comme peu solubles d'après les résultats d'expériences de dissolution *in vitro* exige l'existence d'un échange réversible entre les phases dissoute et filtrée. L'existence d'un échange réversible est également nécessaire pour expliquer le changement de composition de la matière organique dans la colonne d'eau (Hedges *et al.*, 2001). L'identification des mécanismes impliqués dans cet échange exige de mettre au point de nouvelles expériences *in vitro* de dégradation des particules filtrées et piégées.

- Les simulations des solutions C1 pour l'Al (Figures 52 et 53) montrent une bonne conservation des signaux associés aux flux d'Al. Nos résultats légitiment localement l'utilisation de l'Al comme traceur de la fraction lithogénique du flux de masse (Bory, 1997; Bory et Newton, 2000). Les simulations du vecteur Ba_O (Figures 66 et 68) montrent également une bonne conservation des signaux associés aux flux de Ba, mais les solutions acceptables obtenues pour cet élément sont peu fiables.
- Les simulations de la solution Corg_O (Figures 61 et 63) confirment localement l'importance du COD et de la dégradation des agrégats dans la séquestration du carbone dans la couche profonde de l'océan (Sempéré *et al.*, 2000).

Chapitre 12

Etude du site mésotrophe

Ce chapitre présente les résultats des expériences inverses effectuées pour estimer les paramètres contrôlant les flux d'Al et de Corg au site EUMELI mésotrophe. Elles sont basées sur le même principe que celles décrites dans le Chapitre 11. Les mesures de Ba collectées au site mésotrophe sont encore moins nombreuses qu'au site oligotrophe. Les résultats obtenus pour le Ba dans le chapitre précédent suggèrent qu'elles sont insuffisantes pour estimer les paramètres caractéristiques du cycle de cet élément au site mésotrophe.

Il est important de signaler le caractère exploratoire de ce chapitre. L'influence sporadique de l'upwelling mauritanien sur le site M se traduit par une variabilité temporelle complexe (section 2.3.3(b)). Le modèle COLDO est *a priori* mal approprié pour étudier le fonctionnement de ce site, puisque ses paramètres sont indépendants du temps. En outre, à cause du mauvais fonctionnement de certains pièges ou de l'influence de nageurs, les séries temporelles des flux mesurées sur une durée maximale de 21 mois peuvent être interrompues sur des intervalles de temps de 4 à 8 mois (section 2.3.2(a), Figure 14).

12.1 Estimation des paramètres contrôlant les flux d'aluminium

12.1.1 Description des données *in situ*

Les mesures d'Al réalisées au site M, comme celles qui ont été faites au site O, ne concernent que les phases particulières piégée et filtrée.

(a) Données collectées au site mésotrophe

Enregistrement des pièges à particules

La stratégie d'échantillonnage de la phase piégée au site M a été présentée dans la section 2.3.2(a). Quatre pièges ont été immergés, mais seuls certains des échantillons collectés à 1000, 2500 et 3000 m sont exploitables pour la mesure du flux de masse (Figure 14 ; Legeleux *et al.*, 1996; Bory, 1997; Bory *et al.*, 2001). Le flux d'Al n'a été mesuré qu'à partir des échantillons prélevés à 1000 et 2500 m (Bory et Newton, 2000). Ces données sont représentées sur la Figure 16. Nous les avons décrites dans la section 2.3.3(b).

Les profils initiaux de F_m et F_e ont été calculés à partir des flux de masse et d'Al collectés entre le 13 et le 23 février 1991. Les séries temporelles des flux mesurés à 1000 m ne permettent pas directement de calculer les conditions aux limites de F_m et F_e sur toute la durée de la collecte (13 février 1991-1^{er} décembre 1992) car elles sont interrompues pendant le second déploiement (Figure 14, Tableau 5). Dans un premier temps, nous avons tenté de compléter la série temporelle du flux de masse à partir de régressions linéaires entre les mesures effectuées aux trois profondeurs lorsque celles-ci sont simultanément disponibles. La relation :

$$F_m(1000, t) = 0,941 \cdot F_m(2500, t) + 22,6 \quad (n = 48, r^2 = 0,81) \quad (29)$$

a été calculée à partir des échantillons prélevés pendant le premier et le troisième déploiement, et la suivante :

$$F_m(2500, t) = 0,822 \cdot F_m(3000, t) + 24,1 \quad (n = 34, r^2 = 0,90) \quad (30)$$

à partir de ceux prélevés au début du second déploiement (29 septembre 1991-17 janvier 1992) et pendant le troisième déploiement. Nous avons complété la série temporelle du flux de masse à 1000 m entre le 19 septembre 1991 et le 17 janvier 1992 par la relation (29), et entre le 17 janvier et le 6 mai 1992 par la combinaison des relations (29) et (30) :

$$F_m(1000, t) = 0,773 \cdot F_m(3000, t) + 45,3. \quad (31)$$

Dans un second temps, nous avons estimé la relation linéaire existant entre les flux de masse et d'Al à 1000 m à partir des mesures effectuées pendant le premier et le troisième déploiement :

$$F_e(1000, t) = 0,0254 \cdot F_m(1000, t) + 0,213 \quad (n = 32, r^2 = 0,77). \quad (32)$$

Cette relation n'est valable que lorsque le flux de masse est inférieur à 200 mg/m²/j. Les valeurs du flux de masse à 1000 m calculées à partir des relations (29) et (31) vérifient cette condition. La relation (32) sert donc à compléter la série temporelle du flux d'Al à 1000 m pendant le second déploiement. Les séries temporelles des flux de masse et d'Al résultantes sont représentées sur la

Figure 69. Nous les avons utilisées pour calculer les conditions aux limites de F_m et F_e entre le 13 février 1991 et le 1^{er} décembre 1992, selon la méthode décrite dans la section 3.1.3.

Les flux mesurés à 2500 et 3000 m sont assimilés. Nous avons estimé l'erreur de collecte des pièges associés en appliquant la même méthode qu'au site O (section 7.2.1(a), cf. Bacon, 1996) : elle est égale à 48,8 mg/m²/j à 2500 m et à 40,4 mg/m²/j à 3000 m. Les erreurs analytiques ont été estimées par A. Bory (communication personnelle, 2000) pour les mesures réalisées à 2500 m et pendant le premier déploiement. Nous avons calculé que 75 % des erreurs analytiques associées au flux de masse sont inférieures à 20 mg/m²/j, et que 75 % des erreurs analytiques associées à la concentration en Al dans les particules piégées sont inférieures à 0,165 %. Ces deux valeurs sont utilisées comme erreur analytique *a priori* des données collectées pendant des deux derniers déploiements à 2500 m et des données collectées à 3000 m.

Mesures des pompes *in situ*

La stratégie d'échantillonnage des éléments en trace dans la phase filtrée au site M a été décrite dans la section 2.3.2(b). La concentration de l'Al particulaire filtré a entre autre été mesurée à 100 et 2500 m en juin 1992 (Tableau 6 ; Tachikawa, 1997; Tachikawa *et al.*, 1999). Nous avons interpolé puis extrapolé ce profil entre 1000 et 3100 m, avec un pas $d\zeta = 100$ m (Figure 69). Comme nous l'avons mentionné pour le site O, la seule indication à notre disposition sur la variabilité temporelle de l'Al filtré est fournie par les travaux de Sarthou et Jeandel (2001). Ils montrent qu'elle est négligeable dans la couche profonde de la Méditerranée. Nous avons donc utilisé la valeur calculée à 1000 m ($C_{pe} = 0,1519$ mg/m³) comme condition aux limites constante de C_{pe} . En outre, le profil calculé sert à initialiser C_{pe} (Figure 69). Enfin, ce même profil est assimilé à chaque pas de temps et de profondeur ($d\zeta = 100$ m) entre 1100 et 3100 m. On a attribué aux valeurs assimilées une incertitude *a priori* de 10 %, qui est la somme des incertitudes de collecte et analytiques réelles (Tachikawa *et al.*, 1999).

Pour calculer la concentration de l'Al sur les particules en suspension (r_i , cf. section 8.2.1), nous avons eu recours à la base de données de la campagne Guidome réalisée entre septembre et octobre 1976 au sud des Iles du Cap Vert (~12 - 14°N, 21 - 23°W, cf. Figure 70 ; Copin-Montégut et Copin-Montégut, 1983). Onze profils d'Al particulaire filtré et de la concentration totale des particules filtrées ont été mesurés simultanément entre 500 et 4000 m de profondeur. La valeur moyenne de r_i sur la verticale et entre les stations Guidome est $r_i = 2,7$ %. Cette valeur est légèrement supérieure à celle que nous avons calculée à partir des profils Harmattan ($r_i = 2,0$ %, cf. section 8.2.1). Cela s'explique par la proximité des stations Guidome par rapport à la source d'aérosols minéraux (section 2.3.1) et par rapport aux Iles du Cap Vert (Figure 70). Pour cette raison, les stations Guidome sont mieux représentatives du site M que les stations Harmattan.

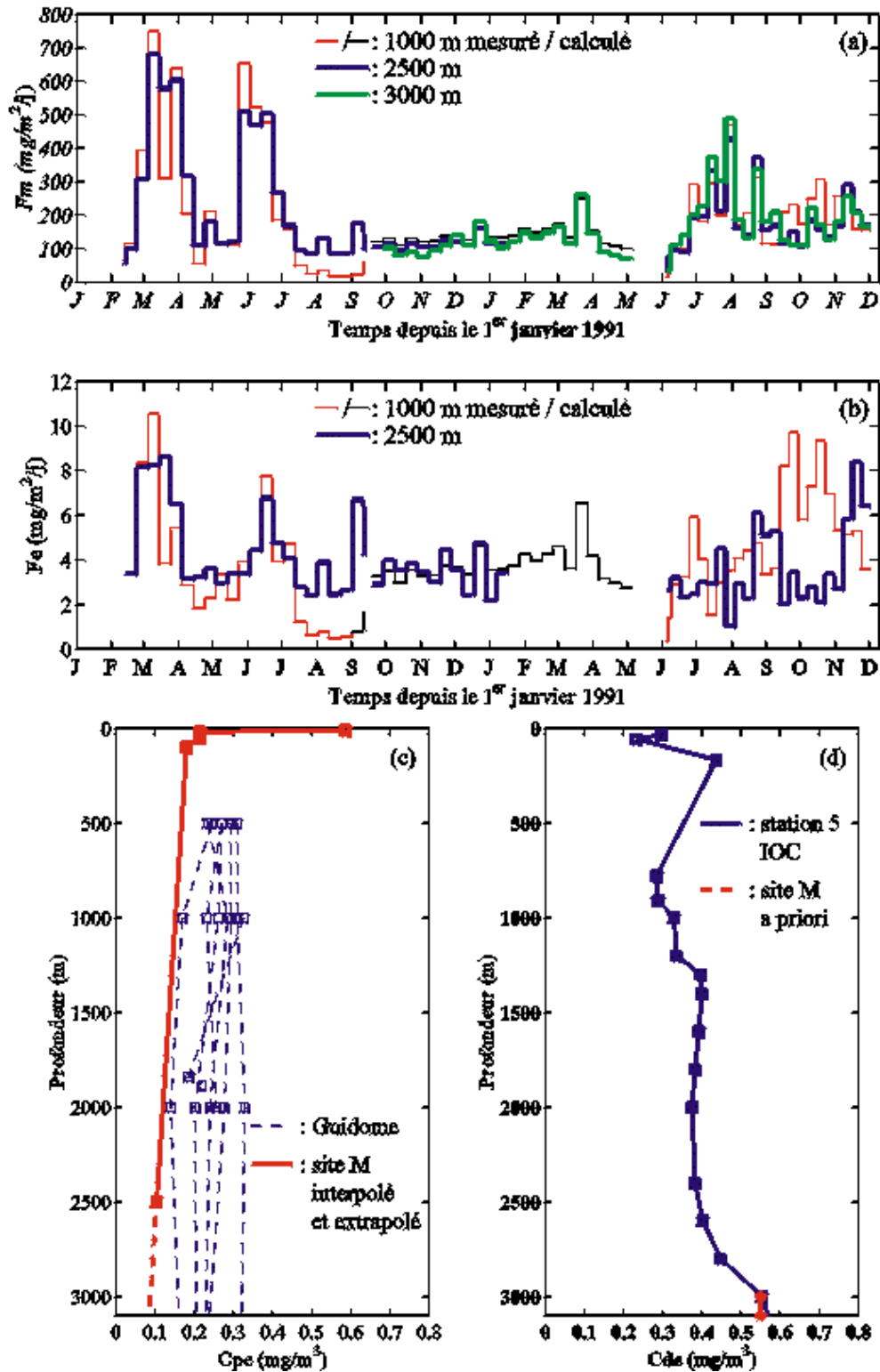


Figure 69. Données *in situ* utilisées pour estimer les paramètres contrôlant les flux d'Al dans la colonne d'eau au site M. Les flux de masse (a) et d'Al (b) ont été mesurés au site M (Legeleux *et al.*, 1996; Bory, 1997; Bory et Newton, 2000). Le profil d'Al particulaire mesuré au site M (c; Tachikawa *et al.*, 1999) a été interpolé puis extrapolé entre 1000 et 3100 m. Les profils d'Al particulaire filtré et de la concentration totale en particules filtrées mesurés pendant la campagne Guidome (c; C. Copin, communication personnelle, 2000) sont utilisés pour estimer la concentration de l'Al dans ces particules. Le profil d'Al dissous (d) a été mesuré à la station IOC n°5 (Mesures, 1995).

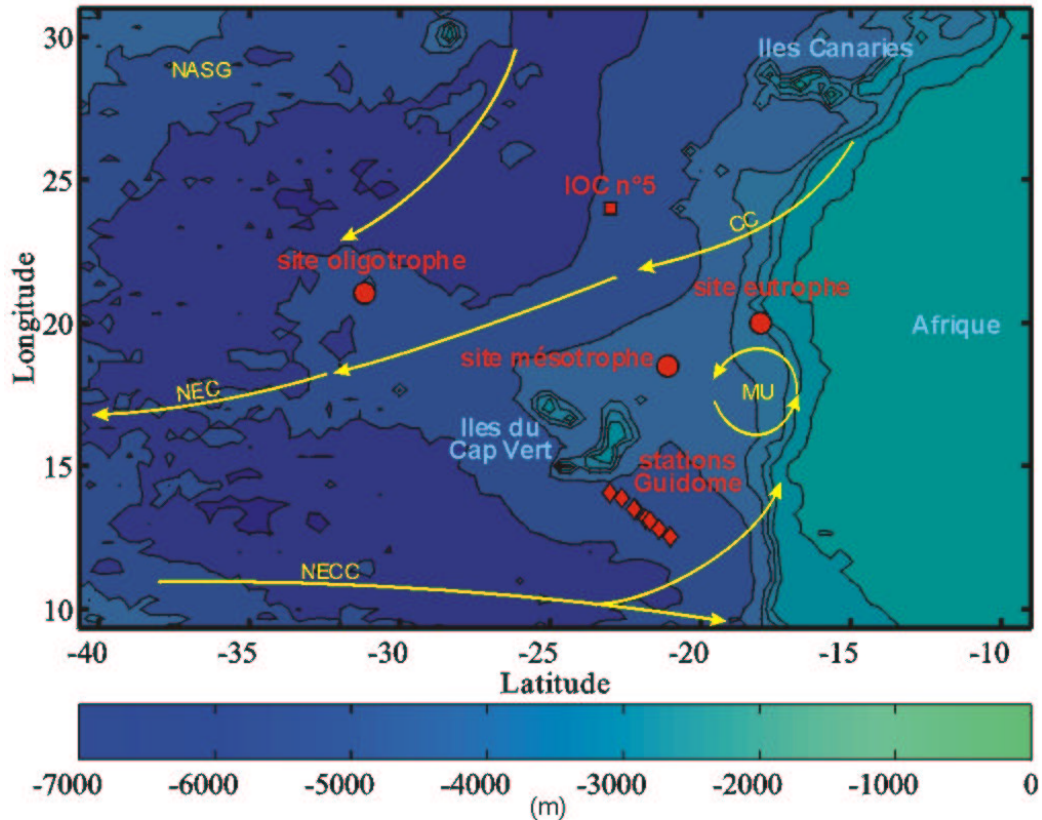


Figure 70. Localisation des stations où ont été collectées les données *in situ* utilisées pour estimer les paramètres contrôlant les flux d'Al et de Corg au site M (Figures 69 et 72). Les ronds, les losanges et le carré rouge désignent respectivement les stations EUMELI, Guidome (Copin-Montégut et Copin-Montégut, 1983) et IOC n°5 (Measures, 1995). CC: Courant des Canaries; NASG: Gyre Subtropicale Nord Atlantique; NECC: Contre-Courant Nord Equatorial; NEC: Courant Nord Equatorial; MU: Upwelling Mauritanien.

(b) Données complémentaires pour contraindre la phase dissoute

Le profil de la concentration en Al dissous mesuré à la station IOC n°5 (Figure 70) que nous avons déjà utilisé pour estimer les paramètres de l'Al au site O (section 7.2.2) est le seul que nous avons à notre disposition pour caractériser la zone EUMELI. Il est utilisé de la même façon qu'au site O. Il sert tout d'abord à initialiser C_{de} . D'autre part, sa valeur à 1000 m ($C_{pe} = 0,329 \text{ mg/m}^3$) est utilisée pour forcer C_{de} à chaque pas de temps. Etant données les différences entre les distributions des masses d'eau à la station IOC n°5 (Measures, 1995) et aux stations EUMELI (Pierre *et al.*, 1994), nous ne pouvons assimiler le profil IOC que sur la couche correspondant à l'eau de fond antarctique, c'est-à-dire à 3000 et 3100 m (*cf.* section 7.2.2,). Les erreurs de collecte et analytiques des données assimilées sont les mêmes que pour les expériences réalisées au site O (section 7.2.2).

12.1.2 Résultats

Avant d'assimiler la base de données décrite ci-dessus, nous avons intégré la nouvelle version de COLDO (Eqs. 25, 3 à 5) au site M à partir de la solution acceptable C1 sélectionnée pour quantifier les flux d'Al au site O (section 8.3). Dans ces conditions, le modèle surestime le flux de masse de

~20 et ~150 % pendant le premier et le second déploiement respectivement. Les simulations du flux d'Al sont supérieures aux valeurs observées d'au moins 50 %. Celles de la concentration en Al filtré et dissous surestiment les mesures de 45 et 60 % respectivement.

Symbole	Intervalle de recherche		Source	Solution C1 site O	Vecteur Al_M site M
	Limite inférieure	Limite supérieure			
Paramètres biogéochimiques					
K_{des} (/j)	0,0000	2,2000	1	0,5404	0,2704
K_{ag} (m³/mg/j)	0,0000	0,2200	1	0,0971	0,0397
K_{ad} (/j)	0,0000	0,3560	1	0,0503	0,0496
K_{rp} (/j)	0,0000	0,3560	1	0,2508	0,3139
K_{rg} (/j)	0,0000	0,3560	1	0,2098	0,2419
Paramètres physiques					
V_p (m/j)	0,00	10,00	2	8,90	8,35
V_g (m/j)	0,00	800,00	2	776,54	423,07
K_s (m²/j)	25,00	2000,00	3	50,08	1753,97

Sources : 1. cf. Tableau 14 ; 2. Whitfield et Turner (1987) ; 3. Zakardjian et Prieur (1994) ; L. Prieur, communication personnelle (1997).

Tableau 24. Limites de l'espace de recherche des paramètres expliquant la distribution de l'Al au site M. La solution C1 est celle que nous avons sélectionnée pour quantifier les flux d'Al au site O (section 9.2.1). Le vecteur Al_M est l'un des vecteurs évalués par l'AG lors de l'assimilation de la base des données d'Al au site M. Il génère les simulations représentées sur la Figure 71.

Par une première expérience inverse, nous avons exploré la fonction coût associée à la base de données décrite ci-dessus dans le même espace de recherche des paramètres que celui que nous avons défini pour le site O (Tableau 24). Après avoir évalué 200 générations de vecteurs de paramètres (*i.e.* 1000 valeurs du coût), l'AG a convergé dans un bassin non-acceptable, dont le coût est ~1,85. Le vecteur de paramètres associé est très surprenant : la vitesse de chute des particules filtrées est supérieure à celle des particules piégées. Les flux de masse et d'Al qu'il simule sont constants au cours du temps et approximativement égaux à leur moyenne temporelle à chaque profondeur. Par contre, les simulations de C_{pe} et C_{de} sont compatibles avec les profils assimilés. La Figure 71 représente les simulations calculées à partir de l'un des vecteurs de paramètres évalués par l'AG qui reproduisent le mieux les mesures des pièges à particules. Il est désigné par « **vecteur Al_M** » dans le Tableau 24 : son coût est ~4,57. Ce vecteur induit une sous-estimation des pics du flux de masse observés pendant le premier et le troisième déploiement, et une surestimation du flux de masse pendant le second déploiement et à la fin du troisième déploiement. Les simulations du flux d'Al sont relativement satisfaisantes, mais le pic observé en mars - avril 1991 est sous-estimé. Le modèle surestime par contre le flux d'Al mesuré à la fin de la campagne (septembre - novembre 1992). Les concentrations en Al filtré calculées par le vecteur Al_M sont réalistes, mais la forme du profil est peu plausible. Le modèle prédit en outre une variabilité temporelle significative de C_{pe} . Enfin, les concentrations en Al dissous simulées et leur variabilité verticale sont irréalistes. Les données d'Al que nous avons rassemblées ne permettent pas de discuter la forte variabilité temporelle de la phase dissoute prédite par COLDO.

