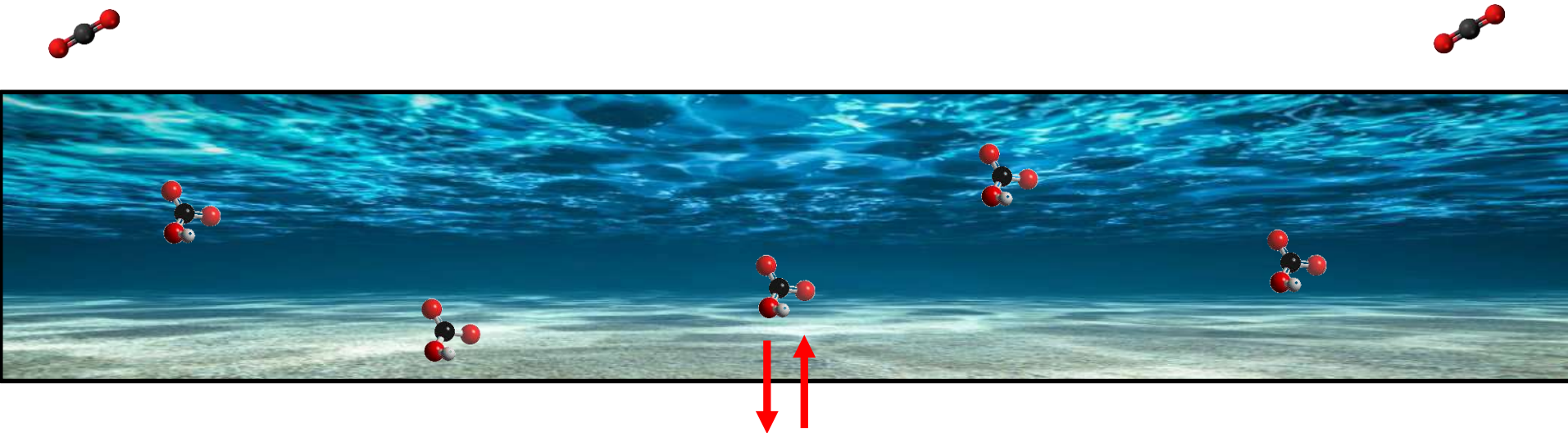


De l'importance de quantifier le système des carbonates à l'interface eau-sédiment



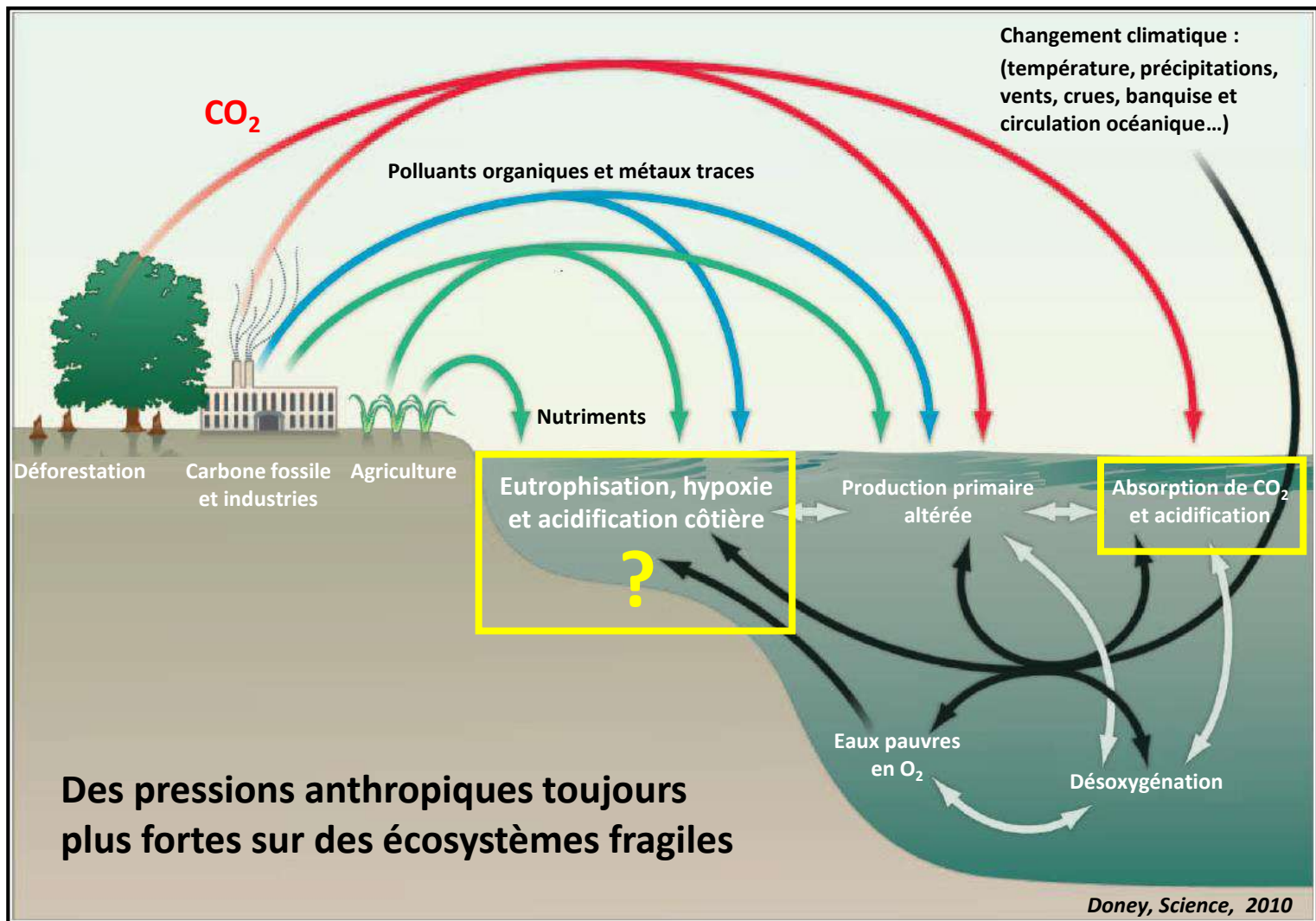
Bruno LANSARD (LSCE-UVSQ) et l'équipe OCEANIS

LSCE, CEA-Orme des Merisiers, bât. 714-ICE, 91191 Gif/Yvette

☎ 01.69.08.00.87, ✉ bruno.lansard@lsce.ipsl.fr



Problématique scientifique



➤ Impacts socio-économiques et environnementaux

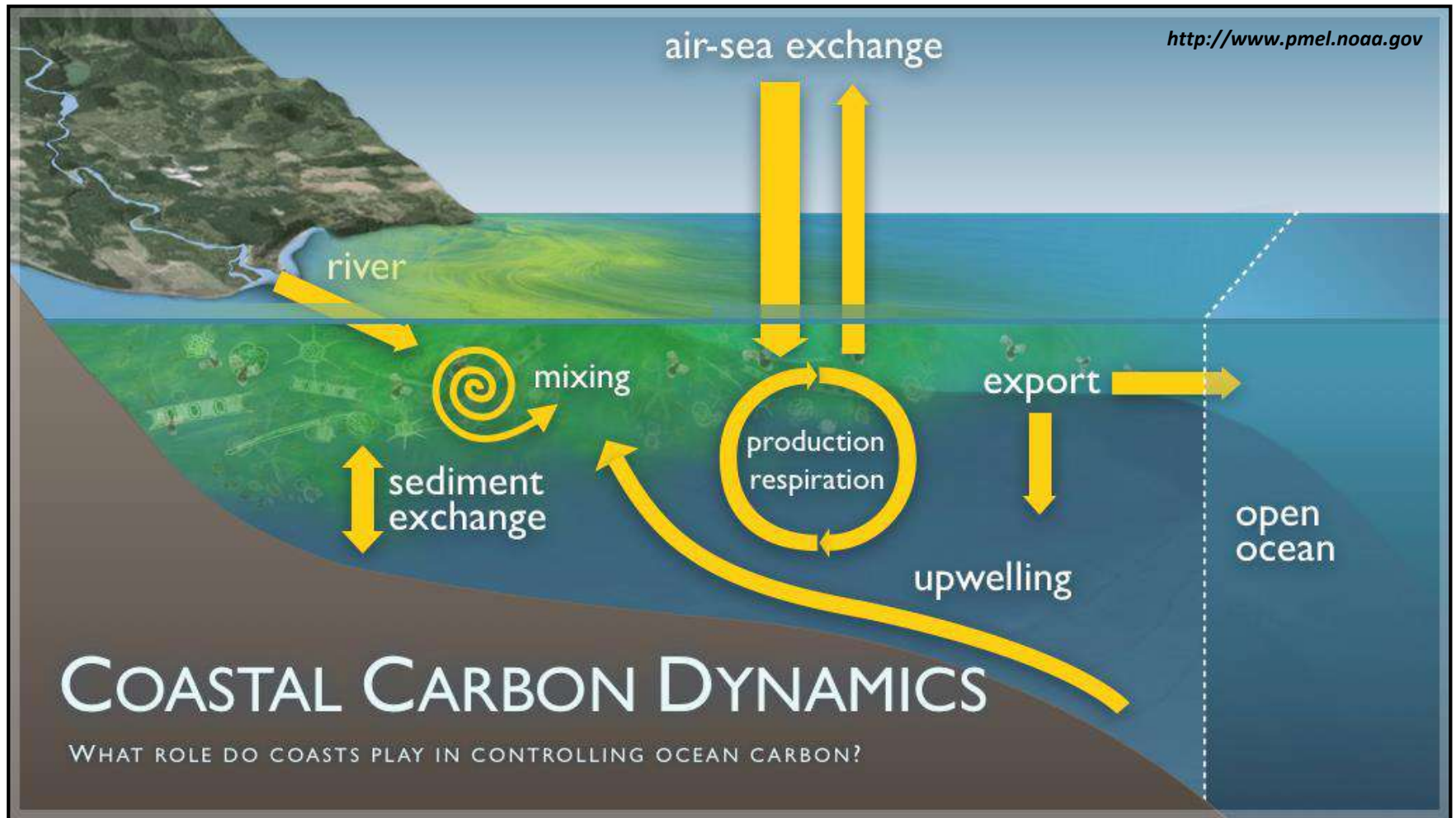
➤ Diminution de la biodiversité et des ressources