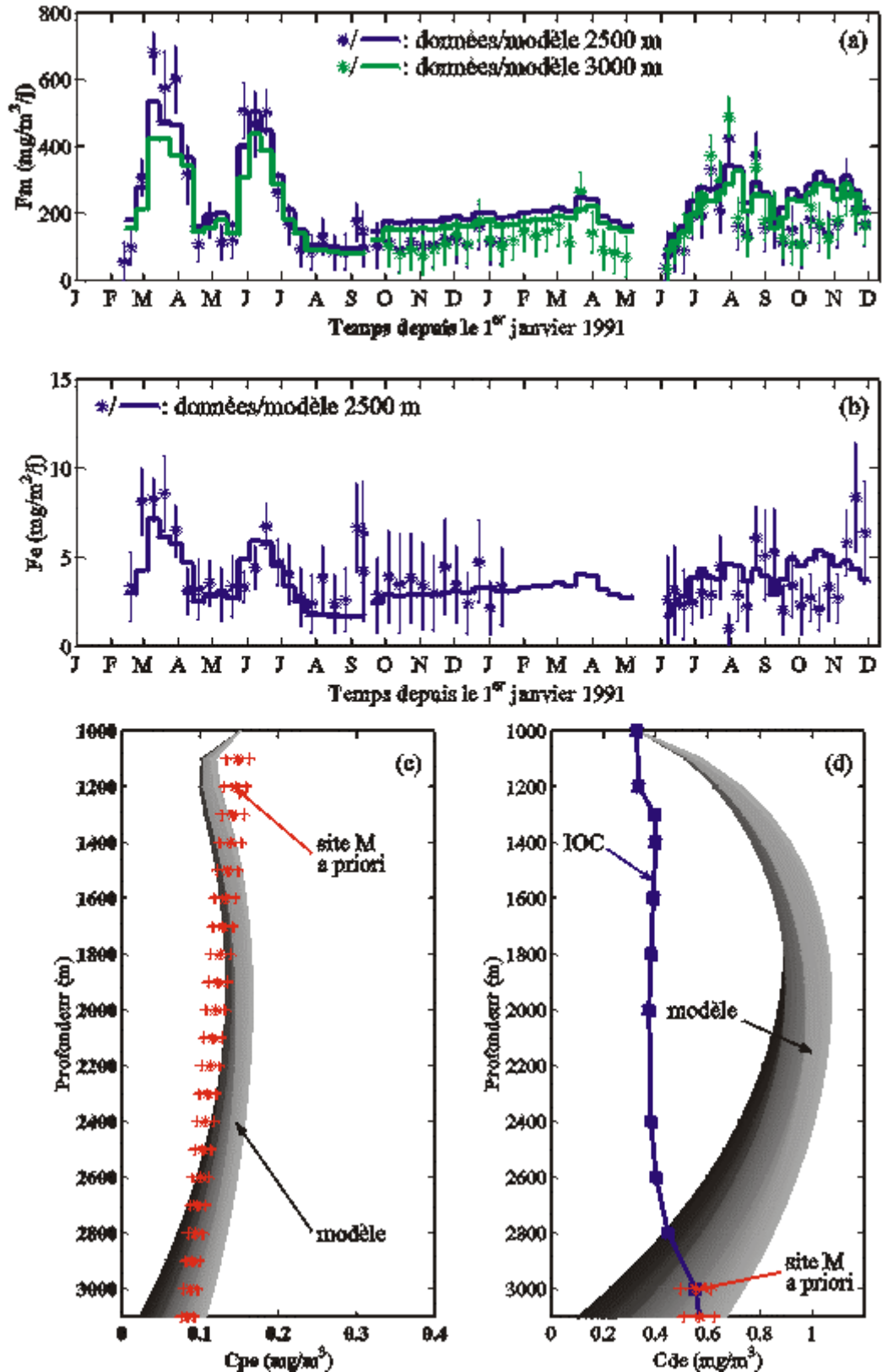


Figure 71. Flux de masse (a), d'Al (b), Al particulaire filtré (c) et dissous (d) simulés par le vecteur Al_M (Tableau 24). Les simulations sont comparées à la base de données constituée pour contraindre l'Al au site M (section 12.1.1). Les profils de C_{pe} et C_{de} sont d'autant plus récents qu'ils sont sombres.

Etant donnée l'impossibilité de trouver une solution acceptable dans l'espace de recherche décrit dans le Tableau 24, nous avons réalisé deux expériences inverses supplémentaires basées sur des espaces de recherche plus vastes. Nous avons arbitrairement augmenté les limites supérieures des paramètres que l'AG semblait vouloir dépasser. Ainsi, nous avons fixé $K_{ag}^{max} = 1 \text{ m}^3/\text{mg}/\text{j}$, $K_p^{max} = K_{ng}^{max} = 1 / \text{j}$ et $K_{\chi}^{max} = 3000 \text{ m}^2/\text{j}$. Dans tous les cas, l'AG a convergé vers des bassins non-acceptables.

Cet échec peut s'expliquer par une déficience de l'AG, et en particulier par un manque de robustesse de ses paramètres. Nous avons constaté que les simulations calculées par les vecteurs de paramètres dont le coût est inférieur ou égal à 5 peuvent être classées en deux groupes. Certaines, comme celles que génère le vecteur Al_M (Figure 71) reproduisent correctement les mesures des pièges à particules mais simulent des profils d'Al filtré et dissous aberrants. Les autres prédisent des flux constants aux cours du temps, mais elles reproduisent correctement les mesures des phases dissoute et filtrée. Cette constatation suggère que la variabilité temporelle des flux observés au site M est incompatible avec la faible variabilité temporelle des phases dissoute et filtrée que suppose notre base de données, et plus généralement les stratégies d'échantillonnage de l'Al dans la couche profonde. Les variations des flux d'Al modifieraient de façon significative la distribution de l'Al dans les phases dissoute et filtrée. La mesure d'un seul profil pour chacune des phases filtrée et dissoute serait insuffisante pour étudier le cycle de l'Al en un site aussi variable que le site M.

12.2 Estimation des paramètres contrôlant les flux de carbone organique

12.2.1 Description des données *in situ*

(a) Données collectées au site mésotrophe

La distribution du Corg dans la colonne d'eau au site M n'a été mesurée que dans les phases piégée et dissoute.

Enregistrement des pièges à particules

Les mesures du flux de masse ont été décrites dans la section 12.1.1(a). Leur utilisation est la même que pour l'estimation des paramètres de l'Al. Le flux de COP a été mesuré non seulement à 1000, 2500, et 3000 m (Bory *et al.*, 2001 ; Legeleux *et al.*, 1996). Ces données sont représentées sur la Figure 72 . Nous les avons déjà décrites dans la section 2.3.3(b).

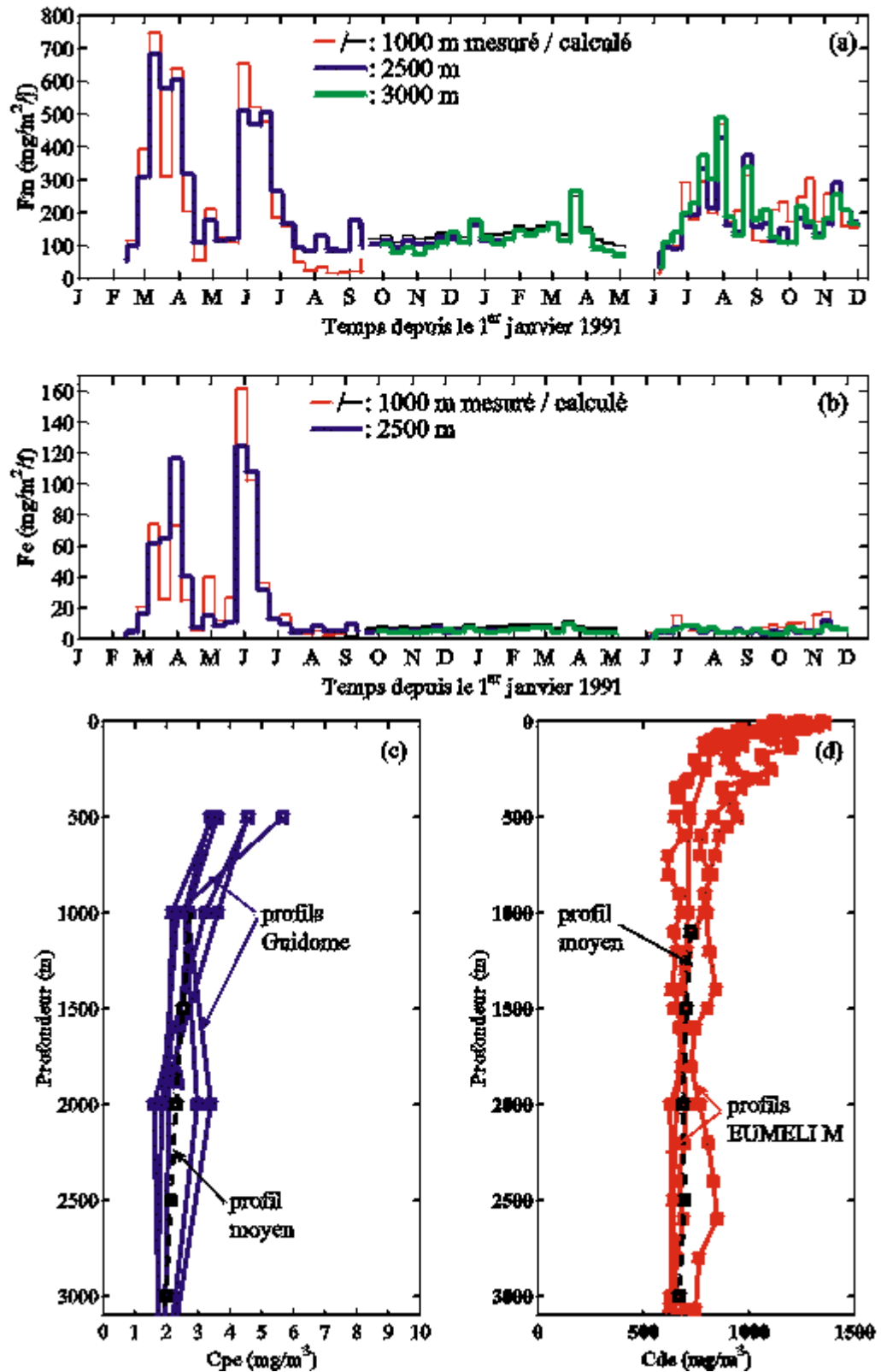


Figure 72. Données *in situ* utilisées pour estimer les paramètres contrôlant les flux de Corg dans la colonne d'eau au site M. Les flux de masse (a) et de COP (b) ont été mesurés au site M (Legeleux *et al.*, 1996; Bory *et al.*, 2001). Les profils de COP filtré ont été réalisés pendant la campagne Guidome (Figure 70 ; Copin-Montégut et Copin-Montégut, 1983). Les profils de COD ont été réalisés au site M aux dates indiquées dans le Tableau 8 (Avril, 1995).

Les profils initiaux de F_m et de F_e ont été calculés à partir des flux de masse et de COP collectés entre le 13 et le 23 février 1991. La série temporelle du flux de COP à 1000 m est interrompue pendant le second déploiement, comme celle des flux de masse et d'Al (Figure 14, Tableau 5). Pour calculer les conditions aux limites journalières de F_e (section 3.1.3), nous avons complété cette série temporelle à partir de régressions linéaires entre les mesures du COP piégé effectuées aux trois profondeurs lorsque celles-ci sont simultanément disponibles. La relation :

$$F_e(1000, t) = 0,914 \cdot F_e(2500, t) + 2,87 \quad (n = 39, r^2 = 0,84) \quad (33)$$

a été établie à partir des échantillons collectés au cours du premier et du troisième déploiement (Tableau 5) et la suivante:

$$F_e(2500, t) = 0,858 \cdot F_e(3000, t) + 0,898 \quad (n = 34, r^2 = 0,61) \quad (34)$$

à partir de ceux prélevés au début du second déploiement (29 septembre 1991-17 janvier 1992) et pendant le troisième déploiement. Ces régressions linéaires, bien que de qualité médiocre, sont meilleures que celles que l'on peut calculer entre les flux de masse et de COP. La relation (33) et la combinaison des relations (33) et (34) :

$$F_e(1000, t) = 0,785 \cdot F_e(3000, t) + 3,69 \quad (35)$$

permettent de compléter la série temporelle du COP à 1000 m respectivement du 19 septembre 1991 au 17 janvier 1992, et du 17 janvier au 6 mai 1992 (Figure 72).

Les flux mesurés à 2500 et 3000 m sont assimilés. L'erreur de collecte des pièges a été calculée dans la section 12.1.1(a). Les erreurs analytiques associées à la mesure de la concentration en Corg dans les particules piégées ont été estimées par A. Bory (communication personnelle, 2000) pour les échantillons prélevés à 2500 m pendant le premier déploiement. Il apparaît que 75 % de ces erreurs sont inférieures à 0,175 %. Cette valeur est utilisée comme erreur analytique *a priori* des données assimilées à 2500 m et à 3000 m pendant les deux derniers déploiements.

Mesures des bouteilles Niskin

Quatre profils de la concentration en COD ont été réalisés au site M (Figure 72 ; Avril, 1995). D'après les dates des legs au cours desquels ils ont été effectués (Tableau 8), aucun d'eux ne permet rigoureusement d'initialiser C_{de} à la date choisie pour débiter l'intégration (13 février 1991). La période au cours de laquelle le second profil a été mesuré (6-10 octobre 1991) est caractérisée par des flux similaires à ceux de la mi-février 1991 (Figure 72). Ce profil est donc choisi pour initialiser C_{de} . Les valeurs à 1000 m des quatre profils servent à calculer les conditions aux limites journalières de C_{de} . Chaque profil est assimilé à chaque pas de temps pendant toute la durée du leg qui lui correspond (Tableau 8). Les incertitudes de collecte et analytiques sont identiques à celles des profils réalisés au site O (section 11.1.1(a)). Entre les legs, C_{de} est légèrement contrainte par le profil

correspondant à la moyenne temporelle des profils réels (Figure 72). A chaque valeur moyenne est associée une erreur *a priori* simulant les erreurs de collecte et analytiques, et prenant en compte l'influence de la variabilité temporelle locale de la concentration en COD. Elle est comprise entre 10 et 20 %.

(b) Données complémentaires pour contraindre la phase filtrée

Nous avons complété la base de données EUMELI à partir des profils de COP filtré mesurés au niveau des onze stations Guidome déjà mentionnées dans la section 12.1.1(a) (Figure 70, Copin-Montégut et Copin-Montégut, 1983). Ces profils n'apportent pas d'information sur la variabilité temporelle du COP filtré dans cette zone (Figure 72 ; C. Copin, communication personnelle, 2001). Nous avons calculé un profil de COP filtré moyen entre 1000 et 3100 m. Celui-ci sert tout d'abord à initialiser C_{pe} . D'autre part, sa valeur à 1000 m ($C_{pe} = 2,75 \text{ mg/m}^3$) est utilisée comme condition aux limites constante au cours du temps de C_{pe} . Le profil moyen est également assimilé entre 1500 et 3000 m avec un pas $d\chi = 500 \text{ m}$, et à chaque pas de temps. Nous ne connaissons pas les incertitudes des profils Guidome. Nous avons choisi d'affecter à chaque valeur assimilée une erreur *a priori* égale à l'écart maximal entre le profil moyen et les profils réels. Elle est de l'ordre de 30 %, c'est-à-dire nettement supérieure aux erreurs de collecte et analytiques classiquement admises pour ce type de mesures ($\sim 10 \%$).

A partir de ces profils, et des profils de la concentration totale en particules filtrées réalisés aux mêmes stations (section 12.1.1(a)), nous avons calculé la proportion du Corg dans ces particules (r_i , cf. section 8.2.1). La valeur moyenne de r_i entre les stations et sur la verticale est $r_i = 26,9 \%$. Elle est légèrement supérieure à celle que nous avons estimée à partir des profils du programme Harmattan ($r_i = 26,4 \%$, cf. section 11.1.1(b)). Cela qui peut s'expliquer par la plus grande proximité à la côte (côte africaine et côtes des Iles du Cap Vert) des stations Guidome par rapport aux stations Harmattan (Figures 44 et 70).

Pour les mêmes raisons qu'au site O (section 11.1.1), la base de données constituée pour contraindre les paramètres du Corg au site M contient plus d'informations que celle constituée pour estimer les paramètres de l'Al au même site. En outre, puisque le dernier profil de la concentration en COD a été échantillonné entre le 13 et le 17 décembre 1992 (Tableau 8), l'assimilation des données réalisée entre le 13 février 1991 et le 1^{er} décembre 1992 pour l'Al, peut être prolongée jusqu'au 17 décembre 1992 pour le Corg.

12.2.2 Résultats

(a) Assimilation des données sur toute la durée de la campagne EUMELI

Nous avons recherché les paramètres expliquant la distribution du Corg au site M dans le même espace de recherche que celui défini pour le site O (Tableau 25). La minimisation de la fonction coût par l'AG s'est achevée après que 300 générations de vecteurs de paramètres (*i.e.* 1500 valeurs du coût) aient été évaluées. L'algorithme a identifié les 33 solutions acceptables représentées sur la Figure 73. Leur coût varie entre 1,00 et 0,86.

Symbole	Intervalle de recherche			Solution Corg_O	Solution Corg_M	Solution Corg_Mb
	Limite inférieure	Limite supérieure	Source			
Paramètres biogéochimiques						
K_{des} (/j)	0,0000	2,2000	1	0,4793	0,6888	0,3482
K_{ag} (m³/mg/j)	0,0000	0,2200	1	0,0977	0,0694	0,01355
K_{ad} (/j)	0,0000	0,0060	2	0,0042	0,0036	0,0057
K_p (/j)	0,0000	3,9300	3	2,4344	1,2753	1,5387
K_g (/j)	0,0000	3,9300	3	2,3261	3,2979	0,2076
Paramètres physiques						
V_p (m/j)	0,00	10,00	4	0,79	7,87	2,76
V_g (m/j)	0,00	800,00	4	670,77	572,43	
		1000,00 (bloom)				949,19
K_s (m²/j)	25,00	2000,00	5	332,78	153,32	480,40

Sources : 1. cf. Tableau 14 ; 2. Ajustement à partir de la stabilité numérique de COLDO ; 3. Sempéré *et al.* (2000) ; 4. Whitfield et Turner (1987) ; 5. Zakardjian et Prieur (1994) ; L. Prieur, communication personnelle (1997).

Tableau 25. Limites de l'espace de recherche des paramètres expliquant la distribution du Corg au site M. La solution Corg_O est celle que nous avons sélectionnée pour quantifier les flux de Corg au site O (section 11.1.3(b)). La solution Corg_M est l'une des solutions acceptables identifiées par l'AG après assimilation de la base de données associée au site M sur toute la durée de la campagne (Figure 73). Elle génère les simulations représentées sur les figures 74 à 76. La solution Corg_Mb est l'une des solutions acceptables identifiées par l'AG après assimilation de la même base de données entre le 13 février et le 2 août 1991 (Figure 73). Elle génère les simulations représentées sur les figures 77 à 79.

Analyse des solutions acceptables

D'une façon générale, les valeurs des paramètres semblent être bien contraintes par la base de données, voire mieux contraintes que pour le site O. Pourtant, les bases de données de Corg des sites M et O contiennent le même type et approximativement le même nombre de mesures. Les durées totales d'échantillonnage sont pratiquement identiques aux deux sites. La diminution de la dispersion des valeurs des paramètres par rapport à l'expérience réalisée au site O peut s'expliquer par une plus forte concentration des populations de vecteurs de paramètres évaluées par l'AG, et/ou par une convergence plus rapide de l'AG lors de l'expérience menée au site M. Cela peut également refléter une réduction de la taille du domaine acceptable associé au site M, à cause de la mauvaise adaptation de COLDO à la modélisation des sites caractérisés par une forte variabilité

temporelle. Les paramètres V_p et K_z seraient les moins bien déterminés : leurs valeurs sont réparties dans deux à trois intervalles apparemment distincts.