Le cycle du carbone à l'interface fleuve-océan



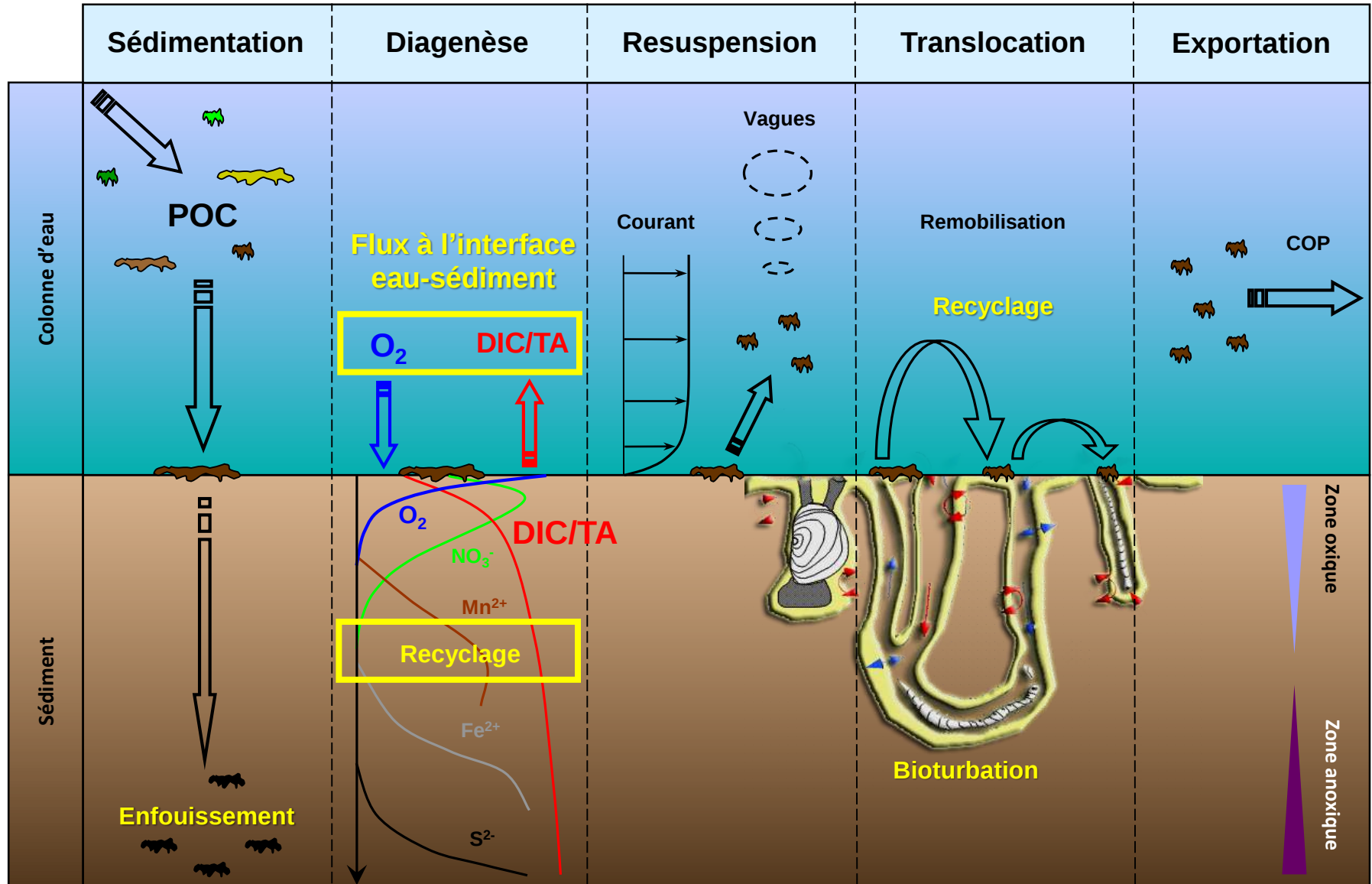
- ➡ Quel est le rôle de l'océan côtier dans le cycle biogéochimique du carbone ?
- Quelles sont les réactions de production/consommation de l'O₂ et du CO₂ ?
- ➡ Quels sont les mécanismes de transport et de dégradation du C.O.P. ?
- L'océan côtier = puits ou source de carbone ?

Un système dynamique et complexe



- ➡ Interactions entre l'océan, l'atmosphère, la lithosphère et la biosphère
- Intensité des flux et des processus (physiques, chimiques et biologiques)
- ➡ Forte variabilité spatiale et temporelle

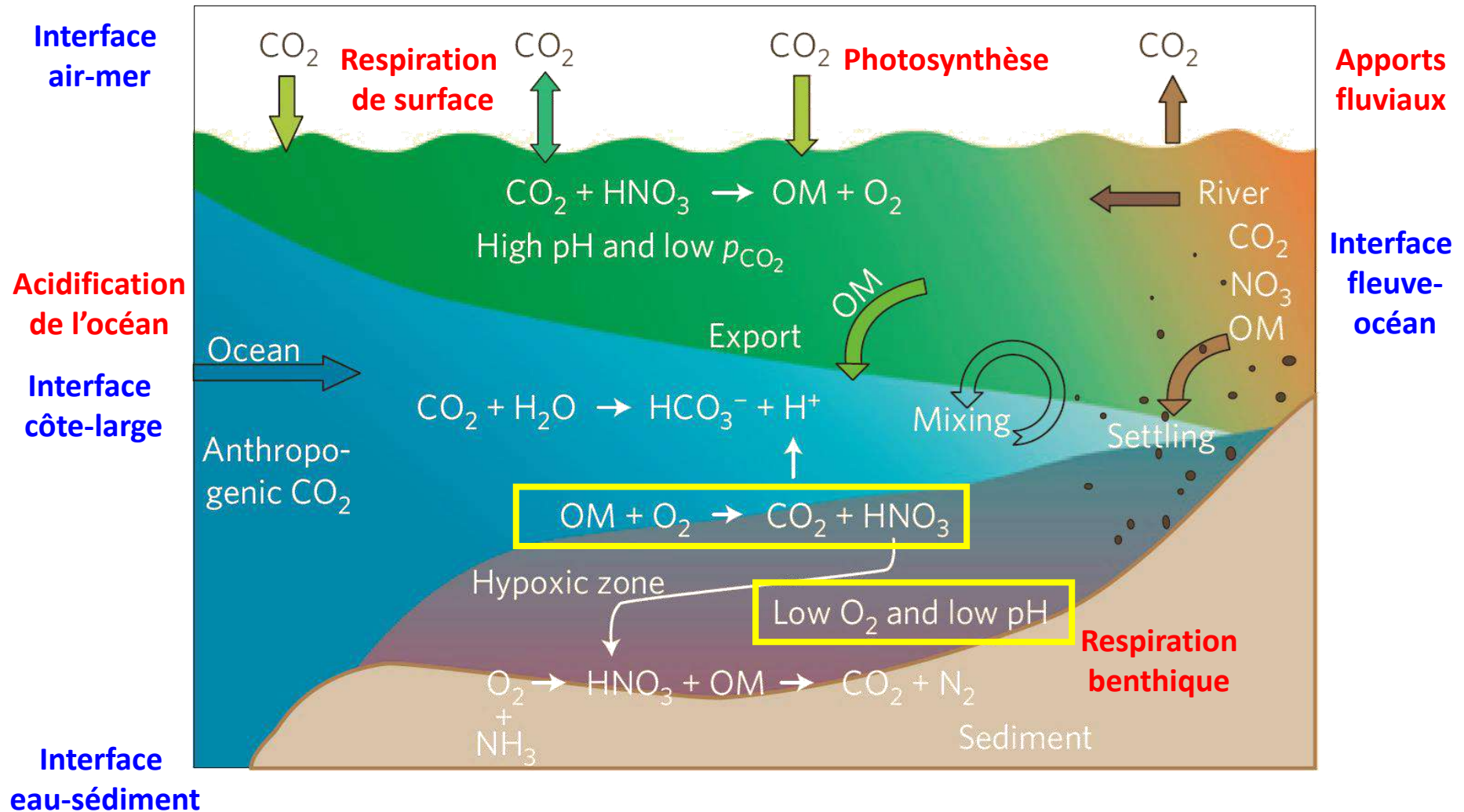
Le devenir du carbone organique particulaire dans l'océan côtier



Un couplage benthopélagique très intense (désoxygénation et acidification)

L'océan côtier = désoxygénation et acidification

Acidification of subsurface coastal waters enhanced by eutrophication



Le système des carbonates dans les sédiments

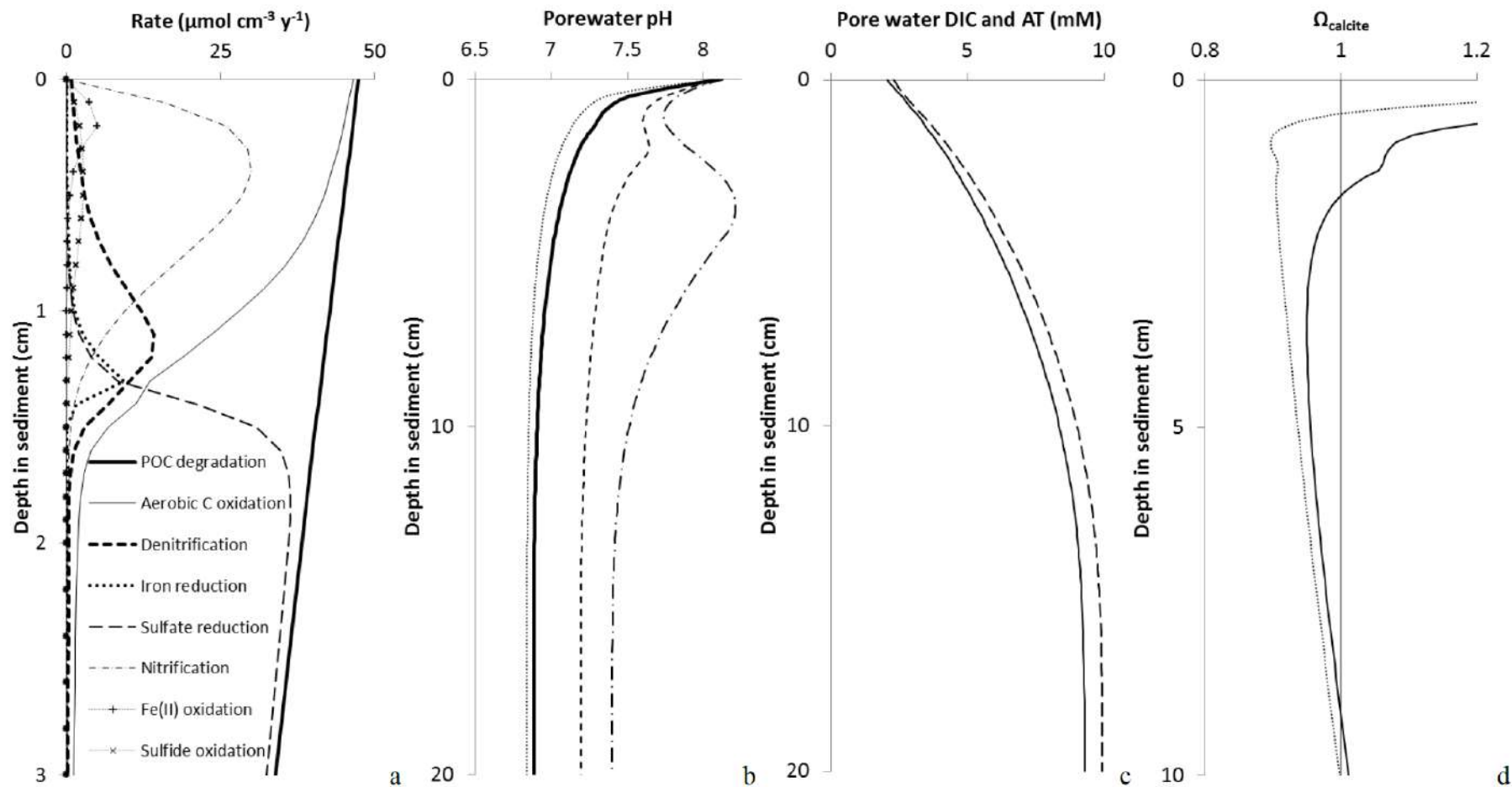


Fig. 1. (a) Redox reactions depth profiles, 75 m carbonate shelf, baseline POC flux. Total POC oxidation (—), aerobic C oxidation (---), denitrification (---), iron reduction (.....), sulfate reduction (---), nitrification (---), Fe(II) oxidation (+), and sulfide oxidation ($\times$). (b) Porewater pH depth profile, 75 m carbonate shelf. 25 % (---), 50 % (---), 100 % (—), and 150 % (.....) of baseline POC flux. (c) Porewater DIC and A_T , baseline POC flux, 75 m carbonate shelf. A_T (---) and DIC (—). (d) Calcite saturation state (Ω) depth profile, 75 m carbonate shelf, baseline POC flux. Baseline seawater DIC (—) and ocean acidification scenario +5 % DIC (....).

Le système des carbonates dans les sédiments

Table 1. Individual and consecutive microbial and abiotic reactions that affect the theoretical $\Delta\text{TA}/\Delta\text{DIC}$ (r_{AD}), $\Delta\text{DIC}/\Delta$ sulfate (r_{DS}) and $\Delta\text{TA}/\Delta$ sulfate (r_{AS}) stoichiometric ratios. Note that Reactions (R14) and (R17) include oxidation of H_2 by sulfate reducing bacteria.

Individual reactions	r_{AD} $\Delta\text{TA}/\Delta\text{DIC}$	r_{DS} $\Delta\text{DIC}/\Delta\text{SO}_4$	r_{AS} $\Delta\text{TA}/\Delta\text{SO}_4$
(R1) $\text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}^+$	$\frac{-2}{-1} = 2$	—	—
(R2) $\text{NH}_4^+ + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	$\frac{-2}{0}$	—	—
(R3) $\text{Fe}^{2+} + \frac{1}{4}\text{O}_2 + \frac{5}{2}\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 2\text{H}^+$	$\frac{-2}{0}$	—	—
(R4) $\text{H}_2\text{S} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	$\frac{-2}{0}$	—	$\frac{-2}{+1} = -2$
(R5) $\text{CH}_2\text{O} + 4/5\text{NO}_3^- \rightarrow \text{HCO}_3^- + 2/5\text{N}_2 + 2/5\text{H}_2\text{O} + 1/5\text{H}^+$	$\frac{+4/5}{+1} = 0.8$	—	—
(R6) $2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{S}$	$\frac{+2}{+2} = 1$	$\frac{+2}{-1} = -2$	$\frac{+2}{-1} = -2$
(R7) $\text{CH}_2\text{O} + 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 7\text{H}^+ \rightarrow \text{HCO}_3^- + 4\text{Fe}^{2+} + 10\text{H}_2\text{O}$	$\frac{+8}{+1} = 8$	—	—
(R8) $\text{CH}_4 + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$	$\frac{+2}{+1} = 2$	$\frac{+1}{-1} = -1$	$\frac{+2}{-1} = -2$
(R9) $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{S} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \frac{1}{2}\text{S}_0 + 3\text{H}_2\text{O}$	$\frac{+2}{0}$	—	—
(R10) $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS}_{(\text{s})} + 2\text{H}^+$	$\frac{-2}{0}$	—	—
(R11) $\text{FeS}_{(\text{s})} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS}_{2(\text{s})} + \text{H}_2$	$\frac{0}{0}$	—	—

Nos méthodes d'analyse pour les paramètres du CO₂ marin

Analyses des eaux de fond et des eaux interstitielles

Un laboratoire 100 % transférable
à bord des navires



ECO Titrator (Metrohm®)

Alcalinité totale, titration potentiométrique
en cellule ouverte (SOP3b)



Analyseur de DIC (Apollo SciTech®)

Acidification des échantillons et quantification
DIC par détecteur infrarouge LI-COR



Spectrophotomètre Cary UV-60 (Agilent®)

Mesure du pH (m-cresol purple) (Clayton & Byrne, 1993)

Mesures *in situ* et *ex situ* des eaux interstitielles

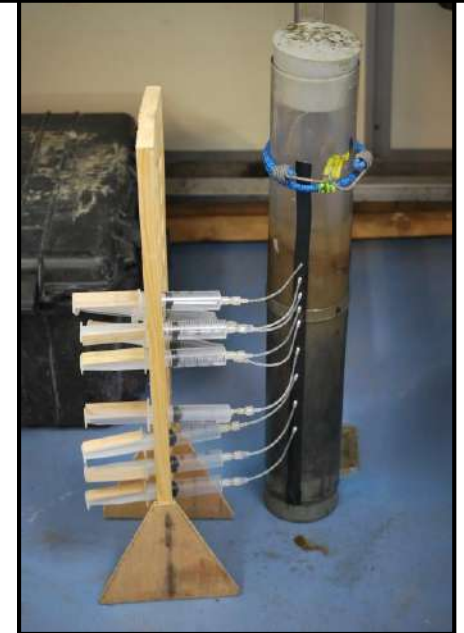


pH SeaFET

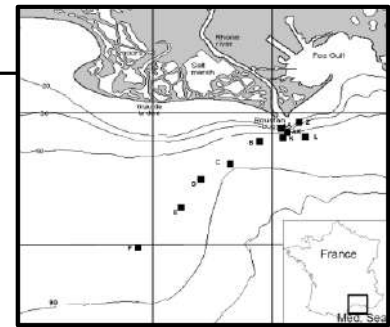


Profleur benthique (Unisense®)