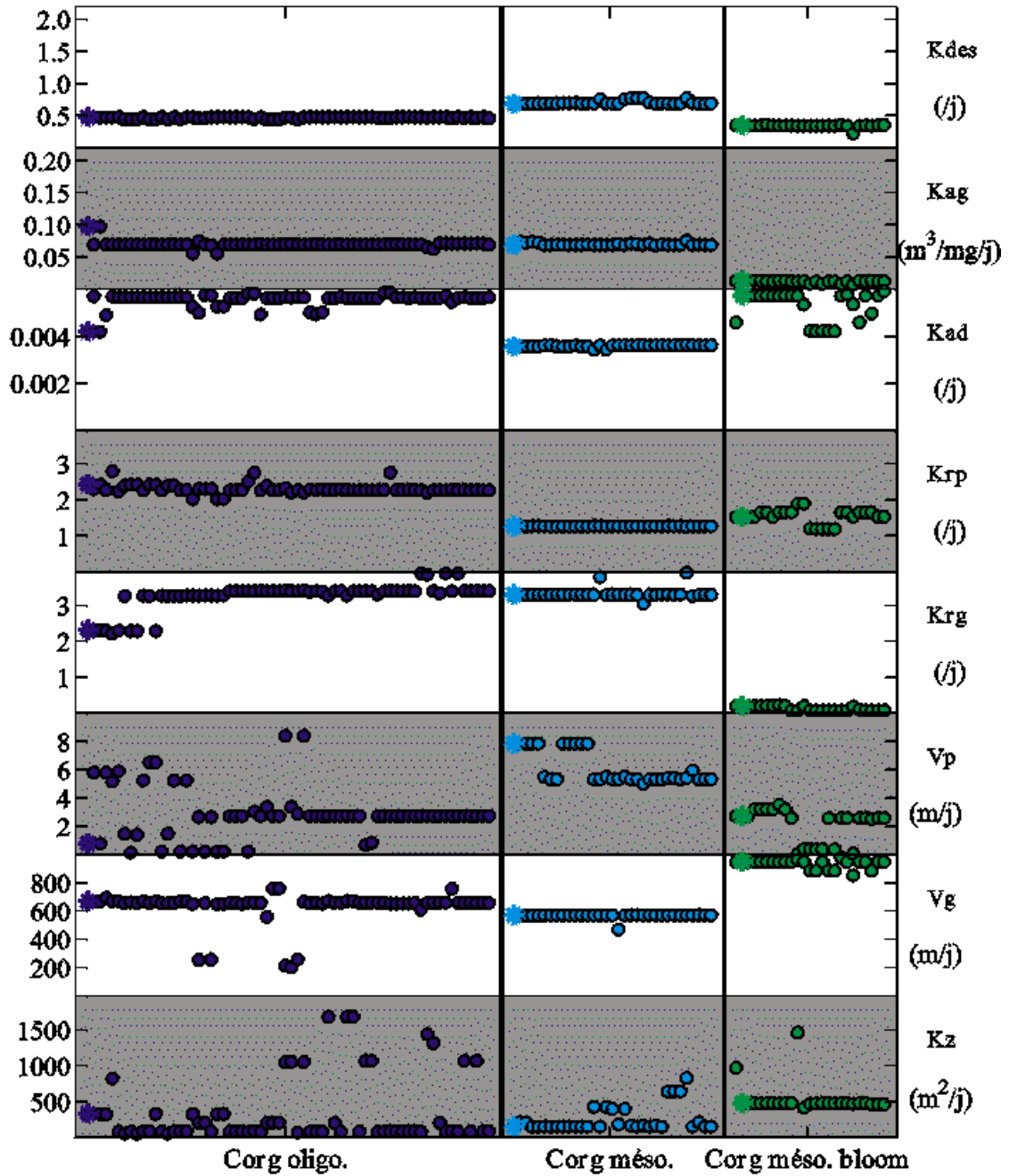


Figure 73. Solutions acceptables obtenues par l'assimilation des bases de données de Corg collectées au site O (points et étoiles bleues), au site M sur toute la durée de la campagne (points et étoiles turquoise) et au site M pendant le bloom de 1991 (points et étoiles vertes). Le mode de représentation est identique à celui de la Figure 45. Les paramètres des solution Corg_O (section 11.1.3(b)), Corg_M et Corg_Mb sont désignés respectivement par les étoiles bleues, turquoise et vertes. Leurs valeurs figurent dans le Tableau 25.

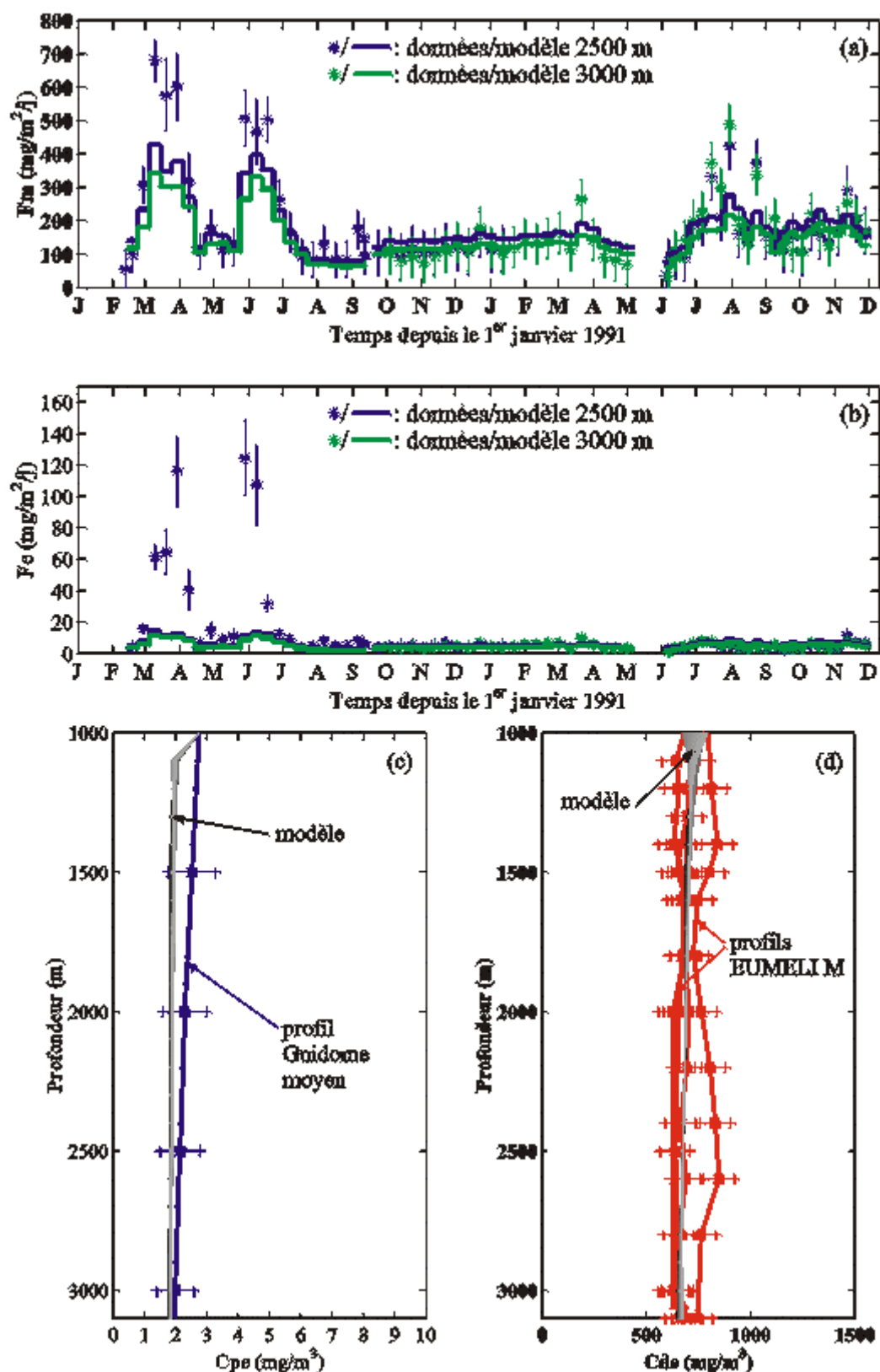


Figure 74. Flux de masse (a), de COP (b), COP filtré (c) et dissous (d) simulés par la solution Corg_M (Figure 73, Tableau 25). Les simulations sont comparées à la base de données constituée pour contraindre le Corg au site M (section 12.2.1). Les profils de C_{pe} et C_{de} sont d'autant plus récents qu'ils sont sombres.

La Figure 74 représente les simulations calculées à partir de la **solution Corg_M** désignée par des étoiles turquoises sur la Figure 73, et dont les paramètres sont indiqués dans le Tableau 25. Les simulations démontrent que le modèle s'ajuste au mode de fonctionnement le plus fréquent de la colonne d'eau. Ainsi, les mesures des flux de masse et de COP sont bien reproduites, hormis lorsque les flux sont très élevés (février-juillet 1991 et juillet-septembre 1992). Les simulations de C_{pe} et C_{de} sont du même ordre de grandeur que les données, mais le modèle sous-estime la variabilité temporelle de la concentration en COD. Les simulations calculées à partir de plusieurs solutions acceptables choisies au hasard sont pratiquement identiques les unes aux autres. Les solutions dont la vitesse de chute des particules filtrées est comprise entre ~ 5 et ~ 6 m/j (Figure 73) ont cependant tendance à surestimer la diminution des flux avec la profondeur.

La Figure 73 montre des similitudes entre les solutions acceptables obtenues pour le Corg aux sites O et M. Les valeurs de K_{des} trouvées au site M ($0,6875 < K_{des} < 0,7793$ /j) ne sont que $\sim 1,5$ fois supérieures à celles trouvées au site O et celles de K_{ag} ($0,0688 < K_{ag} < 0,0761$ m³/mg/j) se trouvent dans l'intervalle délimité par les solutions identifiées au site O. Les valeurs du taux d'adsorption sont approximativement égales aux plus faibles valeurs estimées au site O ($0,0034 < K_{ad} < 0,0036$ /j). Le taux de dissolution du COP filtré est ~ 2 fois plus faible qu'au site O ($1,2126 < K_p < 1,2830$ /j). Par contre, le taux de dissolution du COP piégé est proche des valeurs maximales trouvées au site O ($3,0523 < K_g < 3,9120$ /j). Les vitesses de chute des particules filtrées ($5,04 < V_p < 7,87$ m/j) et piégées ($472,34 < V_g < 573,22$ m/j) sont égales à certaines des valeurs relevées au site O. Enfin, le coefficient de mélange vertical est compris entre 153,32 et 832,56 m²/j.

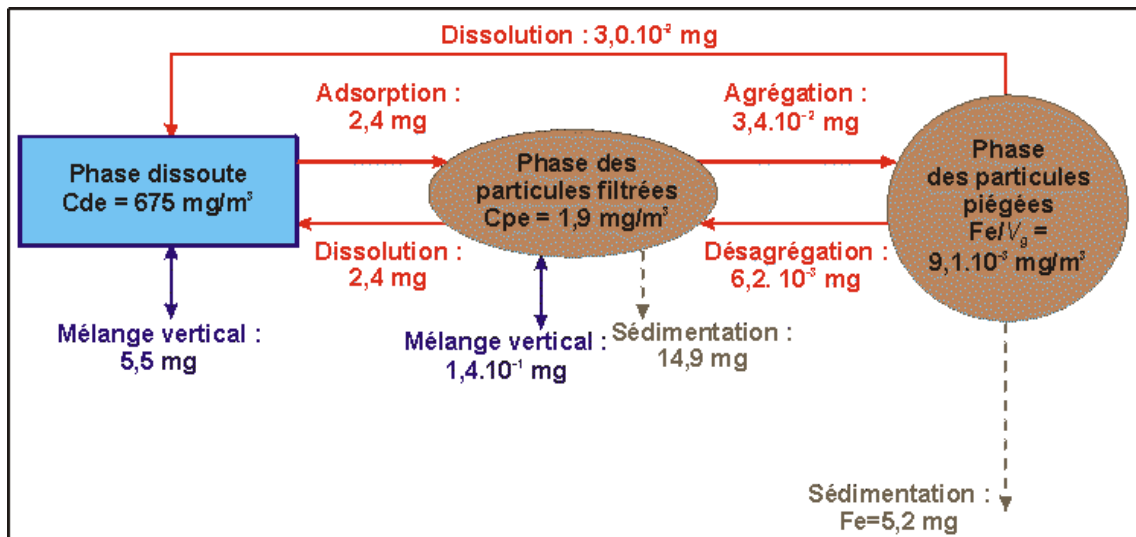


Figure 75. Distribution du Corg dans 1 m³ d'eau de mer à 2500 m au site EUMELI mésotrophe le 1^{er} décembre 1991 (période hors bloom) calculée par la solution Corg_M (Figure 73, Tableau 25). Les quantités de Corg échangées entre les phases au cours de $dt = 1$ j sont indiquées en rouge. Celles qui sont échangées avec la colonne d'eau sous- ou sus-jacente par mélange vertical pendant $dt = 1$ j sont indiquées en bleu. Enfin, les quantités de COP qui ont traversé le volume de 1 m³ pendant cette même durée sont indiquées en marron.

Quantification des flux de carbone organique au site M en-dehors des périodes de bloom

La Figure 75 montre la distribution et les flux de Corg à 2500 m au site M calculés par la solution Corg_M pour le 1^{er} décembre 1991, date à laquelle les mesures sont bien reproduites par le modèle (Figure 74). Cette figure rappelle que le principal réservoir de Corg est la phase dissoute. Etant donnée la vitesse de chute estimée pour les particules piégées ($V_g = 572,43$ m/j) et le flux de COP assimilé à cette date, la concentration en Corg est minimale dans la phase piégée. Par rapport au site O, la concentration en COP piégé serait multipliée par 3, alors que, en supposant que les stations Guidome sont représentatives du site M (Figure 72), la concentration du COP filtré ne serait multipliée que par $\sim 1,6$. La solution Corg_M prédit une variation de la concentration du COD par rapport au site O qui est négligeable relativement aux barres d'erreur des mesures (11.1.1(a)). Les particules filtrées seraient les premières exportatrices de Corg vers le sédiment au site M, alors qu'il s'agissait de la phase dissoute au site O (Figure 63). Rappelons que l'importance relative de ces deux phases dans le transport du Corg est très dépendante de la valeur de V_p . Or c'est un paramètre très mal contraint d'une façon générale (Figures 60 et 73) : ce résultat est donc à prendre avec précaution. Les figures 75 et 76 montrent que contrairement au site O, lorsque les mesures sont bien reproduites par le modèle l'effet de la désagrégation sur le flux de masse est 1,3 à 1,6 fois plus important que celui de l'agrégation. Cela explique que la diminution du flux de masse avec la profondeur soit plus rapide qu'au site O. Comme au site O par contre, la diminution du flux de COP avec la profondeur sur ces périodes résulterait majoritairement de la dissolution du COP labile et dans une moindre mesure de la désagrégation des grosses particules (Figure 76). Les flux de Corg échangés entre la phase piégée et les deux autres phases seraient ~ 4 fois plus élevés qu'au site O : ils augmenteraient de façon linéaire avec la concentration en COP piégé (Figure 75). Malgré cela, les échanges les plus importants entre les phases se situent toujours entre les phases dissoute et filtrée. Les flux liés à l'adsorption du COD et à la dissolution du COP filtré se compensent, et seraient du même ordre de grandeur qu'au site O. L'importance relative des réservoirs et des flux ne dépend pas de la profondeur, et elle ne varie que légèrement d'une solution acceptable à une autre.

Malgré la plus forte diminution du flux de masse avec la profondeur et l'augmentation de l'amplitude des flux issus de la phase piégée, le fonctionnement suggéré par la solution Corg_M pour les périodes où les mesures sont correctement reproduites ne diffère pas fondamentalement de celui que nous avons décrit pour le site O à partir de la solution Corg_O (Figure 63). Ce résultat, ainsi que la relative similitude entre les solutions acceptables obtenues aux site O et M tendent à confirmer, comme le suggèrent Bory *et al.* (2001), que le site M localise un régime oligotrophe pendant la majeure partie de la campagne. Les pics de flux de masse observés au cours du premier et du troisième déploiement reflèteraient un changement radical de fonctionnement de la colonne d'eau que nous allons essayer de caractériser. La solution Corg_M sous-estime beaucoup plus fortement le flux de COP au cours de ces périodes que le flux de masse : cela suggère un apport de matériel particulièrement riche en Corg. Ces observations sont compatibles avec l'advection dans la

couche de surface de filaments caractérisés par une forte activité biologique et provenant de l'upwelling mauritanien.

(b) Assimilation des données collectées pendant le bloom de l'année 1991

Par une dernière expérience inverse, nous avons testé la possibilité de quantifier les flux de Corg au site M pendant le bloom observé en 1991 (Figure 72). Cette expérience est identique à la précédente, hormis que l'assimilation des données est restreinte à la période allant du 13 février au 2 août 1991. Dans un premier temps, nous avons recherché les paramètres de COLDO dans les intervalles de valeurs indiqués dans le Tableau 25. L'AG a lentement convergé vers une solution non-acceptable, et a apparemment butté contre la limite supérieure de V_g ($V_g^{max} = 800$ m/j). Nous avons recommencé l'assimilation en fixant arbitrairement $V_g^{max} = 1000$ m/j. Dans ces conditions, la minimisation de la fonction coût a exigé l'évaluation de 200 générations de vecteurs de paramètres (*i.e.* 1000 calculs du coût). L'AG a détecté 25 solutions acceptables que nous avons reportées sur la Figure 73. Leur coût est compris entre 0,99 et 0,82.

Analyse des solutions acceptables

D'une façon générale, les valeurs des paramètres - en particulier celles de K_{ad} et K_{rp} - sont plus dispersées que pour l'expérience précédente (Figure 73). Ce résultat n'est pas surprenant dans la mesure où la diminution de la durée d'assimilation tend à diminuer la résolution de la fonction coût, c'est-à-dire à évaser les vallées dans lesquelles se trouvent les solutions acceptables (section 4.2.3). Les valeurs de K_{des} , K_{ag} et K_{rg} sont relativement moins dispersées, mais il peut s'agir d'un artefact lié au faible nombre de solutions acceptables détectées. Les solutions acceptables trouvées par l'assimilation de toute la base de données et de la base de donnée réduite à la période du bloom montrent des différences significatives. Les valeurs du taux de désagrégation ($0,2268 < K_{des} < 0,3654$ /j) sont 2 à 4 fois plus faibles que pour l'expérience précédente. Celles du taux d'agrégation sont réduites d'un facteur 4 à 10 ($0,0072 < K_{ag} < 0,0135$ m³/mg/j). Par contre, les valeurs du taux d'adsorption ($0,0042 < K_{ad} < 0,0059$ /j) et du taux de dissolution du COP filtré ($1,2009 < K_{rp} < 1,9071$ /j) sont comprises entre les valeurs trouvées au site O (Figure 60) et au site M en assimilant toute la base de données (Figure 73). Celles du taux de dissolution du COP piégé sont plus faibles qu'au site O, et réduites d'un facteur 10 à 50 par rapport à l'expérience précédente ($0,0846 < K_{rg} < 0,2383$ /j). Contrairement au site O et à l'expérience précédente, toutes les solutions acceptables sont caractérisées par un rapport $K_{rg}/K_{rp} \ll 1$. La vitesse de chute des particules filtrées semble plus faible que précédemment, mais ce paramètre est généralement mal contraint par le type de données collectées ($0,08 < V_p < 3,54$ m/j). Par contre, la vitesse des particules piégées est 1,5 à 2 fois plus élevée que pour l'expérience précédente ($855,45 < V_g < 980,45$ m/j). Ces fortes valeurs sont cohérentes avec la diminution des valeurs de K_{des} , K_{ag} et K_{rg} : elles impliquent que les particules piégées ont moins de contact avec le milieu environnant pendant leur chute. Enfin, les valeurs du

coefficient de mélange sont compatibles avec l'expérience précédente ($418,65 < K_c < 1468,40 \text{ m}^2/\text{j}$).