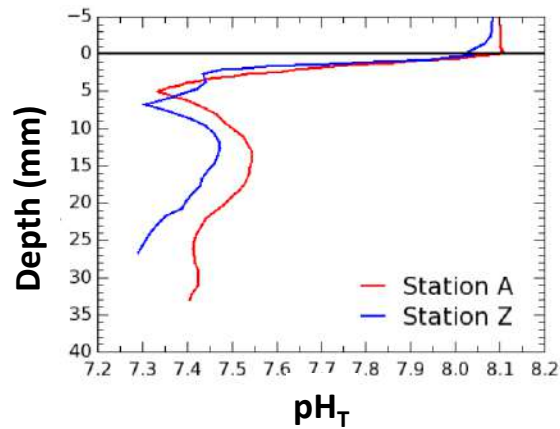
Mesure *in situ* du pH par microélectrodes



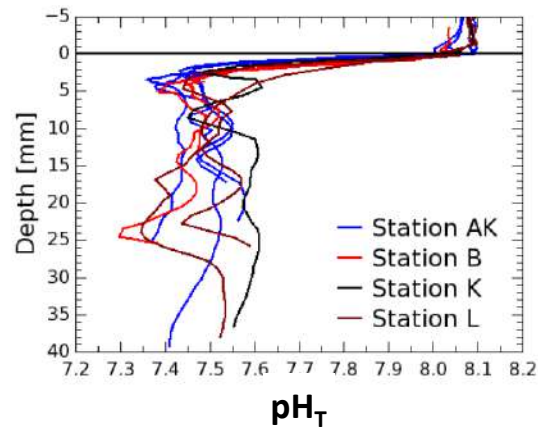
Gradient côte-large à l'embouchure du Rhône



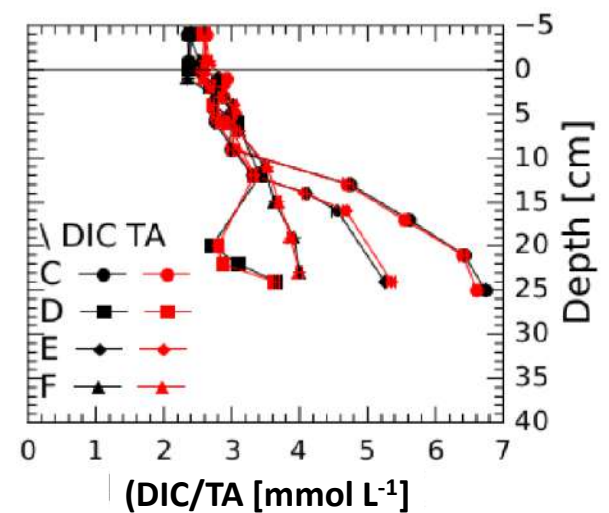
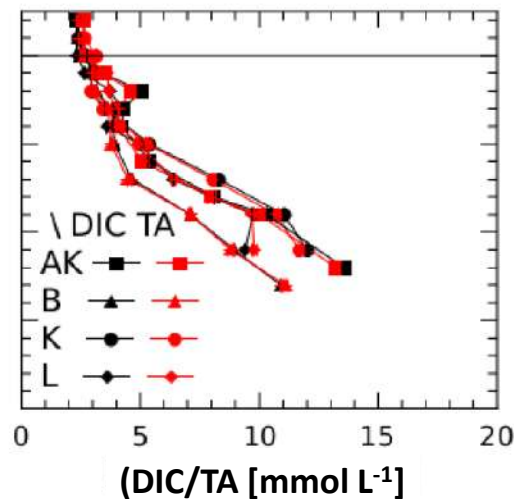
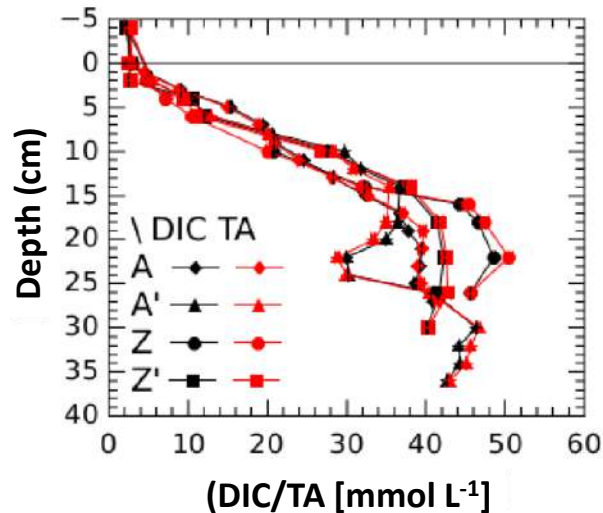
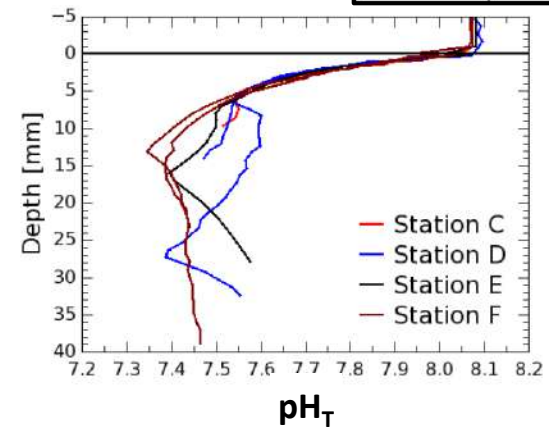
20m



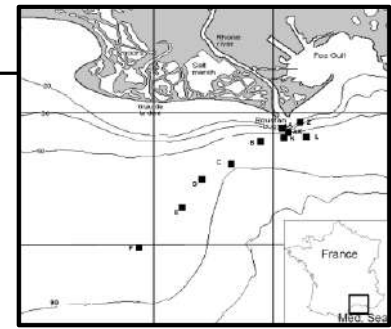
40-60m



80m

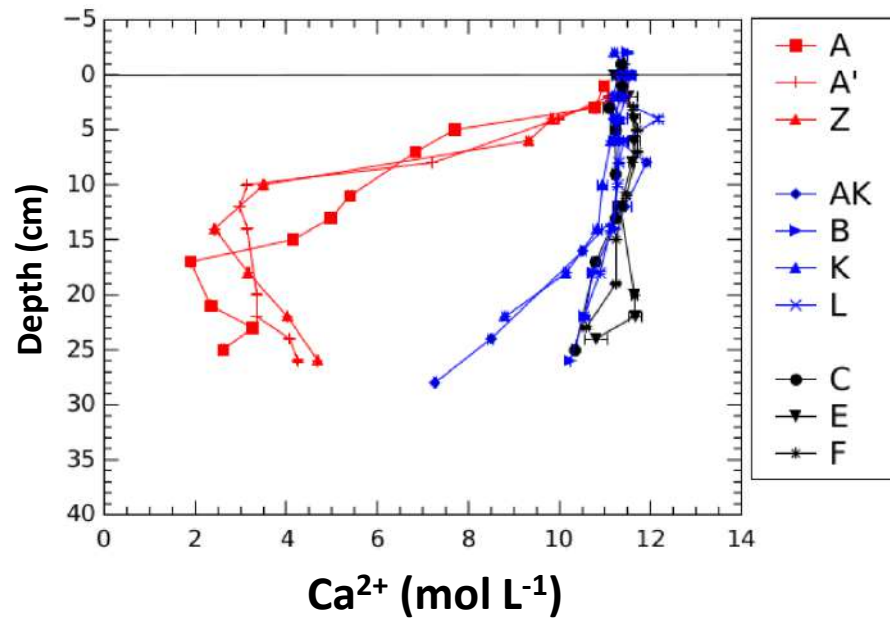


Gradient côte-large à l'embouchure du Rhône



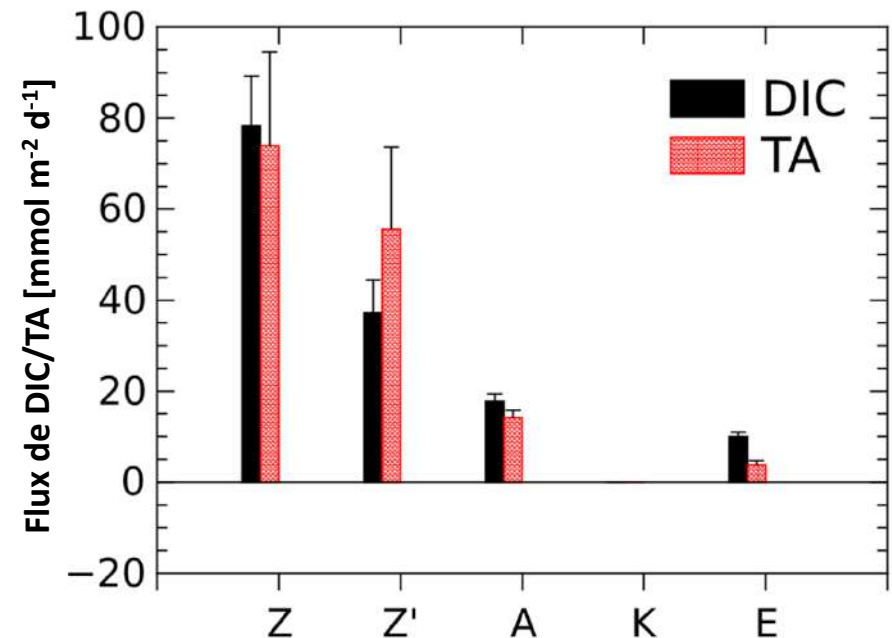
Dissolution/précipitation du CaCO_3 ?

$[\text{Ca}^{2+}]$ dans les eaux interstitielles



Rassmann et al., Biogeosciences, 2016

Flux de DIC/TA à l'interface eau-sédiment



Rassmann et al., Biogeosciences, 2020

Nos besoins / questions dans le cadre du CES et ODATIS

Des besoins spécifiques liés à l'analyse de petits volumes (< 5 mL) :

- Adaptation des méthodes "habituelles" (Dickson, A. G., Sabine, C. L., and Christian, J. R. 2007, Guide to best practices for ocean CO₂ measurement).

Au moins, 2 gros besoins :

- Justesse et précision des mesures => un exercice d'inter-comparaison au niveau national (SNAPO-CO₂) et/ou international (Bockmon E. and Dickson A.G. (2015), An inter-laboratory comparison assessing the quality of seawater carbon Dioxide measurements, Marine Chemistry 171: 36-43).
- Créer des standards (seawater reference material et tampon Tris « Dickson like » Made in France ?)

Et plein de questions :

- Quels logiciels pour calculer le système des carbonates (CO2Sys, Seacarb...) ? Quelles constantes thermodynamiques (Ka1 et Ka2 Lueker et al. (2000) et B_T dissous Uppström (1974) ?
- pH_T quel(s) indicateur(s) (m cresol purple purifié ou non purifié, bleu thymol, phénol rouge) ?
- Mesures $\delta^{13}\text{C-DIC}$ et $\Delta^{14}\text{C-DIC}$ dans les eaux interstitielles ?
- Comment (et qui ?) mesurer précisément les [Ca²⁺] dans l'eau de mer (ICP-AES, chromatographie ionique, titration potentiométrique) ?
- Comment archiver les mesures DIC/TA/pH des eaux interstitielles dans les bases de données ?



That's all Folks!

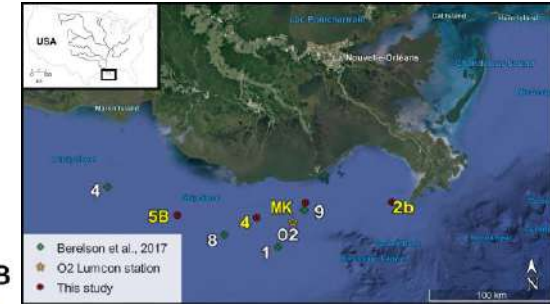
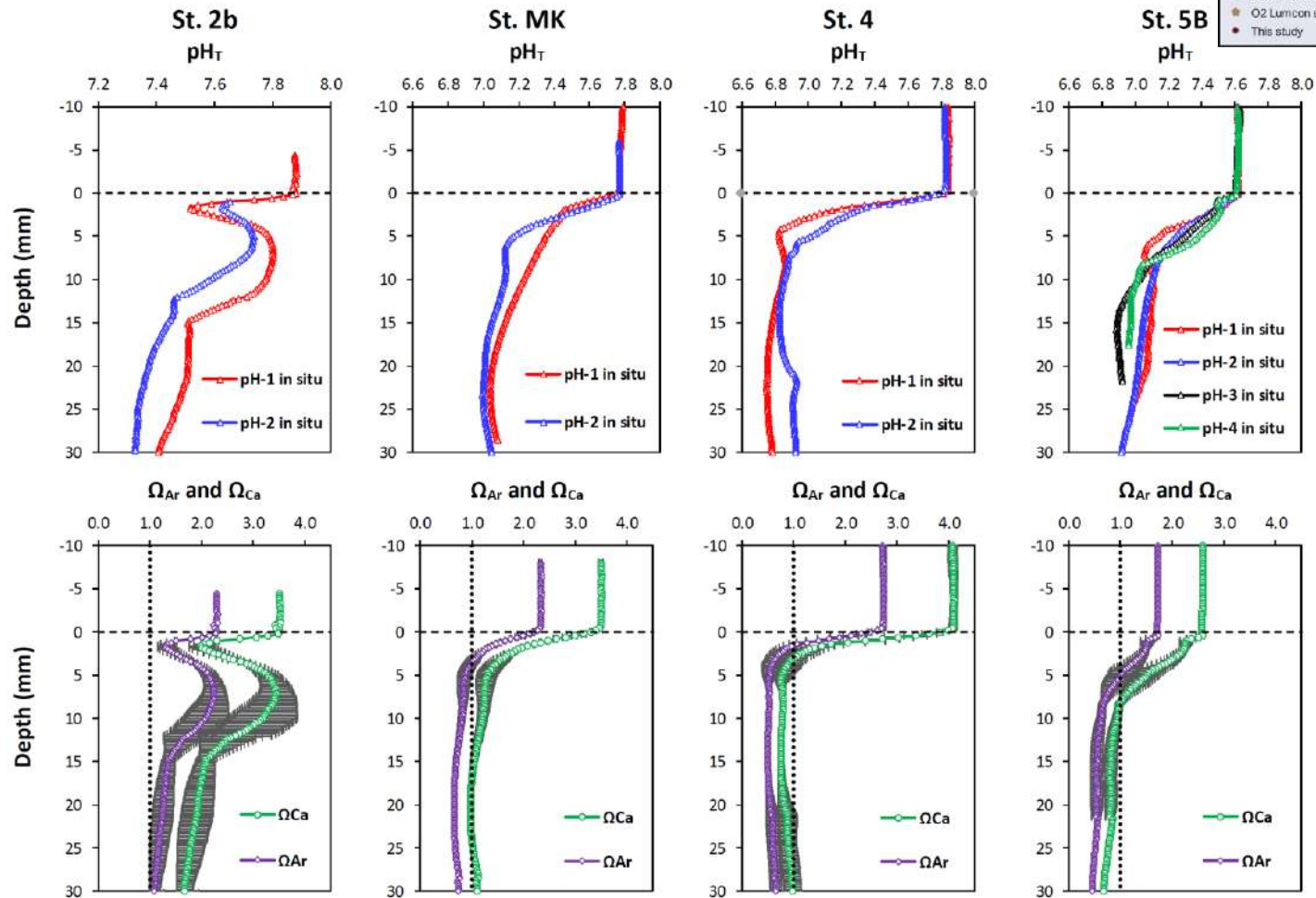
?