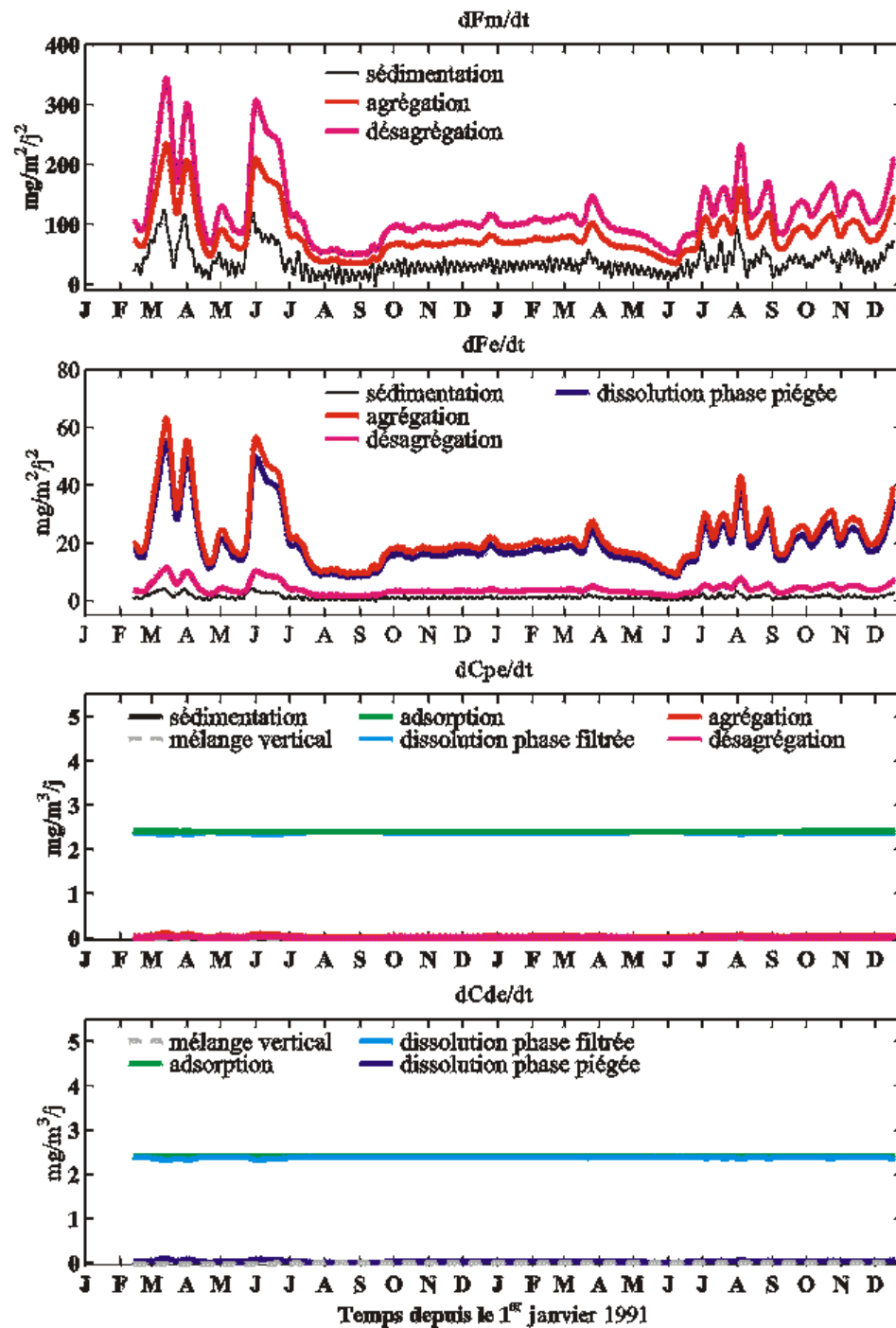


Figure 76. Contributions des termes de la nouvelle version de COLDO (Eqs. 25, 3 à 5) à la variabilité temporelle de F_m , F_e , C_{pe} et C_{de} à 2500 m calculées par la solution Corg_M (Figure 73, Tableau 25).

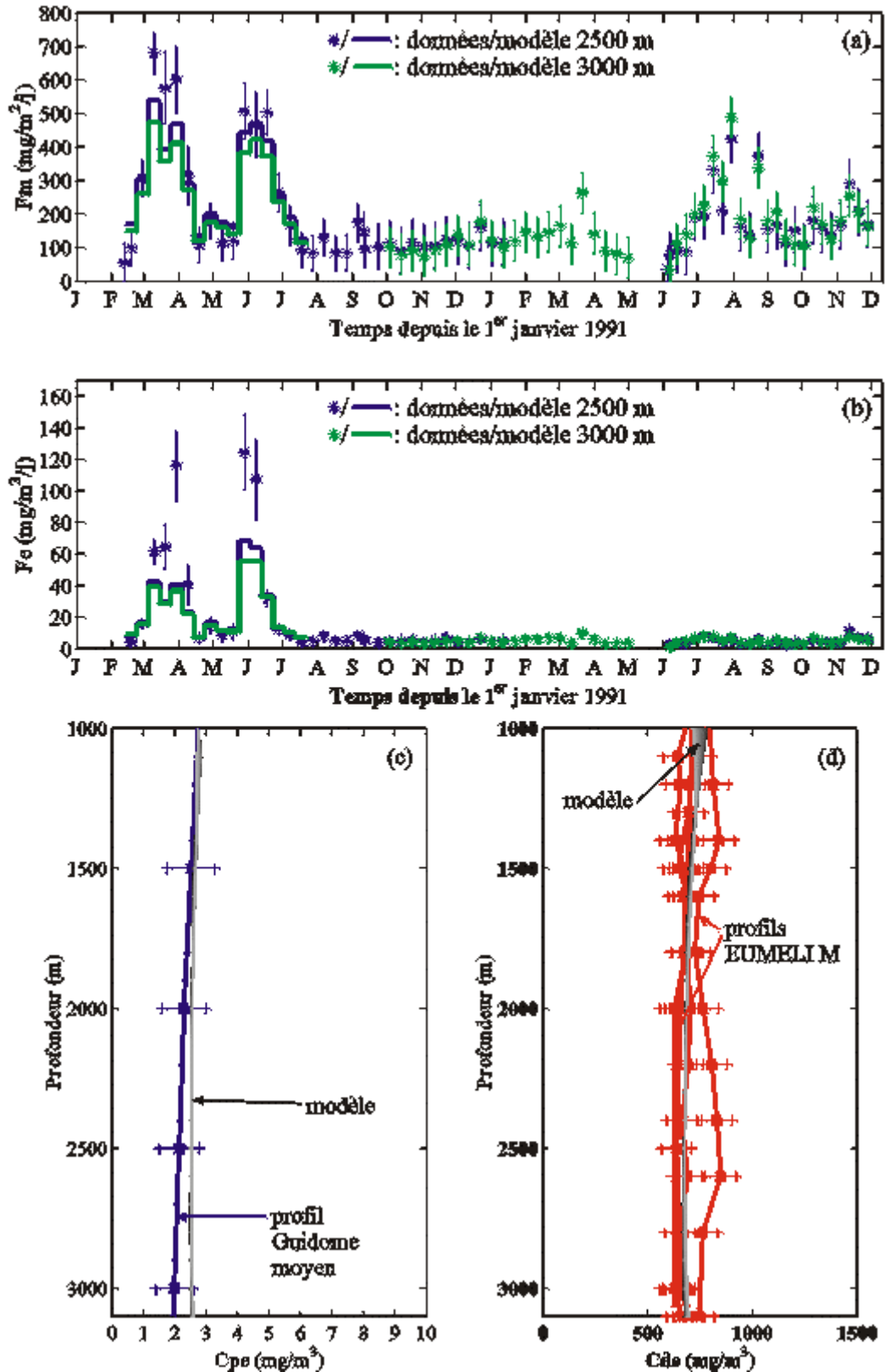


Figure 77. Flux de masse (a), de COP (b), COP filtré (c) et dissous (d) simulés par la solution Corg_Mb (Figure 73, Tableau 25). Les simulations sont comparées à la base de données constituée pour contraindre le Corg au site M (section 12.2.1) que l'on a assimilée entre le 13 février et le 2 août 1991. Les profils de C_{pe} et C_{de} sont d'autant plus récents qu'ils sont sombres.

Nous avons intégré le modèle à partir de différentes solutions acceptables, et les simulations obtenues sont approximativement similaires les unes aux autres. Les solutions associées aux valeurs de V_p et K_{ad} les plus faibles (Figure 73) ont tout de même tendance à sous-estimer les flux de masse et de COP. La Figure 77 montre les simulations générées par la solution Corg_Mb représentée par des étoiles vertes sur la Figure 73. Les valeurs de ses paramètres sont indiquées dans le Tableau 25. Les valeurs du flux de masse simulées sont supérieures à celles calculées par la solution Corg_M (Figure 74), mais le modèle ne parvient toujours pas à reproduire les valeurs les plus élevées (mars-avril et juin-juillet 1991). La solution Corg_Mb simule deux pics du flux de COP en mai-avril et juin-juillet 1991, mais leur amplitude est 2 à 3 fois plus faible que celle observée (Figure 77). Le profil simulé de la concentration en COP filtré est constant avec la profondeur. Ces valeurs correspondent à une augmentation de 34 % par rapport à celles calculées par la solution Corg_M (Figure 74). La variabilité du flux de COP aurait donc des répercussions sur la phase filtrée significatives par rapport aux barres d'erreur généralement estimées pour ce type de mesures ($\sim 10\%$). Par contre, le profil de COD simulé est similaire à celui prédit par la solution Corg_M. Cela suggère que la variabilité temporelle des flux de COP piégé et filtré a peu d'influence sur la phase dissoute.

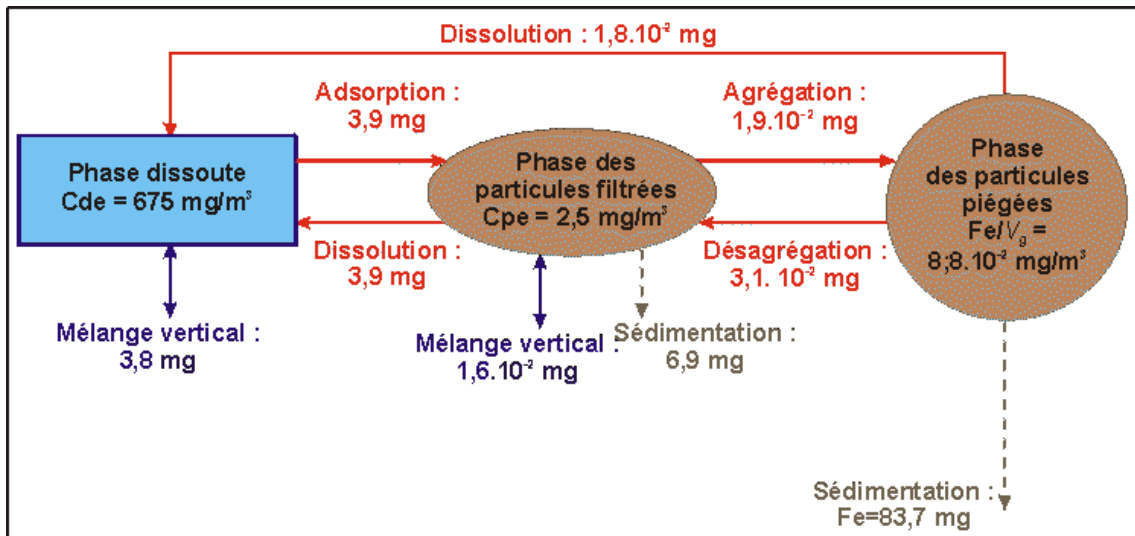


Figure 78. Distribution du Corg dans 1 m³ d'eau de mer à 2500 m au site EUMELI mésotrophe pendant le bloom de 1991 (1^{er} juin 1991) calculée par la solution Corg_Mb (Figure 73, Tableau 25). Les quantités de Corg échangées entre les phases au cours de $dt = 1$ j sont indiquées en rouge. Celles qui sont échangées avec la colonne d'eau sous- ou sus-jacente par mélange vertical pendant $dt = 1$ j sont indiquées en bleu. Enfin, les quantités de COP qui ont traversé le volume de 1 m³ pendant cette même durée sont indiquées en marron.

Même après l'assimilation des données collectées pendant le bloom de février-août 1991, le modèle est incapable d'expliquer les flux collectés à 2500 m à partir des flux collectés à 1000 m. Il est possible que l'AG n'ait pas détecté le vecteur de paramètres correspondant. Il est probable également que les profils moyens des concentration en COD et COP filtré assimilés ne soient pas

compatibles avec les flux collectés par les pièges à cette période. Enfin, cet échec peut s'expliquer par un apport latéral de matériel dans la colonne d'eau entre 1000 et 2500 m.

Quantification des flux de carbone organique au site M au cours du bloom de 1991

La Figure 78 montre la distribution et les flux de Corg à 2500 m au site M calculés par la solution Corg_Mb (Tableau 25) pendant le bloom (1^{er} juin 1991). Cette solution confirme que le fonctionnement de la colonne d'eau au cours du bloom est fondamentalement différent de celui prédit par la solution Corg_M (Tableau 25) pour les périodes oligotrophes (Figure 75). La solution Corg_Mb prévoit une augmentation d'un ordre de grandeur de la concentration du COP piégé par rapport aux périodes oligotrophes. Malgré cette augmentation, la concentration du COP filtré ne serait multipliée que par $\sim 1,3$, et les variations de la concentration du COD ne seraient pas significatives relativement aux incertitudes des mesures (section 11.1.1(a)). La concentration du Corg reste maximale dans la phase dissoute et minimale dans la phase piégée (Figure 78). L'importance relative des trois phases dans l'exportation du Corg vers le sédiment est totalement différente de celle prédite pour le site O (Figure 63) ou pour le site M pendant le régime oligotrophe (Figure 75). La phase piégée serait responsable d'un transport de Corg 12 fois et 22 fois plus important que les phases filtrée et dissoute respectivement (Figure 78). La Figure 79 montre que la diminution du flux de masse avec la profondeur est plus rapide qu'en régime oligotrophe (Figure 76). En effet, le rapport $K_{des}/K'_{ag} = K_{des}/[K_{ag} \cdot (\langle Cpe \rangle_{\infty,t}/r_e)]$ associé aux solutions acceptables est compris entre 2,7 et 4,2 ($\langle Cpe \rangle_{\infty,t} = 2,59 \text{ mg/m}^3$ et $r_e = 26,9 \%$). Contrairement à ce que prédit la solution Corg_M, la solution Corg_Mb suggère que la diminution du COP piégé avec la profondeur pendant le bloom résulte avant tout de la désagrégation des particules piégées, et ensuite seulement de la dissolution du COP piégé labile (Figure 79). Ainsi, le flux de COP lié à la désagrégation serait multiplié par ~ 5 par rapport aux périodes oligotrophes, alors que le flux de COP associé à la dissolution du COP labile piégé serait divisé par $\sim 1,6$ (Figures 75 et 78). Ces résultats suggèrent que les fortes vitesses de chute estimées pour la période du bloom induisent un démantèlement important des agrégats et limitent le développement de l'activité biologique responsable de la dissolution puis de la reminéralisation du COP labile piégé. Les échanges les plus importants entre les phases concernent toujours les phases dissoute et filtrée. Ces deux réservoirs seraient en équilibre dynamique. Les flux échangés entre ces deux phases seraient 1,6 fois plus élevés que pendant les périodes oligotrophes (Figures 75 et 78) et du même ordre de grandeur que le flux de COD exporté par le mélange vertical de la colonne d'eau : ils augmenteraient de façon linéaire avec la concentration du COP labile filtré. Dans cette situation, la phase dissoute est alimentée à plus de 99,5 % par la phase piégée. L'importance relative des réservoirs et des flux décrite ci-dessus ne dépend pas de la profondeur.

Malgré la faible quantité de données disponibles pour décrire la période du bloom de 1991, l'inversion de COLDO suggère que la colonne d'eau est soumise à un régime eutrophe. Il est caractérisé par une forte exportation de COP piégé : lors des blooms, on observe une compaction massive des particules produites dans la couche de surface (Riebesell, 1991; Jackson et Lochmann, 1993; Engel et Schartau, 1999). Ce phénomène induit la formation d'agrégats volumineux et denses, capables de chuter rapidement dans la colonne d'eau (Alldredge et Gotschalk, 1989; Stemman *et al.*, 2000). Nos résultats montrent qu'ils subissent alors une forte désagrégation et que, à cause de leur forte vitesse de chute, le COP labile piégé n'est que faiblement dissout.

12.3 Conclusion du chapitre

12.3.1 Evaluation de la méthode inverse et des stratégies de mesure

Les expériences que nous avons décrites dans ce chapitre montrent que le modèle COLDO n'est pas directement adapté à la quantification des flux au niveau d'un site tel que le site M où la variabilité temporelle est importante et complexe, car ses paramètres sont indépendants du temps. Il ne permet pas non plus de simuler des apports latéraux de matière dans la colonne d'eau. L'assimilation des données sur toute la durée de la campagne permet de caractériser localement le fonctionnement le plus fréquent de la colonne d'eau (Figures 74 et 75). Introduire une dépendance en temps des paramètres compliquerait le problème inverse de façon considérable. L'approche que nous suggérons consiste en l'assimilation des données collectées sur des périodes *a priori* caractérisées par un même type de fonctionnement. Ainsi, l'assimilation des données collectées au site M pendant le bloom observé en 1991 (section 12.2.2(b)) permet de caractériser au moins qualitativement le fonctionnement de la colonne d'eau sur cette période de 6 mois (Figures 77 et 78).

Ces expériences suggèrent également que la stratégie d'échantillonnage de la colonne d'eau suivie au site M n'était pas non plus adaptée à la variabilité temporelle de ce site. Les résultats montrent en effet que les variations temporelles du flux de masse ont des répercussions significatives sur la composition chimique de la phase filtrée (Figures 75 et 78), voire de la phase dissoute pour les éléments lithogéniques (section 12.1.2), et cela dans toute la colonne d'eau. La mesure d'un seul profil de la concentration des constituants dans ces deux phases est par conséquent insuffisante pour décrire le fonctionnement d'un tel site. Il semble nécessaire de réaliser un profil pour chaque phase dès qu'une transition entre deux régimes de fonctionnement devient perceptible. Cette exigence suppose une grande flexibilité des moyens de mesure, en particulier dans les zones où comme à EUMELI la saisonnalité est peu marquée et les variations inter-annuelles sont importantes. L'adoption de cette stratégie de mesure permettrait effectivement d'estimer les paramètres caractéristiques de chaque régime de fonctionnement.

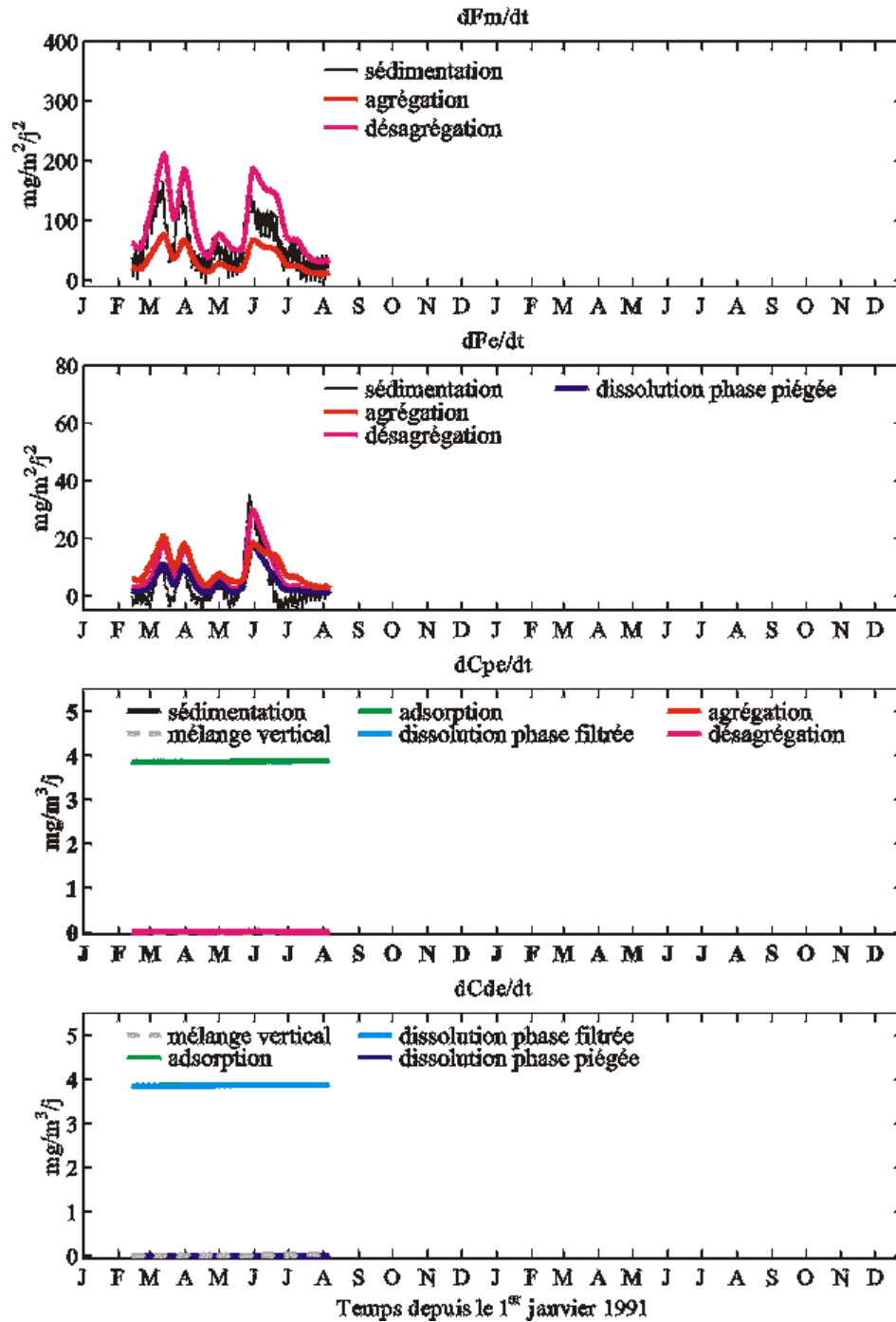


Figure 79. Contributions des termes de la nouvelle version de COLDO (Eqs. 25, 3 à 5) à la variabilité temporelle de F_m , F_e , C_{pe} et C_{de} à 2500 m pendant le bloom de l'année 1991 calculées par la solution Corg_Mb (Figure 73, Tableau 25).

12.3.2 Synthèse des résultats géochimiques

Les résultats géochimiques obtenus dans ce chapitre sont à considérer avec prudence. En effet, les expériences inverses - hormis celle limitée à la période du bloom de 1991 - sont basées en partie sur des conditions aux limites calculées à partir de relations établies empiriquement (sections 12.1.1(a) et 12.2.1(a)). Or nous avons montré dans la section 8.3.3 que le domaine acceptable est très sensible

aux conditions aux limites. D'autre part, les données *in situ* disponibles à l'heure actuelle pour caractériser le site M ne permettent pas de comparer les solutions estimées pour le Corg à des solutions obtenues pour d'autres constituants du flux de masse, comme nous l'avons fait pour le site O (Chapitre 11). Enfin, nous ne disposons pas encore de méthode pour analyser rigoureusement la robustesse des solutions acceptables vis-à-vis des mesures *in situ*.

Malgré ces difficultés, les résultats des expériences d'assimilation des données de Corg montrent manifestement l'alternance de deux régimes de fonctionnement de la colonne d'eau au site M. Les périodes où le flux de masse est inférieur à $\sim 200 \text{ mg/m}^2/\text{j}$ sont caractérisées par un fonctionnement qui ressemble à celui du site O : la colonne d'eau serait soumise à un régime oligotrophe. Par rapport au site O, le flux de masse diminue plus rapidement avec la profondeur, parce que la désagrégation des particules piégées ne serait pas totalement compensée par l'agrégation des particules filtrées (Figures 75 et 76). Cela résulte probablement de l'augmentation de l'abondance bactérienne du site O au site M (Dufour et Torréton, 1996). Cela peut également refléter des différences entre les propriétés hydrodynamiques de la colonne d'eau. En outre, les flux issus de la phase piégée sont plus élevés qu'au site O, mais cette augmentation est proportionnelle à celle de la concentration du COP piégé. Lorsque le flux de masse est supérieur à $\sim 200 \text{ mg/m}^2/\text{j}$, le fonctionnement de la colonne d'eau change radicalement. L'augmentation du flux des particules piégées ne se propage pas de façon linéaire dans le système. En effet, elle se traduit à la fois par une augmentation du flux associé à la désagrégation des agrégats, et par une diminution des flux liés à l'agrégation et à la dissolution du COP labile piégé. Parallèlement, les flux échangés entre les phases dissoute et filtrée ne sont que faiblement amplifiés. Il s'agit donc d'un régime de forte exportation, contrôlé essentiellement par le réservoir piégé : la colonne d'eau est sous l'influence d'un régime eutrophe. Ces changements de régime résulteraient de l'advection de filaments originaires de l'upwelling mauritanien dans les eaux de surface (Bory *et al.*, 2001), mais également d'apports latéraux de matière dans la couche comprise entre 1000 m et le fond (section 12.2.2(b)).

Ces résultats démontrent que le régime trophique des écosystèmes ne contrôle pas uniquement les flux de matière dans la couche de surface et les flux exportés à travers la couche mélangée. Il influence directement les échanges dissous-particulaire dans toute la colonne d'eau profonde.

Chapitre 13

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de cette thèse était, à partir d'un modèle et d'une base de données appropriés, de quantifier les processus associés aux flux de particules dans la couche profonde océanique, et d'analyser leur variabilité en réponse à celle de la productivité des eaux de surface et des apports atmosphériques.

La base de données des campagnes EUMELI

La base de données a été constituée à partir des mesures *in situ* collectées au large de l'upwelling mauritanien pendant les campagnes EUMELI. Au niveau de deux sites caractérisés par des régimes *a priori* oligotrophe et mésotrophe et par des flux contrastés de poussières sahariennes, les flux des éléments chimiques majeurs et de traceurs des processus dissous-particulaire ont été mesurés pendant pratiquement deux années (février 1991 - décembre 1992). Des profils de la concentration de ces éléments dans la phase des particules en suspension et dans la phase dissoute ont également été réalisés. Ces mesures concernent la couche comprise entre 1000 m de profondeur et le sédiment (Chapitre 2). Elles sont caractérisées par une faible résolution temporelle (~ 10 j pour les pièges à particules, et un profil de la composition des phases dissoute et filtrée est au mieux disponible pour chaque site) ainsi que par une faible résolution verticale (> 500 m). A cause des difficultés posées par le prélèvement en mer des échantillons et par les mesures analytiques, les données sont entachées d'une erreur importante.

Le modèle COLDO

COLDO simule l'évolution des flux de matière au cours du temps dans la colonne d'eau profonde (Chapitre 3). C'est un modèle déterministe dont les compartiments correspondent aux trois phases échantillonnées aux sites EUMELI. Il repose sur un système d'équations aux dérivées partielles non-linéaires couplées dont les huit paramètres sont les constantes de temps des échanges entre les phases (aggrégation, désaggrégation, dissolution, adsorption), la vitesse de chute des particules et le coefficient de mélange vertical de la colonne d'eau. Nous avons développé une version semi-

spectrale de COLDO (PSyDyn) et démontré que la nature qualitative du comportement dynamique des solutions est en particulier très sensible à la valeur de ces paramètres (Athias, 1997; Athias *et al.*, 1998).

Une contribution originale : mise en œuvre d’une méthode de résolution des problèmes inverses fortement non-linéaires

Une partie importante du travail présenté dans ce manuscrit a consisté à développer une méthode pour estimer les paramètres de COLDO à partir des mesures *in situ* collectées aux sites EUMELI. L’estimation des paramètres de tout modèle dynamique est un problème inverse non-linéaire (Chapitre 4).

Nous avons caractérisé le problème inverse à partir d’expériences inverses simulées où l’on a assimilé des données artificielles non bruitées calculées par le modèle avec un jeu de paramètres connu. Nous avons démontré que le formalisme sur lequel repose la théorie inverse linéaire n’est pas adapté à la résolution de notre problème inverse (Athias *et al.*, 2000a). Nous avons défini une fonction coût qui préserve la dynamique non-linéaire du système et qui mesure l’écart quadratique entre les variables mesurées et les prévisions de ces variables en fonction des paramètres recherchés. A cause de la dynamique non-linéaire du modèle les fonctions coût associées à la base des données artificielles sont complexes : elles possèdent des minima locaux et des points de selle. Cela signifie qu’elles doivent être minimisées simultanément par rapport aux huit paramètres du modèle. La forme du coût varie également en fonction du type de données mesurées, en fonction du rapport entre les résolutions temporelles et verticales des données et la variabilité spatio-temporelle du système réel et en fonction des incertitudes des données (Athias *et al.*, 2001). Cela implique que la possibilité d’estimer les paramètres du système dépend de ce jeu de paramètres et des stratégies d’échantillonnage (Chapitre 4).

Les algorithmes de minimisation classiquement utilisés pour résoudre des problèmes inverses linéaires (par exemple, les algorithmes de descente de gradient) sont inapplicables car ce sont des algorithmes de minimisation locale (Chapitre 5). En outre, la mauvaise connaissance *a priori* des paramètres recherchés et la sensibilité de la dynamique du modèle à la valeur des paramètres rendent impossibles la linéarisation du problème et la décomposition de la minimisation du coût en une succession de minimisations locales. L’estimation des paramètres de COLDO exige de recourir à un Algorithme d’Optimisation Globale (AOG).

Nous avons comparé un AOG déterministe, le TRUST (Terminal Repeller Unconstrained Subenergy Tunneling) et deux AOG stochastiques, le Recuit Simulé (RS) et l’Algorithme Génétique (AG ; Chapitre 6, Athias *et al.*, 2000b). Nous avons démontré qu’ils sont tous les trois capables de retrouver deux des huit paramètres de COLDO utilisés pour calculer un jeu de données artificielles non bruitées dont la résolution spatio-temporelle est similaire à celle des données EUMELI. Ils se

contentent pour cela d'une information *a priori* sous la forme des gammes de valeurs possibles des paramètres. Cependant, les algorithmes déterministes sont d'une façon générale moins bien adaptés à l'estimation des paramètres des modèles biogéochimiques que les algorithmes stochastiques. Cette conclusion est confortée par les travaux de Vallino (2000) dont l'objectif était l'estimation des paramètres d'un modèle d'écosystème planctonique. En outre, la complexité théorique du TRUST rend difficile son application à l'estimation de plus de deux paramètres. Le RS est un algorithme simple mais très coûteux en temps de calcul. Nos expériences suggèrent en outre que le résultat de la minimisation est très sensible à la valeur des paramètres algorithmiques. Enfin, l'AG est un algorithme simple à appliquer, relativement peu coûteux en temps de calcul et dont les paramètres sont robustes. Il n'est pas très performant pour retrouver très précisément le vecteur des huit paramètres optimaux, mais il converge très rapidement vers le bassin d'attraction du minimum global.

Le problème de l'assimilation de données réelles est significativement différent de celui de l'assimilation de données artificielles non bruitées. A cause des erreurs de collecte, des erreurs analytiques des mesures et des erreurs du modèle, il est impossible de trouver un vecteur de paramètres qui explique exactement les données *in situ*. Nous avons défini comme acceptables tous les vecteurs de paramètres dont les simulations passent par les barres d'erreur des mesures (Chapitre 7, Athias *et al.*, 2001). Pour résoudre le problème inverse réel, nous avons proposé de localiser le domaine acceptable dont les éléments sont les vecteurs de paramètres $\mathbf{p}$ qui vérifient une inégalité du type $0 < J(\mathbf{p}) \leq \alpha$, où α est un scalaire qui dépend de la formulation du coût.

Pour identifier le type de solutions que l'AG est en mesure de fournir à ce problème mathématiquement complexe, nous l'avons appliqué à l'estimation des paramètres associés au transfert de l'Al – traceur de la fraction lithogénique du flux de masse – au site oligotrophe (Athias *et al.*, 2001). L'espace de recherche des paramètres a été défini à partir d'une compilation bibliographique. Les résultats montrent que l'estimation des paramètres exige de contraindre toutes les variables d'état de COLDO (Chapitre 8). Nous avons dû compléter la base de données EUMELI à partir des résultats d'autres campagnes et en nous basant sur notre connaissance *a priori* de la distribution de l'Al dans l'océan. Nos expériences montrent que le domaine acceptable est vaste relativement à l'espace de recherche *a priori* et que sa structure est complexe. Il serait formé de plusieurs bassins disjoints aux contours complexes et pouvant renfermer des sous-domaines non-acceptables. L'AG n'a pas été conçu pour localiser ces différents bassins, mais il permet d'identifier plusieurs dizaines de solutions acceptables au cours de son trajet vers le minimum global du coût.

Nous avons mis en évidence que le couplage de l'AG à des méthodes robustes est une approche prometteuse pour réduire le nombre de solutions admissibles (Chapitre 8). Ainsi, par une analyse préliminaire de la robustesse des solutions vis-à-vis des données assimilées et des données utilisées comme conditions aux limites du modèle, nous avons sélectionné un vecteur de paramètres pour

expliquer le transfert de l'Al au site oligotrophe. Les simulations générées par cette solution permettent de quantifier les flux d'Al entre les phases dissoute et particulaires ainsi que le transport d'Al induit par la chute des particules et par le mélange vertical de la colonne d'eau (Chapitre 9).

L'originalité de ce travail réside dans la mise en œuvre d'une méthode inverse pour estimer les paramètres mal connus a priori d'un modèle dynamique non-linéaire. L'assimilation des mesures des pièges à particules, des pompes in situ et des bouteilles Niskin n'avait jamais été envisagée jusqu'à présent.

Conclusions biogéochimiques

A ce stade du développement de la méthode inverse, nous l'avons appliquée à l'estimation des paramètres associés à d'autres constituants du flux de masse au site oligotrophe. Le Corg et le Ba ont été choisis en fonction de la quantité de données disponibles et de leur intérêt biogéochimique : le Corg est un constituant majeur de la matière organique et le Ba est un traceur de la fraction de la matière organique qui est exportée depuis la couche de surface vers le sédiment (Chapitre 10). Pour cela, la base de données EUMELI a dû être complétée par une compilation bibliographique. Les espaces de recherche des paramètres ont été définis par une compilation bibliographique et à partir des résultats d'expériences *in vitro*. Nous avons démontré que la comparaison des solutions acceptables obtenues pour plusieurs constituants est une autre façon de réduire le nombre de solutions admissibles. Nous avons sélectionné pour le Corg la solution acceptable dont les paramètres indépendants du constituant et dont les simulations du flux de masse sont les plus proches de ceux de la solution sélectionnée précédemment pour l'Al. (Chapitre 11). Par contre, l'incompatibilité des données rassemblées pour contraindre le Ba n'a pas permis d'identifier de solution acceptable fiable.

Les simulations calculées par les solutions sélectionnées pour l'Al et le Corg permettent de décrire le fonctionnement de la colonne d'eau soumise à un régime oligotrophe (Chapitre 11). Le flux de masse décroît faiblement avec la profondeur, parce que la désagrégation des grosses particules est pratiquement compensée par l'agrégation des particules en suspension. Ce résultat confirme la nécessité de paramétrer l'influence de l'agrégation des particules en suspension sur le flux de masse, effet que l'on considérait jusqu'à présent comme négligeable (Arraes-Mescoff, 2000). Le modèle prédit des vitesses de chute élevées pour les particules piégées (> 600 m/j) par rapport aux valeurs classiquement admises pour les régions oligotrophes (~ 100 - 200 m/j ; cf. Deuser *et al.*, 1990; Asper *et al.*, 1992; Newton *et al.*, 1994; Khripounoff *et al.*, 1998; Bory et Newton, 2000). Ces fortes valeurs s'expliqueraient par le fait que le modèle ne décrit pas explicitement l'effet de la dissolution des constituants majeurs sur les variations verticales du flux de masse. La faible variabilité temporelle du flux de masse n'a pas d'influence significative sur la composition des phases dissoute et en suspension. C'est entre ces deux phases que les échanges sont les plus importants, et elles sont en équilibre dynamique. Ce résultat conforte ceux de Roy-Barman *et al.* (1996), de Tachikawa (1997)

et de Tachikawa *et al.* (1999, 2001) qui ont mis en évidence l'existence d'un échange réversible entre les phases dissoute et filtrée. Les simulations montrent une bonne conservation des signaux associés aux flux d'Al, voire de Ba. Elles suggèrent que les particules en suspension sont les principales responsables du transport de la fraction lithogénique vers le sédiment. La phase dissoute assurerait le transport vertical du Corg et du Ba.

De la même façon, nous avons constitué des bases de données pour estimer les paramètres contrôlant les cycles de l'Al et du Corg au site mésotrophe (Chapitre 12). Ce site est caractérisé par un comportement plus complexe et plus variable que le site oligotrophe et les données collectées sont moins nombreuses. L'AG n'a pas permis de trouver de solution acceptable qui explique les mesures d'Al. Il semblerait que notre base de données sous-estime la variabilité temporelle de l'Al dissous et filtré induite par celle du flux de masse. ***Cet échec rend impossible l'analyse de l'influence de la variabilité des apports atmosphériques sur le fonctionnement de la colonne d'eau.*** L'assimilation des mesures de Corg collectées pendant toute la campagne a permis d'identifier le fonctionnement le plus fréquent de la colonne d'eau. Il est proche de celui du site oligotrophe, ce qui suggère que le site « mésotrophe » est en fait la plupart du temps soumis à un régime oligotrophe. La plus forte diminution du flux de masse avec la profondeur observée au site mésotrophe s'expliquerait par une compensation partielle de la désagrégation des grosses particules par l'agrégation des particules en suspension. Les solutions acceptables prédisent une augmentation des flux de Corg issus de la phase piégée par rapport au site oligotrophe qui est proportionnelle à l'augmentation du flux de Corg qui sédimente. L'assimilation des mesures collectées pendant un bloom (février-août 1991) a permis d'identifier un fonctionnement de la colonne d'eau radicalement différent. La matière organique produite et compactée dans les eaux de surface est exportée en grande quantité principalement par la phase des particules piégées. Celles-ci chutent à des vitesses très élevées (~ 1000 m/j). Par rapport aux périodes oligotrophes, ce flux important s'accompagne d'une augmentation des flux de Corg entre les phases piégée et filtrée au détriment des échanges entre les phases piégée et dissoute. Il est aussi associé à une légère intensification des échanges de Corg entre les phases filtrée et dissoute qui sont toujours en équilibre dynamique. Ce changement de fonctionnement se produit au moment de l'advection dans les eaux de surface de filaments originaires de l'upwelling mauritanien. Pendant la période allant de février à août 1991, ces filaments seraient caractérisés par un régime eutrophe (Bory *et al.*, 2001). Nos simulations suggèrent que toute la colonne d'eau de ce site serait soumise à l'influence d'apports latéraux.

L'approche développée dans cette thèse permet donc de quantifier les processus associés aux flux de matière dans la couche profonde de l'océan. Les travaux de Bacon *et al.* (1985), Miquel *et al.* (1994), Newton *et al.* (1994), Jickells *et al.* (1996), Neuer *et al.* (1997) et Peinert *et al.* (1999) ont mis en évidence dans différentes régions océaniques que les variations de la productivité primaire se traduisent par des variations du flux de masse dans la couche profonde. Nos résultats complètent ces travaux : ***ils démontrent que le régime trophique des écosystèmes de surface contrôle***

non seulement la dynamique des flux à l'intérieur de l'écosystème, mais également la dynamique des échanges dissous-particulaires toute dans la colonne d'eau.

Perspectives

Les résultats biogéochimiques attendus par l'application de notre approche portent en particulier sur la quantification des échanges dissous-particulaire dans la colonne d'eau profonde. La fiabilité des résultats quantitatifs pourrait être augmentée en améliorant conjointement la méthode inverse, la stratégie d'échantillonnage et le modèle COLDO.

Amélioration de la méthode inverse

Il est nécessaire de modifier l'AG de façon à ce qu'il ne soit plus uniquement un algorithme d'optimisation globale mais qu'il permette de détecter les principaux bassins acceptables du coût. Il faut pour cela revenir à un AG canonique basé sur des populations de 100 à 200 individus subdivisées en niches écologiques et dont les opérateurs de crossover et de mutation sont tous les deux actifs. L'opérateur de mutation est en effet celui qui permet une exploration à grande échelle de la fonction coût. Ces modifications vont très probablement induire une augmentation des temps de calcul. Il faut donc dans le même temps envisager une parallélisation de l'évaluation des performances des individus.

Le couplage de ce nouvel AG à l'analyse de la robustesse des solutions acceptables permettrait de limiter le nombre de solutions admissibles, et d'évaluer l'incertitude sur les estimations des paramètres. Cela exige d'identifier des critères de robustesse pertinents en s'appuyant sur la connaissance *a priori* des expérimentateurs et de développer des méthodes robustes rigoureuses en s'inspirant de celles qui sont utilisées en automatique (Walter et Pronzato, 1994). Les méthodes statistiques de rééchantillonnages semblent particulièrement prometteuses (Efron et Tibshirani, 1993). La méthode du « Jackknife » par exemple permet d'estimer le biais et la variance des estimateurs inverses (Evans, 1999). Il est apparu d'autre part que le critère de sélection des paramètres basé sur la vérification de l'inégalité $0 < J(\mathbf{p}) \leq \alpha$ ($\alpha = 1$ dans notre cas) n'est pas optimal : il s'agit d'un critère d'ajustement moyen sur l'ensemble des données assimilées. Ainsi, parmi les solutions acceptables détectées par l'AG au cours des diverses inversions que nous avons réalisées, certaines prédisent des simulations très bien ajustées à une ou deux variables du modèle, et ce très bon ajustement tend à compenser un très mauvais ajustement par rapport aux autres variables du modèle (*i.e.* des simulations aberrantes). Il serait donc extrêmement intéressant de définir par la suite une fonction coût qui permette de ne sélectionner que les solutions qui sont acceptables par rapport à *chacune* des variables du modèle, c'est à dire qui vérifient un ensemble de critères d'ajustement du type $0 < J_i(\mathbf{p}) \leq \alpha$ pour chaque variable du modèle.