Désoxygénation et acidification côtières

Le golfe du Mexique et l'embouchure du Mississippi

Des eaux de fond désoxygénées et très acides

Dissolution des carbonates sédimentaires



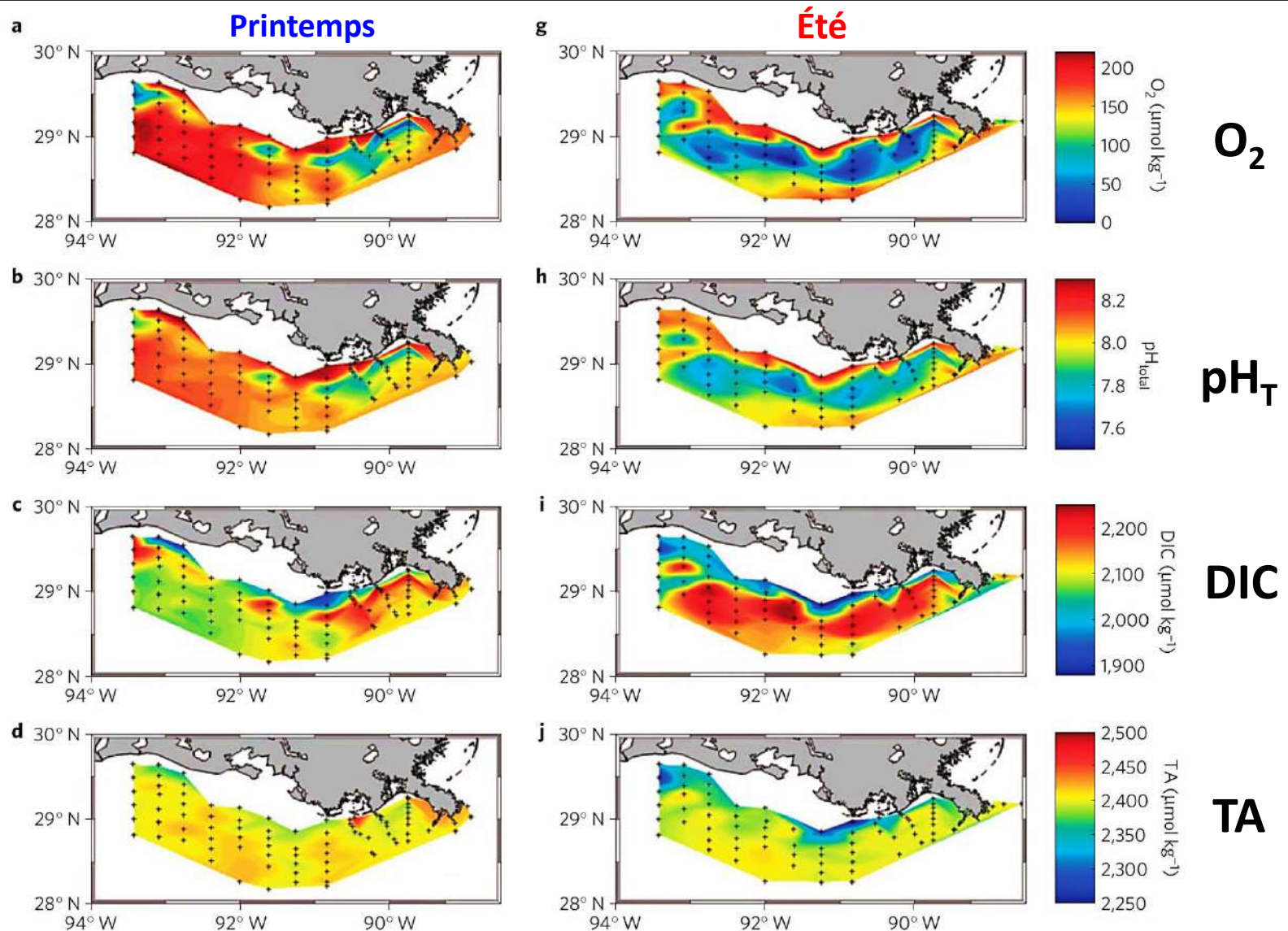
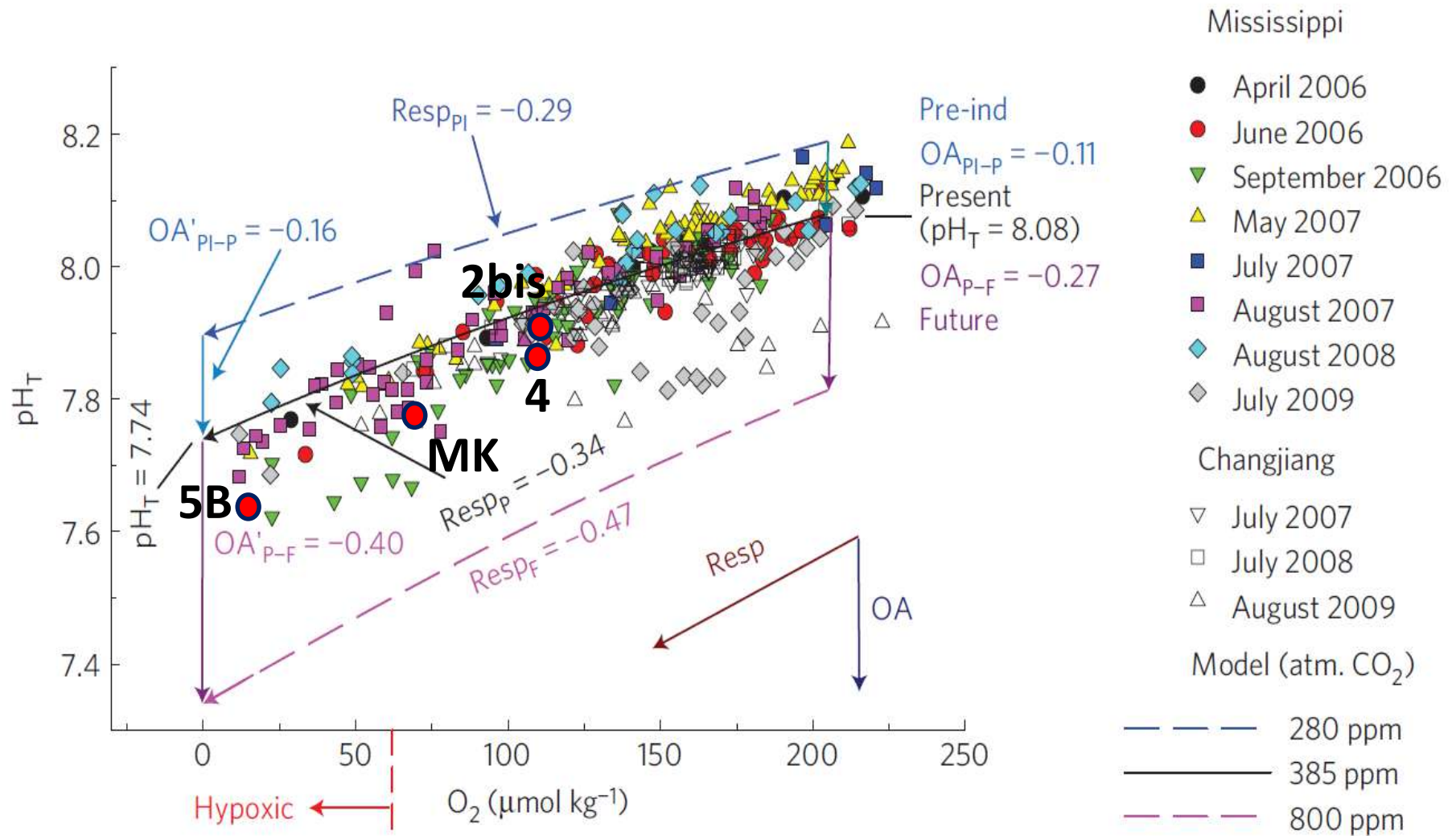


Figure 1 | Spatial distributions of near-bottom water properties in May 2007 and August 2007 from the nGOM. a–l, Dissolved O₂ (a,g), pH_T or $-\log(\text{total hydrogen ion concentration})$ (b,h), DIC (c,i), TA (d,j), seawater saturation state with respect to the mineral aragonite, Ω_{arag} , for the present day (e,k), and predicted values for 2100 with minor hypoxia (f), as in May 2007, and with severe hypoxia (l), as in August 2007. Here $\Omega_{\text{arag}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]/K_{\text{sp}}$, where $[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$ is the ion concentration product of the two species and K_{sp} is the CaCO_3 mineral solubility constant.

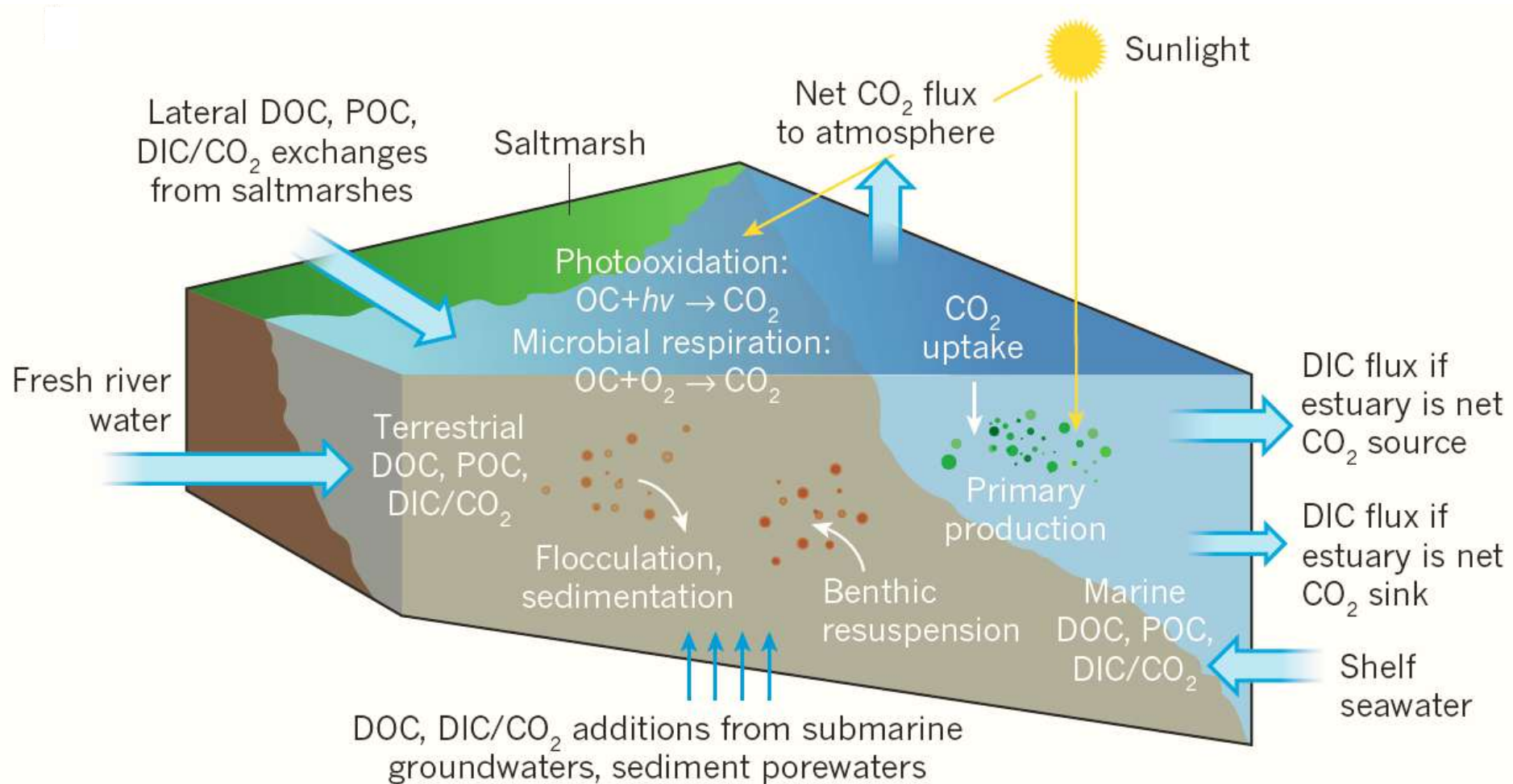
Un exemple : le Mississippi et le Golfe du Mexique

Cai et al., 2011



L'océan côtier : puits ou source de carbone ?