Enfin, nous avons appris très récemment qu'il existe des variantes du RS robustes et moins coûteuses que le RS canonique qu'il serait intéressant de comparer à l'AG. Ainsi, le RS avec changement d'échelle développé au CEA est basé sur des explorations dans des intervalles du coût autour d'une valeur « cible » qui diminue avec la température (L. Héraut, CEA, communication personnelle, 2001 ; Héraut, 2000). Le RS microcanonique est lui théoriquement équivalent au RS canonique, mais il évalue des isocontours du coût et il est parallélisable. Ces deux propriétés doivent permettre d'explorer simultanément plusieurs vallées du coût (M. Samuelides, ONERA, communication personnelle, 2001).

Amélioration des stratégies d'échantillonnage

L'assimilation de données apporte des contraintes fortes sur la façon dont la colonne d'eau doit être mesurée pour pouvoir quantifier les processus qui s'y déroulent. L'étude locale du cycle d'un constituant du flux de masse dans la couche profonde exige de mesurer sa distribution dans les trois phases piégée, filtrée et dissoute. Il est nécessaire de positionner au moins trois pièges à particules et d'en évaluer systématiquement l'efficacité à partir de la mesure d'isotopes tels que le ^{230}Th , le ^{210}Pb et le ^{231}Pa , et à partir de l'analyse approfondie des mesures courantométriques. D'une façon générale, les mesures de la phase en suspension sont insuffisantes alors que cette phase semble jouer un rôle important dans l'exportation de la matière en régime oligotrophe. Nos résultats suggèrent que la variabilité du flux de masse induite par les changements de régimes trophiques influence significativement l'abondance et la composition des particules en suspension. Il est donc nécessaire de réaliser au moins un profil en suspension pour chaque régime trophique. Le principe de la mesure de cette phase doit évoluer pour fournir des mesures fiables de la concentration totale en particules en suspension. Les solutions inverses pourraient être améliorées par une diversification des types d'observations des phases particulières. L'utilisation du profileur vidéo marin et d'appareils optiques permettrait de compenser la faible résolution verticale des pièges à particules et des pompes *in situ*. Ces appareils apporteraient des informations précieuses sur l'homogénéité des phases piégée et filtrée. Les mesures de la phase dissoute sont également insuffisantes. La variabilité des régimes trophiques modifierait la concentration des éléments réfractaires dans la phase dissoute de façon significative. Pour ces éléments, il est nécessaire de mesurer au moins un profil dissous par régime trophique. Parallèlement, des expériences en laboratoire doivent être mises en œuvre pour identifier la nature du processus d'échange réversible entre les phases dissoute et filtrée. Etant donnée leur importance sur la dimension du domaine acceptable, les erreurs de collecte et les erreurs analytiques doivent être systématiquement évaluées puis fournies avec les mesures lors de leur publication ou de leur transmission à une base de données. Enfin, la quantification des processus dans la couche profonde pourrait être améliorée par le développement et/ou le maintien de stations longues, telles que la station DYFAMED en Mer Ligurienne. Elle offre un cadre approprié pour tester la stratégie d'échantillonnage que nous proposons

et pour analyser l'influence de la résolution temporelle et verticale des mesures sur la qualité des estimations.

Amélioration du modèle

L'amélioration de la quantification des flux dans la colonne d'eau passe enfin par une amélioration de COLDO. La stratégie d'échantillonnage proposée ci-dessus doit permettre d'évaluer l'homogénéité des trois compartiments du modèle. Si les travaux en cours confirment l'importance des grosses particules filtrées identifiées par Roy-Barman *et al.* (2001) sur les transferts de matière, un compartiment supplémentaire devra être ajouté. L'un des défauts majeurs de la version actuelle de COLDO est qu'elle ne décrit pas explicitement l'influence de la dissolution des éléments majeurs sur les variations du flux de masse. Pour simuler plus rigoureusement le système, il faudrait décrire le flux de masse comme la somme des éléments majeurs, en associant à chacun d'eux un jeu de trois équations correspondant aux trois variables Fe , C_{pe} et C_{de} . L'équation du flux de masse ne serait alors plus utile. Le développement de ce modèle et l'estimation de ses paramètres exige de mesurer systématiquement la distribution des éléments majeurs dans les trois phases. Il serait également intéressant de décrire explicitement le rôle des bactéries et du zooplancton sur la transformation de la matière organique dans la colonne d'eau. Au cours d'un stage de deux mois à l'ESA (Ecologie des Systèmes Aquatiques, Université Libre de Bruxelles), nous avons commencé à étudier la possibilité d'insérer une description des échanges dissous-particulaire dans un modèle d'écosystème planctonique (SWAMCO, Lancelot *et al.*, 2000). Ces deux approches devraient permettre à terme d'homogénéiser la description des processus se déroulant dans la couche euphotique et dans la colonne d'eau profonde. A plus long terme, l'insertion du modèle dans un environnement physique à trois dimensions permettra de prendre en compte l'influence des apports latéraux sur le fonctionnement de la colonne d'eau. Nous devons alors envisager de coupler notre approche aux méthodes d'assimilation quasi-linéaires utilisées pour contraindre la physique des modèles de circulation océanique.

Enfin, ce travail a été mené avec en permanence le souci de développer une méthodologie suffisamment générale pour qu'elle puisse être appliquée à l'estimation des paramètres d'autres modèles dynamiques non-linéaires. Ainsi, dans le cadre du Programme National Environnement Côtier (PNEC), il est prévu de l'appliquer à l'estimation de la mortalité et de la croissance du zooplancton (projet « Modélisation des processus clefs de la dynamique des réseaux trophiques supérieurs (poissons, zooplancton) » déposé par J.-C. Poggiale, Centre d'Océanologie de Marseille). Elle devrait être utilisée pour estimer les paramètres des modèles biogéochimiques développés dans le cadre du Programme Océan Multidisciplinaire Mésoscale (POMME, programme PROOF/JGOFS – PATOM). Cette approche est actuellement testée sur l'estimation de l'humidité du sol et de la biomasse végétale à partir de données satellitaires et d'un modèle électromagnétique simulant l'interaction de l'onde satellitaire avec la surface terrestre (Jarlan *et al.*, 2000a-b).

Chapitre 14

Bibliographie

- Abarbanel, H.D.I. 1996. Analysis of Observed Data. Springer.
- Abarbanel, H.D.I., R. Brown, J.J. Sidorowich et L.S. Tsimring. 1993. The analysis of observed chaotic data in physical systems. *Rev. Mod. Physics*, *65*, 1331-1392.
- Akima, H. 1978. A method of bivariate interpolation and smooth surface fitting for irregularly distributed data points. *ACM Transactions on Mathematical Software*, *4*, 148-159.
- Allredge, A.L. et C.C. Gotschalk. 1989. Direct observations of the mass flocculation of diatom blooms: characteristics, settling velocities and formation of diatom aggregates. *Deep-Sea Res.*, *36*, 159-171.
- Allredge, A.L. et C.C. Gotschalk. 1990. The relative contribution of marine snow of different origins to biological processes in coastal waters. *Continental Shelf Res.*, *10*, 41-58.
- Allredge, A.L. et J.A. Jackson. 1995. Aggregation in marine systems. *Deep-Sea Res. II*, *42*, 1-7.
- Allredge, A.L. et M.W. Silver. 1988. Characteristics, dynamics and significance of marine snow. *Progr. Oceanogr.*, *20*, 41-82.
- Alleman, L.Y., A.J. Véron, T.M. Church, A.R. Flegal et B. Hamelin. 1999. Invasion of the abyssal North Atlantic by modern anthropogenic lead. *Geophys. Res. Lett.*, *26*, 1477-1480.
- Ammar, H. et Y. Cherruault. 1993. Approximation of a several variables function by one variable function and application to global optimization. *Math. Comput. Modelling*, *18*, 17-21.
- Andersen, V. et L. Prieur. 2000. One-month study in the open NW Mediterranean Sea (DYNAPROC experiment, May 1995): overview of the hydrobiogeochemical structures and effects of wind events. *Deep-Sea Res. I*, *47*, 397-422.
- Antia, A.N., B. von Bodungen et R. Peinert. 1999. Particle flux across the mid-European continental margin. *Deep-Sea Res. I*, *46*, 1999-2024.
- Antoine, D., J.M. André et A. Morel. 1996. Oceanic production 2. Estimation at global scale from satellite (coastal zone color scanner) chlorophyll. *Global Biogeochem. Cycles*, *10*, 57-69.
- Arraes-Mescoff, R. 2000. Etude du comportement des particules dans la colonne d'eau méditerranéenne avec l'utilisation des traceurs géochimiques et la modélisation. Application au site DYFAMED. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, 160 pp.
- Arraes-Mescoff, R. *et al.* 2001. The behavior of Al, Mn, Ba, Sr, REE and Th isotopes during in vitro degradation of large marine particles. *Mar. Chem.*, *73*, 1-19.
- Asper, V.L., W.G. Deuser, G.A. Knauer et S.E. Lohrenz. 1992. Rapid coupling of sinking particle fluxes between the surface and deep ocean waters. *Nature*, *357*, 670-672.
- Athias, V. 1995. Exploitation et interprétation du signal de fluorescence à l'aide des analyses discrètes par HPLC des pigments photosynthétiques du phytoplancton. Stage de 1ère année de magistère, ENS-Lyon/LPCM, Villefranche-sur-Mer, 40 pp.
- Athias, V. 1997. Un modèle semi-spectral du système particulaire océanique. Application aux données d'aluminium de la station DYFAMED. Rapport de DEA, Université Paul Sabatier, Toulouse, 32 pp.
- Athias, V., P. Mazzega et C. Jeandel. 2000a. Nonlinear inversions of a model of the oceanic dissolved-particulate exchanges, *in* Inverse Methods in Global Biogeochemical Cycles, P. Kasibhatla *et al.* eds., Geophysical Monograph. American Geophysical Union, Washington (DC), 205-222.

- Athias, V., P. Mazzega et C. Jeandel. 2000b. Selecting a global optimization method to estimate the oceanic particle rate constants. *J. Mar. Res.*, *58*, 675-707.
- Athias, V., P. Mazzega et C. Jeandel. 2001. Estimating the aluminum cycling parameters in the tropical NE Atlantic (oligotrophic EUMELI site) using a genetic algorithm. *J. Mar. Res.*, en révision.
- Athias, V., P. Mazzega, D. Ruiz-Pino, R. Arraes et C. Jeandel. 1998. PSyDyn: a semi-spectral model of the dissolved-particulate exchanges. A preliminary stability analysis, *in* European Network for Integrated Marine Systems Analysis, J. Baeyens, F. Dehairs et L. Goeyens eds., Brussels, 299-312.
- Avril, B. 1995. Le carbone organique dissous en milieu marin. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 250 pp.
- Bäck, T. 1992. Evolutionary algorithms. *ACM SIGBIO Newsletter*, 26-31.
- Bäck, T. 1996. *Evolutionary Algorithms in Theory and Practice. Evolutionary Strategies; Evolutionary Programming; Genetic Algorithms*. Oxford University Press, New-York, 314 pp.
- Bäck, T. et H.-P. Schwefel. 1993. An overview of evolutionary algorithms for parameter optimization. *Evol. Comp.*, *1*, 1-23.
- Bäck, T. et H.-P. Schwefel. 1996. Evolutionary computation: an overview, *Third Conference on Evolutionary Computation*. IEEE Press, Piscataway (NJ), pp. 20-29.
- Bacon, M.P. 1996. Evaluation of sediment traps with naturally occurring radionuclides, *in* Particle Flux in the Ocean, V. Ittekkot, P. Schäfer, S. Honjo et P.J. Depetris eds. John Wiley, New-York, 85-90.
- Bacon, M.P. et R.F. Anderson. 1982. Distribution of thorium between dissolved and particulate forms in the deep sea. *J. Geophys. Res.*, *87*, 2045-2056.
- Bacon, M.P., J.K. Cochran, D. Hirschberg, T.R. Hammar et A.P. Fler. 1996. Export flux of carbon at the equator during EqPac time-series cruises estimated from ^{234}Th measurements. *Deep-Sea Res. II*, *43*, 1133-1153.
- Bacon, M.P., C.-A. Huh, A.P. Fler et W.E. Deuser. 1985. Seasonality in the flux of natural radionuclides and plutonium in the deep Sargasso Sea. *Deep-Sea Res.*, *32*, 273-286.
- Balistrieri, L., P.G. Brewer et J.W. Murray. 1981. Scavenging residence times of trace metals and surface chemistry of sinking particles in the deep ocean. *Deep-Sea Res.*, *28A*, 101-121.
- Banga, J.R., A.A. Alonso et R.P. Singh. 1997. Stochastic dynamic optimization of batch and semicontinuous bioprocesses. *Biotechnol. Prog.*, *13*, 326-335.
- Banga, J.R. et W.D. Seider. 1996. Global optimization of chemical processes using stochastic algorithm, *in* State of the Art in Global Optimization, C.A. Floudas et P.M. Pardalos eds. Kluwer Academic Publishers, the Netherlands, 563-583.
- Barhen, J. et V. Protopopescu. 1996. Generalized TRUST algorithm for global optimization, *in* State of the Art in Global Optimization: Computational Methods and Applications, C.A. Floudas et P.M. Pardalos eds. Kluwer Academic Press, 163-180.
- Barhen, J., V. Protopopescu et D. Reister. 1997. TRUST: a deterministic algorithm for global optimization. *Science*, *276*, 1094-1097.
- Barth, N. 1992. Oceanic experiment design II: Genetic algorithms. *J. Atmosph. Oceanic Technol.*, *9*, 434-443.
- Barth, N. et C. Wunsch. 1990. Oceanographic experiment design by simulated annealing. *J. Phys. Oceanogr.*, *20*, 1249-1263.
- Baskaran, M., P.H. Santschi, G. Benoit et B.D. Honeyman. 1992. Scavenging of thorium isotopes in seawater of the Gulf of Mexico. *Geochim. Cosmochim. Acta*, *56*, 3375-3388.
- Baskaran, M., P.H. Santschi, L. Guo, T.S. Bianchi et C. Lambert. 1996. ^{234}Th : ^{238}U disequilibria in the Gulf of Mexico: the importance of organic matter and particle concentration. *Continental Shelf Res.*, *16*, 353-380.
- Bennett, A.F. 1992. *Inverse Methods in Physical Oceanography*. Cambridge Monographs on Mechanics and Applied Mathematics. Cambridge University Press, New-York, 347 pp.
- Bentaleb, I. 1994. Les processus physiologiques dans la couche euphotique et la composition isotopique du carbone organique du phytoplancton: relation $\delta^{13}\text{C}_{\text{(POC)}}\text{--}[\text{CO}_2(\text{aq})]$. Applications à la paléoclimatologie. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 229 pp.
- Bergé, P., Y. Pomeau et C. Vidal. 1988. *L'ordre dans le chaos. Enseignement des Sciences*. Herman, Paris, 352 pp.
- Berthon, J.F. 1992. Evaluation de la biomasse phytoplanctonique et de la production primaire associée à partir des données satellitaires ("couleur de l'océan"): Application à la zone tropicale au large de la

- Mauritanie (utilisation de l'imagerie CZCS). Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 174 pp.
- Bertram, M.A. et J.P. Cowen. 1997. Morphological and compositional evidence for biotic precipitation of barite. *J. Mar. Res.*, *55*, 577-593.
- Bianchi, A., F. Van Wambeke et J. Garcin. 1998. Bacterial utilization of glucose in the water column from eutrophic to oligotrophic pelagic areas in the eastern North Atlantic Ocean. *J. Mar. Syst.*, *14*, 44-55.
- Bianchi, M. *et al.* 1996. Degradation of organic matter by heterotrophic bacteria activity, *in* European Network for Integrated Marine Systems Analysis, J. Baeyens, F. Dehairs et L. Goeyens eds., Brugge, 142-162.
- Biddanda, B.A. et L.R. Pomeroy. 1988. Microbial aggregation and degradation of phytoplankton-derived detritus in seawater. I. Microbial succession. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, *42*, 79-88.
- Bijma, J., C. Hemleben et K. Wellnitz. 1994. Lunar-influenced carbonate flux of the planktonic foraminifer *Globigerinoides sacculifer* (Brady) from the central Red Sea. *Deep-Sea Res.*, *41*, 511-530.
- Biscaye, P.E. et S.L. Eitrem. 1977. Suspended particle loads and transports in the nepheloid layer of the abyssal Atlantic Ocean. *Marine Geology*, *23*, 155-172.
- Bishop, J.K.B. 1989. Regional extremes in particulate matter composition and flux: effects on the chemistry of the ocean interior, *in* Productivity of the Ocean: Present and Past, W.H. Berger, V.S. Smetacek et G. Wefer eds. John Wiley and Sons Limited, 117-137.
- Bishop, J.K.B., D. Schupack, R.M. Sherrell et M. Conte. 1985. A Multiple-Unit-Large-Volume in situ filtration system for sampling oceanic particulate matter in mesoscale environments, *in* Mapping Strategies in Chemical Oceanography, A. Zirino ed., Advances in Chemistry Series. American Chemical Society, 155-175.
- Boehm, A.B. et S.B. Grant. 1998. Influence of coagulation, sedimentation, and grazing by zooplankton on phytoplankton aggregate distributions in aquatic systems. *J. Geophys. Res.*, *103*, 15601-15612.
- Bory, A. 1997. Etude de l'impact des aérosols désertiques sur la colonne d'eau dans l'Atlantique subtropical Nord-Est. Thèse de doctorat, Université Denis Diderot, Paris, 265 pp.
- Bory, A. *et al.* 2001. Downward particle fluxes within different productivity regimes off the Mauritanian upwelling zone (EUMELI program). *Deep-Sea Res.*, en révision.
- Bory, A. et P. Newton. 2000. Transport of airborne lithogenic material down through the water column in two contrasting regions of the eastern subtropical North Atlantic Ocean. *Global Biogeochem. Cycles*, *14*, 297-315.
- Boyd, P. et P. Newton. 1995. Evidence of the potential influence of planktonic community structure on the interannual variability of particulate organic carbon flux. *Deep-Sea Res. I*, *42*, 619-639.
- Brewer, P.G. *et al.* 1976. The distribution of particulate matter in the Atlantic Ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.*, *32*, 393-402.
- Brown, J. *et al.* 1992. Seawater: its composition, properties and behaviour. Pergamon Press, 165 pp.
- Brun-Cottan, J.-C. 1976. Stokes settling and dissolution rate model for marine particles as a function of size distribution. *J. Geophys. Res.*, *81*, 1601-1606.
- Buat-Ménard, P. *et al.* 1989. Non-steady-state biological removal of atmospheric particles from Mediterranean surface waters. *Nature*, *340*, 131-134.
- Buesseler, K.O. 1998. The decoupling of production and particulate export in the surface ocean. *Global Biogeochem. Cycles*, *12*, 297-310.
- Carlotti, F. et G. Radach. 1996. Seasonal dynamics of phytoplankton and *Calanus finmarchicus* in the North Sea as revealed by a coupled one-dimensional model. *Limnol. Oceanogr.*, *41*, 522-539.
- Carroll, D.L. 1996. Chemical laser modeling with genetic algorithms. *AAIA J.*, *34*, 338-346.
- Carroll, D.L. 1997. Fortran Genetic Algorithm (GA) driver (<http://www.staff.uiuc.edu/~carroll/ga.html>).
- Cétin, B.C., J. Barhen et J.W. Burdick. 1993. Terminal Repeller Unconstrained Subenergy Tunneling (TRUST) for fast global optimization. *J. Optim. Theory Appl.*, *77*, 97-126.
- Chan, L.H., D. Drummont, J.M. Edmond et B. Grant. 1977. On the barium data from Atlantic GEOSECS Expedition. *Deep-Sea Res.*, *24*, 613-649.
- Cherrier, J., J.E. Bauer et E.R.M. Druffel. 1996. Utilization and turnover of labile dissolved organic matter by bacterial heterotrophs in eastern North Pacific surface water. *Limnol. Oceanogr.*, *139*, 267-279.
- Chiapello, I. *et al.* 1995. An additional low layer transport of Sahelian and Saharan dust over the North-Eastern Tropical Atlantic. *Geophys. Res. Lett.*, *22*, 3191-3194.