Major processes affecting carbon sources and fluxes in estuaries



Profils de pH à l'interface eau-sédiment

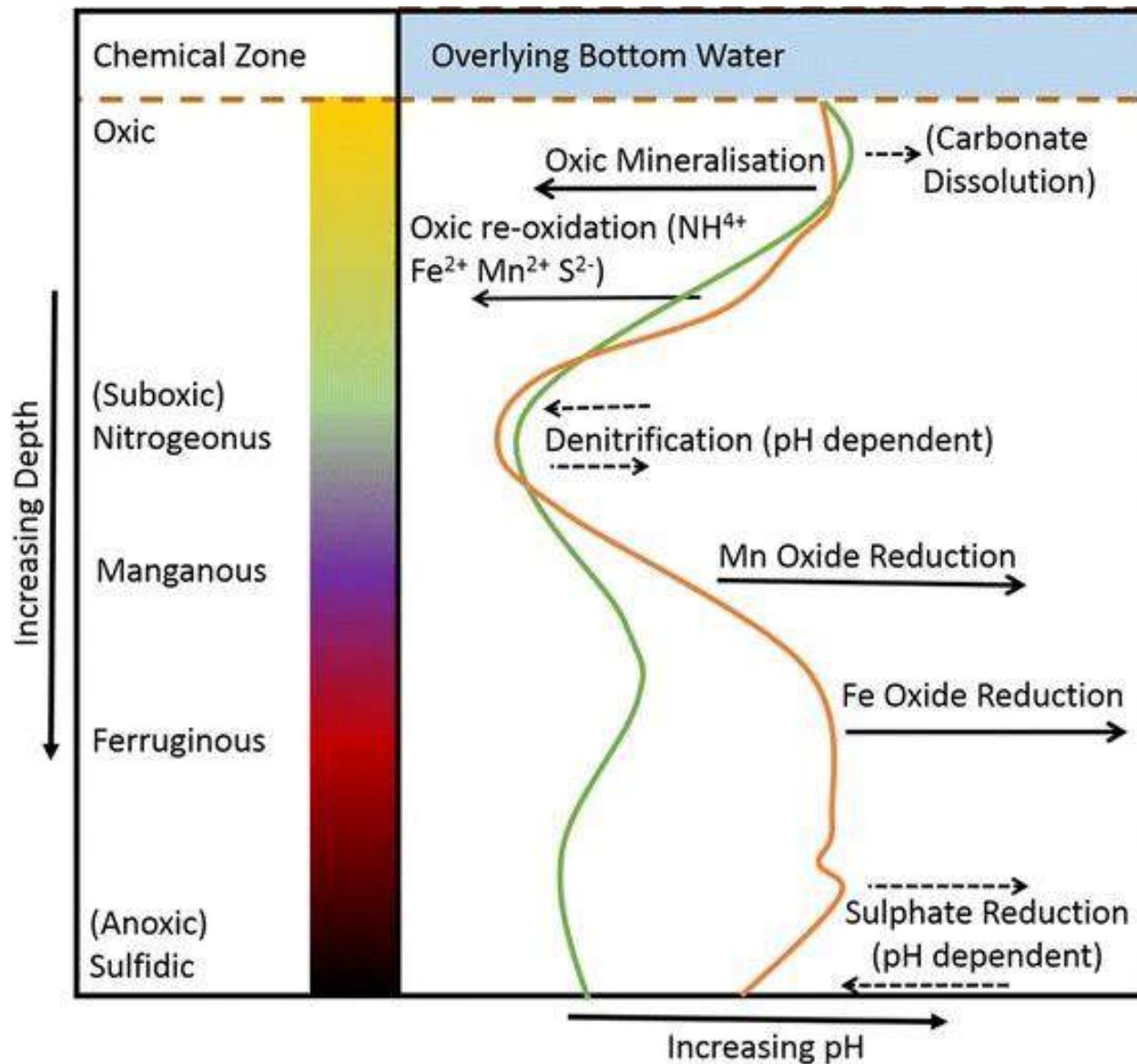


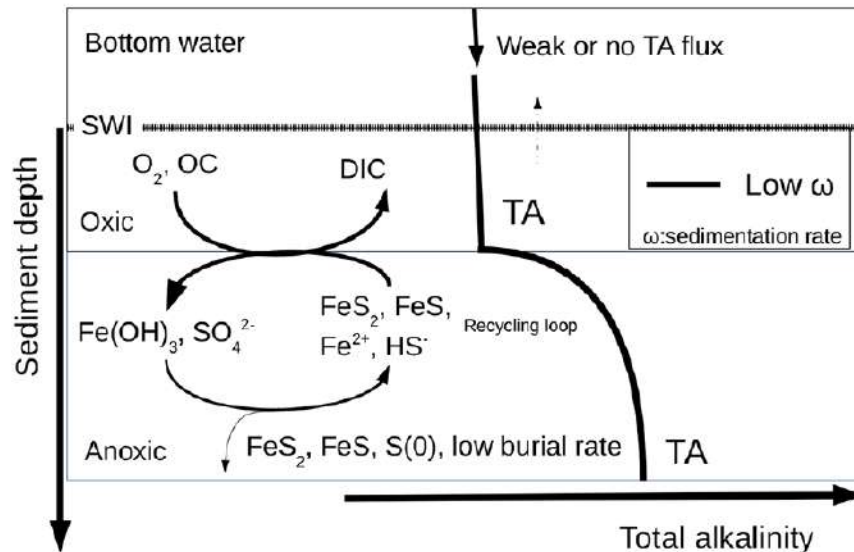
Table 2. Sampling sites during the AMOR-B-Flux cruise in September 2015 and main characteristics of bottom waters: dist. = distance to the Rhône River mouth; ω = sedimentation rate. Station Z was sampled twice (Z on 8 September 2015 and Z' on 14 September 2015) to investigate spatial variability (n.d. = not determined).

Domain	Proximal			Prodelta			Distal
Stations	A	Z	Z'	AK	B	K	E
Long. ° E	4.85	4.868	4.868	4.853	4.833	4.858	4.684
Lat. ° N	43.311	43.318	43.318	43.307	43.305	43.301	43.22
Dist. [km]	2.1	2.2	2.2	2.8	3	3.3	14.3
Depth [m]	20	20	20	42	50	58	72.5
Temp. [°C]	16.3	19.6	14.7	16.2	20.6	14.7	14.3
Salinity	37.5	37.6	37.7	37.7	38.0	37.7	37.8
O ₂ [μM]	253.1 ± 0.3	249.5 ± 0.3	242.6 ± 0.2	250.2 ± 0.1	n.d.	241.8 ± 0.2	221.5 ± 0.3
DIC [mM]	2.29 ± 0.01	2.31 ± 0.01	n.d.	2.28 ± 0.01	2.27 ± 0.01	2.31 ± 0.01	2.33 ± 0.01
TA [mM]	2.61 ± 0.02	2.60 ± 0.01	n.d.	2.60 ± 0.02	2.60 ± 0.01	2.60 ± 0.02	2.61 ± 0.01
pH _T	8.08 ± 0.01	8.06 ± 0.01	8.09 ± 0.01	8.09 ± 0.01	8.07 ± 0.01	8.08 ± 0.01	8.05 ± 0.01
mean ϕ	0.69 ± 0.04	0.65 ± 0.04	0.65 ± 0.04	0.68 ± 0.02	0.66 ± 0.03	0.65 ± 0.05	0.64 ± 0.04
ω [cm yr ⁻¹]		30–40 ^a			1–4 ^b		0.1–1 ^c
Benthic fluxes (mmol m ⁻² d ⁻¹)							
TA flux	14.3 ± 1.6	73.9 ± 20.6	56.0 ± 17.8	n.d.	n.d.	n.d.	3.7 ± 0.9
DIC flux	17.8 ± 1.6	78.3 ± 10.9	37.2 ± 7.2	n.d.	n.d.	n.d.	9.9 ± 0.9
DOU	10.2 ± 1.3	10.4 ± 0.9	n.d.	n.d.	n.d.	5.9 ± 1.0	3.6 ± 0.6