- Cho, B.C. et F. Azam. 1988. Major role of bacteria in biogeochemical fluxes in the ocean's interior. *Nature*, 332, 441-443.
- Claustre, H. 1994. Phytoplankton pigment signatures of the trophic status in various ocean regimes. *Limnol. Oceanogr.*, 39, 1207-1211.
- Claustre, H. *et al.* 2000. Continuous monitoring of surface optical properties across a geostrophic front: Biogeochemical inferences. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 45, 309-321.
- Claustre, H. et J.-C. Marty. 1995. Specific phytoplankton biomasses and their relation to primary production in the tropical North Atlantic. *Deep-Sea Res. I*, 42, 1475-1493.
- Clegg, S.L., M.P. Bacon et M. Whitfield. 1991. Application of a general scavenging model to thorium isotope and particle data at equatorial and high latitude sites in the Pacific Ocean. *Deep-Sea Res.*, 96, 20655-20670.
- Clegg, S.L. et M. Whitfield. 1990. A generalized model for the scavenging of trace metals in the open ocean-I. Particle cycling. *Deep-Sea Res.*, 37, 809-832.
- Clegg, S.L. et M. Whitfield. 1991. A generalized model for the scavenging of trace metals in the open ocean-II. Thorium scavenging. *Deep-Sea Res.*, 38, 91-120.
- Cochran, J.K., K.O. Buesseler, M.P. Bacon et H.D. Livingston. 1993. Thorium isotopes as indicators of particle dynamics in the upper ocean: results of JGOFS North Atlantic Bloom Experiment. *Deep-Sea Res. I*, 40, 1569-1595.
- Copin-Montégut, C. et G. Copin-Montégut. 1983. Stoichiometry of carbon, nitrogen, and phosphorus in marine particulate matter. *Deep-Sea Res.*, 30, 31-46.
- Copin-Montégut, G. 1989. Physico-chimie de l'eau de mer. Océanis. Institut Océanographique, Paris.
- Coquillard, P. et D.R. Hill. 1997. Modélisation et Simulation d'Ecosystèmes. Recherche en Ecologie. Masson, Paris, 273 pp.
- Cowen, J.P. et C.F. Holloway. 1996. Structural and chemical analysis of marine aggregates: in situ macrophotography and laser confocal and electron microscopy. *Marine Biology*, 126, 163-174.
- Cowie, G.L. et J.I. Hedges. 1996. Digestion and alteration of biogeochemical constituents of a diatom (*Thalassiosira weissflogii*) ingested by an herbivorous zooplankton (*Calanus pacificus*). *Limnol. Oceanogr.*, 41, 581-594.
- Craig, H. 1974. A scavenging model for trace elements in the deep sea. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 23, 149-159.
- Craig, H. et K. Turekian, K. 1976. The GEOSECS program: 1973-1976. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 32, 217-219.
- Crawford, J.D. 1991. Introduction to bifurcation theory. *Rev. Mod. Physics*, 63, 991-1037.
- Dadou, I., V. Garçon, V. Andersen, G.R. Flierl et C.S. Davis. 1996. Impact of the North Equatorial Current meandering on a pelagic ecosystem: A modeling approach. *J. Mar. Res.*, 54, 311-342.
- De Mey, P. 1997. Data assimilation at the oceanic mesoscale: A review. *Journal of Meteorological Society of Japan*, 75, 415-427.
- Dehairs, F., W. Baeyens et L. Goeyens. 1992. Accumulation of suspended barite at mesopelagic depths and export production in the Southern Ocean. *Science*, 258, 1332-1335.
- Dehairs, F., R. Chesselet et J. Jedwab. 1980. Discrete suspended particles of barite and barium cycle in the open ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 49, 528-550.
- Dehairs, F., C.E. Lambert, R. Chesselet et N. Risler. 1987. The biological production of marine suspended barite and barium cycle in the Western Mediterranean Sea. *Biogeochemistry*, 4, 119-139.
- Deuser, W.G., P.G. Brewer, T.D. Jickells et R.F. Commeau. 1983. Biological control of the removal of abiogenic particles from the surface ocean. *Science*, 219, 388-391.
- Deuser, W.G. *et al.* 1990. Surface-ocean color and deep-ocean flux: how close a connection? *Deep-Sea Res.*, 37, 1331-1343.
- Dickey, T. *et al.* 1998. Initial results from the Bermuda testbed mooring program. *Deep-Sea Res. I*, 45, 771-794.
- Diercks, A.R. et V.L. Asper. 1997. In situ settling speeds of marine snow aggregates below the mixed layer: Black Sea and Gulf of Mexico. *Deep-Sea Res.*, 44, 388-398.
- Donaghay, P.L. *et al.* 1991. The role of episodic atmospheric nutrient inputs in the chemical and biological dynamics of oceanic ecosystems. *Oceanography*, 4, 62-69.
- Duce, R.A. *et al.* 1991. The atmospheric input of trace species to the world ocean. *Global Biogeochem. Cycles*, 5, 193-259.
- Dufour, P. et J.-P. Torréton. 1996. Bottom-up and top-down control of bacterioplankton from eutrophic to oligotrophic sites in the tropical northeastern Atlantic Ocean. *Deep-Sea Res. I*, 43, 1305-1320.

- Dymond, J. et R. Collier. 1996. Particulate barium fluxes and their relationships to biological productivity. *Deep-Sea Res. II*, 43, 1283-1308.
- Dymond, J., E. Suess et M. Lyle. 1992. Barium in deep-sea sediment: a geochemical proxy for paleoproductivity. *Paleoceanography*, 7, 163-181.
- Efron, B. et R.J. Tibshirani. 1993. *An Introduction to the Bootstrap*. Chapman & Hall, New York, 436 pp.
- Eknes, M. et G. Evensen. 1997. Parameter estimation solving a weak constraint variational formulation for an Ekman model. *J. Geophys. Res.*, 102, 12479-12491.
- Engel, A. et M. Schartau. 1999. Influence of transparent exopolymer particles (TEP) on sinking velocity of *Nitzschia closterium* aggregates. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 182, 69-76.
- Enting, I.G. 2000. Green's function methods of tracer inversion, *in* *Inverse Methods in Global Biogeochemical Cycles*, P. Kasibhatla *et al.* eds., Geophysical Monograph. American Geophysical Union, Washington (DC), 19-31.
- Errico, R.M. 1997. What is an adjoint model? *Bulletin of the American Meteorological Society*, 78, 2577-2591.
- Evans, G.T. 1999. The role of local models and data sets in the Joint Global Ocean Flux Study. *Deep-Sea Res. I*, 46, 1369-1389.
- Evensen, G. 1992. Using the extending Kalman filter with a multilayer quasi-geostrophic ocean model. *J. Geophys. Res.*, 97, 17 905-17 924.
- Evensen, G. 1994. Inverse methods and data assimilation in nonlinear ocean models. *Physica D*, 77, 108-129.
- Evensen, G., D.P. Dee et J. Schröter. 1998. Parameter estimation in dynamical models, *in* *Ocean Modeling and Parameterization*, E.P. Chassignet et J. Verron eds., NATO ASI Series. Kluwer Academics Publishers.
- Evensen, G. et N. Fario. 1997. Solving for the generalized inverse of the Lorenz model. *J. Meteor. Soc. Japan*, 75, 229-243.
- Fasham, M.J.R., H.W. Ducklow et S.M. McKelvie. 1990. A nitrogen-based model of plankton dynamics in the ocean mixed-layer. *J. Mar. Res.*, 48, 591-639.
- Fasham, M.J.R. et G.T. Evans. 1995. The use of optimization techniques to model marine ecosystem dynamics at the JGOFS station at 47°N 20°W. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. B*, 348, 203-209.
- Fisher, N.S., R.R.L. Guillard et D.C. Bankston. 1991. The accumulation of barium by marine phytoplankton grown in culture. *J. Mar. Res.*, 49, 339-354.
- Fisher, N.S. et J.R. Reinfelder. 1995. The trophic transfer of metals in marine systems, *in* *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*, A. Tessier et D.R. Turner eds. John Wiley & Sons Ltd, 363-406.
- Fletcher, R. et C.M. Reeves. 1964. Function Minimization by Conjugate Gradients. *Comput. J.*, 7, 149-154.
- François, R. *et al.* 1997. Contribution of Southern Ocean surface-water stratification to low atmospheric CO₂ concentrations during the last glacial period. *Nature*, 389, 929-954.
- François, R., S. Honjo, S.J. Manganini et G.E. Ravizza. 1995. Biogenic barium fluxes to the deep sea: Implications for paleoproductivity reconstruction. *Global Biogeochem. Cycles*, 9, 289-303.
- Frede, V. et P. Mazzega. 1999a. Detectability of deterministic non-linear processes in Earth rotating time-series. I. Embedding. *Geophys. J. Int.*, 137, 551-564.
- Frede, V. et P. Mazzega. 1999b. Detectability of deterministic non-linear processes in Earth rotating time-series. II. Dynamics. *Geophys. J. Int.*, 137, 565-579.
- Geider, R.J. et B.A. Osborne. 1992. *Algal Photosynthesis*. Current Phycology. Chapman and Hall, New-York, 260 pp.
- Gelado-Caballero, M.D., M.E. Torres-Padron, J.J. Hernandez-Brito, J.A. Herrera-Melian et J. Pérez-Pena. 1996. Aluminium distribution in Central East Atlantic waters (Canary Islands). *Mar. Chem.*, 51, 359-372.
- Gilbert, J.C. et J. Nocedal. 1992. Global convergence properties of conjugate gradient methods. *SIAM J. on Optimiz.*, 2, 21-42 (<http://www.ece.nwu.edu/~rwaltz/CG+.html>).
- Goldberg, D.E. 1989. *Genetic Algorithms in Search, Optimization and Machine Learning*. Addison-Wesley USA, 412 pp.
- Goldberg, D.E. 1994. *Algorithmes Génétiques*. Addison-Wesley France, Paris, 417 pp.
- Goldenfeld, N. et L.P. Kadanoff. 1999. Simple lessons from complexity. *Science*, 284, 87-89.
- Grousset, F.E. *et al.* 1998. Saharan wind regimes traced by the Sr-Nd isotopic composition of subtropical atlantic sediments: last glacial maximum versus today. *Quaternary Science Review*, 17, 395-409.

- Gunson, J., A. Oschlies et V. Garçon. 1999. Sensitivity of ecosystem parameters to simulated satellite ocean color data using a coupled physical-biological model of the North Atlantic. *J. Mar. Res.*, *57*, 613-639.
- Gust, G., A.F. Michaels, R. Johnson, W.G. Deuser et W. Bowles. 1994. Moring lines motions and sediment trap hydromechanics: *in situ* intercomparisons of three common deployment designs. *Deep-Sea Res.* I, *41*, 831-857.
- Hamelin, B., J.L. Ferrand, L. Alleman et A.J. Véron. 1997. Isotopic evidence of pollutant lead transport from North-America to the Subtropical North Atlantic Gyre. *Geochim. Cosmochim. Acta*, *61*, 4423-4428.
- Hansell, D.A. et C.A. Carlson. 1998. Deep ocean gradients in dissolved organic carbon concentrations. *Nature*, *395*, 263-266.
- Hedges, J.I. *et al.* 2001. Evidence for non-selective preservation of organic matter in sinking marine particles. *Nature*, *409*, 801-804.
- Hérault. 2000. Rescaled simulated annealing - Accelerated convergence of simulated annealing by rescaling the states energies. *Journal of Heuristics*, *6*, 215-252.
- Hernandez, F., P.-Y. Le Traon et N.H. Barth. 1995. Optimizing a drifter cast strategy with a genetic algorithm. *J. Atmosph. Oceanic Technol.*, *12*, 330-345.
- Herut, B. et M. Krom. 1996. Atmospheric input of nutrient and dust to the SE Mediterranean, *in* The Impact of Desert Dust Across the Mediterranean, S. Guerzoni et R. Chester eds. Kluwer Academic Publishers, the Netherlands, 349-358.
- Hill, P.S. 1992. Reconciling aggregation with observed vertical fluxes following phytoplankton blooms. *J. Geophys. Res.*, *97*, 2295-2308.
- Honeyman, B.D. 1991. Surface chemistry, colloids and trace-element scavenging, *in* Marine particles: Analysis and Characterization, AGU ed., Geophysical Monograph.
- Honeyman, B.D., L.S. Balistrieri et J.W. Murray. 1988. Oceanic trace metal scavenging: the importance of particle concentration. *Deep-Sea Res.*, *35*, 227-246.
- Honeyman, B.D. et P.H. Santschi. 1989. A brownian-pumping model for oceanic trace metal scavenging: evidence for Th isotopes. *J. Mar. Res.*, *47*, 951-992.
- Honjo, S., D. Spencer et J.W. Farrington. 1982. Deep advective transport of lithogenic particles in Panama Basin. *Science*, *216*, 516-518.
- Jackson, G.A. 1990. A model of the formation of marine algal flocs by physical coagulation processes. *Deep-Sea Res.*, *37*, 1197-1211.
- Jackson, G.A. 1995. Comparing observed changes in particle size spectra with those predicted using coagulation theory. *Deep-Sea Res.* II, *42*, 159-184.
- Jackson, G.A. et S. Lochmann. 1993. Modeling coagulation of algae in marine ecosystems, *in* Environmental Particles, J. Buffle et H.P. van Leeuwen eds. Lewis Publishers, Boca Raton (FL), 387-414.
- Jacques, G. et P. Tréguer. 1986. Ecosystèmes pélagiques marins. Collection d'Ecologie. Masson, Paris, 243 pp.
- Jarlan, L., P. Mazzega et E. Mougin. 2000a. Retrieval of land surface parameters over Sahel from ERS scatterometer data. A brute-force method. *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.*, soumis.
- Jarlan, L., E. Mougin, P.L. Frison, P. Mazzega et P. Hiernaux. 2000b. Analysis of ERS Wind Scatterometer time series over Sahel (Mali). *Remote Sensing of Environnement*, soumis.
- Jeandel, C. 1993. Concentration and isotopic composition of neodymium in the South Atlantic Ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.*, *117*, 581-591.
- Jeandel, C. 1998. Les particules marines. *Pour la Science, Dossier Hors Série "Les Humeurs de l'Océan" Oct. 1998*, 58-60.
- Jeandel, C., J.K. Bishop et A. Zindler. 1995. Exchange of Nd and its isotopes between sea water small and large particles in the Sargasso Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta*, *59*, 535-547.
- Jeandel, C., K. Tachikawa, A. Bory et F. Dehairs. 2000. Biogenic barium in suspended and trapped material as a tracer of export production in the tropical N-E Atlantic (EUMELI sites). *Mar. Chem.*, *77*, 125-142.
- Jeandel, C., D. Thouron et M. Fieux. 1998. Concentrations and isotopic compositions of Nd in the eastern Indian Ocean and Indonesian Straits. *Geochim. Cosmochim. Acta*, *62*, 2597-2607.
- JGOFS.1987. The Joint Global Ocean Flux Study: Background, Goals, Organization, and Next Steps, Report of the International Scientific Planning and Coordination Meeting for Global Ocean Flux Studies (<http://ads.smr.uib.no/jgofs/intro.htm>). Sponsored by SCOR, ICSU Headquarters, Paris.

- Jickells, T. 1995. Atmospheric inputs of metals and nutrients to the oceans: their magnitude and effects. *Mar. Chem.*, *48*, 199-214.
- Jickells, T.D., P.P. Newton, P. King, R.S. Lampitt et C. Boutle. 1996. A comparison of sediment trap records of particle fluxes from 19 to 48°N in the northeast Atlantic and their relation to surface water productivity. *Deep-Sea Res.*, *4*, 971-986.
- Karl, D.M., G.A. Knauer et J.H. Martin. 1988. Downward flux of particulate organic matter in the ocean: a particle decomposition paradox. *Nature*, *332*, 438-443.
- Khripounoff, A., A. Vangriesheim et P. Crassous. 1998. Vertical and temporal variations of particle fluxes in the deep tropical Atlantic. *Deep-Sea Res. I*, *45*, 193-216.
- Kirkpatrick, S., C.D. Gelatt et M.P. Vecchi. 1983. Optimization by simulated annealing. *Science*, *224*, 1340-1342.
- Krüger, J. 1993. Simulated annealing: a tool for data assimilation into an almost steady model state. *J. Phys. Oceanogr.*, *23*, 679-688.
- Kubilay, N. et A.C. Saydam. 1995. Trace elements in atmospheric particulates over the eastern Mediterranean; concentrations, sources and temporal variability. *Atmospheric Environment*, *29*, 2289-2300.
- Lacan, F. et C. Jeandel. 2001. Tracing Papua New Guinea imprint on the central Equatorial Pacific Ocean using neodymium isotopic compositions and Rare Earth Elements concentrations. *Earth Planet. Sci. Lett.*, sous presse.
- Lal, D. 1977. The oceanic microcosm of particles. *Science*, *198*, 997-1008.
- Lampitt, R.S. et A.N. Antia. 1997. Particle flux in the deep seas: regional characteristics and temporal variability. *Deep-Sea Res. I*, *44*, 1377-1403.
- Lamy, F. 1997. Dégénération bactérienne de la matière organique en milieu marin: simulation au site EUMELI mésotrophe avec un modèle 1D - Assimilation de données expérimentales dans un modèle 0D. Thèse de doctorat, Université de la Méditerranée, Marseilles, 174 pp.
- Lancelot, C., E. Hannon, S. Becquevort, C. Veth et H.J.W. De Baar. 2000. Modeling phytoplankton blooms and carbon export production in the Southern Ocean: dominant controls by light and iron in the Atlantic sector in Austral spring 1992. *Deep-Sea Res. I*, *47*, 1621-1662.
- Lawson, L.M., E.E. Hofman et Y.H. Spitz. 1996. Time series sampling and data assimilation in a simple marine ecosystem model. *Deep-Sea Res. II*, *43*, 625-651.
- Lecouvé, M., N. Boutheiller, P. Jarry et E. Kerhervé. 2000. Conception de filtres en guide d'ondes à modes évanescents à l'aide d'un algorithme génétique, 3^{ème} Journées Nationales du Réseau Doctoral de Microélectronique, Montpellier, pp. 78-79.
- Legeleux. 1994. Relation entre particules marines et message sédimentaire: flux de matière dans la colonne d'eau et transformations à l'interface eau-sédiment dans l'Océan Atlantique Tropical du Nord-Est. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 230 pp.
- Legeleux, F. et J.-L. Reyss. 1996. $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ activity ratio in oceanic settling particles: implications regarding the use of barium as a proxy for paleoproductivity reconstructions. *Deep-Sea Res. I*, *43*, 1857-1863.
- Legeleux, F., J.-L. Reyss, H. Etcheber et A. Khripounoff. 1996. Fluxes and balance of ^{210}Pb in the tropical north-east Atlantic. *Deep-Sea Res. I*, *43*, 1321-1341.
- Lévy, M., L. Mémerly et J.-M. André. 1998. Simulation of primary production and export fluxes in the Northwestern Mediterranean Sea. *J. Mar. Res.*, *56*, 197-238.
- Lorenz, E.N. 1963. Deterministic nonperiodic flow. *J. Atmos. Sci.*, *20*, 130-141.
- MacKenzie, F.T., M. Stoffyn et R. Wollast. 1978. Aluminium in sea-water: control by biological activity. *Science*, *199*, 680-681.
- Madansky, A. 1988. Prescriptions for Working Statisticians. Springer Texts in Statistics. Springer-Verlag, New York, 295 pp.
- Man, K.F., K.S. Tang, S. Kwong et W.A. Halang. 1997. Genetic Algorithms for Control and Signal Processing. Springer-Verlag, London, 221 pp.
- Marchuk, G.I. 1982. Methods of numerical mathematics. Applications of Mathematics. Springer-Verlag, New-York, 510 pp.
- Maring, H.B. et R.A. Duce. 1987. The impact of atmospheric aerosols on trace metal chemistry in the open ocean surface water, 1. Aluminum. *Earth Planet. Sci. Lett.*, *84*, 381-392.
- Martin, J.H. *et al.* 1994. Testing the iron hypothesis in ecosystems of the equatorial Pacific Ocean. *Nature*, *371*, 123-129.