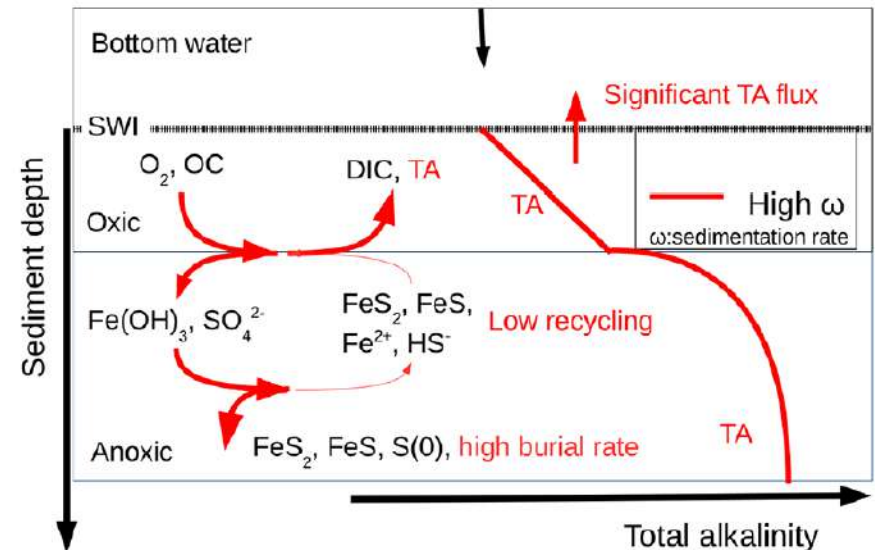
Benthic alkalinity and dissolved inorganic carbon fluxes in the Rhône River prodelta generated by decoupled aerobic and anaerobic processes

Jens Rassmann^{1,*}, Eryn M. Eitel^{2,*}, Bruno Lansard¹, Cécile Cathalot³, Christophe Brandily³, Martial Taillefert², and Christophe Rabouille¹

(a) Low burial, low TA flux

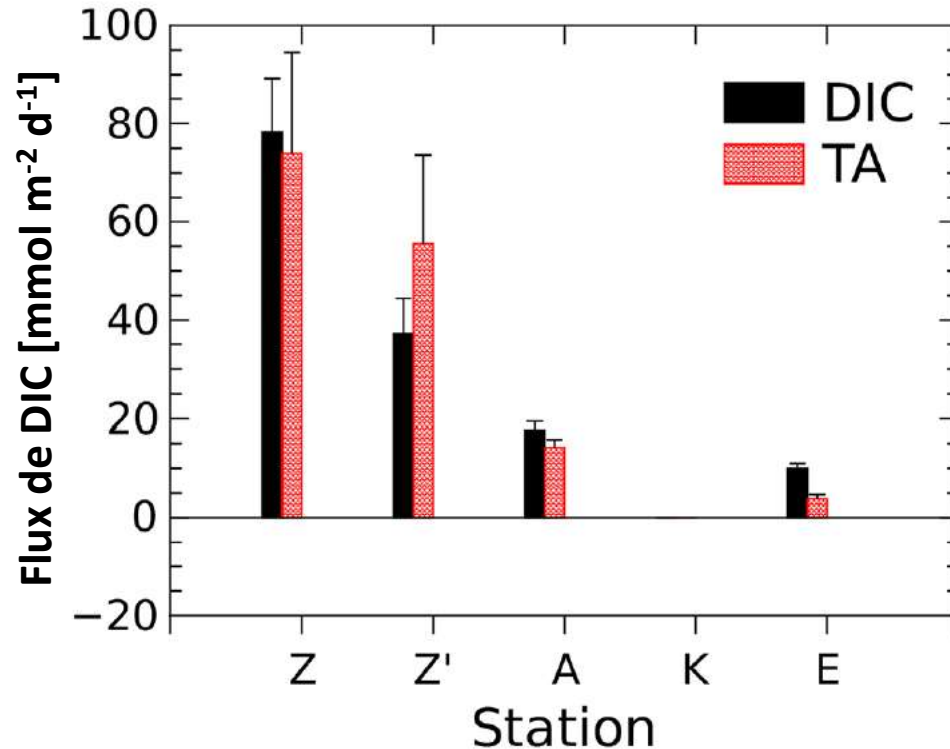


(b) High burial, high TA flux



Flux de DIC eau/sédiment vs. flux de CO₂ air/mer

Flux de DIC eau/sédiment



Rassmann et al., Biogeosciences, 2016

Flux de CO₂ air/mer

(Baie de Marseille)

-2.2 mmolC.m⁻².d⁻¹

-0.8 mmolC.m⁻².d⁻¹

Wimart-Rousseau et al., ECSS, 2021

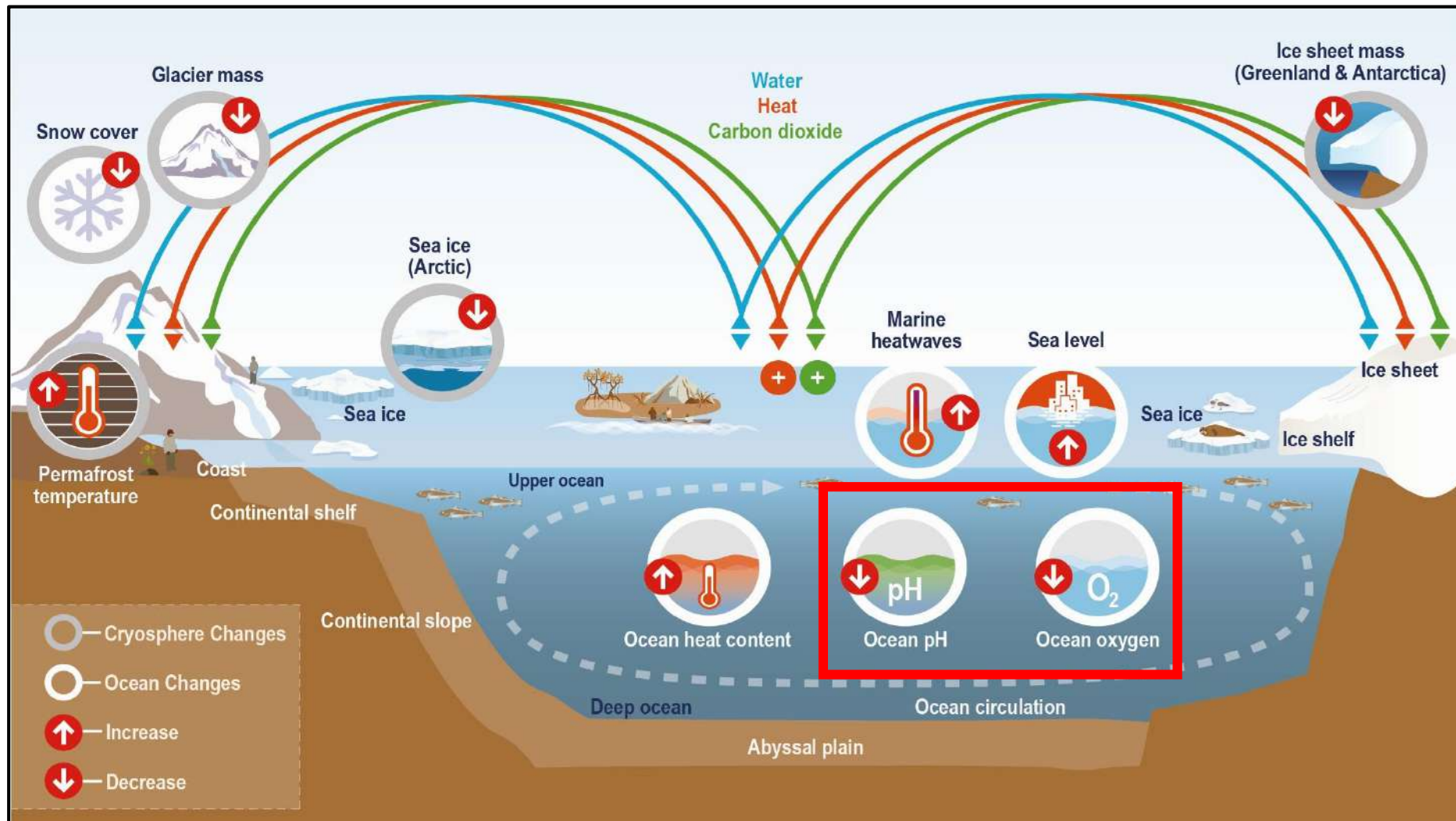
(Baie de Villefranche)

-7.2 to +7.2 mmol CO₂.m⁻².d⁻¹,

Moyenne +0.48 mmol CO₂ m⁻² d⁻¹

De Carlo et al., Aquatic Geochemistry, 2013

Effets du changement climatique sur l'océan et la cryosphère



Les composants clés de l'océan et de la cryosphère sous l'effet des perturbations climatiques liées à des échanges de chaleur, d'eau et de carbone (IPCC, SROCC, 2019).