- Marty, J.-C. 1993. Opération DYFAMED, Programme France/JGOFS.
- Matear, R.J. 1995. Parameter optimization and analysis of ecosystem models using simulated annealing: a case study at station P. *J. Mar. Res.*, *53*, 571-607.
- May, R.M. 1976. Simple mathematical models with very complicated dynamics. *Nature*, *261*, 459-467.
- Mazzega, P. 2000. On the assimilation and inversion of small data sets under chaotic regimes, *in* *Inverse Methods in Global Biogeochemical Cycles*, P. Kasibhatla *et al.* eds., Geophysical Monograph. American Geophysical Union, Washington (DC), 223-253.
- Mazzega, P. et V. Athias. 1998a. Nonlinear model time series of oceanic dissolved-particulate exchanges. I. Dimensional analysis. , en préparation.
- Mazzega, P. et V. Athias. 1998b. Nonlinear model time series of oceanic dissolved-particulate exchanges. II. Stability analysis. , en préparation.
- McCartney, M.S., S.L. Bennett et M.E. Woodgate-Jones. 1991. Eastward flow through the mid-atlantic ridge at 11°N and its influence on the abyss of the eastern basin. *J. Phys. Oceanogr.*, *21*, 1089-1121.
- McIntosh, P.C. 1990. Oceanographic data interpolation: Objective analysis and splines. *J. Geophys. Res.*, *95*, 13529-13541.
- Measures, C.I. 1995. The distribution of Al in the IOC stations of the eastern Atlantic between 30°S and 34°N. *Mar. Chem.*, *49*, 267-281.
- Measures, C.I. et E.T. Brown. 1996. Estimating dust input to the Atlantic Ocean using surface water aluminium concentrations, *in* *The Impact of Desert Dust Across the Mediterranean*, S. Guerzoni et R. Chester eds. Kluwer Academic Publishers, the Netherlands, 301-311.
- Measures, C.I. et J.M. Edmond. 1988. Aluminum as a tracer of the deep outflow from the Mediterranean. *J. Geophys. Res.*, *93*, 591-595.
- Measures, C.I. et J.M. Edmond. 1990. Aluminium in the South Atlantic: steady state distribution of a short residence time element. *J. Geophys. Res.*, *95*, 5331-5340.
- Measures, C.I. et J.M. Edmond. 1992. The distribution of aluminium in the Greenland Sea and its relationship to ventilation processes. *J. Geophys. Res.*, *97*, 17787-17800.
- Measures, C.I., J.M. Edmond et T.D. Jickells. 1986. Aluminium in the northwest Atlantic. *Geochim. Cosmochim. Acta*, *50*, 1423-1429.
- Measures, C.I., P.A. Yeats et D. Schmidt. 1995. The hydrographic setting of the IOC baseline cruise to the eastern Atlantic 30S to 35N. *Mar. Chem.*, *49*, 243-252.
- Medinets, V.I. 1996. Shipboard derived concentrations of sulphur and nitrogen compounds and trace metals in the Mediterranean aerosol, *in* *The Impact of Desert Dust Across the Mediterranean*, S. Guerzoni et R. Chester eds. Kluwer Academic Publishers, the Netherlands, 359-368.
- Ménard, R. 2000. Tracer assimilation, *in* *Inverse Methods in Global Biogeochemical Cycles*, P. Kasibhatla *et al.* eds., Geophysical Monograph. American Geophysical Union, Washington (DC), 67-79.
- Menke, W. 1989. *Geophysical Data Analysis: Discrete Inverse Theory*. International Geophysical Series, 45. Academic Press, 290 pp.
- Mercier, H. et P. Morin. 1997. Hydrography of the Romanche and Chain fracture zones. *J. Geophys. Res.*, *102*, 10373-10389.
- Mercier, H. et K.S. Speer. 1998. Transport of bottom water in the Romanche Fracture zone and Chain fracture zone. *J. Phys. Oceanogr.*, *28*, 779-790.
- Mercier, H., K.S. Speer et J. Honnorez. 1994. Flow pathways of bottom water through the Romanche and Chain fracture zones. *Deep-Sea Res.*, *41*, 1457-1477.
- Messias, M.-J., C. Andrié, L. Mémary et H. Mercier. 1999. Tracing the North Atlantic Deep Water through the Romanche and Chain fracture zones using chlorofluoromethanes. *Deep-Sea Res.*, *46*, 1247-1278.
- Michalewicz, Z., D. Dasgupta, R.G. Le Riche et M. Schoenauer. 1996. Evolutionary algorithms for constrained engineering problems. *Comp. & Indus. Eng. J.*, *30*, 851-870.
- Miquel, J.C., J. Fowler, J. La Rosa et P. Buat-Ménard. 1994. Dynamics of the downward flux of particles and carbon in the open northwestern Mediterranean Sea. *Deep-Sea Res. I*, *41*, 243-261.
- Monnin, C. 1999. A thermodynamic model for the solubility of barite and celestite in electrolyte solutions and seawater to 200°C and to 1 kbar. *Chemical Geology*, *153*, 187-209.
- Monnin, C., C. Jeandel, T. Cattaldo et F. Dehairs. 1999. The marine barite saturation state of the world's ocean. *Mar. Chem.*, *65*, 253-261.
- Moran, S.B. et R.M. Moore. 1988. Evidence from mesocosm studies for biological removal of dissolved aluminium from sea water. *Nature*, *335*, 706-708.

- Moran, S.B. et R.M. Moore. 1992. Kinetics of the removal of dissolved aluminum by diatoms in seawater: A comparison with thorium. *Geochim. Cosmochim. Acta*, *56*, 3365-3374.
- Moran, S.B., R.M. Moore et S. Westerlund. 1992. Dissolved aluminum in the Weddel Sea. *Deep-Sea Res.*, *39*, 537-547.
- Morel, A. 1996. An ocean flux study in eutrophic, mesotrophic and oligotrophic situations: the EUMELI program. *Deep-Sea Res. I*, *43*, 1185-1190.
- Morel, A. 2000. Process studies in eutrophic, mesotrophic, and oligotrophic oceanic regimes: the EUMELI-JGOFS program in the tropical northeast Atlantic, *in* The Changing Ocean Carbon Cycle. A Midterm Synthesis of the Joint Global Ocean Flux Study, R.B. Hanson, H.W. Ducklow et J.G. Field eds., International Geosphere-Biosphere Programme Book Series. Cambridge University Press, 338-374.
- Morel, A., D. Antoine, M. Babin et Y. Dandonneau. 1996. Measured and modeled primary production in the northeast Atlantic (EUMELI JGOFS program): the impact of natural variations in photosynthetic parameters on model predictive skill. *Deep-Sea Res. I*, *43*, 1273-1304.
- Murnane, R.J. 1994. Determination of the thorium and particulate matter cycling parameters at station P: a reanalysis and comparison of least squares techniques. *J. Geophys. Res.*, *99*, 3393-3405.
- Murnane, R.J., J.K. Cochran, K.O. Buesseler et M.P. Bacon. 1996. Least-squares estimates of thorium, particle, and nutrient cycling rate constants from the JGOFS North Atlantic Bloom Experiment. *Deep-Sea Res.*, *43*, 239-258.
- Murnane, R.J., J.K. Cochran et J.L. Sarmiento. 1994. Estimates of particle- and thorium- cycling rates in the northwest Atlantic Ocean. *J. Geophys. Res.*, *99*, 3373-3392.
- Murnane, R.J., J.L. Sarmiento et M.P. Bacon. 1990. Thorium isotopes, particle cycling models, and inverse calculations of model rate constants. *J. Geophys. Res.*, *95*, 16195-16206.
- Neuer, S., V. Ratmeyer, R. Davenport, G. Fischer et G. Wefer. 1997. Deep water particle flux in the Canary Island region: seasonal trends in relation to long-term satellite derived pigment data and lateral sources. *Deep-Sea Res. I*, *44*, 1451-1466.
- Newton, P.P., R.S. Lampitt, T.D. Jickells, P. King et C. Boutle. 1994. Temporal and spatial variability of biogenic particle fluxes during the JGOFS northeast Atlantic process studies at 47N, 20W. *Deep-Sea Res. I*, *41*, 1617-1642.
- Nozaki, Y., Y. Horibe et H. Tsubota. 1981. The water column distribution of thorium isotopes in the western North Pacific. *Earth Planet. Sci. Lett.*, *54*, 203-216.
- Nozaki, Y., H.-S. Yang et M. Yamada. 1987. Scavenging of thorium in the ocean. *J. Geophys. Res.*, *92*, 772-778.
- Nykjaer, L. et L. Van Camp. 1994. Seasonal and interannual variability of coastal upwelling along northwest Africa and Portugal from 1981 to 1991. *J. Geophys. Res.*, *99*, 14197-14207.
- Orians, K.J. et K.W. Bruland. 1985. Dissolved aluminum in the central North Pacific. *Nature*, *316*, 427-429.
- Orians, K.J. et K.W. Bruland. 1986. The biochemistry of aluminum in the Pacific Ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.*, *78*, 397-410.
- Paytan, A., M. Kastner et F.P. Chavez. 1996. Glacial to interglacial fluctuations in productivity in the Equatorial Pacific as indicated by marine barite. *Science*, *274*, 1355-1357.
- Peinert, R. *et al.* 1999. Particle flux variability in the polar and atlantic biogeochemical provinces of the Nordic seas, *in* The Northern North Atlantic: A Changing Environment, P. Schäfer, W. Ritzrau, M. Schlüter et J. Thiede eds. Springer, Berlin, 45-66.
- Piepgas, D.J. et G.J. Wasserburg. 1987. Rare earth element transport in the western North Atlantic inferred from isotopic observations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, *51*, 1257-1271.
- Pierre, C., A. Vangriesheim et E. Laube-Lenfant. 1994. Variability of water masses and of organic production-regeneration systems as related to eutrophic, mesotrophic and oligotrophic conditions in the northeast Atlantic Ocean. *J. Mar. Syst.*, *5*, 159-170.
- Poincaré, H. 1892. Les méthodes nouvelles de la Mécanique céleste, tome 1. Gauthier-Villars, Paris, 385 pp.
- Poincaré, H. 1893. Les méthodes nouvelles de la Mécanique céleste, tome 2. Gauthier-Villars, Paris, 479 pp.
- Poincaré, H. 1899. Les méthodes nouvelles de la Mécanique céleste, tome 3. Gauthier-Villars, Paris, 414 pp.
- Pondaven, P. *et al.* 1998. Modelling the silica pump in the Permanently Open Ocean Zone of the Southern Ocean. *J. Mar. Syst.*, *17*, 587-619.
- Press, W.H., S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling et B.P. Flannery. 1986. Numerical Recipes in Fortran. The Art of Scientific Computing, Cambridge (<http://www.nr.com>).

- Prinn, R.G. 2000. Measurement equation for trace chemicals in fluids and solution of its inverse, *in* Inverse Methods in Global Biogeochemical Cycles, P. Kasibhatla *et al.* eds., Geophysical Monograph. American Geophysical Union, Washington (DC), 3-18.
- Prospero, J.M. 1996. Saharan dust transport over the North Atlantic Ocean and Mediterranean: an overview, *in* The Impact of Desert Dust Across the Mediterranean, S. Guerzoni *et al.* eds. Kluwer Academic Publishers, the Netherlands, 133-151.
- Prunet, P., J.-F. Minster, V. Echevin *et al.* Dadou. 1996a. Assimilation of surface data in a one-dimensional physical-biogeochemical model of the surface ocean; 2. Adjusting a simple trophic model to chlorophyll, temperature, nitrate and pCO₂ data. Global Biogeochem. Cycles, 10, 139-158.
- Prunet, P., J.-F. Minster, D. Ruiz-Pino *et al.* Dadou. 1996b. Assimilation of surface data in a one-dimensional physical-biogeochemical model of the surface ocean; 1. Method and preliminary results. Global Biogeochem. Cycles, 10, 111-138.
- Quay, P.D., B. Tillbrook *et al.* C.S. Wong. 1992. Oceanic uptake of fossil fuel CO₂: Carbon-13 evidence. Nature, 256, 74-79.
- Ratle, A. *et al.* M. Sebag. 2000. Genetic programming and domain knowledge: beyond the limitations of grammar-guided machine discovery, *in* Parallel Problem Solving from Nature VI, M. Schoenauer *et al.* eds., Lecture Notes in Computer Science. Springer Verlag, Paris, 211-220.
- Riebesell, U. 1991. Particle aggregation during a diatom bloom. II. Biological aspects. Mar. Ecol. Prog. Ser., 69, 281-291.
- Rothman, D.H. 1985. Nonlinear inversion, statistical mechanics, and residual statics estimation. Geophysics, 50, 2797-2807.
- Roy-Barman, M., J.H. Chen *et al.* G.J. Wasserburg. 1996. ²³⁰Th-²³²Th systematics in the central Pacific Ocean: The sources and the fates of thorium. Earth Planet. Sci. Lett., 139, 351-363.
- Roy-Barman, M., L. Coppola *et al.* M. Souhaut. 2001. Thorium isotopes in the western Mediterranean Sea: an insight into the marine particle dynamics. Deep-Sea Res., en révision.
- Ruiz, R. 1996. The role of turbulence in the sedimentation loss of pelagic aggregates from the mixed layer. J. Mar. Res., 54, 385-406.
- Ruiz-Pino, D.P. 1994. Modèle Colonne d'Eau au site DYFAMED, Modélisation des cycles biogéochimiques marins; applications aux opérations France/JGOFS, Paris.
- Sarnthein, M., K. Winn, J.-C. Duplessy *et al.* M.R. Fontugne. 1988. Global variations of surface ocean productivity in low and midlatitudes: Influence on CO₂ reservoirs of the deep ocean and atmosphere during the last 21,000 years. Paleoceanography, 3, 361-399.
- Sarnthein, M. *et al.* 1982. Atmospheric and oceanic circulation patterns off northwest Africa during the past 25 million years, *in* Geology of the West African Continental Margin, U. von Rad, K. Hintz, M. Sarnthein *et al.* E. Seibold eds. Springer-Verlag, Berlin, 545-604.
- Sarthou, G. *et al.* C. Jeandel. 2001. Seasonal variations of iron concentrations in the Ligurian Sea and iron budget in the Western Mediterranean Sea. Mar. Chem., 74, 115-129.
- Schartau, M., A. Oschlies *et al.* J. Willebrand. 2001. Parameter estimates of a zero-dimensional ecosystem model applying the adjoint method, *in* Interpretation of Open Ocean Biogeochemical Processes at the US JGOFS Bermuda Hawaii Time Series Sites, D. Siegel, D. Karl *et al.* A.F. Michaels eds., Deep-Sea Res. II, sous presse.
- Schoenauer, M. *et al.* Z. Michalewicz. 1997. Evolutionary Computation. Control and Cybernetics, 26, 307-338.
- Scholten, J.C. *et al.* 2001. Trapping efficiencies of sediment traps from the deep eastern North Atlantic: the ²³⁰Th calibration, *in* North Atlantic Ocean Biogeochemistry: Synthesis and Models, H. Ducklow *et al.* W. Koeve eds., Deep-Sea Res. II, sous presse.
- Sempéré, R., S.C. Yoro, F. Van Wambeke *et al.* B. Charrière. 2000. Microbial decomposition of large organic particles in the northwestern Mediterranean Sea: an experimental approach. Mar. Ecol. Prog. Ser., 198, 61-72.
- Sherrell, R.M. *et al.* E.A. Boyle. 1992. The trace metal composition of suspended particles in the oceanic water column near Bermuda. Earth Planet. Sci. Lett., 111, 155-174.
- Siegenthaler, U. *et al.* J.L. Sarmiento. 1993. Atmospheric carbon dioxide and the ocean. Nature, 365, 119-125.
- Simon, M., A.L. Allredge *et al.* F. Azam. 1990. Bacterial carbon dynamics on marine snow. Mar. Ecol. Prog. Ser., 65, 205-211.
- Smith, D.C., M. Simon, A.L. Allredge *et al.* F. Azam. 1992. Intense hydrolytic enzyme activity on marine aggregates and implications for rapid particle dissolution. Nature, 359, 132-142.

- Spitz, Y.H., J.R. Moisan, M.R. Abott et J.G. Richman. 1998. Data assimilation and a pelagic ecosystem model: parameterization using time series observations. *J. Mar. Syst.*, *16*, 51-68.
- Stemman, L. 1998. Analyse spatio-temporelle de la matière particulaire déterminée par une nouvelle technique vidéo, en Méditerranée Nord-Occidentale. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 180 pp.
- Stemman, L., M. Picheral et G. Gorsky. 2000. Diel variation in the vertical distribution of the particulate matter (>0.15 mm) in the NW Mediterranean Sea investigated with the Underwater Video Profiler. *Deep-Sea Res. I*, *47*, 503-531.
- Tachikawa, K. 1997. Apport des concentrations de Terres Rares et des compositions isotopiques à l'étude des processus dans la colonne d'eau: cas de l'Atlantique Tropical Nord-Est (sites EUMELI). Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, 191 pp.
- Tachikawa, K., V. Athias et C. Jeandel. 2001. Neodymium budget in the modern ocean and paleoceanographic implications. *J. Geophys. Res.*, en révision.
- Tachikawa, K., C. Jeandel et B. Dupré. 1997. Distribution of rare earth elements and neodymium isotopes in settling particulate material of the tropical Atlantic Ocean (EUMELI site). *Deep-Sea Res. I*, *44*, 1769-1792.
- Tachikawa, K., C. Jeandel, A. Vangriesheim et B. Dupré. 1999. Distribution of rare earth elements and neodymium isotopes in suspended particles of the tropical Atlantic Ocean (EUMELI site). *Deep-Sea Res. I*, *46*, 733-755.
- Takahashi, K. et A.W.H. Bé. 1984. Planktonic foraminifera: factors controlling sinking speeds. *Deep-Sea Res.*, *31*, 1477-1500.
- Tarantola, A. 1987. Inverse Problem Theory; Methods for Data Fitting and Model Parameter Estimation. Elsevier, 614 pp.
- Tarantola, A. et B. Valette. 1982. Generalized nonlinear inverse problems solved using the least squares criterion. *Rev. Mod. Physics*, *20*, 219-232.
- Taylor, S.R. 1964. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochim. Cosmochim. Acta*, *28*, 1273-1285.
- Todling, R. 2000. Estimation theory and atmospheric data assimilation, *in* Inverse Methods in Global Biogeochemical Cycles, P. Kasibhatla *et al.* eds., Geophysical Monograph. American Geophysical Union, Washington (DC), 49-65.
- Vallino, J.J. 2000. Improving marine ecosystem models: use of data assimilation and mesocosm experiments. *J. Mar. Res.*, *58*, 117-164.
- Vallino, J.J., C.S. Hopkinson et J.E. Hobbie. 1996. Modeling bacterial utilization of dissolved organic matter: Optimization replaces Monod growth kinetics. *Limnol. Oceanogr.*, *41*, 1591-1609.
- Van Beusekom, J.E.E. 1988. Distribution of dissolved aluminium in surface waters of the North Sea: influence of biological processes, *in* Biogeochemistry and Distribution of Suspended Matter in the North Sea and Implications to Fisheries Biology, . University of Hamburg, 137-151.
- Van Camp, L., L. Nykjaer, E. Mittelstaedt et S.W. Schlittenhardt. 1991. Upwelling and boundary circulation off Northwest Africa as depicted by infrared and visible satellite observations. *Progr. Oceanogr.*, *26*, 357-402.
- Vangriesheim, A., C. Pierre et E. Laube. 1993. Hydrological conditions in the EUMELI area in the NE tropical Atlantic: water masses, variability of productivity/regeneration and particle load. *Ann. Inst. océanogr.*, *69*, 15-20.
- Vézina, A.F. et T. Platt. 1988. Food web dynamics in the ocean. I. Best-estimates of flow networks using inverse methods. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, *42*, 269-287.
- Walter, E. et L. Pronzato. 1993. Identifiabilités et non linéarités, *in* Systèmes Non Linéaires. 1. modélisation - estimation, A.J. Fossard et D. Normand-Cyrot eds. Masson, Paris, 113-146.
- Walter, E. et L. Pronzato. 1994. Identification de modèles paramétriques à partir de données expérimentales. *Modélisation Analyse Simulation Commande*. Masson, Paris, 371 pp.
- Wassman, P. 1998. Retention versus export food chains: processes controlling sinking loss from marine pelagic systems, *in* Eutrophication in Planktonic Ecosystems: Food Web Dynamics and Elemental Cycling, T. Tamminen et H. Kuosa eds., Hydrobiologia. Kluwer Academic Publishers, Belgium, 29-57.
- Whitfield, M. et D.R. Turner. 1987. The role of particles in regulating the composition of seawater, *in* Aquatic Surface Chemistry, . Stumm-Wiley, New-York, 457-464.

- Wiggins, S. 1990. Introduction to Applied Nonlinear Dynamical Systems and Chaos. Springer-Verlag, Berlin, 672 pp.
- Wunsch, C. 1996. The Ocean Circulation Inverse Problem. Cambridge University Press, Cambridge (MA), 441 pp.
- Yang, G., L.E. Reinstein, S. Pai, Z. Xu et D.L. Carroll. 1998. A new genetic algorithm technique in optimization of permanent 125-I prostate implants. Medical Physics, 25, 2308-2315.
- Yin, X. et N. Gernay. 1993. Improving genetic algorithms with sharing through cluster analysis, Fifth International Conference on Genetic Algorithms, pp. 100.
- Zakardjian, B. et L. Prieur. 1994. A numerical study of primary production related to vertical turbulent diffusion with special reference to vertical motions of the phytoplankton cells in nutrients and light fields. J. Mar. Syst., 5, 267-295.
- Zenk, W., B. Klein et M. Schröder. 1991. Cape Verde frontal zone. Deep-Sea Res., 38, S505-S530.